T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİSFENOL A TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI

Neşe YÜNCÜ

YÜKSEK LİSANS
Kimya Anabilim Dalı

Haziran-2021
KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Neşe YÜNCÜ tarafından hazırlanan "Bisfenol A tayini için elektrokimyasal sensör hazırlanması" adlı tez çalışması 29/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN	……..
Danışman Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ	……..
Üye Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sait GEZGİN
FBE Müdürü

Bu tez çalışması S.Ü. BAP tarafından 19201093 numaralı proje ile desteklenmiştir.

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.

Neşe YÜNCÜ

29.06.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BİSFENOL A TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI

Neşe YÜNCÜ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

2021, 53 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN
Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ
Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Bu çalışmada, bisfenol A (BPA) tayini için nikel ferrit-indirgenmiş grafen oksit ($NiFe_2O_4$-rGO) nanohibrid ile modifiye edilmiş perde baskılı elektrot (SPE) kullanılarak bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. $NiFe_2O_4$-rGO nanohibrid ile modifiye edilmiş SPE elektrot kullanılarak 0,1 M pH 7,4 fosfat tampon çözeltisi (PBS) içindeki BPA'nın elektrokimyasal cevabı, diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleriyle incelenmiştir. Biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli ve pH'ın hazırlanan sensörün akım cevabı üzerindeki etkisi detaylı olarak incelenmiştir. DPV sonuçlarına göre, hazırlanan sensör 10 nM gözlenebilme sınırı ve 0,6132 μA μM^{-1} duyarlılık ile 0,05-25 μM (R^2 = 0,9976) BPA konsantrasyon aralığında lineer cevaplar göstermiştir. Fenol, hidrokinon (1,4-dihidroksibenzen), katekol (1,2-dihidroksibenzen) ve bazı iyonların (Na^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cl^-, ve NO_3^-) hazırlanan sensörün akım cevabı üzerindeki girişim etkisi de BPA içeren 0,1 M pH 7,4 PBS'de araştırılmıştır. Ayrıca, hazırlanan sensörün gerçek numuneye uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla bir polikarbonat su ambalajı örneğinde BPA tayini için $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin akım cevapları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bisfenol A, perde baskılı elektrot, elektrokimyasal sensör, indirgenmiş grafen oksit, $NiFe_2O_4$.

ABSTRACT

MSc

PREPARATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR DETERMINATION OF BISPHENOL A

Nese YUNCU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Salih Zeki BAS

2021, 53 pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa OZMEN
Assoc. Prof. Dr. Salih Zeki BAS
Assoc. Prof. Dr. Ozlem GOKDOGAN SAHIN

In work, an electrochemical sensor was prepared using reduced graphene oxide-$NiFe_2O_4$ nanohybrid modified screen printed electrode (SPE) for BPA detection. The electrochemical response of BPA in 0.1 M pH 7.4 phosphate buffer solution (PBS) at reduced graphene oksit-$NiFe_2O_4$ nanohybrid modified SPE was examined by differential pulse voltammetry (DPV) and cyclic voltammetry (CV) techniques. The effect of accumulation time, accumulation potential and pH on the current response of the proposed sensor was studied in detail. According to the DPV signals, the prepared sensor exhibited a linear response in the concentration range of 0.05-25 μM BPA (R^2 = 0.9976) with a detection limit of 10 nM and a sensitivity of 0.6132 $\mu A \mu M^{-1}$. The effects of possible interferents such as phenol, hydroquinone (1,4-dihydroxybenzene), catechol (1,2-dihydroxybenzene) and some inorganic ions (Na^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cl^-, and NO_3^-) on the current response of the proposed sensor were also examined in 0.1 M pH 7.4 PBS solution containing BPA. In addition, in order to evaluate the applicability of the prepared sensor to the real sample, the current responses of $NiFe_2O_4$-rGO/SPE to detect BPA in a polycarbonate water package sample were examined.

Keywords: Bisphenol A, electrochemical sensor, $NiFe_2O_4$, reduced graphene oxide, screen printed electrode.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez çalışmamda araştırmamın her aşamasında bana yol gösteren, yardımcı olan, değerli bilgileri ve önerileriyle araştırmayı yöneten kıymetli tez danışman hocam Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ'a çok teşekkür eder sonsuz saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle desteğini esirgemeyen değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda kullandığım malzemenin sentezi için Sayın Doç. Dr. Keziban ATACAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 19201093 numaralı "Bisfenol A Tayini İçin Elektrokimyasal Sensör Hazırlanması" adlı proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Neşe YÜNCÜ

Konya, 2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. SENSÖRLER **6**

2.1. Elektrokimyasal Sensörler 6
2.1.1. Potansiyometrik sensörler 6
2.1.2. Amperometrik sensörler 7
2.1.3. Kondüktometrik sensörler 8
2.2. Sensörlerin Performans Kriterleri 8
2.2.1. Seçicilik 8
2.2.2. Duyarlılık 9
2.2.3. Doğrusallık 9
2.2.4. Gözlenebilme sınırı 9
2.2.5. Tekrarlanabilirlik 9
2.2.6. Tekrarüretilebilirlik 10
2.2.7. Kararlılık 10
2.3. Perde Baskılı Elektrot 10

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **12**

4. MATERYAL VE YÖNTEM **19**

4.1. Materyal **19**

4.1.1. Kullanılan cihazlar 19
4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler 20

4.2. Yöntem **21**

4.2.1. Kullanılan yöntemler 21
4.3. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE Sensörünün Hazırlanması 23
4.3.1. Grafen oksit sentezi 23
4.3.2. İndirgenmiş grafen oksit sentezi 23
4.3.3. $NiFe_2O_4$ sentezi 23
4.3.4. rGO-$NiFe_2O_4$ hibrit malzemenin hazırlanması 24
4.3.5. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün hazırlanması 24

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **26**

5.1. Karakterizasyon 26
5.2. Elektrokimyasal Ölçümler 29
5.3. Optimizasyon Çalışmaları 32
5.3.1. Elektrolitin pH değerinin etkisi 33
5.3.2. Biriktirme potasiyelinin etkisi 33
5.3.3. Biriktirme süresinin etkisi 34
5.4. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE Sensörünün Analitik Performansı 35
5.4.1. Lineer çalışma aralığı 35
5.4.2. Gözlenebilme sınırı 36
5.4.3. Tekrarüretilebilirlik ve Tekrarlanabilirlik 37
5.4.4. Kararlılık 37
5.5. Girişim Etkisi 38
5.6. Gerçek Numune Çalışması 39

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 41

KAYNAKLAR 45

ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

i : Akım
t : Zaman
n : Elektron sayısı
C : Konsantrasyon
˚C : Derece santigrat
g : Gram
s : Saniye
V : Volt
M : Molar
mM : Milimolar
nM : Nanomolar
µM : Mikromolar
µA : Mikroamper
µmol : Mikromol
µL : Mikrolitre
cm : Santimetre
mm : Milimetre
µm : Mikrometre
mL : Mililitre
mg : Miligram
mV : Milivolt
m : Eğim
kg : Kilogram

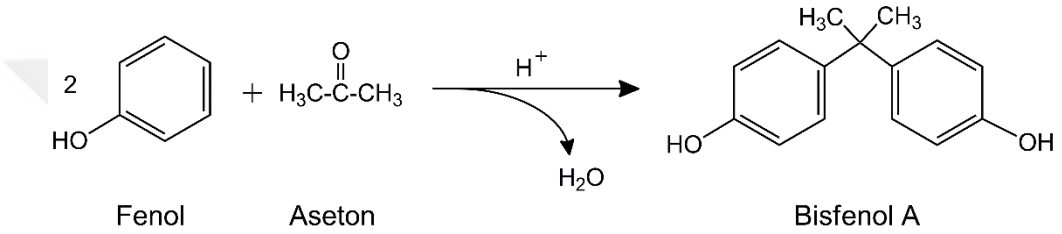
Kısaltmalar

AA : Askorbik Asit
AC : Asetominofenin
AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu
AuNPs : Altın Nanopartikülleri
Au : Altın
Ag : Gümüş
BET : Brunauer Emmett Teller
BPA : Bisfenol A
BR : Boritton Robinson
CA : Kronoamperometri
CB : Karbon siyahı
CC : Katekol
CHC : Kronokulometri
CPE : Karbon Pasta Elektrodu
CS : Kitosan
CV : Dönüşümlü Voltametri
DA : Dopamin
DPV : Diferansiyel Puls Voltametrisi
EFSA : Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu
EG : Etilen Glikol
EHA : Etil Heksil Akrilat
EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ELISA : Enzime Bağlı İmmünosorbent Tahlilleri
FDA : Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
FTIR : Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GCE : Camsı Karbon Elektrot
GC-MS : Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
GIL : Grafen İyonik Sıvı
GNs : Grafen Nano Tabakalar
GO : Grafen Oksit
Hac : Asetik Asit
HEMA : 2-Hidroksietil Metakrilat
HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HQ : Hidrokinon
LC-MS : Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi
LOD : Gözlenebilme Sınırı
LOQ : Alt Tayin Sınırı
L-Try : L-Tirozin
LSG : Lazerle Çizilen Grafen
LSV : Doğrusal Taramalı Voltametrisi
MAM : Melamin
MIP : Moleküler Baskılanmış Polimer

MISPE : Moleküler Baskılanmış Katı Faz Özütleme
MMA : Metilmetakrilat
MP : Metilparaben
MWCNT : Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NIP : Baskılanmamış Polimer
NP : Nanopartikül
PANI : Polianilin
PEI-PC : Polietilenimin- Fosfatidilkolin
PBS : Fosfat Tamponu
Ph : Fenol
POM : Fosfomolibdik Asit Hidrat
PVP : Polivinil Prolidan
PVC : Polivinil Klorür
RS : Rezorsinol
R_{ct} : Yük Transfer Direnci
rGO : İndirgenmiş Grafen Oksit
RZB : Rizatriptan Benzoat
RSD : Bağıl Standart Sapma
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE : Perde Baskılı Elektrot
SWV : Kare Dalga Voltametrisi
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
TDI : Tolere Edilebilir Günlük Miktar
UV : Ultraviyole-Morötesi
XRD : X Işını Kırınım Yöntemi
XPS : X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi

1. GİRİŞ

2,2-bis(4-hidroksifenil) propan ($C_{15}H_{16}O_2$) genel olarak bisfenol A (bisphenol A, BPA) adı ile bilinmektedir ve görünümü beyaz partikül şeklindedir. Suda çözünürlüğü 25 °C'de 120 g/mL olan BPA, sulu alkali çözeltilerde ve aseton, eter, benzen, etanol gibi organik çözücülerde daha iyi çözünmektedir. Rus kimyager Alexander P. Dianin tarafından 1891 yılında sentezlenen BPA iki mol fenolün bir mol aseton ile düşük pH ve yüksek sıcaklıkta kondensasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir (Dianin, 1891); (Prokop ve ark., 2004).



Şekil 1.1. Bisfenol A'nın oluşum reaksiyonu

Tablo 1.1. BPA'nın genel özellikleri

Molekül Formülü	$C_{15}H_{16}O_2$
IUPAC adlandırılması	2,2-bis(4-hidroksifenil) propan
Molekül Ağırlığı	228,29 g/mol
Görünüm	Beyaz partikül
Erime Noktası	150-155 °C
Kaynama Noktası	220 °C
Çözünürlük	Suda 120 mg/L (25 °C), sulu alkali çözeltide çözünür. Aseton, eter, etanol ve benzen gibi organik çözücülerde çözünür.
Kullanım Alanları	Epoksi reçine ve polikarbonat plastiklerin hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

BPA, polikarbonat plastik ve epoksi reçinelerinin sentezinde hammadde materyali olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Niu ve ark., 2013). Polikarbonat plastikler, gıda kapları, içecek ambalajları (süt ve su şişeleri) ve tıbbi cihazlar için epoksi reçineler ise metal ürünleri (örneğin gıda maddeleri, şişe kapakları, vb.) kaplamak için kullanılmaktadır (Yin ve ark., 2010); (Yoshida ve ark., 2003). Belirli koşullar altında

şişelerden, ambalajlardan, plastik fabrikalarından ve depolama alanları sızıntılarından çevreye salınan BPA halk sağlığı için potansiyel risk oluşturmaktadır (Li ve ark., 2016). Ayrıca, ambalaj materyallerinden gıdalara geçen BPA insanların bu maddeye maruz kalmasına sebep olmaktadır (Niu ve ark., 2013). Bu madde geçişi, gıda ile ambalaj materyalinin temas yüzeyinin alanı, temas süresi, ambalaj materyalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, sıcaklık, gıdanın yağlı, sulu, bazik ya da asidik olması gibi bazı faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir (Üçüncü, 2000). BPA maruziyeti kadınlar ve erkeklerde üreme yetmezliğine, obeziteye, diyabete, deri hassasiyetine, bağışıklık sistemi bozukluğuna, beyin ve kardiyovasküler sistemde bozukluğa, prostat ve meme kanserine neden olmaktadır (Soriano ve ark., 2016). Son yıllarda yapılan çalışmalara göre düşük dozlarda bile (nanomolar seviyede) BPA hücre fonksiyonunun bozulmasına yol açmaktadır (Pfeifer ve ark., 2015). Bu nedenle BPA'nın kullanımına dair sınırlandırma ve yasaklama getirilmesi konusu bilim dünyası ve sağlık otoriteleri tarafından ele alınmıştır. 2008 yılında ABD Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) yayınladığı raporunda fetüs, erişkin ve çocuklardaki güncel BPA maruziyetinin beyin, davranış ve üremedeki etkilerine dair endişelerini kamuoyuyla paylaşmıştır. 2010 yılında Kanada devleti BPA içeren biberonların satış ve ithalatını yasakladığını açıklamıştır. 2011 yılında Avrupa Komisyonu polikarbonat beslenme şişelerinin üretiminde BPA kullanımını sınırlandırmıştır. ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) Amerika Kimya Birliği'nin talebine cevaben BPA içeren biberonların kullanımını 2012 yılında, BPA içeren reçinelerin paketlemelerde kaplama malzemesi olarak kullanılmasını 2013 yılında yasaklamıştır. Ülkemizde de Avrupa Komisyonu'nun beslenme şişeleri üretimindeki BPA kullanımını sınırlandırma kararına paralel olarak Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından 2011 yılında BPA içerikli biberonlar ve diğer beslenme gereçleri toplatılmıştır (Ayazgök ve Küçükkilinç, 2017). Tolere edilebilir günlük alım miktarı (tolerable daily intake, TDI), kişinin vücut ağırlığı baz alınarak ifade edilen ve tüm yaşam boyunca herhangi bir risk olmadan her gün tüketebileceği maksimum miktar olarak tanımlanmaktadır. Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu'nun (European Food Safety Authority, EFSA) yaptığı çalışmalara göre, bir insan vücudunun risk oluşturmadan günlük tüketebileceği maksimum BPA TDI miktarı 4 μg/kg olarak belirlenmişlerdir (Shi ve ark., 2018).

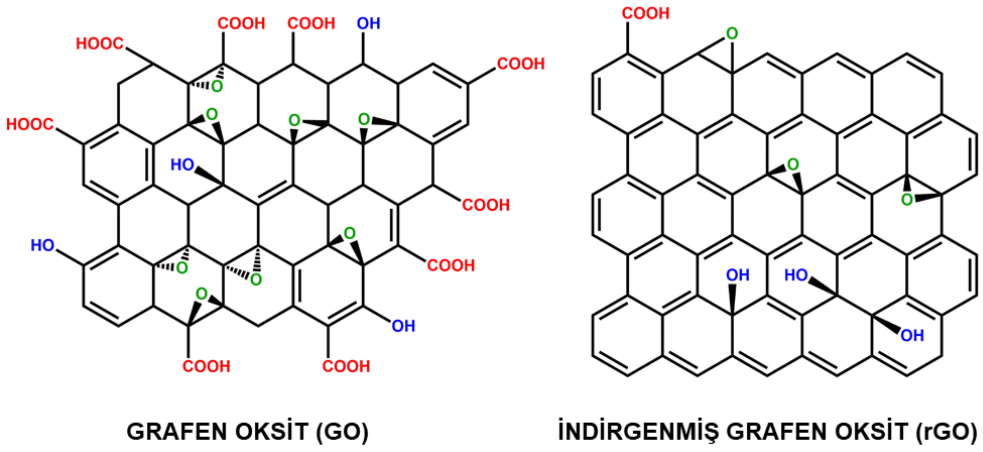
Yukarıdaki bölümde oldukça geniş bir şekilde BPA'nın yaygın kullanımından bahsedilmiş, insan ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri vurgulanmıştır. Bu nedenle birçok farklı numune üzerinde BPA varlığının tayini oldukça önemlidir. Literatür çalışmalarında, BPA'nın tayininde florometri (Chu ve Lo, 2010), sıvı kromotografisi-

kütle spektrokopisi (LC-MS) (Cao ve ark., 2019), gaz kromotografisi-kütle spektrokopisi (GC-MS) (Deceuninck ve ark., 2015), kemilüminesans enzim bağlantılı- immunosorbent tahlil (ELISA) (Ragavan ve ark., 2013), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Li ve ark., 2017) gibi yöntemlerin kullanıldığı belirlenmiştir. Bu analitik yöntemler, yüksek hassasiyet ve düşük tayin limiti açısından iyi performanslar sağlar, ancak toksik organik çözücü kullanılması, karmaşık ön işlem proseslerine sahip olması, maliyetli araçlar kullanılması gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Deiminiat ve ark., 2017); (Lin ve ark., 2017). Nanoteknoloji ve yeni malzemelerin gelişimi sonucunda, yeni analitik yöntemler olarak kimyasal sensörler ve biyosensörler bir araştırma noktası olmuştur (Sinha ve ark., 2018). Bu analitik yöntemler arasında elektrokimyasal sensörler, son on yılda kullanımı yüksek duyarlılık, yeterli seviyede seçicilik, düşük maliyet, hızlı yanıt, analizde zaman tasarrufu ve basit yapılı olma gibi avantajlarından dolayı, özellikle hassas, seçici ve kararlı bir modifiye elektrot kullanıldığında BPA tespiti için en umut verici yöntem olmaktadır (Zhu ve ark., 2015). BPA'nın tespiti için tasarlanan elektrokimyasal sensör genellikle BPA'nın elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonuna ait sinyallerin ölçümüne dayanmaktadır. Bir elektrokimyasal sensörün hedef analite karşı seçici bir akım sinyalinin geliştirilmesi çok önemlidir. Bu nedenle, yeni (nano)malzeme ve kompozit malzeme tabanlı elektrokimyasal sensörler giderek daha fazla ilgi çekmektedir (Maduraiveeran ve ark., 2018). Metal nanopartiküller, metal oksit, karbon nanotüpler ve grafen dahil olmak üzere bu yeni malzemeler elektrokimyasal sensörlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu malzemeler ile modifiye edilmiş elektrotlar, BPA'nın tayini için yüksek duyarlılık, düşük gözlenebilme sınırı, hızlı cevap ve iyi seçicilik göstermektedir (Wang ve ark., 2020).

Bu tez çalışmasında da basit, ucuz ve duyarlılığı yüksek bir elektrokimyasal sensör geliştirilerek BPA'nın tayini hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, BPA tayini için nikel ferrit nanopartikülleri ve indirgenmiş grafen oksit kullanılarak hazırlanan hibrit nanomalzeme ile modifiye edilmiş perde baskılı elektroda dayalı bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir.

Grafen, iyi iletkenliği, yüksek katalitik tepkisi ve biyouyumluluğu nedeniyle sensör hazırlanmasında elektrot modifikasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır (Bharath ve ark., 2015). Grafen oksit (GO) grafitten yola çıkılarak hazırlanan bir nanomalzeme olup, 1898 yılında geliştirilen bir metot ile grafitin $KMnO_4$, H_2SO_4, $NaNO_3$ ana kimyasal maddeleri ile muamelesi sonucunda sentezlenmiştir. Bu metot 2010 yılında Marcano ve arkadaşları tarafından ele alınarak geliştirilmiş ve yüksek verim, kolay

sıcaklık kontrolü ve toksik gaz içermemesi gibi avantajları ortaya konmuştur (Marcano ve ark., 2010). Bu nedenle günümüzde grafen oksit sentezinde bu metotdan sıklıkla faydalanılmaktadır. Geniş yüzey alanına sahip GO, epoksi, hidroksil ve karboksil gibi çeşitli aktif oksijen gruplarından oluşmaktadır (Zhao ve ark., 2011). İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ise genellikle GO'nun hidrazin gibi kimyasal maddeler kullanılarak kimyasal (Pei ve Cheng, 2012) ve elektrokimyasal (An ve ark., 2010) metotlar ile indirgenmesi sonucunda elde edilebilmektedir. rGO, tek katmanlı altı üyeli karbon atomu halkasından oluşan kararlı yapısı nedeniyle, geniş yüzey alanına, iyi elektriksel ve termal iletkenliğe, iyi mekanik, elektronik ve optik özelliklere sahiptir (Gugoasa ve ark., 2019). Ayrıca, karbon temelli materyallerin, genellikle MFe_2O_4 (M: Cu, Ni, Mg, Mn, Co, Zn) olarak formüle edilen manyetik spinel ferrit nanopartiküller ile birleştirilmesi onların optik, katalitik ve elektrokimyasal özelliklerini daha da geliştirmektedir (Ensafi ve ark., 2017); (Ensafi ve ark., 2013); (Uddin ve ark., 2015); (El-Wekil ve ark., 2018); (Nouri ve ark., 2019).



Şekil 1.2. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin kimyasal yapısı

Genel olarak ferritler, demir oksitlerden oluşan ferrimanyetik bileşiklerdir. Ayrıca, manyetik özellikler ve dielektrik özellikler sergilemeleri için bakır, nikel, çinko, magnezyum, manganez ve kobalt gibi bazı metaller ile kimyasal olarak etkileştirilebilir. Son yıllarda spinel ferritler neme karşı dayanıklılık, yüksek reaktivite, çevre dostu, yüksek spesifik alan ve ölçeklenebilirlik gibi özelliklerinden dolayı sensörlerde kullanılmaktadır (Kesavan ve ark., 2020). MFe_2O_4 (M: Cu, Ni, Mg, Mn, Co, Zn) genel formülüne sahip ferrit bileşiklerinden birisi olan nikel ferritin ($NiFe_2O_4$) birlikte çökeltme, mekanik alaşımlama, sol-jel, hidrotermal ve solvotermal gibi sentez yöntemleri

vardır. Bu sentez yöntemleri arasında, ucuz, toksik olmayan ve çevreye zarar vermeyen malzemelerin kullanımıyla $NiFe_2O_4$ nanopartiküllerini sentezlemek için basit ve uygun maliyetli yollar belirlemek önemlidir. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $NaAc \cdot 3H_2O$ ve etilen glikol kimyasal maddelerin kullanımı ile gerçekleştirilen solvotermal sentez yöntemi, basitliği, elde edilen ürünlerin düşük sıcaklıkta (T~180°C) yüksek kristalliği, kristal büyümesinin kontrol edilebilirliği gibi avantajlara sahiptir (Yáñez-Vilar ve ark., 2009). 19. yüzyılın sonundan beri farklı ferritlerin sentezi için kullanılan hidrotermal sentez yöntemi, çözücü olarak suyun kullanıldığı özel bir solvotermal sentez yöntemidir (Yáñez-Vilar ve ark., 2009); (Gainsford ve ark., 1975); (Kumazawa ve ark., 1992); (Davies ve ark., 1995). Ferritler süper paramanyetik ve ferromanyetik özelliklere sahip olduğundan dolayı, tıp alanında manyetik rezonans görüntüleme, ilaç dağıtımı, kanser tedavileri, elektrokimyasal sensörler, telekomünikasyon, yüksek frekanslı transformatörler ve katalizörler gibi çeşitli uygulamalara sahiptir (Kesavan ve ark., 2020).

2. SENSÖRLER

Sensörler bir numune içerisindeki analitin aktivitesini veya derişimini seçici ve hassas bir şekilde ölçmek için yararlanılan sistemlerdir. Temelde sensörler bir analit türüne seçici davranabilen tanıma birimi ve bu analit türünün ölçülebilen bir elektronik sinyale dönüşmesini sağlayan bir dönüştürücüden (transducer) oluşmaktadır. Elde edilen sinyal numune içerisindeki analit miktarı hakkında bilgi verir. Kimyasal sensör ise IUPAC tarafından yapılan tanıma göre analitin derişimi veya sistemin fiziksel bir özelliği ile ilgili kimyasal bilgiyi analitik olarak yararlı bir sinyale dönüştürüren araçtır ve bu sinyal termal, optik ve elektrokimyasal olmak üzere birçok yöntemle sağlanmaktadır (Landrigan ve Goldman, 2011); (Ahmed ve ark., 2013). Ancak, son zamanlarda basit, ucuz, yüksek duyarlılık ve seçicilik gibi avantajlarından dolayı elektrokimyasal sensörler daha çok tercih edilmektedir (Akın, 2017).

2.1. Elektrokimyasal Sensörler

Kimyasal sensörlerin içerisinde yer alan elektrokimyasal sensörler, elektrot çözücü sistemine elektriksel bir etki uygulanarak sistemin verdiği cevaba göre sistem hakkında bilgi alma esasına dayanmaktadır. Bu sensörler maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanılarak farklı yükseltgenme basamağında bulunan türlerin akım, potansiyel, yük gibi elektrokimyasal özelliklerini ölçmektedir ve kimyasal parametreler ile aralarındaki ilişkileri araştırarak kimya ile elektriğin etkileşimini incelemektedir (Çekirdek, 2005). Genel olarak ölçülen sinyalin türüne göre ayırt edilen elektrokimyasal sensörler potansiyometrik, amperometrik ve kondüktometrik olarak sınıflandırılabilir.

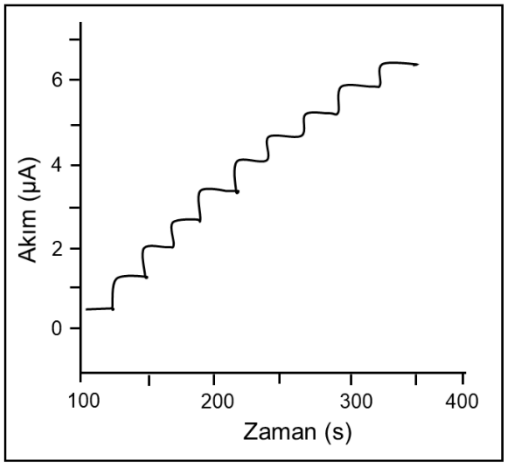
2.1.1. Potansiyometrik sensörler

Potansiyometrik sensörler genel anlamda bir çalışma ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkının ölçümünü temel almaktadır. Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, çalışma elektrodunun referans elektroda karşı gösterdiği, konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişim gösteren potansiyel ölçümüne dayanmaktadır (Khalid, 2013). Potansiyometrik sensör genellikle iyon aktivitesindeki değişikliğe yanıt veren iyon seçici elektrottur.

2.1.2. Amperometrik sensörler

Amperometrik sensörlerin temelinde sabit potansiyel altında elektrokimyasal hücreden geçen akım şiddetinin ölçülmesi esas alınmaktadır (Öztürk, 2015). Amperometrik sensörlerde üç elektrotlu sistem kullanılmaktadır ve bu üç elektrotlu sistem çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşmaktadır (Terzi, 2008). Amperometrik sensörlerde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına sabit bir potansiyelin uygulanması üzerine ortamdaki elektroaktif türlerin elektrokimyasal indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu oluşan akım ölçülmektedir (Büber, 2018). Amperometri işleminde, reaksiyonun meydana geldiği potansiyelde, analitin elektrokatalitik aktivitesine uygun çözeltisi içerisine belirli aralıklarla analit ilave edilerek akımda meydana gelen değişimin zamana karşı grafiği elde edilir ve bu grafiğe amperomogram (Şekil 2.1) denir (Öztürk, 2015). Amperometrik sensörlerde elektrokimyasal ölçümler için dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri, kare dalga voltametri, doğrusal taramalı voltametri gibi voltametrik tekniklerden faydalanılmaktadır. Voltametrik tekniklerde potansiyel değişimine karşı akım değişiminin grafiğe geçirilmesi ile oluşan eğriye voltamogram denilmektedir. Örneğin, dönüşümlü voltametri tekniği ile çalışıldığında elde edilen akım-potansiyel eğrisine dönüşümlü voltamogram, diferansiyel puls voltametri tekniği kullanıldığında ise elde edilen akım-potansiyel eğrisine ise diferansiyel puls voltamogramı denilmektedir (Akın, 2017). Bu çalışmada faydalanılan dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri ile ilgili detaylı bilgi ‘Materyal ve Yöntem’ bölümünde sunulmuştur.

Amperometrik sensörler akım duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği yüksek, uygulaması basit, pratik, ek kimyasal gerektirmeyen ve kısa sürede gerçekleştirilen sistemlerdir (Öztürk, 2015). Amperometrik sensörler en yaygın kullanılan elektrokimyasal sensör türüdür ve potansiyometrik sensörlerden daha hassastırlar. Amperometrik sensörler, düşük potansiyel aralığında tayin yapabilmeye olanak sağlamaktadır. Böylece oksijen ve olası girişim maddelerinin girişim etkisi azalmaktadır (İpek, 2015).



Şekil 2.1. Amperometri tekniğinde akım-zaman eğrisi (Amperomogram)

2.1.3. Kondüktometrik sensörler

Kodüktometrik sensörler ölçüm ortamında oluşan elektriksel iletkenlikteki değişimlerin tespit edilmesine dayanmaktadır (Kırlak, 2018). Kondüktometrik biyosensör tekniğinde ise elektrotlar arasında bir çözelti içerisinde oluşan bir iyon yükünün iletkenlik ölçümü yapılmaktadır (Nyangwebah, 2016). Birçok membran reseptörü ve üreaz gibi çeşitli enzim reaksiyonları, mikro elektrotlar yardımıyla kondüktometrik cihazlar kullanılarak izlenebilir. Bu nedenle ölçümdeki duyarlılık, numune çözeltisindeki iletkenlik ile orantılıdır (Al-Sadoon, 2019).

2.2. Sensörlerin Performans Kriterleri

Bir elektrokimyasal sensörün hazırlanmasından sonra, sistematik olarak bir sensörü karakterize etmek için birçok parametre vardır. Aşağıda ideal bir sensörün sahip olması gereken paremetreler açıklanmıştır.

2.2.1. Seçicilik

İdeal bir sensörün sahip olması gereken en önemli paremetre seçiciliktir. Seçicilik, ölçüm ortamında sensörlerin yalnızca ölçümü yapılmak istenen türe yanıt verebilmesi olarak ifade edilebilir. Bir sensör yalnızca ölçümü gerçekleştirilecek hedef analite cevap vermeli diğer kimyasal türlerden etkilenmemelidir (Telefoncu, 1999).

2.2.2. Duyarlılık

Duyarlılık, sensörün analit konsantrasyonundaki birim değişimine karşı verdiği tepkidir. Ayrıca, duyarlılık hedef analitin konsantrasyonuna karşı elde edilen sinyallerden oluşan kalibrasyon grafiğinin eğimi olarak da tanımlanır. Bir sensörün cevap kapasitesi doğrusal aralığa karşılık gelmektedir (Zhang ve ark., 2000).

2.2.3. Doğrusallık

En düşük derişimden en yüksek derişime doğru bir seri analitin çözeltisi hazırlanarak yöntemin doğrusal olduğu aralığın belirlenmesi işlemine doğrusallık denir. Bu aralık belirlendikten sonra çözeltinin farklı derişimlerine karşı elde edilen cevaplar grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi türetilir. Kalibrasyon grafiğinin regresyon analizi yapılarak standart eğrinin doğru denklemi ve korelasyon katsayısı elde edilir (Edis, 2016).

2.2.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD) ölçülebilir bir yanıta karşılık gelen en düşük analit konsantrasyonudur. Sensörler için belirlenmesi gereken en önemli parametrelerden biridir (Zhang ve ark., 2000). LOD tipik olarak şu şekilde tanımlanır;

$$C_{\mathrm{LOD}} = \frac{3 \times \mathrm{SD}}{m}$$

C_{LOD} : sensörün gözlenebilme sınırı
m : sensöre ait kalibrasyon grafiğinin eğimi
SD : belirli bir konsantrasyondaki analitin standart sapması

2.2.5. Tekrarlanabilirlik

Aynı koşullar altında arka arkaya yapılan ölçümlerde elde edilen analit sinyallerinin değişim aralığını ifade etmektedir. Sensörden elde edilen sonuçların yaklaşık olarak aynı olması beklenir (Öztürk, 2015).

2.2.6. Tekrarüretilebilirlik

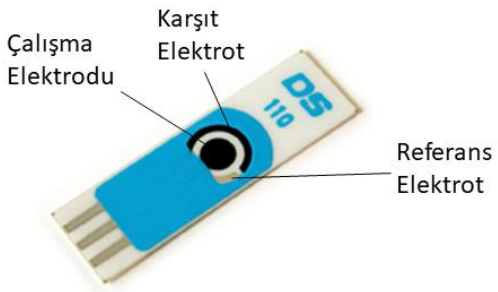
Birbirinden bağımsız biçimde hazırlanmış benzer sensörlerin hedef analite karşı elde edilen cevap sinyallerinin birbirlerine olan yakınlık ölçüsüdür. Bu çalışmayla elde edilen değerler aynı zamanda sensörün uygulanabilirliğinin de bir ölçüsüdür (Telefoncu, 1999).

2.2.7. Kararlılık

Kararlılık, belirlenen bir zaman aralığında bir sensörün belirli bir konsantrasyondaki hedef analite karşı elde edilen cevap sinyallerinin duyarlılığındaki değişikliği karakterize eder (İpek, 2015).

2.3. Perde Baskılı Elektrot

Perde baskılı elektrotlar (screen printed electrode, SPE), elektrot substratı (cam, plastik veya seramik) üzerine çeşitli mürekkepler ile ince filmler şeklinde uygulanarak hazırlanmaktadır. Baskı mürekkeplerinin bileşimi, metaller, enzimler, polimerler, kompleks yapıcı maddeler vb. gibi çok farklı maddelerin eklenmesiyle değiştirilebilir. Böylece çeşitli mürekkep bileşimleri kullanılarak her analiz için gereken seçicilik ve hassasiyet belirlenebilmektedir. Öte yandan, mürekkep bileşiminin değiştirilebileceği gibi elektrotların yüzeyine metal filmler, polimerler, enzimler vb. gibi çeşitli maddelerin biriktirilmesi yoluyla da elektrotların modifiye edilmesi mümkündür (Eggins, 2002; Hart ve ark., 2004). Şekil 2.1'de verilen perde baskılı elektrot üzerinde çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot gösterilmiştir (Banica, 2012).



Şekil 2.2. Perde Baskılı Elektrot (Dropsens, 2018).

Mikroelektronik uygulamalar için benimsenen serigrafi teknolojisi, tek kullanımlık elektrokimyasal sensörler için elektrotların üretiminde önemli ölçüde kullanılmaktadır (Tangkuaram ve ark., 2007). Perde baskılı bir elektrot basit, çok yönlü, taşınabilir, kolay çalıştırılabilir, güvenilir, küçük boyutlu ve seri üretime uygun olduğundan dolayı elektroanalitik kimya alanında yaygın olarak kullanılmaktadır (S.I.Wei, 2006). Ayrıca, camsı karbon elektrot (GCE) gibi geleneksel elektrotların aksine, tek kullanımlık olmalarından dolayı perde baskılı elektrotlar uzun zaman alıcı temizleme işlemi gerektirmez (Domínguez-Renedo ve ark., 2007). Perde baskılı elektrotlar, kalibrasyon gerektiren, kararsızlık ve yerinde analiz için uygun olmayan iki ve üç elektrotlu sistemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırarak daha hassas, seçici ve tekrarlanabilirliği yüksek sensörler geliştirilmesini sağlamaktadır (Chan ve ark., 2016).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Aşağıda çeşitli elektrokimyasal tekniklerin kullanıldığı önceki yıllarda yapılan çalışmalarda sensör hazırlama metodu, sensör modifikasyon malzemesi ve sensörün analitik performansı hakkında özet bilgi sunulmuştur.

2017 yılında yapılan bir çalışmada, yüzey aktif madde içermeyen AuPd nanopartiküller-yüklü grafen nanotabakalar (AuPdNPs/GNs) ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanılarak BPA'nın elektrokimyasal tayini için hassas bir sensör geliştirilmiştir. DPV sonuçlarına göre, hazırlanan sensör 0,05-10 μM BPA konsantrasyon aralığında lineer cevaplar vermiş ve gözlenebilme sınırı 8 nM olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, hazırlanan elektrokimyasal sensör gıda ambalajındaki BPA'nın belirlenmesi için başarıyla uygulanmıştır. Bu çalışma, AuPdNPs/GNs temelli elektrokimyasal sensörün BPA'nın hızlı analizi için umut verici ve güvenilir bir araç olabileceğini göstermiştir (Su ve ark., 2017).

Benzer bir çalışmada ise grafen iyonik sıvı ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot (G-IL/GCE) üzerine altın nanopartiküllerinin (AuNPler) tutturulması için doğrudan bir yöntem geliştirilmiştir. G-IL/GCE üzerinde bu şekilde hazırlanan AuNP'lerin morfolojisi ve yapısı, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar çiçek benzeri ilginç şekillere sahip AuNP'lerin G-IL filmi üzerinde iyi dağıldığını göstermiştir. Boş veya çeşitli AuNP/G-IL karışımları ile modifiye edilmiş GCE'ler ile karşılaştırıldığında, önerilen sensör daha yüksek bir pik akımı ve bisfenol A'nın yükseltgenmesine karşı daha düşük bir pik potansiyeli sergilemektedir. Optimizasyon çalışmasından sonra sensörün voltametrik cevapları incelendiğinde BPA için lineer çalışma aralıkları 0,01-1 μM ve 1-60 μM olarak, gözlenebilme sınırı ise 4,8 nM olarak tespit edilmiştir. Sensörün gerçek numunelere uygulanabilirliği göstermek için, AuNP/G-IL/GCE tek kullanımlık kağıt bardaklar, plastik şişeler ve makarna kaplarındaki BPA konsantrasyonunu belirlemek için kullanılmıştır (He ve ark., 2019).

Bisfenol A'nın kantitatif tayini için hızlı, etkili ve basit bir yöntem, çevresel izleme ve sağlık perspektifleri açısından önemlidir. Moleküler baskılama yöntemiyle BPA tayinine yönelik yapılan bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp ile camsı karbon elektrot yüzeyi modifiye edilmiştir. Biriktirme sürelerinin ve pH çalışmalarının etkileri incelenerek optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Moleküler baskılı modifiye elektrodun elektrokimyasal davranışları CV ve DPV teknikleri ile incelenmiştir. DPV

analizi sırasında tespit edilen gözlenebilme sınırı (0,02 nM) ve elde edilen doğrusal aralık (0,10 nM - 400 μM), sensörün gerçek numune analizlerinde uygulanabilirliği sonucuna varılabileceğini göstermiştir (Anirudhan ve ark., 2018).

2019 yılında BPA tayini için geliştirilen bir elektrokimyasal sensörde çalışma elektrodu olarak kalem elektrot seçilmiştir. Sensörün hazırlanmasının ilk basamağında kalem elektrot yüzeyi hidrotermal metot kullanılarak nikel sülfit ile modifiye edilmiştir. Daha sonra sensör yüzeyinin daha reaktif olmasını sağlamak amacıyla indirgenmiş grafen oksidin elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak biriktirilmesi sağlanmıştır. Hazırlanan sensörün 0,01-100 ppb BPA konsantrasyonlarında lineer cevaplar verdiği belirlenmiştir. Ayrıca, hazırlanan bu modifiye elektrodun girişim yapan bileşikler varlığında da önemli oranda etkilenmeden kullanılabileceği tespit edilmiştir (Vu ve ark., 2019).

BPA'nın tayini için yapılan bir başka çalışmada yığılmış grafen nanofiberlere (SGNF) ve altın nanopartiküllere (AuNP'ler) dayanan yeni ve kullanışlı bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, hazırlanan modifiye elektrodun yüksek duyarlılığı, geniş doğrusal aralığı (0,08-250 μM) ve düşük gözlenebilme sınırı $3{,}5\times10^{-8}$ göz önünde bulundurulduğunda, gerçek numunelerde BPA tespiti için hazırlanan sensörün umut verici olduğunu göstermiştir (Niu ve ark., 2013).

BPA'nın hedef analit olarak kullanıldığı başka bir çalışmada ise perde baskılı karbon elektrot modifiye edilerek elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. BPA tayini için karbon çalışma elektrodu ilk olarak altın nanopartiküller ile sonra dentritik platin nanopartikülleri ile kaplanmış, son olarak hassasiyeti artırmak amacıyla elektrot yüzeyi polietilenimin-fosfatidilkolin (PEI-PC) ile modifiye edilmiştir. DPV tekniği ile BPA'nın yükseltgenme reaksiyonuna ait pik akımları kaydedilerek sensörün lineer çalışma aralığı (0,01-1,0 μM ve 1,0-300 μM) ve gözlenebilme sınırı (6,63 nM) tespit edilmiştir. Ayrıca, pratik uygulama çalışması için hazırlanan sensör musluk suyunda BPA'nın tespiti için kullanılmıştır (Shim ve ark., 2018).

2014 yılında yapılan bir başka çalışmada ise camsı karbon elektrot yüzeyi cok duvarlı karbon nanotüp ve altın nanopartikülleri (AuNPs/MWCNT/GCE) ile modifiye edilmiştir. Daha sonra modifiye edilmiş bu elektrot üzerinde fosfat tampon çözeltisinde BPA'nın elektrokimyasal cevabı DPV tekniği ile araştırılmıştır. Elektrolit pH'ı ve yüzey aktif madde gibi BPA'nın elektrokimyasal cevaplarına etki eden deneysel faktörler optimize edilmiştir. Optimum koşullar altında BPA sensörünün lineer çalışma aralığı $8{,}0\times10^{-8}$ - $1{,}0\times10^{-5}$ M, gözlenebilme sınırı ise 3×10^{-9} M olarak tespit edilmiştir (Wang ve ark., 2014).

Bisfenol A, toksisitesi ve çevrede birçok yerde bulunması sebebiyle endokrin bozucu maddelerden bir tanesidir ve çok sayıda bileşiğin üretim proseslerinde hammadde olarak büyük ölçüde kullanılır. Ayrıca, plastik şişeler güneş ışığı altında yanlış bir şekilde taşındığında içme suyuna bisfenol A geçebilmektedir. İnsan ve çevre sağlığı için içme suyunda bisfenol A'nın hızlı ve yerinde tespiti önemli bir konudur. Bu sensör çalışmasında ise BPA tayini için enzimatik olmayan yeni ve düşük maliyetli bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. BPA'nın hassas tayini için kağıt temelli çalışma elektrodu (μPAD) uygun maliyetli bir nanomalzeme olan karbon siyahı ile modifiye edilmiştir (CB/μPAD). Elektrokimyasal çalışmalar kare dalga voltametri (SWV) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sensörün BPA tayini için lineer çalışma aralıkları 0,1-0,9 μM ve 1-50 μM, gözlenebilme sınırı 0,03 μM olarak tespit edilmiştir. Nehir ve içme suyu örneklerinde bulunan tatmin edici geri kazanım değerleri, hazırlanan sensörün su örneklerindeki BPA analizi için uygunluğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, uygun maliyetli malzemeler olarak kağıt ve karbon siyahının sinerjik kombinasyonu sayesinde böyle kağıt temelli bir sensörün çekiciliğini ortaya çıkarmıştır (Jemmeli ve ark., 2020).

İki boyutlu geçiş metali olan dikalkojenit, benzersiz elektronik özelliklerinden dolayı elektrokimyasal uygulamalar için ilgi çekici olmaktadır. BPA tayini için çalışma elektrodu olarak seçilen GCE'nin yüzeyi ilk olarak hidrotermal yöntemle hazırlanan molibden disülfür (MoS_2) ile modifiye edilmiştir. Daha sonra kitosan-altın nanopartikülleri elektrot yüzeyine uygulanarak AuNPs/MoS_2/GCE şeklinde tanımlanan bir sensör hazırlanmıştır. Hazırlanan sensörün lineer çalışma aralığı 0,05-100 μM ve gözlenebilme sınırı $5{,}0\times10^{-9}$ M olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada geliştirilmiş sensör yüksek hassasiyet ve uzun süreli kararlılık göstermiştir ve farklı numunelerde BPA tayini için başarıyla uygulanmıştır. Bu çalışma MoS_2'ün elektrokimyasal tayin ve katalitik uygulamalarda umut verici olduğunu göstermiştir (Huang ve ark., 2014).

Bu çalışmada, BPA tayini için moleküler baskılı polimerler (MIP) ile birleştirilmiş lazerle çizilen grafen (LSG) teknolojisine dayanan bir sensör hazırlanmıştır. Boş LSG, LSG-MIP, LSG-NIP sensörleri, Raman spektroskopisi, SEM, XRD, AFM kullanılarak karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler CV ve DPV teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. MIP/PPy@LSG sensörünün lineer çalışma aralığı 0,05 μM-20 μM, gözlenebilme sınırı ise 8 nM olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan sensör BPA'ya karşı yüksek seçicilik ve oldukça iyi tekrarkullanılabilirlik sergilemiştir. Geliştirilen sensör,

musluk, maden suyu ve plastik numunelerde BPA tayini için başarıyla uygulanmıştır (Beduk ve ark., 2020).

Bisfenol A'nın kantitatif analizi için metalik bakır-bakır oksitler ve çinko oksitle dekore edilmiş grafen oksit modifiye camsı karbon elektrot (Cu-Zn/GO/GCE) temel alınarak oldukça hassas ve seçici bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Kompozit elektrot, taramalı elektron mikroskobu, X-Ray fotoelektron spektroskopisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. BPA'nın elektrokimyasal davranışı Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi (pH 7,1) içerisinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelenmiştir. Optimum koşullar altında hazırlanan sensör 3,0 $nmolL^{-1}$-0,1 $mmolL^{-1}$ ve 0,35 $mmolL^{-1}$-20,0 $mmolL^{-1}$ BPA konsantrasyon aralıklarında lineer cevaplar göstermiş ve 0,88 $nmolL^{-1}$ gibi düşük bir gözenebilme sınırı belirlenmiştir. Ayrıca, hazırlanan sensör bebek biberonu, emzik, su şişesi ve gıda saklama kapları gibi çeşitli örneklerde BPA miktarını tayin etmek için kullanılmıştır (Ulubay Karabiberoğlu, 2019).

Bu çalışmada, ilk kez gümüş oksit (Ag_2O) nanoküpler ile modifiye edilen platin elektrot kullanılarak BPA'nın elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Akıllı bir elektroaktif sensör platformu olarak kullanılan 60 ile 100 nm arasında değişen boyutlardaki Ag_2O nanoküpler saf, uygun maliyetli ve kolay bir kimyasal yol kullanılarak sentezlenmiştir. CV sonuçlarına göre sensörün 80 $nmoldm^{-3}$-4,8 $\mu moldm^{-3}$ aralığında lineer cevap gösterdiği ortaya çıkarmıştır. Gözlenebilme sınırı ise 20 $nmoldm^{-3}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, bu sensör BPA tayini için iyi seçicilik, tekrarlanabilirlik ve yeniden kullanılabilirlik göstermiştir. Geliştirilen sensörün pratik uygulaması da gerçek su örnekleri kullanılarak test edilmiştir. Bu araştırmanın sonuçları, Ag_2O nanoküp temelli sensörün hem gerçek hem de laboratuvar örneklerinde etkili ve verimli elektrokimyasal BPA tayini için yararlı olabileceğini göstermiştir (Chakraborty ve ark., 2020).

2020 yılında yapılan bir başka çalışmada ise BPA'nın hassas ve seçici tayini hidrotermal metot ile sentezlenen $NiFe_2O_4$ nanopartikülleri ile modifiye edilmiş bir perde baskılı karbon elektrot (SPCE) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin kristal yapısı, yüzey morfolojisi ve elektriksel iletkenliği, X-ışını toz kırınımı, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi, taramalı elektron mikroskobu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. BPA tayini için DPV sonuçlarına göre 6 nM'lık gözlenebilme sınırı ve 0,02-12,5 μM'lık doğrusal aralık elde edilmiştir. Hazırlanan sensör ile Mg^{2+}, K^{+}, $Cd^{2+,}$ glikoz, dopamin (DA), resorsinol (RS), askorbik

asit (AA) gibi maddelere karşı sensörün girişim etkisi incelenmiştir (Kesavan ve ark., 2020).

BPA'nın elektrokimyasal tayini için sensör moleküler baskılı polimer (MIP) yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla metilmetakrilat ve etilheksil akrilattan yeni bir kopolimer (MMA-2-EHA) sentezlenmiştir ve bu kopolimer algılama membran matrisi olarak kullanılmıştır. Hazırlanan sensör 32 nM'lık bir gözlenebilme sınırıyla iyi bir seçicilik göstermiştir. Ayrıca, hazırlanan MMA-2-EHA bazlı MIP membranı, basit polivinilklorür (PVC) bazlı MIP algılama membranına kıyasla daha düşük sitotoksisite ve daha iyi MIP dispersiyon yöntemine sahiptir (Liu ve ark., 2020).

BPA'nın su içerinde tayini için çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTs) ile melamin (MAM) kompleksinin camsı karbon elektrot yüzeyine uygulanmasıyla yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre, hazırlanan elektrokimyasal sensör 10,0 nM-40,8 µM BPA konsantrasyon aralığında lineer cevaplar vermiş ve 5 nM'lık gözlenebilme sınırı elde edilmiştir. Sensörün analitik performansı, MWCNT'lerin mükemmel elektrokatalitik özelliği ve protonlanmış melaminin elektrostatik çekiciliğinin birleşimine bağlıdır. Bu yeni sensör plastik numunelerden kaynaklanan serbest haldeki BPA'yı belirlemek için başarıyla uygulanmıştır ve çok yüksek bir geri kazanım yüzdesi elde edilmiştir (Li ve ark., 2012).

Bu çalışmada flutamidin elektrokimyasal tayini için elektrot rGO-$NiFe_2O_4$ nanomalzemesi ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan sensörün elektrokimyasal performansı CV, DPV, EIS gibi yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Optimize edilmiş koşullarda, elektrokimyasal sensör 0,24-40,0 µmol/L doğrusal bir aralık 0,05 µmol/L flutamid gözlenebilme sınırı, 1,016 µA/µmolL duyarlılık ve sırasıyla %1,7 ve %4,1 tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, bu tip manyetik nanokompozitlerin, gerçek plazma ve idrar örneklerinde flutamidin seçici tayini için uygun olduğunu göstermiştir (Ensafi ve ark., 2020).

2020 yılında yapılan bir çalışmada karbon pasta elektrot (CPE) hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen $NiFe_2O_4$ nanopartikülleri ile modifiye edilerek rizatriptan benzoat (RZB) ve asetominofenin (AC) eş zamanlı tayini için bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Boş CPE'nin ve modifiye edilmiş CPE'nin yapısı ve morfolojisi, alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenirken, $NiFe_2O_4$'in yapısal karakterizasyonu X-ışını kırınımı yoluyla gerçekleştirilmiştir. 0,2-1,2 V potansiyel aralığında, sırasıyla 0,5 V ve 0,88 V potansiyellerde AC ve RZB tayin edilmiştir. Her iki kalibrasyon grafiği de 1-90 µM

konsantrasyon aralığında doğrusaldır. AC ve RZB'nin gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,49 μM ve 0,44 μM'dır (Nouri ve ark., 2020).

Bu çalışmada nikel ferrit-polianilin ($NiFe_2O_4$-PANI) nanokompoziti kullanılarak kalorimetrik ve elektrokimyasal tayin yöntemlerine dayanan enzimatik olmayan bir askorbik asit sensörü geliştirilmiştir. Askorbik asitin $NiFe_2O_4$-PANI kullanılarak elektrokimyasal olarak tayini dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre gözlenebilme sınırı 423 nM olarak tespit edilmiştir (Navadeepthy ve ark., 2020).

Nitritin elektrokimyasal tayini için nikel ferrit nanopartikülleri ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot kullanılarak yeni bir sensör geliştirilmiştir. Spinel $NiFe_2O_4$ nanopartiküllerinin yapısal ve morfolojik özellikleri, X-ışını kırınımı, Fourier transfer kızılötesi spektroskopisi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. $NiFe_2O_4$-CPE'nin tarama hızı, katalizör-karbon oranı ve analit konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Amperometri tekniğine göre hazırlanan sensörün 0,1-1000 μM konsantrasyon aralıklığında lineer cevaplar verdiği belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı ise 0,1236 μM olarak tespit edilmiştir (Nithyayini ve ark., 2019).

İndirgenmiş grafen oksit-hemin-gümüş (rGO-H-Ag) nanokompoziti ile camsı karbon elektrodun yüzey modifikasyonu yoluyla L-tirozin (L-Try) tayini yapılmıştır. Nanokompozitler hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve transmisyon elektron mikroskobu ve Raman spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre rGO-H-Ag nanokompoziti ile modifiye edilmiş elektrot L-Tyr için oldukça büyük bir yükseltgenme sinyali göstermiştir. Voltametri sonuçlarına göre sensörün 0,1-100 μM ve 100-1000 μM aralıklarında iki ayrı lineer aralığı ve 30 nM olarak bir gözlenebilme sınırı elde edilmiştir. Ayrıca, sensör iyi bir seçicilik, tekrarlanabilirlik ve kararlılık sergilemiştir (Zou ve ark., 2020).

Fosfomolibdik asit hidrat (POM) ve gümüş-demir (III) oksit (Ag-Fe_2O_3) nanopartiküller ile dekore edilmiş ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) üzerine uygulanmış enzimatik olmayan bir H_2O_2 sensörü geliştirilmiştir. Sensör bileşenleri ve etkileşimleri morfolojik, spektroskopik ve elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Ag-Fe_2O_3/POM/rGO nanokompozit sensörü, doymuş bir kalomel elektrota karşı -0,55 V'de boş bir camsı karbon elektroda (GCE) kıyasla hidrojen peroksit için gelişmiş bir elektroaktif yüzey alanı, elektriksel iletkenlik ve hassasiyet göstermiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları

incelendiğinde elektrokimyasal sensörün lineer aralığı 0,3-3,3 mM, gözlenebilme sınırı 0,2 µM olarak belirlenmiştir (Ross ve Civilized Nqakala, 2020).

2020 yılında yapılan bir çalışmada BPA'nın nicel olarak belirlenmesi için basit, verimli ve ucuz bir analitik yöntem geliştirilmiştir. İdrar numunesinde BPA'nın tayini gaz kromotografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda insan idrar örneğinde BPA'nın gözlenebilme ve ölçüm sınırları sırasıyla 0,3 ve 1 ng/mL'dir. Bu analit için kalibrasyon eğrisinin 1-50 ng/mL aralığında <0,99 kolerasyon katsayısı ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Yöntem, rastgele seçilen 20 kişiden alınan insan idrar örneklerinde hedef molekülün tayininde tatmin edici sonuçlar göstermiştir (Polovkov ve ark., 2020).

Bu çalışmada plastik şişelenmiş içecek örneklerinde BPA'nın tayini için yüksek performanslı sıvı kromotografisi (HPLC) yöntemiyle birleştirilmiş manyetik katı faz ekstraksiyonundan (MSPE) oluşan metoda göre daha iyi bir yaklaşım sergileyen yeni bir elektrokimyasal sensör öne sürülmüştür. Bu sensörün hazırlanmasında çok duvarlı karbon nanotüpler, demir oksit ve mangan dioksit ile modifiye edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu, enerji dağıtıcı X-ışını, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi ve BET yüzey alanı ölçümü malzemeyi karakterize etmek için kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve ölçüm sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,092 ng/mL ve 0,167 ng/mL olarak tespit edilmiştir. Sentezlenen MWCNTs-Fe_3O_4-MnO_2'nin plastik şişelerdeki içecek örneklerinde BPA'nın tayini için etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Guo ve ark., 2020).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan cihazlar

Dönüşümlü voltametrisi (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile yapılan tüm elektrokimyasal deneyler oda sıcaklığında CHI marka (660C model) bir elektrokimyasal analiz cihazında C110 model perde baskılı elektrot (screen-printed electrode, SPE) (C110, Metrohm DropSens, İspanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu elektrotta çalışma elektrodu karbon (çap: 4 mm), karşıt elektrot karbon, referans elektrot ise gümüşten oluşmaktadır.

Elektrot modifikasyonunda kullanılan $NiFe_2O_4$-rGO dispersiyonunun hazırlama işlemlerinde Branson marka (1510-MTH model) ultrasonikasyon cihazı kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su Millipore marka (UV3 model) ultra saf su cihazı ile elde edilmiştir. Çözelti hazırlama işlemleri için IKA (RCT classic) manyetik karıştırıcı, madde tartım işlemi için Precisa marka (XB 220A model) hassas terazi kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan tampon çözeltilerin pH değerleri WTW marka (pH/ion/cond 750 model) pH metre kullanılarak ayarlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanması ve elektrokimyasal çalışmalarda analit ilaveleri için Eppendorf marka mikropipet kullanılmıştır.

Fourier-transform kızılötesi spektroskopi (FT-IR) ve Raman spektrumları, sırasıyla bir Bruker Vertex ATR-FTIR spektrofotometre ve Renishaw inVia model spektrometre ile kaydedilmiştir. X-ışını kırınım (XRD) desenleri, 10° ile 90° 2θ aralığında filtrelenmiş Cu-Ka radyasyonu ile bir Bruker D8 Advance difraktometresi (Bruker AXS Inc, ABD) aracılığıyla elde edilmiştir. Kompozitlerin temel bileşimi, monokromatik Al Ka uyarım kaynağı ile X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Specs-Flex) ile analiz edilmiştir. Kompozitlerin morfolojisi ve yapısı bir JEOL JEM-2100 (200 kV, UHR) transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir.

4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Tablo 4.1'de deneysel aşamalarda kullanılan kimyasal maddeler listelenmektedir. Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve $NiFe_2O_4$-rGO sentezlerinde grafit, H_2SO_4, H_3PO_4, $KMnO_4$, H_2O_2, HCl, eter, üre, polivinilprolidon, etilen glikol, hidrazin, amonyak, etil alkol, $FeCl_3.6H_2O$ ve $NiCl_2.6H_2O$ kimyasal maddelerinden faydalanılmıştır. BPA çözeltisinin hazırlanmasında tampon çözelti (PBS) NaH_2PO_4 kullanılmıştır. Fenol, katekol, hidrokinon, $MgCl_2$, NaCl, $CaCl_2$ ve $Zn(NO_3)_2$ maddeleri girişim etkisi çalışmasında kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler

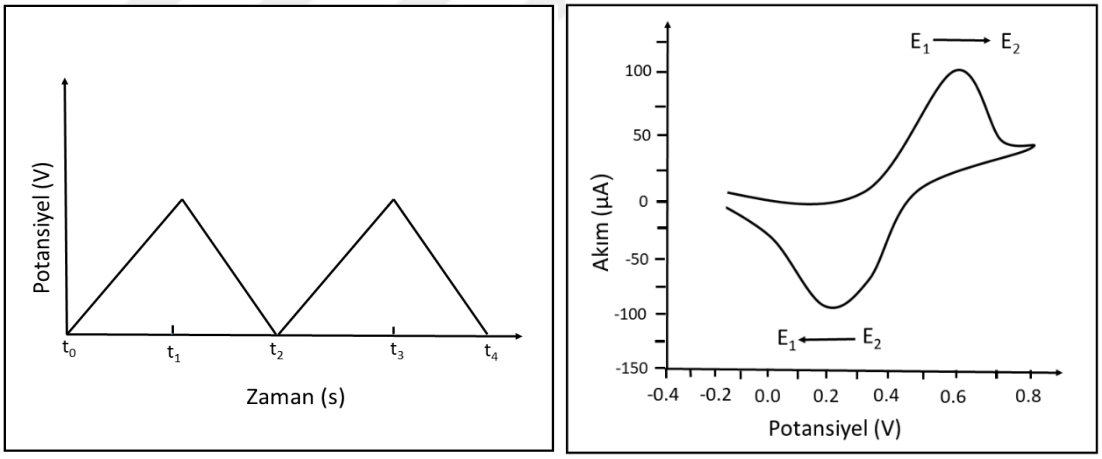
Kimyasal madde adı	**Marka ve diğer özellikler**
Fenol (Ph)	Sigma-Aldrich
Bisfenol A (BPA)	Sigma-Aldrich
1,2-dihidroksibenzen (Katekol, CC)	Sigma-Aldrich
1,4-dihidroksibenzen (Hidrokinon, HQ)	Sigma-Aldrich
Nafyon™ çözeltisi	Sigma-Aldrich, (ağırlıkça % 5, su)
$FeCl_3.6H_2O$	Merck, (>% 99)
$NiCl_2.6H_2O$	Merck, (>% 99)
$CH_3COONa.3H_2O$ (NaAc)	Merck, (>% 99)
C_2H_5OH (EA)	Merck, (>% 99.2)
$C_2H_6O_2$ (EG)	Merck, (% 99)
Polivinilpirolidon (PVP)	Merck, (% 99)
Üre ($(NH_2)_2CO$)	Merck, (% 99.8)
Hidrazin	Merck
H_3PO_4	Merck
Amonyak (NH_3)	Merck
Grafit	Merck
H_2SO_4	Merck
$KMnO_4$	Kimetsan
H_2O_2	Fluka
HCl	Merck
NaH_2PO_4	Merck
NaOH	Merck
$MgCl_2$	Merck
$CaCl_2$	Riedel
$Zn(NO_3)_2$	Merck

4.2. Yöntem

4.2.1. Kullanılan yöntemler

4.2.1.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinin temeli, elektroaktif bir maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelektroda zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulanarak akım ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bu uygulamada potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra tekrar doğrusal olarak azalacak şekilde ters tarama yapılmaktadır (Kırlak, 2018). Dönüşümlü voltametride elde edilen akım-potansiyel eğrisine dönüşümlü voltamogram denilmektedir (Şekil 4.1). Maddelerin elektroetkinliklerinin ve elektrot yüzeyinin incelenmesi, ince yapıların aydınlatılması, modifiye elektrot yüzeyi hazırlanması, polimer ve metalik film oluşumu, nano ve mikro ölçekte elektrot yüzeyi hazırlanması ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında dönüşümlü voltametri tekniği önemli bir yere sahiptir (Tepeli, 2015).

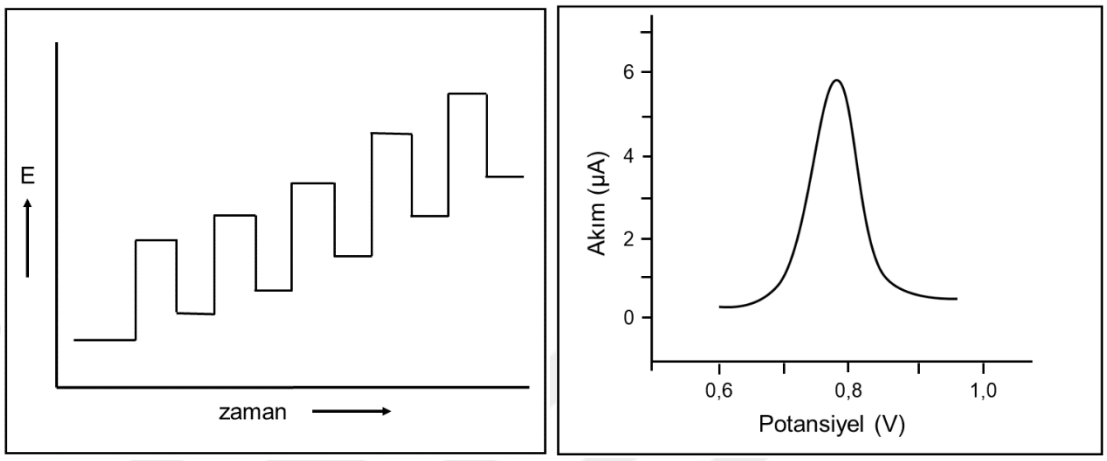


Şekil 4.1. Dönüşümlü voltametride potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

4.2.1.2. Diferansiyel puls voltametri

Diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği 1952 yılında Barker ve Jenkin isimli iki araştırmacı tarafından, voltametrik çalışmalarda gözlenebilme sınırını düşürmek amacıyla önerilmiştir. Diferansiyel puls voltametrisinde, doğrusal potansiyel artışına ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar (dE/dt) belirli bir süre çalışma elektrotuna uygulanır ve iki kere akım ölçümü yapılır. İlk akım ölçümü puls uygulamasından hemen önce, ikinci

akım ölçümü pulsun bitmesine yakın bir bölgeden alınır. Ölçülen iki akım arasındaki fark ΔI puls olarak ifade edilir. Uygulanan potansiyele karşı akım farkının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı oluşturulur (Akın, 2017). Diferansiyel puls uyarma sinyali ve tipik bir diferansiyel puls voltamogramı Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Diferansiyel puls voltametride potansiyel-zaman ve potansiyel-akım eğrileri

4.2.1.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal işlemlerin karakterizasyonu ve tanımlanması için kullanılan elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) temelde elektrokimyasal bir tekniktir ancak frekans değişimleri uygulanarak yapıldığı için spektroskopi ismini almaktadır (Kırlak, 2018). Bu yöntemde sabit bir gerilim uygulanmaktadır ve elektrot-çözelti ara yüzeyinde oluşmuş olan çifte tabakanın alternatif akım impedansı ölçülmektedir. Bu alternatif akım elektrot yüzeyine düşük frekans ve düşük genlik değerinde belirli aralıklarda uygulanarak elde edilen grafik ara yüzey hakkında bilgi vermektedir ve elde edilen grafiğe Nyquist diyagramı denmektedir (Yücebaş, 2018); (Piletsky ve Turner, 2002). Elektrokimyasal impedans spektroskopisi modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelenmesinde, sensör çalışmalarında, asitlik sabiti tayinlerinde, korozyon çalışmalarında, bataryalarda, metal kaplama çalışmalarında, yarı iletken elektrotların ve polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Özcan, 2014).

4.3. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE Sensörünün Hazırlanması

4.3.1. Grafen oksit sentezi

Deneyde kullanılan indirgenmiş grafen oksit elde edebilmek amacıyla ilk olarak grafen oksit (GO) sentezlenmiştir. Grafen oksit Marcano ve arkadaşları tarafından rapor edilen metoda göre grafitten yola çıkarak hazırlanmıştır (Marcano ve ark., 2010). Bu metoda göre; 3 g grafit 360 mL derişik H_2SO_4 ve 40 mL derişik H_3PO_4 ile buz banyosunda karıştırılmış olup, sonra 18 g $KMnO_4$ ilave edilerek 2 saat boyunca 50^oC'de karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, karışıma 3 mL %30'luk H_2O_2 ilave edilmiş, elde edilen grafen oksit 200 mL saf su, 200 mL etil alkol ve 200 mL %30'luk HCl ile iki defa yıkandıktan sonra kalan grafen oksit 200 mL eter ile muamele edilerek süzülmüştür. Elde edilen grafen oksit 50 ^oC'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuştur.

4.3.2. İndirgenmiş grafen oksit sentezi

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), yapılan literatür araştırmaları sonucunda aşağıda özetlenen metoda göre hazırlanmıştır (Zor ve ark., 2015);(Benvidi ve ark., 2017). Bu metoda göre; 0,1 g grafen oksit 50 mL saf su içerisinde yaklaşık 1 saat ultrasonik banyoda muamele edilmiştir. Sonra karışım üzerine 3 mL derişik amonyak ve 200 µL hidrazin ilave edilmiş olup, yeni karışım geri soğutucu altında 60^oC'de 5 saat karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra karışım santrifüj yapılmış olup, yıkama yapıldıktan sonra 80 ^oC'de bir gece boyunca etüvde kurutularak rGO hazırlanmıştır.

4.3.3. $NiFe_2O_4$ sentezi

Nikel ferrit ($NiFe_2O_4$), solvotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir (Jiao ve ark., 2016). Bu yönteme göre, 5,41 g $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ ve 2,38 g $NiCl_2{\cdot}6H_2O$, 20 mL etilenglikol (EG) içinde çözülmüştür (Atacan ve ark., 2019). Daha sonra, 2,5 g üre ve 0,2 g polivinilprolidan (PVP) 20 mL EG içinde çözüldükten sonra, birinci çözelti oda sıcaklığında 30 dakika boyunca 200 rpm'de karıştırılarak ilave edilmiştir. Sonrasında karışım 100 mL'lik teflon kaba konulmuş ve 20 saat 180 °C'de paslanmaz çelik kaplarda otoklavlanmıştır. Bu sürenin sonunda otoklav soğumaya bırakılmış, elde

edilen $NiFe_2O_4$ manyetik nanopartiküller üç kez deiyonize su ile yıkanmış ve daha sonra bir mıknatıs yardımıyla ayrılmış ve bir kez etil alkol ile yıkama işlemi tekrarlanarak ve bir gece boyunca 70°C'de kurutulmuştur.

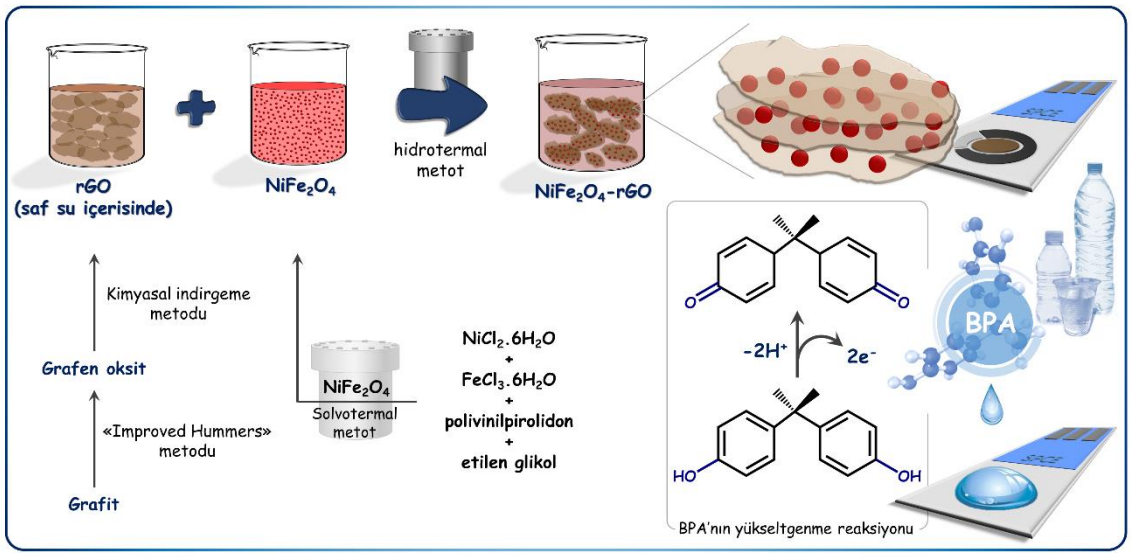
4.3.4. $NiFe_2O_4$-rGO hibrit malzemenin hazırlanması

rGO ile hazırlanan hibrit malzemelere ilişkin yapılan literatür araştırmaları (Benvidi ve ark., 2017), (Chen ve ark., 2016) sonucunda bu çalışmada kullanılan $NiFe_2O_4$-rGO hibrit malzemesi aşağıda özetlendiği şekilde hazırlanmıştır. rGO (0,01 g/1 mL) etil alkol içerisinde yaklaşık 1 saat boyunca ultrasonik banyoda muamele edildikten sonra üzerine etil alkol içerisindeki $NiFe_2O_4$ dispersiyonu (0,01 g/1 mL) ilave edilmiştir. Daha sonra karışım otoklava aktarılmış olup bir gece boyunca 180ºC'de bekletilmiştir. Elde edilen hibrit nanomalzeme santrifüj ve yıkama işlemlerinden sonra bir gece boyunca 80 ºC'de etüvde kurutulmuştur.

4.3.5. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün hazırlanması

$NiFe_2O_4$-rGO hibrit nanomalzemesi ile çalışma elektrodunun modifikasyonu perde baskılı elektrot yüzeyine (SPE) damlama-kurutma yöntemi uygulanarak hazırlanmıştır. 0,1 mg $NiFe_2O_4$-rGO, %0,25 nafyon içeren 1 mL etanol içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonikatörde bekletilmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE olarak adlandırılan sensörü hazırlamak için elde edilen dispersiyonun 3 µL'si perde baskılı elektrot yüzeyine (SPE) damlatılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 4.3).

Nafyon (sülfonatlı tetrafloroetilen temelli bir floropolimer-kopolimer), iyi kimyasal kararlılık, iyi biyouyumluluk, kimyasal inertlik, mekanik dayanıklılık ve yüksek geçirgenlik gibi özelliklere sahip olduğundan dolayı elektrot modifikasyonunda, biyosensörlerin ve kimyasal sensörlerin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2003); (Miao ve ark., 2008); (Ye ve Fedkiw, 1996); (Huang ve ark., 2008); (McGovern ve ark.,2003); (Xie ve ark., 2008); (Mobin ve ark., 2010). Ayrıca, Nafyon film negatif yüke sahiptir, bu nedenle girişim yapabilecek yabancı maddeler kolayca uzaklaştırılabilir (Liu ve Deng, 1995); (Furbee ve ark., 1993); (Mattos ve ark., 1993); (Zhao ve ark., 2006). Sonuç olarak nafyon, duyarlılık ve film oluşturma kabiliyetinden dolayı sensörlerin hazırlanmasına yardımcı olmaktadır.

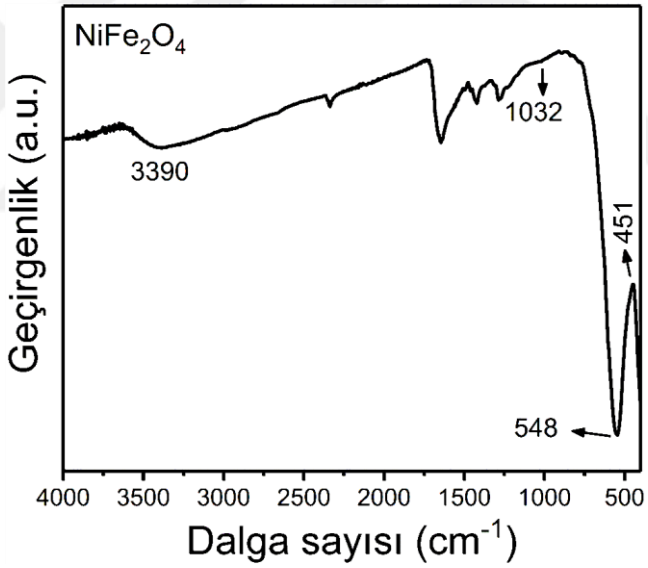


Şekil 4.3. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE hazırlanışının şematik gösterimi ve BPA'nın yükseltgenme reaksiyonu

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

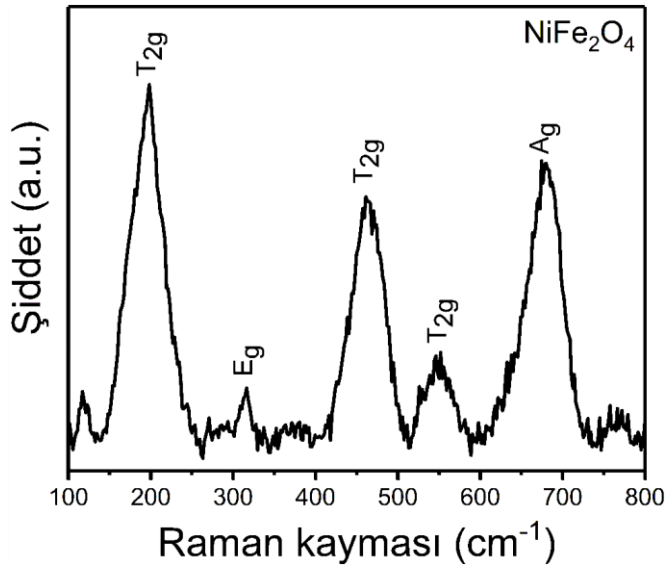
5.1. Karakterizasyon

$NiFe_2O_4$ nanopartikülleri için spinel $NiFe_2O_4$ yapısının oluşumu Şekil 5.1'de gösterilen FT-IR spektrumu ile gösterilmiştir. 400-600 cm^{-1} aralığında iki tip metal oksit (M-O) absorpsiyon bandı, spinel $NiFe_2O_4$ oluşumunu doğrulamaktadır (Atacan ve ark., 2019). 451 cm^{-1} (ν1) ve 548 cm^{-1} (ν2) civarındaki absorpsiyon bantları, oktahedral-B bölgesinde metal oksit (Ni-O ve Fe-O) gerilme titreşimleri ve tetrahedral-A bölgesinde Fe-O gerilme titreşimleri ile ilişkilidir. 1292 cm^{-1}'de gözlenen pik ise O−H'nin eğilme titreşimlerini göstermektedir. Sırasıyla, 1656 ve 3390 cm^{-1}'de tespit edilen bantlar, nanoferritler tarafından absorbe edilen H_2O moleküllerinin O–H gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



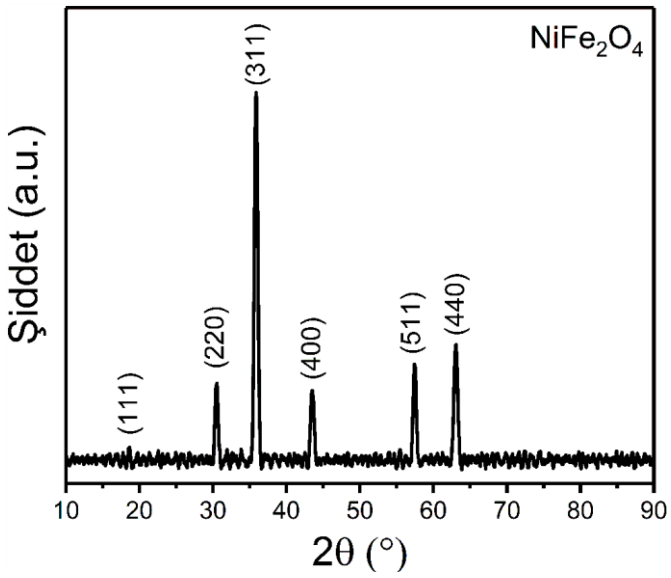
Şekil 5.1. $NiFe_2O_4$ FTIR spektrumu

$NiFe_2O_4$ nanopartiküllerinin Raman spektrumları Şekil 5.2'de gösterilmektedir. A1g + Eg + 3Tg'nin Raman modları $NiFe_2O_4$'nin kübik spinel grubu için karakteristiktir (Joshi ve ark., 2014). 198, 316, 464, 551 ve 680 cm^{-1}'deki pikler, T_{2g} (1), E_g, T_{2g} (2), T_{2g} (3) ve A_g titreşim modlarına atfedilebilir ve $NiFe_2O_4$ kristali için kaynaklarda verilen değerler ile benzerlik göstermektedir (Zhao ve Liu, 2015).



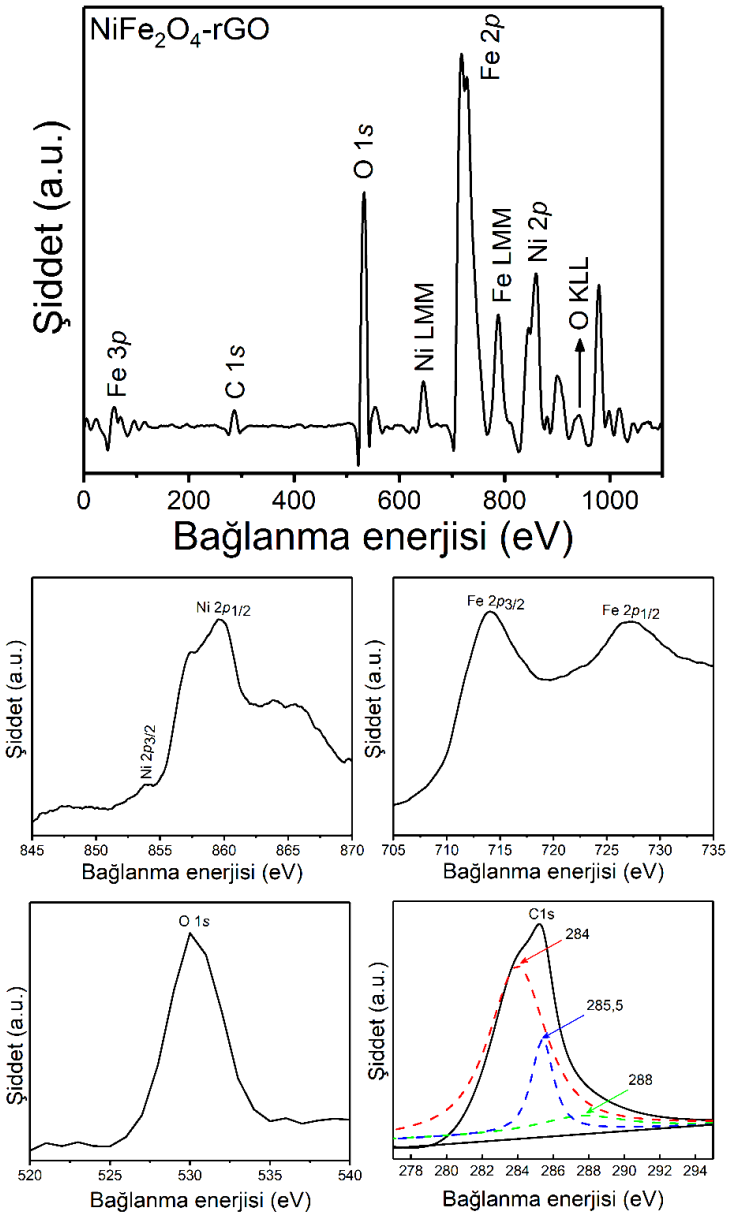
Şekil 5.2. $NiFe_2O_4$'in Raman spektrumu

$NiFe_2O_4$ nanopartiküllerinin kristallik yapısını incelemek için, X-ışını kırınımı (XRD) modeli Şekil 5.3'de gösterilmektedir. Bu analiz sonucuna göre, spinel ferrit XRD deseni kübik spinel yapısı göstermektedir. $NiFe_2O_4$ manyetik nanopartiküllerinin XRD analizinde 30.6°, 35.9°, 43.6°, 57.4° ve 63.1°'de gözlenen 2θ değerleri sırasıyla (220), (311), (400), (511) ve (440) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Atacan ve ark., 2019). Bu değerler literatürde verilen $NiFe_2O_4$ için karşılık gelen standart ICSD XRD sonuçları (ICSD no. 98-018-2237) ile eşleşmektedir. Keskin ve yüksek pik şiddetleri, $NiFe_2O_4$'in kristal yapısının bir göstergesi olarak nitelendirilebilir.



Şekil 5.3. $NiFe_2O_4$'in XRD spektrumu

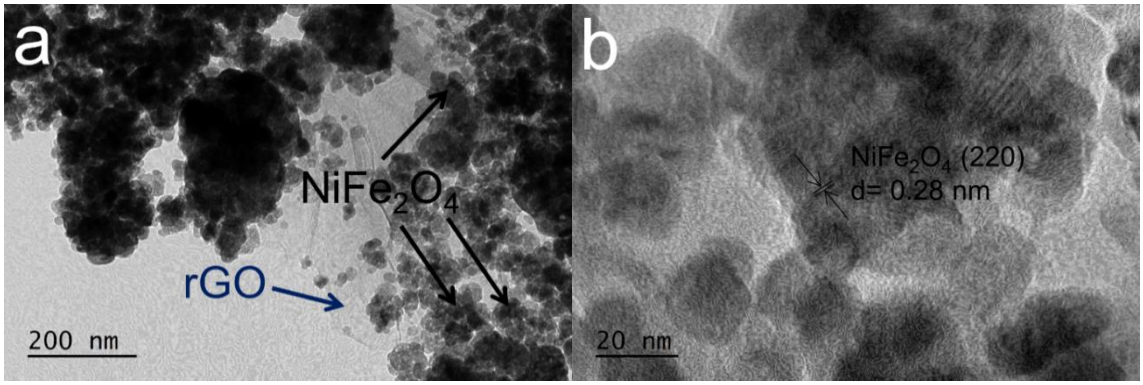
Yukarıda verilen karakterizasyon sonuçlarına ek olarak $NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemesinin XPS spektrumu incelenmiş ve Şekil 5.4'te verilmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO için XPS spektrumu Ni 2p, Fe 3p, Fe 2p, O 1s ve C 1s gibi önemli sinyaller göstermektedir (Solís ve ark., 2014). Ayrıca, Ni, Fe, O ve C atomlarının XPS spektrumları da Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4. $NiFe_2O_4$-rGO'nun ve Ni, Fe, O ve C atomlarının XPS spektrumları

$NiFe_2O_4$-rGO hibrit nanomalzemesinin morfolojik yapısı TEM ve HR-TEM analizleri yapılarak incelenmiştir (Şekil 5.5). Şekil 5.5a'da $NiFe_2O_4$'in küresel yapıları görülebilmektedir. Ayrıca, rGO'nun şeffaf ve katmanlı bir yapıya sahip olduğu da

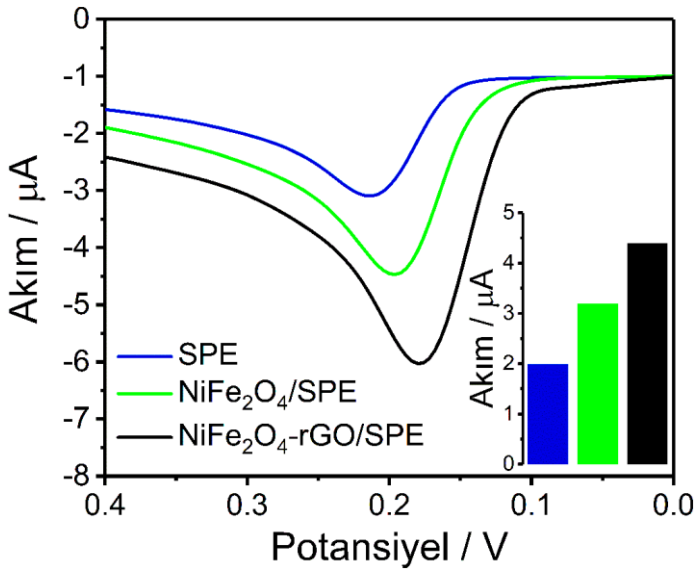
görülmektedir. $NiFe_2O_4$ için, HR-TEM görüntülerinden belirlenen örgü aralığı (Şekil 5.5b) XRD verilerindeki belirgin düzlemlere karşılık gelen örgü aralığı ile uyumluluk göstermektedir (Nandan ve ark., 2014); (Liu ve ark., 2015); (Zhang ve Liu, 2020).



Şekil 5.5. (a) $NiFe_2O_4$-rGO'nun TEM görüntüsü, **(b)** $NiFe_2O_4$'in HR-TEM görüntüsü

5.2. Elektrokimyasal Ölçümler

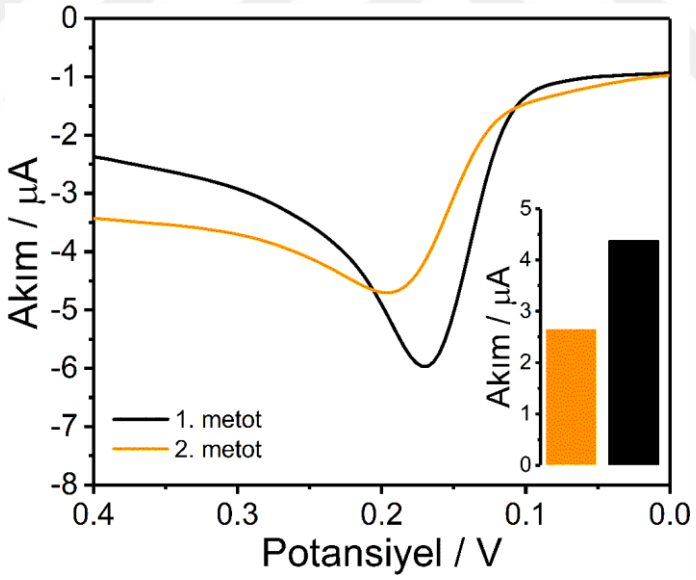
Boş perde baskılı elektrot (SPE), $NiFe_2O_4$ ile modifiye edilmiş perde baskılı elektrot ($NiFe_2O_4$/SPE) ve $NiFe_2O_4$-rGO ile modifiye edilmiş perde baskılı elektrot ($NiFe_2O_4$-rGO/SPE) kullanılarak BPA'nın yükseltgenmesine yönelik elektrokimyasal davranışları 5 µM BPA varlığında DPV tekniği ile araştırılmış ve Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. SPE, $NiFe_2O_4$/SPE ve $NiFe_2O_4$-rGO/SPE modifiye elektrotlarının 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içerisinde bulunan 5 µM BPA için elde edilen DPV voltamogramları.

$NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin pik akımı SPE ve $NiFe_2O_4$/SPE'den daha yüksektir, bu sonuç $NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemesinin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu ve daha iyi iletkenlik gösterdiğini ortaya çıkarmaktadır.

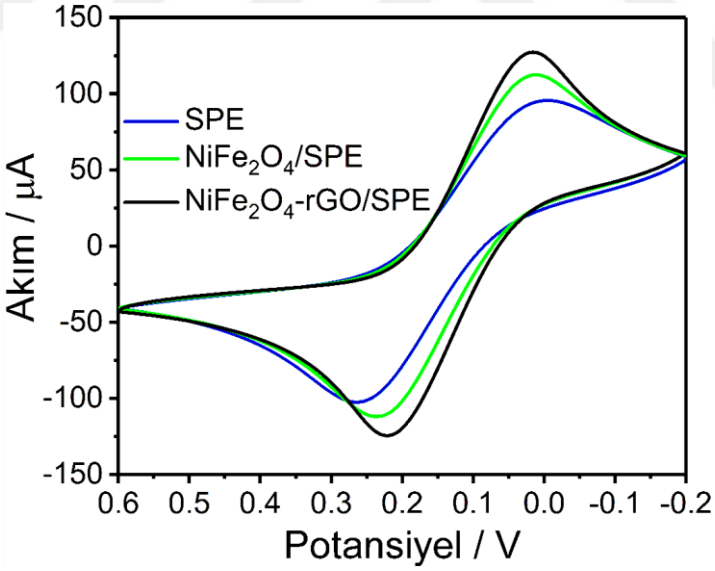
$NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemesi iki farklı yöntem ile hazırlanarak, bu yöntemlerin BPA'nın akım cevabına etkisi DPV tekniğiyle incelenmiştir (Şekil 5.7). Birinci yöntem yöntem bölümünde detayları verilmiş olan hidrotermal yöntemdir. Bu yöntemde $NiFe_2O_4$ ve rGO bir otoklav içerisinde $NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemesi hazırlanmıştır. İkinci metotda ise $NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemesi hidrotermal metotda kullanılan $NiFe_2O_4$ ve rGO oranları dikkate alınarak ultrasonikasyon cihazında hazırlanmıştır. Hidrotermal yöntemle hazırlanan $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin pik akımı ikinci metot ile karşılaştırıldığında, BPA akım sinyalinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Hidrotermal işlemin etkisi, diğer metoda kıyasla BPA'nın yükseltgenme reaksiyonuna ait pik akımında 1,65 kat artışla sonuçlanmıştır. Bu sonuç, hidrotermal metot ile hazırlanan $NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemesinde $NiFe_2O_4$ nanopartiküllerinin rGO üzerinde daha homojen bir şekilde dağıldığına bağlanabilir (Fouda ve ark., 2018).



Şekil 5.7. İki farklı metot ile hazırlanan $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrotlarının 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içerisinde bulunan 5 µM BPA varlığında DPV voltamogramları.

SPE, $NiFe_2O_4$/SPE ve $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'den oluşan farklı elektrotların elektrokimyasal cevapları, 0,1 M KCl ve 5 mM $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ içeren bir çözeltide CV tekniğinden faydalanılarak incelenmiştir. Şekil 5.8'de gösterildiği gibi, modifiye edilmemiş SPE ve $NiFe_2O_4$/SPE'deki yükseltgenme ve indirgeme pik potansiyelleri sırasıyla 264/-55 mV (ΔEp = 319 mV) ve 237/11 mV (ΔEp = 226 mV) olarak

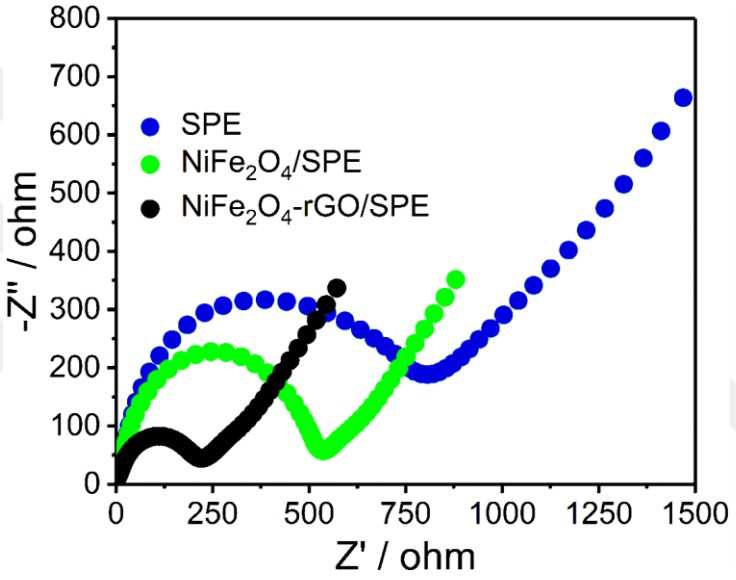
belirlenmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin ΔEp değeri (ΔEp = 206 mV) diğer elektrotların ΔEp değerinden daha düşüktür, bu sonuç $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin hızlı elektron transfer kinetiğine işaret etmektedir. Şekil 5.8'de verilen CV'lerin akımları incelendiğinde, SPE'nin yüzey modifikasyonundan sonra redoks akım sinyallerinin arttığı gözlenmektedir. SPE ve $NiFe_2O_4$/SPE elektrotlarına kıyasla, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun daha büyük akım sinyaline sahip olması $NiFe_2O_4$-rGO'nun $Fe(CN)_6^{3-/4-}$'ün redoks reaksiyonuna karşı güçlü bir elektrokatalitik aktivite gösterdiğini ortaya çıkarmaktadır. Yukarıda ifade edilen farklı yüzeylere sahip elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alanları ayrıca Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Ponnaiah ve ark., 2018). Elektrokimyasal aktif yüzey alanları $NiFe_2O_4$-rGO/SPE için 0,144 cm^2, $NiFe_2O_4$/SPE için 0,118 cm^2 ve SPE için 0,091 cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre $NiFe_2O_4$-rGO/SPE en yüksek elektroaktif yüzey alanına sahiptir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin daha yüksek elektroaktif yüzey alanına sahip olması $NiFe_2O_4$-rGO'nun BPA'nın elektrokimyasal tayini için etkili bir sensör performansı sağlayabileceğini ortaya koymaktadır (Alam ve Deen, 2020).



Şekil 5.8. SPE, $NiFe_2O_4$/SPE ve $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrotlarının 0,1 M KCl ve 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ çözeltisi içerisindeki CV voltamogramları.

SPE, $NiFe_2O_4$/SPE ve $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'den oluşan farklı elektrotların elektron transfer kabiliyetini incelemek için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknğinden faydalanılmıştır. SPE, $NiFe_2O_4$/SPE ve $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrotlarının Nyquist diyagramları 0,1 M KCl ve 5 mM $Fe(CN)_6^{-3/-4}$ çözeltisi kullanılarak elde edilmiş

ve bu diyagramlar Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar her bir elektrodun farklı elektron transfer süreci gösterdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Yüksek frekans aralığında yarım dairelerin çaplarından belirlenen elektron transfer direnci (R_{ct}) değerlerinin SPE, $NiFe_2O_4$/SPE ve $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrotları için sırasıyla 875 Ω, 525 Ω ve 230 Ω olduğu bulunmuştur. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin daha küçük R_{ct} değerine sahip olması $NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemesinin daha yüksek elektron transfer kabiliyeti ile açıklanabilir (Zhang ve ark., 2016; Ensafi ve ark., 2019). Ayrıca, SPE, $NiFe_2O_4$/SPE ve $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'den oluşan farklı elektrotların EIS spektrum sonuçlarının Şekil 5.8'de verilen CV sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



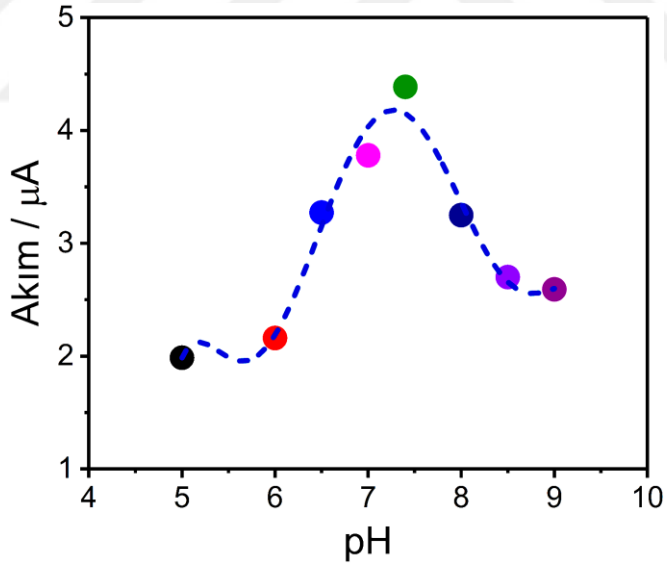
Şekil 5.9. SPE, $NiFe_2O_4$/SPE ve $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrotlarının 0,1 M KCl ve 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/-4}$ çözeltisi içerindeki Nyquist diyagramları.

5.3. Optimizasyon Çalışmaları

Hazırlanan $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün BPA'ya karşı seçiciliğini ve duyarlılığını daha da iyileştirmek için elektrolitin pH değeri, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi bazı önemli parametreler optimize edilmiştir.

5.3.1. Elektrolitin pH değerinin etkisi

Elektrolitin optimum pH değerini belirlemek için, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun 5 µM BPA kullanılarak elde edilen elektrokimyasal akım cevabı üzerine elektrolit pH'ının etkisi farklı pH aralığında (pH 5,0-9,0) 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde incelenmiştir. 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,4; 8,0; 8,5; 9,0 pH değerlerine sahip 0,1 M elektrolit çözeltileri ile 5 µM BPA çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmış ve -0,2 V sabit potansiyelde 200 s biriktirme işleminden sonra DPV tekniği ile Şekil 5.10'da gösterilen voltamogramlar elde edilmiştir. Pik akımlarının pH 7,4'e kadar yükseldiği ve daha sonra artan elektrolit pH değerleriyle birlikte azaldığı kaydedilmiştir. Bu nedenle, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunda BPA'nın yükseltgenme reaksiyonuna karşı daha yüksek duyarlılık elde edebilmek için daha sonraki çalışmalarda elektrolitin optimum pH değeri 7,4 olarak seçilmiştir. Ayrıca, elektrolitin optimum pH değeri, BPA'nın pKa değerinden (pKa = 9,73) daha düşüktür (Su ve ark., 2017), böylece elektrot yüzeyinde BPA'nın daha iyi adsorplanacağı ortaya çıkmaktadır.

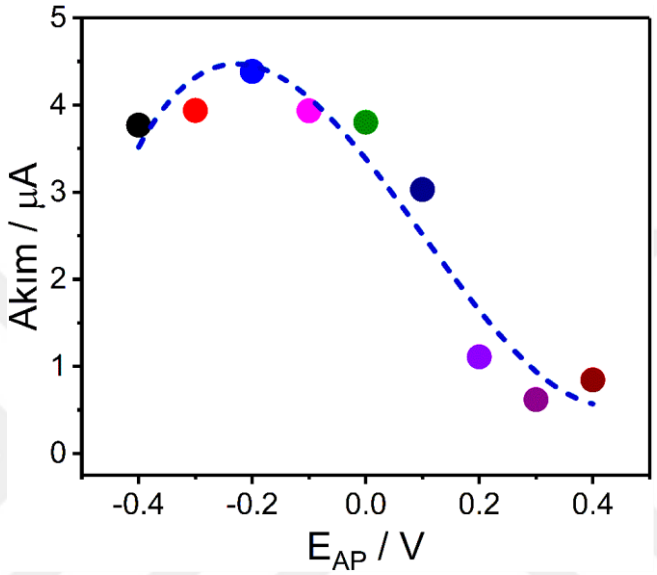


Şekil 5.10. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunda 5 µM BPA için elde edilen yükseltgenme pik akımları üzerine elektrolit pH'ının etkisi.

5.3.2. Biriktirme potasiyelinin etkisi

Biriktirme işlemi, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE yüzeyinde adsorbe edilen BPA miktarını arttıracağından BPA tayini için mevcut akım sinyalinde önemli bir artışa neden olmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurularak, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunda

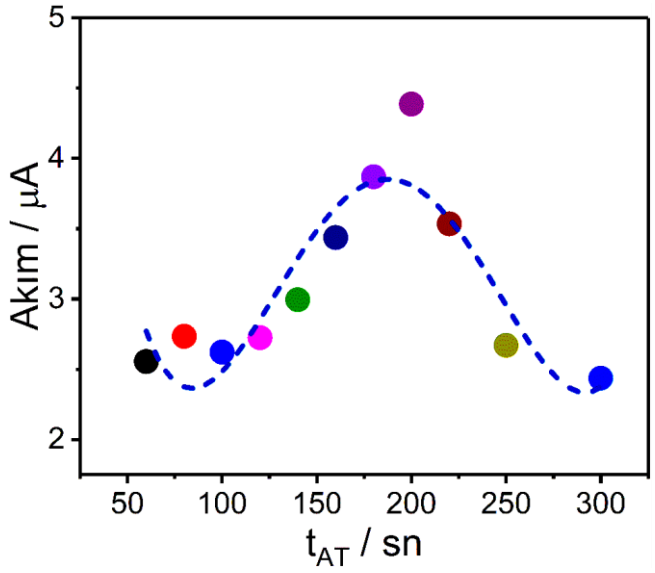
BPA'nın tayininden önce biriktirme işlemi tercih edilmiş ve -0,4 V ile 0,4 V aralığındaki farklı potansiyellerde biriktirme potansiyelinin etkisi test edilmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde 5 µM BPA'ya karşı elde edilen DPV pikleri dikkatlice karşılaştırılmış, en yüksek akım sinyali -0,2 V'da gerçekleştirilen biriktirme işleminde elde edilmiştir (Şekil 5.11). Elektrokimyasal çalışmanın diğer bölümlerinde biriktirme potansiyeli olarak -0,2 V belirlenmiştir.



Şekil 5.11. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunda 5 µM BPA için elde edilen yükseltgenme pik akımları üzerine biriktirme potansiyelinin etkisi.

5.3.3. Biriktirme süresinin etkisi

Biriktirme potansiyelinin optimizasyon çalışmasına ek olarak, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu üzerinde BPA'nın biriktirme süresi -0,2 V potansiyel uygulanarak farklı sürelerde incelenmiştir. Biriktirme işlemi 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde 5 µM BPA kullanılarak 60 s ile 300 s aralığında çalışılmış ve elde edilen DPV sonuçları Şekil 5.12'de gösterilmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun 5 µM BPA'ya karşı elde edilen DPV pikleri incelendiğinde 200 saniyelik biriktirme süresinden sonra akım sinyalinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç elektrot yüzeyinde BPA birikiminin 200 saniye içinde doygunluk düzeyine ulaştığını göstermektedir (Li ve ark., 2012). Böylece, bundan sonraki elektrokimyasal çalışmalarda biriktirme işlemi, -0,2 V biriktirme potansiyeli uygulanarak 200 saniye biriktirme süresinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.12. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunda 5 µM BPA için elde edilen yükseltgenme pik akımları üzerine biriktirme süresinin etkisi.

5.4. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE Sensörünün Analitik Performansı

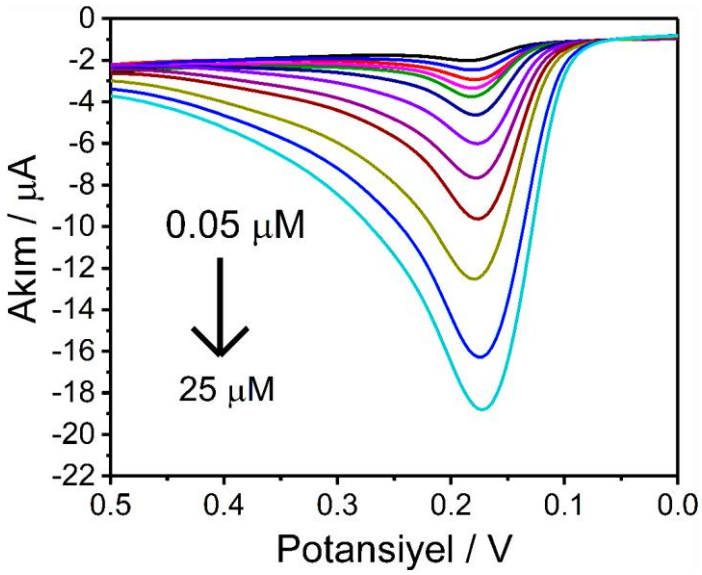
5.4.1. Lineer çalışma aralığı

$NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörü, SPE yüzeyine $NiFe_2O_4$-rGO dispersiyonundan 3 µL damlatılarak bir gün boyunca kurumaya bırakılmış ve elektrokimyasal ölçümler için hazır hale getirilmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu ile belirlenen optimum koşullarda 0,1 M (pH 7,4) PBS içerisinde hazırlanan 0,05; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0; 25 µM BPA konsantrasyonları için DPV tekniği kullanılarak elde edilen voltamogramlar Şekil 5.13.'de gösterilmiştir. Bu voltamogramlara ait pik akım değerlerinin artan BPA konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan kalibrasyon grafiği de Şekil 5.14'de verilmiştir. Bu kalibrasyon grafiği incelendiğinde, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün akım cevaplarının 0,05 µM-25 µM aralığında BPA konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Kalibrasyon grafiğine göre lineer çalışma aralığı $I_{BPA}(\mu A) = 0{,}6132 C_{BPA}$ $(\mu M) + 1{,}1514$ ($R^2 = 0{,}9976$) eşitliği ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte,

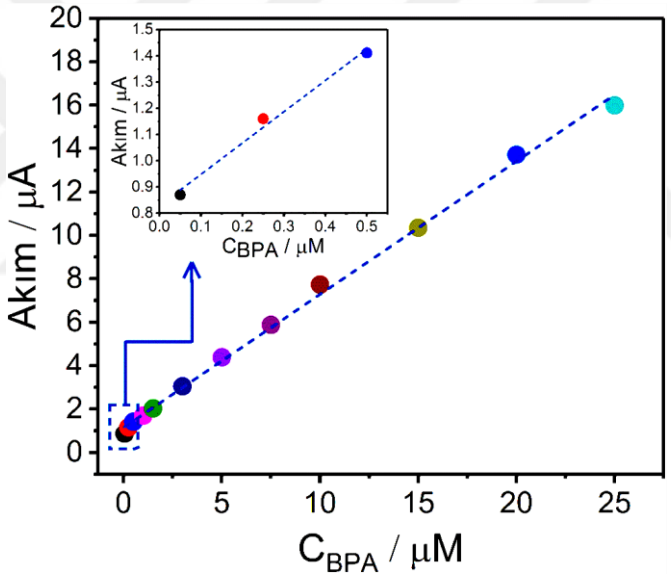
I_{BPA} : BPA'nın akım cevabını (µA)

C_{BPA} : BPA'nın konsantrasyonunu (µM)

göstermektedir.



Şekil 5.13. 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içerisinde hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki (0,05-25 µM) BPA için $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu kullanılarak elde edilen DPV voltamogramları.



Şekil 5.14. BPA tayini için $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün kalibrasyon grafiği.

5.4.2. Gözlenebilme sınırı

$NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün gözlenebilme sınırı aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_{\mathrm{LOD}} = \frac{3 \times \mathrm{SD}}{m}$$

C_{LOD} : $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörün gözlenebilme sınırı

m : $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörüne ait kalibrasyon grafiğinin eğimi

SD : 0,5 µM BPA'nın pik sinyalinin standart sapması (n=3)

Şekil 5.14'de verilen kalibrasyon eğrisinin eğimi (0,6132 $\mu A \mu M^{-1}$) ve 0,5 µM BPA'nın pik sinyalinin standart sapmasından faydalanılarak $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün gözlenebilme sınırı 10 nM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün duyarlılığı da kalibrasyon grafiğinin eğiminden 0,6132 $\mu A\ \mu M^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

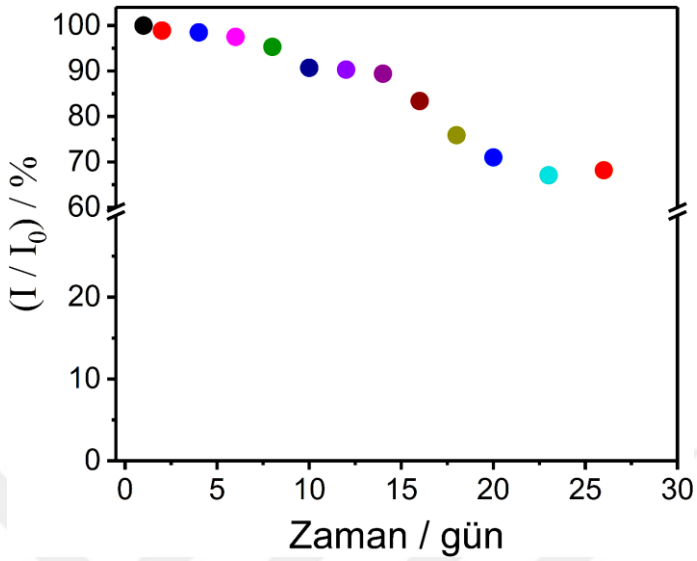
5.4.3. Tekrarüretilebilirlik ve Tekrarlanabilirlik

Hazırlanan sensörün BPA'ya karşı hassasiyetini ve uygulanabilirliğini incelemek için, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin tekrarüretilebilirliği ve tekrarlanabilirliği DPV tekniği kullanılarak belirlenmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin tekrarüretilebilirliğini belirlemek için aynı yöntem ile hazırlanan benzer üç elektrot 0,1 M fosfat tamponu içerisindeki 5 µM BPA'nın yükseltgenme reaksiyonuna ait DPV akım sinyalleri izlenerek test edilmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin tekrarlanabilirlik çalışması ise aynı elektrot kullanılarak 0,1 M fosfat tamponu içerindeki 5 µM BPA'nın art arda beş akım sinyali kaydedilerek gerçekleştirilmiştir. Tekrarüretilebilirlik ve tekrarlanabilirlik çalışmaları için bağıl standart sapmalar (RSD) sırasıyla %3,7 ve %3,3 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar $NiFe_2O_4$-rGO/SPE'nin başlangıç akım sinyalini önemli ölçüde koruduğunu ortaya çıkarmıştır.

5.4.4. Kararlılık

3 µL $NiFe_2O_4$-rGO dispersiyonun SPE yüzeyine damlatma-kurutma yöntemiyle uygulanarak hazırlanan sensörün kararlılığı, 0,1 M fosfat tamponu içerisindeki 5 µM BPA'nın akım sinyallerinin 26 günlük bir süre boyunca kaydedilerek izlenmesiyle belirlenmiştir (Şekil 5.15). Ölçüm yapılmadığı günlerde $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu oda sıcaklığında N_2 atmosferi altında bir desikatörde tutulmuştur. 8. gün sonunda, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun oldukça kararlı olduğu gözlenmiş ve başlangıç akım sinyaline göre elektrodun %5'lik bir sinyal azalması gösterdiği belirlenmiştir. 14 günlük ölçüm

sonunda ise $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu başlangıç sinyalini %90 koruyarak iyi bir kararlılık sergilemiştir.

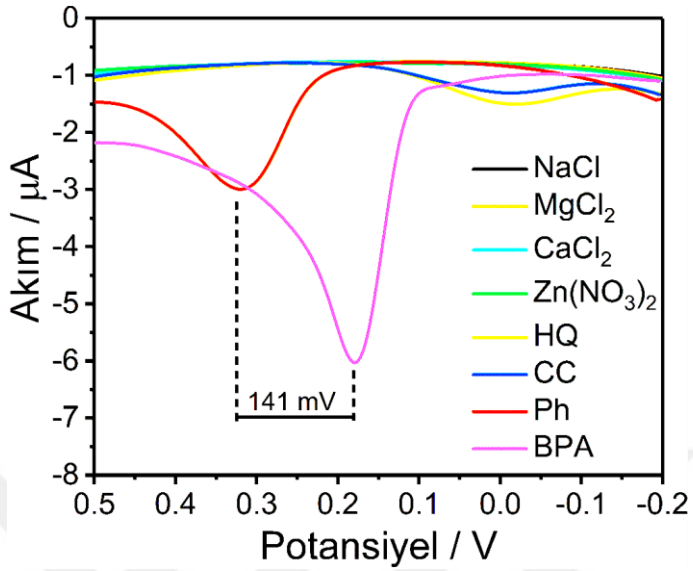


Şekil 5.15. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün kararlılığı (Grafikte yer alan her bir değer 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içerisinde bulunan 5 µM BPA'nın akım cevabı ölçülerek oluşturulmuştur.).

5.5. Girişim Etkisi

BPA'nın elektrokimyasal tayininde hazırlanan $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün seçiciliğini değerlendirmek için, BPA ile birlikte bulunabilecek bileşiklerin (Ph, HQ ve CC) ve bazı iyonların (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} Zn^{2+}, Cl^- ve NO^{3-}) girişim etkileri incelenmiştir. 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) kullanılarak hazırlanan 5 µM NaCl, 5 µM $CaCl_2$, 5 µM $MgCl_2$, 5 µM $Zn(NO_3)_2$, 5 µM Ph, 5 µM HQ, 5 µM CC ve 5 µM BPA çözeltileri için $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun DPV sinyalleri kaydedilmiş ve Şekil 5.16'da verilmiştir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrokimyasal sensörün, NaCl, $CaCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgCl_2$, fenol, hidrokinon ve katekol varlığında elde edilen akım cevapları ile BPA akım cevapları karşılaştırılmıştır. NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ ve $Zn(NO_3)_2$ maddelerine ait voltamogramlarda bir pik gözlenmezken, fenol, katekol ve hidrokinon için elde edilen voltamogramlarda sırasıyla 0,32 V, -0,01 V, -0,02 V'da pik gözlenmiştir. Ancak, bu pikler BPA'nın yükseltgenme piki ile girişim etkisi gösterecek kadar yakın değildir. Şekil 5.16'da da görüleceği gibi fenol ve BPA'nın pik potansiyelleri arasındaki fark 141 mV olarak ölçülmüştür. Bu potansiyel değeri BPA'nın seçici olarak tayini için yeterli büyüklüktedir (Niu ve ark., 2013). Bütün bu sonuçlar $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun verilen fenol

türevi bileşiklerin ve iyonların varlığında yüksek seçicilik ile BPA tayinine olanak sağladığını göstermektedir.



Şekil 5.16. 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içerisinde bulunan 5 µM NaCl, 5 µM $CaCl_2$, 5 µM $MgCl_2$, 5 µM $Zn(NO_3)_2$, 5 µM CC, 5 µM Ph, 5 µM HQ ve 5 µM BPA için $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörü kullanılarak elde edilen voltamogramlar.

5.6. Gerçek Numune Çalışması

$NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün pratik kullanımını değerlendirmek için günlük hayatımızda sıklıkla tüketilen bir ticari içme suyuna ait polikarbonat (PC) su şişesi kullanılmıştır. İlk olarak, polikarbonat numune küçük parçalara ayrılmış ve birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Numune havada kurutulduktan sonra, 0,5 g numune ve 50 mL etanol bir geri soğutucu içerisinde 60°C'de 10 saat boyunca bekletilmiştir. Filtreleme işleminden sonra sıvı faz, numunenin son hacmi 1 mL kalana kadar etil alkolün bir kısmı buharlaştırılarak konsantre edilmiştir (Su ve ark., 2017). Ölçüm aşamasında numuneler, BPA standart çözeltileri ve 0,1 M fosfat tampon çözeltisi kullanılarak seyreltilmiştir. DPV tekniği kullanılarak kaydedilen akım sinyallerine karşılık gelen BPA miktarları, Şekil 5.14'de verilen $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun kalibrasyon grafiğinden hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre geri kazanım değerleri % 102,15-102,87 aralığında bulunmuş ve Tablo 5.1'de listelenmiştir. Bu geri kazanım değerleri $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunun pratik uygulamalar için uygun olduğunu göstermiştir.

Tablo 5.1. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE ile polikarbonat (PC) su şişesi örneğinde BPA'nın tayini

Numune	Eklenen (µM)	Beklenen (µM)	Bulunan (µM)	Geri Kazanım (%)
su şişesi	0	-	0,11	–
	5	5,11	5,22	102,15
	10	10,11	10,40	102,87

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bisfenol A (BPA) polikarbonat plastik, epoksi reçineler, fenol reçineleri, poliakrilat üretiminde ve gıda kutularındaki kaplamalarda kullanılan ham madde materyalidir. Depolama sahaları sızıntıları, süt şişeleri, kağıt ambalaj ve plastik fabrikalarından çevreye salınan BPA molekülü östrojeni taklit eden, insanlar ve hayvanlar üzerinde olumsuz sağlık etkilerine yol açabilen tipik bir endokrin bozucu olarak bilinmektedir (Niu ve ark., 2013);(Su ve ark., 2017);(Sambe ve ark., 2006). Çok sayıda çalışma, BPA'nın kanserli tümörlere, doğum kusurlarına ve çok düşük dozlarda bile diğer gelişimsel bozukluklara neden olabildiğini göstermiştir (Su ve ark., 2017). BPA'nın yaygın kullanımı çevre ve sağlık açısından risk oluşturmaktadır. Bu nedenle, tez çalışmasında BPA molekülünü hızlı, basit ve duyarlı bir şekilde tayin edebilmek için yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir.

BPA'nın tayini için $NiFe_2O_4$-rGO hibrit nanomalzemesi ile perde baskılı elektrot modifiye edilmiş ve hazırlanan $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu XRD, TEM, XPS, FTIR yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde, kantitatif analiz için CV tekniğinden daha etkili bir elektrokimyasal teknik olan DPV tekniğinden faydalanılmıştır. $NiFe_2O_4$-rGO hibrit nanomalzeme, yüksek akım cevabının yanı sıra, bir sensör platformu olarak BPA'nın yükseltgenme reaksiyonuna karşı oldukça seçici ve duyarlı cevaplar göstermiştir. $NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemenin gözlenen yüksek duyarlılığı rGO'nun yüksek elektrik iletkenliği veya $NiFe_2O_4$ ile rGO arasındaki ilişkiden doğan sinerjetik etkiden kaynaklanabilir. Ayrıca, rGO'nun $NiFe_2O_4$ nanomalzemesinin kümelenmesine engel olmasından dolayı $NiFe_2O_4$-rGO'nun elektrokatalitik aktivitisine pozitif yönde katkı sağlayacağı ifade edilebilir. DPV sonuçlarına göre $NiFe_2O_4$-rGO/SPE, 0,05 µM-25 µM arasındaki geniş bir konsantrasyon aralığında BPA için lineer cevaplar sergilemiştir ve gözlenebilme sınırı (LOD) 10 nM olarak tespit edilmiştir. Fenol, hidrokinon ve katekol moleküllerinin ve bazı inorganik maddelerin BPA sinyaline karşı girişim etkisi incelenmiş ve bu maddelerin DPV sinyallerinden $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunda BPA tayini için bir girişim etkisi göstermediği belirlenmiştir. pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi sensörün akım cevabını önemli ölçüde etkileyebilecek parametreler optimize edilmiştir. Buna göre, perde baskılı elektrot yüzeyi $NiFe_2O_4$:rGO oranı 1:1 olan hibrit nanomalzemeden 3 µL kullanılarak modifiye edilmiş, BPA ile yapılan elektrokimyasal ölçümler ise 0,1 M pH 7,4 fosfat tamponu içerisinde, -0,2 V biriktirme potansiyeli ve 200 s biriktirme süresi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Son olarak, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu kullanılarak polikarbonat su şişesi numunesi ile gerçek numune çalışması yapılmıştır.

$NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrokimyasal sensörün ölçüm tekniği, lineer aralığı, gözlenebilme sınırı ve uygulama alanı gibi çalışma bilgileri, BPA tayini için literatürde verilen farklı modifiye elekrotlar ile karşılaştırılmış ve bu bilgiler Tablo 6.1'de sunulmuştur. Hazırlanan $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün Tablo 6.1'de verilen BPA elektrokimyasal sensörlerine kıyasla BPA'ya karşı karşılaştırılabilir veya daha iyi analitik performans sergilediği gözlenmektedir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodunda BPA'nın yükseltgenmesine yönelik elektrokimyasal davranışları DPV tekniği ile incelenirken, kazein-karbon siyahı (CAS-CB) ile modifiye edilmiş GCE'de, çok duvarlı karbon nanotüp-*β*-siklodekstrin (MWCNTs-*β*CD) ile modifiye edilmiş SPCE'de ve GO-MWCNT-*β*CD ile modifiye edilmiş SPE'de doğrusal taramalı voltametri tekniği (LSV), karbon siyahı (CB) ile modifiye edilmiş kağıt elektrotda (µPAD) kare dalga voltametri tekniği, polietilenimin-fosfatidilkolin (PEI-PC), altın nanopartikül ve dentritik platin nanopartikül (DPNP) ile modifiye edilmiş SPCE'de, lantan oksit katkılı iterbiyum (III) oksit (3 wt% La–Yb_2O_3) ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotda (CPE) amperometri tekniği kullanılmıştır. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün gözlenebilme sınırı (10 nM) Tablo 6.1'de sunulan AuPd nanopartikülleri ve grafen nanotabakalar ile modifiye edilmiş GCE (8 nM), PEI-PC/DPNs/AuNPs ile modifiye edilmiş SPCE (6,6 nM), MIP ile birleştirilmiş LGS teknolojisine dayanan MIP/PPy@LSG elektrodu (8 nM), $NiFe_2O_4$ nanopartikülleri ile modifiye edilmiş SPCE (6 nM), GO-MWCNT-*β*CD ile modifiye edilmiş SPE (6 nM), ketiltrimetil amonyum bromür ile modifiye edilmiş (CTAB) ketil metal organik yapı kullanılarak (Ce-MOF) hazırlanan GCE (2 nM), Ni_2Al katmanlı çift hidroksit (ELDH) nanoyapısı ile modifiye edilmiş GCE (6 nM) ve gözenekli grafen siyah fosfor kompoziti (PG-BP) ile modifiye edilmiş GCE (7,8 nM) gözlenebilme sınırına sahiptir. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün lineer aralığı ise (0,05-25 µM), PG-BP/GCE (0,043–55), NFO/SPCE (0,02-12,5), ELDH/GCE (0,02-1,51), PEI-PC/DPNs/AuNPs/SPCE (0,01–1 ve 1-300), CTAB/Ce-MOF/GCE (0,005-5 ve 5-50), 3 wt% La–Yb_2O_3/CPE (0,04–2,6 ve 2,6-15) dışındaki sensörlerin lineer aralığından daha iyi olduğu ifade edilebilir. Ayrıca, $NiFe_2O_4$-rGO/SPE sensörünün kalibrasyon grafiğinin eğiminden hesaplanan 0,6132 µA μM^{-1}'lık duyarlılık ile Tablo 6.1'deki GO-MWCNT-*β*CD/SPE, CAS-CB/GCE, ELDH/GCE, AuPdNPs/GNs-GCE, PG-BP/GCE ve MWCNTs-*β*CD/SPCE dışındaki sensörlerin duyarlılığından daha büyük olduğu gözlenmektedir.

BPA tayini için Tablo 6.1'de verilen sensörler ile yapılan gerçek numune çalışmaları musluk suyu, göl suyu, nehir suyu, içme şişesi, çay, süt, gıda paketi, su şişesi, içecek paketi ve ticari içme suları numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiş olup, %88 ile %118 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında ise $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu üzerinde BPA'nın pratik uygulanabilirliği bir su şişesi örneği kullanılarak incelenmiş ve geri kazanım değerleri % 102,15-102,87 aralığında tespit edilmiştir.

Bütün bu bilgiler ışığında, $NiFe_2O_4$-rGO nanomalzemesinin BPA tayini için yeterli performans göstererek yeni bir sensör malzemesi olabileceği ortaya konmuştur.

Tablo 6.1. $NiFe_2O_4$-rGO/SPE elektrodu ile son yıllarda BPA'nın elektrokimyasal tayini için hazırlanan elektrotların karşılaştırılması.

Elektrot	**Teknik**	**Lineer aralık (µM)**	**Gözlenebilme sınırı (nM)**	**Duyarlılık (µA μM^{-1})**	**Uygulama alanı**	**Referans**
MIP/PPy@LSG	DPV	0,05–5	8	-	musluk, mineral suyu ve içme şişesi örnekleri	(Beduk ve ark., 2020)
MWCNTs-*β*CD/SPCE	LSV	0,125−2 2−30	13,7	7,1944* 2,1594*	göl ve musluk suyu örnekleri	(Ali ve ark., 2020)
CB/µPAD	SWV	0,1–0,9 1–20	30	-	nehir ve içme suyu örnekleri	(Jemmeli ve ark., 2020)
PG-BP/GCE	DPV	0,043–55	7,8	0,6898*	idrar ve su şişesi örnekleri	(Cai ve ark., 2019)
NFO/SPCE	DPV	0,02–12,5	6	0,5095* 0,1411*	çay örneği	(Kesavan ve ark., 2020)
AuPdNPs/GNs-GCE	DPV	0,05–10	8	3,97*	gıda paketi örneği	(Su ve ark., 2017)
ELDH/GCE	DPV	0,02–1,51	6,8	1,422*	süt örneği	(Zhan ve ark., 2017)
PEI-PC/DPNs/AuNPs/SPCE	Amperometric	0,01–1 1–300	6,6	-	musluk suyu örneği	(Shim ve ark., 2018)
CTAB/Ce-MOF/GCE	DPV	0,005–5 5–50	2	0,802 0,0923	süt, içecek paketi ve şişe örnekleri	(Zhang ve ark., 2018)
PEN Sensor $AgNP_{2\%}$-GPUE	DPV	2,5–15	240	0,016	nehir ve musluk suyu örnekleri	(Baccarin ve ark., 2020)
CAS-CB/GCE	LSV	0,49–24	250	2,45*	süt ve musluk suyu örnekleri	(Vieira Jodar ve ark., 2019)
GO-MWCNT-*β*CD/SPE	LSV	0,05−5 5−30	6	10,3* 0,85*	musluk, şişelenmiş ve göl suyu örnekleri	(Alam ve Deen, 2020)
3 wt% La–Yb_2O_3/CPE	Amperometric	0,04–2,6 2,6–15	13	0,01758 0,01111	süt ve musluk suyu örnekleri	(Wang ve ark., 2019)
NiNP/NCN/CS/GCE	DPV	0,1–2,5 2,5–15	45	0,38 0,13	süt örneği	(Raoof ve ark., 2009)
$NiFe_2O_4$-rGO/SPE	DPV	0,05-25	10	0,6132	su şişesi örneği	**Tez çalışması**

* Bu değer, ilgili makalede verilen kalibrasyon eğrisinin denkleminden hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

Ahmed, R., Incerpi, S., Ahmed, F. ve Gaber, A., 2013, The developmental and physiological interaction between free radicals and antioxidant defense system: Effect of environmental pollutants, *J. Natl. Sci. Res*, 3, 74-110.

Akın, D., 2017, Kloramfenikol'ün tayini için elektrokimyasal sensör geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, *Çukurova Ü. Fen Bil. Ens.*, Adana.

Al-Sadoon, M. T. N., 2019, Characterization of hrp-based amperometric biosensor by using screen printed electrodes, *Yüksek Lisans Tezi*, *Erciyes Ü. Fen Bil. Ens.*, Kayseri

Alam, A. U. ve Deen, M. J., 2020, Bisphenol A electrochemical sensor using graphene oxide and β-cyclodextrin-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Analytical chemistry*, 92 (7), 5532-5539.

Ali, M. Y., Alam, A. U. ve Howlader, M. M. R., 2020, Fabrication of highly sensitive Bisphenol A electrochemical sensor amplified with chemically modified multiwall carbon nanotubes and β-cyclodextrin, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 320,128319.

An, S. J., Zhu, Y., Lee, S. H., Stoller, M. D., Emilsson, T., Park, S., Velamakanni, A., An, J. ve Ruoff, R. S., 2010, Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (8), 1259-1263.

Anirudhan, T. S., Athira, V. S. ve Chithra Sekhar, V., 2018, Electrochemical sensing and nano molar level detection of Bisphenol-A with molecularly imprinted polymer tailored on multiwalled carbon nanotubes, *Polymer*, 146, 312-320.

Atacan, K., Güy, N., Cakar, S. ve Özacar, M., 2019, Efficiency of glucose oxidase immobilized on tannin modified $NiFe_2O_4$ nanoparticles on decolorization of dye in the Fenton and photo-biocatalytic processes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111935.

Ayazgök, B. ve Küçükkilinç, T. T., 2017, Düşük Doz Bisfenol A'nın Büyük Etkileri, *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 42 (2), 139.

Baccarin, M., Ciciliati, M. A., Oliveira, O. N., Jr., Cavalheiro, E. T. G. ve Raymundo-Pereira, P. A., 2020, Pen sensor made with silver nanoparticles decorating graphite-polyurethane electrodes to detect bisphenol-A in tap and river water samples, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 114, 110989.

Banica, F.-G., 2012, Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Ltd., *Norwegian Üniversty of Science and Technology*, Norway

Beduk, T., Ait Lahcen, A., Tashkandi, N. ve Salama, K. N., 2020, One-step electrosynthesized molecularly imprinted polymer on laser scribed graphene bisphenol a sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 314, 128026.

Benvidi, A., Nafar, M. T., Jahanbani, S., Tezerjani, M. D., Rezaeinasab, M. ve Dalirnasab, S., 2017, Developing an electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with nano-composite of reduced graphene oxide and $CuFe_2O_4$ nanoparticles for determination of hydrogen peroxide, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 75, 1435-1447.

Bharath, G., Madhu, R., Chen, S.-M., Veeramani, V., Mangalaraj, D. ve Ponpandian, N., 2015, Solvent-free mechanochemical synthesis of graphene oxide and Fe_3O_4–reduced

graphene oxide nanocomposites for sensitive detection of nitrite, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (30), 15529-15539.

Büber, E., 2018, Investigation of the effects of different macrostructures on conjugated polymer based amperometric biosensor performance, *Yüksek Lisans Tezi, Middle East Technıcal Unıversıty Doğal Ve Uygulamalı Bil. Ens.,* Ankara.

Cai, J., Sun, B., Li, W., Gou, X., Gou, Y., Li, D. ve Hu, F., 2019, Novel nanomaterial of porous graphene functionalized black phosphorus as electrochemical sensor platform for bisphenol A detection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 835, 1-9.

Cao, X.-L., Kosarac, I., Popovic, S., Zhou, S., Smith, D. ve Dabeka, R., 2019, LC-MS/MS analysis of bisphenol S and five other bisphenols in total diet food samples, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 36 (11), 1740-1747.

Chakraborty, U., Bhanjana, G., Kaur, G., Kaushik, A. ve Chaudhary, G. R., 2020, Electro-active silver oxide nanocubes for label free direct sensing of bisphenol A to assure water quality, *Materials Today Chemistry*, 16, 100267

Chan, K., Lim, H., Shams, N., Jayabal, S., Pandikumar, A. ve Huang, N., 2016, Fabrication of graphene/gold-modified screen-printed electrode for detection of carcinoembryonic antigen, *Materials Science and Engineering: C*, 58, 666-674.

Chen, P., Xing, X., Xie, H., Sheng, Q. ve Qu, H., 2016, High catalytic activity of magnetic $CuFe_2O_4$/graphene oxide composite for the degradation of organic dyes under visible light irradiation, *Chemical Physics Letters*, 660, 176-181.

Chu, C.-S. ve Lo, Y.-L., 2010, 2D full-field measurement of oxygen concentration based on the phase fluorometry technique that uses the four-frame integrating-bucket method, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147 (1), 310-315.

Çekirdek, P., 2005, Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, *Doktora Tezi, Ankara Ü. Fen Bil. Ens.,* Ankara.

Davies, K., Wells, S., Upadhyay, R., Charles, S., O'Grady, K., El Hilo, M., Meaz, T. ve Mørup, S., 1995, The observation of multi-axial anisotropy in ultrafine cobalt ferrite particles used in magnetic fluids, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 149 (1-2), 14-18.

Deceuninck, Y., Bichon, E., Marchand, P., Boquien, C.-Y., Legrand, A., Boscher, C., Antignac, J. P. ve Le Bizec, B., 2015, Determination of bisphenol A and related substitutes/analogues in human breast milk using gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407 (9), 2485-2497.

Deiminiat, B., Rounaghi, G. H., Arbab-Zavar, M. H. ve Razavipanah, I., 2017, A novel electrochemical aptasensor based on f-MWCNTs/AuNPs nanocomposite for label-free detection of bisphenol A, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 242, 158-166.

Dianin, A., 1891, Condensation of ketones with phenols, *Z. Russ. fiziko-khim. Obshchestva*, 23, 492.

Domínguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M., Arcos-Martínez, M. ve Méndez-Vilas, A., 2007, Disposable electrochemical biosensors in microbiology, *Talanta*, 73, 202-219.

Dropsens, 2018, Screen-printed electrodes and Potentiostats, Online. Available: http://www.dropsens.com/en/home.html.

Edis, A. E., 2016, Silostazol etkin maddesinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve voltametrik yöntemler ile tayini, *Yüksek lisans tezi, Atatürk Ü. Sağlık Bil. Ens.,* Erzurum.

Eggins, B. R., 2002, Chemical sensors and biosensors, John Wiley & SonsLtd., *Üniversity of Ulster at Jordanstown Northern Ireland*, UK.

El-Wekil, M. M., Mahmoud, A. M., Alkahtani, S. A., Marzouk, A. A. ve Ali, R., 2018, A facile synthesis of 3D $NiFe_2O_4$ nanospheres anchored on a novel ionic liquid modified reduced graphene oxide for electrochemical sensing of ledipasvir: application to human pharmacokinetic study, *Biosensors and Bioelectronics*, 109, 164-170.

Ensafi, A. A., Allafchian, A. R., Rezaei, B. ve Mohammadzadeh, R., 2013, Characterization of carbon nanotubes decorated with $NiFe_2O_4$ magnetic nanoparticles as a novel electrochemical sensor: application for highly selective determination of sotalol using voltammetry, *Materials Science and Engineering: C*, 33 (1), 202-208.

Ensafi, A. A., Noroozi, R., Zandi, N. ve Rezaei, B., 2017, Cerium (IV) oxide decorated on reduced graphene oxide, a selective and sensitive electrochemical sensor for fenitrothion determination, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245, 980-987.

Ensafi, A. A., Zandi-Atashbar, N., Gorgabi-Khorzoughi, M. ve Rezaei, B., 2019, Nickel-ferrite oxide decorated on reduced graphene oxide, an efficient and selective electrochemical sensor for detection of furazolidone, *IEEE Sensors Journal*, 19 (14), 5396-5403.

Ensafi, A. A., Talkhooncheh, B. M., Zandi-Atashbar, N. ve Rezaei, B., 2020, Electrochemical Sensing of Flutamide Contained in Plasma and Urine Matrices Using $NiFe_2O_4$/rGO Nanocomposite, as an Efficient and Selective Electrocatalyst, *Electroanalysis*, 32 (8), 1717-1724.

Fouda, A., Salem, A., El-Tantawy, F., Salem, H. ve El Shazly, M. D., 2018, Hydrothermal synthesis of high quality graphene nanosheets anchored by uniform and well distributed silicon nanoparticles, *Superlattices and Microstructures*, 124, 240-247.

Furbee, J. W., Thomas, C. R., Kelly, R. S. ve Malachowski, M. R., 1993, Mediated electrochemical reduction of cytochrome c and tyrosinase at perfluorosulfonated ionomer coated electrodes, *Analytical chemistry*, 65 (13), 1654-1657.

Gainsford, A. R., Sisley, M. J., Swaddle, T. W. ve Bayliss, P., 1975, Hydrothermal formation of ferrite spinels, *Canadian Journal of Chemistry*, 53 (1), 12-19.

Gugoasa, L. A., Stefan-van Staden, R.-I., van Staden, J. F., Coroș, M. ve Pruneanu, S., 2019, Electrochemical Determination of Bisphenol A in Saliva by a Novel Three-Dimensional (3D) Printed Gold-Reduced Graphene Oxide (rGO) Composite Paste Electrode, *Analytical Letters*, 52 (16), 2583-2606.

Guo, X., Huang, Y., Yu, W., Yu, X., Han, X. ve Zhai, H., 2020, Multi-walled carbon nanotubes modified with iron oxide and manganese dioxide (MWCNTs-Fe_3O_4−MnO_2) as a novel adsorbent for the determination of BPA, *Microchemical Journal*, 157.

Hart, J. P., Crew, A., Crouch, E., Honeychurch, K. C. ve Pemberton, R. M., 2004, Some recent designs and developments of screen-printed carbon electrochemical sensors/biosensors for biomedical, environmental, and industrial analyses, *Analytical Letters*, 37 (5), 789-830.

He, S., Ma, Y., Zhou, J., Zeng, J., Liu, X., Huang, Z., Chen, X. ve Chen, X., 2019, A direct "touch" approach for gold nanoflowers decoration on graphene/ionic liquid composite modified electrode with good properties for sensing bisphenol A, *Talanta*, 191, 400-408.

Huang, K.-J., Liu, X., Xie, W.-Z. ve Yuan, H.-X., 2008, Electrochemical behavior and voltammetric determination of norfloxacin at glassy carbon electrode modified with multi walled carbon nanotubes/Nafion, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 64 (2), 269-274.

Huang, K. J., Liu, Y. J., Liu, Y. M. ve Wang, L. L., 2014, Molybdenum disulfide nanoflower-chitosan-Au nanoparticles composites based electrochemical sensing platform for bisphenol A determination, *J Hazard Mater*, 276, 207-215.

İpek, Y., 2015, Development of electrochemıcal sensors for pestıcıde detectıon, *Doktora Tezi, Marmara Unıversıty Instıtute For Graduate Studıes In Pure And Applıed Scıences,* İstanbul.

Jemmeli, D., Marcoccio, E., Moscone, D., Dridi, C. ve Arduini, F., 2020, Highly sensitive paper-based electrochemical sensor for reagent free detection of bisphenol A, *Talanta*, 216, 120924.

Jiao, Q., Wang, Y., Hao, L., Li, H. ve Zhao, Y., 2016, Synthesis of magnetic nickel ferrite microspheres and their microwave absorbing properties, *Chemical Research in Chinese Universities*, 32 (4), 678-681.

Joshi, S., Kumar, M., Chhoker, S., Srivastava, G., Jewariya, M. ve Singh, V., 2014, Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Journal of Molecular structure*, 1076, 55-62.

Kesavan, G., Nataraj, N., Chen, S.-M. ve Lin, L.-H., 2020, Hydrothermal synthesis of $NiFe_2O_4$ nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the electrochemical detection of bisphenol A, *New Journal of Chemistry*, 44 (19), 7698-7707.

Khalid, M., 2013, Electrochemistry, BoD–Books on Demand, *ınTeck,* Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia.

Kırlak, S., 2018, Poli (tiyonin) Destekli Paladyum Nanopartikülleri İle H_2O_2 Tayini, *Yüksek Lisans Tezi, Ordu Ü. Fen Bil. Ens*., Ordu.

Kumazawa, H., Oki, K., Cho, H.-M. ve Sada, E., 1992, Hydrothermal synthesis of ultrafine ferrite particles, *Chemical Engineering Communications*, 115 (1), 25-33.

Landrigan, P. J. ve Goldman, L. R., 2011, Children's vulnerability to toxic chemicals: a challenge and opportunity to strengthen health and environmental policy, *Health Affairs*, 30 (5), 842-850.

Li, D., Ma, X., Wang, R. ve Yu, Y., 2017, Determination of trace bisphenol A in environmental water by high-performance liquid chromatography using magnetic reduced graphene oxide based solid-phase extraction coupled with dispersive liquid–liquid microextraction, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 409 (5), 1165-1172.

Li, S., Qu, J., Wang, Y., Qu, J. ve Wang, H., 2016, A novel electrochemical sensor based on carbon nanoparticle composite films for the determination of nitrite and hydrogen peroxide, *Analytical Methods*, 8 (21), 4204-4210.

Li, Y., Gao, Y., Cao, Y. ve Li, H., 2012, Electrochemical sensor for bisphenol A determination based on MWCNT/melamine complex modified GCE, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171-172, 726-733.

Lin, X., Cheng, C., Terry, P., Chen, J., Cui, H. ve Wu, J., 2017, Rapid and sensitive detection of bisphenol a from serum matrix, *Biosensors and Bioelectronics*, 91, 104-109.

Liu, H. ve Deng, J., 1995, An amperometric lactate sensor employing tetrathiafulvalene in Nafion film as electron shuttle, *Electrochimica Acta*, 40 (12), 1845-1849.

Liu, K., Song, Y., Song, D. ve Liang, R., 2020, Plasticizer-free polymer membrane potentiometric sensors based on molecularly imprinted polymers for determination of neutral phenols, *Anal Chim Acta*, 1121, 50-56.

Liu, Y., He, H., Li, J., Li, W., Yang, Y., Li, Y. ve Chen, Q., 2015, Preparation and enhanced photoelectrochemical performance of ap–n heterojunction $CuFe_2O_4/WO_3$ nanocomposite film, *RSC Advances*, 5 (120), 99378-99384.

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

Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W. ve Tour, J. M., 2010, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS nano*, 4 (8), 4806-4814.

Mattos, M. A., van Bemmelen, P. S., Hodgson, K. J., Ramsey, D. E., Barkmeier, L. D. ve Sumner, D. S., 1993, Does correction of stenoses identified with color duplex scanning improve infrainguinal graft patency?, *Journal of vascular surgery*, 17 (1), 54-66.

McGovern, M., Garnett, E., Rice, C., Masel, R. ve Wieckowski, A., 2003, Effects of Nafion as a binding agent for unsupported nanoparticle catalysts, *Journal of power sources*, 115 (1), 35-39.

Miao, X.-M., Yuan, R., Chai, Y.-Q., Shi, Y.-T. ve Yuan, Y.-Y., 2008, Direct electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide based on Nafion and copper oxide nanoparticles modified Pt electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612 (2), 157-163.

Mobin, S. M., Sanghavi, B. J., Srivastava, A. K., Mathur, P. ve Lahiri, G. K., 2010, Biomimetic sensor for certain phenols employing a copper (II) complex, *Analytical chemistry*, 82 (14), 5983-5992.

Nandan, D., Sreenivasulu, P., Viswanadham, N., Chiang, K. ve Newnham, J., 2014, Synthesis of carbon embedded MFe_2O_4 (M= Ni, Zn and Co) nanoparticles as efficient hydrogenation catalysts, *Dalton Transactions*, 43 (31), 12077-12084.

Navadeepthy, D., Thangapandian, M., Viswanathan, C. ve Ponpandian, N., 2020, A nanocomposite of $NiFe_2O_4$–PANI as a duo active electrocatalyst toward the sensitive colorimetric and electrochemical sensing of ascorbic acid, *Nanoscale Advances*, 2 (8), 3481-3493.

Nithyayini, K. N., Harish, M. N. K. ve Nagashree, K. L., 2019, Electrochemical detection of nitrite at $NiFe_2O_4$ nanoparticles synthesised by solvent deficient method, *Electrochimica Acta*, 317, 701-710.

Niu, X., Yang, W., Wang, G., Ren, J., Guo, H. ve Gao, J., 2013, A novel electrochemical sensor of bisphenol A based on stacked graphene nanofibers/gold nanoparticles composite modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 98, 167-175.

Nouri, M., Rahimnejad, M., Najafpour, G. ve Akbar Moghadamnia, A., 2019, A gr/αFe_2O_3/carbon paste electrode developed as an electrochemical sensor for determination of rizatriptan benzoate: an antimigraine drug, *ChemistrySelect*, 4 (46), 13421-13426.

Nouri, M., Rahimnejad, M., Najafpour, G. ve Moghadamnia, A. A., 2020, Simultaneous voltammetric determination of rizatriptan and acetaminophen using a carbon paste electrode modified with $NiFe_2O_4$ nanoparticles, *Mikrochim Acta*, 187 (6), 315.

Nyangwebah, J. N., 2016, The development of amperometric urea biosensor based on dendrimer modified electrodes, *Yüksek Lisans Tezi, Fatih Ü. Biyomedikal Mühendisliği Ens.*, İstanbul.

Özcan, S., 2014, Sodyum sülbaktamın karbon pasta elektrot (CPE) yüzeyinde elektrokimyasal karakterizasyonu ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile bakır (II) iyonu tayininde

kullanılabilirliğinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Ü. Fen Bil. Ens.*, Karaman.

Öztürk, A., 2015, İki elektrotlu hücrelerde grafen/sds Süspansiyonlarının hazırlanması, karakterizasyonu ve grafen ince filmlerinin elektrokatalitik uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, *Atatürk Ü. Fen Bil Ens.*, Erzurum.

Pei, S. ve Cheng, H.-M., 2012, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50 (9), 3210-3228.

Pfeifer, D., Chung, Y. M. ve Hu, M. C., 2015, Effects of low-dose bisphenol A on DNA damage and proliferation of breast cells: the role of c-Myc, *Environmental health perspectives*, 123 (12), 1271-1279.

Piletsky, S. A. ve Turner, A. P., 2002, Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers, *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 14 (5), 317-323.

Polovkov, N. Y., Starkova, J. E. ve Borisov, R. S., 2020, A simple, inexpensive, non-enzymatic microwave-assisted method for determining bisphenol-A in urine in the form of trimethylsilyl derivative by GC/MS with single quadrupole, *J Pharm Biomed Anal*, 188, 113417.

Ponnaiah, S. K., Periakaruppan, P. ve Vellaichamy, B., 2018, New electrochemical sensor based on a silver-doped iron oxide nanocomposite coupled with polyaniline and its sensing application for picomolar-level detection of uric acid in human blood and urine samples, *The Journal of Physical Chemistry B*, 122 (12), 3037-3046.

Prokop, Z., Hanková, L. ve Jeřábek, K., 2004, Bisphenol A synthesis–modeling of industrial reactor and catalyst deactivation, *Reactive and Functional Polymers*, 60, 77-83.

Ragavan, K., Rastogi, N. K. ve Thakur, M., 2013, Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 52, 248-260.

Raoof, J. B., Kiani, A., Ojani, R., Valiollahi, R. ve Rashid-Nadimi, S., 2009, Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine at the surface of electrodes modified with self-assembled gold nanoparticle films, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (7), 1171-1176.

Ross, N. ve Civilized Nqakala, N., 2020, Electrochemical Determination of Hydrogen Peroxide by a Nonenzymatic Catalytically Enhanced Silver-Iron (III) Oxide/Polyoxometalate/Reduced Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode, *Analytical Letters*, 53 (15), 2445-2464.

S.I.Wei, 2006, Design and implementation of an all solid-state multi-ions sensing system based on LabVIEW software technology *Articles*, 0049

Sambe, H., Hoshina, K., Hosoya, K. ve Haginaka, J., 2006, Simultaneous determination of bisphenol A and its halogenated derivatives in river water by combination of isotope imprinting and liquid chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1134 (1-2), 16-23.

Shi, L., Rong, X., Wang, Y., Ding, S. ve Tang, W., 2018, High-performance and versatile electrochemical aptasensor based on self-supported nanoporous gold microelectrode and enzyme-induced signal amplification, *Biosens Bioelectron*, 102, 41-48.

Shim, K., Kim, J., Shahabuddin, M., Yamauchi, Y., Hossain, M. S. A. ve Kim, J. H., 2018, Efficient wide range electrochemical bisphenol-A sensor by self-supported dendritic platinum nanoparticles on screen-printed carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 2800-2808.

Sinha, A., Wu, L., Lu, X., Chen, J. ve Jain, R., 2018, Advances in sensing and biosensing of bisphenols: a review, *Analytica chimica acta*, 998, 1-27.

Solís, C., Somacescu, S., Palafox, E., Balaguer, M. ve Serra, J. M., 2014, Particular transport properties of $NiFe_2O_4$ thin films at high temperatures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (42), 24266-24273.

Soriano, S., Ripoll, C., Alonso-Magdalena, P., Fuentes, E., Quesada, I., Nadal, A. ve Martinez-Pinna, J., 2016, Effects of Bisphenol A on ion channels: Experimental evidence and molecular mechanisms, *Steroids*, 111, 12-20.

Su, B., Shao, H., Li, N., Chen, X., Cai, Z. ve Chen, X., 2017, A sensitive bisphenol A voltammetric sensor relying on AuPd nanoparticles/graphene composites modified glassy carbon electrode, *Talanta*, 166, 126-132.

Tangkuaram, T., Ponchio, C., Kangkasomboon, T., Katikawong, P. ve Veerasai, W., 2007, Design and development of a highly stable hydrogen peroxide biosensor on screen printed carbon electrode based on horseradish peroxidase bound with gold nanoparticles in the matrix of chitosan, *Biosensors and Bioelectronics*, 22 (9-10), 2071-2078.

Telefoncu, A., 1999, Biyosensörler (Telefoncu A., Ed.), *Ege Üniversitesi*, İzmir s. 81-142.

Tepeli, Y., 2015, Kanser Hücresi Belirlenmesine Yönelik Elektrokimyasal Yöntemlerin Ve Elektrokimyasal Platformların Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, *Muğla Sıtkı Koçman Ü. Fen Bil. Ens.,* Muğla.

Terzi, Ö., 2008, Amperometrik nitrat biyosensörlerinin geliştirilmesi Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, *Mühendislik ve Fen Bil. Ens.,* Kocaeli.

Uddin, M. E., Kim, N. H., Kuila, T., Lee, S. H., Hui, D. ve Lee, J. H., 2015, Preparation of reduced graphene oxide-$NiFe_2O_4$ nanocomposites for the electrocatalytic oxidation of hydrazine, *Composites Part B: Engineering*, 79, 649-659.

Ulubay Karabiberoğlu, Ş., 2019, Sensitive Voltammetric Determination of Bisphenol A Based on a Glassy Carbon Electrode Modified with Copper Oxide-Zinc Oxide Decorated on Graphene Oxide, *Electroanalysis*, 31 (1), 91-102.

Üçüncü, M., 2000, Gıdaların Ambalajlanması, *Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova,* İzmir.

Vieira Jodar, L., Orzari, L. O., Storti Ortolani, T., Assumpção, M. H., Vicentini, F. C. ve Janegitz, B. C., 2019, Electrochemical sensor based on casein and carbon black for Bisphenol A detection, *Electroanalysis*, 31 (11), 2162-2170.

Vu, T. D., Khac Duy, P., Bui, H. T., Han, S.-H. ve Chung, H., 2019, Reduced graphene oxide–Nickel sulfide (NiS) composited on mechanical pencil lead as a versatile and cost-effective sensor for electrochemical measurements of bisphenol A and mercury (II), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 281, 320-325.

Wang, A., Wei, Y. ve Wang, C., 2014, Study on the electrocatalytic oxidation of Bisphenol A on Au nanoparticles/carbon nanotubes composite modified electrode, *Journal of Analytical Chemistry*, 70 (1), 67-71.

Wang, J., Musameh, M. ve Lin, Y., 2003, Solubilization of carbon nanotubes by Nafion toward the preparation of amperometric biosensors, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (9), 2408-2409.

Wang, X., Li, Y., Zhou, Y. ve He, Y., 2019, Application of a novel endocrine disruptor bisphenol A electrochemical sensor based on analogous heterostructure characteristics of La-doped Yb_2O_3 nanomaterials, *Analytical Methods*, 11 (43), 5613-5622.

Wang, X., Shi, Y., Shan, J., Zhou, H. ve Li, M., 2020, Electrochemical sensor for determination of bisphenol A based on MOF-reduced graphene oxide composites coupled with cetyltrimethylammonium bromide signal amplification, *Ionics*, 26 (6), 3135-3146.

Xie, X., Gan, T., Sun, D. ve Wu, K., 2008, Application of Multi-walled Carbon Nanotubes/Nafion Composite Film in Electrochemical Determination of Pb^{2+}, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nonstructures*, 16 (2), 103-113.

Yáñez-Vilar, S., Sánchez-Andújar, M., Gómez-Aguirre, C., Mira, J., Señarís-Rodríguez, M. A. ve Castro-García, S., 2009, A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M=Mn, Co and Ni) nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (10), 2685-2690.

Ye, J.-H. ve Fedkiw, P. S., 1996, Electrodeposition of high-surface area platinum in a well adherent Nafion film on glassy carbon, *Electrochimica Acta*, 41 (2), 221-231.

Yin, H., Cui, L., Ai, S., Fan, H. ve Zhu, L., 2010, Electrochemical determination of bisphenol A at Mg–Al–CO_3 layered double hydroxide modified glassy carbon electrode, *Electrochimica Acta*, 55 (3), 603-610.

Yoshida, H., Harada, H., Nohta, H. ve Yamaguchi, M., 2003, Liquid chromatographic determination of bisphenols based on intramolecular excimer-forming fluorescence derivatization, *Analytica chimica acta*, 488 (2), 211-221.

Yücebaş, B. B., 2018, Seçici Paraben Tayini İçin Moleküler Baskılanmış Elektrokimyasal Sensörlerin Geliştirilmesi,*Yüksek lisans tezi, Hacettepe ü. Fen Bil. Ens.*, Ankara.

Zhan, T., Song, Y., Tan, Z. ve Hou, W., 2017, Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni_2Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 962-971.

Zhang, G., Li, Y., Zhou, Y. ve Yang, F., 2016, NiFe layered-double-hydroxide-derived NiO-$NiFe_2O_4$/reduced graphene oxide architectures for enhanced electrocatalysis of alkaline water splitting, *Chem Electro Chem*, 3 (11), 1927-1936.

Zhang, H. ve Liu, S., 2020, Electrochemical sensors based on nitrogen-doped reduced graphene oxide for the simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Journal of Alloys and Compounds*, 842.

Zhang, J., Xu, X. ve Chen, L., 2018, An ultrasensitive electrochemical bisphenol A sensor based on hierarchical Ce-metal-organic framework modified with cetyltrimethylammonium bromide, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 261, 425-433.

Zhang, S., Wright, G. ve Yang, Y., 2000, Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction, *Biosensors and Bioelectronics*, 15 (5-6), 273-282.

Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. ve Wang, X., 2011, Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management, *Environmental science & technology*, 45 (24), 10454-10462.

Zhao, S., Zhang, K., Bai, Y., Yang, W. ve Sun, C., 2006, Glucose oxidase/colloidal gold nanoparticles immobilized in Nafion film on glassy carbon electrode: direct electron transfer and electrocatalysis, *Bioelectrochemistry*, 69 (2), 158-163.

Zhao, X. ve Liu, X., 2015, A novel magnetic $NiFe_2O_4$@ graphene–Pd multifunctional nanocomposite for practical catalytic application, *RSC Advances*, 5 (97), 79548-79555.

Zhu, C., Yang, G., Li, H., Du, D. ve Lin, Y., 2015, Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures, *Analytical chemistry*, 87 (1), 230-249.

Zor, E., Bingol, H., Ramanaviciene, A., Ramanavicius, A. ve Ersoz, M., 2015, An electrochemical and computational study for discrimination of D- and L-cystine by reduced graphene oxide/beta-cyclodextrin, *Analyst*, 140 (1), 313-321.

Zou, H.-Y., Lu, X.-Y., Kong, F.-Y., Wang, Z.-X., Li, H.-Y., Fang, H.-L. ve Wang, W., 2020, A voltammetric sensor based on reduced graphene oxide-hemin-Ag nanocomposites for sensitive determination of tyrosine, *RSC Advances*, 10 (47), 28026-28031.