

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

## ENZİMSİZ HİDROJEN PEROKSİT SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Orhan ALAL  
DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK  
İKİNCİ DANIŞMAN: Doç.Dr. Özlem ŞAHİN

VAN-2019



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

## ENZİMSİZ HİDROJEN PEROKSİT SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Orhan ALAL

VAN-2019



KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK danışmanlığında, Orhan ALAL tarafından sunulan "ENZİMSİZ HİDROJEN PEROKSİT SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 22.10.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Hidrojen Peroksit tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Tekin ŞAHAN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İmza:

Üye: Dr. Öğretim Üyesi Orhan BAYTAR

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25.10.2019 tarih ve 2019/6-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza:   
Enstitü Müdürü



## 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 atıf yapıldığını bildiririm.

  
(İmza)  
Orhan ALAL





## ÖZET

### ENZİMSİZ HİDROJEN PEROKSİT SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ALAL, Orhan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İkinci Danışman: Doç. Dr. Özlem ŞAHİN

Aralık 2018, 47 sayfa

Bu tez kapsamında  $H_2O_2$  tayininde kullanılmak üzere hazırlanan katalizörler,  $NaBH_4$  indirgeme yöntemiyle sentezlenen dendrimerlerim indirgenmesi ve tendrimer taslaklarının  $NaBH_4$  ile indirgeme metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Sensörün aktivitesine ve duyarlılığa etkisi incelenmiştir. Daha sonra CNT destekli farklı atomic oranlara sahip  $Pd_xAu_y$  bimetalik katalizörler  $NaBH_4$  indirgeme metoduyla yeni bir dendrimer taslağı sentezlenerek  $H_2O_2$  indirgeme reaksiyonu için aktiviteleri incelenmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin yapısal karakterizasyonu XRD ve TEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri ile yapılmıştır. CNT destekli  $Pd_xAu_y$  bimetalik nanokatalizörlerin  $H_2O_2$  için elektrokimyasal duyarlılıkları 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisinde incelenmiştir.  $Pd_xAu_y$  bimetalik nanokatalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri yüksek olduğundan elektrokimyasal uygulamalarda yüksek uygulama potansiyeli bulunmaktadır. En yüksek katalitik aktiviteye sahip  $10\%Pd_{0.7}Au_{0.3}/CNT_{dendrimer}$  için duyarlılığın  $314.25 \mu A cm^{-2} mM^{-1}$  ve tayin limitinin ise  $0.2 \mu M$  olduğu bulunmuştur.  $10\% Pd/CNT_{NaBH_4}$  ve  $10\% Pd/CNT_{dendrimer}$  monometalik katalizör için ise duyarlılık  $220.32 \mu A cm^{-2}$  ve tayin limiti ise  $0.5 \mu M^{-1}$  bulunmuştur. Ayrıca girişim etkileri incelendiğinde  $10\% Pd_{0.7}Au_{0.3}/CNT_{dendrimer}$  katalizörün  $H_2O_2$  tayininde herhangi bir girişime neden olmadığı gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biyosensörler, Hidrojen peroksit sensörleri, Nano-katalizör, Sensörler.



## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF ENZYMELESS HYDROGEN PEROXIDE SENSORS

ALAL, Orhan

M. Sc., Thesis, Chemical Engineering Department  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK  
2<sup>nd</sup> Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem ŞAHİN  
December 2018, 47 pages

In the scope of this thesis, the catalysts prepared for the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination, dendrimers synthesized by NaBH<sub>4</sub> reduction method were all prepared by reduction and dendrimer templated NaBH<sub>4</sub> reduction method and the effect of sensor activity and sensitivity were analyzed. Then, Carbon Nanotube (CNT) supported Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub> bimetallic catalysts with different stoichiometric ratios were synthesized as a new dendrimer template by NaBH<sub>4</sub> reduction method and their activities were investigated for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction reaction.

The structural characterization of prepared catalysts was carried out by XRD and SEM analyzes. In addition, electrochemical characterization of these catalysts was carried out by cyclic voltammetry and chronoamperometry methods. Electrochemical sensitivities of CNT supported Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub> bimetallic nanocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were examined in 0.1 M pH 7.4 phosphate buffer solution. Since Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub> bimetallic nanocatalysts have high electrocatalytic activity, they own a large potential of application in electrochemical processes. The sensitivity for the 10% Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> with the highest catalytic activity was found to be 314.25 µA cm<sup>-2</sup> mM<sup>-1</sup> and the detection limit was 0.2 µM. For Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> and 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> monometallic catalyst, the sensitivity was found to be 220.32 µA cm<sup>-2</sup> and the detection limit was 0.5 µM<sup>-1</sup>. In addition, when interference effects were examined 10% Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> catalyst did not cause any interference in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination.

**Keywords:** Biosensors, Hydrogen peroxide sensors, Nano-catalyst, Sensors.



## ÖNSÖZ

Pozitif enerjisi ve içtenliği ile gerek lisans gerekse yüksek lisans eğitimim boyunca birlikte birçok çalışmada yer aldığım, ihtiyacım olan her türlü bilimsel imkânı sunan, her türlü desteğini ve zamanını esirgmeden bana yardımcı olan değerli hocam Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her türlü desteğini esirgmeden bana yardımcı olan Konya Teknik Üniversitesi Öğretim üyelerinden değerli hocam Doç. Dr. Özlem ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan NANO tech-SEM araştırma grubumuzdaki bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim. Hayatım boyunca aldığım her kararda yanımda olan, bana inanan ve beni destekleyen sevgili babam Kasım ALAL'a ve annem Cevahir ALAL'a teşekkür ederim. Her türlü desteğiyle varlığını yanımda hissettiğim eşim Sevim BARANSEL ALAL'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

2019

Orhan ALAL



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iv
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	3
2.1. Sensörler .....	3
2.2. Elektrokimyasal Sensörler .....	4
2.2.1. Potansiyometrik sensörler .....	4
2.2.2. Amperometrik sensörler .....	5
2.2.3. Voltametrik sensörler .....	6
2.2.4. Alan etkili sensörler .....	6
2.3. Sensörlerin Temel Bileşenleri .....	6
2.3.1. Tanıyıcı tabaka .....	6
2.3.2. Çevirici .....	7
2.3.3. Elektronik bölüm .....	7
2.4. Biyosensörler .....	8
2.5. Biyosensörlerin Uygulama Alanları .....	9
2.6. Sensörlerin Performansını Etkileyen Faktörler .....	10
2.6.1. Çalışma aralığı .....	10
2.6.2. Duyarlık .....	10
2.6.3. Tekrarlanabilirlik .....	11
2.6.4. Cevap zamanı .....	11
2.6.5. Kararlılık .....	11
2.6.6. Seçicilik .....	12
2.6.7. Sensör ömrü .....	12

2.7. Hidrojen Peroksit .....	12
2.7.1. Hidrojen peroksitin tarihsel gelişimi .....	12
2.7.2. Hidrojen peroksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
2.7.3. Hidrojen peroksitin yararları ve zararları .....	14
2.7.4. Hidrojen peroksitin reaksiyonları .....	15
2.7.4.1. Hidrojen peroksitin bozunması.....	15
2.7.4.2. Hidrojen peroksitin redoks reaksiyonları .....	15
2.7.5. Atmosferik olaylarda hidrojen peroksit.....	17
2.7.6. Biyokimyasal süreçte hidrojen peroksit.....	18
2.7.7. Hidrojen peroksitin kullanım alanları.....	20
2.8. Hidrojenperoksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Sensörleri.....	21
2.8.1. Enzimli H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tayini .....	22
2.8.2. Enzimsiz H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tayini.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Kimyasallar .....	23
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	23
3.3. Kullanılan Çözeltiler.....	24
3.4. Katalizör Hazırlama.....	25
3.4.1. CNT Destekli Pd monometalik katalizörün NaBH <sub>4</sub> indirgeme metodu ile sentezi .....	25
3.4.2. CNT destekli Pd monometalik ve PdAu bimetalik katalizörlerin dendrimer şablon NaBH <sub>4</sub> indirgeme yöntemi ile sentezi .....	26
3.5. Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması .....	27
3.6. Elektrokimyasal Ölçümler .....	28
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	29
4.1. Katalizör Karakterizasyonu .....	29
4.2. Elektrokimyasal Çalışmalar.....	31
4.2.1. Pd/CNT sensörü.....	32
4.2.2. PdxAuy/CNT sensörü.....	33
5. SONUÇ.....	39
KAYNAKLAR.....	41
ÖZ GEÇMİŞ.....	47



## ÇİZELGELER LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Çeşitli çevirici kombinasyonları.....	8
Çizelge 2.2. Enzimsiz hidrojen peroksit sensöründe kullanılan çeşitli algılayıcı materyaller .....	22
Çizelge 3.1. Hazırlanacak katalizörler ve hazırlama koşulları .....	27
Çizelge 4.1. Literatürde verilen farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sensörlerinin karşılaştırılması.....	36





## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Şekil Sayfa

- Şekil 2.1. Biyosensör bileşenleri a. analitin biyotanıma elementi ile etkileşimi, b. sinyal üretimi, c. sinyalin sergilenmesi ya da okunması. .... 9
- Şekil 1.2. a. Hidrojen peroksitin yapısal formülü, b. Hidrojen peroksitin 3-boyutlu molekül modeli, c. %30'luk hidrojen peroksit çözeltisinin görüntüsü. .... 13
- Şekil 2.3. Kan damlatılan hidrojen peroksit çözeltisinin görüntüsü. .... 15
- Şekil 2.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan CHI 660 E cihazı. .... 23
- Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücre ve diğer bileşenleri. .... 24
- Şekil 3.3. Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>@CNT ile modifiye edilen GCE. .... 27
- Şekil 4.1. a. 10%Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> b. 10%PdAu/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörlerinin şematik gösterimi. .... 29
- Şekil 4.2. a. 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub>, b. 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> katalizörlerinin XRD görüntülerinin şematik gösterimi. .... 30
- Şekil 4.3. %10 Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörlerinin XRD görüntülerinin şematik gösterimi. .... 30
- Şekil 4.4. %10 Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörlerinin 5nm boyutta TEM görüntülerinin şematik gösterimi. .... 31
- Şekil 4.5. Monometalik 10% Pd/CNTNaBH<sub>4</sub> (a,c) ve 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> (b,d) sensörleriyle 3 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında (c, d) ve yokluğunda (a, b) pH 7.4 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. .... 32
- Şekil 4.6. Farklı atomik oranlara sahip Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörlerin 0.1 M fosfat tampon ve 3 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. .... 34
- Şekil 4.7. Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisine farklı derişimlerde (0-20 mM) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi ile 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. .... 34
- Şekil 4.8. Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> ve Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörü için – 0.40 V da ardarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklemesi ile elde edilen kronoamperogramlar. .... 35
- Şekil 4.9. Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> ve Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörü için kalibrasyon grafikleri. .... 36

Şekil 4.10. Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensöre 0.1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ascorbik asid (AA), dopamine (DA), ürik asid (UA), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi ile elde edilen kronoamperogramlar. .... 37



## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

### Açıklama

$\mu\text{l}$	Mikrolitre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece Sıcaklığı
mL	Mililitre
mM	Milimolar
Pd	Palladyum
Au	Altın
CA	Kronoamperometri
CV	Dönüşümlü voltametri
ÇE	Çalışma Elektrodu
KE	Karşıt Elektrot
RE	Referans Elektrot

### Kısaltmalar

### Açıklama

MWCNT	Çok katmanlı karbon nano tüp
FET	Alan etkili transistörler
GOX	Glikozoksidaz
PET	Polietilentetraftalat
PANI	Polianilin
NaBH <sub>4</sub>	Sodyum bor hidrür



## 1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin olağanüstü gelişmesi ile birlikte artan ihtiyaçların karşılanabilmesi için sensör bilimine olan ilgi sürekli artmaktadır. Özellikle nano boyutta sensörlerin geliştirilip üretilmesi hem ihtiyaçların karşılanması hem de ülkenin dışa bağımlılığının azaltılması konusunda çok önemlidir.

Sensörler, fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, tıp gibi bilim dalları aracılığıyla, maddelerin seçicilik özellikleri ve elektronik tekniklerin birleştirilmesiyle geliştirilen aygıtlardır. Sensörler bütün bir yapı içerisinde belirli bir bileşen, bileşenlerin tespiti ve miktarlarının belirlenebilmesi için kullanılırlar. Sensörler, algılayıcı madde (analit) ve çeviriciden (transducer) oluşan bir sistemdir. Ölçümü yapılacak nicelikler seçimli bir şekilde analit (algılayıcı madde) ile fiziksel veya kimyasal olarak etkileşime girerler. Genellikle ince bir film tabakası şeklinde olan analitin fiziksel, kimyasal veya yapısal parametrelerinde bu etkileşim sonucu bir değişim meydana gelir. Analitte meydana gelen bu değişim çevirici aracılığıyla genellikle elektriksel sinyale dönüştürülür.

Bu tez çalışması kapsamında  $H_2O_2$  tayininde kullanılmak üzere yeni sensörler geliştirilmiştir. Geliştirilen sensör modifiye elektrotlarında paladyum temelli ikili katalizörler kullanıldı. Katalizörlerin hazırlanması  $NaBH_4$  indirgeme yöntemiyle yapıldı destek olarak karbon nanotüp (CNT) kullanıldı. Sensörlerin aktivitesine çeşitli deneysel parametrelerin etkileri araştırılarak uygun değer çalışma koşulları belirlendi. Sensörlerin hazırlanmasında kullanılan katalizörlerin metal oranı katalizörlerin hazırlanmasında söz konusu olan parametrelerdir. Ayrıca geliştirilen sensörlerin performans kriterleri (doğrusal çalışma aralığı, tayin limiti, duyarlılık ve tekrarlanabilirlik,) belirlenerek literatürdeki verilerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.





## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Son 20 yıldır biyokimyasal ve medikal uygulamalarda kullanılan enzim biyosensörleri ile yapılan çalışmalarda ciddi gelişmeler gözlenmiştir. Biyosensörler; elektronik ve biyokatalizör cihaz kombinasyonu ile enzimatik hareket sonucu oluşan elektron transferini elektrokimyasal cevaba çevirerek hedef analitle ilgili kantitatif bilgi sağlayan cihazlardır. Bu hedef analitlerden biri olan hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) genellikle klinik, gıda, farmasötik ve çevre alanlarında kullanılan önemli bir bileşiktir (Tang ve ark., 2010; Wang ve ark., 2009; Karyakin ve ark., 2000; Yamamoto ve ark., 2000). Bu sebeple  $H_2O_2$ 'nin hassas tayini önemlidir ve kromatografi (Hu ve ark., 2012), spektrometri (Tanner ve ark., 1998), kemiluminasans (Zappacosta ve ark., 2001) ve elektrokimya (Wang ve ark., 2014; Xu ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2012; Lin ve ark., 2010) olmak üzere çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemler arasında yer alan elektrokimyasal tekniklerle  $H_2O_2$  tayininin yapılabildiği biyosensörler; seçicilik, duyarlılık ve tekrarlanabilirlik gibi özellikleriyle beraber geniş ölçüm aralıkları, kullanım ömürlerinin uzun olması, basit, hızlı ve ucuz tayin, kolay işletim, özelliklere sahip olmaları nedeniyle de klasik yöntemlere göre üstünlük sağlamaktadır. Lakin elektrot yüzeyindeki enzimler denatüre olabildiklerinden aktivitelerini kolayca kaybedebilmektedirler. Bu sebeple düşük enzim aktivitesi tekrarlanabilirliğin ve kararlılığın düşük olmasına yol açmaktadır.

Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için grafen (Liu ve ark., 2014; Kuila ve ark., 2011; Akyılmaz ve ark., 2007), karbon (Ensafi ve ark., 2014; You ve ark., 2012; Jacobs ve ark., 2010) ve metal nanoparçacıklar (Wang ve ark., 2014; Chen ve ark., 2013; Liao ve ark., 2013; Chang ve ark., 2011; Lu ve ark., 2011) gibi çeşitli nanoparçacıklar enzimsiz sensörlerin tasarımında kullanılabilirlerdir.

### 2.1. Sensörler

İdeal bir sensörde aranılan karakteristik özellikler; sensörün hassasiyeti, seçiciliği yani sadece algılanmak istenen maddeye duyarlı olup diğer maddelerden etkilenmemesi, dinamik cevap yani algılanmak istenen maddenin derişimindeki

değişikliğe hızlı cevap vermesi, çok düşük derişimdeki maddelerin algılanması, sensörün uzun süre kullanılabilmesi, tekrar kullanılabilirliğinin fazla olması, düşük maliyetli ve küçük boyutlarda olması gibi özellikleri sayılabilir (Gürdal, 2000).

Gıda endüstrisi, biyoteknoloji, klinik, ilaç endüstrisi ve çevre koruma gibi pek çok araştırma alanındaki kullanımı nedeniyle, hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) tespiti için ekonomik, basit ve güvenilir yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır (Bartlett ve ark., 1998; Wang ve ark., 1993; Sellers, 1980).

## **2.2. Elektrokimyasal Sensörler**

Elektrokimyasal sensörler yaygın olarak potansiyometrik, amperometrik, voltametrik ve alan etkili sensörlerdir.

### **2.2.1. Potansiyometrik sensörler**

Bir karşılaştırma elektrodu ve uygun bir çalışma elektrodu ile oluşturulan bir elektrokimyasal hücrede ölçülen gerilim değerleri yardımı ile hücre çözeltisindeki türlerin nicel analizine potansiyometri denir. Çalışma elektrodu, çözeltideki türlerden bazılarına seçimlilik gösteren ve iç kısımda bir başka karşılaştırma elektrodu ile nicel analizi yapılacak türün belli derişimdeki çözeltisi bulunan ve bir membran ile analizi yapılacak çözeltiden ayrılmış bir elektrottur.

Analizi yapılacak çözeltiye daldırılan bu elektrot ile aynı çözeltiyle temasta olan bir karşılaştırma elektrodu arasında oluşan gerilim değeri ile analizi yapılan türün derişimi arasında logaritmik ilişki vardır. İçte ve dışta bulunan çözeltelerde analizi yapılacak türün derişimi açısından bir fark varsa membranın iç yüzeyi ve dış yüzeyi arasında bir gerilim farkı oluşur. Bu gerilim farkının değeri analizi yapılan türe ve derişimine bağlı olduğu gibi, membranın cinsine ve çözeltideki diğer bileşenlerin cins ve miktarlarına bağlıdır.

Potansiyometrik sensörlerde kullanılan temel sensörler pH ya da tek değerlikli iyonlara duyarlı cam elektrotlar, anyon ya da katyonlara duyarlı iyon seçimli elektrotlar ve karbondioksit ya da amonyağa duyarlı gaz elektrotlardır. Potansiyometrik sensörlerin

duyarlı, dayanıklı, kararlı olması ve hızlı cevap üretmesi istenir (Suleiman ve Guilbault, 1991).

Potansiyometrik ölçümler net akım akışı olmayan faradik olmayan bir elektrot sürecinden oluşur ve elektrot üzerinde önemli miktarda gerilim oluşumu ile sonuçlanan bir elektrot yüzeyinde yük yoğunluğu birikimi prensibi üzerine çalışır. Potansiyometrik biyosensörler, uygun biyoreseptörler ve uyumlu transdüserler kullanarak, bir iyonun iyonofora bağlanmasından kaynaklanan elektriksel gerilimdeki değişiklikleri takip eder. Potansiyometrik tespit, biyolojik algılama elementi içeren bir elektrokimyasal hücre içerisinde genellikle ya bir ürünün aktivitesi ya da elektrokimyasal reaksiyondaki bir tepkenin aktivitesinin gerilimini ölçer. Ölçülen gerilim Nernst denklemi ile verilir:

$$E = E_0 + \left[ \frac{RT}{nF} \right] \ln a \quad (2.1)$$

Burada;

$E = V$  birimi ile ölçülen gerilim

$E_0 = a = 1 \text{ mol l}^{-1}$  için standart gerilim

$R =$  gaz sabiti

$T = K$  biriminde sıcaklık

$F =$  Faraday sabiti

$n =$  elektron transfer sayısı

$a =$  ilgili iyonun nispi aktivitesi

### 2.2.2. Amperometrik sensörler

Amperometrik sensörler akım şiddetinin ölçümünü temel alan sensörlerdir. Akım şiddeti, çalışma elektrotunda yükseltgenen veya indirgenen elektroaktif türlerin derişiminin bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Referans elektrot olarak görev yapan ikinci bir elektrot vasıtasıyla akım şiddetinden analiz edilecek türlerin derişimlerinin belirlenmesinde yararlanır. Bu sistem ile dolaylı ölçüm alınması bir dezavantaj olsa da yüksek hassasiyet göstermeleri büyük bir avantajdır.

Amperometrik bir transdüser, herhangi bir enzim, antikor, DNA probu, tam hücreler ve dokular da dâhil biyoalgılama materyali ile birlikte kullanılabilir. Örneğin, bir redoks hidrojel esaslı amperometrik bienzim biyosensörler balık tazeliğinin izlenmesi amacıyla yapılmışlardır (Niculescu, 2000).

### **2.2.3. Voltametrik sensörler**

Mikrobiyolojik reaksiyonlar, genellikle iletkenlik ve kapasitansta artma, empedansta azalmaya sebep olmaktadır. Buna dayanarak rezistans, kapasitans, iletkenlik ya da empedanstaki değişimin ölçümünü esas alan sensörler bu grupta yer almaktadır.

### **2.2.4. Alan etkili sensörler**

Alan etkili transistörler (FET) gerilim kontrollü yarı iletken devre elemanıdır. FET ile elektriksel iletim; yüzey voltajı, yükü ve performansından etkilenir. Bu özellikleri dolayısıyla ölçüm ortamından sürekli alınan sinyalin takibine izin veren FET, elektrokimyasal tabanlı sensörlerin oluşumunda kullanılır. Metal oksit yarı iletken alan etki transistörlerini (MOSFET) ya da iyon duyar alan etki transistörlerini (ISFET) esas alan enzim sensörleri, enzim ile alan etki transistörlerinin birleştirilmesini ifade edecek şekilde enzim alan etki transistörleri (ENFET) olarak adlandırılırlar (Thevenot, 2001).

## **2.3. Sensörlerin Temel Bileşenleri**

Sensörler, tanıyıcı (algılayıcı) tabaka, çevirici ve elektronik bölüm olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır.

### **2.3.1. Tanıyıcı tabaka**

Tayin edilecek analit ile seçici ve tersinir olarak reaksiyona giren ve analit derişimi ile orantılı sinyaller üreten ajanlar tanıyıcı tabakayı oluşturmaktadır. Tanıyıcı

ajan kendi spesifik olduğu ajanı tanıyıp onunla etkileşime girmektedir. Bu etkileşim sonucunda çevirici sistemin algılayabileceği sinyali üretmektedir. Sensörün yapılandırılmasında en önemli nokta, tanıma işleminin hassaslığı ve hedef kimyasala spesifik olmasıdır.

### **2.3.2. Çevirici**

Çeviriciler, analit ile ajan etkileşmesi sonucu oluşan biyokimyasal sinyali fiziksel sinyale dönüştürmektedir. Bir sensörde en önemli bileşen tanıyıcı tabakadır. Diğer taraftan oluşan sinyal seviyesi veya sinyal gürültü oranı bir önem taşıyorsa, bu durumda kritik bileşen elektronik ya da fiziksel çevirici olmaktadır ( Xu ve ark., 2005; Hulanicki ve ark., 1999). Ajan ve çeviricinin birçok kombinasyonu mümkün olmasına karşın minimum süre ve minimum maliyette maksimum fiziksel sinyal oluşturabilecek kombinasyonu seçmek amaçlanmaktadır.

### **2.3.3. Elektronik bölüm**

Çevirici tarafından oluşturulan sinyallerin görüntülenmesi veya depolanması amacıyla kullanılan bölümdür. Oluşan fiziksel sinyal herhangi bir işlem yapılmaksızın uygun bir ekranda görüntülenebildiği gibi sinyaller veri aktarım kartları ile bilgisayar ortamına aktarılarak istenilen çevrimler, hesaplamalar ve görüntülemeler yapılabilmektedir ( Toth ve ark., 1999). Çeviriciler (transduserler), reseptörlerin biyolojik reaksiyonunu ölçülebilir fiziksel bir sinyale dönüştürürler (Boyacı ve Mutlu, 1998). Çeşitli çevirici kombinasyonları Çizelge 1.1’de verilmiştir (Lewenstam ve ark., 1991).

Çizelge 2.1. Çeşitli çevirici kombinasyonları

Çevirici (transduser) Sistemi	Ölçüm Modu	Tipik Uygulamaları
İyon Seçici Elektrot	Potansiyometrik	Biyolojik ortamdaki iyonlar, Enzim elektrot
Gaz Algılayıcı Elektrot	Potansiyometrik	Gazlar, enzimler, Organeller Hücre ya da doku elektrotları
Alan Etkili Transistörler	Potansiyometrik	İyonlar, Gazlar, Analitler
İşinsal Elektronik ve Fiber-Optik Aygıtlar	Optiksel	pH, Enzimler
Isıldirençler	Kalorimetrik	Enzim, Organel, Gazlar, Antibiyotikler, Vitaminler

#### 2.4. Biyosensörler

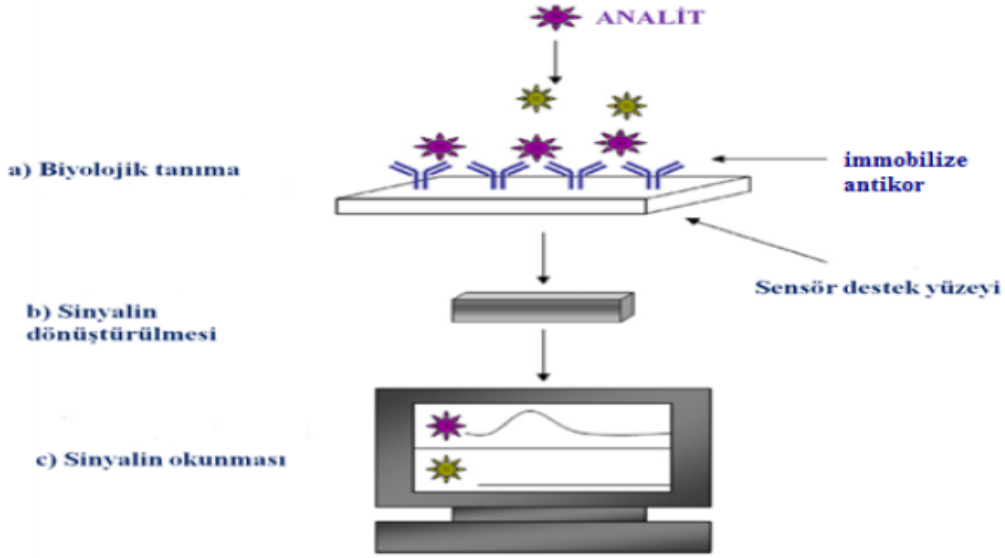
Canlılar teknolojilerin hayal bile edemeyeceği duyarlık performansı gösterirler. Örneğin bazı köpeklerin koku almaları insanlardan 100.000 kat daha duyarlıdır. Yılan balıkları tonlarca su içerisine ilave edilen birkaç damla yabancı maddeyi derhal algırlar. Kelebekler eşlerinin yaydığı birkaç molekülü bile hissederler. Algler ise zehirli maddelere karşı çok duyarlıdırlar ( Meral ve ark., 2006).

Biyosensörlerin tarihi 50’li yılların ortalarında Clark’ın Cincinnati Hastanesi’nde (Ohio, ABD) ameliyat sırasında kanın O<sub>2</sub> miktarını bir elektrot ile izlemesiyle başlar. 1962 yılında Clark ve Lyons Glukoz oksidaz (GOx) enzimini O<sub>2</sub> elektrodu ile kombine ederek kanın glukoz düzeyini ölçmeyi başardılar. Böylece yeni bir analitik sistem oluştu. Bu sistem bir yandan biyolojik sistemin yüksek spesifikliğini (enzim) diğer taraftan ise fiziksel sistemin (elektrot) tayin duyarlılığını birleştirmiş ve geniş spektrumlu bir uygulama olanağı bulmuştur.

Klinik elektrokimya ile sadece anyon ve katyonları belirleyen sensörler hazırlanabilirken sisteme biyomateryalin de katılması ile diğer birçok organik ve

biyolojik maddenin tayini mümkündür. Böylece hazırlanan analiz sistemlerine biyosensörler adı verilir (Aykut ve Temiz, 2006).

Biyosensörler; analitlerin tanınmasını sağlayacak olan biyolojik tanı materyalini içeren ve bir fizikokimyasal çevirici yardımıyla analit ile biyolojik tanı materyali arasındaki etkileşim sonunda oluşan ürünü ölçülebilir sinyale dönüştürebilen analitik cihazlardır (Paddle, 1996).



Şekil 2.1. Biyosensör bileşenleri a. analitin biyotanıma elementi ile etkileşimi, b. sinyal üretimi, c. sinyalin sergilenmesi ya da okunması.

Biyosensör bileşenleri. Analitin biyotanıma elementi ile etkileşimi; bu durum immobilize antibadının aynı soydan gelen antijene spesifikliğı sayesinde kolaylaşmaktadır. Diğer biyotanıma elementleri arasında enzimler, lektinler, reseptörler ve mikrobiyal hücreler bulunmaktadır. Sinyal üretimi; meydana gelen etkileşimin ölçülebilir bir sinyale çevrilmesi. sinyalin sergilenmesi ya da okunması; ilgilenilen analit ile etkileşim sonucunda üretilen spesifik sinyalin gözlemlenmesi (Şekil 1.1).

## 2.5. Biyosensörlerin Uygulama Alanları

Temel olarak bir biyoalgılama materyali ve bir transdüser içerir ve biyolojik ve kimyasal etken maddelerin tespitinde kullanılır. Enzimler, antikorlar, nükleik asit

incelemeleri, hücreler, dokular ve organeller de dâhil olmak üzere biyolojik materyalleri, elektrokimyasal, optik, piezoelektrik, termal ve manyetik cihazlar gibi hedef analitler ve transdüserleri seçerek tanıyabilir ve nicel olarak izleyebilir. Biyosensörler, moleküler biyoloji, mikroakışkanlar ve nanomateryaller gibi yeni teknolojilerle bir araya gelerek, tarımsal üretim, gıda işleme ve çevresel izleme faaliyetlerinde, bitkilerde, hayvanlarda, gıdalarda, toprakta, hava ve suda, pestisitler, antibiyotikler, patojenler, toksinler, proteinler, nutrilitler, kötü kokular, mikroplar ve daha fazlasını hızlı, spesifik, hassas, düşük maliyetli, çalışma alanında, on-line ve/veya gerçek-zamanlı kullanılabilirler (Anonim, [http://www.cdc.gov/hicpac/pdf/guidelines/Disinfection\\_Nov\\_2008.pdf](http://www.cdc.gov/hicpac/pdf/guidelines/Disinfection_Nov_2008.pdf)).

Günümüzde biyosensörler; gıda endüstrisi, tıp, çevresel analizler, tarım vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bir biyosensör biyolojik tanı materyali, çevirici ve dedektör olmak üzere üç temel kısımdan oluşur.

## **2.6. Sensörlerin Performansını Etkileyen Faktörler**

Sensör cevabının karakterize edilmesi herhangi bir analitik yöntemde olduğu gibi önemlidir. Kullanılan yöntemin amacına bağlı olarak gereken performans kriterleri değerlendirilmelidir (Kao ve Huang, 1981).

### **2.6.1. Çalışma aralığı**

Bir sensörün doğrusal çalışma aralığı hedef analitin derişimine karşı cevap değişiminin grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Çalışma aralığı belirli bir analit derişimine kadar doğrusaldır, bu çalışma aralığı tayin edilebilen en düşük tayin sınırından (düşük derişim), kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği (doğrusallık sınırı) derişimine kadar olan aralığı kapsar.

### **2.6.2. Duyarlık**

Duyarlık sensörün kalibrasyon eğrisindeki doğrusal çalışma aralığını kapsar ve sensörün büyüklüğü, ölçüm ortamına eklenen kimyasal türün kütle aktarım hızı gibi faktörler duyarlığa etki edebilir. Sensörlerin kullanılan substratlar dışında potansiyel



girişim yapan maddelerden etkilenmemesi istenir bunun için bu maddeler ortamdaki uzaklaştırılır.

### **2.6.3. Tekrarlanabilirlik**

Herhangi bir analitik yöntemde olduğu gibi sensörlerle yapılan ölçümlerde de tekrarlanabilirlik önemlidir. Tekrarlanabilirlik belirli bir zaman dilimi içinde gerçekleştirilen bir seri deney verisinin kendi aralarındaki uyum derecesini göstermektedir (Thevenot ve ark., 1999). Tekrarlanabilirlik, aynı zamanda rastgele veya belirsiz hataların bir ölçüsüdür (Skoog ve ark., 1998). Sensör sistemlerinde yapılan tayinlerde beklenen tekrarlanabilirlik %5-10'dur (Eggins,1996).

### **2.6.4. Cevap zamanı**

Amperometrik uygulamalarda analiz edilecek bir madde örneğini çalışma ortamına eklenmeden önce elektrot yüzeyinde oluşan akımın sabit kalması istenir. Akım sabit kaldıktan sonra analiz edilecek madde ortama eklenerek akımdaki değişim kaydedilir. İkinci bir eklemenden önce akım değerinin yine sabit kalması beklenir. İşte ilk eklemenden sonra akımın tekrar sabit kalmasına kadar geçen zamana 'cevap zamanı' denir (Kılınç, 1996). Bir biyosensör elektrodunun cevap zamanı elde edilen akım-zaman eğrilerinden anlaşılabilir. Örneğin elde edilen eğride basamakların şekli yayvan ve genişse cevap zamanı uzun (yavaş), tersi söz konusu ise cevap zamanı kısa (hızlı)'dır (Hall,1990).

### **2.6.5. Kararlılık**

Sensör ile yapılan bir dizi ölçüm sonucunda molekülün aktivitesindeki değişim sonucu çıkış sinyalindeki değişimin toplam ölçüm sayısı ile ya da gün sayısı ile ifade edilmesiyle sensörün kararlılık ömrü belirlenmektedir. Bir sensörün gün içinde ardı sıra yapılan ölçümlerde başlangıç aktivitesini ne kadar koruduğunun ölçüsü kullanım kararlılığını, belirli gün aralıklarında ölçümü ile de depolama kararlılığı bulunur. Elektrot kararlılığının yüksek olması ideal sensörler için gereklidir. Aktif bileşenin

kararlı olması ise çok sayıda analize imkan vereceği için sensörün ekonomik olmasına zemin hazırlar. Kararlılık, kullanılan biyolojik materyalin fiziksel dayanıklılığına, elektrodun geometrisine, sensör hazırlama yöntemine ve dönüştürücüye bağlıdır. Ayrıca; pH, sıcaklık, tampon çözelti bileşimi, O<sub>2</sub> derişimi gibi çalışma ortamı şartları da kararlılığı etkileyen faktörlerdir (Thevenot ve ark., 1999).

### **2.6.6. Seçicilik**

Biyosensörlerde seçicilik biyosensörlerin aynı numunede bulunan birden fazla maddenin arasından belirli bir bileşeni tanıma ve ayırt etme özelliğidir (Çete ve ark., 2006). Seçicilik diğer analiz sistemleriyle karşılaştırıldığında biyosensörlerin varlık nedenlerinin en ön sıralarında gelmektedir (Çete ve ark., 2006). Bir biyosensörün seçimliliği üzerinde başlıca, sensörle girişimler, biyokatalizörle girişimler ve pH etkili olmaktadır. Sensörde meydana gelebilecek girişimleri önlemenin en iyi yolu aynı numunedeki diğer maddelere yanıt vermeyen sadece ilgili reaksiyonu izleyebilecek bir sensör kullanmaktır (Çete ve ark., 2006).

### **2.6.7. Sensör ömrü**

Biyosensörün kullanım ömrünü kısıtlayan en önemli faktör biyolojik çeviricinin aktivitesindeki azalmadır (Hall,1990). Biyolojik çevirici olarak enzim kullanıldığı durumlarda enzim aktivitesindeki azalma kullanım ömrünü kısıtlayan en önemli faktördür. Enzimin yaşam süresi, biyosensörün kullanım ömrü yanı sıra kalibrasyon sıklığı, kararlılık ve tekrarlanabilirlik gibi parametreleride etkilemektedir (Kılınç, 1996).

## **2.7. Hidrojen Peroksit**

### **2.7.1. Hidrojen peroksitin tarihsel gelişimi**

1818 yılında ilk kez Fransız bilim insanı Louis Jacques Thénard tarafından keşfedilen ve saflaştırılan hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), baryum peroksitin nitrik asit ile

tepkimesi sonucu elde edilmiştir. Hidroklorik asit ve ardından sülfat asidi kullanılarak baryum sülfat yan ürününün çökmesi ile elde edilmiş yöntemi geliştirilmiştir. Thénard yöntemi 19. yüzyılın sonlarına ve 20. yüzyılın ortalarına kadar kullanılmıştır (Jones, 1999). 1892 yılında İtalyan fiziksel kimyacı Giacomo Carrara hidrojen peroksitin molekül kütleini tespit etmiş ve kimyasal formülü ( $H_2O_2$ ) doğrulanmıştır. Saf hidrojen peroksitin kararsız bir molekül olduğuna ve sudan ayırt edilemeyeceğine inanılsa da saf hidrojen peroksit 1894 yılında Richard Wolffenstein tarafından vakum destilasyonu kullanılarak sudan ekstrakte edilmiştir (Wolffenstein, 1894).

### 2.7.2. Hidrojen peroksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Hidrojen peroksit,  $H_2O_2$  kimyasal formülüne ve  $34 \text{ g mol}^{-1}$  molekül ağırlığına sahip en basit peroksit bileşimidir (Şekil 1.2). %30'luk çözeltisinin yoğunluğu  $1.11 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür. Saf halde hidrojen peroksit renksiz bir sıvıdır. Suyu nispeten biraz daha viskoz olan hidrojen peroksit suda çözünebilir (Petri, 2011).



Şekil 2.2. a. Hidrojen peroksitin yapısal formülü, b. Hidrojen peroksitin 3-boyutlu molekül modeli, c. %30'luk hidrojen peroksit çözeltisinin görüntüsü.

Hidrojen peroksit kuvvetli bir reaktif olmamasına rağmen yapısında bulunan iki oksijen atomu arasındaki tek bağın kopmasıyla kuvvetli reaktif türlerine (bir hidrojen ve bir hidroperoksil radikali ya da iki hidroksil radikali) dönüşmektedir. Bir takım kimyasal maddelerle reaksiyonları sonucu kuvvetli radikallerin oluşumuna sebep olarak zincirleme reaksiyonlar meydana getirirler (Nindl, 2004).





### 2.7.3. Hidrojen peroksitin yararları ve zararları

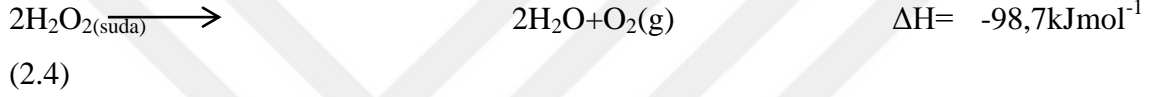
Su ve oksijen atomlarından ibaret olan hidrojen peroksit kullanıldıktan sonra tekrar su ve oksijene parçalanmasından dolayı çevre dostu olmakla beraber yüksek oksijen içermesi nedeniyle de diğer yükseltgeyici ajanlara göre daha yüksek etkinliğe sahip geniş spektrumlu bir yükseltgeyici ajandır. Hidrojen peroksit çözeltisinin tıbbi alanda yara ve çizik tedavisinde dezenfektan özelliğinden yararlanılmaktadır. (McDonnell, 2007; Vural, 2005; Woo, 2003; Reth, 2002). Sıvı halde hidrojen peroksit düşük konsantrasyonda kullanıldığında bakterisidal ve fungisidal etki gösterirken, % 25-60 gibi yüksek konsantrasyonlarda sporisidal etki gösterebilmektedir. Bununla beraber sıvı halde kullanımı, yüksek konsantrasyonlarda materyal uyumunun iyi olmaması gibi nedenlerle sterilizasyon amaçlı çok tercih edilmemektedir (McDonnell, 2007). 1970'li yıllarda keşfedilen gaz haldeki hidrojen peroksit, sıvı halinin aksine çok düşük konsantrasyonlarda bile ( $>0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) virüsidal, fungisidal, bakterisidal, mikobakterisidal ve sporisidal etki gösterdiği bildirilmiştir (Rutala, 2008; McDonnell, 2007; Fediaev, 1972). Ayrıca bağışıklık sisteminde büyük rol oynayan akyuvar kan hücreleri de hidrojen peroksit üreterek virüslere, mikroplara ve parazitlere karşı doğal savunma mekanizması oluşturmaktadır. Hidrojen peroksit yağmur suyunda da bulunmaktadır. Bu sayede havada bulunan zararlı mikroorganizmalar dezenfekte edilmektedir (Woo, 2003; Reth, 2002).

Yararları olduğu kadar zararları da bulunan hidrojen peroksit aşındırıcı ve tahriş edici özelliğe sahip olması nedeniyle dikkatli kullanım gerektirmektedir. Hidrojen peroksit solunmasıyla boğazdaki ve burundaki mukoza yanabilir. Aşırı dozda yutulmasıyla sindirim sistemi ağrıları, kusma, ishal ve doku bozulması baş gösterebilir. Uzun süre maruz kalma sonucu akciğerlerde ödem, koma, beyinde sıvı birikimi birbirini takip ederek ölümlü sonuçlanabilecek durumlar ortaya çıkabilir. Kuvvetli yükseltgen özelliğe sahip hidrojen peroksit, bozunması sonucu oksijen ve ısı açığa çıkararak tehlikeli olabilmekte, yüksek derişimde hidrojen peroksit yanıcı madde üzerine damladığında ani yangınlara sebep olabilmektedir (Petrucci, 2007; Woo, 2003; Reth, 2002).

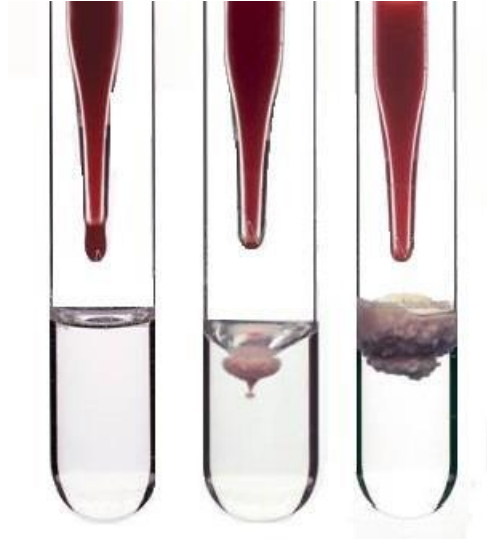
## 2.7.4. Hidrojen peroksitin reaksiyonları

### 2.7.4.1. Hidrojen peroksitin bozunması

Termodinamik bozunma: Hidrojen peroksit termodinamik olarak kararsızdır ve kolaylıkla su ve oksijene dönüşebilir. Bozunma oranı; artan sıcaklık, konsantrasyon ve pH ile artar(Petrucci, 2007).



Enzimatik bozunma; Kan, hidrojen peroksitin disproporsiyonlaşma reaksiyonuna sebep olan katalaz enzimini içermektedir. Bu nedenle kan üzerine damlatılan hidrojen peroksit disproporsiyonlaşma reaksiyonu sonucu su ve oksijene ayrılarak bozunmaktadır (Şekil 1.3).



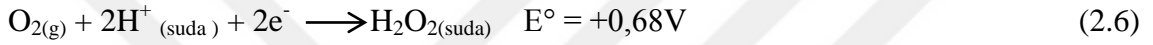
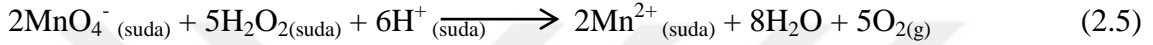
Şekil 2.3. Kan damlatılan hidrojen peroksit çözeltisinin görüntüsü.

### 2.7.4.2. Hidrojen peroksitin redoks reaksiyonları

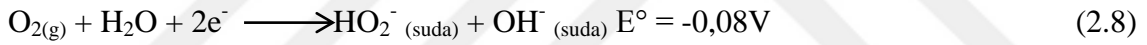
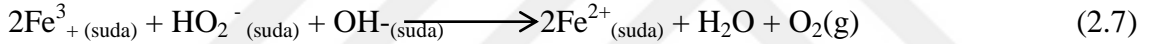
Hidrojen peroksit ortamın pH'sına bağlı olarak yükseltgeyici veya indirgeyici özellik gösterebilir. Hidrojen peroksit genellikle kuvvetli yükseltgeyici ajan olmasına rağmen tuhaftır ki belli koşullar altında indirgeyici ajan olarak da rol oynayabilir. Hidrojen peroksitte oksijenin yükseltgenme basamağı suyun (-2) ve oksijenin (0) değerlikleri arasında bir değer olan -1'dir ve bu, asidik ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ve alkali ( $\text{HO}_2^-$ ) çözeltilerin her ikisinde de hem yükseltgen hem de indirgen rol oynamasına izin vermektedir (Petri, 2011).

(i) İndirgeme Ajanı Olarak Hidrojen Peroksit:

✓ Asidik koşullar altında;



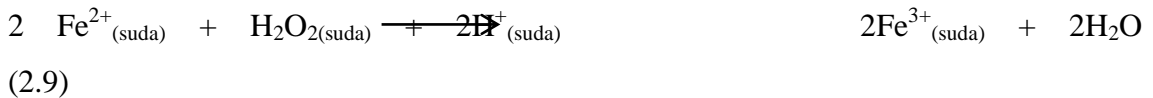
✓ Bazik koşullar altında;



(ii) Yükseltgeme Ajanı Olarak Hidrojen Peroksit:

$\text{H}_2\text{O}_2$  çok yönlü bir bileşik olup  $\text{pH}=0$ 'da 1,776 V standart elektrod potansiyeliyle kuvvetli bir yükseltgendir (Petri, 2011; Lide, 2006; Nogueira, 2005). Hidrojen peroksitin yükseltgeyici özelliği diğer yükseltgenlerle karşılaştırıldığında  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{ClO}_2$ 'ye göre daha kuvvetli olup, kataliz esnasında oluşan hidroksi radikalleri ile yüksek yükseltgeme potansiyeli göstermektedir (Guwy, 1999; Berkem, 1994; Baykut, 1993).

✓ Asidik koşullar altında;



✓ Bazik koşullar altında;



Bu redoks reaksiyonlarının elektrot potansiyelleri hidrojen peroksitin asidik koşullar altında alkali koşullara göre daha iyi yükseltgeme ajanı olduğunu göstermektedir. Ancak herhangi bir katalizör kullanılmadıkça kinetik engellemeden dolayı asidik koşullar altında asit reaksiyonları yavaştır. Buna rağmen alkali koşullarda hidrojen peroksit orantısız olabileceğinden asidik koşullar daha sık kullanılmaktadır. Bunun aksine, hidrojen peroksit alkali koşullarda daha iyi bir indirgeyici ajandır ve bu yüzden hidrojen peroksitin indirgeyici mi yoksa yükseltgeyici ajan olarak mı rol oynayacağına uygun pH şartları ile karar verilebilmektedir. Radikal oluşum oranı ve reaktivitesi sıklıkla pH'ya bağlıdır. Örneğin, bazı radikalleri bozunduracak olan zayıf asitler ve bazlardır (süperoksit vs. perhidroksil radikali gibi). Bu türlerin indirgeme potansiyeli, alkali sistemlerde asidik sistemlerden genellikle daha düşüktür (Petri, 2011).

(ii) Serbest Radikaller ve Diğer Reaktif Ara Ürünler:

Organik atıkların ayrıştırılmasında önemli bir rol oynadığı bilinen veya şüphe edilen birçok radikal ve diğer reaktif ara ürünler mevcuttur. Bu radikaller, hidrojen peroksit ve bazı katalizörler arasındaki reaksiyon sonucu oluşmaktadır. Genellikle bu radikallerin varlığını ve önemini belirlemek, çok kısa yaşadıkları için (mikrosaniye mertebesinde) oldukça zordur ve ilkel analitik yöntemler bunların doğrudan belirlenmesi ve tayini için kullanılamazlar (Petri, 2011).

### 2.7.5. Atmosferik olaylarda hidrojen peroksit

Atmosferik olaylarda önemli rol oynayan ve yağmur suyu ile bulutta bulunan hidrojen peroksit, genellikle hidroperoksil radikalının tekrar birleşmesi sonucu fotokimyasal ve ışık olmadan gerçekleşen reaksiyonlarla oluşmaktadır. S(IV)'ün

S(VI)'ya yükseltgenmesinde esas yükseltgeyici olan hidrojen peroksit, ozon oluşumunda da büyük öneme sahiptir. Asit yağmuru oluşumunda etkili olan bu basamak sebebiyle hidrojen peroksitin atmosferdeki konsantrasyonunun uzun yıllardır özellikle Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Japonya ile Batı ve Güney Avrupa'da araştırılması önem arz etmiştir (Tanner, 1998).

### 2.7.6. Biyokimyasal süreçte hidrojen peroksit

Biyolojik sistemlerde en çok görülen radikal türü oksijenden oluşan ve ortak olarak reaktif oksijen türleri (Reactive Oxygen Species, ROS) olarak adlandırılan türlerdir. ROS; süperoksit anyon radikali, hidroperoksil radikali, hidroksil radikali, peroksil radikali ve alkoksi radikali gibi radikaller başta olmak üzere radikal olmayan hidrojen peroksit, singlet oksijen, hipokloroz asit ve ozon gibi reaktif türleri içermektedir. Yaşam için gerekli olmalarının yanı sıra aşırı üretimleri sonucu veya antioksidan seviyesi azaldığında bu reaktif türler biyomoleküllerin yükseltgenmesine neden olmalarından dolayı oldukça zararlıdır (Valko, 2006). Vücutta oksijenin ardışık indirgenmesiyle oluşan ilk ürün süperoksit anyon radikali (Halliwell, 1984).



Aerobik canlılarda süperoksit radikalinin hidrojen peroksite çevrilmesi süperoksit dismutaz enzimi ile gerçekleştirilmektedir (Fridovich, 1986). SOD tarafından katalizlenen bu tepkime dismutasyon tepkimesi olarak adlandırılır (Desideri, 2003).



Süperoksit radikaline ikinci elektronun eklenmesi sonucu bir başka reaktif oksijen türü olan hidrojen peroksit oluşmaktadır. Hidrojen peroksit, oksijenin enzimatik olarak iki elektronla veya süperoksit radikallerinin enzimatik veya enzimatik olmayan dismutasyon tepkimeleri sonucu üretilmektedir. Yapısında ortaklanmamış elektron içermediğinden radikal özelliği taşımaz, reaktif bir tür değildir (Fridovich, 1986).





Hidrojen perokside tekrar bir elektron katılması sonucunda hidroksil radikali ( $\cdot\text{OH}$ ) oluşmaktadır.



Hidrojen peroksidin yükseltgeyici bir tür olarak bilinmesinin nedeni, demir, bakır gibi metal iyonlarının varlığında hidroksil radikalinin öncülü olarak davranmasıdır (Michiels, 1994).

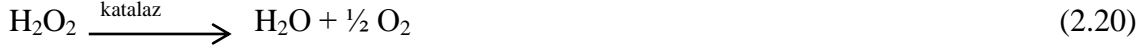


Büyük olasılıkla bu reaksiyonlardan biyolojik olarak en uygunu hidrojen peroksidin demir tuzlarına bağlı ayrışmasıdır. Bu reaksiyon Fenton Reaksiyonu olarak adlandırılır. Özellikle hidroksil radikali oluşumunu katalizlemeleri nedeniyle canlılarda geçiş metal iyonları radikal hasarlarından birinci derecede sorumludurlar ve organizmada bu etkiye sahip olamadıkları formda (proteine bağlı halde) tutulmalıdırlar. (Halliwell, 1988). Hidrojen peroksit özellikle proteinlerdeki demir ile tepkimeye girerek yüksek oksidasyon düzeyindeki reaktif demir türlerini oluşturur. Bu formdaki demir çok güçlü yükseltgen özelliğe sahip olup, hücre zarlarında protein ve lipid peroksidasyonu ile DNA zincirlerinde bozulma gibi radikal tepkimeler başlatabilir.

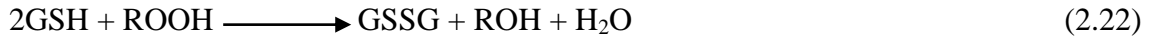


### Haber-Weiss Reaksiyonu

Yükseltgeyici özelliği nedeniyle biyolojik sistemlerde oluşan hidrojen peroksidin ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Bu görevi hücrelerde bulunan önemli antioksidan enzimler katalaz (Catalase, CAT) ve peroksidaz enzimleri yerine getirir (Michiels, 1994).



Glutasyon; sistein, glisin ve glutamik asitten oluşan bir tripeptid olup hücre sitoplazmasında bulunan esas antioksidandır. Hücrede indirgenmiş (GSH) ve yükseltgenmiş (GSSG) olarak bulunmaktadır (Perez-Campo, 1998).



### 2.7.7. Hidrojen peroksitin kullanım alanları

Güçlü yükseltgen özelliğinden yararlanılarak kullanılan hidrojen peroksit, daha çok hava, su, atık su arıtma başta olmak üzere kağıt ve kumaş ağartmada, diş beyazlatma da, saç boyamada, deterjan, gıda, mineral ve petrokimyasal ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır (Woo, 2003, Guwy, 1999).

Su arıtmada; basit, katalitik ve ileri oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Basit yöntem ile bir başka kimyasal ilavesi olmadan su yoluna hidrojen peroksit eklenerek gerçekleştirilir. Basit yöntem, biyolojik büyümeyi kontrol altına alır; oksijen ihtiyacını karşılar; klor kalıntılarını uzaklaştırır; sülfidlerin, metallerin ve diğer kolay yükseltgen BOİ/KOİ bileşenlerinin yükseltgenmesini sağlar. Katalitik yöntem, zor yükseltgenen kirleticiler için demir, bakır, mangan gibi katalizörlerin eklenmesiyle hidrojen peroksit ile yükseltgenme reaksiyonu hızlandırılır. İleri oksidasyon yöntemi ise, metal katalizör ilavesi yapılmaksızın reaktif oksijen radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Bu ileri teknik, atık sulardan içme suyuna kadar geniş uygulama alanına sahiptir (Qiu, 2005; Cisneros, 2002; Lin, 1997).

Hava arıtmada; gaz plazma sterilizasyonu geliştirilmiştir. Düşük sıcaklıktaki plazma vakumu, elektromanyetik ve kimyasal prekürsörü (hidrojen peroksit veya hidrojen peroksit ve perasetik asit karışımı) olan kapalı bir odacık içinde oluşturulur. Vakum kazanına gaz olarak giren hidrojen peroksit ve su difüzyona uğrar ve güçlü elektrik zemini sayesinde bir karışım oluşturur. Bu karışım aktive edilmiş serbest radikallerin

etkisiyle daha küçük partiküllere bölünür. Bir biyosit olan hidrojen peroksit mikroorganizmalar üzerinde öldürücü etki göstererek uygulanan radyo frekans enerjisi ile mikroorganizmalarla reaksiyona girip onların yaşamsal fonksiyonlarını durduracak olan bir plazma yaratılır. Radyo frekans enerjisi kapatıldığında hidrojen peroksit esas olarak su buharı ve oksijene dönüşür. Böylece özel bir havalandırma zorunluluğu gerekmez ( Dağlı, 2010).

Tekstilde, hidrojen peroksit ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit piyasada pamuklu mamuller için en yaygın olarak kullanılan ağartma maddesidir. Hidrojen peroksit hem soğuk hem de sıcak yöntemlerde kullanılabilir. Ağartma asidik ya da bazik çözeltilerle yapılabilir de peroksitlerle ağartma, genellikle bazik ortamda pH 10-12'de ve kaynama sıcaklığında yapılır. Ağartma sonrası anti-peroksit enzimleri kullanılarak banyoda ve mamul üzerinde kalan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uzaklaştırılır ( M.E.B., 2011).

Diş beyazlatmada, hidrojen peroksit beyazlatıcı olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksitin parçalanması ile açığa çıkan oksijen molekülleri dişlere penetre olarak pigment molekülleri parçalamakta ve beyazlatma işlemi gerçekleşmektedir. Diş hekimliğinde beyazlatma işlemi, peroksitlerin çeşitli formlarının kullanılması ile yapılmaktadır ve temel oksidasyon-redüksiyon reaksiyonuna dayanmaktadır. Redoks reaksiyonunda; okside edici ajanın (hidrojen peroksit) çiftleşmemiş elektronlara sahip serbest radikalleri vardır ve bunları vererek indirgenir, indirgeyici ajan (beyazlatılan madde) ise elektronları kabul ederek okside olur (yükseltgenir) ( Baykut, 1993).

## **2.8. Hidrojenperoksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Sensörleri**

Biyosensörler, temel olarak bir biyoalgılama materyali ve bir transdüser içerir, biyolojik ve kimyasal etken maddelerin tespitinde kullanılır. Örneğin; enzimler, antikorlar, nükleik asit incelemeleri, hücreler, dokular ve organeller de dâhil olmak üzere biyoalgılama materyalleri, elektrokimyasal, optik, piezoelektrik, termal ve manyetik cihazlar gibi hedef analitler ve transdüserleri seçerek tanıyabilir ve nicel olarak izleyebilir. Biyosensör, hedef analit kısmını oluşturan materyal hidrojenperoksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) olduğunda, hidrojenperoksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sensörü adını alır.

### 2.8.1. Enzimli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayini

Enzimli glikoz biyosensörü için, çevre gıda endüstrisi ve klinik açıdan, açısından tayini oldukça önemli olan glikoz derisiminin amperometrik çalışmaları ve enzim modifiye camı karbon elektrot çalışmasının literatür taraması aşağıda belirtilmiştir.

### 2.8.2. Enzimsiz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayini

Şekil 1.2’de hidrojen peroksitin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve elektrot tepkimeleri için yapılan literatür taramasında aşağıdaki veriler elde edilmiştir.

Çizelge 2.2. Enzimsiz hidrojen peroksit sensöründe kullanılan çeşitli algılayıcı materyaller

Materyal	Elektrot	Potansiyel (V)	Karakterizasyon Yöntemi	Algılama sınırı (M)	Referans
Pd NPs	GCE	-0.4	XRD, TEM, FESEM, HRTEM	$3.2 \times 10^{-7}$	Zhou P
PdNPs/G	GCE	-0.25	TEM	$5.0 \times 10^{-8}$	Chen XM
PdNPs/CNFs	CPE	-0.2	SEM, XRD, EIS, CV	$2.0 \times 10^{-7}$	X.J. Bian
PdNP-MCNs	GCE	-0.3	TEM, XRD, CV	$1 \times 10^{-6}$	L. Kong
PdNP-TiO <sub>2</sub>	GCE	-0.2	XRD, CV	$3.81 \times 10^{-6}$	Xiao-mei Chena
PdNP-GNs	GCE	-0.31	TEM, XRD, CV, EDX	$0.05 \times 10^{-6}$	Xiaomei Chen

MCNs: palladium nanoparticles-mesoporous carbon nanospheres

CNF/CPE: carbon nanofibers/carbonpaste electrode

NRs:

nanorods.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle katalizörler farklı yöntemlerle sentezlendi ve karakterizasyonları yapıldı. Daha sonra da hazırlanan katalizörlerin  $H_2O_2$  elektroindirgenme reaksiyonu için katalitik aktiviteleri farklı elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

#### 3.1. Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan  $NaBH_4$  (% 99,99),% 5 Nafion 117 solüsyonu, Pd  $(NO_3)_2$ ,  $AuCl_3$  ve CNT gibi bazı başlıca kimyasallar analitik kalitededir ve Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Sigma-Aldrich'den G6-OH ve G6-NH<sub>2</sub> PAMAM dendrimerleri de alınmıştır. Proseste kullanılan çözeltileri hazırlamak için iki defa damıtılmış su kullanıldı ve elektrokimyasal çalışma öncesi yüksek saflıkta azot geçirilerek çözelti safsızlıklardan arındırıldı.

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

##### Elektrokimyasal Analiz

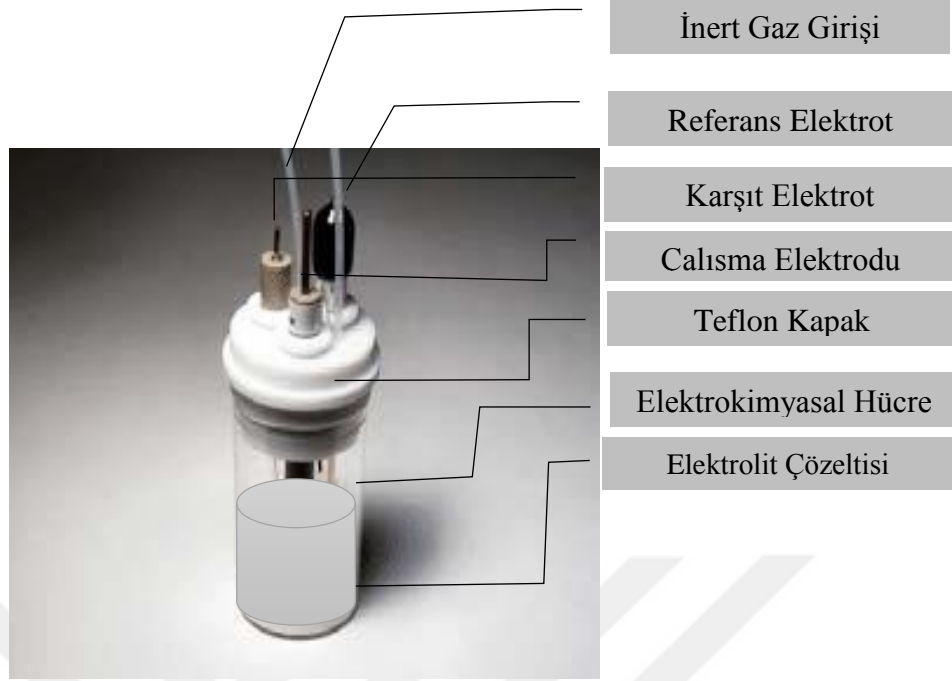
Elektrokimyasal ölçümlerde CHI 660 E cihazı kullanıldı (Şekil 3.1). Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarakta platin kullanıldı.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan CHI 660 E cihazı.

##### Hücre ve elektrotlar

Elektrokimyasal hücre ise camsı karbon elektrot, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan elektronik bir hücre sistemidir (Şekil 2.2).



Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücre ve diğer bileşenleri.

#### Ultra Saf Su

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su fen edebiyat fakültesi biyoloji bölümünden temin edilmiştir.

#### Ultrasonik banyo

Elektrot temizliği ve CNTs partiküllerin nafyon çözeltisi içerisinde homojen dağılmasını sağlamak amacıyla ultrasonik banyo kullanıldı.

#### pH Metre cihazı

Çözelti pH'larının ölçülmesinde ph s20 masa üstü pH metre kullanılmıştır.

### **3.3. Kullanılan Çözeltiler**

#### Fosfat tampon çözeltisi

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılarak distile su ile pH 7.4 tampon çözeltisi hazırlandı.

### 3.4. Katalizör Hazırlama

#### 3.4.1. CNT Destekli Pd monometalik katalizörün NaBH<sub>4</sub> indirgeme metodu ile sentezi

%10'luk Pd/CNT katalizörünün sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) indirgeme yöntemi ile sentezlenmesi için öncelikle CNT yüzeyde bulunan safsızlıklardan arındırmak için 0,05 gram karbon nanotüp 70 ml (1:1) sülfirik asit ve formik asit karışımında yıkama işlemi uygulandı ardından saf suyla durulama işlemi uygulanarak 65°C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

Ardından yıkanıp kurutulan karbon nanotüp 35 mililitre saf suda tekrardan çözüldü. Hesaplanan oranda PdK<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> tuzu hassas terazide ölçülüp 5 ml deiyonize su içerisinde çözünerek karbon nanotüpün üzerine eklendi. Bu işlemin sonunda indirgeme işlemine geçildi. Üç ayrı periyotta indirgeme işlemi gerçekleştirildi.

Birinci adım: Metal miktarının mol miktarının 40 katı kadar sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) eklenerek 20 dakika manyetik karıştırıcıda 10 dakika ultrasonik karıştırıcıda toplamda 90 dakika ve üç ayrı periyotta karıştırıldı.

İkinci adım: Metal miktarının mol miktarının 40 katı kadar sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) eklenerek 20 dakika manyetik karıştırıcıda 10 dakika ultrasonik karıştırıcıda toplamda 90 dakika ve üç ayrı periyotta karıştırıldı.

Üçüncü adım: Metal miktarının mol miktarının 20 katı kadar sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) eklenerek 20 dakika manyetik karıştırıcıda 10 dakika ultrasonik karıştırıcıda toplamda 90 dakika ve üç ayrı periyotta karıştırıldı.

Toplamda kullanılan metal tozunun mol miktarının 100 katı kadar sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) kullanılarak toplamda 4,5 saatte indirgeme işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemin ardından saf suyla iyice durulama işlemi gerçekleştirildi. Vakumlu etüvde 65°C kurutma işlemi gerçekleştirildikten sonra numune saklama kabına alınarak vakumlanmış ortamda muhafaza edildi.

### 3.4.2. CNT destekli Pd monometalik ve PdAu bimetalik katalizörlerin dendrimer şablon $\text{NaBH}_4$ indirgeme yöntemi ile sentezi

Dendrimerlerin hazırlaması için hidroksil ve amin ( $\text{G6-OH}$  ve  $\text{G6-NH}_2$ ) içeren PAMAM dendrimerler kullanıldı. Kullanmadan önce metanol vakum altında uzaklaştırılır. Reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak için 256 temel amin dendrimeri içeren  $\text{G6-NH}_2$  iki gün boyunca  $40^\circ \text{C}$ 'de glisidiltrimetilamonyum dendrimer içinde tutuldu. Daha sonra, metanol buharlaştırıldı ve sonuç olarak monometalik ve bimetalik katalizörlerin sentezlenmesi için suda çözünen dendrimerler elde edildi.

Ağırlıkça %10 Pd içeren Pd/CNT monometalik katalizörün  $\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemi ile dendrimer kalıpları sentezlenmesi metodu ile katalizörler hazırlandı. Bu metoda göre, ilk olarak 200 ml dendrimer çözeltisi alınarak 19,4 ml deiyonize su eklendi.  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  tozu ilk olarak suda çözüldü ve 0.1 gram CNT çözeltiye eklenerek karıştırıldı. Minimum 30 dakika ultrason işleminden sonra,  $\text{NaBH}_4$ :Pd (100:1) mol oranında metal ön-maddelerinin(tozlarının) indirgenmesi için  $\text{NaBH}_4$  eklendi. Daha sonra, nano partükülleri elde etmek ve dendrimerleri uzaklaştırmak için 24 saat kadar alkenethiol içerisinde tutuldu ve filtrasyon işlemi uygulandı. %10 Pd/C dendrimer katalizörünün hazırlık prosedürü'nün şematik gösterimi Şekil 3.1 a'da gösterilmiştir.

Bimetalik ağırlıkça %10 Pd içeren  $\text{Pd}_x\text{Au}_y/\text{CNT}$  katalizörleri dendrimer şablon  $\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Monometalik %10 Pd/CNT dendrimer katalizörünün hazırlama yöntemine benzer şekilde, öncelikle 200 ml dendrimer çözeltisi alındı ve 19.4 ml deiyonize suya ilave edildi. Bu çözeltide  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  ve  $\text{AuCl}_3$  öncülleri çözüldü ve 0.1 g CNT ile karıştırıldı. 30 dk ultrasonikasyondan sonra  $\text{NaBH}_4$ :Pd (100:1) mol oranında  $\text{NaBH}_4$ : Pd (100: 1) ekleyerek 60 dakika boyunca çözelti karıştırıldı. Daha sonra, çözelti nanopartüküller elde etmek ve dendrimer çıkarmak için 24 saat boyunca alkanethiol'de tutuldu, filtrelendi, yıkandı ve kurutuldu. Bunlar,  $\text{Pd}_x\text{Au}_y/\text{CNT}$  katalizörleri değişen Pd:Au atomik oranlarında hazırlanmıştır (Çizelge 2.1). %10  $\text{Pd}_x\text{Au}_y/\text{CNT}$  dendrimer katalizörünün sentez prosedürünün şematik gösterimi Şekil 3.1 b'de gösterilmiştir.

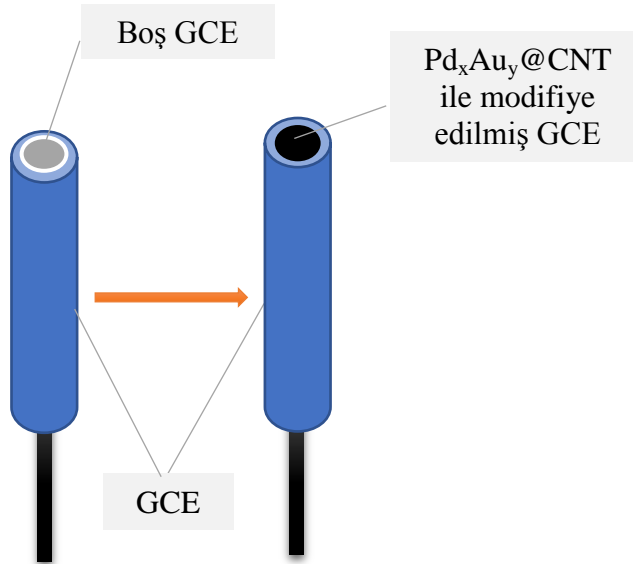


Çizelge 3.1. Hazırlanacak katalizörler ve hazırlama koşulları

Katalizörler	Sentez Yöntemi	Pd:M oranı
$Pd_xAu_y/CNT$	Dendrimer şablon	0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.9:0.1, 0.4:0.6
Pd/CNT		1
Pd/CNT	$NaBH_4$ indirgeme	1

### 3.5. Modifiye Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Bu çalışmada iyon geçişine olanak sağlayan, elektrolit ve katalizör arasında köprü görevi görmesinin yanı sıra katalizörün çalışma elektroduna tutturulmasında da görev alan nafyon membranı kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun yüzeyini modifiye etmek için hazırlanacak olan katalizör çamuru için %5'lik nafyon etanol çözeltisi hazırlanıp 1ml'si numune hazırlama kabına aktarılarak üzerine 3 mg PdAu katalizörü eklenip katalizör çamuru oluşturuldu. Hazırlanan bu katalizör karışımı 5 dakika ultrasonik banyoda 10 dakika manyetik karıştırıcıda 250 rpm devirde olmak koşulu ile toplamda 3 aşamada karıştırılarak katalizör çamuru hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalizör çamurundan 3  $\mu$ l alınıp camı karbon elektrodun (GCE) yüzeyine aktarılarak 5 dakika kurumaya bırakıldı (Şekil 3.3).

Şekil 3.3.  $Pd_xAu_y@CNT$  ile modifiye edilen GCE.

### 3.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler monometalik 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub>, 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> ve bimetalik 10% PdAu/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörleri ile hazırlanan sensörlerle gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) gibi farklı elektrokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirildi. Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu hücrede CHI 6043d potentiostat cihazı kullanılarak yapıldı. Çalışma elektrodu olarak camısı karbon elektrot (çap=3 mm), karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrotu olarak Ag/AgCl (3 M KCl) elektrot kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında gerçekleştirildi. Voltametrik ölçümlerde ise çalışma potansiyel aralığı belirlendikten sonra elektrodu kararlı hale ulaştırmak için substrat (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) içermeyen çözeltide kararlı hal akım değerine ulaşınca kadar çok dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Kararlı hal akım değeri elde edildikten sonra ölçüm ortamına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinden belli hacimde eklenmiş voltamogramları çekilerek hidrojen peroksite ait elektrokimyasal indirgenme akımları ölçülmüştür.

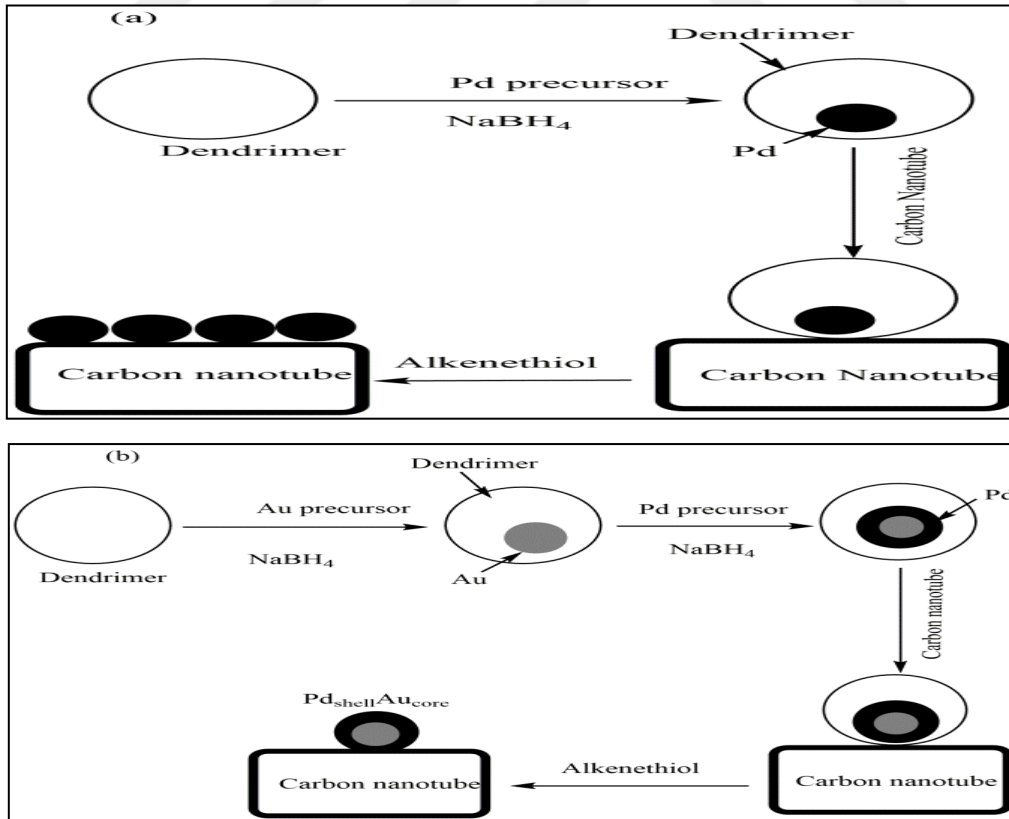
Amperometrik çalışmalar ise benzer Şekilde 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde sabit potansiyel uygulanarak ve çözelti ortamı sürekli karıştırılarak gerçekleştirildi. Hazırlanan sensörlerle amperometrik ölçümlere başlanmadan önce kararlı hal akım değeri elde edilene kadar sabit çalışma potansiyelinde elektroliz yapılmıştır. Kararlı hal akım değerine ulaşıldıktan sonra ortama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinden belirli miktarlarda eklenerek bu derişime karşılık gelen kararlı hal akım değerleri ölçülmüştür. Her bir çalışmadan önce hücre içerisindeki fosfat tampon çözeltisinden azot gazı geçirilerek azot ile doygun hale getirilmiştir.

## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

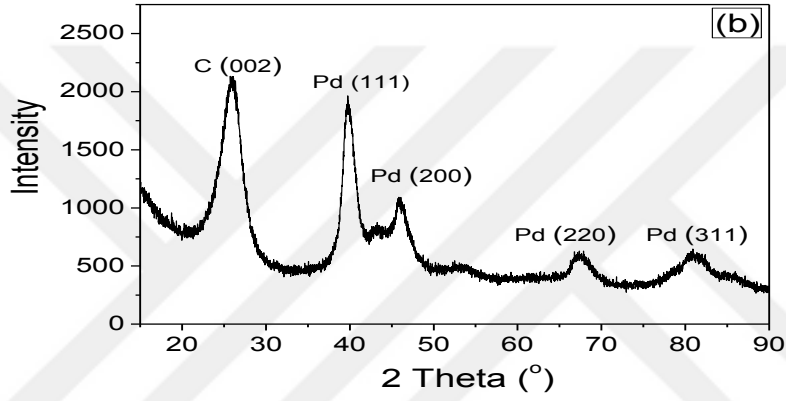
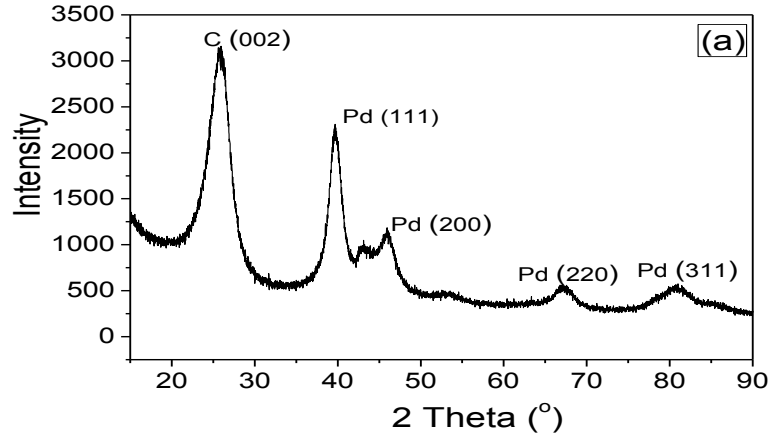
### 4.1. Katalizör Karakterizasyonu

Şekil 3.2 a'da monometalik %10 Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> katalizörünün şematik gösterimi ve Şekil 3.2 b'de %10 Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörünün şematik gösterimi verilmiştir. XRD ölçümleri, bir Bruker D8 ileri X-ışını difraktometresinde Cu-K( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 4°/dk aralıklarla  $2\theta = 10-100^\circ$  olarak ölçüldü. Bimetalik katalizör olarak %10 PdAu/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörleri XRD ile karakterize edildi. CNT destekli Pd-Au katalizörlerinin XRD ölçümleri de Bruker D8 ileri X-ışını difraktometresinde Cu-K( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 4°/dk aralıklarla  $2\theta = 10-100^\circ$  olarak ölçüldü (Şekil 3.3).

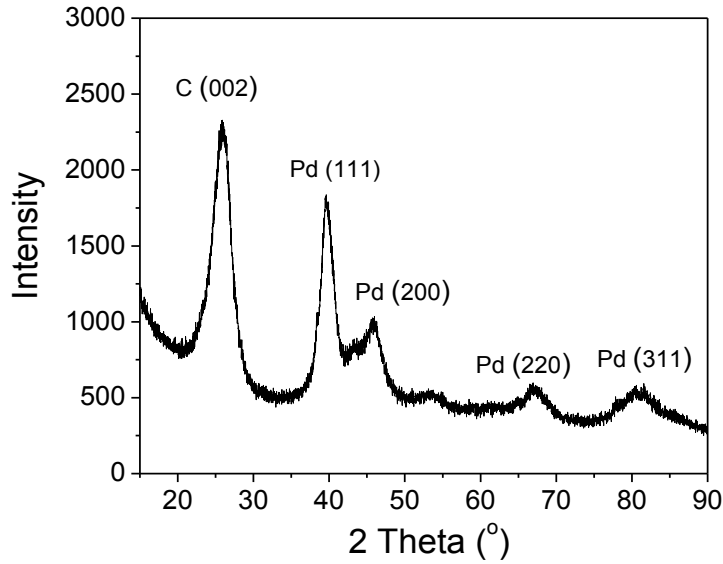
Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), 200 kV'de çalışan bir JEOL JEM-2010F transmisyon elektron mikroskobu üzerinde gerçekleştirildi. Şekil 4.4'de geniş ölçüde olan gri tonlu bölgeler karbon nano tüp çeperleri ve küçük koyu tanecikler ise 5 nm çapındaki Pd-Au nano parçacıklarıdır.



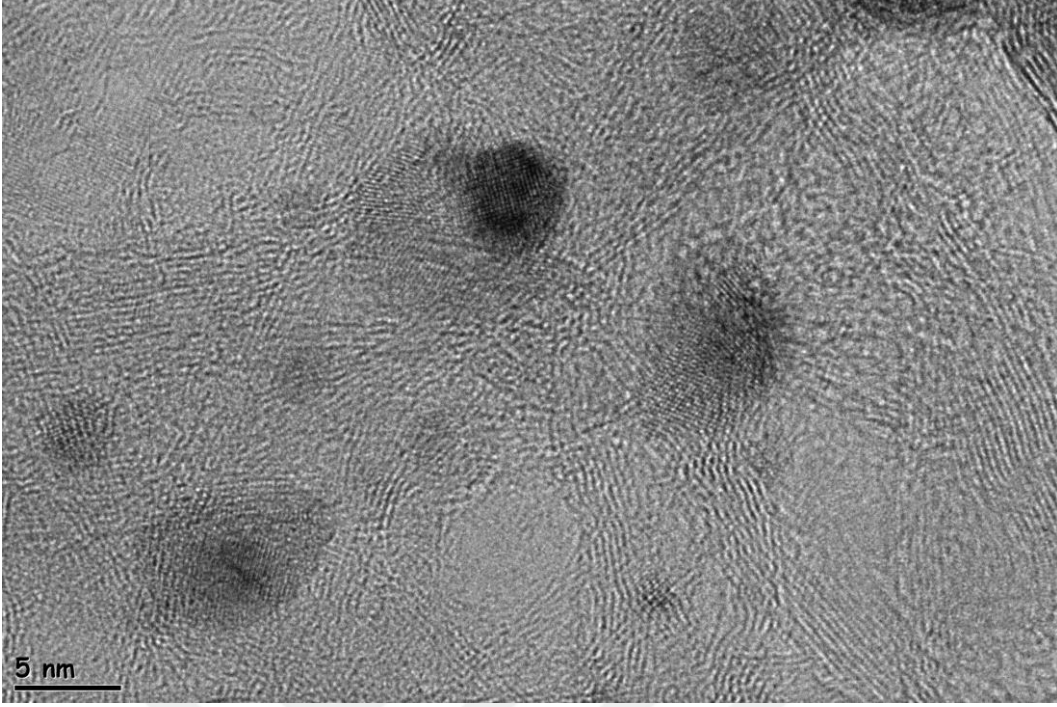
Şekil 4.1. a. 10%Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> b. 10%PdAu/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörlerinin şematik gösterimi.



Şekil 4.2. a. 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub>, b. 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> katalizörlerinin XRD görüntülerinin şematik gösterimi.



Şekil 4.3. %10 Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörlerinin XRD görüntülerinin şematik gösterimi.



Şekil 4.4. %10 Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörlerinin 5nm boyutta TEM görüntülerinin şematik gösterimi.

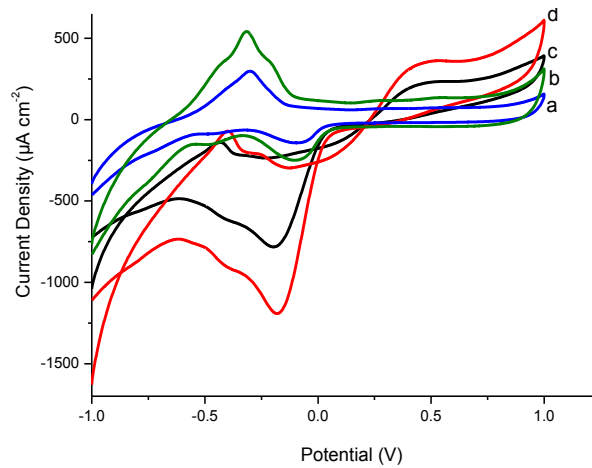
#### 4.2. Elektrokimyasal Çalışmalar

Bu tez çalışmasında hidrojen peroksit tayini için paladyum temelli katalizörler sentezlenerek enzimsiz sensörler geliştirilmiştir. Bu sensörlerin hazırlanmasında kullanılan Pd/CNT katalizörler iki farklı yöntemle hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler monometalik 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub>, 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> ve bimetalik 10% PdAu/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörleri ile hazırlanan sensörlerle gerçekleştirilmiştir. Bu farklı iki yöntemden yüksek aktiviteye sahip katalizörün dendimer şablon NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemi ile hazırlanan olduğu bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında farklı atomik oranlarda bimetalik Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/CNT katalizörler dendrimer şablonlu NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemi ile hazırlanarak sensörler geliştirilmiş ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayini için elektrokimyasal aktiviteleri incelenmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri ile yapılmıştır. Maksimum aktiviteye sahip olan katalizörle hazırlanan sensör için girişim, tayin limiti, cevap süresi, doğrusal çalışma aralığı, depolama kararlılığı gibi performans kriterleri incelendi.

#### 4.2.1. Pd/CNT sensörü

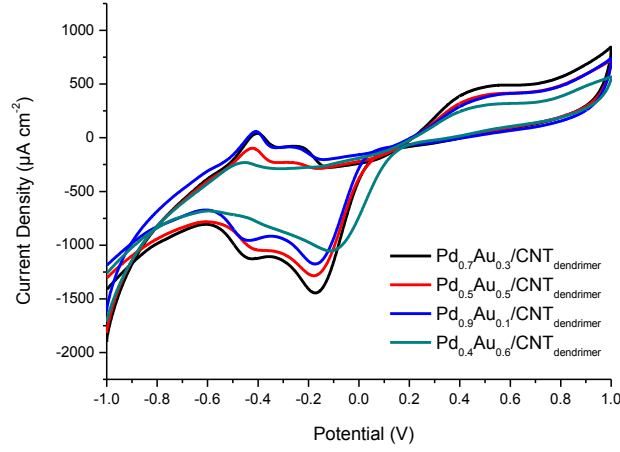
Monometalik 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> ve 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörleri ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgeme reaksiyonu incelenmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in elektrokimyasal indirgenmesi öncelikle dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile -1.0 –1.0 V arasında 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında potansiyel taraması yapılarak kararlı akım eğrisi elde edildikten sonra ortama 3 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek voltamogramlar kaydedilmiştir. Her iki yöntemle kazırlanan katalizörlerle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında ve yokluğunda kaydedilen voltamogramlar Şekil 4.5'de verilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgenmesine ait pik akımlarının -0.2 V civarında maksimum akım verdiği ve dendrimer şablon indirgeme yöntemiyle hazırlanan 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgenme akımının NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemiyle hazırlanan 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> katalizöre göre aktivitesinin yaklaşık olarak 1.65 kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu iki katalizörün parçacık büyüklükleri incelendiğinde 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörünün parçacık büyüklüğü 1.2 nm iken, 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> katalizörünün 1.6 nm olarak ölçülmüştür. Dendrimer şablon indirgeme yöntemiyle hazırlanan 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizör ile tasarlanan sensörün aktivitesinin daha yüksek olması H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenmesinin katalizör yapısına ve parçacık boyutuna bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple çalışmanın sonraki aşamalarında bimetalik katalizörleri hazırlama yöntemi olarak dendrimer şablon indirgeme yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Monometalik 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (a,c) ve 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> (b,d) sensörleriyle 3 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında (c, d) ve yokluğunda (a, b) pH 7.4 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

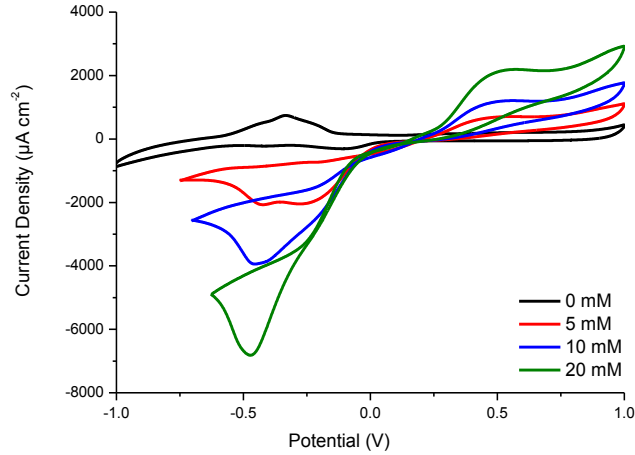
#### 4.2.2. Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/CNT sensörü

Çalışmanın bu aşamasında monometalik paladyum katalizöre ikinci bir metal eklemenin etkisi ve katalizörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için katalitik aktivitesi incelenmiştir. Farklı atomik oranlarda (Pd<sub>0.4</sub>Au<sub>0.6</sub>/CNT, Pd<sub>0.5</sub>Au<sub>0.5</sub>/CNT, Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT, Pd<sub>0.9</sub>Au<sub>0.1</sub>/CNT) hazırlanan bimetalik katalizörlerle hazırlanan sensörlerle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayini için elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile -1.0–1.0 V arasında 0.1 M pH 7.4 fosfat tampon çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında potansiyel taraması yapılarak kararlı akım eğrisi elde edildikten sonra ortama 3 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenerek her bir bimetalik katalizör için voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.6). Bu voltamogramlar incelendiğinde -0.4 V civarında gözlenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme maksimum pik akımının Au oranının artması ile arttığı ve bu oranda daha fazla artışla birlikte bir süre sonra akımın azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.6). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgenmesine ait maksimum akımlar incelendiğinde 10% Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörle hazırlanan sensörlerin akımlarının 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> katalizöre göre yaklaşık olarak 2 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bimetalik katalizörler arasında Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT katalizörü için akım yoğunluğunun maksimum olduğu bulunmuştur. Altın eklemesi ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için aktivitedeki bu artış sinerjik etki ve çift fonksiyonlu mekanizmaya katkıda bulunması ve katalizör yüzeyinin çift işlevli olmasına bağlıdır.



Şekil 4.6. Farklı atomik oranlara sahip  $\text{Pd}_x\text{Au}_y/\text{CNT}_{\text{dendrimer}}$  sensörlerin 0.1 M fosfat tampon ve 3 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  çözeltisinde  $50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

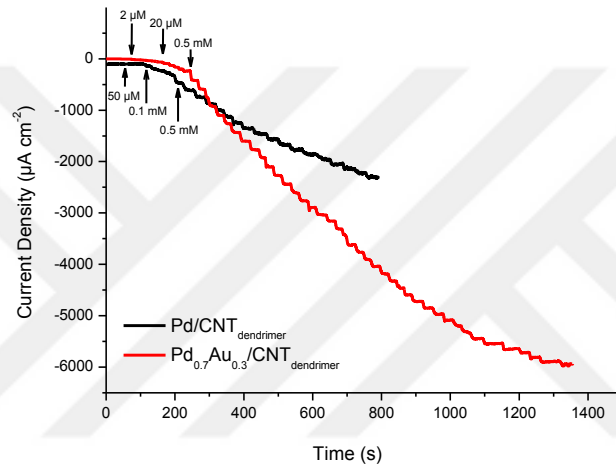
Ayrıca 10%  $\text{Pd}_{0.7}\text{Au}_{0.3} / \text{CNT}_{\text{dendrimer}}$  katalizörü ile hazırlanan  $\text{H}_2\text{O}_2$  sensörü için  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonu ile  $\text{H}_2\text{O}_2$  indirgenme akımı arasındaki ilişki 0.1 M fosfat tampon çözeltisine artan konsantrasyonlarda (0-20 mM)  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenerek dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Farklı derişimlerde  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenmesi ile elde edilen 10%  $\text{Pd}_{0.7}\text{Au}_{0.3} / \text{CNT}_{\text{dendrimer}}$  katalizörle hazırlanan sensörle yapılan ölçümler Şekil 4.6'da verilmiştir.  $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonunun artmasıyla akımda gözlenen orantılı artış hazırlanan sensörün  $\text{H}_2\text{O}_2$  indirgenme reaksiyonu için hassas olduğunu ve hızlı cevap verdiğini göstermektedir.



Şekil 4.7.  $\text{Pd}_{0.7}\text{Au}_{0.3}/\text{CNT}_{\text{dendrimer}}$  sensörlerin 0.1 M fosfat tampon çözeltisine farklı derişimlerde (0-20 mM)  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenmesi ile  $50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

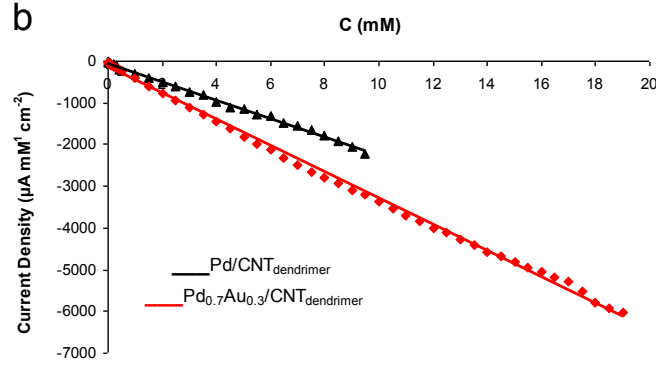


Elektrokimyasal tekniklerden biri olan dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan çalışmalardan sonra daha ayrıntılı ölçüm yapmak amacıyla çalışmalara kronoamperometri yöntemiyle devam edilmiştir. Bu çalışmalar sabit bir çalışma potansiyelinde fosfat tampon çözeltisi sürekli karıştırılırken kararlı hal akım eğrisi elde edildikten sonra ardarda  $H_2O_2$  eklenerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7’de görülen cevap eğrileri  $N_2$  atmosferinde elektrokimyasal hücreye artan derişimlerde  $H_2O_2$  eklenerek zamana karşı akım değişimi izlenerek elde edilen cevaplardır. 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> ve 10% Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> ve sensörlerinin aktivitesi  $H_2O_2$ ’in indirgenme reaksiyonu için akımının ölçülmesiyle belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> ve Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörü için – 0.40 V da ardarda  $H_2O_2$  eklemesi ile elde edilen kronoamperogramlar.

Ayrıca 10% Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> ve 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörle hazırlanan sensörlerin kronoamperometrik cevapları kullanılarak derişime karşı akım yani kalibrasyon grafiği Şekil 4.8’de çizilerek sensörlerin doğrusal çalışma aralıkları belirlenmiştir. 10% Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörünün doğrusal çalışma aralığı 0.5  $\mu$ M–19 mM ve tayin limiti 0.2  $\mu$ M (S/N = 3) olarak bulunmuştur. Şekil 3.9’da Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörü için kalibrasyon grafiğinin eğiminden sensörün duyarlılığı hesaplanmış ve 314.25  $\mu$ A mM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> olarak bulunmuştur. 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörünün 0.9  $\mu$ M ile 9.5 mM arasında doğrusal çalışma aralığına sahip olduğu ve duyarlılığının ise 220.32  $\mu$ A mM<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> olduğu bulunmuştur. Tayin limiti ise 0.5  $\mu$ M (S/N = 3)’dür. 10% Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> ile 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörü karşılaştırıldığında Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörün daha geniş doğrusal çalışma aralığına, yüksek hassasiyete ve daha düşük tayin limitine sahip olduğu gözlenmektedir.



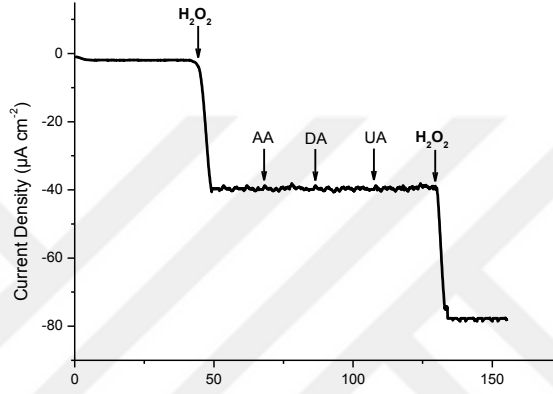
Şekil 4.9. Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> ve Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörü için kalibrasyon grafikleri.

Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> bimetalik katalizörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayininde elektrokimyasal aktiviteyi artırdığı deneysel çalışmalar sonucu gözlenmiştir. Ayrıca geliştirilen 10% Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayinindeki aktivitesi literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında performans kriterlerinin birçok sensördenden daha iyi olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 4.1. Literatürde verilen farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensörlerinin karşılaştırılması

Katalizör	Uygulanan Potansiyel (V)	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Duyarlılık	Tayin Limiti (µM)	Referanslar
AuPd@GR	-0.6 (SCE)	(0.005–11.5)	171.3 (µA mM <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	1	[T.D.Thanh ve ark., 2016]
PdCo/CNF-CPE	-0.15 (Ag/AgCl)	0.0002–23.5	6.64 (µA mM <sup>-1</sup> )	0.1	[ D. Liu ve ark., 2015]
PdNP/GNs-GCE	-0.25 (SCE)	0.0001–10	–	0.05	[ X.-m. chan ve ark., 2013]
Pd(25)/MCV/Nafion/GC	-0.20 (Ag/AgCl)	0.0001–6.1	228.5 (µA mM <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	0.079	[ X. Bo ve ark., 2010]
Pd/CNT dendrimer	-0.40 (Ag/AgCl)	0.0009–9.5	220.32 (µA mM <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	0.5	Bu çalışma
Pd <sub>0.7</sub> Au <sub>0.3</sub> /CNT dendrimer	-0.40 (Ag/AgCl)	0.0005–19.0	314.25 (µA mM <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	0.2	Bu çalışma

Ölçüm ortamında bulunabilecek girişim yapabilecek türler sensör cevabını etkileyebilmektedir. Bu sebeple, askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (UA) gibi girişim yapan maddelerin hazırlanan 10% Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörü için cevapları incelenmiştir. Çalışma sırasında sırasıyla 0.1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AA, DA, UA ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmiş ve akımdaki değişim ölçülmüştür. Şekil 3.10'da görüldüğü üzere AA, DA, UA' in herhangi bir girişim etkisinin olmadığı Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayininde seçimliliğinin çok iyi olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.10. Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensöre 0.1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ascorbik asit (AA), dopamine (DA), ürik asit (UA), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi ile elde edilen kronoamperogramlar.

Ayrıca Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörünün tekrarlanabilirlikleri 1.0 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in çözelti ortamına eklenmesi ile altışar kez yapılan deneyler sonucu akım-zaman eğrilerinden elde edilen cevap akımlarınının bağıl standart sapma (BSS) değerleri hesaplanarak belirlendi ve tekrarlanabilirliği %2.6 (BSS) olarak bulundu. Hazırlanan sensör ortam koşullarına bağlı olarak zamanla aktivitesini kaybedebilir. Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörünün optimum şartlarda hazırlanan biyosensörün depolama kararlılığının belirlenmesi için 1 hafta boyunca aktivitesi incelenmiştir. Sensör aktivitesi hergün ölçülmüş ve sensör kullanılmadığı zamanlarda oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Sensörün 7 gün sonunda hala aktivitesini koruduğu ve ilk günkü akımın %94'ü kadar akıma sahip olduğu gözlenmiştir.



## 5. SONUÇ

Pd / CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> ve Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörleri NaBH<sub>4</sub> ile indirgeme ve dendrimer şablon metodları ile sentezlendi. Pd / CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörle hazırlanan sensörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunda yüksek aktivite göstermesinden dolayı bimetalik Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörleri sentezlendi.

Yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda hidrojen peroksit indirgenme akımının Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörü ile hazırlanan sensör için Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> sensöre göre 1.65 kat daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu iki katalizörün parçacık büyüklükleri incelendiğinde 10% Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörünün parçacık büyüklüğü 1.2 nm iken, 10% Pd/CNT<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> katalizörünün 1.6 nm olarak ölçülmüştür.

Farklı atomik oranlarda (Pd<sub>0.4</sub>Au<sub>0.6</sub>/CNT, Pd<sub>0.5</sub>Au<sub>0.5</sub>/CNT, Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT, Pd<sub>0.9</sub>Au<sub>0.1</sub>/CNT) dendrimer şablon indirgeme yöntemiyle hazırlanan bimetalik katalizörlerle hazırlanan sensörlerle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgenmesine ait maksimum akımlar incelendiğinde Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT katalizörle hazırlanan sensörün maksimum akım yoğunluğunun en yüksek olduğu bulunmuştur.

Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörü için askorbik asit (AA), dopamin (DA) ve ürik asit (UA) gibi girişim yapan maddelerin herhangi bir girişim etkisinin olmadığı ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayininde seçiciliğinin çok iyi olduğu gözlenmiştir (Bkz Şekil 3.10).

Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizörle hazırlanan sensörün akımının Pd/CNT<sub>dendrimer</sub> katalizöre göre yaklaşık olarak 2 kat daha fazla olduğu bulunmuştur.

Pd<sub>0.7</sub>Au<sub>0.3</sub>/CNT<sub>dendrimer</sub> sensörünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tayinindeki aktivitesi literatürde yapılan çalışmalar ile karşılaştırıldığında performans kriterlerinin birçok sensörden daha iyi olduğu gözlenmiştir (Bkz Çizelge 3.1).



## KAYNAKLAR

- Akyilmaz, E., Erdogan, A., Ozturk, R., Yasa, I., 2007. Sensitive determination of L-lysine with a new amperometric microbial biosensor based on *Saccharomyces cerevisiae* yeast cells, *Biosensors & Bioelectronics*, **22**: 1055-1060.
- Aykut, U., Temiz H., 2006. Biyosensörler ve Gıdalarda Kullanımı, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **3**: 51-59.
- Bartlett, P.N., Birkin, P.R., Wang, J.H., 1998. Palmisano, F., Benedetto, G.D. An enzyme switch employing direct electrochemical communication between horseradish peroxidase and a poly (aniline) film. *Anal. Chem.* **70**: 3685-3694.
- Baykut, F., 1993. *Modern Genel Anorganik Kimya*, İ.Ü. Yayınları Müh. Fak. Doyuran Matbaası, İstanbul, ISBN: 975-404-354-X.
- Bo, X., Bai, J., Ju, J., Guo, L., 2010. A sensitive amperometric sensor for hydrazine and hydrogen peroxide based on palladium nanoparticles/onion-like mesoporous carbon vesicle, *Analytica Chimica Acta*. **675**: 29-35.
- Boyacı, G.H., Mutlu, M., 1998. Preparation of Lactate Electrode for General Food Application, FAB 98, *Twelfth Forum for Applied Biotechnology*. Brugges, Belgium, **2** (28): 24-25, 1421.
- Chang, G., Luo, Y., Lu, W., Liao, F., Sun, X., 2011. Hydrothermal synthesis of ultra-highly concentrated, well-stable Ag nanoparticles and their application for enzymeless hydrogen peroxide detection, *Journal of Nanoparticle Research*. **13**: 2689-2695.
- Chen, S., Yuan, R., Chai, Y., Hu, F., 2013. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review, *Microchimica Acta*, **180**: 15-32.
- Chen, X. M., Cai, Z. X., Huang, Z. Y., Oyama, M., Jiang, Y. Q., Chen, X., 2013. Ultrafine palladium nanoparticles grown on graphene nanosheets for enhanced electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *Electrochimica Acta*, **97**: 398-403.
- Cisneros, R.L., Espinoza, A.G., Litter, M.I., 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, **48**: 393-399.
- Çete, S., Yaşar, A., Arslan, F., 2006. An amperometric biosensor for uric acid determination prepared from uricase immobilized in polypyrrole film, *Artificial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology*. **34**: 367-380.
- Dağlı, G., Özyurt, M, Akalın, M., 2010. Merkezi Sterilizasyon Ünitesi (MSÜ) ve Uygulamaları, *GATA Basımevi*, Ankara, 37-39.
- Desideri, A., Falconi, M., 2003, Prokaryotic Cu, Zn superoxidies dismutases, *Biochemical society transactions*, **31**: 1322–1325.
- Eggins, B., 1996. *Biosensors An Introduction*, 1st Ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
- Ensafi, A., Jafari-Asl, M., Dorostkar, N., Ghiaci, M., Martinez-Huerta, M., Fierro, J., 2014. The fabrication and characterization of Cu-nanoparticle immobilization on a hybrid chitosan derivative-carbon support as a novel electrochemical sensor: application for the sensitive enzymeless oxidation of glucose and reduction of hydrogen peroxide, *Journal of Materials Chemistry B*, **2**: 706-717.
- Fediaev, B.P., Florensova, K.M., Sidenko, V.V., Stepanova, Z., 1972. Virucidal effect of hydrogen peroxide aerosols during decontamination of the air in influenza foci, *Zh Mikrobiol, epidemiol, immunobiol*, **49** (9): 137-42.

- Fridovich, I., 1986, Superoxide dismutases, *Methods enzymol.* **58**: 61-97.
- Guwy, A.J., Hawkes, F.R., Martin, S.R., Hawkes, D.L., Cunnah, P., 1999, A technique for monitoring hydrogen peroxide concentration off- line and on-line, *Water research*, **34** (8): 2191-2198.
- Gürdal, O., 2000. Algılayıcılar ve Dönüştürücüler, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara.
- Hall, E.A.H. 1990. Biosensors. Ch: 1 biosensors in context, *Open university Press*, İngiltere, 3-30.
- Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C., 1984. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease, *Biochemical journal*, **219**: 1-14.
- Halliwell, B., Grootveld, M., Gutteridge, J.M.C., 1988. Methods for the measurement of hydroxyl radicals in biological systems: deoxyribose degradation and aromatic hydroxylation, *Methods of biochemical analysis*, **33**: 59-90.
- [http://www.cdc.gov/hicpac/pdf/guidelines/Disinfection\\_Nov\\_2008.pdf](http://www.cdc.gov/hicpac/pdf/guidelines/Disinfection_Nov_2008.pdf) Erişim Tarihi: 24 Nisan 2016.
- Hu, H., Jin, H., Chai, X., 2012. Rapid determination of hydrogen peroxide in pulp bleaching effluents by headspace gas chromatography, *Journal of Chromatography*, **1235**: 182-184.
- Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., 1991. *Pure App. Chem.*, **63**: 1247-1250.
- Jacobs, C., Peairs, M., Venton, B., 2010. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules, *Analytica Chimica Acta*, **662**: 105-127.
- Jones, C.W., Clark, J.H., 1999. Applications of hydrogen peroxide and derivatives, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, ISBN: 0-85404-536-8.
- Kao, K. C., Huang, W., 1981. Electronical Transport in Solids, *Pergaman Press*, New York, **59**: 145-541.
- Karyakin, A., Karyakina, E. Gorton, L., 2000. Amperometric biosensor for glutamate using Prussian Blue-based "artificial peroxidase" as a transducer for hydrogen peroxide, *Analytical Chemistry*, **72**: 1720-1723.
- Kılınç, M.E., 1996. "Enzyme dayalı elektrokimyasal biyosensörlerin mediyatör kullanarak tasarımı", *Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, 9-10.
- Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Mishra, A., Kim, N., Lee, J., 2011. Recent advances in graphene-based biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, **26**: 4637-4648.
- Lewenstam, A., Maj-Zurawska, M., Hulanicki, A., 1991. Application Of Ion-Selective Electrodes in Clinical Analysis, *Electroanalysis*, **3**: 727-734.
- Li, Y., 2006. Handbook of Agricultural Engineering , *Section 2.3 Biosensors*, pp. 52-93.
- Liao, K., Mao, P., Li, Y., Nan, Y., Song, F., Wang, G., Han, M., 2013. A promising method for fabricating Ag nanoparticle modified nonenzyme hydrogen peroxide sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **181**: 125-129.
- Lin, C., Lai, Y., Balamurugan, A., Vittal, R., Lin, C., Ho, K., 2010. Electrode modified with a composite film of ZnO nanorods and Ag nanoparticles as a sensor for hydrogen peroxide, *Talanta*, **82**: 340-347.
- Lin, S.H., Chen, M.L., 1997. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water research*, **31** (4): 868-876.
- Liu, D., Guo, Q., Zhang, X., Hou, H., You, T., 2015. PdCo alloy nanoparticle-embedded carbon nanofiber for ultrasensitive nonenzymatic detection of hydrogen peroxide and nitrite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **450**: 168-173.
- Liu, H., Su, X., Duan, C., Dong, X., Zhou, S., Zhu, Z., 2014. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Au NPs-Graphene composites for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **731**: 36-42.



- Lu, W., Liao, F., Luo, Y., Chang, G., Sun, X., 2011. Hydrothermal synthesis of well-stable silver nanoparticles and their application for enzymeless hydrogen peroxide detection, *Electrochimica Acta*, **56**: 2295-2298.
- M.E.B., 2011, Tekstil Teknolojisi Temel Boyama, [http://www.megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Temel%20Boyama.pdf](http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Temel%20Boyama.pdf) Erişim Tarihi: 24/04/2017.
- McDonnell, G.E., 2007. Antisepsis disinfection and sterilization: types, action and resistance, *ASM Press*, Washington D.C., ISBN : 978-1-55581-392-5.
- Meral B., Öcal C., Özbek F., Öney R. G., 2006. Kimya mühendisliğine Giriş Ders Kitabı, Biyosensörler, *Ankara Üniversitesi*, Ankara, 30-35.
- Michiels, C., Raes, M., Toussaint, O., Remacle, J., 1994. Importance of Seglutathione peroxidase, catalase, and Cu/Zn-SOD for cell survival against oxidative stress, *Free radical medicine and biology*, **17**: 235–248.
- Niculescu, M., C. Nistor, I. Frebort, P. Pec, B. Mattiasson, E. Csoregi., 2000. Redox hydrogel-based amperometric bienzyme electrode for fish freshness monitoring. *Anal. Chem.* **72**: 1591-1597.
- Nindl, G., 2004. Hydrogen Peroxide – from Oxidative Stressor to Redox Regulator, *Cell Science*, **1** (2): 1-12.
- Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C., Paterlini, W.C., 2005. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-fenton reactions using metavanadate, *Talanta*, **66**: 86-91.
- Paddle, B.M., 1996. Biosensors for chemical and biological agents of defence interest, *Biosensors and Bioelectronics*, **11**: 1079-1113.
- Panacek, A., Kvitek, L., Pucek, R., Kolar, M., Vecerova, R., Pizurova, N., Sharma, V. K., Nevecna, T., Zboril, R., 2006. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity, *Journal of physical chemistry*, **110**: 16248-16253.
- Perez-Campo, R., Lopez-Torres, M., Cadenas, S., 1998. The rate of free radical production as a determinant of the rate of aging: evidence from the comparative approach, *Journal of comparative physiology B*, **168**: 149-158.
- Petri, B.G., Watts, R.J., Teel, A.L., Huling, S.G., Brown, R.A., 2011. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide, In situ chemical oxidation for groundwater remediation, In: Siegrist, R.L. (ed.), Chapter 2, *Springer Science Media+Business Media LLC*, New York, ISBN: 978-1-4419-7825-7, 33-88.
- Petrucci, R.H., Herring, F.G., Madura, J.D., Bissonnette, C., 2007. *General Chemistry: Principles & Modern Applications*, 10th ed., Prentice Hall, Canada, ISBN-13: 978-0136121497.
- Qiu, Z., He, Y., Liu, X., Yu, S., 2005. Catalytic Oxidation of the Dye Wastewater with Hydrogen Peroxide, *Chemical Engineering and Processing*, **44**: 1013-1017.
- Reth, M., 2002. Hydrogen peroxide as second messenger in lymphocyte activation, *Nature immunology*, **3** (12): 1129-1134.
- Rutala, W.A. Weber, D., 2008. Guideline for disinfection and sterilization in healthcare facilities, *Centers of Disease Control and Prevention*,
- Sellers, R.M., 1980. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate. *Analyst* **105**: 950-954.
- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Ed.; Harcourt Brace, London.

- Suleiman, A.A., Guilbault, G.G., 1991. *Piezoelectric (PZ) Immunosensors and Their Applications*. Analytical Letters, **24** (8): 1283-1291.
- Tang, D., Tang, J., Su, B., Chen, G., 2010. Ultrasensitive Electrochemical Immunoassay of Staphylococcal Enterotoxin B in Food Using Enzyme-Nanosilica-Doped Carbon Nanotubes for Signal Amplification, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**: 10824-10830.
- Tanner, A.J. Wong, A.Y.S., 1998. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater, *Analytica chimica acta*, **370**: 279-287.
- Thanh, T.D., Balamurugan, J., Lee, S.H., Kim, N.H., Lee, J.H., 2016. Novel porous gold-palladium nanoalloy network-supported graphene as an advanced catalyst for non-enzymatic hydrogen peroxide sensing, *Biosensors and Bioelectronics*, **85**: 669-678.
- Thevenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., Wilson, G.S., 1999. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, *Pure Appl. Chem.*, **71** (12): 2333-2348.
- Thevenot, D. R., Toth, K., R., Durst, A., Wilson, S. G., 2001. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics*, **16**: 121-131.
- Toth, K., Durst, R.A., Wilason G.S., *Pure App. Chem.* **71**: 2333-2348, 1999.
- Valko, M., Rhodes, C.J., Moncol, J., Izakovic, M., Mazur, M., 2006. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer, *Chemico-biological interactions*, **160**: 1-40.
- Vural, T., Çelen, E., 2005. Sıvı Dezenfektan Olarak Hidrojen Peroksit, Perasetik Asit ve Türevi Alet Dezenfektanlarının Kullanım İlkeleri, Kombinasyonlarının Kıyaslanması, *Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi*, 20-24 Nisan 2005 Samsun, Ankara, Bilimsel Tıp, 200-206.
- Wang, B., Zhang, J., Pan, Z., Tao, X., Wang H., 2009. A novel hydrogen peroxide sensor based on the direct electron transfer of horseradish peroxidase immobilized on silica-hydroxyapatite hybrid film, *Biosensors & Bioelectronics*, **24**: 1141-1145.
- Wang, J., Gao, H., Sun, F., Xu, C., 2014. Nanoporous PtAu alloy as an electrochemical sensor for glucose and hydrogen peroxide, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **191**: 612-618.
- Wang, J.; Lin, Y.H.; Chen, L., 1993 Organic-phase biosensor for monitoring phenol and hydrogen peroxide in pharmaceutical antibacterial products. *Analyst*, **118**: 277-280.
- Wolffenstein, R., 1894. Concentration und Destillation von Wasserstoffsperoxyd, *European journal of inorganic chemistry*, **27** (3): 3307-3312.
- Woo, Y.A., Lim, H.-R., Kim, H.J., Chung, H., 2003. Determination of hydrogen peroxide concentration in antiseptic solutions using portable near-infrared system, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, **33** (5): 1049-1057.
- Xu, C., Wang, J., Zhou, J., 2013. Nanoporous PtNi alloy as an electrochemical sensor for ethanol and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **182**: 408-415.
- Xu, J., Zhao, W., Luo, X., Chen, H., 2005. A sensitive biosensor for lactate based on layer-by-layer assembling MnO<sub>2</sub> nanoparticles and lactate oxidase on ion-sensitive field-effect transistors, *Chem. Commun*, 792-794.
- Yamamoto, K., Ohgaru, T., Torimura, M., Kinoshita, H., Kano, K., Ikeda T., 2000. Highly-sensitive flow injection determination of hydrogen peroxide with a peroxidase-immobilized electrode and its application to clinical chemistry, *Analytica Chimica Acta*, **406**: 201-207.

- You, J., Kim, D., Jeon, S., 2012. Electrocatalytic reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by Pt nanoparticles covalently bonded to thiolated carbon nanostructures, *Electrochimica Acta*, **65**: 288-293.
- Zappacosta, B., Persichilli, S., Mormile, F., Minucci, A., Russo, A., Giardina, B., De Sole, P., 2001. A fast chemiluminescent method for  $\text{H}_2\text{O}_2$  measurement in exhaled breath condensate, *Clinica Chimica Acta*, **310**: 187-191.
- Zhang, Y., Liu, S., Wang, L., Qin, X., Tian, J., Lu, W., Chang, G., Sun, X., 2012. One-pot green synthesis of Ag nanoparticles-graphene nanocomposites and their applications in SERS,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and glucose sensing, *Rsc Advances*, **2**: 538-545.





## ÖZ GEÇMİŞ

1990'da Van'da doğdu. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'den 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Aynı zamanda, Amerika Birleşik Devletleri Western Kentucky Üniversitesi'nde Fizik ve Astronomi Bölümünde araştırmacı olarak çalışmalar yaptı. Şu anda Artekya Teknoloji Ltd. Şti. şirketinin TÜBİTAK MAM Teknoloji Serbest Bölgesi şubesinde Ar-Ge Mühendisi olarak çalışmaktadır.





T.C  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLIK RAPORU

Tarih: 21/01/2019

Tez Başlığı / Konusu: **ENZİMSİZ HİDROJEN PEROKSİT SENSÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 67 sayfalık kısmına ilişkin, 21/01/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı %11 (Yüzde onbir) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- 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 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzlüncü 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.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

21.01.2019  
  
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Orhan ALAL

Öğrenci No:149101225

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim

Programı: Yüksek Lisans

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

**DANIŞMAN ONAYI**  
UYGUNDUR



Prof. Dr. Hüseyin DENİZ KIVRAK  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)  
Kimya Mühendisliği  
Bölüm Başkanı

**ENSTİTÜ ONAYI**  
UYGUNDUR

  
Prof. Dr. Sual SANSOY  
Enstitü Müdürü  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)