



Investigation of the Electrochemical Behavior of Glucose with Carbon-Based Nanomaterials and *o*-BBV Modified Electrodes

Karbon Temelli Nanomalzemeler ve *o*-BBV Modifiye Elektrotlarla Glikozun Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Ayşenur YILMAZ KABACA¹ , Melike BİLGİ KAMAÇ² , Seda DEMİREL TOPEL³ , Merve YILMAZ ÇILÇAR²

Eser Bilgisi / Article Info

Araştırma makalesi / Research article

Geliş tarihi / Received

18.11.2025

Kabul tarihi / Accepted

21.12.2025

Yayın tarihi / Published

31.12.2025

Anahtar kelimeler

Glikoz, *o*-BBV, karbon temelli nanomalzemeler, elektrokimyasal sensörler

Keywords

Glucose, *o*-BBV, carbon-based nanomaterials, electrochemical sensors

Abstract

Glucose is one of the leading causes of serious chronic diseases that negatively impact human health. Although enzymatic glucose sensors are widely used to determine glucose levels, the enzymes' high sensitivity to pH changes, poor thermal stability, and sensitivity to active substances limit the lifespan of such biosensors. Therefore, the need for new enzyme-free and highly selective sensor systems is increasing day by day. In this study, the potential use of carbon-based nanomaterials and orto-boronic acid linked viologen (*o*-BBV)-modified electrodes containing boronic acid derivatives in non-enzymatic glucose sensors was investigated. RGO, ERGO, MWCNT, and MWCNT-COOH were selected as carbon-based nanomaterials to increase the conductivity of surface-imprinted carbon electrodes (SPCE). *o*-BBV was chosen to provide specific binding to glucose. Modifications to SPCE surfaces were achieved by physical adsorption and/or electrochemical reduction methods. Electrochemical characterization of the modified electrodes was performed using cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). The potential of the modified SPCE, which exhibited the highest conductivity, as a non-enzymatic glucose sensor was investigated using CV. As a result of the analyses, it was observed that the boronic acid groups in the *o*-BBV molecule bind specifically to glucose by reversibly forming boronic ester bonds with the 1,2-diol groups in glucose. These results indicate that the SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV electrode can be used as a non-enzymatic glucose sensor.

Özet

Glikoz, insan sağlığını olumsuz etkileyen ciddi kronik hastalıkların başında gelmektedir. Glikoz seviyelerinin belirlenmesinde, enzimatik glikoz sensörleri yaygın olarak kullanılmasına rağmen, enzimlerin pH değişimlerine yüksek duyarlılık göstermesi, düşük ısı stabilitesi ve aktif maddelere karşı hassas olmaları, bu tür biyosensörlerin kullanım ömrünü sınırlamaktadır. Bu nedenle, enzimsiz ve yüksek seçiciliğe sahip yeni sensör sistemlerine olan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır. Bu çalışmada, karbon temelli nanomalzemeler ve boronik asit türevi içeren *o*-BBV modifiyeli elektrotların nonenzimatik glikoz sensöründe kullanılabilme potansiyeli incelenmiştir. Yüzey baskılı karbon elektrotların (SPCE) iletkenliğini artırmak için karbon temelli nanomalzeme olarak, RGO, ERGO, MWCNT ve MWCNT-COOH seçilmiştir. *o*-BBV ise glikoza spesifik bağlanmayı sağlamak için tercih edilmiştir. SPCE yüzeylerine modifikasyonlar fiziksel adsorpsiyon ve/veya elektrokimyasal indirgenme yöntemleriyle

¹aysenuryilmazkabaca@gmail.com; ²melikesahin@karatekin.edu.tr (Corresponding Author);

³seda.demireltopel@antalya.edu.tr; ⁴mrv0891@gmail.com

¹Çankırı Karatekin Üniversitesi, Şabanözü Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Çankırı, Türkiye, 18100

^{2,4}Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye, 18100

³Antalya Bilim Üniversitesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Antalya, Türkiye, 07070

gerçekleştirilmiştir. Modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) metotları ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek iletkenlik gösteren modifiye SPCE'nin nonenzimatik glikoz sensörü olarak kullanım potansiyeli CV ile incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, *o*-BBV molekülündeki boronik asit gruplarının, glikozdaki 1,2-diol grupları ile tersinir bir şekilde boronik ester bağı oluşturarak glikoza spesifik olarak bağlandığı görülmüştür. Bu sonuçlar, SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV elektrotunun nonenzimatik glikoz sensörü olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

1. GİRİŞ

Diyabet, insan sağlığını etkileyen ciddi kronik hastalıklardan birisidir. Diyabetli hastalarda kan şekeri düzeyinin izlenmesi, tedavinin doğru, güvenli ve etkin bir şekilde yönetilebilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Sağlıklı bireylerde açlık kan şekeri konsantrasyonu 3,9-6,1 mmol.L⁻¹ değerleri arasındadır. Kan glikoz düzeyinin bu aralığın dışına çıkması vücutta ciddi fizyolojik bozulmalara yol açabilir. Hipoglisemi, açlık hissi, terleme, çarpıntı, titreme ve ileri durumlarda nöbet ya da bilinç kaybı gibi akut komplikasyonlara neden olabilmektedir. Buna karşılık hiperglisemi uzun vadede diyabet gelişme riskini artırmakla kalmaz; aynı zamanda damar hasarı, kardiyovasküler hastalıklar, böbrek fonksiyon bozuklukları, nöropati ve görme kaybı gibi ciddi komplikasyonlara da zemin hazırlar (Ali et al., 2024). Bu nedenle kan şekeri düzeyinin doğru ve düzenli takibi metabolik sağlığın korunması açısından kritik önem taşımaktadır.

Glikoz (Glc) konsantrasyonunu ölçmek için yaygın olarak iki farklı elektrokimyasal sensör türü (enzimatik ve nonenzimatik glikoz sensörleri) kullanılmaktadır. Enzimatik glikoz sensörlerinde enzim olarak genellikle glikoz oksidaz enzimi (GOx) kullanılır. GOx enzimi glikoza seçici olsa da pH duyarlılığının yüksek olması, ısı kararlılığının düşük olması, yüksek aktif maddelere karşı hassas olması, nem değişimlerinden etkilenmesi ve oksijene bağımlı olması gibi özelliklerinden dolayı enzimatik glikoz sensörünün kullanım ömrünü kısıtlamaktadır (Wang et al., 2017). Enzimsiz glikoz sensörleri ise biyolojik bir bileşen kullanmak yerine, doğrudan elektrokimyasal bir prensiple çalışır (Toghiani et al., 2010). Enzimsiz glikoz sensörlerin en büyük avantajı, enzim gibi hassas ve zamanla aktivitesi azalabilen biyolojik moleküllere bağımlı olmamalarından kaynaklanan üstün kararlılık ve uzun ömürlü olmasıdır. Literatürde enzimsiz glikoz sensörlerinin geliştirilmesinde indirgenmiş grafen oksit (RGO) (Chaudhari, et al., 2024), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) (Zheng et al., 2018), karboksil fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT-COOH) (Zheng et al., 2019), elektronik iletkenliği arttırmak ve yüzey alanını genişletmek amacı ile kullanılmıştır.

Enzimsiz glikoz sensörlerinin glikozu seçici olarak tayin etmesi önemlidir. Son yıllarda, seçiciliği artırmak için yeni bir yaklaşım olarak boronik asit türevli organik bileşiklerin kullanımı öne çıkmaktadır. Boronik asit bileşikleri, 1,2-diol (örneğin şeker) içeren molekülleri seçici olarak tanıma ve beş veya altı üyeli halkalı esterler oluşturma özelliğine sahiptir; bu da 1,2-diol içeren moleküllerin tespiti ve ayrılması için kullanılabilir olduğunu göstermektedir (Li vd., 2014, Nan et al., 2023; Liu vd., 2024). Örneğin, Wang ve arkadaşları poli(azur A), altın nanopartiküller (AuNP) ve 4-merkaptofenilboronik asitten (MPBA) oluşan kompozit yapı elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak camı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde başarıyla hazırlanmıştır. Kompozit üzerindeki MPBA fonksiyonel grupları, boronik asit-diol etkileşmesine dayalı özgül tanıma mekanizması sayesinde glikoz moleküllerini seçici olarak yakalayabilmektedir. Glikoz bağlandığında, elektrot yüzeyinde kararlı boronat esterleri oluşmaktadır. Bu yapı redoks prop çiftinin elektrot yüzeyine difüzyonunu engelleyerek yük transferini belirgin şekilde engellemektedir. Bu durum, akım değerinin azalmasına neden olmaktadır. Bu ise sensörün çalışma prensibini oluşturmaktadır. Geliştirilen nonenzimatik glikoz sensöründe geniş aralık ve düşük tespit sınırı (LOD) elde edilmiştir.

SPCE'lerin elektrokimyasal performansını arttırmak amacıyla çeşitli karbon temelli nanomalzemelerle modifiye edilmiştir. Elektrot yüzeyine, iletkenliği ve yüzey alanını artırmak amacı ile RGO, elektrokimyasal

indirgenmiş grafen oksit (ERGO), MWCNT ve MWCNT-COOH gibi nanoyapılar, glikoz ile spesifik etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar kazandırmak amacıyla da viyolojen temelli bir organik molekül olan *o*-BBV entegre edilmiştir. Farklı modifikasyon stratejilerinden elde edilen modifiyeli elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) metotları ile karşılaştırılmış ve bu karşılaştırmalar sonucunda optimum elektrot platformu belirlenmiştir. Optimum elektrot platformunda, glikozun elektrokimyasal davranışı CV kullanılarak incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Bu çalışmada yüksek saflıkta kimyasallar kullanılmış olup, kullanılan kimyasalların adları, kısaltmaları ve tedarikçi firmaları Çizelge 1’de sunulmuştur.

Çizelge 1. Çalışmadaki yüksek saflıkta kullanılan kimyasalların isimleri, molekül formülleri ve tedarik edilen firmalar

Kimyasallar	Formüller/Kısaltmalar	Tedarik edilen firmalar
Potasyum hidrojen fosfat	K ₂ HPO ₄	Merck
Potasyum dihidrojen fosfat	KH ₂ PO ₄	Merck
Potasyum hekzasiyano ferrit	K ₄ Fe(CN) ₆	Sigma
Potasyum hekzasiyano ferrat	K ₃ Fe(CN) ₆	Sigma
Potasyum klorür	KCl	Sigma
Glikoz	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sigma
Grafen oksit	GO	Sigma
İndirgenmiş grafen oksit	RGO	Sigma
Karboksil fonksiyonlandırılmış çok duvarlı karbon nanotüp	MWCNT-COOH	Merck

Deneylerde Metrohm DropSens firmasından temin edilen SPCE’ler (DRP110) kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler için DropSens μ Stat 400 Bipotentiostat/Galvanostat gerçekleştirilmiştir. Tampon çözeltiler Mettler-Toledo pH-metre kullanılarak hazırlanmıştır. Katı kimyasalların tartımı için Radwag AS220/C/2 marka 0,01 mg duyarlı elektronik hassas terazi kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması için WiseStir MSH-20D ısıtıcı karıştırıcı ve IKA MS 3 digital vorteks cihazı kullanılmıştır. Çözeltiler Millipore Milli-Q Direct Q-3 ultra saf su cihazından temin edilen su ile hazırlanmıştır.

2.2 Metot

SPCE’ler 0,1 M KCl içeren 50 mM pH 7,0 fosfat tamponu içerisinde potansiyel uygulanarak (+1,8 V’da 300 saniye boyunca) temizlenmiştir (Bilgi and Ayranci, 2016). Çalışma kapsamında, karbon temelli nanomalzemeler ve *o*-BBV’nin elektrot yüzeyine immobilizasyonu için beş farklı proses tasarlanmıştır. Söz konusu modifikasyon proseslerine ait hazırlama aşamaları Çizelge 2’de özetlenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonlar 1 M KCl içeren 5 mM redoks prob çözeltisinde (FF) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2. SPCE modifikasyon proseslerine ait hazırlanma aşamaları

Proses	Hazırlanma Yöntemi
1. Proses SPCE/ERGO/ <i>o</i> -BBV	1,2 mg GO katısı 1200 μ L pH 7.0 PBS:DMF (1:1 oranında) 3 saat boyunca sonikatörde karıştırılarak hazırlanmıştır. GO süspansiyonundan 50 μ L, SPCE yüzeyine damlatılmış ve ardından, (0 / -1.5 V aralığında, 50 mV s ⁻¹ tarama hızında, 10 döngü CV uygulanarak elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. <i>o</i> -BBV çözeltisi, 1 mg <i>o</i> -BBV katısı 1 mL EtOH:distile H ₂ O (1:1 oranda) içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. SPCE/ERGO’ların yüzeyine 2 μ L <i>o</i> -BBV çözeltisi damlatılmış ve elektrotlar oda sıcaklığında, karanlık ortamda tamamen kuruyuncaya kadar bekletilmiştir.
2. Proses SPCE/ERGO@ <i>o</i> -BBV	0,4 mg GO katısı ve 0,4 mg <i>o</i> -BBV katısı 200 μ L EtOH, 200 μ L DMF, 400 μ L pH 7.0 PBS çözücü sisteminde 3 saat boyunca sonikatörde karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen GO@ <i>o</i> -BBV süspansiyonundan 50 μ L, SPCE yüzeyine damlatılmış ve ardından, 0 / -1.5 V aralığında, 50 mV s ⁻¹ tarama hızında, 10 döngü CV uygulanarak elektrokimyasal olarak indirgenmiştir.
3. Proses SPCE/RGO@ <i>o</i> -BBV	0,4 mg RGO katısı ve 0,4 mg <i>o</i> -BBV katısı 200 μ L EtOH, 200 μ L DMF, 400 μ L pH 7.0 PBS çözücü sisteminde 3 saat boyunca sonikatörde karıştırılarak hazırlanmıştır. SPCE’nin yüzeyine 2 μ L RGO@ <i>o</i> -

BBV çözeltisi damlatılmış ve elektrotlar oda sıcaklığında, karanlık ortamda tamamen kuruyuncaya kadar bekletilmiştir.

4. Proses
SPCE/ERGO/MWCNT/*o*-BBV

0,5 mg GO katısı ve 0,5 mg MWCNT-COOH katısı 500 μ L DMF, 500 μ L pH 7.0 PBS çözütücü sisteminde 3 saat boyunca sonikatörde karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen GO@MWCNT-COOH süspansiyonundan 50 μ L, SPCE yüzeyine damlatılmış ve ardından, 0 / -1.5 V aralığında, 50 mV s^{-1} tarama hızında, 10 döngü CV uygulanarak elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. SPCE/ERGO/MWCNT'ların yüzeyine 2 μ L *o*-BBV çözeltisi damlatılmış ve elektrotlar oda sıcaklığında, karanlık ortamda tamamen kuruyuncaya kadar bekletilmiştir.

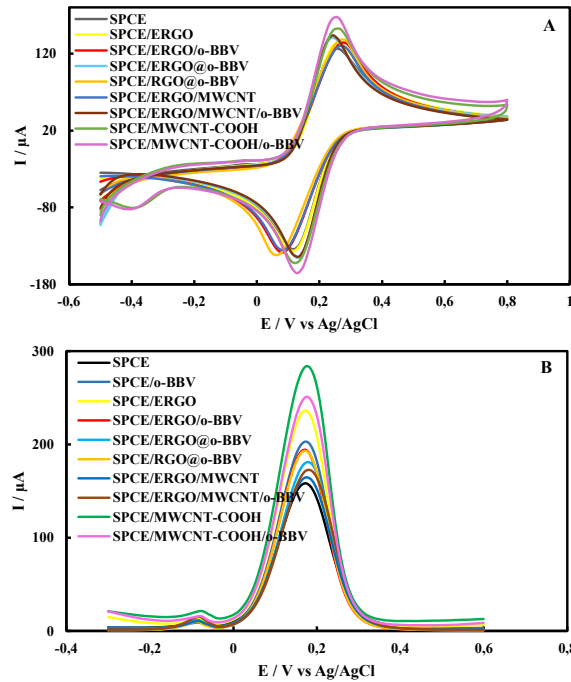
5. Proses
SPCE/MWCNT-COOH /*o*-BBV

MWCNT-COOH süspansiyonu, 1 mg MWCNT-COOH'un 1 mL DMF:distile H₂O (1:1) karışımı içerisinde 3 saat boyunca sonikasyon ile dağıtılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyondan 2 μ L, SPCE'nin yüzeyine damlatılmış ve elektrotlar oda sıcaklığında, karanlık ortamda tamamen kuruyana kadar bekletilmiştir. *o*-BBV çözeltisi ise 1 mg *o*-BBV'nin 1 mL EtOH:distile H₂O (1:1) karışımında çözülmesiyle hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 2 μ L, SPCE/MWCNT-COOH elektrotların yüzeyine uygulanmış ve elektrotlar oda sıcaklığında, karanlık ortamda tamamen kuruyuncaya kadar bekletilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Modifiye elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu

SPCE, SPCE/*o*-BBV, SPCE/ERGO, SPCE/ERGO/*o*-BBV, SPCE/ERGO@*o*-BBV, SPCE/RGO@*o*-BBV, SPCE/ERGO/MWCNT, SPCE/ERGO/MWCNT/*o*-BBV, SPCE/ERGO/MWCNT-COOH, SPCE/ERGO/MWCNT-COOH/*o*-BBV elektrotlarının elektrokimyasal karakterizasyonları CV ve DPV metotları ile 5 mM FF çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. CV ve DPV'lerden elde edilen voltamogramlar Şekil 1 A ve B'de, voltamogramlardan elde edilen anodik pik akımı (I_{pa}) ve anodik pik potansiyeli (E_{pa}) değerleri Çizelge 3'te verilmiştir.



Şekil 1. SPCE, SPCE/*o*-BBV, SPCE/ERGO, SPCE/ERGO/*o*-BBV, SPCE/ERGO@*o*-BBV, SPCE/RGO@*o*-BBV, SPCE/ERGO/MWCNT, SPCE/ERGO/MWCNT/*o*-BBV, SPCE/ERGO/MWCNT-COOH, SPCE/ERGO/MWCNT-COOH/*o*-BBV elektrotlarının (A) CV ve (B) DPV'leri

Çizelge 3. Modifiye elektrotların CV ve DPV'lerinden elde edilen Epa ve Ipa değerleri

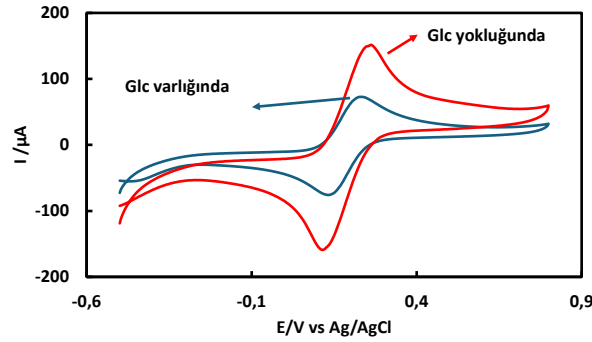
Elektrot Formülasyonu	CV		DPV	
	Epa (V)	Ipa (μ A)	Epa (V)	Ipa (μ A)
SPCE	0,274	130,12	0,170	161,22
SPCE/ <i>o</i> -BBV	0,260	138,38	0,170	210,65
SPCE/ERGO	0,278	135,72	0,170	169,89
SPCE/ERGO/ <i>o</i> -BBV	0,274	143,74	0,170	187,62
SPCE/ERGO@ <i>o</i> -BBV	0,264	138,14	0,175	178,62
SPCE/RGO@ <i>o</i> -BBV	0,262	142,29	0,175	185,65
SPCE/ERGO/MWCNT	0,274	136,03	0,165	163,52
SPCE/ERGO/MWCNT/ <i>o</i> -BBV	0,270	148,98	0,165	224,27
SPCE/MWCNT-COOH	0,262	147,91	0,165	242,41
SPCE/MWCNT-COOH/ <i>o</i> -BBV	0,262	161,67	0,165	271,53

Şekil 1A ve 1B'ye ve Çizelge 3'e göre SPCE/*o*-BBV elektrodu SPCE'ye kıyasla hem CV'de (130,12 μ A $\rightarrow$ 138,38 μ A) hem de DPV'de (161,22 μ A $\rightarrow$ 210,65 μ A) daha yüksek bir Ipa değeri göstermiştir. Bu durum, *o*-BBV'nin tek başına elektrodun iletkenliğini arttırabildiğini göstermektedir. SPCE/ERGO'larda Ipa değerini çok az da olsa arttırdığı (CV'de 130,12 μ A $\rightarrow$ 135,72 μ A, DPV'de 161,22 μ A $\rightarrow$ 169,89 μ A) görülmektedir. Bu durum, GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenmesinin (ERGO) yeterli olmadığı veya grafen tabakalarının istenmeyen bir şekilde istiflenerek iletkenliği azaltmasından kaynaklanıyor olabileceğini düşündürmektedir. Hem SPCE/ERGO/*o*-BBV hem de SPCE/ERGO@*o*-BBV'lerde Ipa değerlerinde çok az bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum, *o*-BBV'nin grafen ile π - π etkileşime girerek iletkenliği arttırdığını göstermektedir. SPCE/ERGO@*o*-BBV'ye kıyasla SPCE/RGO/*o*-BBV'de daha yüksek Ipa değerleri elde edilmiştir. Bu durum *o*-BBV ile birlikte GO'nun indirgenmesinin daha düzlemsel yapıda istiflenmelerin olduğunu, üç boyutlu gözenekli yapının SPCE/RGO/*o*-BBV'ye kıyasla daha az olduğunu göstermektedir (Shao et al., 2010). SPCE/ERGO ile SPCE/ERGO/MWCNT'lerden elde edilen Ipa değerlerinin benzer değerde olması, MWCNT ile ERGO arasında istenen sinerjik etkinin oluşmadığını göstermektedir. SPCE/ERGO/MWCNT/*o*-BBV'lerde Ipa değerlerinin hem CV'de (136,03 μ A $\rightarrow$ 148,98 μ A) hem de DPV'de (163,52 μ A $\rightarrow$ 224,27 μ A) artmış olması hem ERGO hem de MWCNT ile *o*-BBV arasında sinerjik etki oluştuğunu göstermektedir. SPCE/MWCNT-COOH'de hem CV'lerden hem de DPV'lerden elde edilen Ipa değerlerinin SPCE ve diğer karbon temelli nanomalzemeler ile modifiyeli SPCE'lerden yüksek olması, karboksil gruplarının, nanotüplerin dağılmasını iyileştirerek daha homojen ve daha yüksek elektroaktif yüzey alanlı bir istifleme sağladığını göstermektedir (Wang., 2015). SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV'de en yüksek Ipa değerlerinin elde edildiği görülmektedir (CV'de 161,67 μ A, DPV' de 271,53 μ A). Bu durum, MWCNT-COOH'daki karboksil (-COOH) ile *o*-BBV molekülündeki boronik asitlerin hidroksil (-OH) grubu arasında kurulan hidrojen bağlarının, iki bileşen arasında güçlü bir moleküler köprü oluşturmaya ve böylece elektron transfer verimliliğini arttırmasına bağlanabilir (Liang et al., 2018). En yüksek elektrokimyasal performansı gösteren modifiyeli elektrodun, MWCNT-COOH ve *o*-BBV çözeltilerinin hazırlanmasının ardından, SPCE yüzeyine fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle sırasıyla önce MWCNT-COOH'ın, ardından *o*-BBV'nin modifikasyonu ile elde edilen SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV elektrodu olduğu belirlenmiştir.

3.2 SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV'ler üzerinde Glikozun elektrokimyasal davranışı

SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV'ler hazırlandıktan ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapıldıktan sonra glikoza karşı verdiği yanıt incelenmiştir. Bu amaçla, 50 mM PBS pH 8,0 içerisinde 1 mM'lık glikoz çözeltisi hazırlanmış ve 5 mM FF (1 M KCl) ile 1:1 oranında karıştırılmıştır. SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV'ler elektrotları kullanılarak 1 mM glikoz varlığında ve yokluğunda (50 μ M PBS pH 8,0 : 5 mM FF

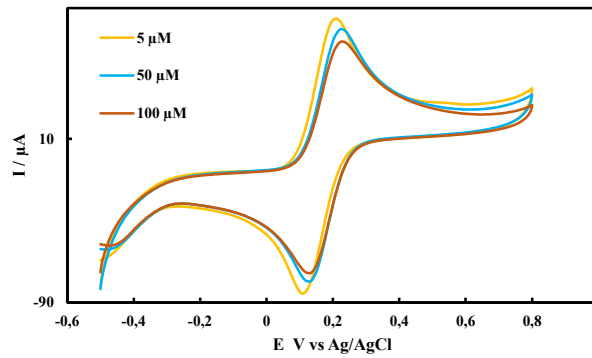
çözeltisi) -0,5 V ile +0,8 V potansiyel aralığında 50 mV.s^{-1} tarama hızında CV uygulanmıştır ve Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. SPCE/MWCNT-COOH/o-BBV elektrotlarında $50 \mu\text{M}$ glikoz varlığı ve yokluğunda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 2’te verilen CV’ye göre FF çözeltisinde glikoz bulunmadığında SPCE/MWCNT-COOH/o-BBV’de elde edilen I_{pa} değeri $147,80 \mu\text{A}$ iken, glikoz varlığında bu değer $73,04 \mu\text{A}$ ’a düşmüştür. Bu sonuç, o-BBV moleküllerinin elektrot yüzeyinde başarıyla tutunduğunu ve aktif halde olduğunu göstermektedir. o-BBV molekülündeki boronik asit gruplarındaki -OH grupları ile glikoz molekülündeki 1,2 diol grupları bileşerek boronik ester adı verilen kararlı bir yapı oluşturur. Oluşan bu kompleks molekül, elektrot yüzeyinde fiziksel bir bariyer oluşturur. İyonların çözeltiden elektrotta difüzyonu yavaşlar ve I_{pa} değerinin azalmasına neden olur (Wang et al., 2017).

SPCE/MWCNT-COOH/o-BBV elektrotu kullanılarak, artan glikoz konsantrasyonlarında ($5 \mu\text{M}$, $50 \mu\text{M}$ ve $100 \mu\text{M}$ glikoz) CV ölçümleri ile glikozun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. CV’ler Şekil 3’te verilmiştir.



Şekil 3. SPCE/MWCNT-COOH/o-BBV elektrotunun $5 \mu\text{M}$, $50 \mu\text{M}$ ve $100 \mu\text{M}$ glikoz konsantrasyonlarındaki CV’leri

Şekil 3’te verilen CV’lerde glikoz konsantrasyonu arttıkça I_{pa} değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, o-BBV molekülündeki boronik asitler ile glikoz molekülündeki 1,2 dioller arasında boronik esterlerin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Konsantrasyon arttıkça daha fazla kompleks yapılar elektrot yüzeyine dahil olmakta ve redoks probunun elektrot yüzeyine geçişini fiziksel olarak engellemekte ve I_{pa} değeri azalmaktadır.

4. SONUÇ

Bu çalışmada, SPCE yüzeyleri RGO, ERGO, MWCNT ve MWCNT-COOH karbon nanomalzemeler ve *o*-BBV ile fiziksel adsorpsiyon ve/veya elektrokimyasal indirgenme yöntemleri kullanılarak modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları, MWCNT-COOH modifikasyonunun yapısında bulunan aromatik yapılar ve karbonil grubu sayesinde elektron transferini artırdığı belirlenmiştir. SPCE/MWCNT-COOH'lerin yüzeylerinin *o*-BBV ile modifiye edilmesiyle ise en yüksek I_{pa} değerlere ulaştığı belirlenmiştir. Bu durum, MWCNT-COOH ile *o*-BBV arasında hidrojen bağları ve π - π etkileşimlerinden ileri geldiği düşünülmektedir. SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV'ler hazırlandıktan ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapıldıktan sonra glikoz'ye karşı verdiği yanıt incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, glikoz bağlanmasına bağlı olarak FF probunun I_{pa} 'sında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Bu sonuçlar, SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV elektrotunun glikoza cevap verdiğini göstermektedir. SPCE/MWCNT-COOH/*o*-BBV elektrodu enzimsiz elektrokimyasal glikoz sensörü kullanımı için adaydır.

Yazar Katkısı

Tüm yazarlar bu çalışmaya katkıda bulunmuşlardır. Yazarlar makalenin son halini okuyup onaylamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması beyan etmemektedir.

Teşekkür

Merve YILMAZ ÇİLÇAR ve Ayşenur YILMAZ KABACA, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) BİDEB/2211-A Doktora Burs Programları kapsamında sağladığı maddi destek için teşekkürlerini sunar.

Referanslar

- Ali, M. Y., Abdulrahman, H. B., Ting, W. T., & Howlader, M. M. (2024). Green synthesized gold nanoparticles and CuO-based nonenzymatic sensor for saliva glucose monitoring. *RSC advances*, 14(1), 577-588.
- Bilgi Kamaç, M., Kıymaz Onat, E., & Yılmaz, M. (2020). A new disposable amperometric NADH sensor based on screen-printed electrode modified with reduced graphene oxide/polyneutral red/gold nanoparticle. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(4), 419-431.
- Gijare, M. S., Chaudhari, S. R., Ekar, S., Shaikh, S. F., Al-Enizi, A. M., Pandit, B., & Garje, A. D. (2024). Green synthesis of reduced graphene oxide (rGO) and its applications in non-enzymatic electrochemical glucose sensors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 450, 115434.
- Khizar, S., Al-Dossary, A. A., Zine, N., Jaffrezic-Renault, N., Errachid, A., & Elaissari, A. (2022). Applications of Surface Modified Carbon Nanotubes in Electrochemical Sensors and Biosensors. In *Surface Modified Carbon Nanotubes Volume 1: Fundamentals, Synthesis and Recent Trends* (pp. 131-179). American Chemical Society.
- Li, M., Zhu, W., Marken, F., & James, T. D. (2015). Electrochemical sensing using boronic acids. *Chemical Communications*, 51(78), 14562-14573.
- Liu, K., Xu, T., Li, A., & Zhao, C. (2024). A novel electrochemical sensor for in situ and in vivo detection of sugars based on boronic acid-diol recognition. *Computers and Electronics in Agriculture*, 218, 108714.

- Liu, L., Xia, N., Xing, Y., & Deng, D. (2013). Boronic acid-based electrochemical sensors for detection of biomolecules. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(9), 11161-11174.
- Nan, K., Jiang, Y. N., Li, M., & Wang, B. (2023). Recent progress in diboronic-acid-based glucose sensors. *Biosensors*, 13(6), 618.
- Sun, H., Saeedi, P., Karuranga, S., Pinkepank, M., Ogurtsova, K., Duncan, B. B., ... & Magliano, D. J. (2022). IDF Diabetes Atlas: Global, regional and country-level diabetes prevalence estimates for 2021 and projections for 2045. *Diabetes research and clinical practice*, 183, 109119.
- Toghill, K. E., & Compton, R. G. (2010). Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation. *International Journal of electrochemical science*, 5(9), 1246-1301.
- Wang, W., Kong, L., Zhu, J., & Tan, L. (2017). One-pot preparation of conductive composite containing boronic acid derivative for non-enzymatic glucose detection. *Journal of colloid and interface science*, 498, 1-8.
- Zheng, W., Li, Y., Hu, L., & Lee, L. Y. S. (2019). Use of carbon supports with copper ion as a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 282, 187-196.
- Zheng, W., Li, Y., Liu, M., Tsang, C. S., Lee, L. Y. S., & Wong, K. Y. (2018). Cu²⁺-doped Carbon Nitride/MWCNT as an Electrochemical Glucose Sensor. *Electroanalysis*, 30(7), 1446-1454.