



ULUSLARARASI 3B YAZICI TEKNOLOJİLERİ
VE DİJİTAL ENDÜSTRİ DERGİSİ

INTERNATIONAL JOURNAL OF 3D PRINTING
TECHNOLOGIES AND DIGITAL INDUSTRY

ISSN:2602-3350 (Online)

URL: <https://dergipark.org.tr/ij3dptdi>

ÜÇ BOYUTLU YAZICIYLA ÜRETİLMİŞ YÜZEY BASKILI ELEKTROT BENZERİ SİSTEMİN ELEKTROKİMYASAL UYGULAMASI

ELECTROCHEMICAL APPLICATION OF SCREEN
PRINTED ELECTRODE-LIKE SYSTEM MADE WITH A
THREE-DIMENSIONAL PRINTER

Yazarlar (Authors): Levent Özcan , Ahmet Fatih Yuran 


Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Özcan L., Yuran A. F., “Üç Boyutlu Yazıcıyla Üretilmiş Yüzey Baskılı Elektrot Benzeri Sistemin Elektrokimyasal Uygulaması” *Int. J. of 3D Printing Tech. Dig. Ind.*, 8(1): 80-91, (2024).

DOI: 10.46519/ij3dptdi.1324695

Araştırma Makale/ Research Article

Erişim Linki: (To link to this article): <https://dergipark.org.tr/en/pub/ij3dptdi/archive>

ÜÇ BOYUTLU YAZICIYLA ÜRETİLMİŞ YÜZEY BASKILI ELEKTROT BENZERİ SİSTEMİN ELEKTROKİMYASAL UYGULAMASI

Levent Özcan^a , Ahmet Fatih Yuran^a 

^aAfyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, TÜRKİYE

* Sorumlu Yazar: leventozcan@aku.edu.tr

(Geliş/Received: 08.08.23; Düzeltme/Revised: 28.01.24; Kabul/Accepted: 02.04.24)

ÖZ

Elektrokimyasal sensör ve biyosensörlerde kullanılan elektrotların ve elektrot sistemlerinin yapılmasında üç boyutlu yazıcıların kullanılması önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlardan biri olan düşük maliyet ile üretim yapılabilmesi, son yıllarda bu alandaki çalışmaların giderek artmasında itici güç olmuştur. Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilebildiği ve çoğu tek kullanımlık olan yüzey baskılı elektrotlar pek çok sensör/biyosensör sisteminde kullanılmaktadır. Yüzey baskılı elektrotlara benzer bir tasarıma sahip ve benzer bir mantıkla çalışan alternatif elektrotların üç boyutlu yazıcılarla üretilebilirliğinin gösterilmesi bu çalışmanın ana hedefidir. Elektrot malzemesi olarak kullanılan kalem ucu grafit elektrot yaygın bulunabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle üretilen sistemde çalışma, referans ve karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Maliyetin düşürülmesi ve ulaşılabilirlik üç boyutlu yazıcılar açısından da göz önünde bulundurulmuş ve FDM tipi yazıcı tercih edilmiştir. FDM tipi yazıcı kullanılarak elde edilen yüzey baskılı elektrot benzeri sistem parasetamolün elektrokimyasal tayinlerinde başarıyla kullanılmıştır. Çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak 0,9 mm kalınlığındaki 2B kalem ucunun kullanıldığı bu sistemde dönüşümlü voltmetri yöntemi kullanılarak 4,0 mM parasetamol içeren pH 7,0 fosfat tamponu çözeltisinde 0,43 V değerinde yükseltgenme piki elde edilmiştir. Sistem aynı zamanda referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt telin kullanıldığı şartlarda denenmiştir. Sonuçlar parasetamol için elde edilen yükseltgenme akım değerinin birbirine çok yakın olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: 3 Boyutlu Yazıcı, Kaynaştırma Biriktirme Modellemesi, Yüzey Baskılı Elektrot, Kalem Ucu Elektrot, Elektrokimyasal Sensör/Biyosensör.

ELECTROCHEMICAL APPLICATION OF SCREEN PRINTED ELECTRODE-LIKE SYSTEM MADE WITH A THREE-DIMENSIONAL PRINTER

ABSTRACT

The use of three-dimensional printers in the production of electrodes and electrode systems used in electrochemical sensors and biosensors provides significant advantages. Being able to produce with low cost, which is one of these advantages, has been the driving force in the increasing number of studies in this field in recent years. Surface-printed electrodes, most of which are disposable, where electrochemical measurements can be performed, are used in many sensor/biosensor systems. The main goal of this study is to demonstrate the producibility of alternative electrodes, which have a similar design to surface-printed electrodes and work with a similar logic, with three-dimensional printers. The pencil graphite electrode used as the electrode material was used as a working, reference, and counter electrode in the produced system due to its widespread availability and low cost. Cost reduction and accessibility were also considered in terms of three-dimensional printers and FDM type printer was preferred. The screen printed electrode-like system obtained using an FDM-type printer has been successfully used in the electrochemical determination of paracetamol. In this system, in which a 2B

pen tip with a thickness of 0.9 mm is used as the working, counter and reference electrode, an oxidation peak of 0.43 V was obtained in pH 7.0 phosphate buffer solution containing 4.0 mM paracetamol by using the cyclic voltammetry method. The system was also tested under conditions where Ag/AgCl was used as the reference electrode and Pt wire was used as the counter electrode. The results showed that the oxidation current values obtained for paracetamol were very close to each other.

Keywords: 3D Printer, Fusion Deposition Modelling, Screen Printed Electrode, Pencil Graphite Electrode, Electrochemical Sensor/Biosensor.

1. GİRİŞ

1.1. Biyosensörler ve 3D Yazıcılar

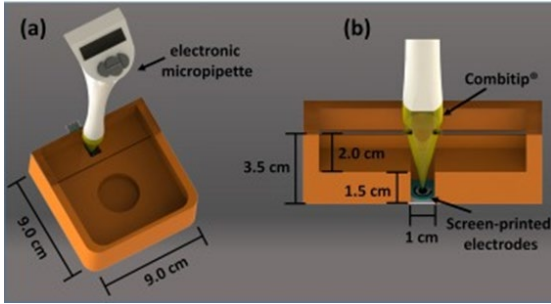
Biyosensörler ilaçlar, metabolitler, gıda maddeleri, vitaminler, antibiyotikler gibi bazı bileşiklerin yanında mikroorganizmaların da tespitinde kullanılmaktadır. Bunların dışında biyokimyasal oksijen ihtiyacı, toksisite ve mutajenite testleri gibi alanlarda uygulamaları da bulunmaktadır. Biyosensörler tıp, eczacılık, gıda, tarım, çevre kirliliği alanları ile pek çok endüstriyel faaliyette kalite kontrolü ve durum tespiti gibi uygulamalarda kullanıldıklarından oldukça önemlidir. Bir biyosensör, temel olarak biyolojik bir olay ile ilişkili olan sinyali elektriksel bir cevaba dönüştürür [1-2]. Biyosensörlerin temel bileşenlerinden biri olan ve tayin edilecek madde (analit) ile spesifik etkileşimlerde bulunan türlere genelde biyoreseptör ismi verilir. Enzimler ve antikorlar bu biyoreseptörlerden en sık kullanılanlarıdır. Antikorlar hem antijenlere bağlanırlar hem de kimyasal bir dönüşümü katalize ederler. Ayrıca nükleik asitler ve karbonhidratlar da özel amaçlarla kullanılan bazı biyosensörlerde spesifik etkileşimleri sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Biyosensör üretiminde pek çok biyoreseptörün kullanımı gerekmekte olup analit ile gerçekleşecek spesifik etkileşimler sonucu elde edilecek sinyalin türüne göre farklı tekniklerden faydalanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan teknikler arasında spektroskopik, piezoelektrik, termal, alan etkili transistör ve elektrokimyasal teknikler yer alır [3-7]. Özellikle elektrokimyasal teknikler kullanıldığında elde edilen sinyallerin doğrudan elektriksel alanla ilişkili (gerilim, akım, direnç vb.) olması önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu nedenle elektrokimyasal sensörler veya biyosensörler oldukça geniş bir uygulama alanı bulmaktadır [8]. Bu uygulamalarda Au, Pt gibi soy metaller ile karbon temelli elektrot malzemeleri farklı boyut, geometri ve şekillerde kullanılmaktadır [9-11]. Laboratuvarlarda araştırma amaçlı çalışmalarda bu elektrotlar gerekli temizleme

veya ön işlemlerin ardından defalarca kullanılabilir. Bununla beraber rutin ölçümlerde kullanılmak üzere tek kullanımlık elektrotlar da yaygınlaşmaya başlamıştır. Nispeten daha ucuz olması nedeniyle karbon temelli elektrot malzemeleri tek kullanımlık elektrotlarda tercih edilmektedir [12]. Ayrıca tekrarlanabilir ölçümlerin elde edilmesi için gerekli bazı prosedürler ticari olarak satın alınan tek kullanımlık elektrotların fiyatlarının yeterince düşmesini engellemektedir. Bu nedenle mevcut imkânlar kullanılarak laboratuvar şartlarında nispeten ucuz ve tek kullanımlık elektrot üretimine yönelik alternatifler üzerinde daha fazla çalışılması gerekmektedir. Önemli bir alternatif üç boyutlu yazıcıların (3D) elektrot ve elektrotlar ile entegre bileşenlerin üretiminde kullanılmasıdır. 3D yazıcı teknolojisindeki gelişmeler sensör ve biyosensörlerde kullanılan ekipmanların üretimine yönelik olarak bu teknolojinin kullanımını yaygınlaştırmaya başlamıştır [13-15].

Ayrıca tek kullanımlık elektrot malzemelerinin yanında bu elektrotların entegre edildiği mikroakışkan sistemler gibi düzeneklerin üretiminde de 3D yazıcılar kullanılmaktadır. Bonyár vd. [16] biyosensörlerde kullanılan mikroakışkanların hareketini kontrol edecek mekanizmaların 3D yazıcılar ile üretimi üzerine yeni bir metot önermişler ve mikro akışkan içeren biyosensörlerin üretiminin 3D yazıcılar ile kolaylaşacağını belirtmişlerdir.

Roda vd. [17] yaptıkları çalışmada 3D yazıcılar ile akıllı telefona uyumlu çalışabilecek bir biyosensör aparatı üretmişlerdir. Bu aparat üzerinde biyosensörün yerleştirilebileceği özel bir hazne bulunmaktadır. Böylece biyosensörden ölçümlerin okunabilmesi için sadece bir akıllı telefon yeterli olabilmektedir. Gowers vd. [18] subkutanöz insan mikrodializatının analizi için kullanılacak biyosensördeki iğne tutucu aparatları 3D yazıcı ile üretmiştir. Ürettikleri sensör FDA onaylı

mikrodiyaliz problemleri ile uyumlu olarak çalışmaktadır. Dias vd. [19] kâğıt esaslı enzimatik reaktörleri kullanarak glikoz ölçümleri yapacak bir biyosensör üzerinde çalışmış ve biyosensörün seri enjeksiyon analizi için kullanılacak olan hücrelerini 3D yazıcı ile üretmiştir (Şekil 1). 3D yazıcı ile üretilen bu yapıların maliyetinin oldukça düşük olduğu ve üretim süresinin dört saat civarında olduğu bildirilmiştir. 3D yazıcı ile üretilen hücre ve geleneksel yöntemlerle üretilen hücreler arasında deneysel karşılaştırmalar yapılmış, aralarında anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür.



Şekil 1. (a) Enjeksiyon analizi için 3D yazdırılmış hücrenin düzeni ve (b) elektrokimyasal ölçümler için yüzey baskılı elektrotlarla bağlantıyı gösteren şema [19].

1.2. Elektrokimyasal (Biyosensörlerde Kalem Ucu Elektrotun Kullanımı

Elektrokimyasal sensör ve biyosensör uygulamalarında farklı elektrot malzemeleri kullanılmakta olup bunlar içinde karbon temelli olan elektrotlar pek çok uygulamada tercih edilmektedir. Karbon kökenli elektrot malzemeleri arasında son yıllarda yaygınlaşmaya başlayan elektrot malzemelerinden biri de kalem ucu elektrottur. Kararlılığının iyi olması, daha düşük toksisitesi, tek kullanımlık olabilmesi, tekrarlanabilir sonuçlar vermesi kalem ucu elektrotun (KUE) önemli üstünlükleri arasındadır [20]. Pishko vd. [21] tarafından KUE'un kullanıldığı ilk biyosensör çalışmasından bu yana yukarıda bahsedilen özelliklerinin yanında ucuz ve kolay ulaşılabilir olmasının da etkisiyle kullanımı yaygınlaşmıştır.

Kalem ucu, grafit tozu ve kilin (bağlayıcı madde olarak kullanılan) oluşan su içerisindeki karışımının ekstrüzyonu ve ardından sertlik kazanması için 1000 °C'ye kadar ısıtılmasıyla üretilir. Balmumu banyosuna daldırılarak gözeneklerin dolması sağlanan kalem uçları bu

işlem ile pürüzsüz bir görünüm kazanır [22]. Ekstrüzyon karışımındaki grafit/kil oranına bağlı olarak, üreticiler arasında da farklılık gösterebilen çeşitli sertlik çeşitlerine sahiptir. H sertlik derecesindekiler daha düşük grafit/kil oranına sahip olup daha sert yazı hissi verir. B derecesindekiler ise daha yüksek grafit içerdiğinden daha yumuşaktır ve koyu yazar. Kütlece %68 grafit, %26 kil ve %5 balmumundan oluşan yaklaşık bir bileşim, orta sertlikteki HB ölçeğine karşılık gelmektedir [23]. Kilin kırılkan karakteri nedeniyle ince uçlar kolaylıkla kırılabilir ve bunun önlenmesi için ısıtılardan sonrası esnek bağlanma sağlamak amacıyla ilave bir polimer kullanımını gerektirmektedir [24].

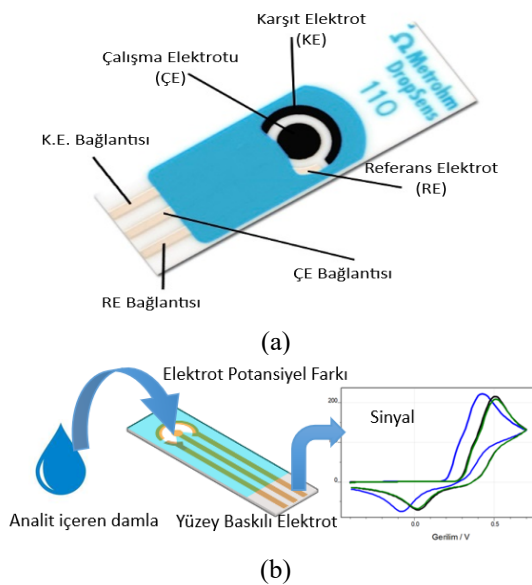
Grafit oranlarının farklılığı nedeniyle elektrotların elektriksel iletkenlikleri farklılık göstermektedir [25]. KUE'un yüzeyinin modifiye edilmeden kullanıldığı durumlarda elektrokimyasal performansı belli oranda etkileyecek bir özellik olduğu için elektriksel iletkenlikteki bu farklılıklar göz önünde bulundurularak çoğu çalışmada farklı derecelere sahip elektrotlar kıyaslamalı olarak test edilmektedir. 6B [26] ve 8B [12] gibi kalemlerin, üstün elektrokimyasal performansı literatürdeki çalışmalar ile gösterilmiştir. Bununla beraber sertlikteki (kil içeriği) çeşitlilik ve belirli bir kalem markasının kendi içinde çeşitliliği de elde edilen performans üzerinde etkili olmaktadır [24, 27-28]. Örneğin, analjezik bir ilaç aktif madde olan parasetamolün tayininde 5H türü KUE ile 2B ile elde edilenlere göre daha yüksek yükseltgenme piki elde edilmiştir [29]. Kafeik asit tayininde ise HB türü KUE ile 2B, 2H ve 5H ler ile elde edilenlere kıyasla daha iyi sinyal-gürültü oranı gözlenmiştir [30].

Ayrıca yüzeyinin kolayca modifiye edilebilmesi sayesinde elektrokimyasal sensör ve biyosensör çalışmalarında da KUE yaygın olarak kullanılmaktadır. KUE'un yüzeyinin iletken polimerler [31-32] nanoparçacıklar [33-34], inorganik, organik veya kompleks bileşikler [35-37] ile modifikasyonu ile elde edilen elektrotlar biyolojik önemi olan moleküllerin elektrokimyasal tayinlerinde başarıyla kullanılmıştır.

1.3. Elektrokimyasal Sensör veya Biyosensörlerde Kullanılan Yüze Baskılı Elektrotlar

Elektrokimyasal biyosensörlerde biyolojik bir sinyali ölçülebilir bir elektronik sinyale çevirir. Biyolojik sinyal çoğunlukla akım veya gerilim olabilir. Bu sinyallerin elde edilmesi sürecinde yüze baskılı elektrotlar (Screen printed electrodes, SPE's) son yıllarda oldukça sık kullanılmaya başlanmıştır [38]. Yüze baskılı elektrotlar düşük üretim maliyeti ve seri üretime uygunluğu ile yeni sensör/biyosensör uygulamalarında her geçen gün daha sık kullanılmaktadır [39].

Şekil 2'de görülen yüze baskılı elektrot sisteminin üzerinde çalışma, karşıt ve referans elektrot vazifesi görecektir elektrotlar mümkün olduğunca yakın konumlanmıştır ve çoğu durumda bir damla analit çözeltisi ölçüm yapmak için yeterli olmaktadır. Çok daha düşük hacimlerde ölçüm yapabilecek yüze baskılı elektrot yapımına yönelik çalışmalar da yapılmaktadır [40]. Analitik amaçlarla kullanımı düşünüldüğünde elektronların katı elektrot yüzeyi ve çözelti ara yüzeyinden kolay ve hızlı bir şekilde aktarılması önemlidir. Elektrokimyasal ölçümlerde yaygın olarak kullanılan geleneksel elektrotların yüzey alanları mm^2 'ler düzeyindedir. Ancak hem elektrokimyasal ölçümlerdeki avantajları hem de minyatürize edilmiş ve taşınabilir sistemlere olan ihtiyaç nedeniyle mikro boyutlardaki elektrotlara olan ilgi artmaktadır [41-42].



Şekil 2. (a) Yüze baskılı elektrot [43] ve (b) Yüze baskılı elektrot üzerinde voltametrik olarak elde edilen sinyal [44].

Özellikle biyolojik öneme sahip moleküllerin tayinleri söz konusu olduğunda düşük hacimdeki numunelerde ölçüm yapılması gerekebilmektedir. Bu durum bazı vücut sıvılarının çok düşük hacimlerde elde edilebildiği veya mümkün olduğunca az miktardaki vücut sıvılarından pek çok ölçümün gerçekleştirilmesi açısından önemlidir. Bu açıdan değerlendirildiğinde küçük boyutlu elektrotların kullanımı önem arz etmektedir. Mikro boyutlu elektrotlar ile çözelti ortamında elektrokimyasal tepkimelerde açığa çıkan çok küçük akım miktarlarını ölçülebilmesi imkânı bulunmaktadır. Pikoamperler seviyelerinde bile sinyallerin ölçülebildiği görülmektedir [45-46]. Böylece biyolojik ve tıbbi öneme sahip moleküllerin elektrokimyasal olarak incelenmesi, çok düşük derişimlerinin hassas bir şekilde tayini mümkün hale gelmektedir. Bu şekilde minyatürize edilmiş ve çoklu ölçümlerin gerçekleştirebildiği sistemler geliştirilmiştir [47-48].

1.4. FDM (Kaynaştırma Biriktirme Modellemesi)

Eklemeli imalat (Additive Manufacturing) veya daha bilinen adıyla Üç Boyutlu Yazma (3D Printing), malzemelerin katmanlar halinde üst üste eklenerek üretim yapılmasına imkân tanıyan bir teknolojidir. Geleneksel üretim yöntemlerinde (torna, freze vb.) yapılan üretimler stok halindeki bir hammadde üzerinden parçaların kesilip çıkarılmasıyla gerçekleştirilirken 3D yazma ile dijital bir 3 boyutlu model bilgisi yardımıyla hammadde üst üste eklenerek üretilebilir. 3D yazma geleneksel üretim yöntemleriyle elde edilemeyecek karmaşık tasarımların üretilmesini mümkün kılar. Üretim teknolojileri açısından düşünüldüğünde 3D yazıcılar dünya genelinde pek çok alana önemli yenilikler getir hale gelmiştir. Çeşitli üretim teknolojilerini kullanan pek çok 3D yazıcıyı ticari olarak temin etmek mümkündür. 3D yazıcılar içinde en yaygın kullanılanları Selective Laser Sintering (SLS), Direct Metal Deposition (DMD), Stereolithography (STL) ve Fused Deposition Modelling (FDM) teknolojilerine sahip olanlardır [49]. 3D yazıcıların teknolojileri farklı olsa da üretim sürecinde temelde tümü aynı süreçleri kullanır. Aralarında iki temel fark bulunmaktadır. Bunlar; katmanların oluşturulmasında kullanılan teknoloji ve kullanılan hammaddelerdeki çeşitliliştir. Bu belirtilenler haricinde kalan üretim süreci ve bu

sürece ait temel yaklaşımlar aynıdır. Tümünde ortak olan yaklaşım, üretilecek nesnenin bilgisayar destekli tasarım (Computer Aided Design) programları kullanılarak üç boyutlu dijital modelinin elde edilmesidir. Sonrasında üç boyutlu model STL formatına dönüştürülür. Oluşturulan STL dosyasından dilimleme yazılımları kullanılarak katmanlara ayırma yapılır. Her bir katmana ait geometrik veriler GCode dosyası ile 3D yazıcıya aktarıldıktan sonra üretime geçilir. İlk çıktıklarından bu yana 3D yazıcı teknolojileri artan bir ivmeyle gelişmelerini sürdürmüştür. Hem ticari hem de RepRap gibi açık kaynaklı projelerin kullanımıyla FDM üretim süreci sürekli iyileştirilebilmektedir [50].

FDM, masaüstü 3D baskıda kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu teknoloji ile termoplastik bir filament ısıtılır ve eritilmiş plastik malzemeyi X ve Y koordinatlarında hareket ettiren bir ekstrüzyon kafası içinden haddelenir, tabla ise nesne katmanını Z yönünde aşağıya doğru hareket ettirir [51]. Parça, etkin bir şekilde aşağıdan yukarıya inşa edilmiş olur. Ancak, bir nesnenin çıkıntı parçaları varsa, yazdırma bittikten sonra ana parçadan ayrılabilen destek yapılarına ihtiyaç duyacaktır. Bu tür 3D yazıcılar, sağlam parçaları güvenilir ve hızlı bir şekilde üretebildikleri için küçük işletme ve eğitim sektörlerinde ürün geliştirme ve hızlı prototipleme için uygun maliyetli araçlardır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Kimyasal Maddeler, Reaktifler ve Elektrotlar

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından analitik saflıkta temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırmaya tabi tutulmadan kullanılmışlardır. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrolit çözeltileri 18,2 MΩ dirence sahip deiyonize su ile hazırlanmıştır. 3D yazıcılarla üretilen yüzey baskılı elektrot (SPE) benzeri sistemde çalışma, karşıt veya referans elektrot olarak kullanılan kurşun kalem uçları (0,9 mm çaplı, 2B, Mikro marka) kırtasiyelerden satın alınmıştır. Klasik üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerde yapılan ölçümlerde kullanılan referans elektrot Ag/AgCl (3 M KCl), karşıt elektrot olarak ise Pt teldir (Aldrich % 99,9).

2.2. FDM Tipi 3D Yazıcıyla Yüzey Baskılı Elektrot Benzeri Elektrotların Üretilmesi

FDM 3D yazıcılar ile yapılan üretimler sırasında birçok parametrenin ayarlanması gerekir. Bu parametreler üretilen akış hücresinin kalitesini doğrudan etkiler. FDM 3D yazıcıda üretim yapılırken dikkat edilmesi gereken bazı parametreler Çizelge 1'de özetlenmiştir.

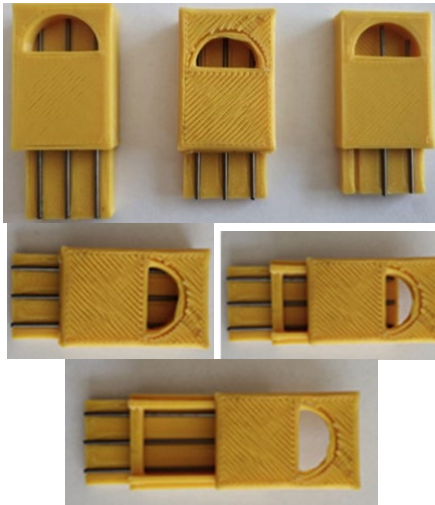
3D yazıcı kullanılarak üretilen yüzey baskılı elektrot benzeri elektrotlar Şekil 3'te görülmektedir. Üretilen bu elektrotlar parasetamolün elektrokimyasal yükseltgenmesinde test edilmişlerdir. Klasik üç elektrotlu sistem ile performansları karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Burada temel amaç aynı yüzey baskılı elektrot sisteminde olduğu gibi hem elektrokimyasal ölçümlerin küçük bir hacimde gerçekleştirilmesi hem de çalışma, karşıt ve referans elektrodun elektrokimyasal ölçümün gerçekleşeceği küçük hacimde yer alacağı şekilde tasarlamak olmuştur. Bu şekilde hem araştırma amaçlı hem de eğitim amaçlı deneylerde kullanılacak bir sistem geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Çizelge 1. FMD tipi 3D Yazıcı ile Üretim Parametreleri.

Parametre	Değer/Özellik
Filament malzemesi	PLA (poli laktik asit)
Katman Kalınlığı (Layer Height)	0,2 mm
Katman Genişliği (Layer Width)	0,38 mm
Doluluk Oranı (Infill Density, %)	100
Nozzle Çapı (Nozzle Diameter)	0,4 mm
Nozzle Temperature (°C)	210
Baskılama Hızı (Printing Speed)	20 mm/s
Non-Print Speed (mm/s)	40 mm/s
Yatay Kabuk Sayısı (Horizontal Shells)	5
Dikey Kabuk Sayısı (Vertical Shells)	5
Baskı Tablası Sıcaklığı (Build Table Temperature)	22 ± 1 (°C)

Şekil 4'te gösterilen klasik üç elektrotlu elektrokimyasal sistemde referans olarak Ag/AgCl veya kalomel kullanılırken, karşıt elektrot olarak genellikle Pt tel veya levha

kullanılmaktadır. Çalışma elektrodu olarak ise yapılacak çalışmaya bağlı olarak çıplak elektrotlar veya modifiye elektrotlar tercih edilmektedir. Hem Pt hem de referans elektrotların maliyeti ve kullanımdaki diğer hususlar düşünüldüğünde farklı alternatiflerin de kullanıldığı görülmektedir. Pseudo referans elektrot işlevi görecektir Ag/AgCl temelli referans elektrotların 3D yazıcılarla üretilebilmesi mümkündür [52]. Bazı çalışmalarda hem referans hem de karşıt elektrot olarak karbon kökenli elektrotlar kullanılmıştır [53]. Biyolojik öneme sahip bileşiklerin elektrokimyasal tayinlerinde karbon kökenli elektrotların modifikasyonu da yaygın olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla yüzey baskılı elektrot benzeri elektrotlarda karbon kökenli elektrotlardan olan kurşun kalem ucu elektrot (KUE) tercih edilmiştir. Kullanılan KUE'ların konumlandırılması Şekil 3'teki yüzey baskılı elektrot benzeri sistemlerde görülmektedir. Böylelikle hem etkin bir şekilde kullanılabilir bir elektrot türü seçilmiş hem de çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak tercih edilerek maliyet en az düzeye indirilmiştir. Klasik üç elektrotlu elektrokimyasal hücrelerle yapılan karşılaştırmalı çalışmalar ile sistemin kullanılabilirliği test edilmiştir. KUE son yıllarda sensör ve biyosensör çalışmalarında etkin olarak kullanılmaktadır [35, 37, 54]. Hem yaygın olarak bulunabilmesi hem de tek kullanımlık ve ucuza mal olması gibi avantajlarının bulunması diğer üstün yönleridir. Bu çalışmada ise KUE'nin 3D yazıcılarla üretilmiş elektrot platformunda kullanımının da mümkün olduğu gösterilmiştir.



Şekil 3. Üç boyutlu yazıcı ile yüzey baskılı elektrot benzeri üretilen prototip elektrotlar.

2.3. 3D Yazıcıyla Üretilen Yüzey Baskılı Elektrot Benzeri Elektrotların Elektrokimyasal Performansı

3D yazıcı kullanılarak üretilen yüzey baskılı elektrot benzeri elektrotta çalışma, referans ve karşıt olarak KUE'un kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu sayede kolaylıkla kırtasiyelerden satın alınabilecek KUE'ların bu sisteme entegre edilebilmesinin mümkün olup olmadığı incelenmiştir. Bu amaca yönelik olarak klasik üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede ve FDM tipi 3D yazıcıyla üretilen elektrot sisteminde, 4,0 mM parasetamol içeren pH 7,0 fosfat tamponu (FT) ortamında dönüşümlü voltametrik ölçümler alınmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 4 klasik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre konfigürasyonunu göstermektedir. Klasik üç elektrotlu çalışmalarda referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmaktadır. Çalışma elektrodu olarak ise Pt, Au gibi metaller veya karbon kökenli elektrotlar kullanılabilir. Bu çalışmada çalışma elektrodu olarak KUE (0,9 mm çap, 2B, Mikro) kullanılmıştır. Öncelikle klasik sistemde maliyeti yüksek olan referans ve Pt karşıt elektrot yerine KUE kullanıldığında PS için elde edilen voltamogramlardaki yükseltgenme piki gerilimlerin değişimi dönüşümlü voltametri yöntemi ile belirlenmiştir.



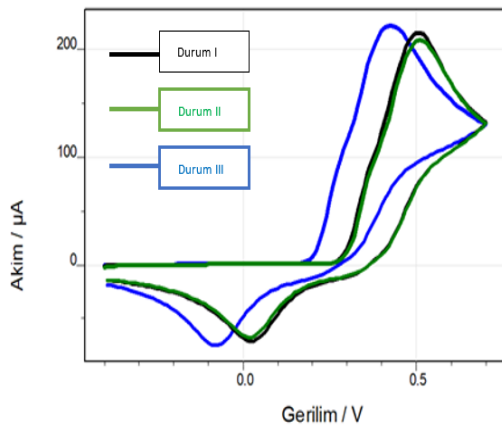
Şekil 4. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl), karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrodu olarak KUE'un kullanıldığı üç elektrotlu klasik bir sistem.

Şekil 5'te elektrotların üç farklı durumu için parasetamolün yükseltgenmesine ait voltamogramları görülmektedir. Çalışma elektrodu (ÇE), referans elektrot (RE) ve karşıt

elektrot (KE) için bu üç farklı durum aşağıdaki gibidir.

- I) ÇE=KUE, RE=Ag/AgCl, KE= Pt tel
 II) ÇE = KUE, RE = Ag/AgCl, KE= KUE
 III) ÇE = KUE, RE = KUE, KE= KUE

Şekil 5'teki voltamogramlar incelendiğinde I ve II durumu için 0,50 V'ta (sırasıyla 215 μ A ve 208 μ A) III durumu için 0,43 V'ta (222 μ A) parasetamol ait belirgin bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu voltamogramlarda çözeltideki parasetamol derişimine bağlı olarak elde edilen yükseltgenme pik akımı değerleri görülmektedir. Bu akım değeri çözeltideki parasetamolün derişimi ile orantılıdır. Karşıt elektrot olarak Pt değil de KUE kullanıldığında (II durumu) pik gerilim değeri değişmemiştir ve KUE'un karşıt elektrot olarak kullanılabilceğı anlaşılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) yerine KUE'un kullanıldığı ve çalışma ve karşıt elektrodun da KUE olduğu durumda (III durumu) referans elektrodun değışmesi nedeniyle pik gerilimi 70 mV kadar düşük gerilim değerine kaymıştır. Bununla beraber elde edilen akım değeri ve voltamogram davranışı parasetamolün yükseltgenmesini belirlemek için uygundur. Literatürde referans ve karşıt elektrot olarak karbon kökenli elektrotların kullanımına rastlanmaktadır [53, 55].

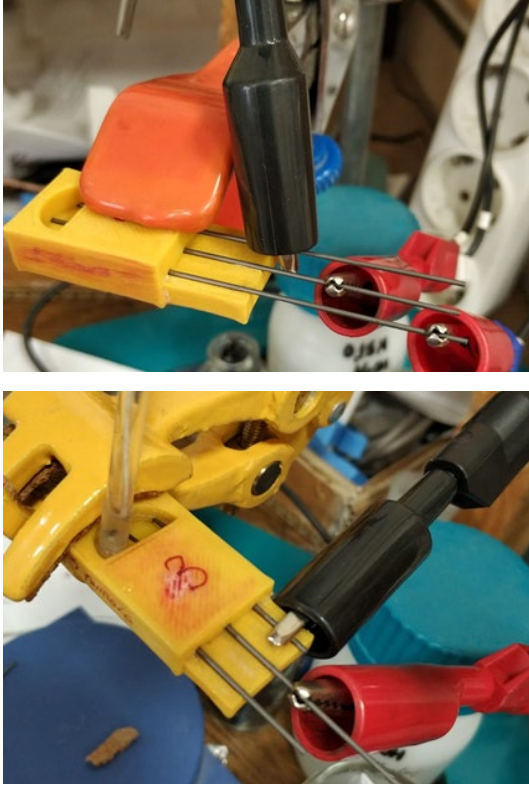


Şekil 5. 3D yazıcı ile üretilen yüzey baskılı elektrot benzeri sistemde 4,0 mM parasetamol içeren pH 7,0 FT'unda üç farklı elektrot konfigrasyonunda (Durum I,II ve III) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede çalışma, referans ve karşıt elektrot olarak KUE'un kullanılabilceğinin anlaşılması 3D yazıcılar ile

üretilmiş elektrotlarda tüm elektrotları KUE olarak tasarlayabileceğimizi gösterdiğinden maliyetin oldukça düşürülmesi ve tasarımın kolaylaşması mümkün olmuştur. Aksi takdirde özellikle referans elektrot olarak Ag/AgCl veya psödo Ag referans elektroda ihtiyaç olacağından tek kullanımlık bir elektrot üretiminde maliyet artacak ve üretim süreci zorlaşacaktır.

Şekil 6'da görülen tasarımda ise üç ayrı kanaldan takıp çıkarılabilen elektrotların hepsi uç kısımda ortak hacimde yer alırlar ve analit çözeltisi üç elektroda da temas edecek şekilde bu kısma eklenir. 0,5 mL'yi geçmeyecek bir analit hacmi yeterli gelmektedir. Bir mikropipet kullanılarak her defasında analit çözeltisinin yenilenmesi sağlanmaktadır. Çalışma elektrodu olarak kullanılacak KUE her defasında rahatlıkla takıp çıkarılabilmekte ve kullanılmamış bir elektrot yüzeyi elde edilebilmektedir. Hatta KUE'un elektrodun kullanılmayan diğer kısmı ikinci ve yeni bir elektrot olarak kullanılabilmektedir. Bu durumda ticari elektrotlardaki gibi tek kullanımdan sonra elektrodun atılmasına gerek kalmamakta ve yeni bir çalışma elektrodu yüzeyi KUE'un yenilenmesi ile sağlanabilmektedir. Değıştirilen kısım sadece çalışma elektrodu olarak kullanılan kalem ucu olacaktır. Parasetamol gibi bir analitin elektrokimyasal yükseltgenmesi çalışma elektrodu yüzeyinde gerçekleştiğı için numune çözeltisi içinde yükseltgenme ürünlerinden kaynaklı kirlilik miktarı minimum düzeyde kalacaktır. Ölçüm yapılan bu numunenin ölçüm bittikten sonra dökülüp, numune konulan kısmın 1-2 defa saf su ile yıkanması ve yeni bir ölçüme için hazır hale gelmesi kolayca gerçekleşebilir. Bunun haricinde daha küçük boyutlarda ve daha küçük çaplı elektrotların kullanılabilceğı benzer sistemlerin üretimi sayesinde maliyet daha da azaltabilir ve bu durumda çoklu kullanımlardan sonra oluşabilecek muhtemel kirlilik durumlarında sistemin yenilenmesi mümkündür. Sistemde referans ve karşıt elektrot olarak karbon temelli kalem uçlarının kullanılabilmesi tek maliyeti oldukça düşürdüğünden tek kullanımlık sistemlerde bile alternatif olarak kullanılabilcek bir elektrokimyasal çalışma sistemi elde edilebilmektedir.

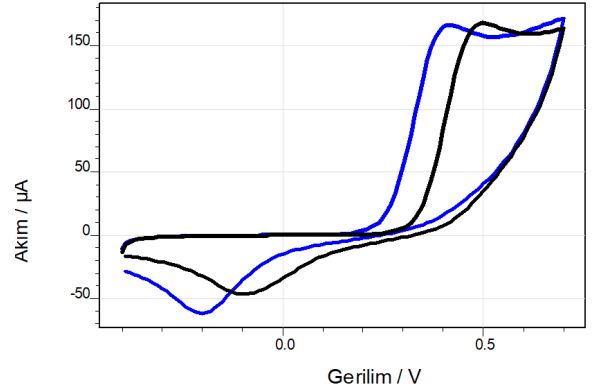


Şekil 6. 3D yazıcıyla üretilmiş elektrot sisteminde bütün elektrotların KUE olduğu durum (üstte) ve referans elektrodun Ag/AgCl(3 M KCl) diğerlerinin KUE olduğu durum (altta).

Şekil 7’de 3D yazıcıyla üretilmiş elektrot sisteminde II ve III durumu için elde edilmiş voltamogramlar görülmektedir. Şekil incelendiğinde II durumu için 0,50 V’ta III durumu için ise 0,43 V gerilim değerinde belirgin bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Sonuçlar üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede elde edilenler (Şekil 4) ile uyumludur. Bu sonuçlar proje kapsamında üretilen elektrot sisteminin ve bu sistemde KUE kullanımının başarılı olduğunu göstermektedir. Tasarımın daha da geliştirilmesi mümkündür. Sistemin özellikle çapı 0,7 veya 0,5 mm olan KUE’ler için adapte edilmesi de mümkündür. Bunun için çok daha küçük boyutlarda üretim yapabilecek daha hassas 3D yazıcıların kullanılması gerekecektir.

Bunun dışında Şekil 6’daki yüzey baskılı elektrot benzeri sistemlerin belli oranda gözenekliliğe sahip olması nedeniyle gözeneklerden çözelti sızabildiği belirlenmiştir. Bunun önlenmesi için piyasada japon yapıştırıcısı olarak bilinen siyano akrilat temelli yapıştırıcıların bir kaç kez uygulanmasıyla gözenekler kapatılabilmektedir. Bir diğer alternatif ise mümkün olduğunca gözenek olmayacak şekilde üretim parametrelerinin

ayarlanması ve/veya daha hassas üretim yapabilen gelişmiş 3D yazıcıların kullanılmasıdır.



Şekil 7. Şekil 6’daki 3D yazıcı ile üretilmiş elektrotlar ile 4,0 mM parasetamol içeren pH 7,0 FT’unda iki farklı elektrot konfigürasyonunda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar. (Siyah: ÇE=KUE, RE=Ag/AgCl(3M KCl), KE:KUE ve Mavi: ÇE=KUE, RE=KUE, KE:KUE)

3. SONUÇ

FDM tipi üç boyutlu yazıcılar kullanılarak yüzey baskılı elektrotlara (screen printed electrode, SPE) benzeyen sistemler üretilmiştir. Ticari olarak satın alınan yüzey baskılı elektrotlar psödo bir referans elektrottan ve karbon temelli bir karşıt elektrot ile uygun bir çalışma elektrodundan oluşmaktadır. Referans elektro ve çalışma elektrodu bu elektrotların maliyetine katkı yapan önemli etkenlerdir. Özellikle tek kullanımlık olduklarında maliyetin daha da artacağı gözükmemektedir. Bu nedenle yüzey baskılı elektrot benzeri bir elektrot tasarlarken aynı zamanda son yıllarda yaygın olarak kullanım alanı bulan kalem ucu elektrotların da SPE sistemine adapte edilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda 3D yazıcı ile üretilen ve yüzey baskılı elektrotlara alternatif olabilecek elektrotlarımızda çalışma, referans ve karşıt elektrot olarak kurşun kalem ucu elektrot (KUE) kullanılabileceği dönüşümlü voltametri yöntemi ile gösterilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında biyolojik önemi olan ve biyosensör çalışmalarında da kullanılan ilaç aktif bir madde olan parasetamol tercih edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler 4,0 mM parasetamol içeren pH 7 değerindeki fosfat tamponunda gerçekleştirilmiştir. Klasik üç elektrotlu elektrokimyasal sistemde ve 3D yazıcı ile üretilmiş elektrot sisteminde karşılaştırmalı olarak yapılan çalışmalar KUE’un hem klasik üç elektrotlu sistemde hem de 3D yazıcı ile üretilen elektrotlarda başarılı

bir şekilde kullanılabilmesini göstermiştir. Literatürde KUE ve üç boyutlu yazıcılar ile ilişkili sınırlı sayıda çalışmalardan birinde, Ag nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş KUE'lar (2B, 2mm) 3D baskılı mikroakışkan platformda hidrojen peroksitin elektrokimyasal olarak tayininde kullanılmıştır [56].

Bu sonuçlar 3D yazıcılar ve KUE kullanılarak ticari olarak üretilen elektrotlara göre daha düşük maliyetle üretim yapılabilmesini göstermiştir. Ayrıca üç boyutlu yazıcı ile üretilen yüzey baskılı elektrot benzeri sistemimizde KUE'ların istenildiğinde takıp çıkarılabilmesi önemli bir avantajdır. Yazıcı ile üretilen sistemin tek kullanımının ardından atılmasının önüne geçilmiş ve sadece çalışma elektrodunun yenilenmesiyle tekrar kullanılması mümkün olmuştur. Gerekirse gün aşırı veya istenilen zaman aralıklarında referans ve karşıt elektrot olarak kullanılan KUE ta değiştirilebilir. Bu çalışma, elektrokimyasal sensör/biyosensör çalışmalarında kullanılan elektrotların veya sistemlerin, ulaşılması ve kullanımı kolay olan üç boyutlu yazıcılarla düşük maliyetle üretilebileceğini göstermektedir. Karbon temelli çalışma elektrodu içeren ticari bir yüzey baskılı elektrot ile kıyaslandığında önerdiğimiz yüzey baskılı elektrot benzeri sistemde değişen sadece çalışma elektrodu olarak kullanılan KUE'un kendisi olacaktır ve bu bağlamda sistemin ticari olanlara kıyasla yaklaşık onda bir oranında maliyeti azaltacağı öngörülmektedir. Aynı zamanda hem araştırma hem de eğitim amaçlı çalışmalarda kullanılacak bir sistem üretilmiştir. KUE gibi kırtasiyelerden kolaylıkla temin edilen karbon temelli elektrotların kullanımıyla maliyetlerin daha da düşürülmesinin mümkün olduğu da gösterilmiştir.

TEŞEKKÜR

17.MÜH.16 nolu proje ile bu çalışmayı destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Birimine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Bahadır, E.B. and Sezgintürk, M.K., "Applications of commercial biosensors in clinical, food, environmental, and biothreat/biowarfare analyses", *Analytical Biochemistry*, Vol. 478, Pages 107-120, 2015.

2. Kurbanoğlu, S., Özkan, S.A. and Merkoçi, A., "Nanomaterials-based enzyme electrochemical biosensors operating through inhibition for biosensing applications", *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 89, Pages 886–898, 2017.

3. Akbari-Javar, H., Garkani-Nejad, Z., Dehghannoudeh, G. and Mahmoudi-Moghaddam, H., "Development of a new electrochemical DNA biosensor based on Eu³⁺-doped NiO for determination of amsacrine as an anti-cancer drug: Electrochemical, spectroscopic and docking studies", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 1133, Pages 48-57, 2020.

4. Narita, F., Wang, Z., Kurita, H., Li, Z., Shi, Y., Jia, Y. and Soutis, C.A., "Review of piezoelectric and magnetostrictive biosensor materials for detection of COVID-19 and other viruses", *Advanced Materials*, Vol.33, Issue 1, Article number 2005448, 2021.

5. Ramanathan, K. and Danielsson, B., "Principles and applications of thermal biosensors", *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 16, Issue 6, Pages 417-423, 2001.

6. Seo, G., Lee, G., Kim, M.J. Baek, S.-H., Choi, M., Ku, K.B., Lee, C.-S., Jun, S., Park, D., Kim, H.G., Kim, S.-J. and Lee, J.-O., "Rapid detection of COVID-19 causative virus (SARS-CoV-2) in human nasopharyngeal swab specimens using field-effect transistor-based biosensor", *ACS Nano*, Vol. 14, Issue 4, Pages 5135-5142, 2020.

7. Madurai, G., Sasidharan, M. and Ganesan, V., "Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications", *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 103, Pages 113-129, 2018.

8. Arduini, F., Micheli, L., Moscone, D., Moscone D., Palleschi, G., Piermarini, S., Ricci, F. and Volpe, G., "Electrochemical biosensors based on nanomodified screen-printed electrodes: Recent applications in clinical analysis", *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 79, Pages 114-126, 2016.

9. Pingarrón, J.M., Yáñez-Sedeño, P. and González-Cortés, A., "Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, Issue 19, Pages 5848-58661, 2008.

10. Kannappan, S., Prabakaran, L., Nesakumar, N., Babu, K.J., Kulandaisamy, A.J. and Rayappan, A.B.B., "Design and development of a non-enzymatic electrochemical biosensor for the detection of glutathione", *Electroanalysis*, Vol. 35, Issue 1, e202100650, 2023.

11. Kour, R., Arya, S., Young, S.-J., Gupta, V., Bandhoria, P. and Khosla, A., "Recent advances in carbon nanomaterials as electrochemical biosensors", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 167, Issue 32020, Article number 037555, 2020.
12. Lin, Y., Lin Y., Lu, F. and Wang, J., "Disposable carbon nanotube modified screen-printed biosensor for amperometric detection of organophosphorus pesticides and nerve agents", *Electroanalysis*, Vol. 16, Issue 1-2, Pages 145-149, 2004.
13. Palenzuela, C.L.M. and Pumera, M., "(Bio)Analytical chemistry enabled by 3D printing: Sensors and biosensors", *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 103, Pages 110-118, 2018.
14. Marzo, A.M.L., Mayorga-Martinez, C.C. and Pumera, M., "3D-printed graphene direct electron transfer enzyme biosensor", *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 1511, Article number 111980, 2020.
15. Elbadawi, M., Ong, J.J., Pollard, T.D., Gaisford, S. and Basit, A.W., "Additive manufacturable materials for electrochemical biosensor electrodes", *Advanced Functional Materials*, Vol. 31, Article number 2006407, 2021.
16. Bonyár, A., Sántha, H., Ring, B., Varga, M., Kovács, J. G. and Harsányi, G., "3D rapid prototyping technology (RPT) as a powerful tool in microfluidic development", *Procedia Engineering*, Vol. 5, 291-294, 2010.
17. Roda, A., Guardigli, M., Calabria, D., Calabretta, M. M., Cevenini, L. and Michelini, E., "A 3D-printed device for a smartphone-based chemiluminescence biosensor for lactate in oral fluid and sweat", *Analyst*, Vol. 139, Issue 24, Pages 6494-6501, 2014.
18. Gowers, S. A., Curto, V. F., Seneci, C. A., Wang, C., Anastasova, S., Vadgama, P., Yang, G.-Z. and Boutelle, M. G. , "3D printed microfluidic device with integrated biosensors for online analysis of subcutaneous human microdialysate". *Analytical Chemistry*, Vol. 87, Issue 15, Pages 7763-7770, 2015.
19. Dias, A. A., Cardoso, T. M., Cardoso, R. M., Duarte, L. C., Muñoz, R. A., Richter, E. M. and Coltro, W. K., "Paper-based enzymatic reactors for batch injection analysis of glucose on 3D printed cell coupled with amperometric detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 226, Pages 196-203, 2016.
20. Annu, Sharma, S. Jain, R. and Antony Nitin Raja A.N. "Review—Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 167 Article number 037501, 2020.
21. Pishko, M. V., Katakis I., Lindquist S.E., Heller, A. and Degani Y. "Electrical Communication Between Graphite Electrodes and Glucose Oxidase/Redox Polymer Complexes", *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, Vol. 190, Issue 1, Pages 221-249, 1990.
22. Ishida, N. and Saito, K., "Pencil lead and manufacturing method of the same. US Patent, No 4017451, 1977.
23. Down, M.P. Foster, C.W. Ji, X. and Banks, C.E., "Pencil drawn paper based supercapacitors", *RSC Advances*, Vol. 6, Issue 84, Pages 81130-81141, 2016.
24. Tavares, P.H.C.P., Barbeira, P.J.S., "Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes". *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, Pages 827-832, 2008.
25. Torrinha, A., Amorim, C.G., Montenegro, M.C.B.S.M. and Araújo, A.N., "Biosensing based on pencil graphite electrodes", *Talanta*, Vol. 190, Issue 1, Pages 235-247, 2018.
26. Foster, C.H., Brownson, D.A.C., Ruas de Souza, A.P., Bernalte, E., Iniesta, J., Bertotti, M. and Banks, C.E., "Pencil it in: pencil drawn electrochemical sensing platforms", *Analyst*, Vol. 141, Pages 4055-4064, 2016.
27. Navratil. R., Kotzianova, A., Halouzka, V., Opletal, T., Triskova, I., Trnkova, L. And Hrbac, J., "Polymer lead pencil graphite as electrode material: Voltammetric, XPS and Raman study", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 783, Issue15, Pages 152-160, 2016.
28. Kariuki, J.K., "An Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Pencil Graphite Electrodes" *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, Issue 9, H747, 2012.
29. Masawat, P., Liawruangrath, S., Vaneesorn, Y. and Liawruangrath, B., "Design and fabrication of a low-cost flow-through cell for the determination of acetaminophen in pharmaceutical formulations by

flow injection cyclic voltammetry”, *Talanta*, Vol. 58, Issue 6, Pages 1221-1234, 2002.

30. Buratti, S., Scampicchio, M., Giovanelli, G. and Mannino, S., “A low-cost and low-tech electrochemical flow system for the evaluation of total phenolic content and antioxidant power of tea infusions”, *Talanta*, Vol. 75, Issue 1, Pages 312-316, 2008.

31. Ozge, K., Hurmus, G., Semih, G. and Sahin, Y., “Highly sensitive electrochemical determination of dopamine with an overoxidized polypyrrole nanofiber pencil graphite electrode”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 12, Issue 7, Pages 6428-644, 2017.

32. Özbek, A. and Özcan, L. “Voltammetric performance of nanofiber structured over-oxidized poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) modified pencil graphite electrodes for dobutamine sensing”, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, Vol. 11, Issue 1, pages 55-70, 2024.

33. Ayaz, S., Karakaya, S., Emir, G., Uşaklıgil, N., Giray Dilgin, D., Dilgin, Y., “Flow-Injection Amperometric Determination of Glucose Using Nickel Oxide-Cobalt (II,III) Oxide and Nickel Oxide-Copper Nanoparticle Modified Pencil Graphite Electrodes”, *Analytical Letters*, Vol. 55, Issue 13, Pages 2046 – 2057, 2022.

34. Yazar, S., Arvas, M.B., Polat, B. aOzeroglu, C., “Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticle Decorated Polypyrrole-Chitosan on Pencil Graphite Electrode for Enzyme-Free Glucose Sensors”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 12, Issue 7, Article number 077002, 2023.

35. Özcan, L., Altuntas, M., Büyüksağış, A., Türk H. and Yurdakal, S., “Electrochemical determination of bisphenol A with pencil graphite electrodes modified with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Fe(II) phthalocyaninetetrasulfonates”, *Analytical Sciences*, Vol. 32, Issue 8, Pages 881-886, 2016.

36. Dilgin, D.G., Ertek, B. And Dilgin, Y., “A low-cost, fast, disposable and sensitive biosensor study: flow injection analysis of glucose at poly-methylene blue-modified pencil graphite electrode” *Journal of the Iranian Chemical Society*, Vol. 15, Issue 6, Pages 1355 – 13631, 2018.

37. Özcan L., Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(II) “Metaloftalosiyantetrasülfonat Modifiye Kalem Ucu Elektrotlar ile Elektrokimyasal Dopamin

Tayini”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 19, Sayı 2, Sayfa 291-300, 2019.

38. Lakhera P., Chaudhary V., Jha A., Singh R., Kush P., Kush P. and Kumar P., “Recent developments and fabrication of the different electrochemical biosensors based on modified screen printed and glassy carbon electrodes for the early diagnosis of diverse breast cancer biomarkers”, *Materials Today Chemistry*, Vol. 26, Article Number 101129, 2022.

39. Taleat, Z., Khoshroo, A. and Mazloun-Ardakani, M., “Screen-printed electrodes for biosensing: A review (2008-2013)”, *Microchim. Acta*. Vol. 181, Pages 865–89, 2014.

40. Taufiq, S., Waqar, M., Sharif, M.N. and Abbas, S.R., “Towards portable rapid TB biosensor: detecting mycobacterium tuberculosis in raw sputum samples using functionalized screen printed electrodes”, *Bioelectrochemistry*, Vol. 150, Article number 108353, 2023.

41. Scognamiglio, V. Pezzotti, I., Pezzotti, G., Cano, J., Manfredonia, I., Buonasera, K., Rodio, G. and Giardi, M.T. “A new embedded biosensor platform based on micro-electrodes array (MEA) technology”, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 176, Pages 275-283, 2013.

42. Juska, V.B. and Pemble, M., “A dual-enzyme, micro-band array biosensor based on the electrodeposition of carbon nanotubes embedded in chitosan and nanostructured Au-foams on microfabricated gold band electrodes”, *Analyst*, Vol. 145, Issue 2, Pages 402-414, 2020.

43. “Screen-printed electrodes” https://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html, Temmuz 17, 2023.

44. Mistry, K.K., Layek, K., Mahapatra, A., RoyChaudhurib, C. and Saha, H., “A review on amperometric-type immunosensors based on screen-printed electrodes”, *Analyst*, Vol. 139, Pages 2289-2311, 2014.

45. Cano, J.B., Buonasera, K. and Pezzotti, G., “Transduction methods used on biosensors: amperometry and fluorescence”, *Revista Facultad de Ingenieria de Antioquia*, Vol. 72, Pages 104–115, 2014.

46. Rackus, D.G., Shamsi, M.H. and Wheeler, A.R., “Electrochemistry, biosensors and microfluidics: a convergence of fields”, *Chemical Society Review*, Vol. 44, Pages 5320–5340, 2015.

47. Neves, M.M.P.S., González-García, M.B., Hernández-Santos, D. and Fanjul-Bolado, P., "Screen-Printed electrochemical 96-well plate: A high-throughput platform for multiple analytical applications", *Electroanalysis*, Vol. 26, Issue 12, Pages 2764-2772, 2014.
48. Tseng, H.-Y., Lizama, J.H., Shen, Y.-W. and Chen, C.-J., "The pursuit of further miniaturization of screen printed micro paper-based analytical devices utilizing controlled penetration towards optimized channel patterning", *Scientific Reports*, Vol. 11, Issue 1, Article number 21496, 2021.
49. Berman, B., "3-D printing: The new industrial revolution". *Business Horizons*, Vol 55, Issue 2, 155-162, 2012.
50. Jones, R., Haufe, P., Sells, E., Irvani, P., Olliver, V., Palmer, C. and Bowyer, A., "RepRap-the replicating rapid prototyper". *Robotica*, Vol. 29, Issue 01, Pages 177-191, 2011.
51. Bilton, N., "Shapeways, having printed 1 million objects, secures more financing", *The New York Times*, 2012.
52. Rohaizada, N., Mayorga-Martinez, C.C., Novotny, F., Webster, R.D. and Pumera, M. 2019, "3D-printed Ag/AgCl pseudo-reference electrodes", *Electrochemistry Communications*, Vol. 103, Pages 104-108, 2019.
53. Glavan, A.C., Christodouleas, D.C., Mosadegh, B., Yu, H. D., Smith, B.S., Lessing, J., Teresa Fernandez-Abedul, M. and Whitesides, G.M., "Folding analytical devices for electrochemical ELISA in hydrophobic R^H paper", *Analytical Chemistry*, Vol. 86, Pages 11999–12007, 2014.
54. Torrinha, A., Amorim, C.G., Maria, Montenegro, C.B.S.M. and Araújo, A.N., "Biosensing based on pencil graphite electrodes", *Talanta*, Vol. 190, Issue 1, Pages 235-247, 2018.
55. Katseli, V., Economou, A. and Kokkinos, C., "Single-step fabrication of an integrated 3D-printed device for electrochemical sensing applications", *Electrochemistry Communications*, Vol. 103, Pages 100-103, 2019.
56. Salve, M., Mandal, A., Amreen, K., Pattnaik, P.K. and Goel, S., "Greenly synthesized silver nanoparticles for supercapacitor and electrochemical sensing applications in a 3D printed microfluidic platform", *Microchemical Journal*, Vol. 157, article number 104973, 2020.