**T.C.**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# HİDROKİNON VE KATEKOL TAYİNİ İÇİN $Fe_3O_4$ NANOPARTİKÜL - GRAFEN OKSİTE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI

**Şeyma EROGUL**

**YÜKSEK LİSANS**

**Kimya Anabilim Dalı**

**14/12/2015**

**KONYA**

**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Şeyma EROGUL

14/12/2015

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS

## HİDROKİNON VE KATEKOL TAYİNİ İÇİN $Fe_3O_4$ NANOPARTİKÜL-GRAFEN OKSİTE DAYANAN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI

**Şeyma EROGUL**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Salih YILDIZ**

**2015, 78 Sayfa**

**Jüri**
**Prof. Dr. Salih YILDIZ**
**Prof. Dr. Tevfik ATALAY**
**Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN**

Katekol (1,2 dihidroksibenzen) ve hidrokinon (1,4-dihidroksibenzen) fenolik bileşik olan dihidroksi benzenin bilinen iki izomeridir.Bunlar genellikle aynı ortamda bulunur ve çevreden alınmış numunelerde bu iki izomeri ayırt etmek oldukça güçtür. Bu çalışmada, CC ve HQ'un eş zamanlı olarak tayin edilmesine yönelik fonksiyonlaştırılmış $Fe_3O_4$, grafen oksit ve altın nanopartikül bileşiminden oluşan (AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES/GO) modifiyeli elektrokimyasal sensör geliştirildi.CV sonuçlarına göre, CC ve HQ için sırasıyla 0,15 V ve 0,05 V'da olmak üzere oldukça iyi tanımlanan iki oksidasyon piki ile yaklaşık olarak 100 mV'da CC ve HQ için pik-pik ayrımı gözlenmiştir. Sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES/GO/GCE elektrokimyasal sensörün amperometrik cevapları doğrultusunda elde edilen doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 2-145 µM ve 3-137 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,8 µM ve 1,1 µM olarak bulunmuştur. Sunulan elektrokimyasal sensör musluk suyu örneğinde CC ve HQ tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:**altının elektrokimyasal biriktirilmesi, demir oksit, grafen oksit, hidrokinon, katekol

## ABSTRACT

## MS THESIS

# PREPARATION OF ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON $Fe_3O_4$NANOPARTICLE-GRAPHENE OXIDE FOR DETERMINATION OF CATECHOL AND HYDROQUINONE

**Şeyma EROGUL**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCEOF SELÇUK UNIVERSITY**
**THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY**

**Advisor: Prof. Dr. Salih YILDIZ**

**2015,78 Pages**

**Jury**
**Prof. Dr. Salih YILDIZ**
**Prof. Dr. Tevfik ATALAY**
**Assoc. Prof. Dr. Mustafa OZMEN**

Catechol (1,2-dihydroxybenzene) and hydroquinone (1,4-dihydroxybenzene) are two isomers of phenolic compounds which often coexist and interfere with each other during their identification in environmental samples. This study presents simultaneous determination of catechol (CC) and hydroquinone (HQ) using a new electrochemical sensor based on $Fe_3O_4$ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite (AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO). CV results show well-defined oxidation peaks with anodic peaks at 0,15 V for CC and 0,05 V for HQ, and the peak-to-peak separation for CC and HQ is about 100 mV. Under the optimized conditions, the current response of AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE is linear in the range of 2-145 μM for CC and 3-137 μM for HQ. The detection limits for CC and HQ are 0,8 μM and 1,1 μM, respectively. The fabricated sensor was successfully applied for the determination of CC and HQ in tap water sample with satisfactory recovery.



**Keywords:**catechol, hydroquinone, gold electrodeposition, graphene oxide, iron oxide.

# ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak, her zaman beni yönlendiren, yol gösteren her konuda desteğini gördüğüm, bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Salih YILDIZ'a,

Tez çalışmam süresince bilgisini, yardımını, desteğini esirgemeyen ve sabır gösteren sayın hocam Arş. Gör. Dr. Salih Zeki BAŞ'a ve çalışmalarımda kullandığım nanomalzeme sentezi için sayın hocam Doç. Dr. Mustafa ÖZMEN'e,

Her zaman yanımda olan yardım ve desteğini esirgemeyen sevgili hocam Doç. Dr. Esra MALTAŞ'a, sevgili arkadaşım Sevda AKTAŞ'a ve en önemlisi hayatım boyunca attığım her adımda destekleriyle yanımda olan, en zor şartlarda bile her türlü fedakârlığını gösteren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Şeyma EROGUL
KONYA-2015

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

**ABSTRACT** ..... **v**

**ÖNSÖZ** ..... **vi**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

**2.GENEL BİLGİLER** ..... **4**

2.1. Grafen ..... 4
2.1. 1. Grafen tarihi ..... 4
2.1.3. Grafenin özellikleri ..... 5
2.2. Fenolik Bileşikler ve Özellikleri ..... 7
2.2.1. Hidrokinon (HQ) ..... 8
2.2.2. Katekol (CC) ..... 10
2.3. Fenolik Bileşiklerin Tayin Yöntemleri ..... 11
2.3.1. Spektrofotometrik yöntemler ..... 11
2.3.2. Kromatografik yöntemler ..... 12
2.3.3. Enzimatik yöntemler ..... 13
2.3.4. Kimyasal sensör temelli yöntemler ..... 13

**3. KİMYASAL SENSÖRLER** ..... **14**

3.1. Kimyasal Sensörler Tanımı ..... 14
3.2. Tarihçe ..... 14
3.3. Kimyasal Sensörlerin Genel Tasarım Prensibi ..... 15
3.4. Kimyasal Sensörlerin Performans Parametreleri ..... 17
3.4.2. Ölçüm sınırı ..... 18
3.4.3. Dinamik aralık ..... 18
3.4.4. Seçicilik ..... 18
3.4.5. Doğrusallık ..... 18
3.4.6. Cevap süresi ..... 18
3.4.7. Kararlılık ..... 18
3.4.8. Kesinlik (Tekrarlanabilirlik) ..... 19
3.4.9. Raf ömrü ..... 19
3.5. Elektrokimyasal Sensörler ..... 19

**4. KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **21**

**5. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... **27**

5.1. Materyal ..... 27
5.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ..... 27
5.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal çözeltiler ..... 28
5.1.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan hücre ve elektrotlar ..... 29

5.1.4. Deneysel çalışmada elektrotlara uygulanan ön işlemler ..... 30
5.1.5. AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO /GCE hazırlanması ..... 30
5.1.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ..... 30
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler ..... 31
5.2.1. Voltametri ..... 31
5.2.2. Kronokulometri ..... 33
5.2.3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ..... 34
5.2.4. Kronoamperometri (CA) ..... 35

**6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA ..... 38**

6.1. GO Ve $Fe_3O_4$-APTES-GO Maddelerine ait UV-Foto-FTIR Analizi ..... 38
6.2. GO Ve $Fe_3O_4$-APTES-GO Maddelerine ait TEM Görüntüleri ..... 39
6.3. GO Ve $Fe_3O_4$-APTES-GO Maddelerine ait XRD Karakterizasyonu ..... 40
6.4. $Fe_3O_4$-APTES-GO ve AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO Kompleks Maddelerine ait EDX Görüntüleri ..... 41
6.5. CC ve HQ'nun Voltametrik Yöntem (CV) ile Elektrokimyasal Davranışlarınn İncelenmesi ..... 42
6.6. CC ve HQ Konsantrasyon Etkisinin Diferansiyel Puls Voltametrik (DPV) Yöntem ile İncelenmesi ..... 43
6.7. Tarama Hızı Etkisi ..... 44
6.8. $HAuCl_4$ Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi ..... 46
6.9. AuNPs / $Fe_3O_4$-APTES-GO / GCE Elektrokimyasal Sensörüne pH Etkisi ..... 46
6.10. AuNPs / $Fe_3O_4$-APTES-GO / GCE Elektrokimyasal Sensörün Analitik Performansı ..... 48

**KAYNAKLAR ..... 61**

**ÖZGEÇMİŞ ..... 67**

SİMGELER VE KISALTMALAR

**Simgeler**

i: Akım

t: Zaman

n: Elektron sayısı

F: Faraday sabiti, 96485 C

Q: Elektrik yükü

$E_p$: Pik potansiyeli

$E_{pc}$: Katodik pik potansiyeli

$E_{pa}$: Anodik pik potansiyeli

$E_{1/2}$: Voltametrik yarı dalga potansiyeli

$i_{pc}$: Katodik pik akımı

$i_{pa}$: Anodik pik akımı

N: Elektroliz olan maddenin mol sayısı

$D_o$: Difüzyon katsayısı

$C_o$: Başlangıç konsantrasyonu

sn: Saniye

V: Volt

M: Molar

mM: Milimolar

μM: Mikromolar

cm: Santimetre

mm: Milimetre

μm: Mikrometre

**Kısaltmalar**

| | |
|---|---|
| GME: | Grafen modifiye elektrot |
| 4-AP: | p-aminofenol |
| GR-PANI: | Grafen-polianilin |
| GCE: | Camsı karbon elektrot |
| SPE: | Ekran baskılı elektrot |
| HQ: | Hidrokinon |
| CC: | Katekol |
| RS: | Recorsinol |
| CS: | Kitosan |
| OSi: | Organik silika |
| MWCNTs: | Çok duvarlı karbon nanotüp |
| TT: | α-tertileni |
| GO: | Grafen oksit nanomalzemesi |
| AuNPs: | Altın nanopartiküller |
| PBS: | Fosfat tamponu |
| pAMTa: | poli-3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazole |
| PC: | p-kresol |
| DMF: | *N*,*N*-dimetilformamid |
| PB: | Prusya mavisi |
| APTES: | [( 3-Aminopropil)-trietoksisilan] |
| EDC: | [N-(3-dimetilaminopropil)-N-etilkarbodiimid hidroklorit] |
| Ag/AgCl: | Gümüş / gümüş klorür |
| CV: | Dönüşümlü voltametri |
| DPV: | Diferansiyel puls voltametri |

| | |
|---|---|
| LSV: | Doğrusal taramalı voltametri |
| CA: | Kronoamperometri |
| SEM: | Taramalı elektron mikroskobu |
| FTIR: | Kızılötesi spektroskopisi |
| EDX: | Enerji dağılımlı X-Ray analizi |
| XRD: | X-ışınları difraktometresi |
| UV-vis: | Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi |
| HPLC: | Yüksek basınç sıvı kromatografisi |
| GC: | Gaz kromatografisi |

# 1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde 1980'li yıllardan sonra hızlı bir endüstriyel değişimmeydana gelmiştir. Bu değişimle birlikte öncelik üretime verilmiş, ancak çevreyeverilen atıkların çevre ve canlı hayatı üzerine etkileri pek fazla düşünülmemiştir.Çevreye atılan endüstriyel atıkların artmasıyla birlikte birçok atık türünde doygunluğaulaşılmış ve zararları görülmeye başlanmıştır. Bu atıklardan en önemlilerinden birisi defenol ve fenol türevleridir.

Fenol pek çok endüstriyel ürün ve kimyasalın ham maddesi olup, endüstriyel atık sularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir (La Grega ve ark., 1994) ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi insan sağlığına son derece zararlı olduğu bilindiğinden tehlikeli kirleticiler sınıfında yer almaktadır. Fenolik bileşikler doğal membran yapısına kolaylıkla nüfuz ederek genotoksik, mutajenik ve hepatoksik etkiler göstermekte, solunum ve fotosentezin kataliz mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Fenol bileşiklerinin çevre açısından bulundukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü, içme sularında bulunabilecek maksimum fenol türevleri 40-200 μg/L olarak belirtmiştir (Davi ve Gnudi, 1999). Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'nın Federal Kayıt Listesinde fenol türevleri insan sağlığı açısından tehlikeli kabul edilmiş ve maksimum kabul edilebilir konsantrasyonları, toksisite derecelerine göre 60 ile 400 μg/L arasında belirlenmiştir (USEPA, 1984). Türkiye'de ise Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde (SKKY, 2004) atık su altyapı tesislerinde maksimum fenol konsantrasyonu 10 mg/L olarak belirtilmiştir.

Fenolik bileşiklerin atık sular, içecekler gibi çeşitli ortamlarda tayini, kolorimetrik, florometrik, türbidimetrik, spektrofotometrik ve enzimatik metotlarla yapılmaktadır. Ancak bunlar oldukça zaman alıcı ve pahalı sistemlerdir (Mello ve Kubato, 2002). Bu tip sistemlere kıyasla kimyasal sensörler ile oldukça pratik, ucuz ve çabuk sonuç veren analizler mümkündür.

Grafen, grafitin tek bir tabakası olup elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması 1946'lara kadar uzanmaktadır. Grafen, keşfinden bu yana alışılmadık fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle oldukça dikkat çekmiştir. İlk kez 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden Prof. Dr. Andre K. Geim ve Prof. Dr.Konstantin Novoselov 17 atom kalınlığında saf grafen tabakasını başarılı bir şekilde

izole etmeyi başarmıştır. 2010 yılında Fizik Nobel ödülüne konu olmuş ve yapısı ile elektronları taşıma özellikleri keşfedilmiştir.

Grafenin keşfiyle, şimdiye kadar bilinmeyen bir malzeme sınıfı ortaya çıkmıştır. Keşfedilen bu yeni sınıftaki ilk malzeme, tek atomlu karbon tabakasına sahip grafendir. İlk önceleri tek tabaka grafit olarak adlandırılan bu malzeme daha sonraları grafen adını almıştır. Bu malzeme için, tek atom kalınlığında ince bir zar tanımı da yapılabilir. Grafen zar içinde hareketli elektron bulunmadığı durumlarda bile grafenin elektrik iletkenliğinin belli bir alt sınırdan daha aşağı inmediği belirlenmiştir. Bu, şimdiye kadar kabul görmüş bilgilerle çelişmektedir. Tüm bilinen sistemlerde yük taşıyıcılar ortadan kalktığında iletkenliğin de kaybolmasına rağmen, grafende sistem iletkenlik göstermeye devam etmektedir (Geim, 2007).Bu gelişme ile birlikte grafen üzerine ilgi artmış ve grafenden yola çıkılarak sentezlenen grafen oksit ile ilgili birçok çalışma yapılmaya başlanmıştır.

Grafen temelli kimyasal sensörler ilk olarak aminofenol izomerlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Kang ve grubu döngülü ve kare dalga voltametri metotlarını kullanarak grafen modifiye elektrot (GME) üzerinde parasetamolün elektrokimyasal davranışını incelemiştir. Elde edilen sonuçlarda, grafen modifiye elektrotun alkali ortamda (pH=9) parasetamol için mükemmel elektrokatalitik aktivite gösterdiği görülmüştür (Kang ve ark., 2010).Camsı karbon elektrodu grafen-kitosan kompozit film ile modifiye etmiş ve p-aminofenol (4-AP) tayini için kullanmıştır (Yin ve ark., 2010).Bu çalışmada, bir aminopolisakkarid olan kitosan elektrot yüzeyine filmin yapışmasını sağlamak amaçlı polimer bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. 4-AP'ün voltametrik tayini için grafen-polianilin (GR-PANI) nanokompozit film bazlı elektrokimyasal bir sensör bildirmiştir (Fanve ark., 2012). PANI yüksek iletkenlik sergilemektedir, onun oksitlenmiş/protonlanmış formu ise yüksek düzeyde kararlılık ve iyi bir elektrokimyasal tersinir özelliğe sahiptir (Cao, 2013; Zang, 2012). Nafyon/$TiO_2$-GR/GCE nanokompozit film modifikasyonunu kullanarak parasetamol tayini için ticari tablet formülasyonu da geliştirmiştir (Fanve ark., 2011). Grafenoksit modifiye elektrot kullanarak 4-AP tayini için yüksek performanslı elektrokimyasal sensör elde etmeyi amaçlamışlardır.Elektrot olarak camsı karbon elektrot (GCE) kullanılmış ve grafenoksitelektrokimyasal redüksiyona uğratılmıştır. Bu elektrot yapay atık su örneklerinde 4-AP belirlemek amaçlı kullanılmıştır (Live ark., 2012).

Yaptığımız çalışmada, grafen oksit ile metal nanopartiküllerin kimyasal olarak bağlanabilirliği incelenmiş, her bir sentez basamağı karakterize edilmiş ve elde edilen

yeni malzeme elektrokimyasal sensör uygulamasında ara yüzey olarak kullanılmıştır. Bilindiği gibi bir elektrokimyasal sensörde istenilen en önemli özellikler tayin edilecek analit için çalışma aralığının geniş, seçiciliğinin yüksek, kararlılığının uzun ve aktivitesinin yüksek olmasıdır. Bu çalışmada grafen oksit ile metal nanopartikülleri bir araya getirilerek hazırlanan yeni bir elektrokimyasal sensör ile yukarıda ifade edilen analit tayin performansını üst noktalara çekmek amaçlanmaktadır. Ayrıca hazırlanması öngörülen elektrokimyasal sensörün optimizasyonu, kararlılığı, seçiciliği, duyarlık, girişim etkisi, gerçek numune çalışması ve grafenin elektrokimyasal sensör performansına etkisinin incelenmesi de bu çalışmanın amaçları arasında yer almaktadır.
Sonuç olarak atık ve yerel işletme su içerisinde bulunan fenol bileşiklerden katekol (CC) ve hidrokinon (HQ) tayini için yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilerek en küçük canlı organizmadan en büyük canlı varlığa kadar bütün biyolojik yaşamın korunması amaçlanmıştır.

# 2.GENEL BİLGİLER

## 2.1. Grafen

### 2.1.1. Grafen tarihi

Her ne kadar grafenin sentezlenebilmesi oldukça geç olsa da grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması1946'lara kadar uzanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından birini P. R. Wallace yapmıştır. Wallace grafen kelimesini kullanmayıp yerine "tek katmanlıyapı" dediği çalışmasında grafenin enerji-bant yapısınıincelemişve bu çalışmasını3 boyutlu grafitin elektronik özelliklerini anlamaya çalışmakta kullanmıştır. Grafendeki yük taşıyıcılarının adeta kütleleri yokmuşgibi davranabildikleri bulunmuştur.

Grafenin keşfi, 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nden Prof. Dr. Andre K. Geim ve Prof. Dr. Konstantin Novoselov'un başarılıbir şekilde 17 atom kalınlığında saf grafen tabakasınıizole etmeleriyle başlamıştır. Çift grafitten küçük bir parça madde kaldırmak için selobant kullanarak oldukça ilkel ve aslında basit bir yöntemle onlarca yıldır süren grafenin varlığına dair tartışmalara son vermişlerdir. Şimdilerde elbette ki bu yöntemin dışında pek çok fiziksel ve kimyasal yöntemle grafenin sentezi mümkün olmaktadır. Grafenin genişölçekte ticari olarak üretimi ile ilgili araştırmalar son günlerdeki araştırmaların en önemlileri arasında yer almaktadır.

### 2.1.2. Grafenin yapısı

Karbon dünya üzerindeki en bol malzemelerden biridir. Karbon çeşitli allotroplardan oluşabilir. Aynı kimyasal bileşikler içeren maddelerdir, fakat farklı yapılara sahiptir. Karbon atomlarının birbiriyle ve diğer atomlarla güçlü bir şekilde bağlanma eğilimi vardır. Karbon atomlarından moleküler bağlar üretmek kolay ve ayrıca zordur. Bu üstün gücü, elmas gibi grafen ve diğer karbon molekülleri ve kristalleri verir. Grafen, elmasa benzeyen düzenli olarak düzenlenmiş ama karbon atomlarından oluşan bir yapı, son derece basit bir malzeme ve bir atom kalınlığında nano ölçekli boyutlarda imal edilebilir karbon allotropudur.

Karbonun bal peteği örgülü yapıları olan grafen, grafit, karbon nanotüp vefulleren $sp^2$ melezleşmesinin ürünüyken, elmas ise $sp^3$ melezleşmesi ve dört-yüzlü ağörgüsü ile

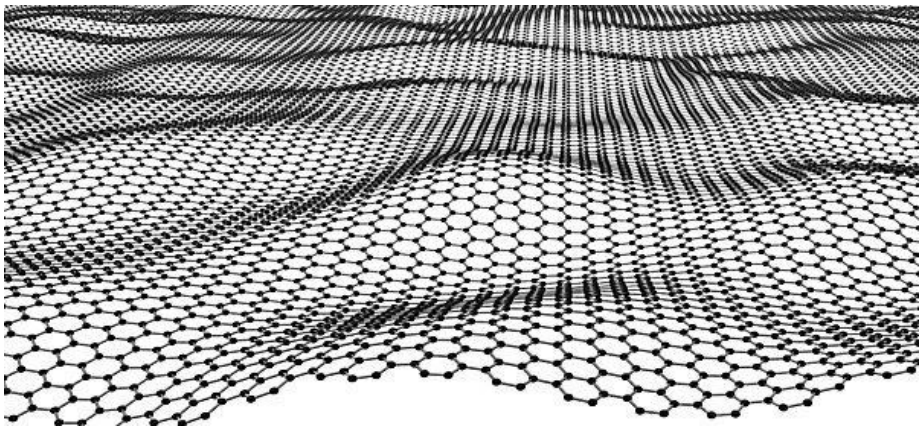
öncekilerden farklı bir kategoride değerlendirilir. Grafen, iki boyutlu düzlemsel yapıların çok ender örneklerinden birisidir. Grafenyapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1,42 Å iken grafentabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakasıarasındaki mesafe yaklaşık 3,35 Å'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları onayeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanlar arasındaki bağlar oldukça zayıftır.Karbon nanotüpler, $C_{60}$ molekülleri ancak yapay yollarla sentezlenebilirken elmas vegrafit doğada serbest olarak bulunabilmektedir. Termodinamiksel hesaplamalara görekarbonun grafit fazı elmastan dahi daha kararlıdır. Fakat bunlara rağmen grafitin tekkatmanlı hali olan grafen malzemesinin sentezlenmesi 2004 yılına kadargerçekleşememiştir. Hatta L. D. Landau ve R. Peierls gibi önemli fizikçiler grafengibi iki boyutlu malzemelerin teorik olarak kararlı olamayacaklarını, bu kararsızlığındüşük sıcaklıklarda bile malzemenin dağılmasına yol açacağınıöngörmüşlerdir. Grafenin kararlıyapısının altında yatan sebebin yüzeye dik termal dalgalanmalar olduğu düşünülmektedir.

### 2.1.3. Grafenin özellikleri

Grafen, keşfinden bu yana alışılmadık fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasıyla oldukça dikkat çekmiştir. Grafen çelikten 30 kat daha güçlüdür ve grafitin tek bir katmanından oluşmaktadır. Grafenin sadece 0,42 nm kalınlığında olduğunu düşünürsek bunun oldukça etkileyici olduğu söylenebilmektedir. Grafenin elektron taşıma özellikleri ise eşsizdir. Bu özelliklerinden biri, bir elektrik akımının ışık hızına yaklaşan süratle akmasına izin veren yüksek bir taşıyıcıkonsantrasyonu ve mobilitesi olmasıdır. Yani elektrik akımınıileten taşıyıcıelektronların malzeme içinde ışık hızına yakın hızlarda hareket etmesiyle elektrik akımıda diğer bilindik malzemelerden daha hızlıbir biçimde iletilmektedir. Bunun sonucunda da daha hızlı bilgisayarlar, performansıyüksek elektronik aygıtlar ile üretmenin önü açılmıştır. Kolombiya Nanoteknoloji merkezinden araştırmacılar, elektronların fotonlar gibi relativistik parçacıkların iletimine benzer bir davranışla oda sıcaklığında çok düşük etkin kütleleri ile grafen boyunca taşınabileceğini keşfettiler. Bu keşif düşük sıcaklıklarda grafende güçlü manyetik alanlar boyunca elektronların hareketini tanımlayan kuantum hal etkisi yerine oda sıcaklığıgibi yüksek sıcaklıklarda böyle bir olayın gerçekleşmesiyle alışılmadık kuantum hal etkisini kanıtlamıştır. Oda sıcaklığında, grafende herhangi bir

saçılma olmaksızın elektronlar uzun mesafelerde hareket edebilmektedir. Bu nedenle grafen, çoğu malzemeye göre daha iyi elektriksel özellik göstermektedir.

Son yıllarda 0D fulleren, 1D karbon nanotüp ve 2D grafiti içeren karbon temelli nanomalzemeler oldukça ilgi görmektedir. Geleneksel teoriden etkilenen bu yarı-iki-boyutlu kristal nanomalzemeler oda sıcaklığında kolayca dağılır ve termodinamik olarak kararsızdırlar (Peierls, 1935; Mermin, 1968), ancak bu malzemelerin bir bileşeni olan 2D grafen ideal modele yakın olduğu için daha çok ilgi çekmiştir. 2004 yılında Novoselov ve arkadaşları mikromekanik ayrışma yoluyla ilk kez grafitten tek-katmanlı örnekleri ayırmayı başarmışlardır (Novoselov ve ark.,2004) ve dahası mükemmel kararlılığıyla tek-katmanlı grafeni hazırlamışlardır (Novoselov ve ark.,2005). 2007 yılında Meyer ve arkadaşları yalnızca bir atom kalınlığında hava ya da vakumda mikrofabrikasyon iskelet üzerinde serbestçe durabilen tek tabakalı grafeni hazırlamışlardır. Aslında bilim adamlarını şaşırtan ve geleneksel teoriyi yıkan serbest grafenin oda sıcaklığında kararlı olarak var olabilmesidir.



**Şekil 2.1.**Tek tabakalı grafen yapısı

İdeal grafen, bal peteği gibi bir ağ şeklinde düzenlenmiş karbon atomlarının tek tabakalarının oluşturduğu 2D kristalidir. Grafen teorik olarak geniş bir spesifik yüzey alanına ($2{,}6\times10^3$ $m^2$ $g^{-1}$) (Chae ve ark.,2004), yüksek termal iletkenliğe ($3\times10^3$ W $m^{-1}$ $K^{-1}$) ve Young's modülüne ($1{,}06\times10^3$ Gpa) (Schadler ve ark.,1998) sahiptir. Karbon atomları 1s ve 2p orbitallerininbirleşimi ile 120 derece açılı $sp^2$ melezleşmesi yaparken boşta kalan pz orbitalleri de grafen malzemesine sıra dışı özellikler kazandırmaktadır. Bu yapısı grafene mükemmel elektriksel iletkenlik verir. Elektrik aktarım hızı oda sıcaklığında $1{,}5\times10^4$ $cm^2$ $V^{-1}$ $s^{-1}$ ulaşır. Doğada iki boyutlu tek malzeme özelliğini taşıyan grafende elektronlar karbon tabakası içerisinde bilinen en iyi yarıiletken olan

silisyumdan 100 kat daha hızlı hareket ederler. Elektronların içerisinde kolayca hareket edebiliyor olması grafeni bütünleşmiş devreler için ciddi bir alternatif malzeme haline getirmiştir. Elektriksel özelliklerinin yanı sıra en küçük atomu bile geçirmeyen iki boyutlu sık kafes yapısı grafenin sensör çalışmalarında da kullanılabileceğini göstermiştir. Bu sık kafes yapısına rağmen oldukça esnek olan grafen değişik formdaki malzemeleri kaplayabilme özelliğine sahiptir. Tek atom kalınlığında olmasına karşın mekanik özellikleri en iyi olan malzemedir ve çelikten daha güçlüdür. Grafenin vücuttaki iyonik sıvılarda bozunmadan kalabilmesi biyolojik uygulamalar için de oldukça önemlidir. Benzersiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı grafen malzeme bilimi için yeni araştırma alanları açmıştır (Geim ve Novoselov 2007; Brumfiel, 2009). Tek-tabakalı yapısı ve mükemmel transfer hızıyla grafen, elektronik aygıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektroanalitik alanlarda, biyoaygıtların elektrokatalitik uygulamaları da geniş ölçüde araştırılmıştır (Shao ve ark, 2010; Pumera ve ark, 2010).

## 2.2. Fenolik Bileşikler ve Özellikleri

Fenolik bileşikler, en az bir aromatik halka ve halkada çok miktarda hidroksil grupları bulunduran bileşiklerin tümüne denir. Bitkiler aleminde en yaygın ve en çok bulunan bileşik sınıfıdır. Bitkilerde, çiçek, yaprak, meyve renkleri, bazı bitkisel kokulardan sorumlu olmaları yanında; bitkileri haşere ve mikroorganizma saldırılarına karşı koruma görevleri de vardır. Ayrıca fenol bileşikler bitkilerde selülozla birlikte destek dokusunu oluşturan lignin ve tannin polimerlerinin temel monomeridir (Harborneg, 1973). Fenolik bileşikler, suda çözünebilirler, şekerlerle glikozitler şeklinde çok sıkı bir şekilde birleşmiş halde olurlar ve genellikle hücrenin vakuollerine yerleşmişlerdir. Fenol ve polifenol bileşiklerin terimi kimyasal olarak kısaca, sahip olduğu aromatik halkada çeşitli fonksiyonel grupları (ester, metil esteri, glukozid vb.) taşıyan, ek olarak hidroksilgrubu bulunduran maddeler olarak tanımlanırlar.

Fenolik bileşikler organik kirleticilerin büyük bir grubudurlar. Bunlar patlayıcı madde, farmasötik, plastik, kâğıt, boya, ilaç, pestisit ve antioksidanların üretimi gibi birçok endüstriyel proseste kullanılırlar.

Doğada 8.000'e yakın fenolik bileşik bilinmektedir. Bunlardan bazıları fenol, recorsinol, pirogallol, orsinol, katekol, hidrokinon gibi basit fenoller, gallik asit, siringik asit gibihidroksi benzoik asitler, flavonoidler ve diğer karışık fenol ürünleridir.

Fenol pek çok endüstriyel ürünün, kimyasalın ham maddesi olup, endüstriyel atık sularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir (La Grega ve ark., 1994) ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi insan sağlığına son derece zararlı olduğu bilindiğinden tehlikeli kirleticiler sınıfında yer almaktadır. Fenolik bileşikler doğal membran yapısına kolaylıkla nüfuz ederek genotoksik, mutajenik ve hepatoksik etkiler göstermekte, solunum ve fotosentezin kataliz mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Fenol bileşiklerinin çevre açısından bulundukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi bu nedenle büyük önem kazanmıştır.

Hidrokinon ve katekolbitkilerde doğal olarak bulunan doğal fenol bileşiklerdir. Hidrokinon ve katekol gerek kimya endüstrisi gerekse medikal açıdan geniş bir yelpazede kullanım alanları bulmuştur. Deri ve kürk boyamada, kozmetikte parfümlerde, saç boyalarında ve fotoğrafçılıkta geniş bir kullanım alanına sahip bileşiklerdir. Ayrıca pek çok farmosötiğin aktif bileşeni olmakla birlikte önemli antioksidan maddelerdir.

### 2.2.1. Hidrokinon (HQ)

Kokusuz, renksiz, prizmalı kristalize, beyaz ve katı bir maddedir. Hava ve ışık etkisi ile hafifçe sararır. Su, alkol, aseton ve klorlu hidrokarbonlarda çözünür. Higroskopik bir madde olan hidrokinon, açıkta havanın etkisiyle havanın su buharını çekerek okside olur ve sarı-kahverengi renkli benzokinona dönüşür.

Molekül formülü HO-$C_6H_4$-OH şeklinde olup molekül ağırlığı 110,1 g/mol'dür. Erime noktası 172 °C, kaynama noktası 285°C'dir. Gaz haldeyken yoğunluğu havanın 3,81 katıdır. Katı haldeki yoğunluğu ise 1,3 g/$cm^3$'tür. Kararlı ve yanıcı bir maddedir. Işığa ve havaya (neme) duyarlıdır. 15 °C'de 100 mL suda 6 g hidrokinon çözünür. Sulu ortamlardaki organizmalar için iyi bir toksik maddedir.

Hidrokinon besin endüstrisinde, yağ, boya ve kauçuk üretiminde antioksidan olarak fotoğrafçılıkta da banyo işlemlerinin yapılmasında kullanılır. Akrilik ve vinilik monomerler için polimerizasyon inhibitörü, sentetik madde üretimi, ilaç sanayi ve bazı organik madde sentezi de diğer kullanım alanları arasındadır. Şekil 2.2'de hidrokinonun kimyasal formülü, Tablo 2.1'de de hidrokinonun kimyasal ve fiziksel özellikleri gösterilmiştir.




**Şekil 2.2.** Hidrokinonun kimyasal yapısı

**Tablo 2.1.**Hidrokinonun kimyasal ve fiziksel özellikleri

| | |
|---|---|
| IUPAC ismi | Benzene-1,4-diol |
| Diğer isimleri | Hidrokuinon<br>Kuinol |
| Molekül formülü | $C_6H_6O_2$ |
| Molekül ağırlığı | 110,11 g/mol |
| Görüntüsü | Beyaz granüler bir katıdır. |
| Yoğunluğu | 1,30 g/cm³ |
| Erime noktası | 172 °C |
| Kaynama noktası | 287 °C |
| İçinde çözündüğü maddeler | Su, alkol, aseton ve klorlu hidrokarbonlar |

Hidrokinon mukozalarda ve ciltte irritasyon yapar, alerjik reaksiyonlara yol açar. Özellikle gözde önemli zararlara neden olur. Alkali doku sıvılarında okside olarak benzokinona dönüşür. Hidrokinon için peroral letal doz 5-12 g'dır. Perolal 1 g hidrokinonla bile genel belirtiler ortaya çıkar. Bunlar; bulantı, kusma, anemi, miyoklonik kas krampları, diyare, göz zararları, irritasyon şeklinde ortaya çıkabilir.

Günümüzde hidrokinonlu kremler deri tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde yapılan çalışmalarda hidrokinonun kötü huylu kanser dokusunun gelişmesinde etkili olduğu gözlenmiştir.

Hidrokinon ayrıca fotoğrafçılıkta yüksek kontrast sonuç elde etmek için kullanılan maddedir. Metol/fenidol adlı maddelerle birlikte kullanıldığında ise genel amaçlı ince gren boyaların yapılmasına yarar (Hakan Erbil, Ankara-1996).

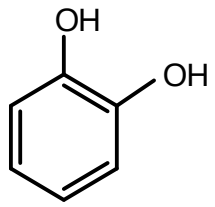
### 2.2.2. Katekol(CC)

Genellikle katekol olarak bilinen pirokatekol ($C_6H_6O_2$) organik bileşiktir. Üç izomerik benzen-diolden biridir. Kokusuz, renksiz, beyaz ve katı bir maddedir. Hava ve ışık etkisi ile hafifçe sararır. Su, alkol, aseton ve klorlu hidrokarbonlarda çözünür. Bu renksiz bileşik doğal olarakmeydana gelir. Peptisitlerin, çeşnilerin (tatların) ve güzel kokuların öncüsüdür(http://en.wikipedia.org/wiki/Catechol).

Molekül formülü HO-$C_6H_4$-OH şeklinde olup molekül ağırlığı 110,11 g/mol'dür. Erime noktası 105°C, kaynama noktası 245,5 °C'dir. Şekil 2.3'de katekolün kimyasal formülü, Tablo 2.2'de de katekolün kimyasal ve fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Katekol, hidrokinon gibi farklı endüstrilerde kullanım alanı bulmuş bir fenol bileşiktir. Bu endüstri dallarından bazıları şöyle sıralanabilir; tıp (kanama durdurucu, antiseptik olarak), fotoğraf, elektro kaplama prosesleri ve diğer bazı kimyasalların üretimidir.

1,2- benzendiol olarak da bilinen katekol, mycorrhiza (kök mantarı) ve Douglaspine de (*Pinaceae* ailesinden bir çam türü) ince bir tabaka halinde (tannin katmanı içinde) meşe ve söğütlerin dal ve yapraklarında doğal olarak bulunur. Elma, patates verafine zeytinyağı gibi çeşitli yiyeceklerde de bulunmaktadır (Brenes ve ark., 2004; Sternitzke ve ark., 1992; Singh ve ark., 1994; McDonald ve ark., 2001).




**Şekil 2.3.** Katekolün kimyasal yapısı

**Tablo 2.2.**Katekolün kimyasal ve fiziksel özellikleri

| | |
|---|---|
| IUPAC ismi | Benzen 1,2-diol |
| Diğer isimleri | Kateşol<br>2-Hidroksi fenol<br>α- Hidroksi fenol<br>o- Hidroksi fenol<br>o-benzen diol<br>1,2-dihidroksi benzen<br>Pirokateşin |
| Molekül formülü | $C_6H_6O_2$ |
| Molekül ağırlığı | 110,11 g/mol |
| Görüntüsü | Beyaz-katı |
| Yoğunluğu | 1,344 g/cm$^3$ |
| Erime noktası | 105 °C |
| Kaynama noktası | 245,5 °C |
| İçinde çözündüğü maddeler | Su, alkol, aseton ve klorlu hidrokarbonlar |

## 2.3. Fenolik Bileşiklerin Tayin Yöntemleri

Fenol bileşiklerin tayini; spektrofotometrik, florometrik, HPLC, GC ve enzimatik esaslı olmak üzere farklı yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda bu metotlara ek olarak biyosensörlere dayalı ölçüm yöntemlerinde hızlı bir gelişme gözlenmektedir.

### 2.3.1. Spektrofotometrik yöntemler

**Folin-Ciocalteu Yöntemi**

Toplam fenol bileşik tayini için uygulanan kimyasal bir yöntemdir. Folin tarafından geliştirilen bu yöntemin prensibi; folin reaktifinin indirgenmesiyle renk değişiminin 660 nm de spektrofotometrik olarak ölçülmesi esasına dayanır (Gamez-Meza ve ark., 1999).

**1-10 Fenantrolin Yöntemi**

Redoks reaksiyonları ile oluşturulan renkli reaksiyon ürünleri spekrofotometrik ölçümlerde sıklıkla kullanılmaktadır. $Fe^{+3}$/1-10 fenantrolin sistemi ($Fe^{+3}$/Phen) indirgen özelliklere sahip maddeler için önemli bir reaktiftir. Çünkü son ürün yoğun renkli ekstrakte edilebilen bir şelat olan [$Fe(Phen)_3$] dir. Fenoller indirgen özellik gösterdiğinden bu reaktif sistemi ile koyu renkli bileşikler verir. Çeşitli fenollerin $Fe^{+3}$/Phen ile spektrofotometrik tayinleri üzerine çalışmalar yapılmıştır (Gonzalez ve ark., 2003).

### 2.3.2. Kromatografik yöntemler

Fenolik bileşiklerin tayini amacıyla yüksek basınç sıvı kromatografisi ve gaz kromatografisi gibi değişik kromatografik yöntemler kullanılmaktadır.

**Yüksek basınç sıvı kromatografisi (HPLC)**

HPLC, çevre ve besin örneklerinde fenol bileşiklerin tayini için sıkça kullanılmaktadır. HPLC metotlarının oldukça hassas ve spesifik olması gibi önemli avantajları yanında, zaman alıcı bazı ön işlemlere ve pahalı sistemlere ihtiyaç duyması gibi dezavantajları da vardır. Buna yönelik bir çalışmada bazı elma türlerinde ve elmadan elde edilen ürünlerde bulunan fenol bileşikler HPLC kullanılarak belirlenmiştir (Markowski ve Plorcharski, 2006).

**Kapiler elektroforez**

Elektroforez, iletken bir çözelti içindeki yüklü-yüksüz parçacıkların veya moleküllerin bir elektriksel alan varlığında göç etmesine dayanan bir ayırma ve tayin yöntemidir.

Kapiler elektroforezin uygulandığı bir çalışmada moleküllerin göç zamanı,sıcaklık, voltaj, elektrolit cinsi, organik materyalin içeriği gibi kullanılacak materyaller, lignin benzeri fenolik bileşikler için Kapiler Zone Elektroforezi'nde (CZE) optimize edilmiştir. (Limave ark., 2007).

**Gaz kromatografisi (GC)**

GC fenol bileşiklerin tayini amacıyla kullanılan kromatografik yöntemlerden bir tanesidir. Günümüzde idrarda fenol, krezol, ksilenol izomerleri ve naftol tayini için geliştirilen ve kullanılan gaz kromatografisi yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemle farklı fenol bileşiklerin analizi gerçekleştirilmiştir (Heiniö ve ark., 2008; Minuti ve Pallegrino, 2008).

### 2.3.3. Enzimatik yöntemler

Fenol bileşiklerin tayininde serbest ve immobilize polifenol oksidaz sınıfı enzimlerin kullanıldığı enzimatik yöntemler mevcuttur. İmmobilize enzimlerin kullanıldığı yöntemler avantajları nedeniyle tercih edilmektedirler. Buna yönelik bir çalışmada kültür mantarından (*Agaricus bisporus)* izole edilen polifenol oksidaz enzimi kullanılarak doğal meyve sularının fenol bileşik içerikleri tayin edilmiştir (Ercivanve ark., 1997). Buna yönelik yapılan başka bir çalışmada da saf olarak izole edilmiş polifenol oksidaz enzimi kullanılarak kırmızı şarap içerisindeki toplam fenol miktarı tayin edilmiştir (Yıldız ve ark., 2006).

### 2.3.4. Kimyasal sensör temelli yöntemler

Kimyasal sensörlerin oluşturulması, dizaynı ve geliştirilmesi esnasındaki problemler birçok çalışmada incelenmiştir (Camman ve ark.,1991). Sensörler uzun depo kararlılığı, yüksek spesifiklik, yüksek duyarlık ve kısa ölçüm süreleri gibi pek çok avantajlara sahiptir. Tüm laboratuvarlarda kolaylıkla uygulanabilir. Analiz sonuçlarının tekrarlanabilirliği oldukça yüksektir. Ayrıca pahalı cihaz ve kimyasallara ihtiyaç duyulmaz (Akyılmaz,1996). Bunlara ilave olarak kimyasal sensörlerin çoğunluğu yerinde analize imkân verecek şekilde taşınabilir niteliktedir.

# 3.KİMYASAL SENSÖRLER

## 3.1. Kimyasal Sensörler Tanımı

IUPAC tarafından literatürde yapılan tanım şu şekildedir:“Kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici ve tersinir bir şekilde cevap veren vekonsantrasyona bağımlı elektriksel sinyaller oluşturan küçültülmüş cihazlara kimyasal sensörler denir” (Camman ve ark., 1991).

Bu tanıma karşılık, literatürde daha eğitici tanımlar yer almaktadır:“Kimyasal sensörler, bir tanımlayıcı bileşen, bir çevirici bileşen ve sürekli tersinir bir şekilde kimyasal bir konsantrasyonu bildiren bir sinyal üreticisinden oluşan küçükboyutta aletlerdir” (Wolfbeis, 1990).

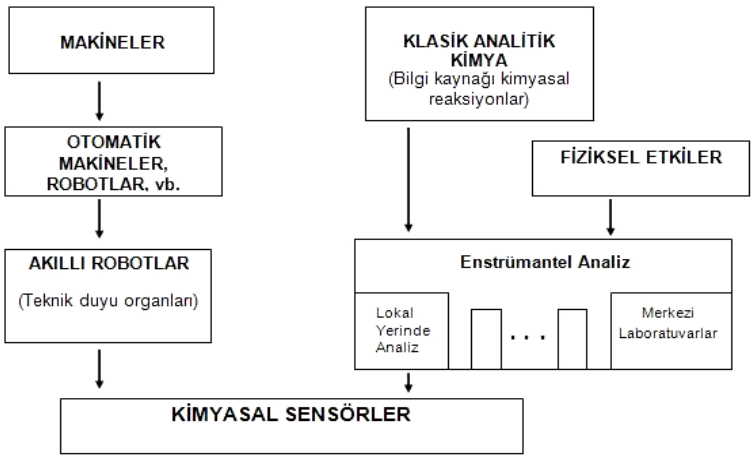
Bu tanıma göre cihazın tam bir sensör olarak çalışabilmesi için, konsantrasyonun her iki yöndeki değişiminin de izlenebiliyor olması gerekir.

Kimyasal sensörlerin genel olarak taşıması gereken özellikler:

- Kimyasal nicelikleri elektriksel sinyallere çevirmeli,
- Hızlı cevap vermeli,
- Raf ömrü uzun olmalı,
- Küçük boyutta olmalı,
- Ucuz olmalı,
- Spesifik olmalı, belirlenen bir analite veya analit grubuna karşı seçici cevap vermeli.

## 3.2. Tarihçe

Sensör bilim dalının oluşmasının iki temel kaynağı vardır. Bunlardan biri,mikroteknolojilerin gelişimi ve duyusal organ talebini teşvik etmesidir. Diğeri ise,analitik kimyanın gelişmesi sonucu ortaya çıkan ve giderek büyüyen yerinde analiz ihtiyacıdır. Şekil 3.1’de sensör biliminin bağımsız bir bilim dalı olarak ortaya çıkışıözetlenmiştir.

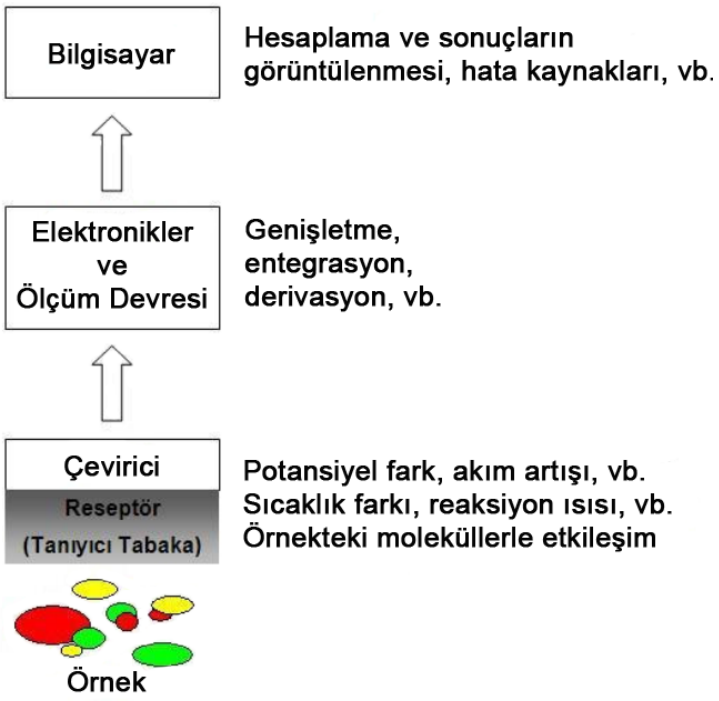



**Şekil 3.1.** Kimyasal sensörlerin gelişimindeki iki temel kaynak

Özel tasarlanmış cam membran pH elektrotları, kimyasal sensör tanımının ilkuygulamalarıdır. Bir tür ince cam membranın $H^+$ iyonuna karşı seçici geçirgenliğisensörlerin doğuşuna neden olmuştur. İlk ticari pH elektrot Beckman firmasıtarafından 1935'de piyasaya sürülmüştür. Kimyasal sensörlerdeki buluşlar, 1966'dakalsiyum, flor, gümüş ve sülfit iyonları için, iyon seçici elektrotların geliştirilmesi, buna 1967'de potasyum iyonunun katılması ile devam etmiştir. Birçok iyon seçicimembranların geliştirilmesi ve polimer ileelektronik teknolojisinde bir araya gelmesiile doğrudan potansiyometrik ölçümlerle sonuç veren elektrotlar piyasaya sürülmüştür(Camman ve ark., 1991).

## 3.3. Kimyasal Sensörlerin Genel Tasarım Prensibi

Bir kimyasal sensörün temel çalışma prensibi üç ana bileşeni ile tanımlanmaktadır.




**Şekil 3.2.** Kimyasal sensör sisteminin genel gösterimi

En önemli bileşen, reseptör olup tanıyıcı tabaka olarak da adlandırılır. Bu tabakagenellikle yapısında bulunan ve tanımak istediği kimyasala özgü enerjik etkileşimi ile tanımayı gerçekleştirir. İkinci bileşenin fonksiyonu, tanıyıcıda oluşan maddeye özgü sinyali, bu sinyalle orantılı ölçülebilir bir enerjiye çevirmektir. Bu görev geniş bir seçenekler yelpazesi sunan fiziksel çeviricilere düşmektedir. Son olarak, analitik sistem, ön güçlendirici, empedans dönüştürücü, multi-plexer, analog-dijital dönüştürücü vb. gibi elektronik birimle desteklenmekte, bu çeviricinin hemen arkasına yerleştirilmektedir. Bu birimde dikkat edilmesi gereken, sisteme dışarıdan girişimde bulunabilmesi olası manyetik, elektrik alanlarından sakınmaktır (Şekil 3.2).

Bir kimyasal sensörde en önemli bileşen tanıyıcı tabakadır. Diğer taraftan yaratılan sinyal seviyesi veya sinyal gürültü oranı can alıcı bir önem taşıyorsa, bu durumda kritik bileşen elektronik ya da fiziksel çevirici olmaktadır.

Sensörler birçok farklı özelliklerine göre sınıflandırılmışlardır. En geçerli olanı IUPAC (1990) tarafından “sinyal çevirici” lerine göre yapılan sınıflandırılmadır. Tablo 3.1’deçeviricilere göre sınıflandırılması ile ilgili bilgiler verilmiştir.

**Tablo3.1.** Başlıca çevirici türleri

| Çevirici türü | Ölçüm prensibi |
|---|---|
| Optik | Floresans<br>Absorpsiyon<br>Yansıma<br>Lüminesans<br>Kırılma indisi<br>Optotermal etki<br>Işık saçılması |
| Elektriksel | Yüzey iletkenlik<br>Elektrolit iletkenlik<br>Organik yarıiletkenler |
| Elektrokimyasal | Potansiyometrik<br>Amperometrik<br>Voltametrik<br>Alan Etki (FET) |
| Kütle Hassas | Piezokristalin rezonans frekansı<br>Yüzey akustik dalga |
| Manyetik | Paramanyetiklik |
| Termal | Reaksiyon ısısı<br>Adsorpsiyon ısısı |
| Diğerleri | Emisyon<br>Radyasyon absorpsiyonu |

## 3.4. Kimyasal Sensörlerin Performans Parametreleri

Kimyasal sensörlerde en iyi ölçüm sistemini belirlemek için bazı genel fizikselözellikler gereklidir. Bu özelliklerden en önemli olanları ve ideal sensörün karakteristikdavranışları şunlardır:

### 3.4.1. Duyarlık

Bu özellik, bir kimyasal türün değişimindeki değişime bağlı olarak, sensörün çıkış sinyalinin son durağan halindeki değişimi olaraktanımlanır. Sensörün büyüklüğü, ölçüm ortamına doğru kimyasal türün kütle aktarımhızı gibi faktörler duyarlığa etki etmektedir.

### 3.4.2. Ölçüm sınırı

Bir elektrotta gerçekleştirilebilecek olan en düşük analit derişimi olaraktanımlanmaktadır. Ölçüm sınırı, kullanılan elektronik cihazın ayırma gücü ile sınırlıdır.

### 3.4.3. Dinamik aralık

En düşük ve en yüksek ölçüm limiti arasındaki konsantrasyon aralığıdır.

### 3.4.4. Seçicilik

Sensörün cevabı sadece belirli bir grup analit derişimine ve hatta tek biranalite duyarlı olmalı, diğer kimyasal türlerden etkilenmemelidir.

### 3.4.5. Doğrusallık

Ölçüm ortamında çözünmüş analitin maksimum derişimi ile minimumderişim aralığında, sinyal sabit bir duyarlılıkla ölçülmelidir. Sisteme eklenen her analitderişimi ile ölçülen sinyal arasındaki ilişki belirli bir analit derişimine kadar doğrusalolmalıdır.

### 3.4.6. Cevap süresi

Bir kimyasal sensörün dinamik cevabı, ölçtüğü hedef analitinderişimindeki bir değişikliğe ne kadar hızlı cevap verdiğini belirler. Temel mekanizmagenellikle, kimyasal türlerin örnekten iletkenin aktif yüzeyine basit difüzyonudur.Hedef analit ve/veya reaktantın tayin edilen kütle aktarımı derişim farklarına, etkindifüzyon katsayılarına bağlıdır.

### 3.4.7. Kararlılık

Sensörün performansını belirli bir zaman periyodunda korumasıdır. Kararlılık,ölçülen analit derişiminin sıfır olduğu durumlardaki sinyal değişimiyle ölçülebilir.

### 3.4.8. Kesinlik (Tekrarlanabilirlik)

Kesinlik, sonuçların tekrarlanabilirliği olarak tanımlanır ve aynı yolla elde edilen deney verilerinin arasındaki uyum derecesini göstermektedir. Kesinlik aynı zamanda rastgele veya belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Ölçümün kesinliğinin bulunmasında standart sapma, varyans ve varyans katsayısı olarak verilen üç sayısal ölçüt kullanılmaktadır.

### 3.4.9. Raf ömrü

Sensörün çalışabileceği zaman uzunluğu olur. (maksimum çalışma ömründen ayrı tutulmalıdır, çalışma ömrü sürekli sistemler veya tekrarlanan devirler için ayrıtanımlanır).

## 3.5. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler doğrudan doğruya elektrik sinyalleri üretirler. Bu onlarınhem en önemli avantajlarından biri hem de kimyasal sensörlerle elektrokimya alanları arasındaki yakın bağın nedenlerinden biridir. Spesifik bir cihazın elektrokimyasal sensör olarak tanımlanması hakkında farklı görüşler ortaya atılmıştır. Bilim adamlarının belirli bir kısmı iletken probları bu grubadâhil etmemiştir. Çünkü problar kimyasal reaksiyonları yürütmeye dayalı değildir, elektrokimyasal prosesin gerçekleştiği yerden uzakta bir çözeltinin içinde hareketeden iyonların fiziksel özelliklerine dayalıdır. Bu problem iletkenlik ölçümleri alanınaelektrot ara yüzeyinin dâhil edilmesiyle çözümlenebilir. Elektrot ara yüzündegerçeklesen proses, eşdeğer dirençleri tanımlama ile sembolize edilebilir. Birelektrokimyasal hücredeki tüm kısmi dirençler, daha karmaşık bir direnç oluşturmakiçin bir araya gelirler ve bu dirence “empedans” adı verilir. Bu karmaşık niceliğe hem çözeltiden hem de elektrot ara yüzünden katılımlar gerçekleşir. Birelektrokimyasal hücredeki tüm ölçümler, birleşik empedans ölçümünün bir kısmı olarak değerlendirilebilir. Aslında, “iletkenlik sensörü” ve “empedimetrik sensör“ terimleri eş anlamlı kullanılırlar. Bu genel etmenler göz önüne alındığında, elektrokimyasal sensörler çalışma prensiplerine göre sınıflandırılabilirler (Tablo 3.2).

**Tablo 3.2.** Elektrokimyasal sensörlerin çevirici prensipleri ve ölçüm teknikleri

| Sensör | Çevirici Prensibi | Ölçülen Nicelik |
|---|---|---|
| Potansiyometrik | Enerji dönüşümü | Voltaj ( yüksek empedans ) |
| Amperometrik | Sınırlayıcı akım | Akım ( düşük empedans ) |
| Kondüktometrik | Dirençli | Direnç ( iletkenliğin karşıtı ) |

## 4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

H. Han ve çalışma grubu tarafından, grafenoksit (GO), α-tertilenil (TT) ve çok duvarlı karbon nanotüpün (CNT) polimerizasyonu ile GO-TT-CNT hibrit malzemesi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu hibrit malzeme camsı karbon elektrot üzerine modifiye edilerek yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. GO-TT-CNT modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal indirgemeye dayanan akım cevapları hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) için hızlı ve seçici sonuçlar vermiştir. Hazırlanan elektrotun performansı üzerine pH, girişim (Recorsinol, $H_2O_2$ ve askorbikasit) ve uygulanan potansiyelin etkisi araştırılmıştır. Elektrokimyasal sensörün gözlenebilme sınırları, hidrokinon (HQ) için $3{,}5.10^{-2}$ M katekol (CC) için $4{,}9.10^{-3}$M olarak bulunmuştur (Hanve ark., 2014).

D. Yuan ve çalışma grubu tarafından hidrokinon (HQ) ve katekolün (CC) amperometrik tayini için platin (Pt), altın (Au), organiksilika (OSi) ve kitosan (CS) bileşiklerinin kullanılmasıyla Pt-Au-OSi-CS kompoziti sentezlenmiştir. Sentezlenen kompozit camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiş ve enzimatik olmayan yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrokimyasal sensör enzimatik olmayan sensörlere göre iyi bir katalitik aktivite iyi bir tekrarlanabilirlik ve seçicilik olarak hızlı bir reaksiyon süresi sunmuştur. Pt-Au-OSi-CS dayalı hazırlanan elektrokimyasal sensörün gözlenebilme sınırları hidrokinon (HQ) için 0,06-90,98 M, katekol (CC) için 0,03-172,98 M ve duyarlılıkları ise hidrokinon (HQ) için 1714,20 $\mu A.mM^{-1}.cm^{-2}$ ve katekol (CC) için 307,95 $\mu A.mM^{-1}.cm^{-2}$olarak bulunmuştur (Yuanveark., 2012).

H. Yina ve çalışma grubu tarafından grafen-kitosan kompozit filmi sentezlenmiş ve camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine modifiye edilerek yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Hazırlanan sensör hidrokinon (HQ), katekol (CC) ve recorsinol'ün (RS) eş zamanlı belirlenmesi için basit ve hızlı bir yöntem olan diferansiyel puls voltametrisi (DPV) kullanılmıştır. Katekol (CC) ile recorsinol (RS), recorsinol (RS) ile hidrokinon (HQ) ve hidrokinon (HQ) ile katekol (CC) arasındaki potansiyel ayrımları sırasıyla 0,388 V, 0,484 V ve 0,096 V olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrileri hidrokinon (HQ), katekol (CC) ve recorsinol (RS) için sırasıyla $1.10^{-6}$- $3.10^{-4}$ M, $1.10^{-6}$- $4.10^{-4}$ M ve $1.10^{-6}$- $5{,}5.10^{-4}$ M aralığında olduğu ifade edilmiştir. Gözlenebilme sınırları ise $7{,}5.10^{-7}$ M olarak belirtilmiştir. Yerel musluk suyu, nehir suyu, göl suyu ve sıhhı atık sudaki hidrokinon (HQ), katekol (CC) ve recorsinol

(RS) tayini için yapılan gerçek numune çalışmalarında ise bu sensörün kullanılabilirliği gösterilmiştir (Yinave ark., 2011).

Da-W. Li ve çalışma grubu tarafından ekran baskılı elektrot (SPE) yüzeyinde, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) içerisine altın nanopartiküllerinin (AuNPs) elektrokimyasal olarak biriktirilmesine dayanan yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Modifiye elektrot (SPE), ilk olarak elektrot yüzeyine çok duvarlı karbon nanotüp süspansiyonundan damlatılmış ve daha sonra 0,5 M $H_2SO_4$ içeren 1 mM $HAuCl_4$ çözeltisinde 4 dk boyunca -0,2V sabit potansiyel uygulanarak altın nanopartiküllerin biriktirilmesiyle hazırlanmıştır. Altın nanopartikülleri (AuNPs) hidrokinon (HQ), katekol (CC) ve recorsinol (RC) yükseltgenmesine çok iyi elektro katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Hazırlanan elektrokimyasal sensörün gözlenebilme sınırları hidrokinon (HQ), katekol (CC) ve recorsinol (RC) için sırasıyla $3{,}9.10^{-7}$M, $2{,}6.10^{-7}$M ve $7{,}2.10^{-7}$M olarak belirtilmiştir (Live ark., 2010 ).

H. Qi ve çalışma grubu tarafından hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) tayini için çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine modifiye edilerek basit ve yüksek seçiciliğe sahip elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Elektrokimyasal sensörün akım cevabı üzerine pH'ın etkisi incelenmiş ve maksimum akım değeri pH 4,5'de elde edildiği belirtilmiştir. Optimum şartlar altında hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) için oksidasyon pik akımları sırasıyla $1{,}0.10^{-6}$-$1{,}0.10^{-4}$ M ve $6{,}0.10^{-7}$-$1{,}0.10^{-4}$M aralığında doğrusal olduğu ve gözlenebilme sınırları ise sırasıyla $1{,}2.10^{-7}$ M ve $9{,}2.10^{-8}$ M olarak bulunduğu belirtilmiştir. Gerçek numune çalışması olarak yerel musluk suyu kullanılarak hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) için elektrokimyasal sensörün kullanılabilirliği gösterilmiştir (Qive ark., 2004).

A.J.S. Ahommod ve çalışma grubu tarafından hidrokinon (HQ) ve katekolün (CC) aynı anda ve nicel olarak saptanması için aktif camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak çok hassas ve basit bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Camsı karbon elektrot (GCE), 0,1 M pH 7,0'de fosfat tamponu (PBS) içinde 400 saniye boyunca 1,7 V sabit bir potansiyel uygulanarak aktifleştirilmiştir. Daha sonra aktif elektrot yüzeyi azot gazı ile kurutularak elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Hazırlanan sensörün diferansiyel puls voltametri (DPV) ve dönüşümlü voltametri (CV) yöntemleri ile hidrokinon (HQ) ve katekolün (CC) eş zamanlı ve kantitatif tayini için çok kararlı ve güvenilir olduğu ifade edilmiştir. Elektrokimyasal sensörün hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,16 μM ve 0,11 μM olarak belirtilmiştir. Ayrıca $NH_4^+$, $Ca^{+2}$, $Mg^{+2}$, $Fe^{+3}$, $Zn^{+2}$, $NO_3^-$, $SO_4^{-2}$ ve sitrat iyonları ile girişim

çalışmaları yapılmış ve herhangi bir girişimin olmadığı belirtilmiştir (Ahammodve ark., 2009).

C. Wang ve çalışma grubu tarafından ilk olarak çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) süspansiyonu damlatma metodu ile camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine modifiye edilmiştir. Daha sonra poli-3-amino-3-merkapto-1,2,4-triazole (polimer) ve altın nanoparçacıkların elektrokimyasal olarak biriktirilmesine dayanan hidrokinon (HQ), katekol (CC), recorsinol (RC) ve nitrit ($NO_2^-$) tayini için yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. MWCNTs/GCE modifiye elektrot 0,1 M $H_2SO_4$ içeren 1 mM poli-3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazole (pAMTa) çözeltisinde 50 $mVs^{-1}$ potansiyel taraması boyunca -0,2 V ve 1,7 V sabit potansiyel uygulanarak elektrot yüzeyinde pAMTa polimerinin biriktirilmesiyle pAMTa-MWCNTs/GCE hazırlanmıştır. Daha sonra pAMTa-MWCNTs modifiye elektrot, 0,5 M $H_2SO_4$ içeren 1 mM $HAuCl_4$ çözeltisinde 60 saniye boyunca -0,2 V sabit potansiyel uygulanarak altın nano partiküllerin biriktirilmesi sonucunda Au/pAMTa-MWCNTs/GCE elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Elektrokimyasal sensörün doğrusal çalışma aralığı hidrokinon (HQ), katekol (CC), recorsinol (RC) ve nitrit ($NO_2^-$) için sırasıyla 7,2-391,2 μM, 3,6-183,6 μM, 8,4-398,4 μM ve 30,0-41,90 μM gözlenebilme sınırları ise sırasıyla 0,30 μM, 0,24 μM, 0,60 μM ve 10,00 μM olarak belirtilmiştir. Ayrıca hazırlanan sensörün hidrokinon (HQ), katekol (CC), recorsinol (RC) ve nitritin ($NO_2^-$) eş zamanlı olarak belirlenebilmesi için oldukça basit, hızlı ve seçici olduğu gösterilmiştir ( Wangve ark., 2012).

F. Hu ve çalışma grubu tarafından, hidrokinon (HQ), katekol (CC), p-kresol (PC) ve nitrit ($NO_2^-$) tayini için camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine sentezledikleri indirgenmiş grafenoksit-çok duvarlı karbon nanotüp (RGO-MWCNTs) hibrit malzemesini modifiye ederek yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrokimyasal sensörün yüksek katalitik etkinlik, elektriksel iletkenlik ve yüzey alanı ile hidrokinon (HQ), katekol (CC), p-kresol (PC) ve nitritin ($NO_2^-$) eş zamanlı olarak ölçüldüğü ifade edilmiştir. Elektrokimyasal sensörün doğrusal çalışma aralığı hidrokinon (HQ), katekol (CC), p-kresol (PC) ve nitrit ($NO_2^-$) için sırasıyla 8,0-391,0 μM, 5,5-540 μM, 5,0-430,0 μM ve 75,0-6060,0 μM gözlenebilme sınırları ise sırasıyla 2,6 μM, 1,8 μM, 1,6 μM ve 25,0 μM olarak bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca sensörün kararlılığı incelenmiş ve 20 gün boyunca kararlılığını koruduğu ifade edilmiştir (Huve ark., 2012) .

S. Chandra ve çalışma grubu tarafından, sentezlenen 94 $cm^2.g^{-1}$ yüksek yüzey alanına sahip gözenekli manyetik nanohibrit olan polianilin demiroksit ($Fe_3O_4$-PANI) malzemesi camsı karbon elektrot GCE yüzeyine modifiye edilerek (GCE) yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır ($Fe_3O_4$-PANI/GCE). Elektrokimyasal sensörün katekol (CC) için gözlenebilme sınırı 0,2 nM, duyarlılığı ise 312 $\mu AmL^{-1}$ olarak belirtilmiştir. Musluk suyundaki katekol (CC) tayini için yapılan gerçek numune çalışmasında ise sensörün kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir (Chandrave ark., 2013).

X. Yuan ve çalışma grubu tarafından, düşük piroliz sıcaklığı altında basit bir katı faz tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde grafitik gözenekli karbon (GMC) malzeme sentezlenmiştir. Sentezlenen grafitik gözenekli karbon (GMC) malzeme ultrasonik şartlar altında *N*,*N*-dimetilformamid (DMF) ve nafyon çözeltisi içinde dağıtılarak süspansiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyondan camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine damlatma metodu kullanılarak grafitik gözenekli karbon (GMC) malzeme modifiye edilmiş ve böylece yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır (GMC/ GCE). Hazırlanan elektrokimyasal sensörde ölçülen potansiyel değerleri üzerine pH, tekrarlanabilirlik, kararlılık, girişim ve hidrokinon (HQ) ile katekolun (CC) konsantrasyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elektrokimyasal sensörün hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) için gözlenebilme sınırları sırasıyla $3{,}7.10^{-7}$M ve $3{,}1.10^{-7}$ M olarak belirtilmiştir (Yuanve ark., 2013).

M. Buleandra ve çalışma grubu tarafından hidrokinon (HQ) ve katekolun (CC) eş zamanlı olarak belirlenmesi için aktifleştirilmiş ekran baskılı karbon elektrot (SPCE) yüzeyine Prusya mavisi (PB) elektrokimyasal metot ile modifiye edilerek basit ve yüksek seçiciliğe sahip elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. İlk olarak modifiye edilmemiş elektrot (SPCE) pH'ı 6,64 olan fosfat tamponunda 500 $mVs^{-1}$ tarama hızında -0,2 V ile 0,3 V arasında potansiyel uygulanarak aktifleştirilmiştir. Daha sonra aktifleştirilmiş elektroda diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi ile Prusya mavisi (PB) modifiye edilmiş ve böylece elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır (PB/SPCE). Hazırlanan sensörün optimize şartlar altında hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) için gözlenebilme sınırları sırasıyla $1{,}17.10^{-7}$ M ve $4{,}28.10^{-7}$ M olarak belirtilmiştir (Buleandrave ark., 2014).

Q. Guo ve çalışma grubu tarafından, hidrokinon (HQ) ve katekolun (CC) eş zamanlı ve nicel olarak belirlenmesi için camsı karbon elektrot ( GCE) yüzeyine karbon ailesinin ilginç bir malzemesi olan elektrospun karbon nano (ECF) modifiye edilerek yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır (ECF/GCE ). Elektrokimyasal sensörün

optimum şartlar altında doğrusal çalışma aralığı 1-200 μM, hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) için gözlenebilme sınırları ise sırasıyla 0,4 μM ve 0,2 μM olarak belirtilmiştir. Hidrokinon (HQ) ve katekolun (CC) eş zamanlı tayini için hazırlanan sensörün pratik uygulanabilirliği ise göl ve yerel su numunelerinde test edildiği ifade edilmiştir. (Guoveark., 2012).

X. Ma ve çalışma grubu tarafından, hidrokinon (HQ) ve katekolun (CC) eş zamanlı tayini için camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine altın-grafen nanokompoziti (Au-G) modifiye edilerek yeni bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır (Au-G/GCE). Hazırlanan modifiye elektrot, *N*,*N*-dimetilformamid (DMF) içinde hazırlanan altın-grafen (Au-G) süspansiyonundan camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine damlatma metodu kullanılarak modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal sensörün akım cevapları üzerine hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) konsantrasyonu, tekrarlanabilirlik, kararlılık ve girişim parametrelerinin etkisi diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemiyle incelenmiştir. Gözlenebilme sınırları hidrokinon (HQ) için $2{,}0.10^{-7}$M ve katekol (CC) için $1{,}5.10^{-7}$ M olarak belirtilmistir. (Mave ark., 2013).

T. Gan ve çalışma grubu tarafından, grafen oksit-$MnO_2$ nanokompozit camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine modifiye edilerek hidrokinon (HQ) ve katekolun (CC) eş zamanlı olarak belirlenmesi için yeni ve etkili bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır (GO-$MnO_2$/GCE). Hazırlanan sensörün akım cevabı üzerine pH etkisi incelenmiş ve maksimum akım değeri pH 7,0'de elde edildiği ifade edilmiştir. Elektrokimyasal sensörün hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 7,0 nM ve 10,0 nM olarak belirtilmiştir. (Ganve ark., 2013).

G. Çetinkaya ve çalışma grubu tarafından, nafyon-grafen (Nafyon-GR) nanokompozit film camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine damlatma metodu kullanılarak modifiye edilmiş ve böylece elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır (Nafyon-GR/GCE). Hazırlanan elektrokimyasal sensör p-aminofenol (4-AP) tayininde kullanılmıştır. Hazırlanan sensörün büyük yüzey alanı, grafenin iyi bir iletken olması ve nafyonun iyi afinite göstermesi nedeniyle 4-AP oksidasyonu için yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. 4-AP'ün elektrokimyasal davranışı modifiyeli elektrot (Nafyon-GR/GCE) üzerinde dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) ile incelenmiştir. 4-AP için doğrusal çalışma aralığı 0,5-200 μM arasında olup gözlenebilme sınırı 0,051 μM olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan elektrokimyasal sensör idrar ve şebeke suyu numunelerinde p-aminofenol (4-AP) tayini için kullanabilirliği

belirtilmiştir. Ayrıca nafyon-grafen modifiyeli elektrot saf grafen modifiyeli elektroda göre daha iyi tekrar kullanabilirlik sergilemiş olduğu ifade edilmiştir (Çetinkaya, 2013).

# 5. MATERYAL VE YÖNTEM

## 5.1.Materyal

### 5.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

#### 5.1.1.1.$Fe_3O_4$ nanopartiküllerinin hazırlanması

Demir oksit nanopartikülleri, bazı değişiklikler ile birlikte literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Garcia-Alonso, 2010). İlk olarak 2,0 mL 1 M $FeCl_3$ ve 0,5 mL 2 M $FeCl_2$ sulu çözeltileri hazırlandı. Daha sonra hazırlanan sulu çözeltilerden $FeCl_3$ çözeltisi, $FeCl_2$ çözeltisinin içerisine ilave edildi ve 1 saat boyunca 80 °C' de $N_2$ altında karıştırıldı. Demir oksit çökelti oluşumunun tamamlanmasıyla karışım içerisine hızlı bir şekilde 0,5 M $NH_3.H_2O$ ilave edildi. Son olarak tekrardan oluşan çökelti, bir mıknatıs yardımıyla üst kısmından ayrıldı ve pH'ı 7 olan saf su ile bir kaç defa yıkanarak $Fe_3O_4$ nanopartikülleri hazırlandı.

#### 5.1.1.2. $Fe_3O_4$nanopartiküllerle kaplanmış APTES hazırlanması ($Fe_3O_4$–APTES )

%5'lik APTES [(3-Aminopropil)-trieyoksisilan], homojen çözeltisi (3-aminopropil) trietoksisilan ile saf suyun kullanılması ile hazırlanmış ve pH'ı asetik asit ile 4'e ayarlanmıştır. Daha sonra 0,1 g $Fe_3O_4$ nanopartikül tartılıp APTES çözeltisine konuldu ve 40 °C'de 3 saat boyunca karıştırıldı. Son olarak APTES ile kaplanmış $Fe_3O_4$ nanopartiküller mıknatıs çubuk kullanarak dış manyetik alan yoluyla çözeltiden uzaklaştırıldı, su ile iyice yıkandı ve kurutuldu (Sundar ve ark., 2014). Böylece APTES ile kaplanmış $Fe_3O_4$–APTES nanomalzemesi hazırlanmıştır.

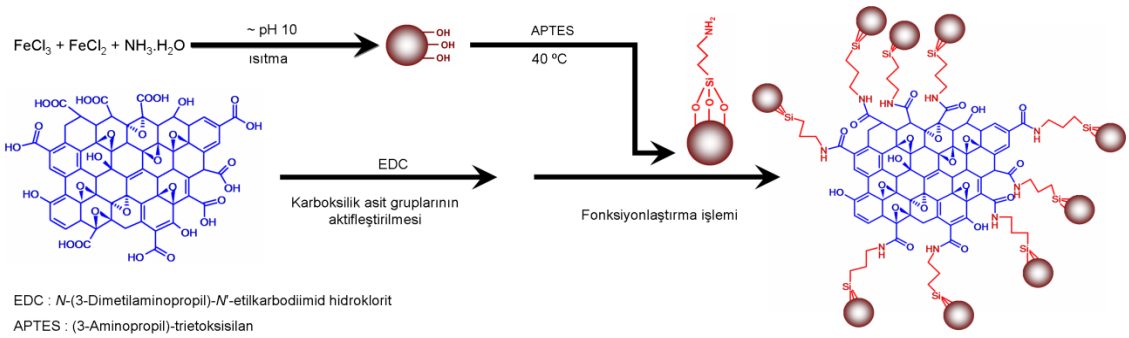
#### 5.1.1.3. Grafen oksit (GO) nanopartiküllerinin hazırlanması

Grafen oksit (GO), grafit tozu ile $H_2SO_4$(Merck), $K_2S_2O_8$(Merck), $P_2O_5$(Merck), $KMnO_4$ (Merck), $H_2O_2$(Merck), HCl (Merck) kimyasal maddeleri kullanılarak geliştirilmiş bir yöntemle hazırlanmıştır (Marcano ve ark., 2010).

### 5.1.1.4. $Fe_3O_4$-APTES-GO kompleks maddesinin hazırlanması

Grafit tozu ile geliştirilmiş bir yöntemle sentezlenen grafen oksitten 3 $mg.mL^{-1}$ tartıldı ve homojen bir süspansiyon elde etmek için 1 saat boyunca etanol çözeltisi içerisinde ses dalgalarına maruz bırakıldı. Daha sonra elde edilen homojen süspansiyon içerisindeki grafen oksitin -COOH grupları, aktive edici EDC *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N*-etilkarbodiimid hidroklorit) maddesi ile aktive edilerek $Fe_3O_4$-APTES nanopartiküllerin bağlanması gerçekleştirilmiştir (You, 2014; Yola, 2013).Sonuç olarak grafen oksitin aktifleştirilmiş karboksilik asit grupları ile $Fe_3O_4$-APTES'in amino (-$NH_2$) grupları arasında kovalent bağın oluşmasıyla $Fe_3O_4$-APTES-GO kompleks maddesi hazırlanmıştır.

GO süspansiyonunun EDC (3 $mg\ mL^{-1}$) ile etkileşimi, 10 saat boyunca deiyonize edilmiş su ortamında gerçekleştirilmiştir. Grafen oksitin karboksilik gruplarının aktifleştirilmesinin ardından (0,2 $mg\ mL^{-1}$) sentezlenen $Fe_3O_4$-APTES nanopartikülleri (1 $mg\ mL^{-1}$) ile 30 dakika boyunca sonikasyon sonucunda süspanse edildi. Daha sonra karışım, oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırılmadan bekletildi ve $Fe_3O_4$-APTES-GO kompleks maddesi hazırlandı. $Fe_3O_4$-APTES-GO hazırlanması Şekil 5.1'de gösterilmiştir.




**Şekil 5.1.** $Fe_3O_4$-APTES-GO hazırlanmasının şematik gösterimi

### 5.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal çözeltiler

Deneysel çalışmaların yapıldığı ölçüm ortamı olarak adlandırılan tampon çözelti $NaH_2PO_4$ (Merck) ve NaOH (Merck) kimyasal maddeleri kullanılarak hazırlanmıştır. Tampon çözeltinin pH değeri ise $H_3PO_4$ (Merck) ve NaOH (Merck) kimyasal maddeleri kullanılarak 7,4'e ayarlanmıştır.

Grafen oksit çözeltisi (GO), % 0,5'lik kitosan çözeltisi ile hazırlanmıştır.

Altın çözeltisi, $HAuCl_4$ (Merck) kimyasal maddesinin ultra saf su ile çözülmesi sonucunda hazırlanmıştır.

Hidrokinon (HQ) ve Katekol (CC) çözeltileri, seri çalışmalar için günlük olarak 0,1 M ve 5 mL olacak şekilde ultra saf su ile hazırlanmıştır.

Girişim çalışmaları için 0,1 M ve 5 mL olacak şekilde hazırlanan NaCl (Merck), $CaCl_2$ (Merck), $Zn(NO_3)_2$ (Merck), $MgCl_2$(Merck), $H_2O_2$(Merck), glukoz (Merck), fenol (Merck), recorsinol (Merck) ve dopamin (Merck) çözeltileri ile yapılmıştır.

Gerçek numune analizinde yerel musluk suyu kullanılmıştır.

### 5.1.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan hücre ve elektrotlar

Deneysel çalışmalar karşıt elektrotunun, çalışma elektrotunun, referans elektrotunun, gaz giriş borusunun ve gaz çıkış borusunun yerleştirildiği rodajlı beş girişi bulunan ceketli bir cam hücrede yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar boyunca hücre sisteminde çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (3 mm çapında), karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Tüm deneysel çalışmalar oda sıcaklığında (25 °C'de) gerçekleştirildi.

Karbon elektrotlar, özellikle çok ucuz olmaları ve geniş birpotansiyel aralığında çalışma yapılmasına olanak verdiğinden dolayı elektrokimyasal analizlerde sık kullanılır. Ancak, karbonun, yüksek bir yüzey aktivitesi vardır ve bu nedenle organik bileşikler tarafından kolayca kirletilebilir. Hidrojen, hidroksil ve karboksil grupları ve hatta kinonlar ile karbon yüzeyinde bağlar oluşabilmektedir. Bu fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle karbon yüzeyine birçok değişik madde tutturulabilir.

Camsı karbon elektrot, fenol/formaldehit polimerlerininveya poliakrilonitrilin 1000 °C-3000°C arasında basınç altında karbonizasyonauğratılması ile elde edilir. Yüksek yoğunluğa sahip, küçük porlar içeren amorf bir yapıdır. Birbirinin içine geçmiş, ince, grafite benzer şeritlerden oluşmuştur. Diğer karbon elektrotlarına [perde baskılı karbon (grafit) elektrot (SCPE) ve karbon pastası elektrot (CPE)]göre elektrokimyasal yanıt özellikleri yüzeyin çok daha pürüzsüz ve düzgün olması nedeniyle daha iyidir. Bunun yanısıra GCE yüzeyinin fiziksel dayanıklılığı daha yüksektir (Kara ve ark., 2002; Oliveira ve ark., 2005; Zhao ve ark.,2007).

### 5.1.4. Deneysel çalışmada elektrotlara uygulanan ön işlemler

Camsı karbon elektrotlar elektro yükseltgenmede kullanılabilmelerine karşın yüzey, adsorplanabilen maddelerle kaplandığından veya elektrotların kendileri yükseltgendiklerinden ve oksitle kaplandıklarından tekrar edilebilirliğin sağlanması için her deneyden önce aynı yüzey halinin oluşturulması gerekmektedir. Aksi takdirde katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler.

Katı elektrotlarda, elektrot yüzeyinin yenilenmesi söz konusu olmadığından tekrar edilebilir sonuçların alınabilmesi için çalışma elektrotların yüzeyinin her ölçümden önce temizlenmesi gerekir. Bu işleme ön işlem denilmektedir. Ön işlem hem elektrotun cinsine, hem de deney çözeltisinin bileşimine bağlıdır (Sulak ve ark., 2006).

Deneysel çalışma boyuncacamsı karbon (çalışma elektrotun) elektrotun yüzeyi, (GCE) her çalışmadan önce 1 μm, 0,3 μm ve 0,05 μm tanecik boyutuna sahip alümina tozu ile temizlenip ultrosanik banyoda 10 dakika boyunca sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ultra saf su ile yıkanıp optimum koşullarda kurutulmuştur.

### 5.1.5. AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO /GCE hazırlanması

Sentezlenen$Fe_3O_4$-APTES-GO kompleks maddesinden 1 mg tartıldı ve %0,5 lik kitosan (% 1 (w/v) lik asetik asit içinde 5 mL olacak şekilde hazırlandı) çözeltisi ile süspanse edildi. Daha sonra temizlenmiş camsı karbon elektrot yüzeyine (GCE) süspansiyondan 5 μL damlatıldı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Böylece damlatma kurutma metodu kullanılarak $Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE hazırlandı. Hazırlanan $Fe_3O_4$-APTES-GO kaplı elektrot yüzeyi, -0,20 V sabit potansiyel uygulanan 1 mM AuNPs çözeltisinde 180 saniye bekletildi ve altın nanopartikül biriktirildi. Sonuç olarak tasarlanan yeni bir AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensör hazırlandı.

### 5.1.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Çalışmalarda potansiyostat olarak CHI marka (660C model) bir elektrokimyasal analizör kullanılmıştır. Su banyosu olarak Nüve marka (BM402 model) su banyosu, pH ölçümlerinde WTW marka (pH / ion / cond 750 model) pH metre, çalışma elektrotların temizlenmesinde Branson marka (1510-MTH model) ultrasonik banyo, karıştırıcı olarak Precise marka (SH-3 model) manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. SEM görüntüleri Zeiss

marka (EVO-LS10 model) taramalı elektron mikroskobunda $5\times10^{-7}$ atmosferlik vakum altında $LaB_6$ (lantanium hegsaborit) lamba kullanılarak alınmıştır.

## 5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

### 5.2.1. Voltametri

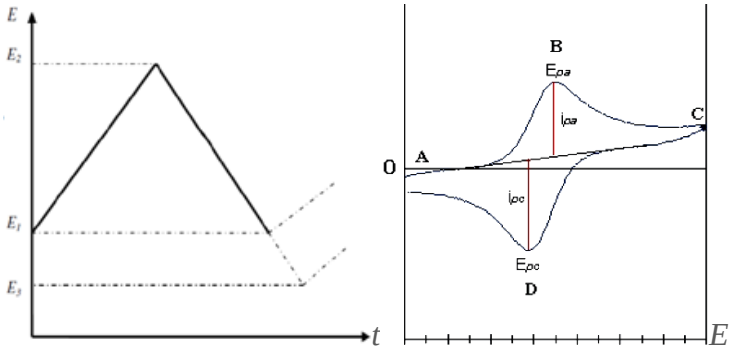
Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlaraltında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesindenfaydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilenisimdir. Voltametri, potansiyometrik ölçümlerden farklı olarak tam konsantrasyonpolarizasyon şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesinedayanır (Potansiyometrik ölçümler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonunolmadığı şartlarda yapılır). Ayrıca elektrogravimetri ve kulometriden farklı olarak konsantrasyon polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek için kullandığı tedbirler daha değişiktir. Voltametride analit bu iki yönteme göre minimum miktarda harcanır (Elektrogravimetride ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür). Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok uygulamada kullanılır. Voltametride yüzey alanıbirkaç $mm^2$'den daha küçük çalışma elektrotlarıkullanılır (mikroelektrotlar). Hatta yüzey alanıbirkaç mikrometrekare veya daha küçük (ultramikroelektrotlar) elektrotlar kullanılmaktadır (Skoog, West, Holler, 1996).

Voltametri, Üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ile karşıt elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasındaki akımın ölçülmesine dayanır.

Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine "voltamogram" adı verilir. Analizi yapılacak çözelti içindeki elektroaktif maddelerin yükseltgenebilme, indirgenebilme özelliklerine göre elektroliz tepkimesi, çalışma elektrotuna ait gerilim aralığının belirli bir noktasında olur. Bu yüzden voltamogram, çözeltideki elektroaktif maddelerin nitel ve nicel özelliklerini yansıtır (Dursun ve ark., 2012).

### 5.2.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri yöntemi elektrokimyasal yöntemler içinde en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde çalışma elektrotunun karşıt elektroda göre geriliminin belirli bir potansiyel programına uyacak şekilde değiştirilmesi esas alınmaktadır. Dönüşümlü voltametri yönteminde potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelinzaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Uygulanan potansiyelin zamanladeğişim grafiği Şekil 5.2'de verilmiştir. Potansiyel taraması bir $E_1$ başlangıç potansiyelive $E_2$ potansiyeli arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri adını alır (LSV).Eğer $E_2$ potansiyeline ulaştıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre tersyönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramadapotansiyel $E_1$'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir $E_3$ potansiyeline de götürülebilir. İleri yöndeki potansiyel taraması sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedilirse pik şeklinde bir akım-potansiyel eğrisi elde edilir. Bu pik çözeltideki elektro aktif maddenin yükseltgenmesine (ya da indirgenmesine) aittir. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde yükseltgenmiş elektro aktif maddenin yeniden indirgenmesine (ya da yükseltgenmesine) karşı gelen bir geri pik gözlenir. Potansiyel programı art arda uygulandığında ise çok döngülü dönüşümlü voltamogram elde edilir. Şekil 5.2 b'de verilen bir dönüşümlü voltamogramda $E_{pc}$, katodik pik potansiyelini, $E_{pa}$, anodik pik potansiyelini, $i_{pc}$, katodik pik akımını ve $i_{pa}$, anodik pik akımını göstermektedir.




(a) (b)

**Şekil 5.2.** a) CV için potansiyel-zaman değişimi, b) CV için akım-potansiyel değişimi

Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standartindirgenme potansiyeli değerine yaklaşınca madde indirgenmeye başlar. Potansiyelnegatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı

olarak daakım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelenmadde miktarı kontrol eder. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızıazalır ve akım da azalmaya başlar. CV'de elde edilen pik akımının büyüklüğü elektro aktif maddenin konsantrasyonu, aktarılan elektron sayısı, elektrot yüzey alanı ve difüzyon katsayısı ile değişir.

Elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi daha çok kullanılır. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) yöntemi ise analitikçalışmalar için uygun bir metottur.

Deneysel çalışmalarda, tasarlanan her bir elektrokimyasal sensörün çalışma şartları optimize edildikten sonra voltametrik davranışları dönüşümlü voltametri yöntemi ile belirli bir aralıkta potansiyel taraması yapılarak incelenmiş ve kararlı akım eğrisi elde edildikten sonra belirli konsantrasyonlarda hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) çözeltisi eklenerek elde edilen voltamogramlar kaydedilmiştir.

### 5.2.2. Kronokulometri

Kronokulometri yönteminde kronoamperometrideki akım – zaman ilişkisi yerine yük –zaman ilişkisi incelenir. Kronokulometri yöntemi, bir elektrokimyasal hücredeki elektroliz edilen elektro aktif madde veya maddelerin miktarının harcanan elektrik yükü miktarıyla doğru orantılı olmasına dayanmaktadır.

Kronokulometri yöntemi ile elektrot yüzeyindeki tek bir maddenin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucunda gerçekleşen elektrolizde harcanan elektrik yükü aşağıdaki eşitlik ile gösterilmektedir.

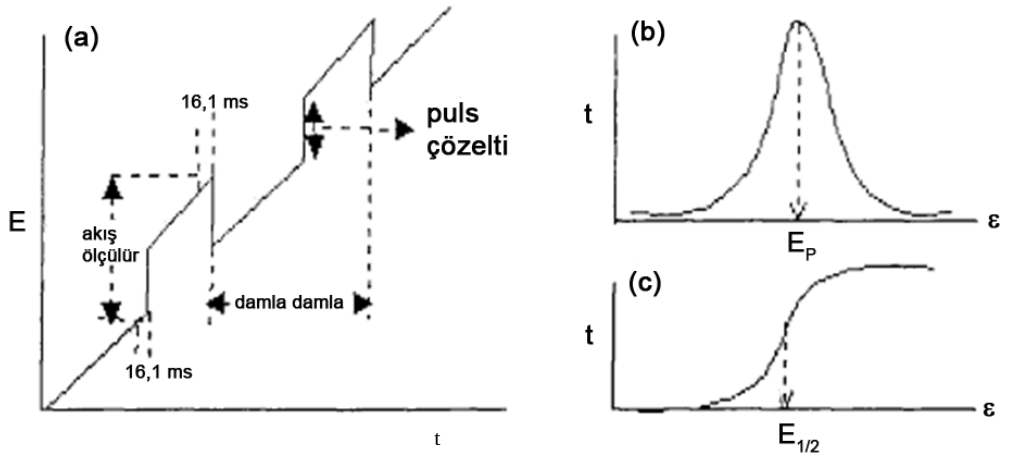
$$Q_{\infty} = \int_0^{\infty} idt = nFN \qquad (5.1)$$

Eşitlikte, i,akımı (amper), t, elektroliz süresini, n, aktarılan elektron mol sayısını, F faraday sabitini, N, elektroliz olan maddenin mol sayısını, Q ise N mol maddenin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi sırasında harcanan toplam elektrik yük miktarını (Coulomb) göstermektedir.

Deneysel çalışmalarda grafen oksit-$Fe_3O_4$ film kaplı camsı karbon elektrot (GCE) üzerine altın biriktirilmesinde kronokulometri yöntemi kullanılmıştır.

### 5.2.3. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

1960'lardan sonra doğrusal taramalı voltametri metotları önemli bir metot olmaktan çıkmış, yerine puls metotları gelişmeye başlamıştır. Doğrusal taramalı voltametrinin yavaş olması, dedeksiyon limitinin düşük olması ve pahalı parçalar gerektirmesi gibi özellikleri nedeniyle diferansiyel puls voltametri gibi önemli metotlar gelişmiştir (Skoog and Leary, 1992). Diferansiyel puls yöntemleri birçok elektroaktif türün eser miktarlarının tayininde sıklıkla kullanılmaktadır. En çok tercih edilen puls yöntemi diferansiyel puls voltametrisi olup, tayin sınırı $10^{-7}$-$10^{-8}$ M arasındadır. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. Akımlar arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirilir ve pik şeklinde bir polarogram elde edilir. Pik potansiyeli elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyeldir ve $E_P$ şeklinde gösterilir. Diferansiyel puls voltametresinde uygulanan potansiyel ve elde edilen pik Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Bu şekilde ayrıca aynı şartlarda çekilen aynı maddenin DPV ve DC polarogramları karşılaştırılmıştır.




**Şekil 5.3.** a) DPV' de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b) DPV de akım potansiyel eğrisi c) DC de akım potansiyel eğrisi

Pik akımının yarı değerindeki pik genişliğine yarı pik genişliği adı verilir. DPV'deki pik potansiyeli ($E_P$) ile DC deki $E_{1/2}$ arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yazılır:

$$E_P = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \qquad (5.2)$$

İndirgenme durumunda ΔE negatif olduğu için pik potansiyeli puls genliği arttıkçapozitif değerlere kayacaktır. Yukarıdaki eşitlik ve yarı pik genişliği kullanılarak DPV iletersinirlik testi yapılabilir. Aynı zamanda DPV'de pik akımı konsantrasyonla doğrusalolarak değiştiğinden dolayı diferansiyel puls voltametresi kantitatif tayinlerdekullanılmaktadır.

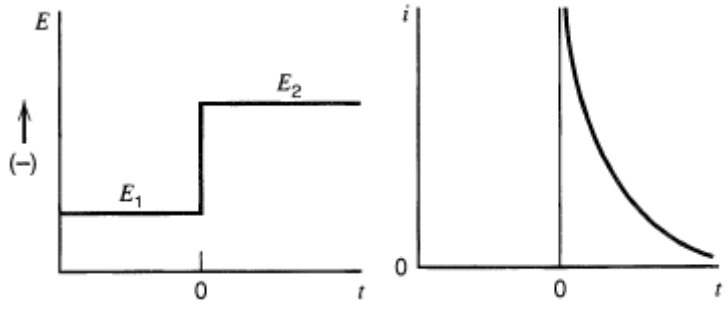
### 5.2.4. Kronoamperometri (CA)

Durgun bir çözeltide çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasında incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit bir potansiyel değeri uygulandığında basit bir elektrot reaksiyonu için zamanın karakökü ile azalan bir akım oluşmaktadır. Uygulanan sabit bir potansiyelde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometrik olarak adlandırılır.

Bu yöntem, çözeltiye daldırılmış olan çalışma elektrotu potansiyelinin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır. Başlangıçta çözeltide O maddesinin olduğu ve O + ne → R reaksiyonunun gerçekleştiği durumda, öncelikle çalışma elektrotuna herhangi bir redoks reaksiyonunun olmadığı $E_1$ potansiyeli uygulanır. Sonra aniden elektrotun potansiyeli $E_2$'ye değiştirilir. CV voltamogramının pik potansiyelinin ötesinde bir potansiyelde $E_2$potansiyeli seçilir. Potansiyel $E_2$ de sabit tutulur. Bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimine bakılır (Şekil 5.4). Oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilir.

$$i_t = \frac{nFAD^{1/2}C_o}{\prod^{1/2} t^{1/2}} \qquad (5.3)$$

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım $t^{-1/2}$ile doğru orantılı olarak değişir. i değerleri $t^{-1/2}$'ye karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir.




(a) (b)

**Şekil5.4.** Kronoamperometride (a) potansiyel–zaman ve (b) akım-zaman ilişkisi

Kronoamperometri yöntemi kullanılarak,

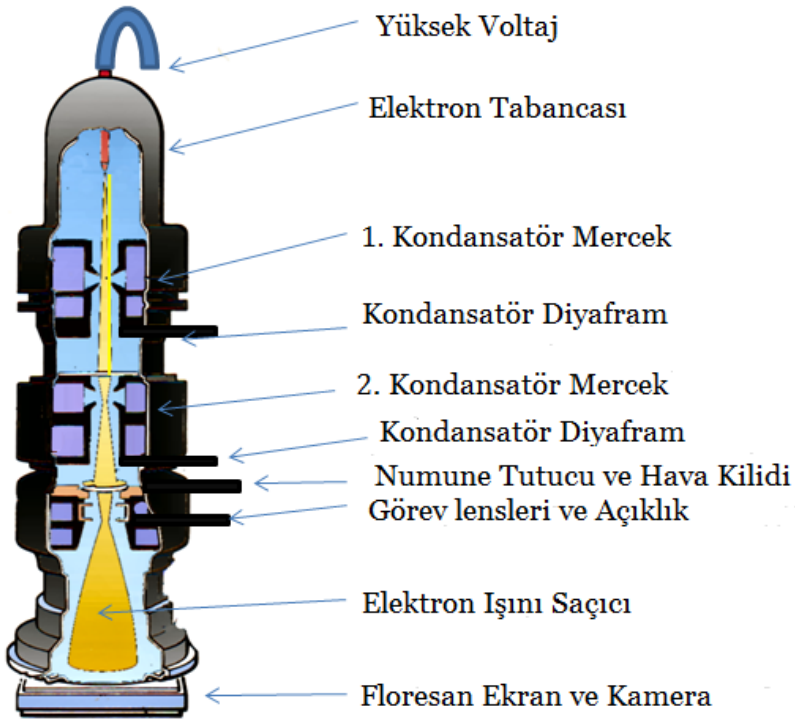
a) Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir.
b) Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir.
c) Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir.
d) Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir.
e) Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

Deneysel çalışmalarda tasarlanan her bir elektrokimyasal sensör daha önceden tespit edilmiş uygulama potansiyelinde kararlı hal akım eğrisi elde edilene kadar elektroliz yapılmıştır. Kararlı hal akım değerine ulaştıktan sonra ortama konsantrasyonu belirli hidrokinon (HQ) ve katekol (CC) çözeltilerinden belirli miktarlarda eklenerek amperometrik akım cevapları kaydedilmiştir.

### 5.2.5. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizayon cihazıdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelerde malzemenin kristalagrofik ve morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir. Yüksek ayırma gücü, aynı anda kırınım ve görüntü bilgilerinin alınabilmesi gibi üstünlüklerine rağmen, bu tekniğin de belli sınırlamaları vardır. Üç boyutlu bir numuneden alınan iki boyutlu ve kırınım kökenli görüntülerin yorumlanması uzmanlık gerektirir. Özellikle biyolojik ve polimerik malzemelerde öne çıkan ışın hasarı (beam damage) etkisi numune özelliklerinin değişmesine yol açabilmektedir. En büyük kısıtlama ise numune hazırlamada ortaya çıkar. Geçirimli Elektron mikroskobunda incelenecek numune kesinlikle katı malzeme olmak zorundadır ve 3 mm çapında, 100 mm'den daha ince ve elektron geçirgenliğine sahip (bir kaç mm) bir disk olarak hazırlanma zorunluluğu sorun yaratabilir. Dolayısıyla elektron geçirgenliğine uygun olarak hazırlanamamış bir numuneden bir görüntü

kontrastı elde etmek mümkün olamamaktadır. TEM'de görüntü ve kırınım bilgisini elde etmenin temel prensibi, ortasında çok küçük bir delik bulunan numuneye paralel bir elektron demeti göndermek ve numuneden doğrudan geçen kırınıma uğramamış ışınları (TB) ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartlarına uygun açılarda kırınıma uğramış (DB) ışınları numunenin altında toplamak esasına dayanır.




**Şekil 5.5.** Geçirimli elektron mikroskobunun şematik görünüşü.

# 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

## 6.1. GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GO Maddelerine ait UV-Foto-FTIR Analizi

Şekil 6.1 a'da sentezlenen GO'in UV-vis spektrumuna bakıldığında, aromatik C=C bağının $\pi \rightarrow \pi^*$ ve C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ile sırasıyla 228 nm ve 300 nm de olmak üzere iki absorpsiyon pikinin gözlendiğini ve böylece grafitten başarılı bir şekilde GO nanomalzemenin sentezlendiği doğrulanmıştır.

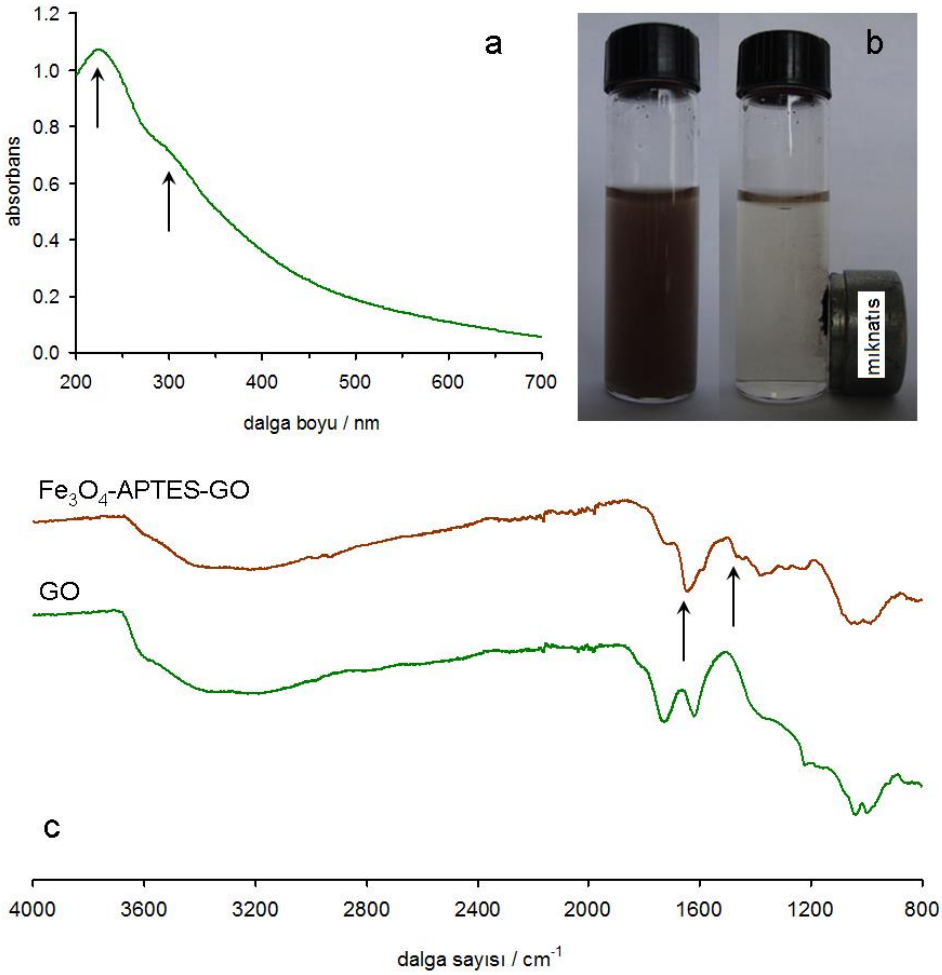
Şekil 6.1 b'de $Fe_3O_4$-APTES-GO kompleks maddesinin manyetik alandaki davranışının fotografik görüntüsü gösterilmektedir. Kısa bir süre için mıknatıs yardımıyla oluşturulan manyetik alan sonucunda $Fe_3O_4$-APTES-GO kompleks maddesinin karışımdan kolayca ayrıldığı ve geriye renksiz bir çözeltinin kaldığı gözlenmiştir.

Şekil 6.1 c'de GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GOkaplı iki farklı elektrot hazırlandı ve yapılarında meydana gelen kimyasal değişimleri incelemek amacıyla FTIR analizi gerçekleştirildi.

Şekil 6.1 c'de GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GO kaplı karbon elektrotun FTIR spektrumları görülmektedir.

Grafen oksit (GO) spektrumunda sırasıyla 1726, 1613, 1216 ve 1042 $cm^{-1}$ dalga boylarında C=O (gerilme titreşimi), C=C (aromatik titreşimi), C-OH (gerilme titreşimi) ve C-O (gerilme titreşimi) gruplarına ait pikler görülmektedir. Bu grupların varlığı, geliştirilmiş bir yöntem ile grafit oksidasyonunu doğrulamaktadır (Marcano, 2010).

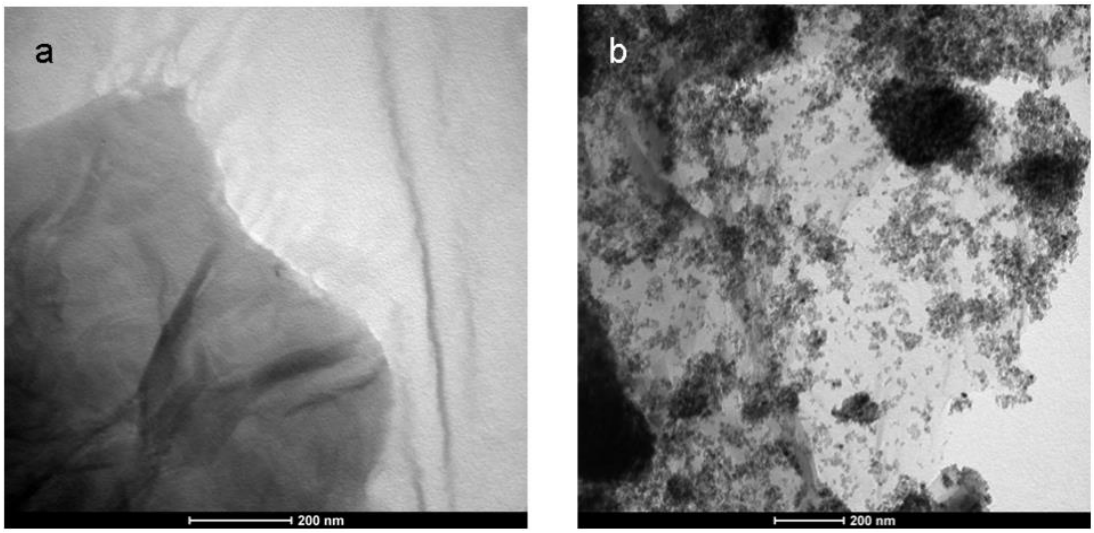
$Fe_3O_4$-APTES-GO spektrumunda ise sırasıyla 1641 $cm^{-1}$ ve 1455 $cm^{-1}$ dalga boylarında amit karbonil grubunun yeni karakteristik pikleri görülmektedir. Grafen oksitin EDC ile aktifleştirilmiş karboksilik grupları ile sentezlenen $Fe_3O_4$-APTES'e ait amino grupları arasında kovalent bağın oluşması bu piklerin görülmesiyle doğrulanmaktadır (Liang, 2007; He, 2010).




**Şekil 6.1.** a) UV-vis spektroskopisi ile GO absorpsiyon spektrumu b) $Fe_3O_4$-APTES-GO davranışının manyetik alandaki fotoğrafik görüntüsü c) GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GO için FTIR-ATR spektrumu.

## 6.2. GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GO Maddelerine ait TEM Görüntüleri

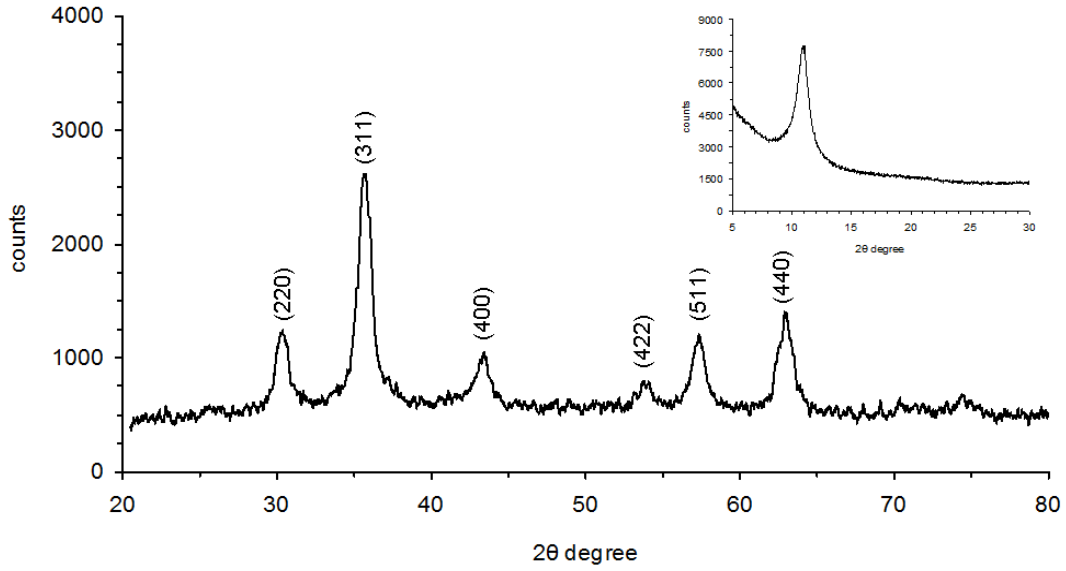
Sentezlenen GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GO nanomalzemelerin morfolojik özellikleri geçirimli elektron mikroskobu ile (TEM) incelendi. Şekil 6.2 a'da verilen GO kaplı yüzeyin TEM görüntüsünün tek bir yaprak şeklinde olduğu gözlenmiştir. APTES ile fonksiyonlandırılmış $Fe_3O_4$-APTES'nin GO'e bağlanmasıyla elde edilen yüzeyin TEM görüntüsü ise Şekil 6.2 b'de verilmiş ve fonksiyonlandırılmış $Fe_3O_4$ nanopartiküllerin yüzeye dağılarak tutunduğu açıkca gözlenmiştir.




**Şekil6.2.** a) GO TEM görüntüsü b) $Fe_3O_4$-APTES-GO TEM görüntüsü

## 6.3. GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GO Maddelerine ait XRD Karakterizasyonu

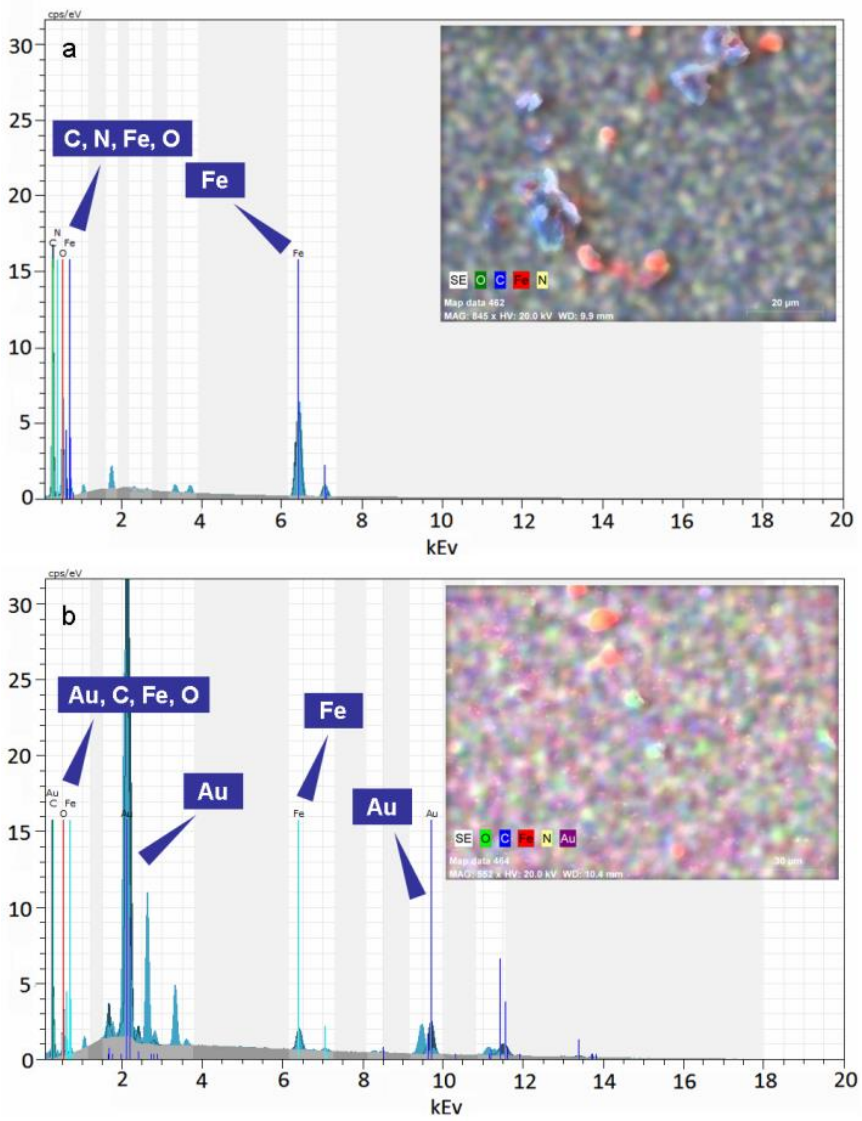
XRD sonuçları reaksiyonun ilerleyişini izlemek için kullanılmıştır. GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GO XRD sonuçları, şekil 6.3'de gösterilmiştir. Grafen oksitin karakteristik piki 11ºodaklanmıştır. $Fe_3O_4$-APTES-GO kompleks maddesine ait XRD karakterizasyonu sonucunda ise, $Fe_3O_4$-APTESnanopartiküllerine ait karakteristik pikler gözlenmiş ve sırasıyla 30.55º, 35.73º, 43.51º, 54.08º, 57.38º, 63.03º odaklanmıştır. Kristal düzlemleri ise (220), (311), (400), (422), (511) ve (440)'dır. XRD sonuçları $Fe_3O_4$-APTES-GO nanokompozit maddesinin başarılı bir şekilde sentezlenebildiğini göstermektedir.




**Şekil 6.3.** $Fe_3O_4$-APTES-GO ve GO XRD sonuçları

## 6.4. $Fe_3O_4$-APTES-GO ve AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO Kompleks Maddelerine ait EDX Görüntüleri

$Fe_3O_4$-APTES-GO ve AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES -GO kimyasal kompozisyon analizi EDX spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.4 a'da $Fe_3O_4$-APTES-GO ait EDX spektrumunda, $Fe_3O_4$-APTES nanopartiküllerinden demir ve azota ait pik varlığı ile grafenoksitin karboksil grupları aktifleştirilerek oluşan amino grupları arasında amid bağının oluşacağı gözlenmiştir. Şekil 6.4 b'de ise altın nanopartiküllerin $Fe_3O_4$-APTES-GO kompozit maddenin yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir.




**Şekil 6.4.** a) $Fe_3O_4$-APTES-GO EDX spektrumu b) AuNPS/$Fe_3O_4$-APTES-GO EDX spektrumu

## 6.5. CC ve HQ'nun Voltametrik Yöntem (CV) ile Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

CC ve HQ' un elektrokimyasal davranışları voltametrik yöntem kullanılarak GO/GCE, $Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE, AuNPs/GO/GCE ve AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE hazırlanan modifiyeli elektrotlar üzerinde incelendi.

AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE hazırlanan elektrokimyasal sensörü üzerine 50 $mVs^{-1}$ tarama hızında pH'ı 7,4 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisinin bulunduğu ölçüm ortamına ve her bir ölçüm için yeniden çözelti ortamının hazırlanması şartıyla sırasıyla 40 µM CC, 40 µM HQ ve 40 µM CC + 40 µM HQ eklenerek elektrokimyasal davranışları CV yöntemiyle incelendi ve Şekil 6.5 a'da sırasıyla I, II ve III numaraları ile gösterilen voltamogramlar elde edilmiştir. Şekil 6.5 a'da görüldüğü üzere AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE üzerinde CC ve HQ için yarı tersinir redoks çift ile bir döngülü voltamogram elde edilmiştir (CC için Epa= 150 mV ve Epk= 99 mV, HQ için Epa= 50 mV ve Epk= -2 mV). Pik potansiyel ayrımı (ΔEp=Epa-Epk) CC ve HQ için sırasıyla 51 mV ve 52 mV olarak bulundu. Ayrıca CC ve HQ arasındaki oksidasyon pik potansiyel ayrımı 100 mV bulunarak birbirinden kolayca ayırt edilebileceği de görülmektedir.

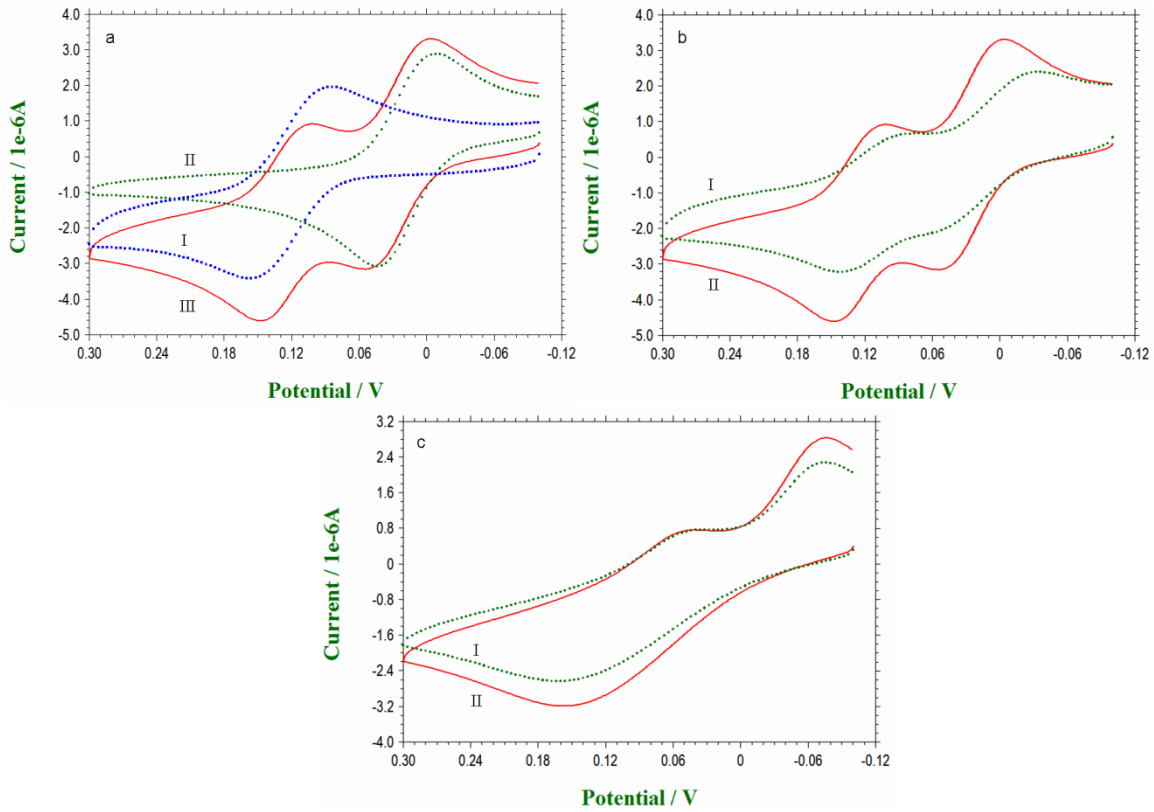
AuNPs/GO/GCE ve AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE hazırlanan elektrokimyasal sensörleri üzerine, 50 $mVs^{-1}$ tarama hızında pH'ı 7,4 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisinin bulunduğu ölçüm ortamına ilk olarak 40 µM CC ve sonrasında 40 µM HQ'nun eklenmesiyle şekil 6.5 b (I)' de CC ve HQ oksidasyon pik ayrımının belirgin olmadığı gözlenmiştir (CC için Epa= 142 mV ve Epk= 68 mV, HQ için Epa= 57 mV ve Epk= -4 mV ). Pik potansiyel ayrımı (ΔEp=Epa-Epk) CC ve HQ için sırasıyla 74 mV ve 61 mV olarak bulundu.

Deney sonuçlarına göre, AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE ile CC ve HQ oksidasyon piki negatif yöne kaydı ve sırasıyla 150 mV ve 50 mV'da, redüksiyon piki ise pozitif yönde kayma gösterdi ve sırasıyla 99 mV ve -2 mV'da görüldü. AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE ile elde edilen ΔEp değerinin CC için 51 mV HQ için 52 mV'da düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak CC ile HQ için elde edilen oksidasyon piklerinin daha tersinir halde geldiğini açıkça söyleyebiliriz.

GO/GCE ve $Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE hazırlanan elektrokimyasal sensörleri üzerine, 50 $mVs^{-1}$ tarama hızında pH'ı 7,4 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisinin bulunduğu ölçüm ortamına ilk olarak 40 µM CC ve sonrasında 40 µM HQ eklenmiştir.

Şekil 6.5 c'de her iki elektrotta meydana gelen örtüşme ile geniş tek bir pik gözlenmiştir. Bu durumda CC ve HQ oksidasyon pik ayrımı gözlenemediğinden eş zamanlı olarak CC ve HQ'nun ayırt edilemeyeceğini açık bir şekilde söyleyebiliriz.

Sonuç olarak altın nanopartiküllerin (AuNPs), CC ve HQ oksidasyon pik potansiyelini etkilediği açıkça görülmektedir.



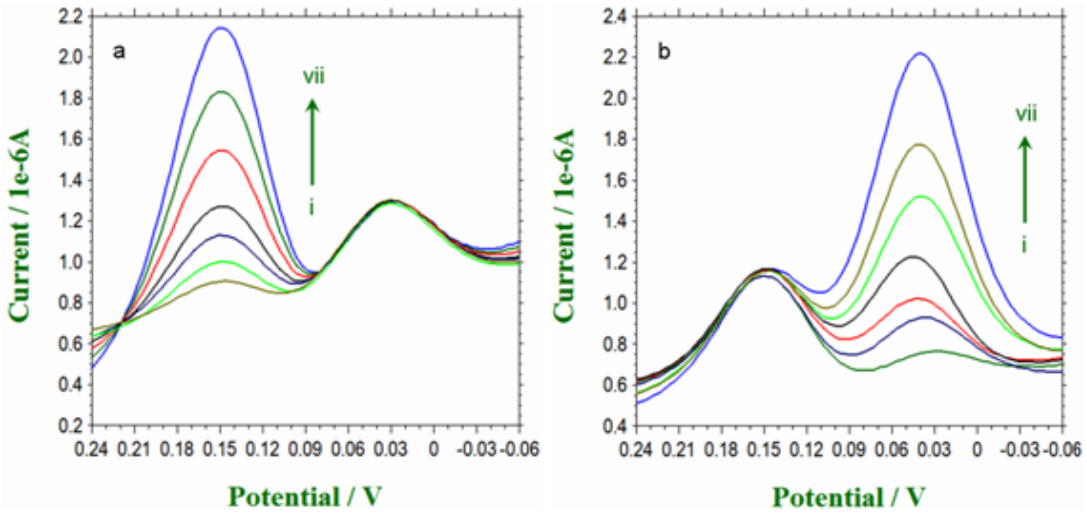

**Şekil 6.5.**a) 50 $mVs^{-1}$ tarama hızında 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7,4) içerisinde 40 µM CC (eğri I), 40 µM HQ (eğri II) ve 40 µM CC + 40 µM HQ (eğri III) için AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE ile elde edilen döngülü voltamogramlar. b) 50 $mVs^{-1}$ tarama hızında 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7,4) içerisinde 40 µM CC + 40 µM HQ için AuNPs/GO/GCE (eğri I) ve AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE (eğri II) ile elde edilen voltamogramlar. c) 50 $mVs^{-1}$ tarama hızında 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7,4) içerisinde 40 µM CC + 40 µM HQ için GO/GCE (eğri I) ve $Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE (eğri II) ile elde edilen voltamogramlar

## 6.6. CC ve HQ Konsantrasyon Etkisinin Diferansiyel Puls Voltametrik (DPV) Yöntem ile İncelenmesi

Pik akımı ile CC ve HQ konsantrasyonu arasındaki ilişki DPV yöntemiyle incelendi. Şekil 6.6 a ve b'de CC ve HQ ihtiva eden pH 7,4 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisi ile hazırlanan ölçüm ortamında sabit tutulan konsantrasyona karşılık artan konsantrasyon ile AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörü üzerinde meydana gelen değişiklikler DPV yöntemiyle incelenmiştir. Şekil 6.6 a'da pH 7,4 olan

0,1 M fosfat tampon çözeltisinden hazırlanan ölçüm ortamında, HQ konsantrasyonu 15 µM de sabit tutuldu ve CC konsantrasyonu 4 µM'den 60 µM'ye kadar artırıldı ve anodik pik akımı CC konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Şekil 6.6 b'de ise pH 7,4 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisi ile hazırlanan ölçüm ortamında, CC konsantrasyonu 15 µM de sabit tutuldu ve HQ konsantrasyonu 4 µM'den 60 µM'ye kadar artırıldı ve anodik pik akımı HQ konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir.

Bu sonuçlar, sunulan elektrokimyasal sensör ile CC ve HQ'nun eş zamanlı ve seçici bir şekilde belirlenebileceğini göstermektedir.



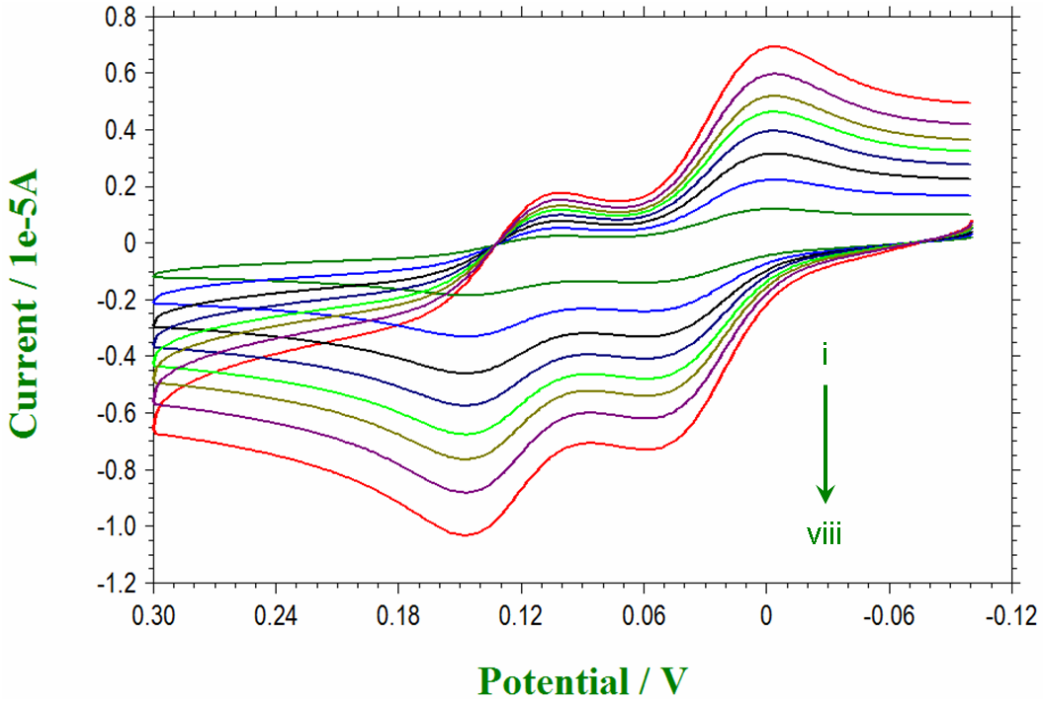

**Şekil 6.6.**a) 15 µM HQ içeren sabit konsantrasyona karşılık ölçüm ortamına farklı konsantrasyonlarda (i-vii : 4, 8, 12, 15, 25, 45, 60 µM) eklenen CC karşılık AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün üzerinde meydana gelen değişikliğin DPV yöntemi ile gösterimi. b) 15 µM CC içeren sabit konsantrasyona karşılık ölçüm ortamına farklı konsantrasyonlarda (i-vii :4, 8, 12, 15, 25, 45, 60 µM) eklenen HQ karşılık AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün üzerinde meydana gelen değişikliğin DPV yöntemi ile gösterimi.

## 6.7. Tarama Hızı Etkisi

AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün akım cevapları üzerine tarama hızının etkisi, dönüşümlü voltametri yöntemi (CV) ile 0,30-(-0,2) V arasında potansiyel taraması yapılarak incelenmiştir. Bu yöntemde kullanılan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensör optimum şartlarda hazırlanmış ve pH 7,4 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisinden hazırlanan ölçüm ortamına 0,1 M hazırlanan HQ ve CC çözeltisinden sırasıyla 40 µM eklenerek gerçekleştirilmiştir.

AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörü için tarama hızı 10 ve 200 $mVs^{-1}$ aralığındaki farklı tarama hızlarında yapılmış (i-viii : 10, 30, 50, 70, 90, 120, 150, 200 $mVs^{-1}$) ve tarama hızlarına karşılık Şekil 6.7'de görüldüğü gibi dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir.

Sonuç olarak tarama hızı ne kadar yavaş olursa HQ ve CC oksidasyon pikleri daha belirgin olarak elde edileceği görülmüştür.




**Şekil 6.7.**10-200 $mVs^{-1}$ aralığında (10, 30, 50, 70, 90, 120, 150, 200 $mVs^{-1}$) değişik tarama hızlarındapH 7,4 olan 0,1 M fosfat tampon çözeltisine 40 µMHQ ve 40 µM CC eklenmesiyle AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörden elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Pik akımı ve tarama hızı arasındaki doğrusal ilişki lineer regresyon denklemi ile ifade edilebilir:

$I_{pa}$ (µA) = 2,5675 + 0,0792 V ( $mVs^{-1}$ ) R = 0,9862 Katekol (CC)

$I_{pa}$ (µA) = 1,8796 + 0,0551 V ( $mVs^{-1}$) R = 0,9872 Hidrokinon (HQ)

Elde edilen sonuçlar, CC ve HQ'nun elektrokimyasal redoks reaksiyonun AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO film üzerinde yüzey kontrollü bir süreç olduğuna işaret etmektedir.

### 6.8. $HAuCl_4$ Çözeltisinde Bekletme Süresinin Etkisi

$Fe_3O_4$-APTES-GO film kaplı çalışma elektrodun 1,0 mM $HAuCl_4$ çözeltisindeki bekletme süresi 30, 60, 120, 180, 240, 300 ve 360 saniye olmak üzere seçilen farklı zamanlarda hazırlanan $Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE sensörün üzerine etkisi incelenmiştir. $Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE sensörü, camsı karbon elektrot yüzeyine $Fe_3O_4$-APTES-GO süspansiyonundan 5 mikrolitre damlatılıp bir gün boyunca kurumaya bırakılarak hazırlanmıştır. -0,2 V sabit uygulama potansiyelinde, pH'ı 7,4 olan 0,10 M fosfat tamponu kullanılarak oluşturulan ölçüm ortamına eklenen katekol ve hidrokinon ile hazırlanan $Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE sensörün akım cevapları izlenmiş ve maksimum aktivite 180 saniyedeki bekletme süresinde gözlenmiştir. 180 saniyenin üzerindekisürelerde ise yüzeyde biriken altın miktarındaki artışdifüzyon kısıtlamasına neden olduğundan akım değerlerinde azalma gözlenmiştir.

### 6.9. AuNPs / $Fe_3O_4$-APTES-GO / GCE Elektrokimyasal Sensörüne pH Etkisi

AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE üzerinde katekol ve hidrokinon redoks reaksiyonu pH 5,0-9,0 aralığında ve -0,5 ile 1,0 V potansiyel aralığında taranarak incelendi.

pH etkisinin araştırılması için yapılan her bir çalışma için optimum şartlarda yani camsı karbon elektrot yüzeyine AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO süspansiyonundan 5 µM damlatılıp bir gün boyunca kurumaya bırakıldıktan sonra 1,0 mM $HAuCl_4$ çözeltisinde 180 sn bekletilerek yeni bir AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/ GCE elektrokimyasal sensör hazırlandı. Şekil 6.8 a'da görüldüğü gibi AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/ GCE da katekol ve hidrokinonun pik akımları üzerine pH'ın etkisi incelenmiş ve ilk olarak pH 5,0 den 7,0 ye doğru arttığı, pH 7,4 maksimum noktaya ulaştığı ve pH 7,4 den daha yüksek bölgelerde katekol ve hidrokinonun akım sinyal değeri giderek azalma göstermiştir. Buna ek olarak Şekil 6.8 b'de pH ile katekol ve hidrokinona ait anodik pik potansiyelleri arasındaki ilişki araştırılmıştır. Sonuç olarak CC ve HQ oksidasyonunda pH değeri 5,0 den 9,0'a artarken anodik pik potansiyellerinin de azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca 5,0'den 9,0'a çözeltinin pH değeri arttıkça katekol ve hidrokinon redoks pik potansiyelleri negatif yönde kaydığı gözlenmiştir. Sonuç olarak pH 7,4'de, hassasiyeti ve pik akım profili için daha iyi sonuçlar elde edilmiş ve yapılacak çalışmalar için destekleyici elektrolit olarak pH 7,4'te 0,1 M fosfat tampon çözeltisi seçilmiştir.

pH 5,0-9,0 aralığında E°= (Epa + Epc)/2 formal potansiyel eşitliği pH'ın bir fonksiyonu olarak ve doğrusal olarak değişmektedir. Doğrusal regresyon denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$E_{pa}$ (mV) = 581,82 – 58,158 pH (R = 0,9936) CC

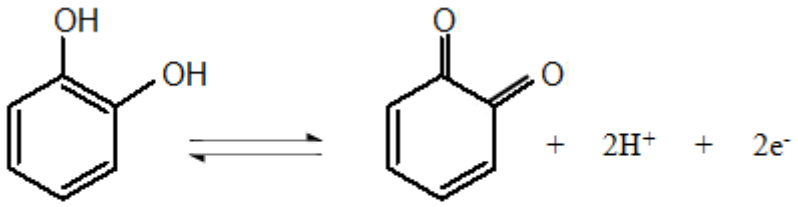
$E_{pa}$ (mV) = 477,72 – 57,260 pH (R = 0,9966) HQ

-58,158 mV $pH^{-1}$ (CC) ve -57,260 mV $pH^{-1}$ (HQ) eğim değeri Nerst denklemin teorik değeri olan -59 mV $pH^{-1}$'e oldukça yakın bulunmaktadır. Bunun anlamı, katekol ve hidrokinonun redoks işleminde eşit sayıda proton ve elektron rol oynamaktadır.

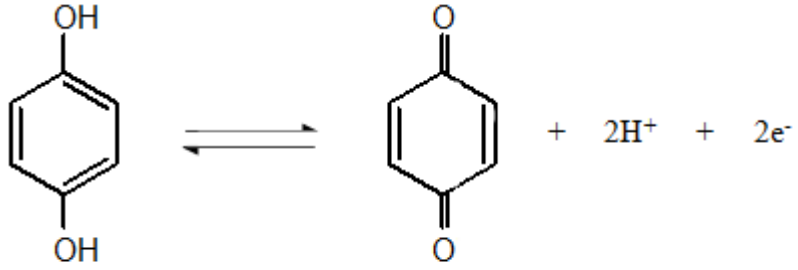
$E_{pa}$ = anodik pik potansiyeli

pH = elektrolite karşılık gelen pH değeri

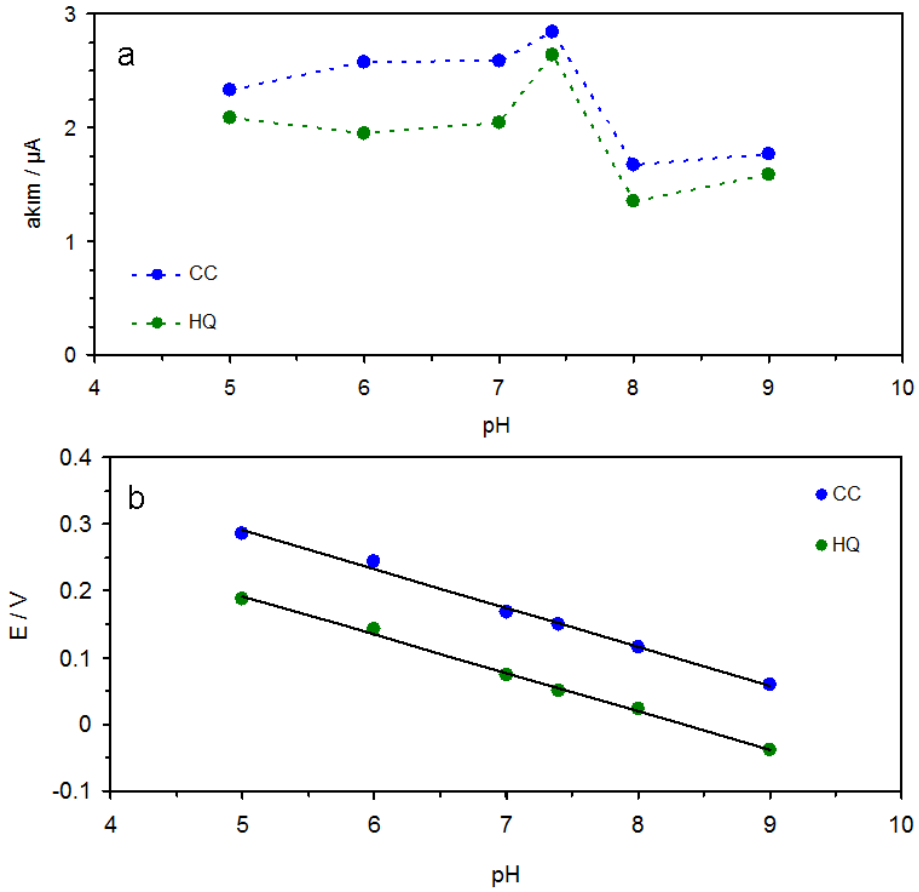
R = korelasyon katsayısı




CC




HQ




**Şekil 6.8.**a) AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE da CC ve HQ nun pik akımları üzerine pH'ın etkisi.
b)AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE da CC ve HQ nun pik potansiyelleri üzerine pH'ın etkisi.

## 6.10. AuNPs / $Fe_3O_4$-APTES-GO / GCE Elektrokimyasal Sensörün Analitik Performansı

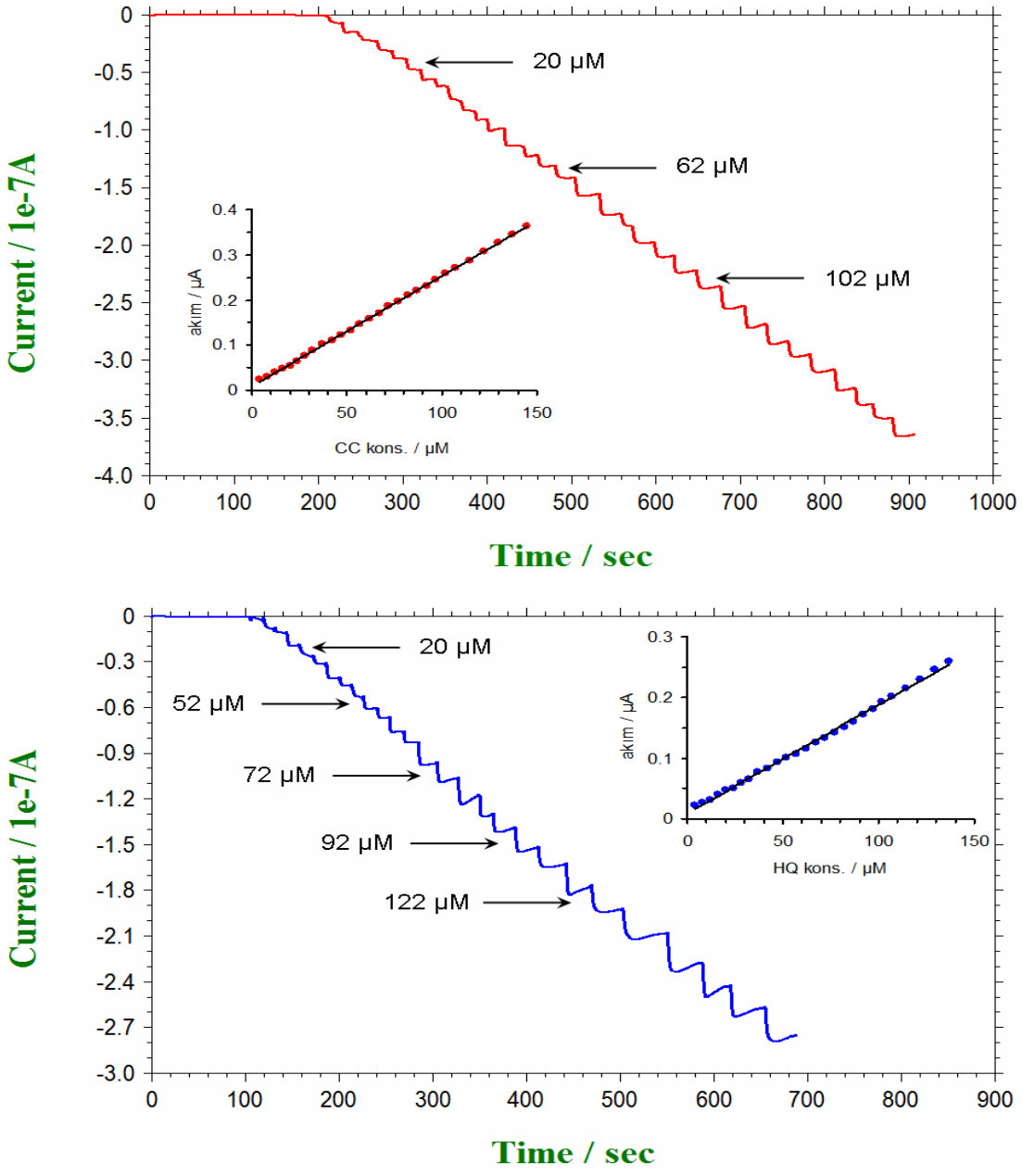
AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi amacıyla 0,15 V ve 0,05 V uygulama potansiyelinde, pH'ı 7,4 olan 0,10 M fosfat tampon çözeltisi kullanılarak oluşturulan ölçüm ortamına ardışık olarak eklenen CC ve HQ konsantrasyonuna karşılık elektrokimyasal sensörün akım cevaplarındaki değişim incelenmiştir.

AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörü, camsı karbon elektrot yüzeyine $Fe_3O_4$-APTES-GO süspansiyonundan 5 µM damlatılıp bir gün boyunca kurumaya bırakılmış ve daha sonra 1,0 mM $HAuCl_4$ çözeltisinde 180 sn bekletilerek hazırlanmıştır. Her bir ekleme kararlı hal akım eğrisi elde edildikten sonra yapılmış ve aynı şartlarda çalışma en az üç defa tekrarlanmıştır. Ölçüm ortamına eklenen CC ve HQ

konsantrasyonları dikkate alınarak, bu konsantrasyonlardaki akım değişimleri kaydedilmiş ve standart sapmaları hesaplanarak Şekil 6.9 a ve b'de gösterilmiştir.

$I_{CC}(\mu A) = 0{,}0089 + 0{,}0024\ C_{CC}\ (\mu M)$ ( korelasyon katsayısı R = 0,9986 )

$I_{HQ}(\mu A) = 0{,}0090 + 0{,}0018\ C_{HQ}(\mu M)$ ( korelasyon katsayısı R=0,9980 )




**Şekil 6.9.** a) 0,15 V uygulama potansiyelinde CC'un ardışık olarak ilave edilmesisonucunda AuNPs / $Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün amperometrik cevabı ve CC kalibrasyon eğrisi.
b) HQ'nun ardışık olarak ilave edilmesi sonucunda AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün amperometrik cevabı ve HQ kalibrasyon eğrisi.

Şekil 6.9 a ve b'de belirli konsantrasyon aralığında CC (2 ve145 µM ) ve HQ (3 ve 137 µM) konsantrasyonunun artırılmasına karşılık, AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün amperometrik tepkisinin de doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Kalibrasyon eğrisinin eğimi m ve standart sapmasının SD olduğu 3SD/m kriterine göre CC ve HQ için gözlenebilme sınırı sırasıyla 0,8 µM ve 1,1 µM olarak hesaplanmıştır. Sunulan sensörün katekol ve hidrokinon için korelasyon katsayısı ise sırasıyla 0,9986 µM ve 0,9980 µM olarak bulunmuştur.

Tablo 6.1'de görüldüğü gibi bu tezde sunulan elektrokimyasal sensörün AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE analitik performansı literatürde bildirilen diğer elektrokimyasal sensörlerin analitik performansları ile karşılaştırılmıştır.

PB-SPCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 1-90 µM ve 4-90 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,428 µM ve 0,117 µM, GR-La$(OH)_3$/GCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 1-90 µM ve 4-90 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,428 µM ve 0,117 µM, PEDOT/Au elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 0,0091-98 µM ve 0,1-49 µM gözlenebilme sınırı ise 0,009 µM ve 0,012 µM, VOTPRu-GCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 2,38 µM ve 2,38 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,41 µM ve 0,55 µM, Graphene-chitsan/GCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla doğrusal çalışma aralığı 1-400 µM ve 1-300 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,75 µM ve 0,75 µM, Pt-Au-OSi@CS/GCE elektrokimyasal sensörü ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 0,06 µM ve 90,98 µM ve 0,03-172,98 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,02 µM ve 0,01 µM, GMC/GCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 2-70 µM ve 2-50 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,31 µM ve 0,37 µM, CNNS-CNT/GCE elektrokimyasal sensörü ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 1-250 µM ve 1-200 µM, gözlenebilme sınırı 0,09 µM ve 0,13 µM P-rGO-GCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 5-120 µM ve 5-90 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,18 µM ve 0,08 µM, BG/GCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 1-75 µM ve 1-100 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,2 µM ve 0,3 µM, MWNT/GCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda doğrusal çalışma aralığı CC ve

HQ için sırasıyla 0,6-100 µM ve 1-100 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,2 µM ve 0,75 µM ve olarak bulunmuştur. Tez de sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün amperometrik cevapları doğrultusunda elde edilen doğrusal çalışma aralığı CC ve HQ için sırasıyla 2-145 µM ve 3-137 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,8 µM ve 1,1 µM olarak bulunmuştur. Sonuç olarak yukarıda verilen PB-SPCE, GR-$La(OH)_3$/GCE, PEDOT/Au, VOTPRu-GCE, Graphene-kitosan/GCE, Pt-Au-OSi@CS/GCE, GMC/GCE, CNNS-CNT/GCE, P-rGO-GCE, BG/GCE ve $MWNT_s$/GCE elektrokimyasal sensörlerin doğrusal çalışma aralıkları ile gözlenebilme sınırları sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün doğrusal çalışma aralığı ile gözlenebilme sınırı karşılaştırılmış ve elektrokimyasal sensörlerin analitik performansları sunulan elektrokimyasal sensörün analitik performansına oranla daha iyi performans sergiledikleri görülmektedir.

RGO-MWNTs/GCE elektrokimyasal sensörü ile yapılan çalışma sonucunda CC ve HQ için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 5,5-540 µM ve 8-391 µM, gözlenebilme sınırı ise 1,8 µM ve 2,6 µM ve PASA/MWNTs/GCE elektrokimyasal sensörü ile yapılan çalışma sonucunda CC ve HQ için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 6-180 µM ve 6-100 µM, gözlenebilme sınırı ise 1 µM ve 1 µM olarak bulunmuştur. Sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün CC ve HQ için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 2-145 µM ve 3-137 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,8 µM ve 1,1 µM olarak bulunmuştur. RGO-MWNTs/GCE ve PASA/MWNTs/GCE elektrokimyasal sensör ile sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün analitik performansları karşılaştırılmış ve sunulan elektrokimyasal sensörlerin daha kısıtlı tayin aralığında fakat daha düşük konsantrasyonlarda ölçüm gerçekleştirdiğinden dolayı RGO-MWNTs/GCE ile PASA/MWNTs/GCE elektrokimyasal sensörlerine oranla daha iyi bir analitik performans sergilediğini söyleyebiliriz.

ZnS-Ni/ZnS@L-Cys/GCE elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda CC için doğrusal çalışma aralığı 0.5-100 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,032 µM olarak bulunmuştur. Sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün CC ve HQ için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 2-145 µM ve 3-137 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,8 µM ve 1,1 µM olarak bulunmuştur. ZnS-Ni/ZnS@L-Cys/GCE elektrokimyasal sensör ile sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün analitik performansları karşılaştırılmış ve sunulan elektrokimyasal sensörün daha geniş tayin aralığında daha düşük konsantrasyonlarda ve en önemlisi CC ile HQ'nu eş zamalı

olarak ayırt etmeyi başarması sonucunda ZnS-Ni/ZnS@L-Cys/GCE elektrokimyasal sensörüne oranla daha iyi performans sergilemektedir.

CuHCF/Pt/$n^+$n-Si elektrokimyasal sensör ile yapılan çalışma sonucunda HQ için doğrusal çalışma aralığı 10-100 µM, gözlenebilme sınırı ise 2,2 µM olarak bulunmuştur. Sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCEelektrokimyasal sensörün CC ve HQ için doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 2-145 µM ve 3-137 µM, gözlenebilme sınırı ise 0,8 µM ve 1,1 µM olarak bulunmuştur. CuHCF/Pt/$n^+$n-Sielektrokimyasal sensör ile sunulanAuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün analitik performansları karşılaştırılmış ve sunulan elektrokimyasal sensörün daha geniş tayin aralığında daha düşük konsantrasyonlarda ve en önemlisi CC ile HQ'nu eş zamalı olarak ayırt etmeyi başarması sonucundaCuHCF/Pt/$n^+$n-Sielektrokimyasal sensörüne oranla daha iyi performans sergilemektedir.

Sonuç olarak sunulan elektrokimyasal sensörün, CC ve HQ'nun eş zamanlı olarak tayinine yönelik yapılan çalışmalar sonucunda bulunan tayin aralığı ile gözlenebilme sınırının kabul edilebilir olduğunu söyleyebiliriz.

**Tablo 6.1.** CC ve HQ sensör sistemlerinin analitik performanslarının karşılaştırılması

| **Elektrot** | **Gözlenebilir sınır(µM)** | | **Doğrusal aralık (µM)** | | **Referans** |
|---|---|---|---|---|---|
| | **CC** | **HQ** | **CC** | **HQ** | |
| PB-SPCE | 0,428 | 0,117 | 1-90 | 4-90 | **[2]** |
| GR-$La(OH)_3$/GCE | 0,010 | 0,015 | 5-300 | 5-300 | **[14]** |
| PEDOT/Au | 0,009 | 0,012 | 0,0091-98 | 0,1-49 | **[18]** |
| RGO-MWNTs/GCE | 1,8 | 2,6 | 5,5-540 | 8-391 | **[19]** |
| VOTPRu-GCE | 0,41 | 0,55 | 2,38 | 2,38 | **[28]** |
| Graphene-chitsan/GCE | 0,75 | 0,75 | 1-400 | 1-300 | **[32]** |
| Pt-Au-OSi@CS/GCE | 0,02 | 0,01 | 0,06-90,98 | 0,03-172,98 | **[35]** |
| GMC/GCE | 0,31 | 0,37 | 2-70 | 2-50 | **[36]** |
| PASA/MWNTs/GCE | 1 | 1 | 6-180 | 6-100 | **[39]** |
| CNNS-CNT/GCE | 0,18 | 0,08 | 5-120 | 5-90 | **[40]** |
| P-rGO-GCE | 0,09 | 0,13 | 1-200 | 1-250 | **[41]** |
| BG/GCE | 0,2 | 0,3 | 1-75 | 5-100 | **[42]** |
| MWNT/GCE | 0,2 | 0,75 | 0,6-100 | 1-100 | **[43]** |
| ZnS-Ni/ZnS@L-Cys/GCE | 0,032 | - | 0,5-100 | - | **[44]** |
| CuHCF/Pt/$n^+$n-Si | - | 2,2 | - | 10-100 | **[46]** |
| AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE | 0,8 | 1,1 | 2-145 | 3-137 | Tez çalışması |

*CuHCF:bakır hekzasiyanoferrat, PEDOT: poli (3,4-etilendioksitiyofen), BG: bor katkılı grafen, VOTPRu: tetraruthenated oxovanadium (IV) porphyrin, P-rGO-GCE: gözenekli azaltılmış grafen oksit, Pt-Au-OSi@CS: Pt-Au-organiksilika@kitosan, CNNS-CNT: karbon nitrür nano yaprak-karbon nanotüp, GR-$La(OH)_3$: grafen-$La(OH)_3$ nanoteller, GMC: grafit gözenekli karbon, PB-SPCE: ekran Prusya-baskılı mavi/karbon elektrodu, ECF-CPE: elektrospun karbon nano-modifiye karbon pasta elektrot, PASA: polyamidosulfonic acid, RGO: azaltılmış grafen oksit.

## 6.11. Tekrarlanabilirlik ve Tekrar Üretebilirlik

Tekrar üretilebilirlik ve tekrarlanabilirlik sensör performansının değerlendirilmesi için önemli parametrelerdir. Grafenoksit temelli elektrokimyasal sensörün (AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE) ölçüm sonuçlarının güvenilirliği ve tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, pH 7,4 olan 0,10 M fosfat tamponundan hazırlanan ölçüm ortamında aynı elektrota 5 µM CC ve 5 µM HQ ilave edilmesi ile beş

ardışık amperometrik ölçümün gerçekleştirilmesi ile incelenmiştir. Sonuç olarak CC ve HQ için bağıl standart sapması sırasıyla % 1,64 ve % 2,21 olarak bulunmuştur.

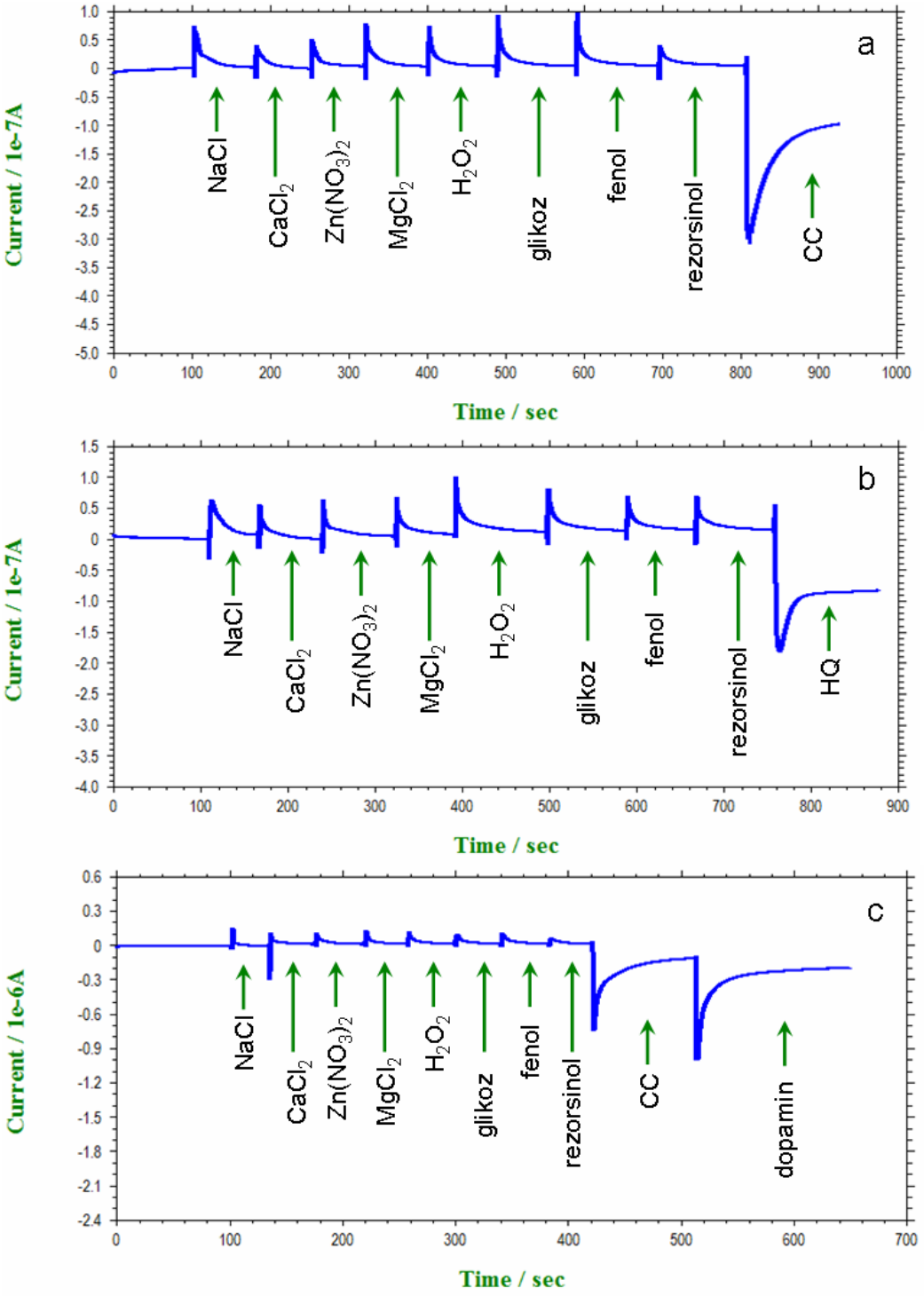
### 6.12. Girişim Etkisi

Ölçüm ortamında bulunabilecek bazı inorganik iyon ve organik bileşiklerden (NaCl, $CaCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $H_2O_2$, glikoz, fenol, recorsinol ve dopamine) girişim yapabilen maddelerin, sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörde akım cevapları incelenmiştir.

AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün, NaCl, $CaCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $H_2O_2$, glikoz, fenol, recorsinol ve dopamine varlığında elde edilen akım cevapları ile CC ve HQ akım cevapları karşılaştırılmıştır.

Şekil 6.10'da 0,15 V ve pH 7,4 olan 0,1 M fosfat tamponundan hazırlanan ölçüm ortamına sırasıyla 25 µM NaCl, $CaCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $H_2O_2$, glikoz, fenol, recorsinol ve en son olarak CC ilave edilmiştir. Şekil 6.10 b'de 0,05 V ve pH 7,4 olan 0,1 M fosfat tamponundan hazırlanan ölçüm ortamına sırasıyla 25 µM NaCl, $CaCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $H_2O_2$, glikoz, fenol, recorsinol ve en son olarak HQ ilave edilmiştir. Her iki amperometrik ölçüm sonucunda CC ve HQ tayinine yönelik herhangi bir girişim gözlenmemiştir. Yani 0,1 M hazırlanan çözeltiler CC ve HQ pik akım sınırını sırasıyla % 4,84 ve % 4,93 değiştirmiştir.

Şekil 6.10 c'de ise 0,15 V ve pH 7,4 olan 0,1 M fosfat tamponundan hazırlanan ölçüm ortamına sırasıyla 25 µM NaCl, $CaCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $H_2O_2$, glikoz, fenol, recorsinol, CC ve en son olarak dopamine ilave edilmiştir. Sonuç olarak şekil 6.10 c'de görüldüğügibi dopaminenin girişime neden olduğu gözlenmiştir.




**Şekil 6.10.**a) 0,15 V ve pH 7,4olan 0.1 M fosfat tampon içerisine sırasıyla, 25 µM NaCl, 25 µM $CaCl_2$, 25 µM $Zn(NO_3)_2$, 25 µM $MgCl_2$, 25 µM $H_2O_2$, 25 µM glikoz, 25 µM fenol, 25 µM rezorsinol ve 25 µM CC ilave edilerek AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün amperometrik tepkisi.b) 0,05 V ve 0.1 M (pH 7,4) fosfat tamponun içerisine sırasıyla, 25 µM NaCl, 25 µM $CaCl_2$, 25 µM $Zn(NO_3)_2$, 25 µM $MgCl_2$, 25 µM $H_2O_2$, 25 µM glikoz, 25 µM fenol, 25 µM rezorsinol ve 25 µM HQ ilave edilerek AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün amperometrik tepkisi. c) 0,15 V ve 0.1 M (pH 7,4) fosfat tamponun içerisine sırasıyla, 25 µM NaCl, 25 µM $CaCl_2$, 25 µM $Zn(NO_3)_2$, 25 µM $MgCl_2$, 25 µM $H_2O_2$, 25 µM glikoz, 25 µM fenol, 25 µM rezorsinol, 25 µM CC ve 25 µM dopaminenin ilave edilmesi ile AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün amperometrik tepkisi

### 6.13. Kararlılık Etkisi

AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün depo kararlılığını belirlemek için 23 gün boyunca 5'er gün aralıklarla optimum çalışma koşullarında ölçümler alınmıştır.

pH'ı 7,4 olan 0,10 M fosfat tamponu kullanılarak oluşturulan ölçüm ortamına 25 µM CC eklenerek AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE sensörün akım cevapları belirli periyotlarda yapılan ölçümler sonucundaki değişimi incelenmiştir. 23 gün boyunca yapılan çalışmalar sonucunda AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensör başlangıç aktivitesinin %10'unu 5 gün sonra, %18'ini 9 gün sonra ve %27'sini 12 gün sonra kaybettiği gözlenmiştir. Bu durumda elektokimyasal sensörün 23 gün boyunca kararlılığını koruduğunu söyleyebiliriz.

### 6.14. AuNPs / $Fe_3O_4$-APTES-GO / GCE Elektrokimyasal Sensörü ile Gerçek Numune Çalışması

Sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörün performansını değerlendirmek amacıyla gerçek numune olarak yerel musluk suyu kullanıldı ve numunedeki akım cevapları incelenmiştir.

Gerçek numune analizinde AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörü önceki çalışmalarda optimize edilen şartlarda hazırlanmış ve ölçüm ortamına eklenen yerel su numunesi içerisindeki katekol ve hidrokinon tayini yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar tablo 6.2'de verilmiştir. Geri kazanım katekol için %97,5 - %100,7 hidrokinon için %96,5 - %99,0 aralığında olup, sunulan elektrokimyasal sensörün katekol ve hidrokinon tayini için uygulanabilir ve güvenilebilir olduğunu göstermektedir.

**Tablo 6.2.** AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrotu kullanılarak musluk suyunda yapılan CC veHQ tayini.

| Örnek | Bileşik | Eklenen (µM) | Bulunan (µM) | Geri kazanım (%) |
|---|---|---|---|---|
| İçme suyu | CC | 20 | 19.5 | 97.5 |
| | | 40 | 39.8 | 99.5 |
| | | 60 | 60.4 | 100.7 |
| | HQ | 20 | 19.3 | 96.5 |
| | | 40 | 39.5 | 98.8 |
| | | 60 | 59.4 | 99.0 |

# 7. SONUÇ VE ÖNERİ

Fenolik bileşiklerden CC ve HQ tayini için $Fe_3O_4$ nanopartikül-grafen oksite dayanan elektrokimyasal sensör hazırlanması başlıklı çalışmada elde edilen önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Kimyasal sensör hazırlama çalışmasında ilk basamak, elektrot yüzeyinde fenolik bileşiklerden CC ve HQ'nun eş zamanlı olarak adsorplanabileceği uygun bir kimyasal yapılanma tasarımıdır.
- Çalışma kapsamında, güncel ve avantajlı bir yüzey kaplama yöntemi olan damlatma-kurutma tekniği kullanılmıştır.
- İyi elektriksel iletkenlik, düşük maliyet ve kolay işlenebilirlik gibi avantajlarından dolayı karbon elektrotlar kompozit nanopartikül madde modifikasyonu ve fenolik bileşik (CC ve HQ) adsorplama işlemlerine tabii tutularak elektrokimyasal sensöre dönüştürülen temel yapı olarak seçilmiştir.
- Karbon elektrot yüzeylerinin damlatma-kurutma tekniği ile modifikasyonunda iletken özellik gösteren ve fenolik bileşiklerden CC ve HQ'na karşı güçlü bir adsorpsiyon karakter yapısına erişebilmek amacı ile altın (Au), $Fe_3O_4$-APTES ve grafenoksit (GO) nanopartikül kullanılmıştır.
- Damlatma-kurutma tekniği ile farklı işlem parametreleri kullanılarak modifiye edilen karbon elektrot yüzeyleri fenol bileşiklerden CC ve HQ ileetkileştirilerek, karbon elektrotların elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi ile modifikasyon sonrasında karbon elektrot yüzeyinde nanokompozit bir film oluştuğu ve bu yüzeyin CC ve HQ maddeleri absorplaması ile elde edilen voltamogramlarla ortaya konmuştur.
- Giriş bölümünde ifade edildiği gibi fenol pek çok endüstriyel ürün ve kimyasalın ham maddesidir ve endüstriyel atık sularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) en çok bulunan kirleticilerden biridir (La Grega vd., 1994). Ayrıca çok düşük konsantrasyonlarda dahi insan sağlığına son derece zararlı olduğu bilindiğinden tehlikeli kirleticiler sınıfında yer almaktadır. Fenolik bileşikleri doğal membran yapısına kolaylıkla nüfuz ederek genotoksik, mutajenik ve hepatoksik etkiler göstermekte, solunum ve fotosentezin kataliz mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Fenolik bileşiklerinin çevre açısından bulundukları ortamda miktarlarının ve yerine göre türünün belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle fenolik bileşiklerden CC ve

HQ yerel su işletmelerinde kalite indeksi olarak kabul gören metabolitlerdir. Çalışma boyunca geliştirilen farklı yaklaşımlarla hazırlanan iyi sonuç veren elektrokimyasal sensördeki doğrusal çalışma aralığı (CC ve HQ için sırasıyla 2-145 μM ve 3-137 μM), gözlenebilme sınırı (CC ve HQ için sırasıyla 0,8 μM ve 1,1 μM), raf ömrü (23 gün), tekrar kullanım özellikleri belirlenmiştir.

- Hazırlanan elektrokimyasal sensör yüzeyinde oluşturulan nanokompozit filmin kimyasal yapısı XRD, EDX ve UV-Foto-FTIR ile, morfolojik özelliği de TEM görüntüleme tekniği ile karakterize edilmiştir.
- UV-vis spektroskopisi ile sentezlenen GO spektrumu, aramotik C=C bağının $\pi \rightarrow \pi^*$ ve C=O bağının $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ile sırasıyla 228 nm ve 300 nm'de olmak üzere iki absorbsiyon piki göstererek geliştirilmiş bir yöntem ile grafitten başarılı bir şekilde GO nanomalzeme sentezi doğrulanmıştır (Marcano, 2010).
- GO ile $Fe_3O_4$-APTES nanomalzemeleri ile hazırlanan elektrokimyasal sensör yüzeyinde oluşturulan nanokompozit filmin (GO-$Fe_3O_4$-APTES) kimyasal yapısı FTIR ile incelenmiş ve GO-$Fe_3O_4$-APTES spektrumunda 1641 $cm^{-1}$ ve 1455 $cm^{-1}$ dalga boylarında amid karbonil grubunun yeni karakteristik pik noktaları gözlenmiştir. Grafen oksitin EDC ile aktifleştirilmiş karboksilik grupları ile sentezlenen $Fe_3O_4$-APTES'e ait amino grupları arasında kovalent bağının oluşması ile GO-$Fe_3O_4$-APTES nanomalzemesinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır (Liang, 2007; He, 2010).
- Hazırlanan elektrokimyasal sensör yüzeyinin oluşturulmasında pürüzsüz olan GO yüzeyine $Fe_3O_4$-APTES nanomalzemesinin dağılarak tutunduğu TEM görüntüsü ile doğrulanmıştır.
- EDX spektroskopisi ile $Fe_3O_4$-APTES-GO ait EDX spektrumunda, grafenoksitin aktifleştirilmiş karboksil grupları ile fonksiyonlandırılmış $Fe_3O_4$ nanopartiküllerinin amino grupları arasında amid kovalent bağının oluşacağı doğrulanmıştır. AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO spektrumunda ise altın nanopartiküllerin $Fe_3O_4$-APTES-GO nanokompozit maddenin yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı yüzdelik oranları ile şekil 6.4 b'de doğrulanmıştır.
- XRD spektroskopisi ile şekil 6.3'de elde edilen GO ve $Fe_3O_4$-APTES-GO ait XRD spektrum sonuçlarıile başarılı bir şekilde $Fe_3O_4$-APTES-GO nanokompozit maddenin sentezlenebileceği doğrulanmıştır.

- Tablo 6.1'de literatürde bulunan CC ve HQ'un eş zamanlı tayini için elektrokimyasal sensörlerin analitik performansları ile bu tez çalışmasında sunulan elektrokimyasal sensörün AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE analitik performansı karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, GR-$La(OH)_3$/GCE, Graphene-kitosan/GCE, Pt-Au-OSi@CS/GCE, PB-SPCE, PEDOT/Au, VOTPRu-GCE, GMC/GCE, P-rGO-GCE, BG/GCE, MWNT/GCE ve CNNS-CNT/GCE elektrokimyasal sensörleri sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörüne oranla daha düşük konsantrasyonlar da ve daha geniş tayin aralığına sahip daha iyi analitik performans sergilemişlerdir. RGO-MWNTs/GCE ve PASA/MWNTs/GCE elektrokimyasal sensörleri ise sunulan AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörüne oranla daha geniş tayin aralığına sahip fakat daha yüksek konsantrasyonlarda analitik performans sergilediğinden sunulan elektrokimyasal sensörden daha iyi analitik performans sergileyememektedir. ZnS-Ni/ZnS@L-Cys/GCE ve CuHCF/Pt/$^{n+}$n-Si elektrokimyasal sensörleri ise CC ile HQ'nu eş zamanlı olarak ayırt edemediklerinden ve daha düşük tayin aralığında performans göstermiştir. Sunulan çalışmadaki AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE elektrokimyasal sensörü ise daha geniş tayin aralığında ve CC ile HQ' nu eş zamalı olarak ayırt etmesi sonucunda çok daha iyi performans sergilemektedir.
- Elde edilen bu bilgi birikimi ile fenolik bileşiklerden CC ve HQ için hazırlanan elektrokimyasal sensör (AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE), musluk suyu örneğinde test edilmiştir. Musluk suyu örneğinde hazırlanan elektrokimyasal sensör ile elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarında eş zamanlı ve nicel olarak CC ve HQ'na ait başarılı bir şekilde oksidasyon pikleri gözlenmiştir.
- Daha önce yapılan çalışmalar (Geim ve Novoselov, 2004) doğrultusunda, grafen grafitin tek bir tabakası olduğu ve elektrik iletkenliğinin belli bir alt sınırdan daha aşağı inmediği belirlenmiştir. Bu, şimdiye kadar kabul görmüş bilgilerle çelişmektedir. Tüm bilinen sistemlerde yük taşıyıcılar ortadan kalktığında iletkenliğin de kaybolmasına rağmen, grafende sistem iletkenlik göstermeye devam etmektedir (Geim ve ark., 2007). Grafenin bu üstün özelliği ile sunulan elektrokimyasal sensörün ara yüzey maddesinin iletkenliğini daha da artırmak amacıyla GO-$Fe_3O_4$-APTES nanokompozit maddesi hazırlanmıştır. Bu tezde yapılan çalışmalar sonucunda APTES-$Fe_3O_4$ nanomalzemenin GO'in iletkenliğini daha da artırdığı doğrulanmıştır.

- Fenolik bileşiklerden CC ve HQ tayinine yönelik hazırlanan elektrokimyasal bu sensör, konvansiyel olarak nitelendirilebilecek yöntemlere alternatif olarak daha hızlı sonuç veren, yerinde analize uygun, üretim ve işlem kolaylığı getiren, daha az kimyasal ve örnek kullanımı gerektiren ekonomik bir yöntemdir.
- Tablo 6.1'de gösterildiği gibi bu tezde sunulan elektrokimyasal sensörün AuNPs/$Fe_3O_4$-APTES-GO/GCE analitik performansı literatürde bildirilen diğer elektrokimyasal sensörlerin analitik performansları ile karşılaştırılmış ve bazı elektrokimyasal sensörlere nazaran daha düşük bir performans sergilemektedir. Öneri olarak; bu tür grafenoksit modifiyeli elektrotların iletkenliklerinin artırılması ve daha küçük akımları okumasını sağlamak amacıyla başka türler (nanokompozit maddeler) ile desteklenmesi yeni araştırma konusu olabilir.

**KAYNAKLAR**

Akyılmaz E., 1996, Preparation of ascorbate oxidase enzyme electrode and its usage for L-ascorbic acid determination, Master of thesis, E.Ü. Faculty of Science, 11p.

Ahammad, A. J. S., Sarker, Subrata., Rahman, M, A., Lee, J-J., 2009, Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol at an Activated Glassy Carbon Electrode, Electroanalysis 2010, 22, No. 6, 694 – 700.

Brenes, M., Romero, C., Garcia, A., Hidalgo F.J., Méndez, R., 2004, Phenolic compounds in olive oils intended for refining: formation of 4-Ethylphenol during olive paste storage, J Agric Food Chem (52), 8177-8181.

Brumfiel, G., 2009, Graphene gets ready for the big time, Nature, 458(7237), 390–391.

Buleandra, M., Rabinca, A. A., Mihailciuc C., Balan, A., Nichita, C., Stamatin I., Ciucua, A.A., 2014, Screen-printed Prussian Blue modified electrode for simultaneousdetection of hydroquinone and catechol, Sensors and Actuators B, 203, 824–832.

Camman, K., Lemke, U., Rohen, A., Sander, J., Wilken, H., Winter, B., 1991, Chemical Sensors and Biosensors-Principles and Applications, Angew. Chem. Int. De. Engl., 30, 516-539.

Cao, Y., Mallouk, T. E., 2008, The Morphology of Template-Grown Polyaniline Nanowires and its Effect on the Electrochemical Capacitance of Nanowire Arrays, *Chem. Mater*., 20, 5260-5265.

Casella, I.G., Gatta, M., 2004, Electrochemical Reduction of $NO_3^-$ and $NO_2^-$ on A Composite Copper Thallium Electrode in Alkaline Solutions Journal of Electroanalytical Chemistry, 568, 183-188.

Chandra, S., Lang, H., Bahadur, D., 2013, Polyaniline-iron oxide nanohybrid film as multi-functional label-free electrochemical and biomagnetic sensor for catechol, Analytica Chimica Acta,795, 8– 14.

Çetinkaya, G., Filik, H., 2013, p-aminofenol tayini için duyarlı grafen bazlı elektrokimyasal sensör, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Davi, M.L., Gnudi, F., 1999, Phenolic compounds in surface water, Water Research, 33, 3213-3219.

Dursun, Z., Dilgin, Y., 2012, *II. Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu Notları Ege Üniversitesi*, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir, 46.

Ercivan, P., Kaşıkara Pazarlıoğlu, N., Telefoncu, A., 1997, Doğal Meyva Sularının Fenolik İçeriklerinin Depolama Süresine Bağlı Değişimi, XI.Ulusal Kimya Kongresi,16-20 Haziran , Van.

Erbil, A.Hakan., 1996, melazma'da topikal hidrokinon ve azelaik asit tedavilerinin karşılaştırılması, T.C Genelkurmay Başkanlığı Gülhane Askeri Tıp Akademisi

Askeri Tıp Fakültesi Deri ve Zührevi Hastalıklar Anabilim Dalı Başkanlığı, Uzmanlık Tezi, Ankara.

Fan, Y., Lıu, J.–H., Lu, H.-T., Zhang, Q., 2011, Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO2–graphene modified glassy carbon electrode. *Colloids Surf, B*, 85, 289-292.

Fan, Y., Lıu, J.-H., Yang, C.-P., Yu, M., Lıu, P., 2012, Graphene–polyaniline composite film modified electrode for voltammetric determination of 4-aminophenol, *Sen. Actuators B*, 157, 669-674.

Gamez-meza, N., Norđega-Rodrdguez J.A., Meddna-Juarez L.A., Ortega-Garcda, J., Cazarez-Casanova R. Angulo-Guerrero O., 1999, Antioxidant activity in soybean oil of extracts from thompson grape bagasse, J.A.O.C.S., 76, 1445-1454.

Gan, T., Sun, J., Huang, K., Song, L., Li, Y., 2013, A graphene oxide–mesoporous $MnO_2$ nanocomposite modified glassy carbonelectrode as a novel and efficient voltammetric sensor for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, Sensors and Actuators B,177, 412– 418.

Garcia-Alonso, J.,Fakhrullin, R.F., Paunov, V.N., 2010, Rapid and direct magnetization of GFP-reporter yeast for micro-screening systems, Biosens Bioelectron, 25, 1816–1819.

Geim, A. K. and Novoselov, K. S., 2007, The rise of graphene, Nature Materials, 6(3), 183–191.

Geim, A. K. Ve ark., 2007, Rise of graphene, *Nature Materials*, 6, 183-191.

Ghanbari, K., Mousavi, M. F., Shamsipur, M., 2006, Preparation of polyaniline nanofibers and their use as a cathode of aqueous rechargeable batteries, *Electrochim. Acta*, 52, 1514- 1522.

Gonzalez, M., Guzman, B., Rudyk, R., Romano, E., Molina, M.A.A, 2003, Spectrofotometric detection of phenolic compounds in propolis, Lat. Am. J. Pharm 22 (3), 243-248.

Guo, Z., Lu, Y., Li, J., Xu, X., Huang, G., Wang, Z., 2014, Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using an electrode modified by a composite of graphene/lanthanum hydroxide nanowires, Anal. Methods, 6, 8314–8320.

Guoa, Q., Huang, J., Chen, P., Liu, Y., Houb, H.,You H., 2012, Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using electrospuncarbon nanofibers modified electrode, Sensors and Actuators B,163, 179– 185.

Han, H, S., You, J-M., Seol, H., Jeong, H., Jeon, S., 2014, Electrochemical sensor for hydroquinone and catechol based on electrochemically reduced GO - terthiophene–CNT, *Sensors and Actuators B*, 194, 460– 469.

Harborneg, J. B., 1973, Phytochemical Methods, A quide to Modern Techniques of plant analysis, (5), 25-28.

He, F., Fan, J., Ma, D., Zhang, L., Leung, C., Chan, H.L., 2010, The attachment of $Fe_3O_4$ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding, Carbon, 48, 3139-3144.

He,K., Wang,X., Meng,X., Zheng,H., Suye,S., 2014, Amperometric determination of hydroquinone and catechol on goldelectrode modified by direct electrodeposition ofpoly(3,4-ethylenedioxythiophene), Sensor Actuat. B-Chem, 193, 212–219.

Heinio, R.L, Liukkonen, K.H., Myllymaki, O., J. Pihlava, J.M., Adlercreutz, H., Heinonen, S.M., Poutanen, K., 2008, Quantities of phenolic compounds and their impacts on the perceived flavour attributes of rye grainJournal of Cereal Science, 47, 566–575.

Hu, F., Chen, S., Wang,C., Yuan, R., Yuan,D., Wang,C., 2012, Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol,hydroquinone, p-cresol and nitrite, Anal. Chim, Acta, 724, 40–46.

Hu, F., Chen, S., Wang, C., Yuan, R., Yuan, D.,Wang, C., 2012, Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol,hydroquinone, p-cresol and nitrite, Analytica Chimica Acta 724, 40– 46.

Kang, X., Wang, J., Wu, H., Lıu, J., Aksay, I. A., Lın, Y., 2010, A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol, *Talanta*, 81, 754-759.

La Grega, M.D., Buckingham P.L., Evans J.C., 1994, Hazardous Waste Management, McGraw-Hill, New York.

Li,Da-Wei., Li,Yuan-Ting., Song W., and Long, Y-T., 2010, Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers using disposable screen-printed electrode modified by multiwalled carbon nanotubes and gold nanoparticles, Anal. Methods, 2, 837–843.

Li, S–J., Deng, D.–H. Pang, H., Liu, L., Xing, Y., Liu, S.–R., 2012, Preparation of electrochemically reduced graphene oxide-modified electrode and its application for determination of p aminophenol, *J. Solid State Electrochem*,DOI 10.1007/s10008-012-1720-9.

Liang, Y.Y., Zhang,L.M., 2007, Bioconjugation of papain on superparamagnetic nanoparticles decorated with carboxymethylated chitosan, Biomacromolecules, 8, 1480–1486.

Lima, L.D.L., Duarte, A.C. ve Esteves, V.I., 2007, Optimization of phenolic compounds analysis by capillary electrophoresis, Talanta, 72, 1404-1409.

Ma, X,. Liu, Z., Qiu, C., Chen, T., Ma, H., 2013, Simultaneous determination of hydroquinone and catechol based on glassy carbon electrode modified with gold-graphene nanocomposite, Microchim Acta 180, 461–468.

Marcano, D. C., Kosynkin,D. V., Berlin,J. M., Sinitski, A., Z. Sun, Slesarev, A., Alemany,L. B., Lu, W., Tour,J. M., 2010, Improved synthesis of graphene oxide, ACS Nano, 4, 4806–4814.

Markowski, J. and Plocharski, W., 2006, Determinaton of phenolic compounds apples and processed apple products, Journal of Fruit andOrnamental Plant ReserchVol.14 (Suppl.2), 133-142.

Mello, L. D., ve Kubota L. T., 2002, Review of the Use of Biosenssors as Analytical Tools in the Food and Drink Industries, Food Chemistry, 77, 237-256.

Mermin, ND., 1968, Phys.Rev., 176-1, 250-254.

McDonald, T.A., Holland, N.T., Skibola, C., Duramad, P., Smith, M.T., 2001, Hypothesis: phenol and hydroquinone derived mainly from diet and gastrointestinal flora activity are causal factors in leukemia. Leukemia (15), 10-20.

Minuti, L., Pellegrino, R., 2008, Determination of phenolic compounds in wines by novel matrix solid-phase dispersion extraction and gas chromatography/mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1185, 23–30.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science, 306(5696), 666–669.

Ortaboy, S., 2011, Bazı Kobalt Kompleklerin Elektrokimyasal Davranışı ve Titanyumdioksit Üzerinde Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya Programı, İstanbul Üniversitesi.

Peierls, R E., 1935, Ann. I. H. Poincare, 5, 177–222.

Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Chng, E. L. K., Poh, H. L., 2010, Graphene for electrochemical sensing and biosensing, TrAC Trends Analytical Chemistry, 29(9), 954–965.

Ribeiro,G.H., Vilarinho,L.M., Ramos,T.S., Bogado,A.L., Dineli, L.R., 2015, Electrochemical behavior of hydroquinone and catechol at glassy carbon electrode modified by electropolymerization of tetraruthenated oxovanadium porphyrin, Electrochim. Acta, DOI: http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta, 06.139.

Schadler, L. S., Giannaris, S. C., Ajayan, P. M., 1998, Load Transfer in Carbon Nanotube Epoxy Composites, Appl, Phys, Lett., 73(26), 3842–3844.

Shao, Y. Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., Lin, Y. H., 2010, Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors, A Review, Electroanalysis, 22(10), 1027–1036.

Singh, J., Gupta, K., Arora S.K., 1994, Changes in the anti-nutritional factors of developing seeds and pod walls of fenugreek (*Trigonella foenum graecum L.*), Plant Foods Hum Nutr (46), 77-84.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY), Resmi Gazete, 25687, 31 Aralık Cuma 2004.

Sulak,M.T., Gökdoğan, Ö., Gülce, A., Gülce, H., 2006., Amperometric glucose biosensor based on gold-deposited polyvinylferrocene film on Pt electrode, Biosens, Bioelectron, 21, 1719–1726.

Sundar, S., Mariappan, R., Piraman, S., 2014, Synthesis and characterization of amine modified magnetite nanoparticles as carriers of curcumin-anticancer drug, Powder Technol, 266, 321–328.

Sternitzke, A., Legrum, W., Netter, K.J., 1992, Effects of phenolic smoke condensates and their components on hepatic drug metabolizing systems, Food Chem Toxicol 30(9),771-781.

Usepa, 1984, Methods 604, Phenols in Federal Register, October 26, Part VIII, 40 cfr, Part 136, 58.

Yıldız, H.B., Toppare L., Gürsel Y.H. ve Yağci Y., 2006, Immobilization of polyphenol oxidase in conducting graft copolymers and determination of phenolic amount in red wines with enzyme electrodes, Enzyme and Microbial Technology, 39, 4, 945-948.

Yın, H., Ma, Q., Zhou, Y., Aı, S., Zhu, L., 2010, Electrochemical behavior and voltammetric determination of 4-aminophenol based on graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode, *Electrochim Acta*, 55, 7102-7108.

Yin, H., Zhang, Q., Zhou, Y., Ma, Q., Liu, T., Zhu, L., Ai, S., 2011, Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene–chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples, Electrochim Acta, 56, 2748–2753.

Yola,M.L.,Atar,N., Üstündağ, Z., Solak, A.O., 2013, A novel voltammetric sensor based on p-aminothiophenol functionalized graphene oxide/gold nanoparticles for determining quercetin in the presence of ascorbic acid, J. Electroanal, Chem, 698, 9–16.

You, J.M., Kim, D., Kim, S.K., Kim, M.S., Han, H.S., Jeon, S., 2014, Novel determination of hydrogen peroxide by electrochemically reduced graphene oxide grafted with aminothiophenol–Pd nanoparticles, Sensor Actuat, B-Chem, 178, 450–457.

Yuan, D., Chen, S., Hu, F., Wang, C., Yuan, R., 2012, Non-enzymatic amperometric sensor of catechol and hydroquinone using Pt-Au-organosilica@chitosan composites modified electrode, Sensor Actuat, B- Chem, 168, 193–199.

Yuan, X., Yuan, D., Zeng, F., Zou, W., Tzorbatzogloub, F., Tsiakaras, P., Wang, Y.,2013, Preparation of graphitic mesoporous carbon for the simultaneous detection of hydroquinone and catechol, Appl, Catal, B-Environ, 129, 367–374.

Zang, J., Wang, Y., Zhao, X., Xin, G., Sun, S., Qu, X., Ren, S., 2012, Electrochemical Synthesis of Polyaniline on Nanodiamond Powder, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 1677- 1687.

Zhao, G. Y., li, H. L., 2008, Preparation of polyaniline nanowire arrayed electrodes for electrochemical supercapacitors, *Micropor Mesopor Mater.*, 110, 590-594.

Zhao, D.M.,. Zhang,X.H., Feng, L.J., Jia, L., Wang,S.F., 2009, Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode, Colloid. Surface, B, 74,317–321.

Zhang, H., Bo,X., Guo,L.,2015, Electrochemical preparation of porous graphene and itselectrochemical application in the simultaneous determination ofhydroquinone, catechol, and resorcinol, Sensor Actuat, B- Chem, 220, 919–926.

Zhang, H., Huang, Y., Hu, S., Huang, Q., Wei, C., Zhang, W., Yang, W., Dong, P., Hao, A., 2015, Self-assembly of graphitic carbon nitride nanosheets–carbon nanotube composite for electrochemical simultaneous determination of catechol and hydroquinone, Electrochim. Acta, DOI: http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta, 06.119.

Zang, J., Wang, Y., Zhao, X., Xin, G., Sun, S., Qu, X., Ren, S., 2012, Electrochemical Synthesis of Polyaniline on Nanodiamond Powder, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 1677- 1687.

Zhang, Y., Sun, R., Luo, B., Wang, L., 2015, Boron-doped graphene as high performance electrocatalyst for the simultaneously electrochemical determination of hydroquinone and catechol, Electrochim, Acta, 156, 228–234.

Qi, H., Zhang, C.,2005, Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at a glassy carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes, Electroanal, 17, 832–838.

Qu, J., Wang, Y., Dong, Y., Zhu, Z., Xing, H., 2015, Sensitive determination of catechol using a glassy carbon electrode modified with L-cysteine and ZnS:Ni/ZnS quantum dots, Anal. Methods, 7, 260-265.

Wang, C., Yuan, R., Chai, Y,. and Hu, F., 2012, Simultaneous determination of hydroquinone, catechol, resorcinol and nitriteusing gold nanoparticles loaded on poly-3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole-MWNTs film modified electrode, Anal. Methods, 4, 1626.

Wolfbeis, O.S., 1990, Fresenius J Anal Chem, 337,522.

Wu, H., Hu, J., Li, H., Li, H., 2013, A novel photo-electrochemical sensor for determination of hydroquinone based on copper hexacyanoferrate and platinum films modified n-silicon electrode, Sensor Actuat. B-Chem, 182, 802–808.

http://en.wikipedia.org/wiki/Catechol

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER


| | | |
|---|---|---|
| **Adı Soyadı** | **:** | Şeyma EROGUL |
| **Uyruğu** | **:** | TC |
| **Doğum Yeri ve Tarihi** | **:** | Erzurum, 1987 |
| **Telefon** | **:** | 05386844675 |
| **Faks** | **:** | |
| **e-mail** | **:** | seymaerogul@hotmail.com |


## EĞİTİM

| **Derece** | | | **Bitirme Yılı** |
|---|---|---|---|
| Lise | : | **Atatürk Lisesi, Erzurum** | **2007** |
| Üniversite | : | **Ege Üniversitesi Bergama Meslek Yüksek Okulu Aliağa Yerleşkesi, Kimya Bölümü, İzmir** | **2010** |
| Üniversite | : | **S.Ü., Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya** | **2013** |
| Yüksek Lisans | : | **S.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Konya** | **2015** |

## Yayın

**Seyma Erogul**, Salih Zeki Bas, Mustafa Ozmen, Salih Yildiz, "A new electrochemical sensor based on $Fe_3O_4$ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone",*Electrochimica Acta*, 186 (2015) 302-313, doi:10.1016/j.electacta.2015.10.174.

## Poster

**Seyma Erogul**, Salih Zeki Bas, Mustafa Özmen, Salih Yildiz, "$Fe_3O_4$ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite film for simultaneous electrochemical determination of catechol and hydroquinone", 5$^{th}$ International Colloids Conference, Amsterdam, THE NETHERLANDS, 21-24 June, 2015.