

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MULTİMETALLİ NANOKATALİZÖRLERİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE GLUKOZ SENSÖR ETKİSİNİN
ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Fırat SALMAN
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI
II. DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

VAN-2019

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**MULTİMETALLİ NANOKATALİZÖRLERİN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE GLUKOZ SENSÖR ETKİSİNİN
ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Fırat SALMAN

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2018-6896
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI danışmanlığında, Fırat SALMAN tarafından sunulan "MULTİMETALLİ NANOKATALİZÖRLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE GLİKOZ SENSÖR ETKİSİNİN ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 18/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Adem ZENGİN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun..13.../..02.../2019 tarih ve...2019/1..13..I.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atf yapıldığını bildiririm.

İmza

Fırat SALMAN



ÖZET

MULTİMETALLİ NANOKATALİZÖRLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE GLUKOZ SENSÖR ETKİSİNİN ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ

SALMAN, Fırat

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

II. Danışman: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

Ocak 2019, 55 Sayfa

Tez çalışmasının amacı, yüksek glisemik indeksli (GI) içeceklerdeki glukoz tayini için düşük maliyetli, seçici ve duyarlı bir sensör geliştirilmesidir. Poliol metodu ile başarılı bir şekilde sentezlenen PdCoAg/C nanoyapılar, sensör performansını ölçmek amacıyla, elektro katalizör olarak kullanılmıştır. Bu yeni PdCoAg/C elektrokatalizörünün karakterizasyonu, X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile yapılmıştır.

Geliştirilen enzimsiz sensör, geniş derişim aralığı (0.005 ila 0.35 mM), düşük tespit limiti (0.003 mM), yüksek hassasiyet ($4156.34 \mu\text{A} / \text{mMcm}^2$) ve uzun süreli stabilite (10 gün) ile üçlü metaller arasındaki sinerjik etki sayesinde glukozu karşı mükemmel katalitik aktivite sergilemiştir. PdCoAg/C/NGCE elektro sensör sistemi kullanılarak glukoz içeriklerinin belirlenmesi için glisemik indeksi yüksek çeşitli enerji içecekleri, portakal suyu ve gazlı içecekler, gerçek örnek olarak kullanılmıştır. Bu çalışma ile gıda uygulamalarına yönelik olarak literatüre önemli katkılar sağlayacak veriler elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Enzimsiz sensör, Glukoz tespiti, Üçlü metal, Glisemik indeks, İçecekler

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MULTIMETAL NANOCATALYSTS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF GLUCOSE SENSOR EFFECT

SALMAN, Fırat

M. Sc., Thesis, Chemistry Engineering Department

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI

2nd Supervisor: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

January 2019, 55 Pages

In this study, the new (PdCoAg/C) nanostructures were successfully synthesized by the polyol method with the effort to develop electro catalysts, related to the glucose sensor performance of the high glyceic index (GI) in beverages. The characterization of this novel PdCoAg/C electrocatalyst was performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The characterization results revealed that electronic state of the PdCoAg/C electrocatalyst was modified by the the addition of third metal.

The prepared enzyme-free sensor exhibited excellent catalytic activity against glucose with the wide detection range (0.005 to 0.35 mM), low limit of detection (0.003 mM), high sensitivity ($4156.34 \mu\text{A}/\text{mMcm}^2$), and long term stability (10 days) thanks to the synergistic effect between ternary metals. Several energetic drinks as well as orange juice and gaseous beverages were analyzed for the determination of their glucose contents employing PdCoAg/C/NGCE novel sensor system. In this study, data were obtained to provide an important contribution to the literature for the food applications.

Keywords: Non-enzymatic sensor, Glucose detection, Ternary metals, Glyceic index, Beverages



ÖN SÖZ

Gerek Yüksek Lisans gerekse laboratuvar ve tez çalışmam süresi boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ayrıca tecrübelerinden yararlanırken bana göstermiş olduğu hoşgörü, sabır ve maddi-manevi her türlü desteğinden dolayı Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI hocama sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarımın aksamadan yürümesinde emeği geçen ve laboratuvarındaki bütün imkânları bize sunan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK hocama teşekkür ederim.

Laboratuvardaki tüm çalışmalarım ve birlikte görev aldığımız projelerde her tür desteklerini eksik etmeyen Sensör Laboratuvarı ekibindeki arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi desteklerini eksik etmeyen aileme ve tez çalışmam boyunca bana destek olan, sabrını esirgemeyen sevgili eşime teşekkür ederim.

Bu çalışma; Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FYL-2018-6896) tarafından desteklenmiştir.

15/01/2019

Fırat SALMAN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.2. Nanoteknoloji.....	3
1.2.1. Nanoteknoloji çalışmalarından beklentiler.....	4
1.2.2. Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	5
1.2.3. Nanoyapılı malzemeler.....	6
1.2.4. Metal nanopartiküller.....	6
1.3. Sensörler	7
1.3.1. Başlıca sensör çeşitleri.....	9
1.3.1.1. Elektrokimyasal sensörler	9
1.3.2. Sensör performansını etkileyen faktörler.....	10
1.3.2.1. Kararlılık	10
1.3.2.2. Duyarlılık	10
1.3.2.3. Çalışma aralığı.....	11
1.3.2.4. Tekrarlanabilirlik.....	11
1.3.2.5. Cevap zamanı	11
1.3.2.6. Seçicilik.....	12
1.3.2.7. Sensör ömrü.....	12
1.4. Katalizör.....	12
1.4.1. Homojen katalizörler.....	14
1.4.2. Heterojen katalizörler.....	15

	Sayfa
1.4.2.1. Elektrokatalizörler	16
1.4.3. Nano boyutlu elektrokatalizörlerin kullanım alanları ve sentez yöntemleri.....	16
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Kullanılan Kimyasallar	25
3.2. Kullanılan Cihazlar	25
3.2.1. Elektrokimyasal analiz cihazı.....	25
3.2.2. Elektrokimyasal hücre.....	26
3.2.3. Elektrotlar.....	27
3.2.4. PH metre.....	27
3.2.5. Mikropipet.....	27
3.2.6. Ultra saf su.....	27
3.2.7. Ultrasonik banyo.....	27
3.3. Kullanılan Çözeltiler.....	28
3.3.1. Tampon çözeltiler.....	28
3.3.2. Glukoz çözeltisi.....	28
3.3.3. Potasyum bromür (KBr) çözeltisi.....	29
3.3.4. Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi.....	29
3.4. PdCoAg/C Nanopartiküllerin Sentezi.....	29
3.5. Modifiye Elektrot Hazırlanması	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. PdCoAg/ C Nanokatalizörlerin Yüzey Karakterizasyonu	33
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon	36
4.2.1. Mono, bi ve trimetalik katalizörün karşılaştırılması.....	36
4.2.2. Trimetalik katalizörde farklı metalik oran etkisi.....	38
4.3. Glukoz Derişiminin Elektro Katalitik Reaksiyona Etkisi.....	39
4.4. Tarama Hızının Glukoz Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi ve Modifiye PdCoAg/C/NGCE Elektrodunun Dinamik Davranışının İncelenmesi.....	40
4.5. Analitik Karakterizasyon	41

	Sayfa
4.6. Sensör Kararlığı	45
4.7. İçeceklerde Glukoz Ölçümü	47
5. SONUÇ.....	49
KAYNAKLAR.....	51
ÖZ GEÇMİŞ.....	57



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Poliöl prosesinin basamakları.....	19
Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler ve metal oranları.....	30
Çizelge 4.1. Geliştirilen PdCoAg/NGCE/C'nin glukoz sensör cevabının daha önce yapılmış çalışmalarla karşılaştırılması	47
Çizelge 4.2. Bazı meyve sularında ve gazlı içeceklerde bulunan glukoz konsantrasyonları	48





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Sensörlerin şematik gösterimi	8
Şekil 1.2. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi	13
Şekil 1.3. Katalizör mekanizması	13
Şekil 1.4. Sol-jel yöntemi	17
Şekil 1.5. Monodispers kolloidlerin büyümesi	20
Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üç elektrotlu hücre düzeneği	26
Şekil 3.2. PdCoAg/ C/ GCE modifiye elektrot hazırlanması	31
Şekil 4.1. A) %10 PdCo/ C, B) %10 PdCoAg katalizörlerinin XRD kırınım deseni	34
Şekil 4.2. A) %10 PdCo/ C, B) %10 PdCoAg katalizörlerinin SEM görüntüleri	35
Şekil 4.3. Pd/C, PdCo/C, PdCoAg/C katalizörlerinin 0.1 M pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde 3 mM glukoz varlığında 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar	37
Şekil 4.4. Farklı metal oranlardaki katalizörlerinin karşılaştırılması (0.1 M pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde 3 mM glukoz varlığında 50 mVs ⁻¹ tarama hızında elde edilen voltamogramlar)	38
Şekil 4.5. Pd ₁₀ Co ₈₀ Ag ₁₀ /C katalizörünün glukozun 0-10 mM derişim aralığındaki 0.1 M PBS içerisinde ve 50 mV/s'de alınan dönüşümlü voltogramlar	39
Şekil 4.6. Tarama hızının PdCoAg / C / GCE'deki glukoz oksidasyonu üzerindeki etkisi (10- 30-50-70-90-100 mV / s) (ek: anodik tepe akımlarının tarama hızına karşı çizimleri)	41

Şekil**Sayfa**

- Şekil 4.7. (50 μ M ile 50-60 μ M) arasında glukoz değişen konsantrasyonlarda 0.1M fosfat tamponu (pH 7) çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV) (-1 ve +1 V), (puls genişliği 0.005 s, genlik 0.5 V)44
- Şekil 4.8. Sensörün bekleme süresiyle (1- 30 gün) glukoz cevabının değişimi45
- Şekil 4.9. Bekletilmiş PdCoAg/C katalizörüne ait SEM görüntüsü46



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

A	Amper
μA	Mikroamper
mA	Miliamper
mg	Miligram
ml	Mililitre
M	Molarite
mM	Milimolar
μM	Mikromolar
mV	Milivolt
Ar	Argon
nm	Nanometre

Kısaltmalar

Açıklama

CV	Dönüşümlü Voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
CNT	Karbon nanotüp
GCE	Camsı karbon elektrot
LOD	Limit of detection (Belirtme sınırı)
PANI	Polianilin



1. GİRİŞ

Karbonhidratlar insan vücudundaki ana enerji kaynağı olmakla beraber, gıdalardaki temel beslenme bileşenlerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadırlar. İçeriklerindeki şeker molekül sayısına göre karbonhidratlar basit ve kompleks olarak iki grupta kategorize edilir. Tek ve en fazla iki molekül şeker içeriğine sahip karbonhidratlar basit karbonhidrat grubundadırlar. Ayrıca, tek moleküle sahip şekerler glukoz, fruktoz ve galaktoz'dur. İki moleküle sahip şekerler ise sukroz, laktoz ve maltoz'dur. Besine tatlı tadını basit şekerler verir. Meyvelerde ve sütte doğal olarak bulunmakla birlikte, meyveli ve gazlı içeceklerde, soğuk çay içeceklerinde, tatlı ve şekerlemelerde eklenmiş şeker olarak bulunurlar. Basit karbonhidratlar (glukoz, fruktoz ve galaktoz) glisemik karbonhidratlar olarak da tanımlanmaktadır (Bhagavan, 2002).

İçeriğinde karbonhidrat bulunduran bir besin önce sindirilir, emilir ve sonunda kana geçerek kan şekerini oluşturur ve enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılabilmesi için kullanılacağı hücrelere geçer. Bu noktada pankreas salgısı olan insülin hormonu kandaki şekeri hücrelere taşımakla görevlidir. Glukoz'un (şeker) kandaki değeri 70-100 mg/100 mL'dir. Bu değer değişmesi sağlık sorunları yaratır (Güemes ve Hussain, 2015). Karbonhidrat tüketimi sonrasında kanda insülin ve glukoz (şeker) düzeyi artar. Yaygın olarak kabul edilmiş görüş şudur ki; basit şekerler küçük moleküller olmaları sebebiyle daha hızlı sindirilirken, kompleks karbonhidratların sindirilip emilmeleri daha güçtür (American Diabetes Association, 2008).

Glisemi, kandaki glukoz düzeyi olarak tanımlanır. Normal sınırlarda olduğu vakit normoglisemi, normal sınırın altında ise hipoglisemi ve normal sınırın üstündeki glisemi ise hiperglisemi olarak adlandırılır (Alegret ve ark., 1997).

İnsülin ve bağlı olarak glukoz (şeker) düzeyi özellikle karbonhidrat bazı besinlerin tüketiminden sonra hızlı bir şekilde artma gösterir ve bu besinler yüksek glisemik indeksli besinler olarak tanımlanır (Khoury ve ark., 2014). Karbonhidratların meyve ve sebzelerde, süt, bal, pekmez, ketçap ve mayonez gibi ürünlerde, kola, şarap, meyve suları ve çeşitli alkolsüz içeceklerde tayınları oldukça önemlidir (Ammon ve ark., 1995).

Glukoz sensörleri kan şekerinin izlenmesinden gıda endüstrisine, ekolojiden kalite kontrolüne kadar birçok uygulamada kullanılmaktadır (Salek-Maghsoudi ve ark., 2018). Glukoz tespiti için literatürde optik, termometrik ve floresan gibi çeşitli yöntemler sunulmuştur (Jiang ve ark., 2014). Bununla birlikte, bu teknolojiler karmaşık çalışma prensiplerine sahip olup ve aynı zamanda tasarımlarının da zor olması sebebiyle nispeten pahalıdır. Öte yandan, elektrokimyasal glukoz sensör teknolojileri, ekonomik ve taşınabilir olma, kolay kullanımı, kısa analiz süresine sahip olma ve minyatürleştirme gibi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında çeşitli avantajlara sahiptir (Stetter ve ark., 2003).

Enzim bazlı sensörler, pH, sıcaklık ve girişim yapan kimyasalların varlığındaki değişikliklerden kolayca etkilenecek şekilde enzim aktivitesinde azalmaya sebep olmaktadır. Ayrıca maliyetlerinin yüksek olması da ayrı bir dezavantajdır. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, doğrudan elektrokimyasal aktiviteye dayanan, enzimatik olmayan glukoz sensörleri önerilmiştir. Çeşitli metal elektrotlarda glukozun doğrudan elektrokimyasal özelliklerine (oksidasyon veya redüksiyon) dayalı olarak enzimsiz tespiti mümkündür. Özellikle metal nanoparçacıklar, yüksek elektrokimyasal aktivitelerinden dolayı enzimatik olmayan glukoz sensörlerinin geliştirilmesinde oldukça önemli bir yere sahiptir (Si ve ark., 2013).

Geçiş metalleri grubundaki nanopartiküller, hacim başına düşen yüzey alanlarının yüksek olması sayesinde katalitik reaksiyonların birçoğunda heterojen katalizör olarak kullanılmaktadırlar (Zahmakiran ve Özkar, 2011). Ek olarak, son zamanlarda heterojen katalizör olarak tek metal içerikli (mono-metalik) nanopartiküllerin yanı sıra, çok metal içerikli (multi-metalik) nanopartiküllerin kullanımına olan ilgi dikkat çekmektedir (Liu ve ark., 2012). Trimetalik heterojen katalizörler, biyouyumluluk, kimyasal stabilite, yüksek yüzey alanı ve hızlı elektron transferi gibi heyecan verici özelliklere sahiptir. Bu özellikler, kompozitin geometrik ve elektronik etkilerinin birleşimi ile oluşur. Bu iki eşzamanlı etkiye bağlı olarak sinerjik bir etkinin oluşması bu tür katalizörlerin daha etkin olmasına zemin hazırlar. Bu ümit verici özelliklere dayanarak, mono metalik katalizörler şu anda multi-metalik nanomalzemelerle değiştirilmekte ve biyomedikal tespit, gen transferi, klinik teşhis ve diğer sensör uygulamaları için kullanılmaktadırlar (Tian ve ark., 2016).

Karbon bazlı Ag/MWCNT/GCE, Co/MWCNT/GCE ve AgCo/MWCNT/GCE nanopartiküller (Kazıcı ve ark., 2018), Ag/CNT/GCE (Afraz ve ark., 2013), Pd@C/GCE (Şahin ve ark., 2017), Pt-NnO_x@C (Kıvrak ve ark., 2015), Nf/Pd@Ag/rGO-NH₂/GCE (Güler ve ark., 2018), Pt₃Ru₁/GCE (Yang ve ark., 2016), PtRu/MWCNT (Li ve ark., 2008), PtAu/MWCNT (Ryu ve ark., 2010) ve PtAuPd/CNC (Singh ve ark., 2014) gibi metal nanoparçacıklar sensör uygulamalarında yaygın olarak kullanılmış ve böylece kimyasal direnç, biyouyumluluk ve katalitik aktivite gibi parametrelerde umut verici gelişmeler elde edilmiştir (Oyama ve ark., 2014). Bu tez çalışması kapsamında, Pd, Co ve Ag multimetalik nanopartiküller, etilen glikol içindeki metal tuzlarının çözünmesine ve bu metal tuzlarının sıfır değerine indirgenmesine dayanan poliol yöntemiyle sentezlenmiştir. Yeni karbon destekli Pd, Co ve Ag multimetalik nanoparçacıklar XRD, SEM ve EDX teknikleriyle tanımlanarak, modifiye edilmiş elektrotun elektrokimyasal davranışı CV ve DPV metotları ile incelenmiştir. Başarı ile sentezlenen elektro-sensör, yüksek hassasiyet, iyi tekrarlanabilirlik, düşük tespit sınırı ve uzun süreli depolama kararlılığı sergilemiştir.

1.2. Nanoteknoloji

Nonoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji dallarının dışında elektronik mekanik bilgisayar malzeme gibi mühendislik çalışma alanlarını birleştiren ve bu mühendislik dallarının birbirleriyle moleküler boyutta düşünmeye, anlamaya, tasarlamaya ve bunun sonucunda ürünün oluşmasına katkı sağlayan bir bilim dalıdır (Hierod, 2007; Gu, 2007). Nanoteknoloji nano ölçekteki malzemeleri kontrol eden ve teknolojiyi büyük ölçüde tanımlayan bir terimdir (Bergeson, 2004). Bu açıdan nanoteknoloji bilinen birçok teknolojiye kıyasla daha fazla temel bilime ve kurumsal araştırmalara ihtiyaç duymaktadır (Çıracı, 2005; Birtane, 2010).

Nanoteknoloji atomlar ve moleküler düzeyde 1-100 nm çalışarak, birtakım yeni özellikler ile donatılmış yapıların oluşturulmasına olanak sağlar. Bu boyutlardaki sistemlerin normal sistemlere oranla fiziksel davranışlarında farklı özellikler görülebilmektedir (Anonim, 2004). Bu teknolojiyle beraber nanometre boyutundaki yapıtların, malzeme ve sistemlerin kontrol edilebilmesi sağlanabilir. Yapıların atomik seviyede değiştirilip işlenmesi ile ortaya çıkan farklı özellikler ile yeni teknolojik nano

boyuttaki aygıtların, malzemelerin, sistemlerin üretilmesi mümkün olmuştur. Nanoteknoloji de nanometre ölçü biriminin kullanılması ile atomik düzeyde mühendislik yapılmaktadır. Nano, metrenin milyarda biridir ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$) ve nanometre (nm) şeklinde tanımlanır (Çıracı, 2005; Birtane, 2010). Nanoteknoloji daha önce dengi görülmemiş özelliklerdeki yeni cihazları geliştirmek ve üretmek için atom ve molekülerin bilinen özelliklerini kullanmaktadır. Bilim insanları bağımsız atom ve molekülleri belirli ölçülerde ve belirli sürede bir bütün haline getirilebilirse, programlanan makineler için yeni bir dönemin başlangıcı olabilir (Çıracı, 2005; Birtane, 2010).

Uygun yöntemlerle malzemenin büyüklüğü nanometre boyutuna inildikçe kuantum davranışlar sergiler, makro boyuttaki klasik davranışlarının yerini almakta ve bu yeni metotlarla elde edilen makro boyutlardaki malzemelere oranla etkin yeni özelliklere sahip olmaktadır. Kısacası nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağı kurulmasını nanoteknoloji sağlar. Nano boyutlardaki malzemeler işlev bakımından daha dayanıklı, esnek, hafif olabilmesinin yanında ısı ve elektrik iletme özelliklerine sahip olabilmektedir. Var olan nano yapıya bir atomun katılmasıyla yapının elektronik özellikleri geniş ölçüde değişebilmektedir. Bir geçiş elementi atomunun bir nano yapıya eklenmesi ile üstün manyetik özellikler kazandırabilir. Özetle bir nano yapının fiziksel ve kimyasal özellikleri bağ yapısı ile dayanıklılığın boyutuna bağlı olarak önemli ölçüde değişimler sergiler (Çıracı, 2005). Son zamanlarda nanoteknolojinin ilgi odağı üretilen malzemelerin daha dayanıklı daha hafif ve hassas özelliklerle donatılmış olmasıdır (Birtane, 2009).

1.2.1. Nanoteknoloji çalışmalarından beklentiler

Nanoteknoloji sayesinde moleküler seviyede yeni malzemelerin geliştirilmesi imkânı elde edildiği Bölüm 1.2'de detaylı olarak ifade edilmiştir. Genel olarak nanoteknoloji çalışmalarından beklentiler aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir;

- Nano boyuttaki yapıların analizi
- Nano ölçekli yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması
- Nano yapı malzemelerin üretimi
- Nano hassaslıkta aletlerin geliştirilmesi

- Nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki ilişkinin kurulmasına öncü olacak metotların geliştirilmesi (Dağ, 2006).
- Nano ölçekli aygıtların geliştirilmesi
- Nano kompozit malzeme üretimi (Birtane, 2009).

1.2.2. Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknoloji ile günümüzde nano boyutlu elektronik, nano biyolojik sistemler, akıllı cihazlar ve birçok yeni malzemeler uygulamaları ile çok geniş çaplı uygulamalar mevcuttur. Bu yüzden nano ölçekli malzemelerin üretimi nano boyutlarda fiziksel özellikleri kavrama, nano malzemelerle cihazların tasarımı ve üretimi, nano boyuttaki malzemelerin özelliklerini anlayabilmek, yeni cihazların tasarlanması ve üretimi için nanoteknolojiyi fizikçiler, kimyacılar, malzeme bilimiyle uğraşanlar, biyolojistler, farmakologlar ve diğer pek çok disiplinler arası bir konu haline getirmektedir (Guashang, 2004).

Gelecek birkaç yıl içerisinde bu bilim sayesinde hastalıklı dokuları tanıyıp ameliyat yapılabilen robotik yapılar geliştirilebilecek, kirliliği önleyen nano parçacıkların üretilmesiyle çevrenin temiz tutulabilmesi sağlanabilecektir. Öte yandan nanobilim ulusal savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haberleşmede ve gizlilik gerektiren konularda ihtiyaç duyulan küçük ebatlardaki aygıtların yapılmasında kullanılabilir. Nanoteknolojik çalışmalar daha hafif, daha dayanıklı malzemelerin üretimi, uzay tekstil araştırmaları ve savunma sanayii gibi birçok alanda önemli rol oynayacaktır.

Nanoteknolojinin uygulama alanları;

- Nano boyutlu elektronik yapılar
- Nano robotlar
- Nanopartiküllerin biyolojik uygulamaları
- Foto elektrokimyasal hücreler (Guoshong, 2004).
- Nano kompozitler
- Plastik malzemeler
- Yüzey kaplamalar
- Katalizör ve hidrojen depolama sistemleri (Suryanarayana ve Koch, 1999).

- Yüksek manyetik dirençli malzemeler
- Kimyasal ve biyodedektörler
- İlaç dağılım sistemleri
- Çipler
- Karbon nano tüp üretimi olarak detaylandırılabilir (Khan ve ark., 2017).

1.2.3. Nanoyapılı malzemeler

Nanomateriyallerin farklı işlev göstermesinde iki temel faktör önemli rol oynar. Bunlardan ilki yüzey etkisi, ikincisi ise kuantum etkisidir. Bu etkiler, nanoyapılı malzemelerin kimyasal aktivitesini, optik, manyetik ve elektrik özelliklerini önemli ölçüde etkiler (Buzea ve ark., 2007).

Boyut ve şekillerine göre nano malzemeler;

- Nanopartiküller
- Nano tüpler
- Fullerenler
- Nano kapsüller
- Nano teller ve
- Nano lifler olarak detaylandırılabilirler.

1.2.4. Metal nanopartiküller

Nanopartiküller nano malzeme ve nanoyapı gibi isimlerle nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadırlar. Bu partiküller nanometre boyutunda sentezlenir ve boyutları 100 nm ve altındadır (Miller ve ark., 2004; Rao ve ark., 2005). Bu partiküllerin diğer malzemelerden farklılıkları ve üstünlükleri vardır. Nanopartiküller; kuantum boyut etkileri, elektronik yapının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının yığın haliyle karşılaştırıldığında yüksek yüzey alanı/hacim oranı, yüksek yüzey enerjileri, özel bir elektronik yapı ile moleküler ve metalik arasında geçişini sağlayarak, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle bilinir.

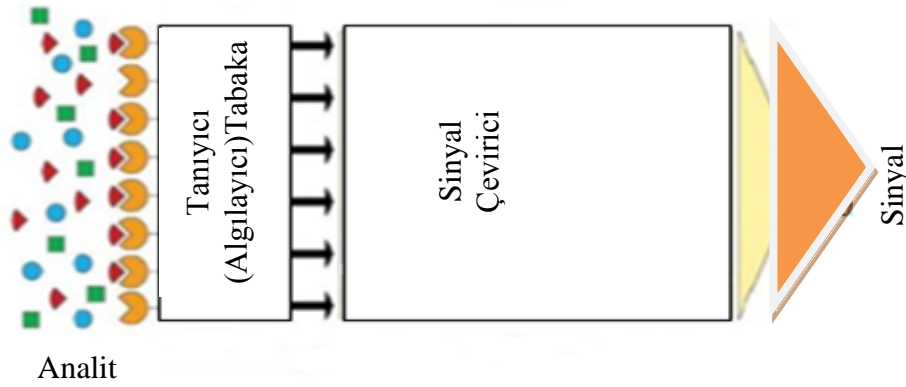
Nanopartiküller olağan dışı özelliklerinden dolayı yüksek aktiviteli katalizörlerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra nano taşıyıcılar, sensörler, veri depolama hücreleri gibi küçük cihazların geliştirilmesine olanak sağlamaktadırlar (Goldstain, 1997; Liveri, 2006). Nanoteknolojik malzemelerin önemli bir parçası olan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Metal nanopartiküller ile çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk ve çok yüzü gibi morfolojilere sahip farklı özelliklerde nanopartiküller elde edilebilir (Liveri, 2006). Metal nano taneciklerin özellikleri yığın (bulk) yapının özelliklerine benzememekle birlikte sahip oldukları özellikler sayesinde aşağıda bir kısmı belirtilmiş olan kullanım alanlarına sahiptirler;

- Yüksek aktiviteli katalizörler
- Sensörler, lazerler
- Hidrojen üretimi ve bataryalarda
- Elektronik cihazlar-mobil iletişim sistemleri
- Nanotüp içeren birleşikler, kimyasal kaplamalar, alaşımlar
- Akıllı malzemeler
- Optik sistemler
- Biyolojik analiz sistemleri
- Tıp da görüntüleme cihazları
- Tekstil otomobil endüstrisi (Bar ve ark., 2009a).

1.3. Sensörler

Sensör bilimi, teknolojinin gelişmesi sonucu artan ihtiyaçların karşılanabilmesi için sürekli gelişmektedir. Sensörlerin geliştirilmesi ve üretimi için yapılan araştırmalar ve bu araştırmalara bağlı olarak yeni teknolojilerle birleştirilip beklenen özelliklerde sensörler üretmek mümkündür. Böylece sensör üretimi ile ülkede teknolojik gelişmeler sağlanmış ve dış ülkelere bağımlılıkta azalmış olur. Sensörler birçok bilim dalının vasıtasıyla maddelerin seçicilik özelliklerinin yanında elektronik tekniklerin bir araya getirilmesi sonucu oluşturulan aygıtlardır (Gürdal, 2000). Başka bir deyişle; sensör, örnek bir matriks içinde analitin doğrudan ölçümü için kullanılan küçük bir dedektördür (Supothia, 2003). Sensörler genel olarak, bir yapıdaki belirli bir bileşenin tespiti ve

miktarının belirlenmesi için kullanılır. Sensörler analit (algılayıcı madde) ve transducer (çevirici) den oluşur. Ölçülecek nicelikler algılayıcı madde ile fiziksel veya kimyasal bir etkileşim halinde olurlar. Analit sıklıkla ince bir film tabakası şeklinde olur ve analitin fiziksel, kimyasal ya da yapısal değişkenlerindeki etkileşim sonucu bir değişim gerçekleşir. Bu tabakada gerçekleşen değişim çeviricide ölçülebilen elektronik bir sinyale dönüşür. Bir sensörün sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Bunlar; hassasiyet, tespit edilmek istenen maddeye duyarlılığı yani seçiciliği, sensörün hızlı cevap vermesi, düşük derişimde algılama, uzun süre kullanılabilmesi, tekrarlanabilirliğin fazla olması, maliyetinin az ve önemli ölçüde küçük boyutlarda olabilmesi ve incelenen analiti etkilemeden tersinir ve sürekli yanıt alma yeteneğinde olabilmesidir (Gürdal, 2000).



Şekil 1.1. Sensörlerin şematik gösterimi.

Şekil 1.1.'deki bileşenler detaylandırılacak olursa;

- Algılayıcı Tabaka

Tespiti yapılacak analite seçici ve tersinir olarak tepkimeye giren ve analit derişimine bağlı olarak orantılı sinyaller üreten ajanlar algılayıcı tabaka olarak adlandırılır. Tanıyıcı ajan, kendi özel olduğu ajanı tanıyıp onunla etkileşime girmesi sonucunda çevirici sistemin tespit edebileceği sinyali üretir. Sensörlerde bu kısım için en önemli nokta algılama işleminin hassasiyeti ve hedefe özel olmasıdır (Çelik, 2015).

- Çevirici

Çevirici analit ile ajan arasında gerçekleşen tepkime sonucu meydana gelen biyokimyasal sinyali fiziksel sinyallere çevirir. Bir sensörün en önemli bileşeni tanıyıcı tabakadır. Sinyal seviyesi veya sinyal gürültü oranının önemli olduğu durumlarda fiziksel çeviriciler en önemli bileşen olmaktadır (Hulanicki ve ark.,1991; Xu ve ark., 2005).

- Elektronik Bölüm

Çeviricini oluşturduğu sinyalleri görüntülenmesi veya kaydedilmesi amacıyla kullanılan kısımdır. Oluşan fiziksel sinyaller sadece ekranda görüntülenebileceği gibi bilgisayar ortamına ileterek çevrimler, hesaplamalar yapılabilmektedir (Toth ve ark., 1999).

1.3.1. Başlıca sensör çeşitleri

1.3.1.1. Elektrokimyasal sensörler

Elektrokimyasal sensörler, bir elektrokimyasal hücrede elektronik iletkenin, elektrolitik iletken ortamına daldırıldığı zaman bu iki faz arasında oluşan ara yüzeyde meydana gelen elektron transferini içeren heterojen reaksiyonlar sonucu oluşan elektriksel değişimlerin ölçümü esasına dayanır.

Elektrot ile çözeltili ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar birkaç basamakta meydana gelir. Reaksiyona ait genel mekanizma aşağıdaki gibi yazılabilir (Brett ve Brett, 1998; Wang, 2000).

- 1- Elektroaktif maddenin ana çözeltiden elektrot yüzeyine kütle transferi
- 2- Ara yüzeyde elektron transferi
- 3- Kimi zaman reaksiyon ürünlerinin ana çözeltiye transferi
- 4- Yüzey olayları (adsorpsiyon, desorpsiyon vs.)

Çözelti içinde bulunan tayini yapılacak olan elektroaktif madde, elektrot yüzeyine kütle transferi ile ulaşır, ara yüzeyde elektrot ile elektroaktif madde arasında bir elektron transferi gerçekleşir ve sonuçta bir indirgenme yükseltgenme reaksiyonu meydana gelir. İlgili reaksiyonun sonucunda dış devreden geçen akım ölçülerek elektrokimyasal tepkimenin doğası belirlenebilir (Monk, 2001).

1.3.2. Sensör performansını etkileyen faktörler

Sensör çalışmalarında kullanılan yöntemlerin hedeflenen amaçlar çerçevesinde kullanılabilir olup olmadığına, ancak performans kriterlerinin ayrıntılı bir şekilde belirlenmesinden sonra karar verilebilir (Kao ve ark., 1981; Telefoncu, 1999).

İdeal bir sensör aşağıdaki özelliklere sahip olabilmelidir.

1.3.2.1. Kararlılık

Kararlılık, sensörün ömrünün uzunluğu hakkında bilgi veren bir parametredir. Bir dizi ölçüm sonunda çıkış sinyalindeki değişimi toplam ölçüm sayısı veya gün sayısı ile ifade edilmesi ile sensörün kararlılığı belirlenir. Sensörün gün içerisinde yapılan ölçümlerinin başlangıç aktivitesini ne derece muhafaza edildiğinin ölçüsü kullanım kararlılığı, farklı günlerde yapılan ölçümlerle depolama kararlılığı bulunabilir. Bir ideal sensörde kararlılığın yüksek olması beklenir. Aktif bileşenin kararlı olması sensörün birçok analizde kullanımına imkân tanır. Sıcaklık, tampon çözelti, pH oksijen konsantrasyonu gibi etkenler kararlılık üzerinde önemli rol oynar (Thevenot ve ark., 1999).

1.3.2.2. Duyarlılık

Duyarlılık, konsantrasyondaki bir birim değişiklik sonucu sensör sinyalinin zamanla değişimi şeklinde tanımlanır. İdeal olarak sensörün duyarlılığı sabit olmalıdır. Sensörün duyarlılığı, analizi yapılacak analitin derişimi bilinen çözeltilerini içeren standart çözeltiler ile yapılan ölçümleri sonucunda kalibrasyon grafiği ile belirlenebilir. Yani kalibrasyon eğrisindeki doğrusal çalışma aralığında tanımlanır. Sensörün

duyarlılığında meydana gelen değişiminin belirlenmesi için genel olarak her gün kalibrasyon yapılması önerilir (Telefoncu, 1999).

1.3.2.3. Çalışma aralığı

Kalibrasyon grafiğinde analit derişimi ile sensör cevabı arasındaki ilişkinin doğrusal bir duruma geldiği derişim aralığına ‘Çalışma Aralığı’ denir. Bir analizde en küçük sinyalin gözleendiği derişime ise ‘Belirtme Sınırı (Limit Of Detection)’ denir.

Belirtme sınırı görsel değerlendirmeye dayalı, sinyal/ gürültü oranına dayalı, standart sapma ve eğimden giderek hesaplamaya dayalı bir yaklaşımla belirlenebilir. Çalışma aralığında kabul edilebilir bir doğrulukla tayin edilecek, en düşük analit derişimi olarak tanımlanır (Koçak ve ark., 2016). Tayin sınırını ise kabul edilebilir bir doğrulukla tayin edilecek en düşük madde miktarı veya analit konsantrasyonu şeklinde tanımlamak mümkündür (Koçak ve ark., 2016).

1.3.2.4. Tekrarlanabilirlik

Analitik yöntemlerde önemli olduğu kadar sensör ölçümlerinde de tekrarlanabilirlik önemlidir. Tekrarlanabilirlik art arda yapılan deneylerin verisinin birbiri arasındaki uyumluluğu gösterir (Thevenot ve ark., 1999). Başka bir değişle, rastgele ve belirsiz hataların bir ölçüsü olarak tanımlanabilir (Skoog ve ark., 1998). Genel olarak sensörlerde %5-10 arasında tekrarlanabilirlik beklenir.

1.3.2.5. Cevap zamanı

Sensörlerin son zamanlarda önem kazanmasının nedeni pratik bir işlemle kısa sürede sonuç alınabilmesidir. Sensörün cevap zamanı, analizi yapılacak maddenin tepkime ortamına girdiği andan itibaren, ölçüm sonucunun gözlemlendiği ana kadar geçen süredir. Birçok numunenin analizinden kısa sürede sonuç elde edilebilmesi ve buna bağlı olarak sensörün cevap süresinin kısa olması beklenir (Telefoncu, 1999). Cevap süresini çözümlenimin karıştırma hızı, substrat derişimi, pH, sıcaklık, çok küçük membran yüzeyli elektrotların kullanılması ve özellikle girişim etkisi yapan maddelerin

varlığı olumsuz yönde etkiler (Kaufman ve ark., 1980). Ek olarak, sensörlerde cevap zamanı birkaç saniye ile birkaç dakika arasında değişebilmektedir (Engins, 1996).

1.3.2.6. Seçicilik

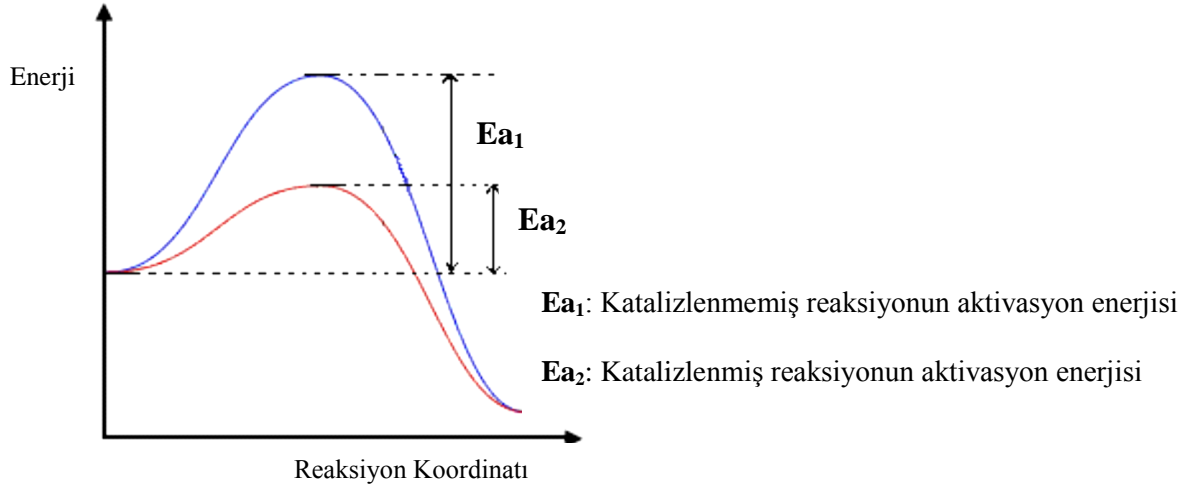
İdeal bir sensörün, tespit edilmesi istenen analit konsantrasyonundaki değişikliklere cevap verirken diğer türlerden etkilenmemesi gerekir (Telefoncu, 1999). Reaksiyon ortamındaki analit ile girişim yapan maddelerin varlığında sensör sinyali etkileneceği için, analizi yapılmak istenen analitin derişimi doğru tayin edilemeyebilir. Sensörlerde bulunan aktif bileşen kararlı, spesifik sadece analit derişimine duyarlı olmalı ve ortamdaki diğer türlerden etkilenmemelidir. Seçicilik için yapılan başka bir tanım ise; analizi yapılacak maddenin aynı derişimdeki girişim yapan türün cevap akımlarına oranı şeklindedir (Wang, 1994).

1.3.2.7. Sensör ömrü

Sensörlerin ömrü temelde saklama ve çalışma koşulları göz önüne alınarak incelenir. Doğal olarak herhangi bir işleme tabi tutulmadan ideal şartlarda saklandığındaki ömrü ile devamlı çalışma koşullarındaki ömrü farklı olur. Bundan dolayı, hazırlanmış bir sensörün uygulamalarına geçmeden önce kullanılma ve depolama kararlılıklarının özel bir şekilde belirlenmesi gerekir. Sensör ömrü üzerinde etkili olan en önemli faktör aktif bileşenin katalitik aktivitesinin zamanla azalmasıdır (Çelik, 2015).

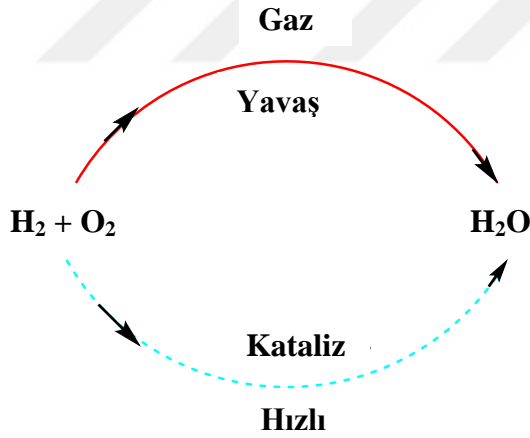
1.4. Katalizör

Katalizör, kimyasal bir reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşüren, herhangi bir kimyasal tepkimede tepkimeye girmeden reaksiyonun hızını arttıran veya yavaşlatan tepkime sonunda hiçbir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen maddelerdir. Yani fiziksel yapısı değiştiği halde kimyasal olarak yapısında hiçbir değişiklik meydana gelmez (Cengiz, 2010; Yaşar, 2010; Köse, 2013).



Şekil 1.2. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.

Katalizörler kimyasal bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir mekanizma üzerinden yürüyerek tepkimenin daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Katalizör mekanizması.

Tepkimenin hızını arttıranlara pozitif katalizör azaltanlara negatif katalizör adı verilir. Katalizörler katı-sıvı ve gaz halinde olabilirler. Thiluck Bob 1935 yılında bazı kimyasal maddelerin, reaksiyonların hızını arttırdığını ortaya koymakla birlikte, katalizör kavramını ilk olarak İsveçli kimyacı Jons Jakob Berzelius kullanmıştır. Katalizörlerin ilk dönemlerinde girdikleri reaksiyonlarda herhangi bir değişime uğramadıkları sanılmaktaydı. Fakat sonraki dönemlerde katalizörlerin reaksiyona

katılarak değişikliğe uğradığı ve reaksiyon sonunda ilk hallerine döndükleri belirlenmiştir. Katalizörler, tersinir bir reaksiyonda dengeye etki etmeden reaksiyonun sadece daha kısa sürede denge noktasına gelmesini sağlarken, dengede olan bir tepkimedeki maddelerin derişimlerini değiştirmez (Cengiz, 2010; Yaşar, 2010; Köse, 2013). Bir reaksiyonda serbest enerji değişimi sabittir yani katalizörün varlığına ya da yokluğuna bağlı değildir. Katalizörler olası iki tepkimeden ancak birini katalizleyebilirler ve bu olguya katalizör seçiciliği, tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Herhangi bir kimyasal sentez reaksiyonunda istenilen ürünün elde edilmesi için en uygun katalizör seçilmelidir. Bir katalizörde önem arz eden üç temel fonksiyon; aktivite, seçicilik ve deaktivasyondur. Teorik olarak ideal bir katalizör tükenmemelidir. Fakat uygulamalarda reaksiyonlar sırasında katalizör bazı kimyasal değişimlere maruz kalırken, katalizörün aktivitesinde azalma olabilmektedir. Bundan dolayı katalizör yenilenmesi ya da değiştirilmesi söz konusu olabilmektedir. Bazı katalizörler ise aktivitelerini uzun süre koruyabilmektedir. Endüstride katalizör aktivitesinin uzun olması beklenir. Katalizör aktivitesindeki azalma, katalizör zehirlenmesi, katalizör üzerindeki tortuların aktif merkezleri tıkasması (koklaşma), ısı prosesler ve katalizörün sinterleşmesi, bileşenlerin buharlaşması ile katalizörün kaybı gibi faktöre bağlıdır.

Katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki temel gruba ayrılırlar. Bir proseste tepkimeye giren maddeler katalizör ile aynı faz içerisinde bulunuyorsa, bu tür katalizörlere homojen katalizörler, birden fazla faz olduğu durumda; genellikle katalizörlerin katı, girdilerin ise sıvı veya gaz fazda olduğu katalizörlere ise heterojen katalizörler denir (Cengiz, 2010; Yaşar, 2010; Köse, 2013).

1.4.1. Homojen katalizörler

Homojen kataliz tepkimelerinde reaktant ile katalizör benzer fazda bulunur. Katalizör ve reaktiflerin aynı fazda bulunmasından dolayı her an katalizör ve reaktif molekülleri birbirleriyle çarpışabilmektedir. Homojen katalizörler daha uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesinin yanında seçiciliğin yüksek olması gibi önemli avantajları vardır. Fakat homojen katalizörlerin geri kazanımı da oldukça zordur. Homojen katalizörlerin birçoğu ısıya karşı hassas maddelerdir. Reaksiyon sonucunda oluşan

ürünleri katalizörlerden ayırmak için uygulanan destilasyon işlemi katalizörlerin bozulmasına neden olur. Bundan dolayı ayırma işlemlerinde bu yöntem kullanılmamaktadır. Diğer ayırma yöntemleri arasında bulunan kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma yöntemleri ise katalizör kaybına neden olduğu için tercih edilmeyen yöntemlerdir.

Katalizörlerin reaksiyon ortamından ayrılma güçlüğü ve çoğunlukla toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması gibi birçok dezavantajları bulunmaktadır. Bu katalizörlerde aktivitenin yanında seçiciliğinde yüksek olmasından dolayı, atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olabilmektedir (Yaşar, 2010; Köse, 2013).

1.4.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler genel olarak reaktif ve ürünlerle farklı fazdadır. Heterojen kataliz sisteminde reaktant ya da substratlar katalizörün yüzeyine absorbe olur ve daha sonra yüzeyden ayrılırlar. Bu katalizörler reaktantlardan farklı bir fazda bulunduğu için tepkime sonunda kolay bir şekilde ayrılabilirler. Fakat bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlar reaksiyon koşullarının oldukça zorlu olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması şeklindedir.

Heterojen katalizör sistemleri çoğunlukla metaller, metal oksitler ve asitlerden oluşur. Yaygın bir şekilde kullanılan metal katalizörler Pd, Pt, Fe, Co, Ni, Mn, Ag, Cu, Cr metalleri olarak sıralanabilir. Metal katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olmasına bağlı olarak tepkimeye giren maddeleri kolay bir şekilde adsorblayabilirler. Ek olarak yaygın olarak kullanılan metal oksit katalizörleri ise Fe_3O_4 , Al_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , ZnO , NiO şeklindedir. Asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 bileşikler halinde kullanılmaktadır. Katalizörlerin çalışma mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte çalışması genel olarak belirli basamaktan yürür.

Bu basamaklar;

- Reaktif maddelerin katalizör yüzeyindeki bulunan aktif bölgelere tutunması
- Katalizör yüzeyine tutunan moleküler arasında etkileşimin meydana gelmesi ve buna bağlı olarak reaktiflerin daha aktif hale gelmesi
- Reaksiyonun gerçekleşmesi
- Oluşan ürünlerin yüzeyden ayrılması

İyi bir katalizörün, reaktifleri kendi yüzeyine reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli olmalı, fakat oluşan ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gerekir (Köse, 2013).

1.4.2.1. Elektrokatalizörler

Elektrokimyasal tepkimelerin hızını arttıran fakat kendileri reaksiyona girmeyen heterojen katalizör çeşididir. Bir elektrokatalizörü karakterize etmek için en önemli parametrelerden biri zamanla olan kararlılığıdır. Elektrokatalizörlerin orta aşırı gerilimlerde uzun süre etkinlik göstermesi beklenir. Bu tür katalizörlerin elektrokatalitik etkinliğini belirleyen en önemli faktör ise adsorbsiyon enerjisidir. Elektrokatalizörün reaktan ile bağlanma kuvveti ne kadar zayıf ise yüzeyin bağlanma kesri de o kadar küçük olur (Mert, 2005). Yaygın olarak kullanılan en aktif elektrokatalizör periyodik tablonun 8b grubunda bulunan Pd, Pt ve Ni metallere aittir. Elektrokimyasal çalışmaların temel amaçları arasında metal katalizörlerin aktivitesinin artırılması için yeni stratejiler geliştirilmesi yer almaktadır (Okada ve ark., 2009).

1.4.3. Nano boyutlu elektro katalizörlerin kullanım alanları ve sentez yöntemleri

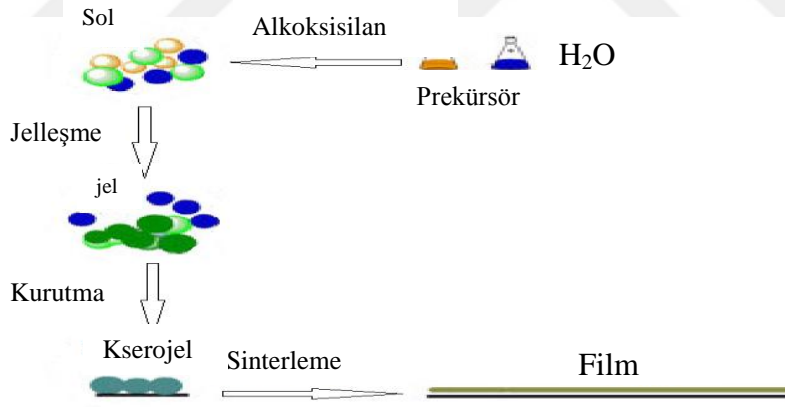
Nano boyuttaki destek üzerine ya da destek üzerine olmayan partiküllerin sentezi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar sırası ile;

- Emdirme Yöntemi
- Sol-Jel Yöntemi
- Birlikte Çöktürme Yöntemi
- Kimyasal İndirgeme Yöntemi
- Hidrotermal Yöntemler ve

- Solvotermal Yöntemler olarak gruplandırılabilir.

Emdirme yöntemi, metal tuzları uygun bir çözücüde çözüldürülür ve destek üzerine belirli bir sıcaklıkta karıştırılarak yüklenmesini içerir. Yöntemin en önemli dezavantajı, yükleme yavaş olduğu için uzun süreler gerektirmesidir.

Sol-jel metodu ile istenen özellikte destekli metal oksitler, kaplama ve kompozit materyalleri sentezlenebilmektedir (Şekil 1.4). Kullanılan terimlerden sol sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerin kararlı bir süspansiyonudur. Bu tanecikler 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip oldukça küçük taneciklerdir. Jel ise bu kolloidal taneciklerin çöktürülmesi ile elde edilen katı ve sıvı arasında bir faza sahip çökeleklerdir (Lev ve Sampath, 2010). Bu yöntemle elde edilen destekli metal katalizörler yüksek termal kararlılığa sahiptir ve aynı zamanda deaktivasyona karşı da direnç sergileyebilmektedirler. Ayrıca tanecik boyutu, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı gibi önemli katalizör özelliklerinin kontrolü yine bu prosesle kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 1.4. Sol-jel yöntemi.

Sol-jel yönteminde, metal destek üzerinde iyi disperse olmasına rağmen başlangıç materyallerinin pahalı olmasından dolayı ekonomik bir proses değildir.

Birlikte çöktürme yönteminde, metal tuzu uygun bir çözücü içerisinde çözüldürülerek hidroksit formları oluşturulur. Yöntem, çözelti ortamının asidik ve bazikliğinin çöktürmeyi sağlayıcı ajanlar vasıtasıyla değiştirilerek metal tuzundan metalin çökmesi esasına dayanmaktadır. Metallerin çökme hızlarının var olan

parametrelere bağılı olarak farklı olması sebebiyle homojen bir çökelti elde etmenin zor olduğu belirtilmiştir.

Kimyasal indirgeme yöntemi, metal iyonlarının H_2 , $NaBH_4$, $N_2H_4 \cdot H_2O$ gibi kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde metalik partiküllere indirgenmesine dayanan, indirgenmenin hem sulu hem de organik çözücü ortamlarında yapılabildiği bir yöntemdir. Su içeren çözücülerde çalışıldığında elde edilen partiküllerin yapıları ile organik çözücülerde oluşan partiküllerin yapıları farklıdır. Hazırlanan partikülün istenen boyut ve yapısının elde edilebilmesi için ilgili metodu etkileyen tüm parametrelere dikkat edilmesi gerekmektedir (Tütünoğlu, 2007).

Hidrotermal yöntemler, çözücü olarak suyun kullanıldığı prosesler olup, mineral ekstraksiyonu, uygun boyut ve morfolojideki partiküllerin büyümesi gibi proseslerde kullanılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda susuz çözelti içeren yeni proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Solvotermal yöntemi tanımlayacak olursak; kapalı bir sistemde sulu ya da susuz çözücü varlığında, kimyasal reaksiyonun ilgili çözücünün kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştiği yöntemdir (Demazeau, 2008).

Solvotermal prosesler dahilinde çalışılan bir proses olan poliol yöntemi, organik çözücülerinin aynı zamanda indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı sıvı poliol ya da diolun sıcaklığa bağılı olarak indirgeyici özelliğinin kullanılması ile metal partikül oluşturma yöntemidir. Bu yöntemin ilk adımı öncül maddenin (inorganik tuzlar) poliol içinde yüksek sıcaklıklarda indirgenmesini içerir (Fievet ve ark., 1989; Bagkar ve ark., 2009). Başlangıç maddesinin (metal tuzları) çözücüsü ve indirgeme ortamı olarak ideal, triol ya da tetraol gibi alkoller, genel olarak etilen alkol ya da dietilen glikol gibi yüksek kaynama noktalarına sahip polialkoller kullanılır. Burada bir mikro molardan daha küçük boyutlarda metal katalizör partiküllerin elde edilmesi amaçlanır (Bagkar ve ark., 2009).

Poliol sentez yönteminde yüksek kaynama noktalarına sahip ve pahalı olmayan çözeltilerin (etilen alkol-dietilen alkol gibi) kullanılabilmesi sayesinde, yüzey aktif malzemelerin kullanımına gerek yoktur. Aynı zamanda, polialkolün kullanılması sayesinde, oluşan partiküllerin aglomerasyonu önemli ölçüde engellenir. Polioli prosesi metalik partiküllerin yüksek sıcaklıklarda polialkol içinde indirgenmesi ile oluşur.

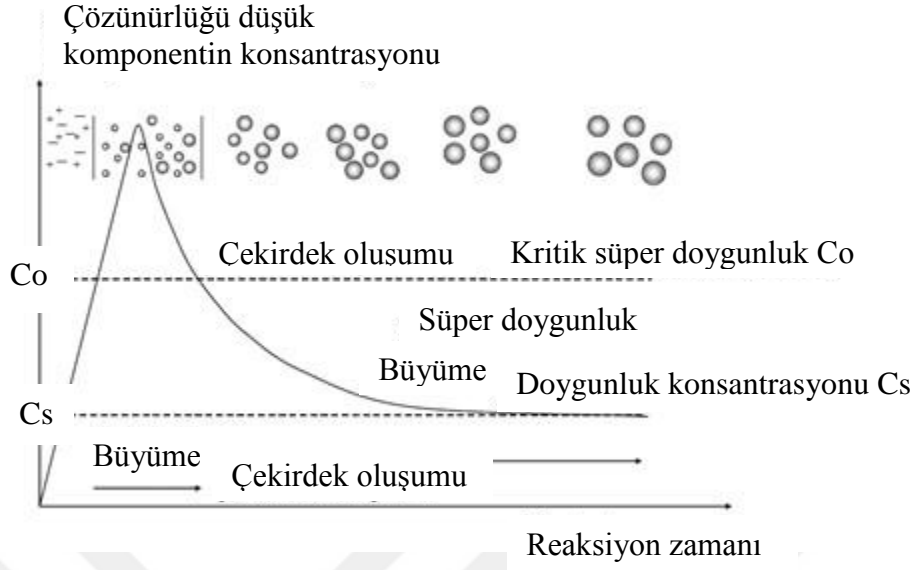
İndirgeme katı fazın çözünmesi ile meydana gelen homojen bir reaksiyondur. Polialkol metodu iki basamakla gerçekleşir.

Çizelge 1.1. Poliöl prosesinin basamakları (Gürkaynak ve ark., 2005)

<u>BİRİNCİ BASAMAK</u>	<u>İKİNCİ BASAMAK</u>
Metal hidroksit --- → Ara geçiş fazı	Ara geçiş fazı --- → Metal
Başlangıç maddesinin kademeli olarak çözünmesi	Ara fazın çözünmesi
Ara fazın çökmesi	Çözelti içerisinde indirgenmesi
Reaksiyon içerisinde oluşan suyun uzaklaştırılması	Çekirdeklenme ve metal fazın büyümesi

Genel olarak reaksiyon; metal tuzlarının çözünmesi ile oluşan çözelti içinde indirgenmesi, çekirdeklenme (homojen bir şekilde) ve metalik fazın büyümesi evrelerinden oluşur. Çekirdeklenme ve büyüme kademelerinden sonra metal partiküllerin oluşumu gerçekleşir. Bu prosese göre polialkol (etilen glikol, dietilen glikol) ilkin başlangıç maddesi için bir çözücü rolündedir. Etilen glikolün diğer bir görevi ise metal iyonlarını indirgemesidir (Çizelge 1.1).

Etilen glikolün oksidasyonu ile oluşan uçucu bileşenlerinin incelenmesi sonucunda indirgen özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. En bilinen oksidasyon ürünü diasetildir ve diasetil etilen glikolün dehidrasyonu ile meydana gelen asetaldehitin okside olmasıyla oluşur. Polialkol okside olurken ortamda bulunan metal iyonlarını kademeli olarak indirger. Bu süreç sonunda meydana gelen partiküllerin homojen büyüklükte olmaları metal karışımında homojen dağılımlı bir yapıda olduğunu gösterir. Metal hidroksitin metal türlerine (iyonlarına) yavaş bir şekilde çözünmesi, oluşan partiküllerin aynı büyüklükte olması açısından önemli bir durumdur. Çözünen metal türlerinin derişimi uygunluğun üstüne çıktıktan sonra çekirdeklenme başlar.



Şekil 1.5. Monodispers kolloidlerin büyümesi.

Şekil 1.5' de görüldüğü gibi çözelti içerisinde çözünen metal iyon derişimi aşırı doymuşluk sınırına ulaştığında hızlı bir şekilde çekirdekleşme olur ve bunu takiben çok sayıda küçük çekirdek meydana gelir (Walton, 1979; Nozık ve Mıçıc, 1998). Oluşan çekirdeklerin bir araya gelmesiyle partiküller büyür. Poliol sentez yönteminde tepkime metal iyonlarının indirgenme potansiyelleriyle direkt bağlantılıdır. Metallerin indirgenme hızı parçacık boyutu ve yapının morfolojisi indirgeme potansiyellerinin büyüklüğüne göre değişir. Farklı birçok metal iyonlarına göre Ag^+ iyonu daha kolay bir şekilde indirgenir. Bundan dolayı daha düşük sıcaklık ve enerji indirgenmesi için yeterlidir. Kısaca metallerin indirgeme potansiyelleri ne kadar yüksek ise indirgenmeleri o derece zordur (Hedge ve ark., 1997). Poliol yönteminde reaksiyonun sıcaklığı, kullanılan polialkolün ve metalin derişimi ile reaksiyonun pH'sı partikül boyutu üzerine etki eden faktörlerden en önemlileridir. Sıcaklığın artışıyla ara fazda çözünmenin oluşması, çözelti içindeki metalin indirgenmesi ile çekirdeklenme hızı artar. Buna bağlı olarak partiküllerin ortalama boyutu küçülür. Partikül boyutunun büyümesinin başka bir nedeni ise başlangıç maddesi/polialkol oranıdır. Yani başlangıç maddesi/polialkol oranının artışıyla partikül büyür (Chow ve ark., 1996). Çözelti ortamının pH'sı da partikül boyutu üzerinde etkili olan bir başka faktördür. Bu yöntemde reaksiyon ortamındaki NaOH miktarının artışı ile pH artar ve reaksiyon hızlanır (Hinotsu ve ark., 2004; Sun ve ark., 2005).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Zheng ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada geliştirmiş oldukları Cu nanopartikülleri/polianilin/grafen/GCE nanokompozit yapıyı kullanarak enzimatik olmayan bir glukoz sensörü geliştirmişlerdir. Nanokompozit, polianilin nanoliflerinin bakır öncülüğünde indirgenmesi ile hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler döngüsel voltametri ve amperometri ile yapılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümler 10 mL ve 0.1 M NaOH içerisinde yapılmıştır. Hazırlanan glukoz sensörünün, glukoz derişimini 0.001 - 3.7 mM aralığında doğrusal, tayin sınırını 0.27 μM ve hassasiyetini 150 $\text{mA}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak bulmuşlardır (Zheng ve ark., 2016).

Dhara ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada enzimsiz glukoz sensörü, indirgenmiş grafen oksitin altın-bakır nano parçacıkları ile modifiye ederek (Au-Cu/rGo) hazırlamışlardır. Au-Cu/rGo/SPE elektrotların performanslarını 0.1 M NaOH içinde, -0.2 V ile 0.8 V potansiyelde ve 0.1 V/s'de inceleyerek, geliştirilen glukoz sensörünün lineer çalışma aralığını 0.001 - 12 mM, tayin sınırını 0.1 μM ve hassasiyetini 2356 $\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak elde etmişlerdir (Dhara ve ark., 2015).

Selvarajan ve arkadaşları (2016) glukoz sensör uygulaması için BaTiO_3 nanopartiküller ile biyometaryal film yapıları hazırlamışlardır. Nanopartiküller geleneksel katı hal reaksiyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan yapının film kalınlığının FE-SEM ile yaklaşık 200 μm olduğu tespit edilmiştir. 0.5 V potansiyelde yapılan ölçümler sonucu sensörün lineer değişim aralığı 0.1 μM - 1 mM, hassasiyeti 23.79 $\mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve tayin sınırı 7.491 μM 'dir (Selvarajen ve ark., 2016).

Soomro ve arkadaşlarının (2015) yaptıkları çalışmada Kobalt oksit (Co_3O_4) nano yapıları glukozun elektrokimyasal tespitinde kullanılması için sentezlenmiştir. Sentezlenen nano yapıların, 300 - 500 nm boyut aralığında nanodisk benzeri bir morfolojiye sahip olduğu belirtilmiştir. İlgili çalışmada, kobalt oksit nano yapıları kimyasal indirgeme tekniği ile sulu ortamda sentezlenmiştir. Glukozun elektrokimyasal ölçümleri 3 mm çapındaki camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak hazırlanan modifiye $\text{CO}_3\text{O}_4\text{NDs/GCE}$ elektrodu ile 0 - 0.7 V potansiyelde ve 50 mVs^{-1} tarama hızında yapılmıştır. Bu çalışmada lineer derişim aralığının 0.5 - 5 mM, hassasiyetin

27.33 $\mu\text{A.mM}^{-1}\text{.cm}^{-2}$ ve tayin sınırının 0.8 μM olduğu bildirilmiştir (Soomro ve ark., 2015).

Li ve arkadaşlarının (2014) yaptıkları glukoz sensör çalışmasında bimetalik Cu-Ag yapılarını, doğal yaprakları bir indirgeyici ajan ile tek aşamalı hidrotermal sentez metodunu kullanarak hazırlamışlardır. Elektrokimyasal ölçümlerde üçlü elektrot sistemi, çalışma elektrotu olarak Nikel köpük (NF) kullanmışlardır. Hazırlanan Cu-Ag/NF elektrot performansları döngüsel voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS) yöntemleriyle inceleyerek, lineer derişim aralığı 0.0005 – 0.5 mM, tayin sınırı 0.08 μM ve hassasiyeti 7745.7 $\mu\text{A.mM}^{-1}\text{.cm}^{-2}$ olan bir glukoz sensörü elde etmişlerdir (Li ve ark., 2014).

Yazid ve arkadaşlarının (2016) yaptığı çalışmada grafen desteğinde bakır oksit nanokompozitle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{grafen}/\text{GCE}$) ile hassas ve seçici glukoz sensörü geliştirilmiştir. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{grafen}$ nanokompozitlerini alkali sulu çözeltide basit bir kimyasal indirgeme ile sentezlemişlerdir. Modifiye edilen elektrotun elektrokimyasal özellikleri 0.1 M fosfat tamponu çözeltisinde döngüsel voltametri (CV) ve impedans spektroskopisi ile incelenmiş olup, lineer derişim aralığı 0.01 - 3 mM, tayin sınırı 0.36 μM , hassasiyeti 1330.05 $\mu\text{A.mM}^{-1}\text{.cm}^{-2}$ ve uygulama potansiyeli 0.50 V olan bir glukoz sensörü geliştirmişlerdir (Yazid ve ark., 2016).

Liu ve arkadaşları (2016) HO-BİONO₃ nanokompozitlerini hazırlayarak enzimsiz glukoz sensör uygulamalarında kullanmışlardır. Hazırlanan nanokompozitler ile camısı carbon elektrot modifiye edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitler XRD, SEM, FT-IR gibi karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edildiği belirtilmiştir. Döngüsel voltametri ölçümleri 0.1 M NaOH çözeltisinde, 100 mVs^{-1} tarama hızında ve -0.4 V – 0.6 V potansiyelde yapılmıştır. Glukozun amperometrik cevabı ise 0.30 V potansiyelde incelenmiştir. Yapılan bu çalışma ile 0.005 – 2.1 mM çalışma aralığı, 0.12 μM tayin sınırı ve 820 $\mu\text{A.mM}^{-1}\text{.cm}^{-2}$ hassasiyetli glukoz sensörü geliştirildiği bildirilmiştir (Liu ve ark., 2016).

Shen ve arkadaşları (2016) nikel nanoparçacıklar ve attapulgite (ATP)'yi, indirgenmiş grafen oksit ile modifiye ederek camısı karbon elektrot tabanlı bir enzimsiz glukoz sensörü geliştirmişlerdir. İlgili çalışmada, grafen oksit Hummers metoduyla sentezlenmiştir. NiNPs-ATP-RGO/GCE sentezi elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle hazırlanmış ve elektro biriktirme işlemi GC elektrotu üzerinde 0 – 1.5 V potansiyelde

ve 50 mVs^{-1} tarama hızında 40 döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. İlgili çalışmada hazırlanan sensörün lineer derişim aralığı $1 - 710 \text{ } \mu\text{M}$, tayin sınırı $0.37 \text{ } \mu\text{M}$ ve hassasiyeti $1414.4 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ olarak elde edilmiştir (Shen ve ark., 2016).

Geng ve arkadaşları (2016) yapmış oldukları çalışmada, Ni katkılı molibden disülfür nanopartiküllerini, indirgenmiş grafen oksit desteği üzerine çöktürme yöntemini kullanarak glukoz sensörü geliştirmişlerdir. Grafen oksit (GO) doğal grafitten Hummers yöntemiyle sentezlemiştir. Hazırlanan Ni-MoS₂/rGo nanokompozitleri camsı karbon elektrot yüzeyine $10 \text{ } \mu\text{L}$ damlatılarak modifiye elektrot hazırlanmış ve modifiye elektrotların performansı elektrokimyasal metotlarla 0.1 M NaOH ve 0.55 V potansiyelde uygun elektrolit çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada, lineer derişim aralığı $0.005 - 8.2 \text{ mM}$, tayin sınırı $2.7 \text{ } \mu\text{M}$ ve hassasiyeti $256.6 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ olan bir enzimsiz glukoz sensör elde edildiği bildirilmiştir (Geng ve ark., 2016).

Wang ve arkadaşları (2017) yaptıkları çalışmada, TiO₂ nanotüpleri üzerine desteklenen Ag-Pt nanoparçacıkları ile glukoz sensörü geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada, Ag-Pt/TiO₂ sulu çözeltide basit bir indirgeme ve galvonik değiştirme yöntemi ile sentezlenmiştir. Ag-Pt/TiO₂ elektrotlarının elektrokimyasal performansı fosfat tamponu içerisinde CV, EIS ve DPV yöntemi ile incelenmiş ve DPV sonuçlarına göre glukoz sensörünün hassasiyetinin $3.99 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ve tayin sınırının $22.6 \text{ } \mu\text{M}$ olduğu belirtilmiştir (Wang ve ark., 2017).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan kimyasallar maddeler ve temin edildikleri firmalar aşağıda verilmiştir.

- * Sodyum Di Hidrojen Fosfat Dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - MERCK
- * Disodyum Hidrojen Fosfat Heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - MERCK
- * Potasyum Tetrakloropalidat (K_2PdCl_4) 99.99 % - ALFA AESAR
- * Kobalt II Klorür (CoCl_2) 98% - SİGMA ALDRİCH
- * Gümüş Nitrat (AgNO_3) 99 % SİGMA ALDRİCH
- * Sodyum Hidroksit (NaOH) - MERCK
- * Potasyum Hidroksit (KOH) - MERCK
- * Potasyum Bromür (KBr) - MERCK
- * Askorbik Asit - SİGMA ALDRİCH
- * Ürik Asit - SİGMA ALDRİCH
- * Etilen Glikol 99 % - SİGMA ALDRİCH
- * Gliserol 85 % - MARCK
- * Etanol 99 % - SİGMA ALDRİCH
- * Glukoz - RİEDEL DE-HAEN

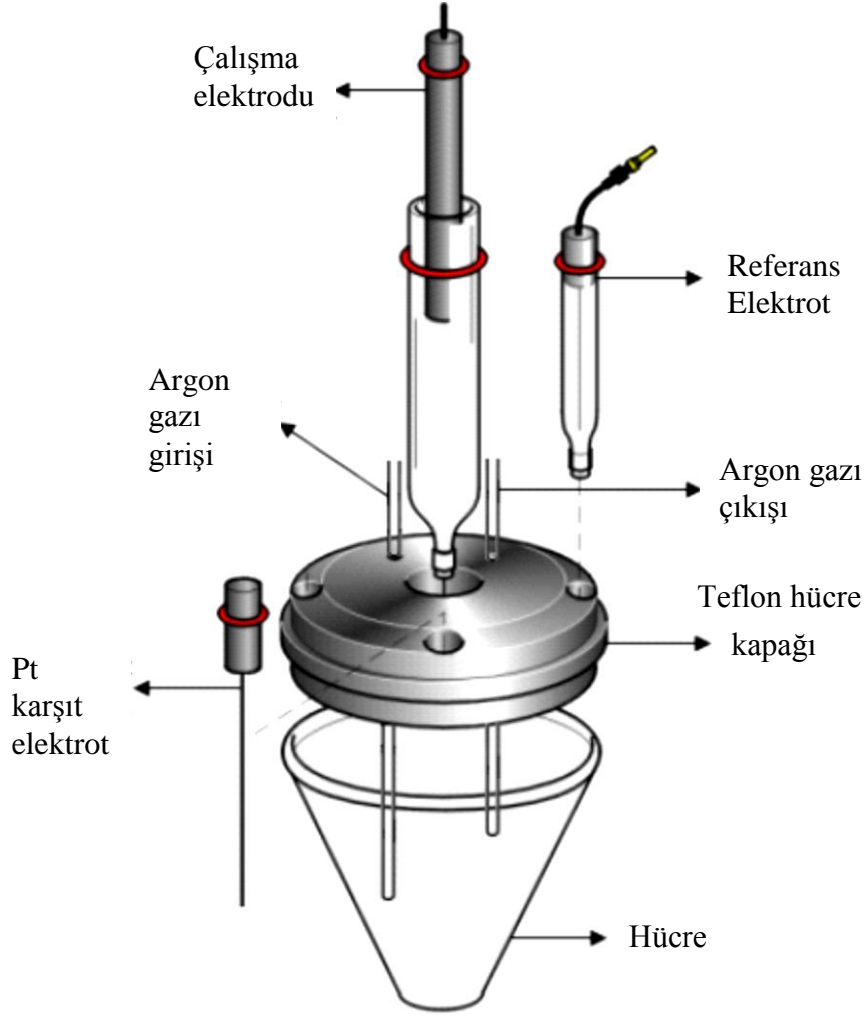
3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Elektrokimyasal analiz cihazı

Elektrokimyasal ölçümlerde BioLogic SP-50 ve CHE 660 Potentiostat elektrokimyasal analiz cihazları kullanılmıştır. Potentiostat analiz cihazının kalibrasyonu Dummy Cell 2 (DC2) entegre ile yapıldı.

3.2.2. Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal ölçümlerde 3 elektrotlu elektrokimyasal çalışma hücresi kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üç elektrotlu hücre düzeneği.

Elektrokimyasal ölçümlerde ortamda bulunan oksijen inert argon gazı ile ortamdan uzaklaştırılmıştır. Deneilerin tamamında elektrokimyasal hücreden % 99.99'lük Argon gazı geçirilmiştir.

3.2.3. Elektrotlar

Elektrokimyasal analiz ölçümlerinde genellikle üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bu çalışmada da üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu elektrotlar;

- Referans elektrot olarak CHI 111 marka Ag/AgCl elektrot,
- Karşıt elektrot olarak CHI 115 marka Pt tel,
- Çalışma elektrotu olarak CHI 104 marka camsı karbon elektrottur (GCE).

3.2.4. PH metre

Deneyleerde kullanılan çözeltilerin ve katalizörün hazırlanma aşamasındaki pH ölçümleri İSOLAB marka pH metre ile yapılmıştır.

3.2.5. Mikropipet

Çalışmalarda 0.5 - 10 μ L, 10 - 100 μ L Brand marka ve 0.2 – 2 μ L Microlit marka mikropipetler kullanılmıştır.

3.2.6. Ultra saf su

Çözeltilerin hazırlanmasında ve diğer tüm işlemlerde (yıkama gibi) kullanılan ultra saf su, HUMAN Zeneer Power 1 marka saf su cihazı ile elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen suyun direnci 18.3 M Ω .cm'dir.

3.2.7. Ultrasonik banyo

Katalizörlerin hazırlanma aşamasında partiküllerin homojen dağılımı, elektrotların temizliği ve diğer tüm kullanımlarda ISOLAB marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Çözeltiler

3.3.1. Tampon çözeltiler

Fosfat tamponunun hazırlanması

100 mL'lik balon jøjeye 1.56 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konularak bir miktar deiyonize suda çözme işleminden sonra hacim deiyonize su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır. Aynı şekilde başka bir 100 mL' lik balon jøjeye 2.68 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konularak bir miktar deiyonize suda çözme işlemi yapılarak yine hacim deiyonize su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır. Böylece 0.1 M'lık fosfat tamponu hazırlanmıştır. Daha sonra $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ karıştırılarak istenilen pH' larda fosfat tamponu elde edilerek, tampon çözelti +4 °C ta muhafaza edilmiştir.

Potasyum hidroksit çözeltisi

22.4 g KOH 100 mL deiyonize suda çözündürölüp, 4 M'lık stok çözelti hazırlandı. Gerekli seyreltmeler yapılarak sırası ile 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 1 M ve 2 M'lık çözeltiler hazırlanmıştır.

Sodyum hidroksit çözeltisi

16 g NaOH 100 mL deiyonize suda çözündürölüp 4 M'lık stok çözelti hazırlandı. Gerekli seyreltmeler yapılarak ve sırası ile 0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 1 M ve 2 M'lık çözeltiler hazırlanmıştır.

3.3.2. Glukoz çözeltisi

1.8 g glukoz monohidrat 10 mL deiyonize suda çözündürölüp 1 M'lık derişimde stok glukoz çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra seyreltmeler yapılarak istenilen derişimler elde edilmiştir.

3.3.3. Potasyum bromür (KBr) çözeltisi

Katalizör sentezleme aşamasında kullanılmak amacıyla 0.12 M'lık potasyum bromür çözeltisi hazırlanarak, 0.143 g KBr tartılmış ve 10 mL etilen glikol içerisinde çözülmesi sağlanmıştır.

3.3.4. Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi

Katalizör sentezleme aşamasında kullanılmak amacıyla 0.05 M'lık sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanmıştır. 0.02 g tartılan NaOH 10 mL etilen glikol içerisinde çözülerek çözeltisi hazırlanmıştır.

3.4. PdCoAg/C Nanopartiküllerin Sentezi

Glukozun elektrokatalitik reaksiyonu için Pd/C, PdCo/C ve PdCoAg/C elektrokatalizörlerinin etkisi, farklı atom oranlarında poliol yöntemiyle hazırlanan karbon destekli katalizörler ile incelenmiştir. Poliol yönteminin çeşitli sentez parametrelerine sahip olması sayesinde farklı özelliklere sahip nano yapıda partiküller hazırlanmıştır.

Nano katalizörleri hazırlamak için ilk önce 0.0307 g K_2PdCl_4 , 0.097 g $CoCl_2$ ve 0.015 g $AgNO_3$ 10 mL etilen glikol içerisinde çözülerek çözeltinin pH değeri 10'a ayarlanmıştır. Karışım ultrasonik banyoda 10 - 15 dakika tutularak 0.1 g aktif karbon ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında bir ön karıştırma işlemi sonunda karışım, mantolu ısıtıcı ile metal türünün sıfır değerliğe indirgenmesi için reflüks altında kademeli olarak 180-190 °C'ye ısıtılmış ve indirgeme işlemi tamamlanana kadar magnetik karıştırma altında bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. İndirgenmenin ilerleyişi çözelti renginin değişimiyle takip edilmiştir. Çözelti, parçacıkların aglomerasyonunu ve aşırı büyümesini önlemek için bir buz banyosu içinde hızlı bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu işlemi takiben katalizör karışımı süzülerek, filtre kağıdı üzerinde kalan çökelek aseton ve su ile yıkanmış ve daha sonra çökelti 70 °C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Kuruyan katalizör filtre kâğıdı üzerinden alınarak uygun bir katalizör kabına yerleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler ve metal oranları

<i>Katalizör Sistemi</i>	<i>Metal oranı</i>
Pd	100
PdCo	70:30
PdCoAg	10:10:80 - 10:80:10 - 20:30:50 - 30:30:40 - 30:40:30 - 30:50:20 - 40:30:30 - 50:20:30 - 80:10:10

3.5. Modifiye Elektrot Hazırlanması

Modifiye elektrot hazırlama işlemine başlamadan önce kullanılacak olan çalışma elektrotunun temizlenmesi sonuçların doğru ve güvenilir çıkması bakımından büyük önem taşımaktadır. Camı karbon elektrot önce zımpara kâğıtları kullanılarak dairesel hareketlerle temizlenmiştir. Elektrot ultra saf su ile yıkandıktan sonra Baikowski marka 1- 0.3 – 0.05 μm boyutlarındaki alümina tozları ile dairesel hareketlerle temizlenmiştir. Saf su-etanol ortamında 10 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sentezlenen katalizörden (PdCoAg/C) 5 mg alınarak 1 mL Nafion çözeltisi içinde disperse edilmiştir. Dispersiyon işlemi için 10 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Hazırlanan katalizör ve Nafion karışımı mikropipet vasıtası ile 3 μL alınarak 3 cm çapına sahip olan camı karbon (glassy carbon) elektrot üzerine damlatılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında 15 - 20 dakika kurumaya bırakılarak yüzeyi temizlenmiş ve modifiye edilmiş elektrot (PdCoAg/C/NGCE) elektroanalitik deneyler için hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. PdCoAg/C/NGCE modifiye elektrot hazırlanması.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PdCoAg/ C Nanokatalizörlerin Yüzey Karakterizasyonu

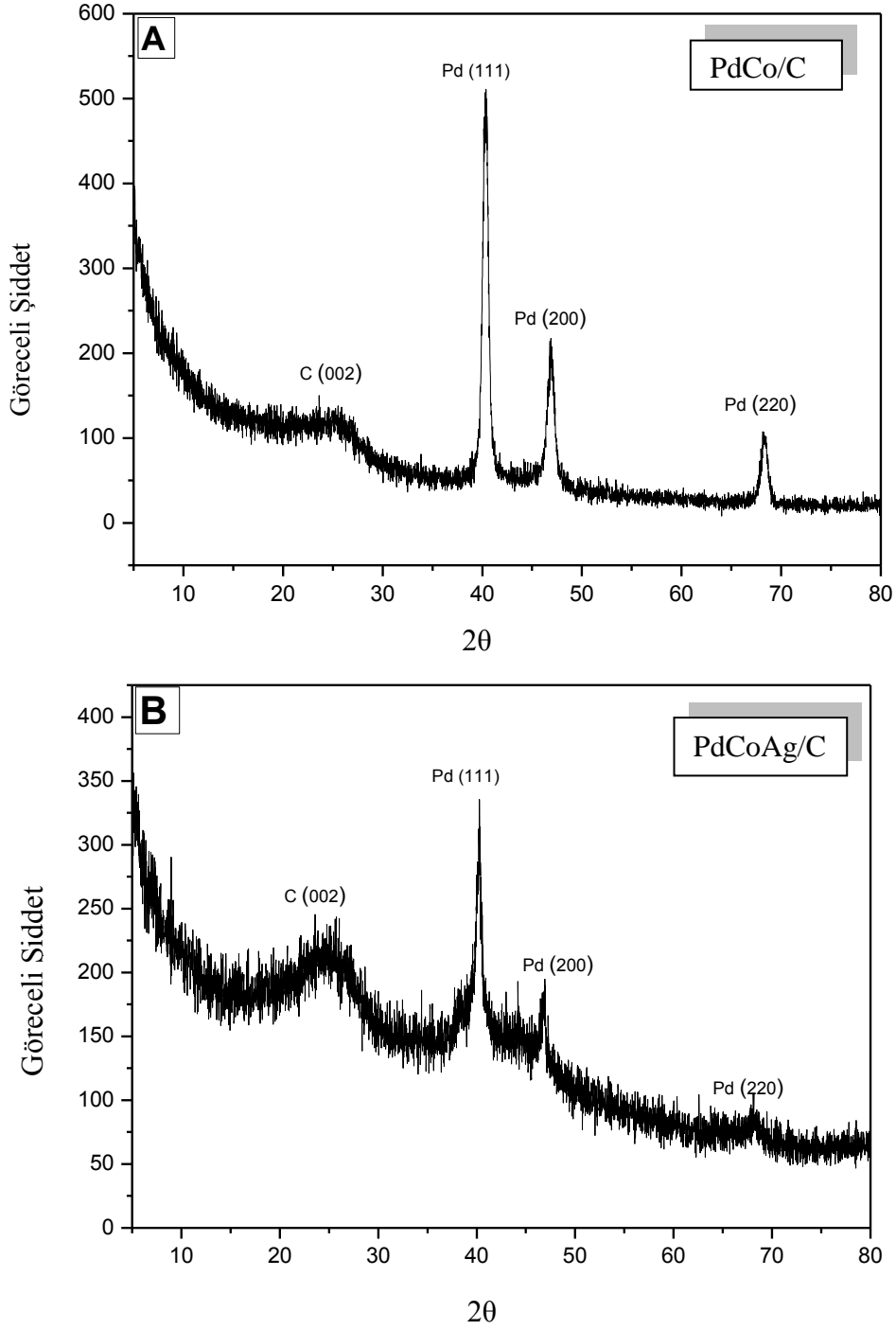
Poliol metoduyla hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon analizinde X-Işını Kırınım Analizi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM/EDX) kullanılmıştır. XRD (X-Işını Kırınımı) analizi katı maddelerin tanımlanmasında ve kristal yapılarının belirlenmesinde sıkça başvurulan bir analiz yöntemidir.

X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır.

%10 PdCo/C ve %10 PdCoAg/C katalizörlerinin XRD kırınım desenleri Şekil 4.1'de verilmiştir.

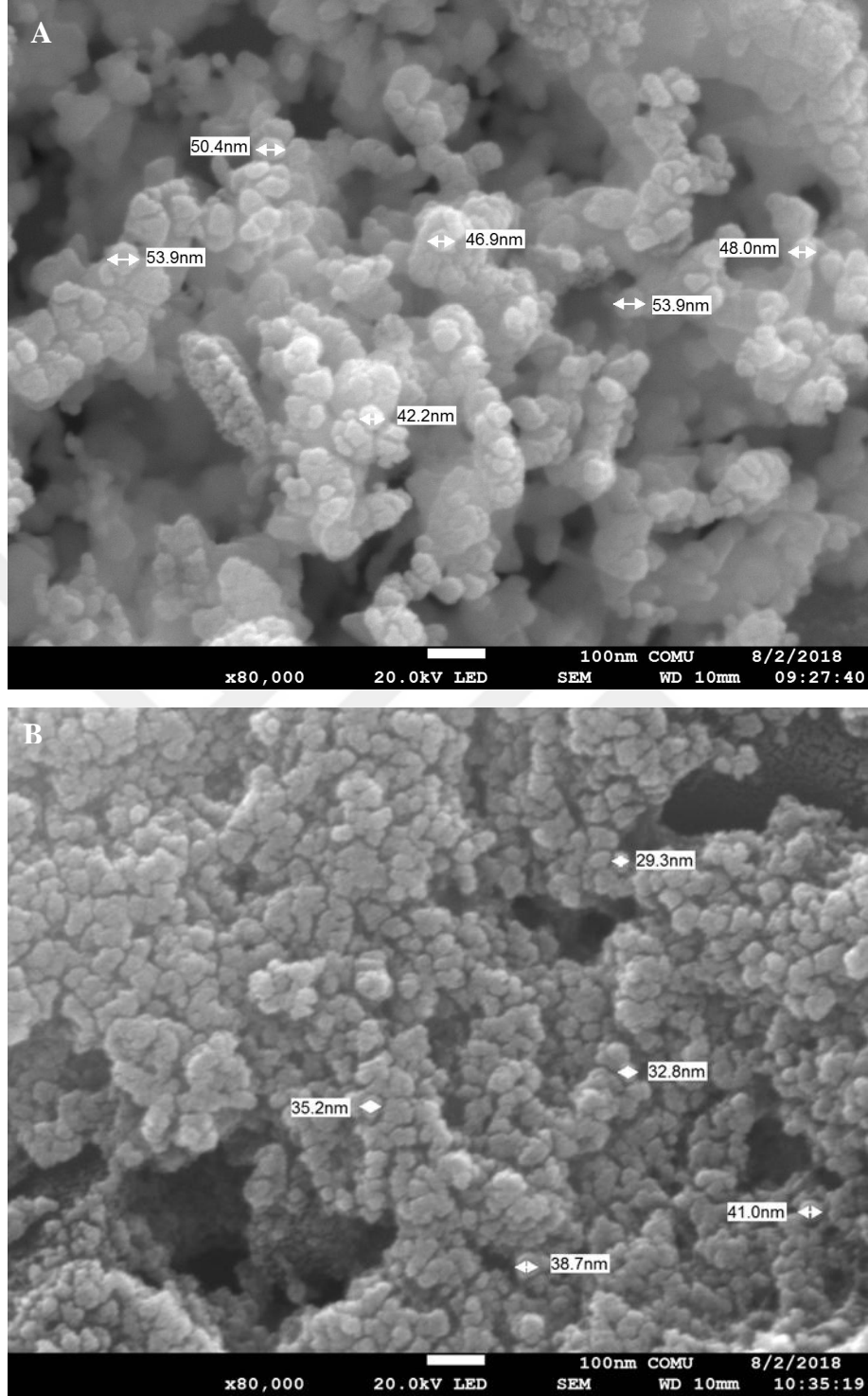
Bu katalizörlerin XRD deseni, hegzagonal karbon (002) yapısının düzlemlere yansmasına bağlı olarak yaklaşık 25° değerinde bir kırınım piki sergiler. Ayrıca Pd katalizörlerin XRD deseni (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) düzlemlerine sahip olduğundan dolayı, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır (JCPDS kart no 46-1043).

%10 PdCo /C katalizörünün XRD verilerinde, Pd sırasıyla 40.3° , 46.78° , 68.12° değerlerinde (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) kırınım pikleri göstermiştir. %10 PdCoAg/C katalizöründe ise Pd 40.25° de (1 1 1), 46.5° de (2 0 0), 67.9° de (2 2 0) kırınım pik değerleri sergilemiştir. Tüm bu katalizörler için, Pd'ye kıyasla düşük yükleme miktarları nedeniyle Co ve Ag'ye ait kırınım pikleri gözlenmemiştir. Öte yandan Ag'nin bimetalik PdCo/C katalizörüne eklendiğinde Pd pik kırınımının negatif 2θ değerlerine kaydığı ve böylece katalizörün elektronik durumunun üçüncü metalin eklenmesiyle değiştiği görülmüştür. Ayrıca, XRD sonuçları incelendiğinde Pd katalizörünün kristalinitesinde Ag ilavesi ile azalma olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.1. A) %10 PdCo/C, B) %10 PdCoAg/C katalizörlerinin XRD kırınım deseni.

%10PdCo/C ve %10PdCoAg/C katalizörlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.2'te verilmiştir. SEM sonuçları incelendiğinde sentez parametrelerinin morfoloji ve yapıdaki boyut değişimleri üzerindeki etkisi açıkça görülmektedir. %10PdCo/C katalizörünün parçacık büyüklüğü 40-55 nm arasında değişmektedir. Öte yandan %10PdCoAg/C katalizörü için partikül büyüklüğü 30-50 nm arasında değişmektedir.



Şekil 4.2. A) %10 PdCo/C, B) %10 PdCoAg/C katalizörlerinin SEM görüntüleri.

EDX analizi ise, katalizörlerdeki bileşenlerin dağılımının haritalama ile gösterilmesi için kullanılmıştır. EDX analizleri ile yapıdaki elementlerin miktarları

tespit edilirken, bu miktarların destek üzerine gerçekleştirilen metal yüklemesi hakkında da bilgi vermektedir.

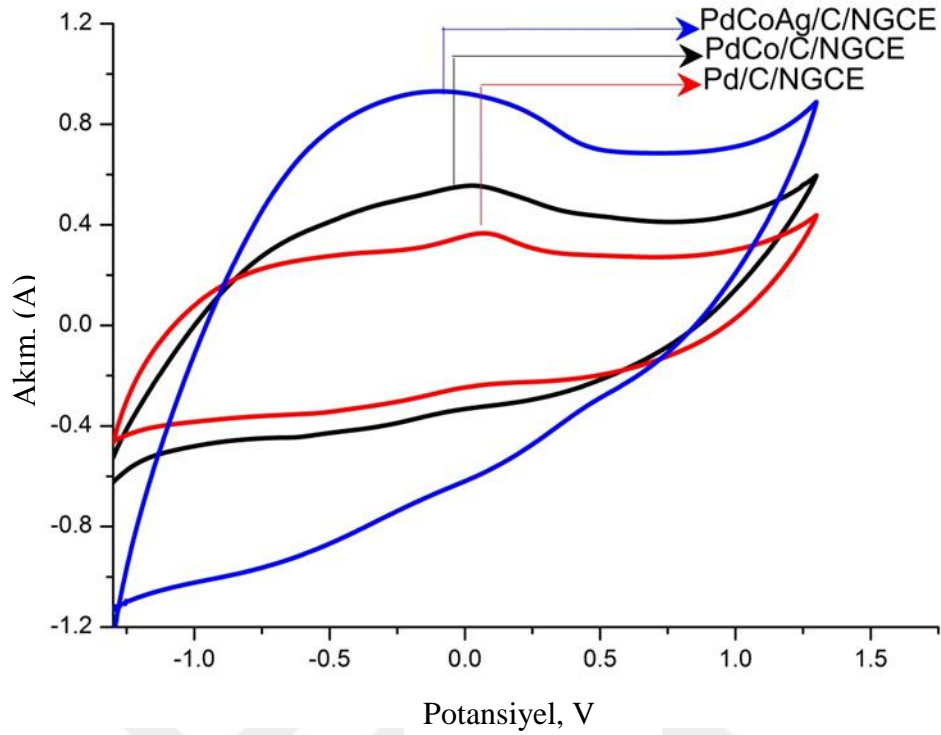
%10 PdCo(70:30)/C katalizörü için, sırasıyla %Pd ve %Co, 67.8 ve 32.2 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, %10 PdCoAg (10:80:10)/C katalizörü için, %Pd, %Co ve %Ag sırasıyla, %10.8, %81.4 ve %7.7 olarak elde edilmiştir. Bu temel bileşim nominal değerlere yakındır. Böylece, bu katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirtilebilir.

4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.2.1. Mono, bi ve trimetalik katalizörün karşılaştırılması

Bu çalışmada nanopartiküllerin sentezinden sonra glukozun elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve glukoz sensörü için katalitik elektrotlar geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal ölçümler için döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Döngüsel voltametri tekniği; elektroaktif türlerin hazırlanmasında, dekore edilmiş yüzeylerin geliştirilmesinde oldukça yaygın bir kullanıma sahip olmasının yanında basit ama değerli bir tekniktir. Bu teknikte elektroda uygulanan potansiyeldeki akımın değişimi incelenir. Potansiyel taraması bir başlangıç ve bitiş potansiyeli arasında gerçekleşir. İleri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra tekrar aynı tarama hızıyla doğrusal olarak azalan biçimde ters yönde tarama yapılır.

Geliştirilen sensörlerin monometalik (%10Pd/C), bimetalik (%10PdCo/C) ve trimetalik (%10PdCoAg/C) yapılarının metaller arasındaki sinerjistik etkileri, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi 0.1 M fosfat tamponunda (pH 7) -1.3 V ile +1.3 V ve 50 mVs⁻¹ de döngüsel voltametriyle (CV) incelenmiştir.



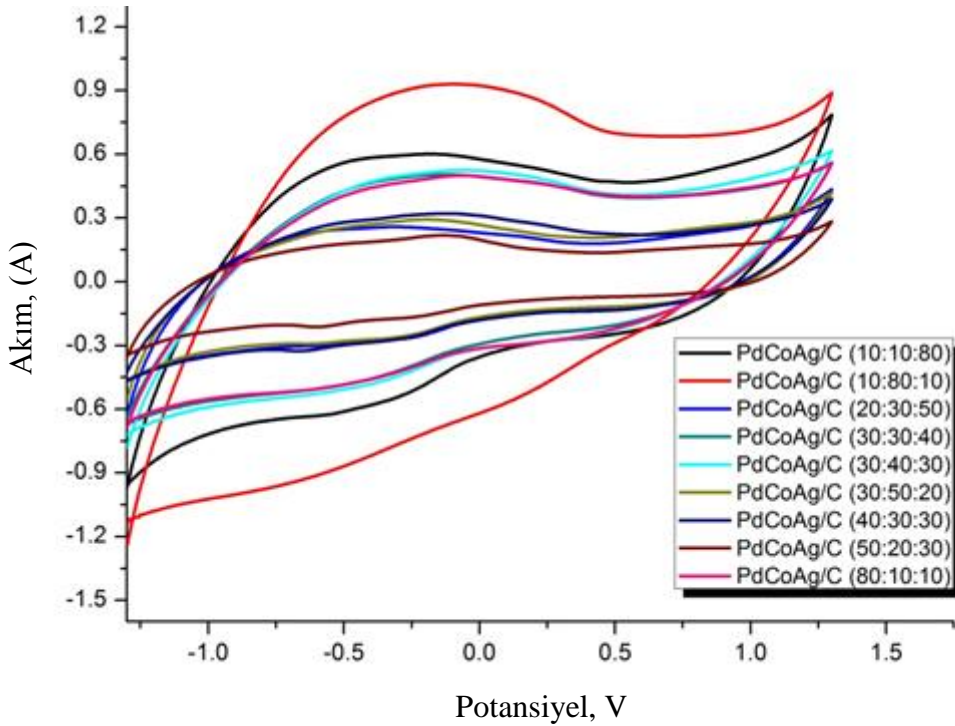
Şekil 4.3. Pd/C, PdCo/C, PdCoAg/C katalizörlerinin 0.1 M pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde 3 mM glukoz varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar.

Son yıllarda, trimetalik heterojen katalizörler monometalik ve bimetalik yapılara oranla daha fazla dikkat çekmiştir. Çünkü trimetalik heterojen katalizörler, bimetalik ve monometalik katalizörlere göre kimyasal kararlılık, biyouyumluluk, yüksek yüzey alanı ve hızlı elektron transferi gibi üstün özelliklere sahiptir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi sentezlenen katalizörün geometrik ve elektronik etkilerinin birleşiminden doğan sinerjistik etki sonucu, 3 mM glukoz varlığında döngüsel voltametriyle incelenen trimetalik (%10PdCoAg/C/NGCE) elektro katalizörü ile en yüksek pik akım değeri elde edilmiştir. İlerleyen deneylerde üçlü metalden oluşan (%10PdCoAg/C/NGCE) elektro katalizörü kullanılarak devam edilmiştir.

4.2.2. Trimetalik katalizörde farklı metalik oran etkisi

Glukozun elektrokatalitik reaksiyonu için farklı atomik oranlarda poliol yöntemiyle hazırlanan karbon destekli katalizörlerler incelendi. Karbon destekli hazırlanan mono metalik, bimetalik ve trimetalik katalizörlerden glukozu karşı en iyi katalitik aktiviteyi trimetalik katalizörün sağladığı Bölüm 4.2.1.'de incelendi. Daha sonra, katalizörde kullanılan metal iyonlarının oranları değiştirilerek katalitik aktivitenin üzerindeki etkisi araştırıldı.

PdCoAg/C katalizörü 10:10:80, 10:80:10, 20:30:50, 30:30:40, 30:40:30, 30:50:20, 40:30:30, 50:20:30, 80:10:10 farklı metal oranlarında hazırlanarak farklı metal oranlardaki katalizörler nasyon membranı kullanılarak camı kabon elektrot (GCE) ile modifiye edilmiştir (Şekil 4.4.).



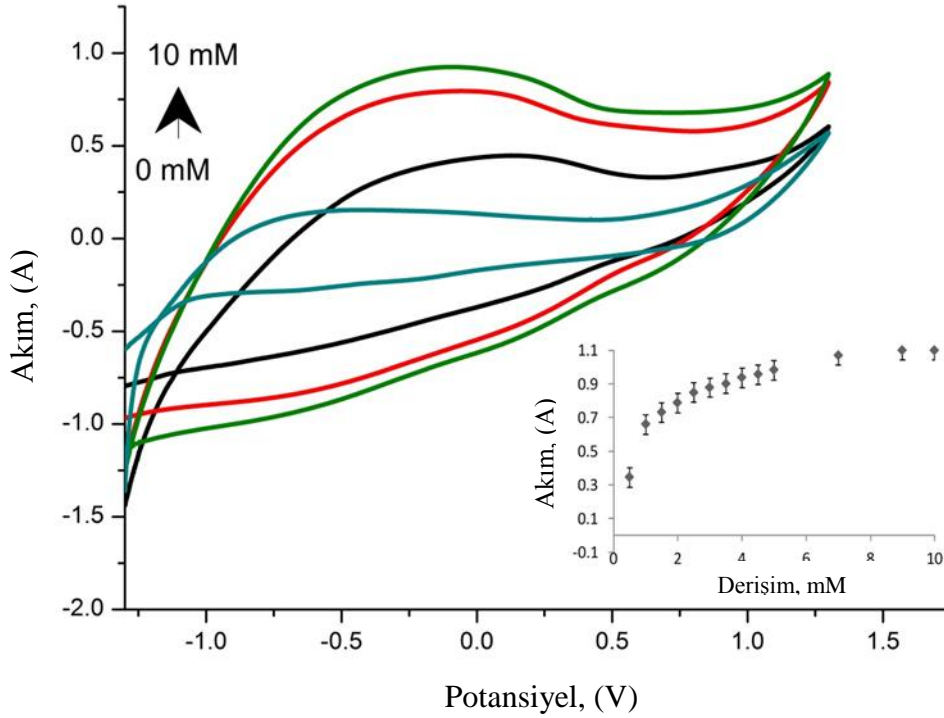
Şekil 4.4. Farklı metal oranlardaki katalizörlerin karşılaştırılması (0.1 M pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde 3 mM glukoz varlığında 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen voltamogramlar).

0.1 M fosfat tampon ortamında (pH 7) -1.3V ile +1.3V ve 50 mVs^{-1} tarama hızında döngüsel voltametriyle (CV) incelenen farklı metal oranlarındaki katalizörlerle modifiye elektrotların aktiviteleri 3 mM glukoz varlığında incelenmiştir. Şekil 4.4'te

görüldüğü gibi glukozu karşı $\text{Pd}_{10}\text{Co}_{80}\text{Ag}_{10}/\text{C}/\text{NGCE}$ metal oranındaki katalizör en iyi aktiviteyi sergilemiştir.

4.3. Glukoz Derişiminin Elektro Katalitik Reaksiyona Etkisi

Hazırlanan glukoz sensörünün daha iyi hassasiyet ve seçicilik sağlayabilmesi için, çözelti konsantrasyonu, uygun tarama hızı ve destek elektroliti gibi çalışma parametrelerinin optimizasyonu yapılmalıdır. Glukozun derişim etkisi, çözeltiye eklenen glukoz miktarının artırılması ile ortamdaki glukoz derişimi değiştirilerek dönüşümlü voltamogramlar alınarak incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak trimetalik $\text{Pd}_{10}\text{Co}_{80}\text{Ag}_{10}/\text{C}/\text{NGCE}$ katalizörünün değişen derişimlerdeki (0 - 10 mM) glukoz ölçümleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Glukozun oksidasyon pik akımının artan derişim ile orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5. $\text{Pd}_{10}\text{Co}_{80}\text{Ag}_{10}/\text{C}$ katalizörünün glukozun 0 - 10 mM derişim aralığındaki 0.1 M PBS içerisinde ve 50 mVs^{-1} de alınan dönüşümlü voltamogramlar.

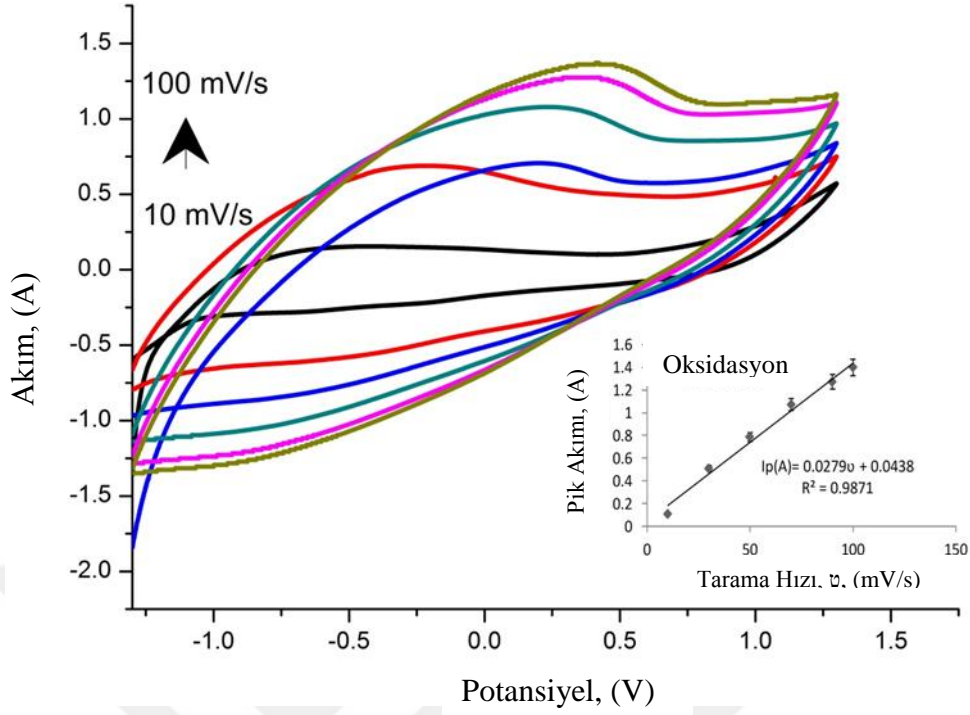
Şekil 4.5'te görüldüğü gibi glukozun yokluğunda, dönüşümlü voltamogram eğrilerinde herhangi bir indirgenme ve yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Bununla birlikte, glukozun varlığında ise, CV eğrisinde bir yükseltgenme piki elde edilmiştir. Elektrot ara yüzeyindeki glukozun oksidasyonuna bağlı olarak tersinmez oksidasyon piki -0.5 ile 0 V potansiyel civarında elde edilmiştir.

4.4. Tarama Hızının Glukoz Oksidasyonu Üzerindeki Etkisi ve Modifiye PdCoAg/C/NGCE Elektrodunun Dinamik Davranışının İncelenmesi

Tarama hızının katalizör üzerindeki etkisi ve elektrot reaksiyonunun dinamik davranışını aydınlatmak için, farklı tarama hızlarının CV'deki mevcut cevap üzerinde etkisi de incelenmiştir. Farklı tarama hızlarının sonuçları kullanılarak yüzeydeki reaksiyon tipleri belirlenebilmektedir. Tarama hızı – pik akımı değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonların özellikleri incelenebilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama pikleriyle reaksiyon mekanizması hakkında bilgi sahibi olmanın yanı sıra kinetik verilerde elde edilebilir. Tepe pik akımları, tarama hızının artmasıyla lineer olarak artar, bu da elektrotta meydana gelen reaksiyonların neredeyse tersine çevrilebileceğinin bir göstergesidir. Bu da aynı zamanda, çift katlı bölgedeki kütle transfer mekanizmasının da anlaşılması anlamına gelir. 0.1 M fosfat tampon ortamında (pH 7) -1.3 V ile +1.3 V potansiyelde 10 - 100 mVs⁻¹ arasındaki farklı tarama hızlarında alınan CV'lerdeki oksidasyon pik akımları tarama hızı karşı grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.6 da görüldüğü gibi glukozun pik potansiyelleri (E_{pa}), artan tarama oranlarıyla pozitif yönde kaymıştır. Pik akımlarının tarama hızıyla (10 ila 100 mV / s) olan doğrusal değişimi, sınır akımının tipik adsorpsiyon kontrollü bir işlem olduğunu ve karşılık gelen denklemin aşağıdaki gibi ifade edilebileceğini göstermiştir:

$$I_p \text{ (A)} = 0.0279v + 0.0438, (R^2 = 0.98)$$



Şekil 4.6. Tarama hızının PdCoAg/C/NGCE'deki glukoz oksidasyonu üzerindeki etkisi (10- 30-50-70-90-100 mVs^{-1}) (ek: anodik tepe akımlarının tarama hızına karşı çizimleri).

4.5. Analitik Karakterizasyon

Validasyon (geçerlilik), bir sistemin performansının belirlenen koşullara uygun olduğunu göstermek için yapılan işlemler bütünü olarak tanımlanır. NMKL (Nordic Committee on Food Analysis) rehberinde, gıda kontrol amaçlı kullanılan analiz metotlarından özellikle tayin sınırı, ölçüm sınırı, geri kazanım, doğrusal ölçüm aralığı, duyarlılık ve sağlamlık kriterlerinin geçerli kılınmasını önermiştir (NMKL, 2009). Validasyon belirleme çalışmalarında kullanılan kavramlar aşağıda tanımlanmıştır;

Aritmetik ortalama (\bar{x}); elde edilen değerlerin ölçüm sayısına oranıdır.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1,n} x_i}{n} \quad (4.1)$$

Standart Sapma (s , σ); ölçülen büyüklüğe ait toplam ölçüm sayısının (x_i) ortalama değerden uzaklıklarının ifadesi olarak tanımlanır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.2)$$

Bağıl (Rölatif) standart sapma (RSD); standart sapmanın ortalama değere oranı olarak ifade edilir.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (4.3)$$

Varyans (s^2 , σ^2) ve varyans katsayısı; Verilerin ortalama değer etrafındaki dağılımını kontrol eden terim standart sapmanın karesi ile ifade edilir. Varyans katsayısı ise; standart sapmanın bağıl olarak ifadesidir ve genellikle % CV olarak verilir. Standart sapmanın aritmetik ortalamaya bölümünün 100 ile çarpılması ile elde edilir (Kalra, 2005).

$$\%CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (4.4)$$

Geçerlilik parametrelerinin arasında bulunan tespit sınırı LOD (Limit Of Detection), sensör çalışmalarında öncelikli olarak incelenen validasyon parametreleri arasındadır. LOD değeri; bir analizde kör ve sıfır dışında tespit edilebilen en küçük miktar yada derişim olarak tanımlanır. Uygulanan analiz koşulları altında, kabul edilebilir tekrarlanabilirlik ve doğrulukla tayin edilebilen en düşük analit derişimi ise LOQ (Limit Of Quantification) teşhis limiti olarak ifade edilir. Tespit limitinin 3 katı ise tayin limitini verir.

Belirtme sınırının (LOD) farklı yaklaşımlarla saptanması mümkündür.

- Görsel değerlendirmeye dayalı
- Sinyal/ Görüntü oranına dayalı
- Standart sapma ve eğimden giderek hesaplamaya dayalı olarak saptanabilir.

Standart sapma ve eğimden giderek hesaplanmaya dayalı yaklaşım ile LOD değeri aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir (ICH, 1996);

$$LOD = \frac{3 \cdot s_{y/x}}{m} \quad (4.5)$$

$$LOQ = 3 \cdot \left(\frac{3 \cdot s_{y/x}}{m} \right) \quad (4.6)$$

Burada $s_{(y/x)}$ grafiğinin standart hatası, m kalibrasyon grafiğinin eğimidir. ISO/TS 13530 standartlarında, tayin limitinin tespit limitinin 3 katı olarak hesaplanabileceği belirtilmiştir. Burada kullanılan “k faktörü” yani 3, %33 maksimum kabul edilebilir bağıl belirsizlik karşılığı olarak katsayıdır. Bu işlem için optimum çalışma koşulları ile kalibrasyon grafiği çizilir ve $y=mx+b$ şeklinde bir denklem elde edilir. Kalibrasyon grafiği standart hatası, aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir (ISO, 2010);

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y})^2}{N-2}} \quad (4.7)$$

Geri kazanım çalışması için 3 farklı derişimde glukoz çözeltileri hazırlanarak 3 tekrarlı olarak çalışılmıştır. Analiz sonucu hesaplanan glukoz miktarları ile geri alma oranları aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır;

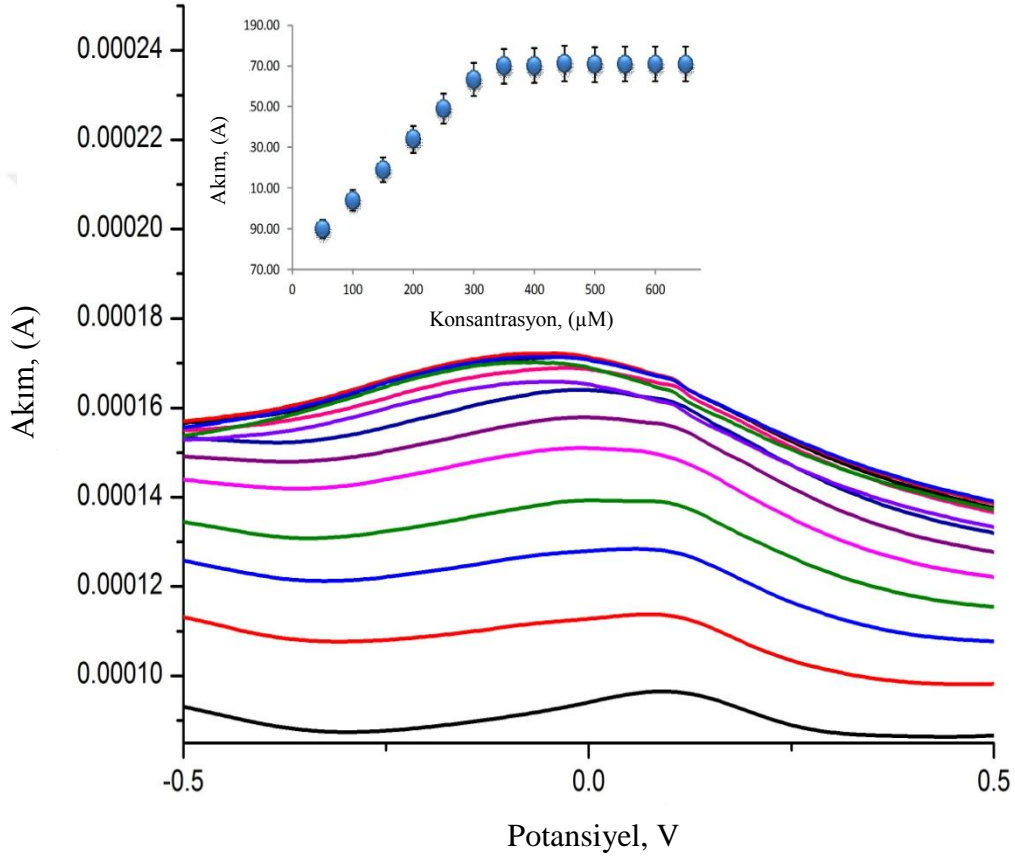
$$\%Geri\ Kazanım = \frac{a}{b} * 100 \quad (4.8)$$

Çalışmalar sonucunda elde edilen değer (a) ile gösterilirken, (b) ise çıkması gereken gerçek değeri temsil etmektedir (Yılmaz, 2012).

Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) gibi voltametrik teknikler ile tayin sınırlarının oldukça düşük düzeylere kadar inilebilmesi, analizi için herhangi bir ayırım işlemine ihtiyaç duyulmaması ve analizin kısa sürede yapılması gibi üstünlükleri sebebi ile kalibrasyon grafiğinin oluşturulabilmesi amacıyla hazırlanmış olan glukoz içeren çözeltilerin konsantrasyonlarına karşılık değişen pik akımlarının grafiğe aktarılması bu

teknik ile 0.005 s puls genişliği ve 0.05 V genlik değerinde gerçekleştirilmiştir (Wahdan ve ABD El-Ghany, 2005). En uygun çalışma aralığı olarak 50 - 300 μM konsantrasyon aralığı belirlenmiş olup ilgili grafik Şekil 4.7.' de gösterilmiştir. Kalibrasyon grafiği denklemi; $I_p = 0.29C_{\text{glukoz}} + 74.5$ ve 0.99 korelasyon katsayısı ile elde edilmiştir.

Yönteme ait tespit ve tayin sınırları sırasıyla 0.003 mM ve 0.01 mM, sensörün duyarlılığı ise $4156.34 \mu\text{AmM}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.



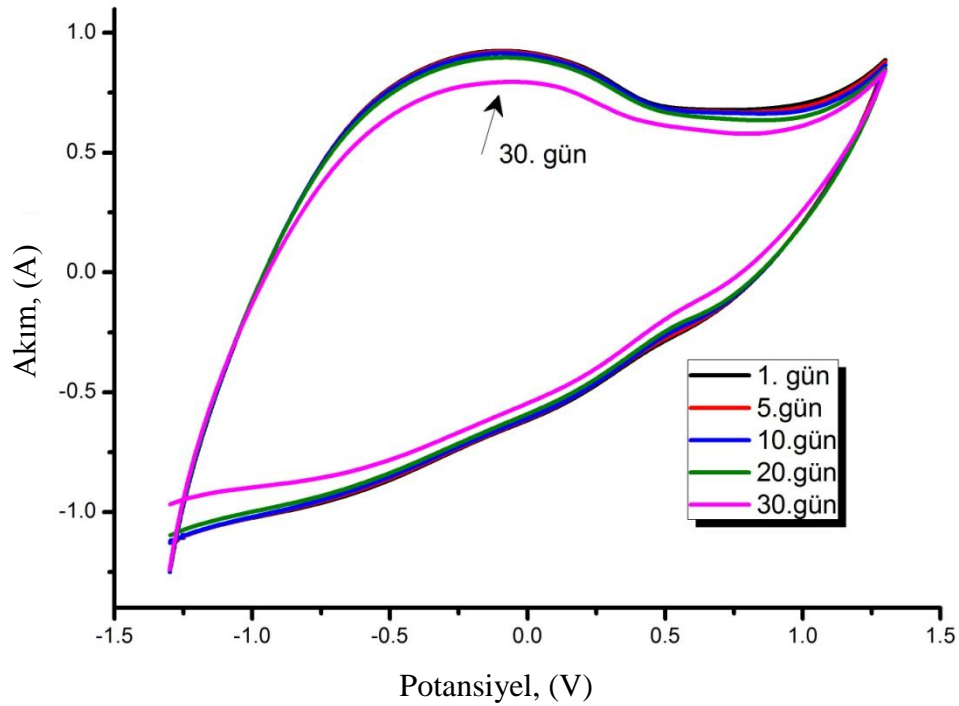
Şekil 4.7. (50 μM ile 650 μM) arasında değişen glukoz konsantrasyonlarda 0.1 M fosfat tamponu (pH 7) çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV) (-1 ve +1 V), (puls genişliği 0.005 s, genlik 0.5 V).

Bu sonuçlar ışığında geliştirilen sensörün yüksek hassasiyet, düşük tespit sınırı ve geniş çalışma aralığı sergilediği görülmüştür.

4.6. Sensör Kararlılığı

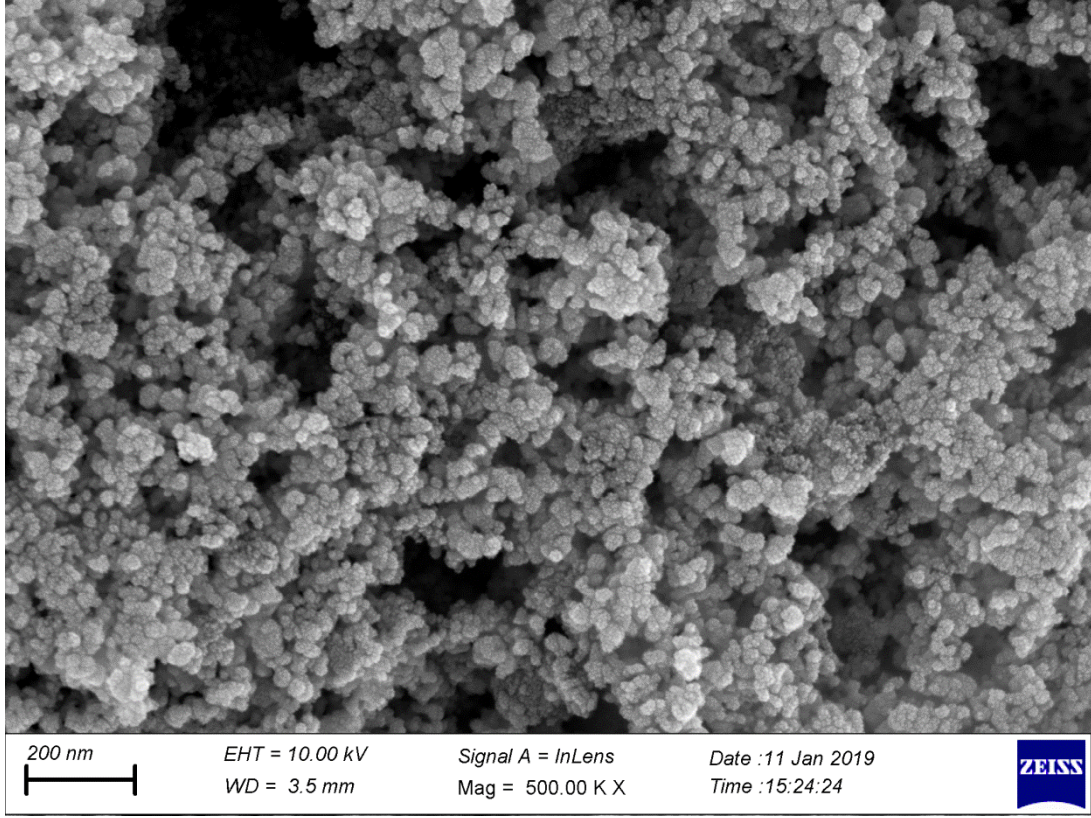
Sensörlerde aranan önemli özelliklerden biri de, hazırlanan elektrotun kararlı olmasıdır. Bu nedenle sensör ömrünün belirlenmesi önemlidir. Hazırlanan sensör ömrünün belirlenmesi için farklı zamanlarda elektrot bekletilmiştir. Fosfat tamponu (pH 7) içinde $+4^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilmiş olan PdCoAg/C/NGCE'nin uzun süreli depolama kararlılığı döngüsel voltametri (CV) ile 30 günlük bir süre boyunca rutin olarak araştırılmıştır. -1.3 ile 1.3 V ve 50 mVs^{-1} tarama hızında döngüsel voltametri ile 30 gün boyunca depolanan elektrotun glukoz karşı voltametrik cevapları Şekil 4.8'de verilmiştir.

İyi bir stabilite gösteren PdCoAg/C/NGCE'nin 1.gün, 5.gün, 10.gün, 20.gün ve alınan döngüsel voltamogramlardan 5 mM glukoz cevaplarının benzer olduğu görülmüştür. 30. günün sonunda 5 mM glukoz cevabında azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8. Sensörün bekleme süresiyle (1- 30 gün) glukoz cevabının değişimi.

PdCoAg/C katalizörünün yüzey morfolojisinin uzun bir bekletme süresi (11 ay) sonunda değişiminin takibi amacıyla SEM görüntüsü çekilmiş ve homojen dağılımın değişmediği gözlenmiştir. Morfolojik açıdan oldukça olumlu bir sonuç olarak rapor edilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Bekletilmiş PdCoAg/C katalizörüne ait SEM görüntüsü.

Çizelge 4.1' de görüldüğü gibi PdCoAg/C/NGCE 'nin literatürde bildirilen birçok glukoz sensöründen daha fazla hassasiyet gösterdiği açıktır. Bu nedenle, PdCoAg/C/NGCE, üç metalli yapı ile elektro katalitik özellikler arasında benzersiz bir sinerjiye sahip hassas ve seçici enzimsiz sensörlerin geliştirilmesi için umut verici olmuştur.

Çizelge 4.1. Geliştirilen PdCoAg/CNGCE'nin glukoz sensör cevabının daha önce yapılmış çalışmalarla karşılaştırılması

<i>Elektrot</i>	<i>Hassasiyet</i> ($\mu A mM^{-1} cm^{-2}$)	<i>Lineer</i> <i>derişim</i> <i>aralığı (mM)</i>	<i>LOD</i> (<i>mM</i>)	<i>Referans</i>
CuNPs/PANI/grafen/GCE	150	0.001-3.7	0.00027	(Zheng ve ark., 2016)
Au-Cu/rGo/SPE	2356	001-12	0.0001	(Dhara ve ark., 2015)
BaTiO ₃ NPs	23.79	0.0001-1	0.00749	(Selvarajen ve ark., 2016)
CO ₃ O ₄ NDs/GCE	27.33	0.5-5	0.0008	(Soomro ve ark., 2015)
Cu ₂ O/grafen/GCE	1330.05	0.01-3	0.00036	(Yazid ve ark., 2016)
HO-BİONO ₃ /GCE	820	0.005-2.1	0.00012	(Liu ve ark., 2016)
NiNPs-ATP-RGO/GCE	1414.4	0.001-0.71	0.00037	(Shen ve ark., 2016)
Ni-MoS ₂ /rGo	256.6	0.005-8.2	0.0027	(Geng ve ark., 2016)
Ti/TiO ₂ nanotube array/Ni	200	0.1-1.7	0.004	(Wang ve ark., 2010)
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ /CPE	285	0-0.2	0.007	(Liotta ve ark., 2015)
Ag-Pt/TiO ₂	3.99	-	0.0226	(Wang ve ark., 2017)
PtNFs-GO/GCE	1.26	0.002- 10.3	0.002	(Zhong ve ark., 2015)
<u>PdCoAg/GCE/C</u>	<u>4156.34</u>	<u>0.005 - 0.35</u>	<u>0.003</u>	<u>Bu çalışma</u>

4.7. İçeceklerde Glukoz Ölçümü

Son zamanlarda, şekerle tatlandırılmış içeceklerin tüketimi küresel olarak artmıştır. Bu nedenle, insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle dünya genelinde büyük bir endişe duyulmaktadır. Karbonatlı veya karbonatsız gazlı içecekler, enerji içecekleri ve aromalı sular gibi tüm şekerle tatlandırılmış içecek formlarının tüketimi, tüm yaş gruplarında artan kilo alımı, obezite, karaciğer yağlanması, diyabet ve kalp-damar hastalığı gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır.

PdCoAg/C/NGCE sensör sistemi kullanılarak, birkaç enerji içeceği, portakal suyu ve gazlı içecekler, glukoz içerikleri açısından analiz edilmiştir. Çizelge 4.2.'de geliştirilen sensörün ticari ürünler içindeki glukozu tayin sonuçları belirtilmiştir. İçeriklere ait kalibrasyon grafikleri 3 tekrarlı deney ile standart ekleme yöntemi

kullanılarak belirlenmiştir. Analizi yapılacak içecekler 1:1000 oranında seyreltilerek glukoz içeriklerine bakılmıştır.

Tablodaki veriler incelendiğinde bağıl hata oldukça düşük olarak elde edilmiş olup bu sensörün gerçek numunelerdeki glukoz miktarının belirlenmesinde tercih edilebilir olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.2. Bazı meyve sularında ve gazlı içeceklerde bulunan glukoz konsantrasyonları

<i>Numuneler</i>	^a <i>Glukoz Miktarı (g/100 mL)</i>	^b <i>Başlangıç Glukoz Miktarı (mM)</i>	^c <i>Hesaplanan glukoz miktarı (mM)</i>	<i>%RSD</i>	<i>%Geri Kazanım</i>
<i>Enerji İçeceği</i>					
Red Bull	11.3	0.62	0.61	1.14	98.38
<i>Meyve Suyu- Gıda Endüstrisi</i>					
Kayısı	6.83	0.37	0.34	5.34	91.89
Mandalina	9.5	0.527	0.534	0.93	101.32
Blueberry	9	0.5	0.483	2.44	96.6
Nar	10	0.55	0.53	2.61	96.36
Elma	11	0.6	0.58	2.39	96.66
Üzüm	7.6	0.42	0.4	3.44	95.23
Şeftali	12	0.66	0.65	1.07	98.48
<i>Gazlı İçecekler</i>					
Coca-Cola	10.6	0.58	0.58	0	100
Fanta	12.5	0.694	0.7	0.6	100.8

^a üretici tarafından etiketteki belirtilen şeker seviyesi, ^b seyreltilmiş numunedeki glukozun milimolar miktarı, ^c 1:1000 seyreltilmiş numunelerde standart ekleme tekniği ile hesaplanan glukoz miktarı

5. SONUÇ

Yaptığımız çalışmada, Pd/C, PdCo/C ve PdCoAg/C katalizörleri ile glukoz analizi için yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir.

Pd/C, PdCo/C ve PdCoAg/C nanopartikülleri, poliyol yöntemi ile K_2PdCl_4 , $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $AgNO_3$ tuzlarından sentezlemiştir. X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) analizi ile malzemenin içerdiği fazlar belirlenmiş ve yüzey merkezli kübik yapı elde edildiği gözlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerden %10 PdCo/C ve %10 PdCoAg/C katalizörleri için SEM analizleri yapılmış ve bu katalizörlere ait SEM görüntülerinde metallerin çoğunlukla homojen bir dağılım sergilediği elde edilmiştir. En önemlisi, %10 PdCoAg/C katalizörünün uzun bir bekleme süresi (11 ay) sonunda yüzey morfolojisini korumuş olmasıdır.

Partikül büyüklüğüne ilişkin analiz sonuçlarına göre aktif karbon destekli PdCo katalizörlerin partikül büyüklükleri 40-55 nm arasında değişirken; PdCoAg katalizörlerin partikül büyüklükleri 30- 50 nm arasında değişmektedir.

Çalışmanın sonraki aşamasında PdCoAg/C katalizörü farklı metal oranlarında hazırlanarak glukozu karşı en iyi elektrokatalitik aktivitenin $Pd_{10}Co_{80}Ag_{10}/C$ katalizörü ile elde edildiği gözlenmiştir. Bu sayede, yüzeyin elektronik yapısındaki değişimin elektrokatalitik aktiviteyi değiştirdiği ve XRD kırınım pikleri ile uyumlu sonuçlar elde edildiği açıktır.

Çalışma potansiyelinde elektroaktif olan analit dışındaki diğer türlerin de negatif ya da pozitif girişimleri söz konusu olabileceğinden, geliştirilen sensörlerin analizlerde sadece analitin verdiği cevapları algılaması istenir. Bu duruma genellikle gerçek numune analizlerinde rastlanır. Güvenilir sonuçlar alabilmek için bu türlerin girişimi engellenmelidir. Bu doğrultuda çalışma potansiyeli ne kadar düşürülebilirse girişimler o derece indirgenmiş hatta bertaraf edilmiş olur. Bu çalışmada glukoz sensörü için çalışma potansiyeli -0.35 V olarak belirlenmiştir.

Dönüşümlü voltametri ile glukozun 0.1 M pH 7 fosfat tamponu içerisinde 10 - 100 mVs^{-1} tarama hızlarında kinetik incelemeleri yapılmıştır. Glukozun tersinmez ve adsorpsiyon kontrollü olarak yükseltildiği bulunmuştur.

Geliştirilen sensöre ait en iyi çalışma şartları optimize edildikten sonra (metalik oran, tarama hızı vs.), bir sensörün sahip olması gereken en önemli analitik performans değerleri olan tayin sınırı, tespit sınırı, doğrusal derişim aralığı ve hassasiyet özellikleri incelenmiştir. Sensörün çalışma aralığı olarak 50 - 300 μM glukoz konsantrasyonu bulunmuş olup tespit ve tayin sınırları sırasıyla 0.003 mM ve 0.01 mM, sensörün duyarlılığı ise $4156.34 \mu\text{A}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

Son olarak geliştirilen sensör ile gerçek numune analizleri gerçekleştirilmiştir. Ticari örnek içindeki miktarlar ile geliştirilen sensör ile elde edilen sonuçlar birbiri ile uyum göstermiş olup devamında geri kazanım yüzde değerleri oldukça yüksek elde edilmiştir. Bu durum da tasarlanan sensörlerin çalışmamızın temel yapı taşı olan glisemik indeksi yüksek ticari içecekler içindeki toplam glukoz miktarını ölçebilmek amacıyla endüstriyel alanda kolaylıkla kullanılabilceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Afraz, A., Rafati, A. A., Hajian, A., 2013. Analytical sensing of hydrogen peroxide on Ag nanoparticles-multiwalled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode. ***Journal of Solid State Electrochemistry*, 17**: 2017-2025.
- Alegret, S., Dominguez, C., Munoz, J., 1997. Glucose biosensors based on a reagentless graphite-epoxy screen-printable biocomposite. ***Sensors and Actuators B*, 45**: 55-62.
- American Diabetes Association, 2008. Nutrition recommendations and interventions for diabetes. ***Diabetes Care*, 31**(1): 61-78.
- Ammon, H. P. T., Ege, W., Oppermann, M., Göpel, W., Eisele, S., 1995. Improvement in the Long-Term Stability of an Amperometric Glucose Sensor System by Introducing a Cellulose Membrane of Bacterial Origin. ***Analytical Chemistry*, 67**(2): 466-471.
- Anonim, 2004. ***Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri***. TÜBİTAK Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji Strateji Grubu.
- Bar, H., Bhui, D. K., Sahoo, G., Sarkar P., De, S. P., Misra, A., 2009(a). Green Synthesis of Silver nanoparticles using latex of jatropha curcas. ***Colloids and Surfaces A; Physicochem Eng. Aspects* 339**:134-139.
- Bergeson, L. L., 2004. The Regulatory Implications of Nanotechnology. www.interscience.wiley.com. Environmental Quality Management, Erişim tarihi: 25.12.2018.
- Bhagavan, N. V., 2002. ***Medical Biochemistry (Fourth Edition)***. Academic press, 0-86720-030-8, America, 1016.
- Birtane, Y. F., 2009. ***Sol-Jel Yöntemiyle Alüminal Silisyum Karbür Nano Kompozitlerinin Üretimi ve Özelliklerinin İncelemesi*** (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Buzea, C., Blandino, IIP, Robbie, K., 2007. Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and toxicity. ***Biointerphases*, 2**: 17 – 172.
- Brett, C. M. A., Brett, A. M. O., 1998. ***Electrochemistry principles, methods, and applications***. Oxford University Press, New York.
- Cengiz, T., 2010. ***Bazı Nano Boyutlu Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Bu Katalizör Sisteminde Transesterleşme Tepkimesinin İncelenmesi*** (Yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Chow, G., Kurihana, L. K., Schoen, P. E. U. S., 1996. ***Synthesis Of Nanostructured Composite Particles Using Poli Alkol Process***. Patent Appl. No:08/645397.
- Çelik, F., 2015. ***Altın Nanopartiküllere Dayalı Enzim Geçirmeyen Glukoz Sensör Geliştirilmesi*** (Yüksek lisans tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Çıracı, S., 2005. Nanoteknolojide Yeni Ufuklar. ***Bilim ve Teknik Dergisi***.
- Dağ, Ö., 2006. Kimyasal Yöntemlerle Nanomalzeme Sentezi ve Nanoteknoloji. ***Kimya ve Sanayi*, 39**: 20-22.
- Demazeau, G., 2008. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. ***Journal of Materials Science* 43** (7): 2104-2114.
- Dhara, K., Ramachandran, T., Nair, B. G., SaltheshBabu, T. G., 2015. Single Step Synthesis of Au-CuOn Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide for.

- High Performance Disposable Nanoenzymatic Glucose Sensör. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **743**: 1-9.
- Eggins, B., 1996. *Biosensors an Introduction*. 1st Ed., John Wiley&Sons Ltd. Chichester.
- Geng, D., Bo, X., Guo, L., 2016. Ni-Doped Molybdenum Disulfide Nanoparticles Anchored on Reduced Graphene Oxide as Novel Electroactive Glucose Sensör. *Sensörs and Actuators B: Chemical*, **244**:131-141.
- Gu, F. X., Karnık, R., Wang, A., Ngssenbaum, L. E., 2007. Targeted Nanoparticles for Cancer Therapy. *Nano Today*, **2**(3): 14-21.
- Güemes, M., Hussain, K., Rahman, S. A., 2016. What is a normal blood glucose?. *Arch Dis Child*; **101**(6):569–574.
- Goldstain, A., 1997. Hanbook of Nanophase Materials. *Malcer Dekker Inc*, New York.
- Guler, M., Turkoglu, V., Bulut, A., Zahmakiran, M., 2018. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using Pd@Ag bimetallic nanoparticles decorated functionalized reduced graphene oxide. *Electrochimica Acta*, **263**:118-126.
- Guozhong. C., 2004. Nanostructures and Nanomaterials. *World Scientific Publishing Company Inc.*, February 13, Singapore.
- Gürdal, O., 2000. *Algılayıcılar ve Dönüştürücüler*. Nobel Yayın Dağıtım, 9789750219917, Ankara. 696.
- Gürkaynak, T., Boz, İ., Gürkaynak, M., 2005. Poli Alkol Yöntemi ile Metal Nano Partiküllerin Hazırlanması. *II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*, 683-690.
- Hinatsu, T., Jeyadevan, B., Chinnasamy, C. N., Shinoda, K., Tohji, K., 2004. Size and Structure Control Of Magnetic Nano Particles By Using A Modified Poli Alkol Process. *J.Appl., Phys.*, **95**: 7477-7479.
- Hierold, C., Helbling, T., 2007. Nano Electromechanical Sensörs Based On Carbon Nanotubes Sensors And Actuators. *A. Physical*, **136**: 51-61.
- Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., 1991. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, **63**:1247-1250.
- International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, 1996. *Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology*. ICH-Q2B, Geneva.
- International Organization for Standardization (ISO), 2010. *Guidence For The Use Of Repeatability, Reproducibility and Truness Estimates In Measurement Uncertainty Estimatio*. No.21748.
- Jiang, D., Liu, Q., Wang, K., Qian, J., Dong, X. Y., Yang, Z. T., Du, X. J., Qiu, B. J., 2014. Enhanced non-enzymatic glucose sensing based on copper nanoparticles decorated nitrogen-doped graphene. *Biosensors & Bioelectronics.*, **54**: 273-278.
- Kalra, K., 2005. *Method Development and Validation of Analytical Procedures*. Dev Bhoomi Institute of Pharmacy and Research, Dehradun, Uttarakhand, India.
- Kaufman, F., Schroeder, A. H., Engler, E. M., Kramer, S .R., Chambers, J. Q., 1980. Lon and Electron-Transport İn Stable, Electroactive Tetrathiafulvalene Polymer Coated Electrodes. *J. Am.Chem Soc.*, **102**: 483-488.
- Kap, K. C., Huang, W., 1981. Electronical Transport in Solids. *Pergaman prees*, **59**: 2333-2348.
- Kazici, H. C., Salman, F., Caglar, A., Kivrak, H., Aktas, N., 2018. Synthesis, characterization, and voltammetric hydrogen peroxide sensing on novel

- monometallic (Ag, Co/MWCNT) and bimetallic (AgCo/MWCNT) alloy nanoparticles. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **26**: 145-151.
- Khan, İ., Saeed, K., Khan, İ., 2017. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, (Available online 18 May, In Press).
- Khoury, D., Brown, P., Smith, G., Berengut, S., Panahi, S., Kubant, R., Anderson, G. H., 2014. Increasing the protein to carbohydrate ratio in yogurts consumed as a snack reduces post-consumption glycemia independent of insulin. *Clinical Nutrition* **33**: 29-38.
- Kivrak, H. D., Alal, O., Atbas, D., 2015. Efficient and rapid microwave-assisted route to synthesize Pt-MnOx hydrogen peroxide sensor. *Electrochimica Acta*, **176**: 497-503.
- Köse, D., 2013. *Manyetik Nanopartikül Destekli Katalizör Sentezi* (Yüksek lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lev, O., Sampath, S., 2010. Sol-Gel Electrochemistry Silica and Silicates. *Electroanalytical Chemistry*, Vol **23**, **23**: 211-304.
- Li, H., Guo, C., Xu, C., 2014. A Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Based on Bimetallic Cu-Ag Superstructures. *Biyosensörs and Bioelectronics*, **63**: 339-346.
- Li, L. H., Zhang, W. D., Ye, J. S., 2008. Electrocatalytic Oxidation of Glucose at Carbon Nanotubes Supported PtRu Nanoparticles and Its Detection. *Electroanalysis*, **20**:2212-2216.
- Liu, G., Li, X., Yang, K., Jia, F., Cheng, Z., Zhang, L., Yin, J., Guo, L., Qian, H., 2006. Researction Nanoenzymatic Electrochemical Sensör Using HO-BİONO₃ Nanocompozites For Glucose Detection. *Sensörs and Actuators B:Chemical*, **242**: 484-491.
- Liu, X., Wang, D., Li, Y., 2012. Synthesis and Catalytic Properties of Bimetallic Nanomaterials with various architectures. *Nano Today* **7** (5): 448-466.
- Liotta, L. F., Puleo, F., La Parola, V., Leonardi, S. G., Donato, N., Aloisio, D., Neri, G., 2015. La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃-delta and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃-delta Perovskite Materials for H₂O₂ and Glucose Electrochemical Sensors. *Electroanalysis*, **27**(3), 684-692. doi: 10.1002/elan.201400589.
- Liveri, V. T., 2006. *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems*. Springer Science+ Business media, inc., New York.
- Mert, M. E., 2005. *Nikek Kaplı Gümüş, Bakır ve Çinko Elektrotlarda Bazik ortamda Hidrojen Eldesi* (Yüksek lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Miller, J. C., Serrato, R., Reprasos Cardenas, J. M., Kundahl, G., 2004. *The Handbook of Nanotechnology*. John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Monk, P., 2001. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. Wiley, Chichester.
- Nakiboğlu, N., 2016. Elektrokimyasal Yöntemlerde Validasyon ve Belirsizlik. **4. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisans Üstü Yaz Okulu ve Çalıştayı**, 24-27 Mayıs, Manisa.
- Nordic Committee on Food Analysis (NMKL), 2009. *Validation Of Chemical Analytical Methods. No.4*.
- Okada, T., Abe, T., Kaneko, M., 2009. *Molecular Catalysts For Energy Conversion Springer Series in Materials Science Volume III*. pp 5,9,165, eds., Okada, T., Kaneko, M., Springer-Verlag, Berlin.

- Oyama, M., Chen, X. M., Chen, X., 2014. Recent Nanoarchitectures in Metal Nanoparticle-Graphene Nanocomposite Modified Electrodes for Electroanalysis. *Analytical Sciences*, **30**: 529-538.
- Rao, C. N. R., Müller, A., Cheetham, A. K., 2005. *The Chemistry of Nanomaterials Volume 1*. WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. Kga, Weinheim.
- Ryu, J., Kim, K., Kim, H. S., Hahn, H. T., Lashmore, D., 2010. Intense pulsed light induced platinum-gold alloy formation on carbon nanotubes for non-enzymatic glucose detection. *Biosensors & Bioelectronics*, **26**: 602-607.
- Sahin, O., Kivrak, H. D., Kivrak, A., Kazici, H. C., Alal, O., 2017. Atbas D. Facile and Rapid Synthesis of Microwave Assisted Pd Nanoparticles as Non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, **12**:762-769.
- Salek-Maghsoudi, A., Vakhshiteh, F., Torabi, R., Hassani, S., Ganjali, M. R., Norouzi, P., Hosseini, M., Abdollahi, M., 2018. Recent advances in biosensor technology in assessment of early diabetes biomarkers. *Biosensors & Bioelectronics*, **99**:122-135.
- Selvarajen, S., Alluri, N. R., Chandrasekhar, A., Kim, S., 2016. BaTiO₃ Nanoparticles as Biomaterial Film for Self-Powered Glucose Sensor Application. *Sensors and Actuators B:Chemical*, **234**:394-403.
- Shen, Z., Gao, W., Li, P., Wang, X., Zheng, Q., Wu, H., Ma, Y., Guan, W., Wu, S., Ding, K., 2016. Highly Sensitive Noneenzymatic Glucose Sensor Based on Nickel Nanoparticle-attapulgitite-Reduced Graphene Oxide-Modified Glassy Carbon Electrode. *Talanta*, **159**: 194-199.
- Si, P., Huang, Y. J., Wang, T. H., Ma, J. M., 2013. Nanomaterials for electrochemical non-enzymatic glucose biosensors. *Rsc Advances*, **3**: 3487-3502.
- Singh, B., Dempsey, E., Laffir, F., 2014. Carbon nanochips and nanotubes decorated PtAuPd-based nanocomposites for glucose sensing: Role of support material and efficient Pt utilisation. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **205**: 401-410.
- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., 1998. *Principles of Instrumental Analysis 5th Ed.* Harcourt Brace, London.
- Soomro, R. A., Nafady, A., Iupoto, Z. H., Sirajuddin, Sherazi, S. T. H., Willander, M., Abro, M. I., 2015. Development of Sensitive Non-Enzymatic Glucose Sensor Using Complex Nanostructures of Cobalt Oxide. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **34**:373-381.
- Sun, J., Jing, Y., Tillard, M., Belin, C., 2005. Mechanism of Preparing Ultrafine Copper Powder by Polyol Process. *Mater Lett*, **59**: 3933-3936.
- Supothia, S., 2003. Gas Sensing Properties of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films Prepared by liquid flow Deposition. *Sensors and Actuators B.*, **93**: 526-630.
- Suryanarayana, C., Koch, C. C., 1999. *Non-Equilibrium Processing of Materials*. January 20, Elsevier Scienc, New York, USA.
- Stetter, J. R., Penrose, W. R., Yao, S., 2003. Sensors chemical sensors, electrochemical sensors. *Journal of The Electrochemical Society*, **150** (2): 11-16.
- Telefoncu, A., 1999. *Biyosensörler*. (Telefoncu A., Ed.)(Yüksek lisans tezi). 81-142, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Thevenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., Wilson, G. S., 1999. Electrochemical Biyosensör: Recommended Definitions and Classification. *Pure Appl, Chem.*, **71**(12): 2333-2348.

- Tian, L. H., Liu, L., Li, Y. Y., Feng, X., Wei, Q., Cao, W., 2016. A novel label-free electrochemical immunosensor for the detection of hepatitis B surface antigen. *Analytical Methods*, **8**:7380-7386.
- Toth, K., Durst, R. A., Wilason, G. S., 1999. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry* **71**: 2333-2348.
- Tütünoğlu, Ç., 2007. *Nanoteknolojik prosesler ile nikel tozu üretimi* (Yüksek lisans tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Wahdan, T., ABD El-Ghany, N., 2005. Determination of domperidone in tablet dosage form by anodic differential pulse voltammetry. *Farmaco*, **60**: 830-833.
- Wang, J., 1994. Selectivity Coefficients for Amperometric sensör. *Talanta*, **41**:857-863.
- Wang, J., 2000. *Analytical Electrochemistry*. Wiley, New York.
- Wang, C. X., Yin, L. W., Zhang, L. Y., Gao, R., 2010. Ti/TiO₂ Nanotube Array/Ni Composite Electrodes for Nonenzymatic Amperometric Glucose Sensing. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(10):4408-4413.
- Wang, X., Xia, X., Zhang, X., Meng, W., Yuan, C., Guo, M., 2017. Nanoenzymatic Glucose Sensör Based on Ag&Pt Hollow Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanotubes. *Materials Science and Engineering C*, **80**: 174-179.
- Xu, J., Zhao, W., Luo, X. L., Chen, H. Y., 2005. A sensitive Biosensör for Lactate Based on Layer-by-layer Assembling MnO₂ Nanoparticles and Lactate Oxidase on ion-sensitive Field-effect Transstors. *Chem. Commun*, 792-794.
- Yang, J. W., Liang, X. Y., Cui, L., Liu, H. Y., Xie, J. B., Liu, W. X., 2016. A novel non-enzymatic glucose sensor based on Pt₃Ru₁ alloy nanoparticles with high density of surface defects. *Biosensors & Bioelectronics*, **80**:171-174.
- Yaşar, G., 2010. *Nano Boyutta Zeolit Destekli Metal Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Karbon Monoksitin Metanlaşması Reaksiyonunda aktivitelerinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yazid, S. A. M., İsa, İ. M., Hashim, N., 2016. Novel Alkaline-Reduced Cuprous oxide/Graphene Nanocomposites for non-enzimatic Amperometric glucose Sensör Application. *Materials Science and Engineering C*, **68**:465-473.
- Yılmaz, A., 2012. *Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu*. Türklab Rehber 01. Kalibrasyon ve Deney Laboratuvarları Derneği.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2011. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale* **3** (9):3462-3481.
- Zheng, W., Hu, L., Lee, L. Y. S., Wang, K., 2016. Copper Nanoparticles, Polyamine/Graphene Composite as a Highlly Sensitivite Electrochemical Glucose Sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **781**: 155-160.
- Zhong, G. X., Zhang, W. X., Sun, Y. M., Wei, Y. Q., Lei, Y., Peng, H. P., Lin, X. H., 2015. A nonenzymatic amperometric glucose sensor based on three dimensional nanostructure gold electrode. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **212**:72-77.



ÖZ GEÇMİŞ

Adı Soyadı: Fırat SALMAN

Doğum Yeri: Doğubayazıt/ AĞRI

Meden Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

EĞİTİM BİLGİLERİ

2007-2011 Dr.Reşat Erden Lisesi Doğubayazıt/AĞRI

2012-2016 Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, (Lisans), VAN

2016-2019 Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens. Kimya Mühendisliği A.B.D.
(Tezli Yüksek Lisans), VAN

SCI, SSCI, AHCI İNDEKSLERİNE GİREN DERGİLERDE YAYINLANAN MAKALELER

- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Kıvrak, H., 2019. An electrochemical sensor investigation of carbon supported PdCoAg multi-metal catalysts on sugar-containing beverages. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, (Accepted)
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Çağlar, A. , Kıvrak, H. D., Aktaş, N., 2018. Synthesis, characterization, and voltammetric hydrogen peroxide sensing on novel monometallic (Ag, Co/MWCNT) and bimetallic (AgCo/MWCNT) alloy nanoparticles. *Fullerenes Nanotubes And Carbon Nanostructures*, vol.26, pp.145-151.
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Kıvrak, H. D., 2017. Synthesis of Pd-Ni/C Bimetallic Materials And Their Application in Non-enzymatic Hydrogen Peroxide Detection. *Materials Science-Poland*, vol.35, pp.1-9.

HAKEMLİ KONGRE / SEMPOZYUMLARIN BİLDİRİ KİTAPLARINDA YER ALAN YAYINLAR

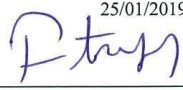

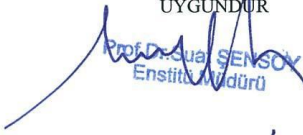
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., 2018. The effect of sensor properties of multi-metal electrocatalysts on food. *International Congress On Engineering And Life Science*. 26-29 April 2018, Kastamonu, TÜRKİYE.

- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Yayla, M., 2018. Nanoengineered Surfaces For Potential Glucose Sensor Applications. *7th International Conference on Advanced Technologi*. Apr 28-May-01 2018, Antalya, TÜRKİYE.
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Kıvrak, H. D., 2018. NGCE Au PdNps/C For Hydrogen Peroxide Sensor Applications. *7th International Conference on Advanced Technologies*. Apr 28-May-01 2018, Antalya, TÜRKİYE.
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Yayla, M., Kıvrak, H. D., 2017. Sensitive non-enzymatic glucose sensor based on bimetallic metals. *International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE)*. 10-12 Mayıs 2017, ELAZIĞ, TÜRKİYE. pp.1-1.
- Kazıcı, H. Ç., Kıvrak, H. D., Salman, F., 2017. NiPd/C Metal Nanokatalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. *International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences (ICANAS 2017)*. 18-21 Nisan 2017, ANTALYA, TÜRKİYE. pp.1-1.
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Çağlar, A., Kıvrak, H. D., Aktaş, N., 2017. Synthesis Of Sodium Borohydride Based Ag-Co/MWCNT Nanocomposites For Applications In Catalysis. *Iu International Conference On Engineering And Natural Sciences (ICENS)*. 3-7 Mayıs 2017, Macaristan. pp.1-1.
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Çağlar, A., Kıvrak, H. D., Aktaş, N., 2017. Facile fabrication of Pd monometallic and Pd-Co bimetallic nanoparticles for highly sensitive non-enzymatic hydrogen peroxide sensing. *Iu International Conference On Engineering And Natural Sciences (Icens)*. 3-7 Mayıs 2017, Macaristan. pp.1-1.
- Kazıcı, H. Ç., Kıvrak, H. D., Salman, F., 2017. Highly active non-enzymatic hydrogen peroxide and glucose detection. *International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE)*. 10-12 Mayıs 2017, ELAZIĞ, TÜRKİYE. pp.1-1.
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Yayla, M., 2017. Determination of Kinetic Parameters of Enzymatic Biosensors, Prepared for Glucose Determination. *International Advanced Researches & Engineering Congress-2017*. 16-18 Kasım 2017, OSMANIYE, TÜRKİYE. pp.1-1.
- Yayla, M., Salman, F., Kazıcı, H. Ç., Kıvrak, H. D., 2016. M-Pd@C core/shell nanomateryallerin hidrojen peroksit sensör geliştirilmesinde kullanımı. *12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK2016)*. 23-26 Ağustos 2016, İZMİR, TÜRKİYE. ss.21-21.
- Salman, F., Kazıcı, H. Ç., Kıvrak, H. D., 2016. Pd ve Pd-Ni metal katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve uygulaması. *12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK2016)*. 23-26 Ağustos 2016, İZMİR, TÜRKİYE. ss.11-11.

- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Kıvrak, H. D., 2016. Synthesis and electrochemical study of M-Pd@C core/shell nanomaterials for non-enzymatic hydrogen peroxide sensor. **2 nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2016)**. 17-19 Mayıs 2016, ÇANAKKALE, TÜRKİYE. pp.21-21.
- Kazıcı, H. Ç., Salman, F., Kıvrak, H. D., 2016. Çekirdek /Kabuk Nanokatalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. **4. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Çalıştayı**. 24-27 Mayıs 2016, MANİSA, TÜRKİYE. ss.22-22.
- Nişo, G., Salman, F., Kazıcı, H. Ç., Kıvrak, H. D., 2016. Çekirdek /Kabuk Nanokatalizörlerin Sentezi ve Uygulaması. **12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK2016)**. 23-26 Ağustos 2016, İZMİR, TÜRKİYE. ss.11-11.
- Kazıcı H. Ç., Salman, F., Alal, O., Kıvrak, H. D., 2015. Carbonsupported Pd-Ninanoparticlesfor non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor. **Nano TR**. 22-25 Haziran 2015, ANKARA, TÜRKİYE. ss.1-1.

PROJELER

- Multimetalli Nanokatalizörlerin Sentezi Karakterizasyonu ve Glukoz Sensör Etkisinin Elektrokimyasal İncelenmesi, FYL-**2018**-6896, BAP (Araştırmacı).
- İnsan Papilloma Virüs Teşhisi İçin Nanotel-Polimer Fırça Hibrit Sistemlerin Hazırlanması, Tübitak-**2018** (Araştırmacı).
- Pd-M (M = Ni) çekirdek / kabuk Nano Katalizör Karakterizasyonu, Poliol Yöntemi ile Sentezi ve Elektrokimyasal Sensör Uygulamaları, Tubitak, 2209A, **2014-2015** (Yürütücü).

T.C VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU	
Tarih: 25/01/2019	
Tez Başlığı / Konusu:	
MULTİMETALLİ NANOKATALİZÖRLERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE GLUKOZ SENSÖR ETKİSİNİN ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ	
<p>Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 49 sayfalık kısmına ilişkin, 25/01/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 (beş) dir.</p> <p>Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Kabul ve onay sayfası hariç, - Teşekkür hariç, - İçindekiler hariç, - Simge ve kısaltmalar hariç, - Gereç ve yöntemler hariç, - Kaynakça hariç, - Alıntılar hariç, - Tezden çıkan yayınlar hariç, - 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words) <p>Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede 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.</p> <p>Gereğini bilgilerinize arz ederim.</p>	
25/01/2019 	
<p>Adı Soyadı: Fırat SALMAN Öğrenci No: 169101047 Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Program: Tezli Statüsü: Y. Lisans <input checked="" type="checkbox"/> Doktora <input type="checkbox"/></p>	
<p>DANIŞMAN ONAYI UYGUNDUR</p> <p>Dr. Öğr. Üyesi Hilal SELİK KAZICI </p>	<p>ENSTİTÜ ONAYI UYGUNDUR</p> <p>Prof. Dr. Hüseyin SENSÖR Enstitü Müdürü </p>