



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİSFENOL A TAYİNİ İÇİN YÜZEY BASKILI
ELEKTROT KULLANARAK
ELEKTROKİMYASAL SENSÖR
HAZIRLANMASI**

MİNE SEVİL SÖYLEMEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mine Sevil SÖYLEMEZ tarafından hazırlanan “Bisfenol A Tayini İçin Yüzey Baskılı Elektrot Kullanarak Elektrokimyasal Sensör Hazırlanması” adlı tez çalışması 05/08/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN

.....

Danışman

Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ

.....

Üye

Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hasan AYDOĞAN
FBE Müdürü

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.

.....

Mine Sevil SÖYLEMEZ

05.08.2025

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****BİSFENOL A TAYİNİ İÇİN YÜZEY BASKILI ELEKTROT KULLANARAK
ELEKTROKİMYASAL SENSÖR HAZIRLANMASI****Mine Sevil SÖYLEMEZ****Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ****2025, 60 Sayfa****Jüri****Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ****Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN****Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN**

Birçok polimerik üründe yaygın olarak kullanılan bir plastik katkı maddesi olan Bisfenol A (BPA), hormonal ve homeostatik fonksiyonlara müdahale ederek endokrin sistemi bozmaktadır. BPA'nın sağlığa etkileri konusundaki endişeler nedeniyle, bu potansiyel riski zamanında kontrol altına almak için BPA'yı tayin etmek çok önemlidir. Bu amaçla, sensörün elektroaktif özelliklerini geliştirmek için tungsten disülfür (WS_2), manyetit (Fe_3O_4) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeren üçlü bir nanokompozit kullanarak BPA'yı hızlı ve kolay bir şekilde tayin etmek için laboratuvar yapımı, tek kullanımlık bir sensör platformu geliştirildi. Üçlü kompoziti oluşturan her bir nanomateriyalin performansını değerlendirmek için kapsamlı yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Sensör, $0,03 \mu M$ 'lik bir gözlenebilirlik sınırı ile $0,05 \mu M$ ile $50 \mu M$ arasında değişen iyi bir doğrusal sinyal göstermiştir. Ayrıca, sensör kabul edilebilir kararlılık, güçlü anti-girişim yeteneği, iyi tekrarlanabilirlik ve tekrarlanabilirlik sergilemiştir. Önerilen sensör, %103,50 ile %105,25 arasında tatmin edici geri kazanım oranlarıyla musluk ve kaynak suyu numunelerinde BPA'yı tayin etmek için de kullanılmıştır. Bu bulgular, sensörün BPA'nın tayini için güvenilir bir platform olma potansiyelini ortaya koymaktadır. Bu tatmin edici sonuçlar, WS_2 , Fe_3O_4 ve rGO'dan oluşan üçlü kompozitin BPA'nın elektrokimyasal olarak tayininde önemli bir rehberlik sunduğunu doğrulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bisfenol A, laboratuvar yapımı elektrot, elektrokimyasal sensör, Fe_3O_4 , WS_2 .

ABSTRACT**MSc THESIS****PREPARATION OF AN ELECTROCHEMICAL SENSOR USING SCREEN-PRINTED ELECTRODE FOR THE DETERMINATION OF BISPHENOL A****Mine Sevil SÖYLEMEZ****THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY****Advisor: Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ****2025, 60 Pages****Jury****Prof. Dr. Salih Zeki BAS****Prof. Dr. Mustafa OZMEN****Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN**

Bisphenol A (BPA), a plastic additive widely used in many polymeric products, disrupts the endocrine system by interfering with hormonal and homeostatic functions. Due to concerns about the health effects of BPA, it is crucial to detect BPA in order to control this potential risk in a timely manner. To this end, a lab-made, disposable sensor platform was developed to quickly and easily determine BPA using a ternary nanocomposite containing tungsten disulfide (WS₂), magnetite (Fe₃O₄) and reduced graphene oxide (rGO) to enhance the electroactive properties of the sensor. Comprehensive structural and electrochemical characterizations were conducted to evaluate the performance of each nanomaterial constituting the ternary composite. The sensor demonstrated a good linear response ranging from 0.05 µM to 50 µM with a limit of detection of 0.03 µM. Additionally, the sensor exhibited acceptable stability, strong anti-interference ability, good reproducibility and repeatability. The proposed sensor was also utilized to detect BPA in tap and spring water samples with a satisfied recovery rates from 103.50% to 105.25%. These findings suggests the sensor's potential as a reliable platform for monitoring BPA. These satisfying results confirmed that the ternary composite consisting of WS₂, Fe₃O₄, and rGO offers a significant guidance in the electrochemical monitoring of BPA.

Keywords: Bisphenol A, lab-made electrode, electrochemical sensor, Fe₃O₄, WS₂.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Tez çalışmamın her aşamasında yardımını ve desteğini hiç esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ'a, yine çalışmalarım esnasında her türlü desteği veren Prof. Dr. Mustafa ÖZMEN hocama saygı ve şükranlarımı sunuyorum ve çok teşekkür ediyorum. Tez çalışmamda kullandığım modifikasyon materyalinin bir kısmının temini ve karakterizasyonu dolayısıyla Prof. Dr. Faruk ÖZEL'e ve Doç. Dr. Adem SARILMAZ'a teşekkür ederim.

Ayrıca, bu süreçte beni her zaman destekleyen sevgili eşim Dr. Hasan SÖYLEMEZ'e ve canım oğullarım Burak ve Bora SÖYLEMEZ'e ve yardımlarını esirgemeyen sevgili Eyüp ASLANTAŞ'a çok teşekkür ediyorum.

Mine Sevil SÖYLEMEZ

Konya, 2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Bisfenol A	1
2. SENSÖRLER	5
2.1. Elektrokimyasal Sensörler	5
2.1.1. Kondüktometrik sensörler.....	5
2.1.2. Potansiyometrik sensörler.....	6
2.1.3. Amperometrik sensörler	6
2.2. Sensörlerin Performans Kriterleri.....	8
2.2.1. Seçicilik	8
2.2.2. Duyarlılık	8
2.2.3. Doğrusal çalışma aralığı	9
2.2.4. Gözlenebilme sınırı.....	9
2.2.5. Tekrarlanabilirlik	9
2.2.6. Tekrarüretilebilirlik.....	10
2.2.7. Kararlılık	10
2.3. Yüzey Baskılı Elektrot.....	10
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	12
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
4.1. Materyal	22
4.1.1. Kullanılan cihazlar	22
4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	23
4.2. Yöntem.....	23
4.2.1. Kullanılan yöntemler	23
4.2.1.1. Dönüşümlü voltametri	23
4.2.1.2. Diferansiyel puls voltametri.....	24
4.2.1.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	25
4.3. Fe ₃ O ₄ -WS ₂ -rGO/SPE Sensörünün Hazırlanması.....	25
4.3.1. LabSPE'nin hazırlanması	25
4.3.2. İndirgenmiş grafen oksit sentezi	26
4.3.3. Fe ₃ O ₄ sentezi	26
4.3.4. WS ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO nanokompozitinin hazırlanması	27

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	28
5.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon.....	28
5.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon	31
5.3. Optimizasyon Çalışmaları.....	33
5.4. WS ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO /LabSPE Sensörünün Analitik Performansı	34
5.5. Girişim Çalışması	39
5.6. Gerçek Numune Çalışması	40
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	51



SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

°C	: Derece santigrat
g/mol	: Gram/mol
s	: Saniye
cm	: Santimetre
μA	: Mikroamper
mg	: Miligram
mM	: Milimolar
mA	: Miliamper
mol/L	: Mol/litre
mL	: Mililitre
μmol	: Mikromol
μmol/L	: Mikromol/litre
μM	: Mikromolar
mmol/L	: Milimol/litre
μL	: Mikrolitre
nM	: Nanomolar
n	: Elektron transfer sayısı
nmol/L	: Nanomol/litre
C _{LOD}	: Sensörün gözlenebilme sınırı
m	: Sensörün kalibrasyon grafiğinin eğimi
SD	: Belirli bir konsantrasyona sahip analitin standart sapması
V	: Volt
E _p	: Pik potansiyeli
I _p	: Pik akımı
ΔI	: Akım farkı

Kısaltmalar

AA	: Askorbik Asit
AuE	: Altın elektrot
Au	: Altın
Ag	: Gümüş
BET	: Brunauer Emmett Teller
BPA	: Bisfenol A
CA	: Kronoamperometri
CB	: Karbon siyahı
CC	: Katekol
CPE	: Karbon Pasta Elektrodu
CS	: Kitosan
Cu	: Bakır
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DA	: Dopamin
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametri
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu
EG	: Etilen Glikol
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
Fe ₃ O ₄	: Demir Oksit
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
GNs	: Grafen Nanotabakalar
GO	: Grafen Oksit
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HQ	: Hidrokinon
LC-MS	: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Kantitatif Ölçüm Sınırı
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
MIP	: Moleküler Baskılanmış Polimer
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
NP	: Nanopartikül
PBS	: Fosfat Tamponu
Ph	: Fenol
RS	: Rezorsinol

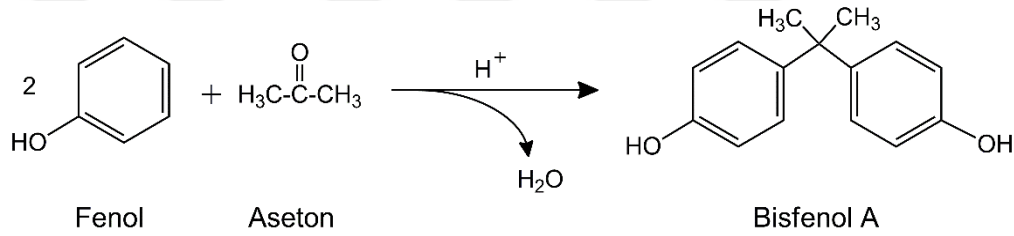
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
RSD	: Bağlı Standart Sapma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPE	: Yüzey Baskılı Elektrot
SWV	: Kare Dalga Voltametri
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TDI	: Tolere Edilebilir Günlük Miktar
UV	: Ultraviyole
WS ₂	: Tungsten Disülfür
XRD	: X Işını Kırınımı
XPS	: X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi



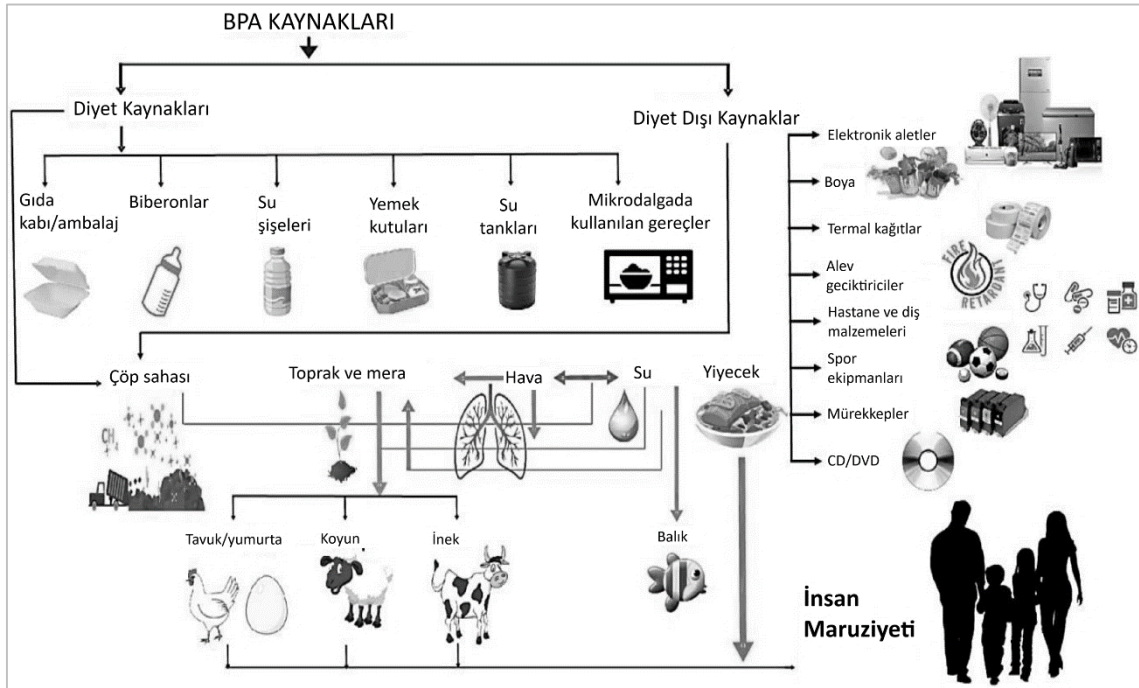
1. GİRİŞ

1.1. Bisfenol A

Molekül formülü $C_{15}H_{16}O_2$ ve IUPAC adı 2,2-bis(4-hidroksifenil) propan olan madde Bisfenol A (BPA) olarak bilinmektedir. Beyaz partiküller şeklinde bir görünüme sahiptir. Aseton, benzen, etanol ve eter gibi organik çözücülerde daha iyi çözünen BPA'nın sudaki çözünürlüğü $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 120 g/mL 'dir. İlk olarak Rus kimyager Alexander P. Dianin tarafından 1891 yılında sentezlenmiştir. Düşük pH ve yüksek sıcaklıkta iki mol fenol ile bir mol asetonun kondenzasyon reaksiyonu (Şekil 1.1) sonucunda elde edilmektedir (McGreal ve ark., 1939).

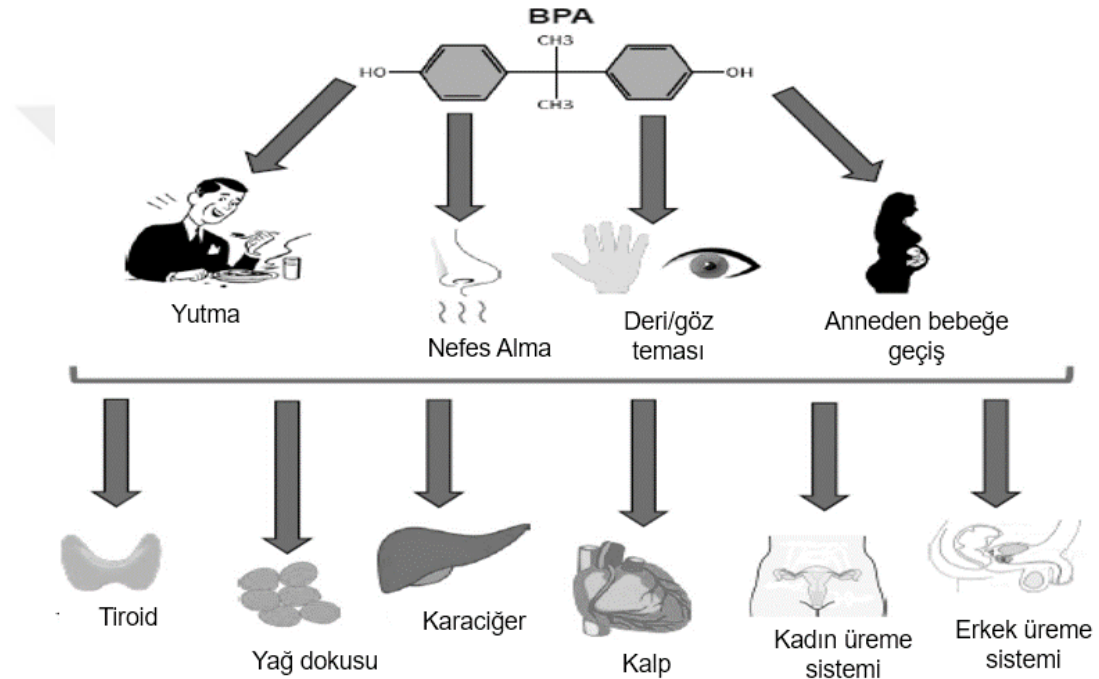


Şekil 1.1. Bisfenol A'nın oluşum reaksiyon



Şekil 1.2. Günlük yaşamımızda BPA (Manzoor ve ark., 2022)

BPA uzun yıllardır farklı kimyasallarla birlikte epoksi reçineleri, polimer malzemeleri ve polikarbonat plastiklerin üretiminde kullanılan bir maddedir. Günlük yaşamımızda ise BPA ile besin kaynakları ve besin dışı kaynaklarda karşılaşmaktayız. Şekil 1.2’de de gösterildiği gibi, besin kaynakları olarak gıda kapları, su şişeleri, çeşitli mutfak gereçlerinde, besin dışı kaynaklar olarak da elektronik aletler, boyalar, alev geciktiriciler, hastane ve diş malzemeleri, spor ekipmanları, mürekkepler, CD/DVD’ler, deterjanlar, sabunlar, losyonlar gibi maddeler ile çöpe, havaya, toprağa ve suya karışarak doğrudan ya da dolaylı olarak tüm canlılara etki etmektedir (Manzoor ve ark., 2022).



Şekil.1.3. BPA'nın vücuda etkileri (Cimmino ve ark., 2020)

Şekil 1.3’de BPA’nın vücuda hangi yollarla alındığı ve hangi organlara etki ettiği görülmektedir. BPA’nın vücuda en yaygın giriş yolu besinlerin pişmeden ya da ısıtılma işlemi olmadan plastik poşetlere sarılması veya mikrodalgaya uygun olmayan kaplarda pişirme, ısıtma yapma gibi yöntemlerle kirlenme meydana gelen gıda ve içme sularının tüketilmesiyle olmaktadır. Solunum ya da temas yoluyla da BPA’ya maruz kalınmaktadır. Örneğin, yazar kasa veya kredi kartı çıktılarında kullanılan termal kâğıtlara temas yoluyla BPA’ya maruz kalınmaktadır. Kasiyerler üzerinde yapılan bir araştırmada, plazma ve idrar örneklerinde çok yüksek BPA seviyeleri ile karşılaşılması termal kâğıtlara dayandırılmaktadır. Ayrıca, BPA plasenta bariyerini de geçebilmekte ve insan rahmindeki doku ve sıvılara ulaşabilmektedir. Anne ve fetüs serumunda da BPA varlığına

ilişkin çalışmalar mevcuttur. BPA'nın tiroid hormonu sentezine ve salgılanmasına müdahale ettiği belirlenmiştir. BPA, yağ dokusunda leptin ve yağ asitlerinin miktarını arttırıp, glikoz kullanımını düşürerek obeziteye neden olduğu da belirlenmiştir. BPA, karaciğerde glikozun artmasına, glikojen ile insülin reseptörlerinin ve sinyalinin azalmasına neden olmaktadır. Çocukların gelişiminin erken dönemlerinde BPA maruziyeti kalp gelişimini de ciddi şekilde etkilemektedir. Mekanizmaları hala belirsiz olmasına rağmen hipertansiyon kardiyovasküler hastalık riskinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, güçlü bir endokrin bozucudur. Östrojen reseptörlerine bağlanarak östrojenik etki göstermekte olup, anti androjen etkisi ile üreme mekanizmaları üzerinde birçok olumsuz etki yaratmaktadır (Cimmino ve ark., 2020).

BPA ile ilgili yapılan çalışmalarda BPA'nın insanlarda kalp hastalıklarına, diyabet, obezite, kısırlık, kanser, astım gibi hastalıklara neden olduğu üzerinde durulmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, BPA'nın düşük dozlarda bile endokrin sistemi olumsuz yönde etkilediği rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2015). Bu nedenlerle BPA'nın kullanımı ile ilgili bilim insanları ve sağlık otoriteleri sınırlandırma ve yasaklamalar getirilmesi konusunu ele almıştır.

Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) 2008 tarihli raporunda, "insanlarda mevcut BPA maruziyeti sonucunda, fetüslerde, bebeklerde ve çocuklarda beyin, davranış ve prostat bezi üzerindeki etkiler konusunda bazı endişelerin olduğunu" belirtmiştir. Bu ve bunu takip eden birkaç çalışma Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi'ni (EFSA) referans dozu düşürmeye sevk etmiş olup, birçok ülke de bebek biberonlarında BPA kullanımına kısıtlamalar getirmiştir. 2010 yılında Kanada hükümeti BPA içeren biberonların satış ve ithalatını tamamen yasaklamıştır (Usman ve Ahmad, 2016). Türkiye'de de Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı tarafından 2011 yılında BPA içeren biberon ve beslenme gereçleri toplatılmıştır (Ayazgök ve Tüylü Küçükkılınç, 2017).

2023 yılında Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) bilim insanlarının hazırlamış olduğu son raporda, BPA'ya maruz kalmanın halk sağlığı üzerindeki riskleri yeniden değerlendirilmiş ve tolere edilebilir günlük alım miktarı (TDI) vücut ağırlığının kilogramı başına 0,2 nanogram olarak düzenlenmiştir. Daha önceki raporda, geçici TDI günde vücut ağırlığının kilogramı başına 4 mikrogram olarak rapor edilmişti. BPA'nın toksikolojik etkilerine ilişkin yeni veriler ile birlikte, yeni belirlenen TDI bir önceki değere göre yaklaşık 20000 kat daha düşüktür. Bu da BPA'nın canlılar üzerindeki risklerinin oldukça büyük olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, insan sağlığı ve

evre zerindeki tüm bu zararları dikkate alındığında, BPA'nın tayininin günümüzde oldukça önem arz ettiği ifade edilebilir.



2. SENSÖRLER

Bir numune içindeki analitin aktivitesini veya konsantrasyonunu seçici ve duyarlı bir şekilde ölçmek için kullanılan sistemlerdir. Temel olarak, sensörler analite özgü seçicilik gösteren bir tanıma birimi (receptor) ile bu analiti ölçülebilir bir elektronik sinyale dönüştüren bir dönüştürücüden (transducer) oluşur. Üretilen sinyal, numunedeki analit miktarına ilişkin bilgi sağlamaktadır.

2.1. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler, kimyasal bileşenlerin varlığını veya konsantrasyonunu belirlemek için elektrokimyasal prensipleri kullanan cihazlardır. Elektrokimyasal sensörler, düşük algılama limitleri (pikomolar seviyelerine kadar), hızlı cevap süreleri ve algılama süreçlerinde kullanılan ekipmanların düşük maliyeti gibi avantajları sayesinde en yaygın şekilde kullanılan sensör türü olarak öne çıkmaktadır. Elektrokimyasal sensörlerde analitik bilgi, hedef analit ve tanıma katmanının etkileşimi ile üretilen elektrik sinyalinden alınmaktadır. Analitin doğasına, numune matrisinin karakterine ve duyarlılık veya seçicilik gereksinimlerine bağlı olarak çeşitli elektrokimyasal cihazlar kullanılabilir. Kullanım alanları oldukça geniş olup, çevresel izleme, gıda güvenliği, tıbbi teşhis ve endüstriyel uygulamalar gibi birçok sektörde tercih edilmektedir. Örneğin, glikoz sensörleri diyabet hastalığının yönetiminde yaygın olarak kullanılırken, içme suyu kalitesinin izlendiği sistemlerde ağır metal tayini için elektrokimyasal sensörler kullanılmaktadır. Ölçülen sinyalin türüne göre ayırt edilen elektrokimyasal sensörler, potansiyometrik, amperometrik ve kondüktometrik elektrokimyasal sensörler gibi çeşitli kategorilere ayrılmaktadır (Baranwal ve ark., 2022).

2.1.1. Kondüktometrik sensörler

Kondüktometrik sensörler, ölçüm yapılan ortamın elektriksel iletkenliğinde meydana gelen değişiklikleri algılayarak analiz yapmaya dayalı bir prensiple çalışan ve içindeki iyon konsantrasyonunu belirleyen cihazlardır (Kırlak, 2018). Bu yöntemde, elektrotlar arasında yer alan çözeltideki iyon yoğunluğu ölçülerek sistemin duyarlılığı belirlenmektedir (Yüncü, 2021). Kullanım alanları oldukça geniş olup, su kalitesi analizi,

gıda endüstrisi, kimyasal süreç kontrolü ve çevresel izleme gibi pek çok alana uygulanabilmektedir. Örneğin, su arıtma tesislerinde, suyun tuzluluğunu izlemek için kondüktometrik sensörler kullanılırken, gıda sektöründe ürünlerin tuz oranını kontrol etmek amacıyla da tercih edilmektedir. Kondüktometrik sensörler, hızlı ve doğru ölçümler sağladıkları için endüstriyel uygulamalarda önemli bir rol oynamaktadır.

2.1.2. Potansiyometrik sensörler

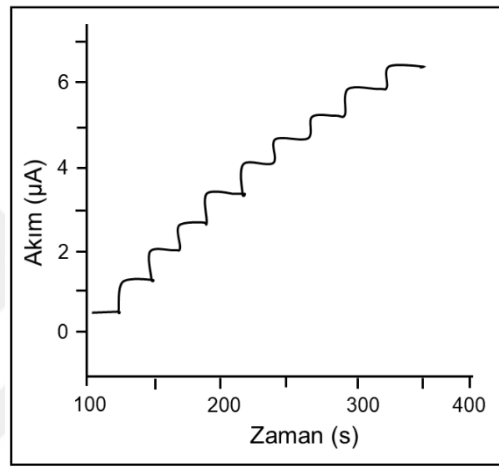
Elektrokimyasal analiz yöntemlerinden biri olan potansiyometri, bir elektrot sisteminin potansiyelinin ölçülmesine dayanmaktadır. Potansiyometrik sensörler, bir çözeltinin pH değeri veya diğer elektrokimyasal potansiyellerini ölçmek için kullanılan cihazlardır. Potansiyometrik ölçüm sistemleri, referans elektrot ve indikatör (çalışma) elektrodu olmak üzere iki elektrottan oluşur. Referans elektrot, belirli bir sıcaklıkta sabit bir elektrot potansiyeline sahipken, indikatör elektrodu analitin konsantrasyonuna bağlı olarak potansiyeli değişkenlik gösteren elektrottur. Bu iki elektrot arasındaki potansiyel fark, çözeltinin iyonik özelliklerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Isildak ve Özbek, 2021). Potansiyometrik sensörler, su kalitesi ölçümleri, gıda ve içecek endüstrisinde asidite kontrolü, tarımsal uygulamalarda toprak pH takibi ve laboratuvar analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.3. Amperometrik sensörler

Amperometri, elektroanalitik bir yöntem olup, çalışma elektroduna sabit bir indirgeme veya yükseltgeme potansiyeli uygulanmasını ve bu potansiyel sonucunda oluşan faradaik akımın ölçülmesini içermektedir. Ölçüm sırasında potansiyel, optimize edilmiş bir değerde sabit tutulur ve akım, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Ölçülen akım, analit konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak değişmektedir (Baranwal ve ark., 2022).

Amperometrik sensörler, belirli bir potansiyel altında elektrokimyasal hücreden geçen akım yoğunluğunu ölçmeye dayanan bir prensip ile çalışmaktadır. Bu sensörler, genellikle bir çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrot içermektedir.

Elektroliz sürecinde, analitin özelliklerine bağlı olarak ölçüm elektrodu anot veya katot rolünü üstlenmektedir. Bu teknik kapsamında, reaksiyonun gerçekleştiği potansiyelde uygun konveksiyon koşulları sağlanarak analite duyarlı bir elektrolit çözeltiye belirli aralıklarla analit eklenmektedir. Akımda meydana gelen değişimler zaman eksenine göre grafiklenir ve bu grafik "amperomogram" olarak adlandırılmaktadır. Amperomogramdan yararlanılarak doğrusal bir kalibrasyon eğrisi oluşturularak, eğrinin eğimi yöntemin duyarlılığını belirlemede kullanılmaktadır. Ayrıca, bu doğrultuda belirlenen alt ve üst sınırlar, yöntemin tayin kapasitesini ortaya koymaktadır (Şekil 2.1).



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

Amperometrik sensörlerde elektrokimyasal ölçümler, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri, kare dalga voltametri ve doğrusal taramalı voltametri gibi voltametrik teknikler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu tekniklerde, potansiyeldeki değişime karşılık akım değişimi grafik üzerinde gösterilerek, elde edilen eğri voltamogram olarak adlandırılmaktadır. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılan ölçümlerde, potansiyelin döngüsel olarak artırılıp azalmasıyla elde edilen akım-potansiyel eğrisi dönüşümlü voltamogram olarak tanımlanırken, potansiyelin küçük adımlarla artırıldığı ve her adımda akım değişiminin ölçüldüğü bir teknik olan diferansiyel puls voltametri tekniğinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi diferansiyel puls voltamogramı olarak adlandırılmaktadır (Akin, 2017).

Amperometrik sensörler, yüksek akım duyarlılığı ve tekrarlanabilirlik özelliği sayesinde güvenilir ve hassas ölçümler sağlamaktadır. Kullanım kolaylığı, ek kimyasallara ihtiyaç duymaması ve analiz sürecinin kısa olması nedeniyle pratik ve etkili

bir sensör türü olarak öne çıkmaktadır. (Cui ve ark., 2012; Öztürk, 2015; Çetiner, 2024). Amperometrik sensörler, elektrokimyasal sensörler arasında en yaygın kullanılan tür olup, potansiyometrik sensörlere kıyasla daha yüksek duyarlılığa sahiptir. Ayrıca, düşük potansiyel aralıklarında ölçüm yapabilme imkânı sunarak, oksijen ve diğer girişim yapabilecek maddelerin etkisini minimize etmektedir (İpek, 2015).

2.2. Sensörlerin Performans Kriterleri

Bir elektrokimyasal sensörün hazırlanmasının ardından, sensörün sistematik olarak değerlendirilmesi ve analitik performansının belirlenebilmesi için çeşitli parametreler dikkate alınmaktadır. Aşağıda, ideal bir elektrokimyasal sensörde bulunması gereken temel kriterler ve bu kriterlere ilişkin açıklamalar sunulmuştur.

2.2.1. Seçicilik

Bir sensörün önemli özelliklerinden biri olan seçicilik, hedef analiti, tayin ortamında bulunan diğer kimyasal bileşenler veya olası girişim maddeleri arasında ayırt edebilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır. İdeal bir sensör, yalnızca analiz edilen hedef maddeye cevap vermeli ve çevredeki diğer bileşiklerden kaynaklanan etkilerden minimum düzeyde etkilenmelidir (Türkmen, 2015). Örneğin, glikoz sensörleri, kan numunesindeki glikozu ölçmek üzere tasarlanmıştır. Ancak, kan içinde birçok diğer bileşen (örneğin, fruktoz, galaktoz) de bulunmaktadır. İyi tasarlanmış bir glikoz sensörü, fruktoz veya diğer bileşenlerin varlığında bile kandaki glikoz miktarını doğru bir şekilde ölçebilmesi gerekmektedir. Bu da sensörün yüksek seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir.

2.2.2. Duyarlılık

Duyarlılık, bir sensörün analit konsantrasyonundaki küçük değişikliklere karşı verdiği sinyal değişiminin büyüklüğüyle ilgilidir ve bu kriter, akım sinyali-analit konsantrasyonu arasında elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminden belirlenmektedir. Elektrokimyasal sensörün doğrusal çalışma aralığı belirlendikten sonra, kalibrasyon

grafığının eğiminden sensörün duyarlılığı hesaplanmaktadır (Zhang ve ark., 2000; Türkmen, 2015).

2.2.3. Doğrusal çalışma aralığı

Elektrokimyasal sensörle yapılan deneylerde, en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar arasında bir dizi analit çözeltisi hazırlanarak hedef analitin ölçüm ortamına eklenmesiyle ortaya çıkan akım sinyallerindeki değişim izlenmektedir. Bu akım sinyalindeki değişimlerin konsantrasyona karşı doğrusal olduğu bölge, sensörün doğrusal çalışma aralığını göstermektedir. Bu konsantrasyon aralığında verdiği akım cevapları grafiğe geçirilerek oluşturulan kalibrasyon eğrisinin regresyon analizi yapılarak, eğrinin doğru denklemi ve korelasyon katsayısı hesaplanmaktadır (Edis, 2016).

2.2.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı (limit of detection, LOD), bir sensörün, çözeltideki (ya da numunedeki) analitin varlığını belirlemek için verdiği en küçük ölçülebilir sinyale karşılık gelen en düşük konsantrasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu sinyal, ortalama tanık sinyali ve tanık sinyalinin standart sapmasına bağlı olarak hesaplanır. LOD, sensörlerin analitik performansının değerlendirilmesinde önemli bir parametre olarak kabul edilir (Zhang ve ark., 2000). LOD genellikle şu şekilde tanımlanır:

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

C_{LOD} : Sensörün gözlenebilme sınırı

m : Sensörün analit için elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimi

SD : Belirli bir konsantrasyona sahip analitin standart sapması

2.2.5. Tekrarlanabilirlik

Bir sensörle yapılan ölçümlerin tutarlılığı, aynı sensör ile aynı koşullarda birden fazla ölçüm gerçekleştirilerek elde edilen analit sinyallerinin birbirine yakınlığını ifade

etmektedir. Sensörün tekrarlanabilirliği elde edilen verilerin standart sapma değeri üzerinden değerlendirilir. Sensörden alınan verilerin benzer sonuçlar üretmesi beklenir (Öztürk, 2015; Türkmen, 2015).

2.2.6. Tekrarüretilebilirlik

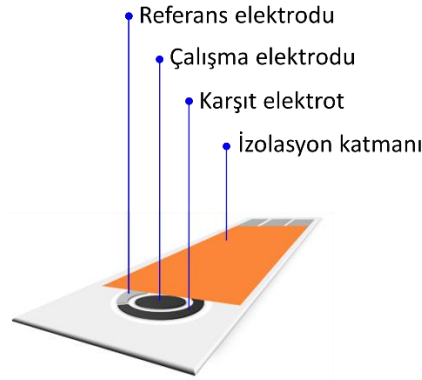
Farklı sensörlerin hedef analite verdikleri cevapların benzerliği, bu sensörlerin tekrarlanabilirliğini ölçen bir parametredir. Aynı analit konsantrasyonu, aynı özelliklere sahip farklı elektrotlar ile yapılan ölçümlerin benzer sonuçlar vermesi, sensörün doğruluğunu ve güvenilirliğini gösterir (Türkmen, 2015). Sensörün tekrarüretilebilirliği elde edilen verilerin standart sapma değeri üzerinden değerlendirilir. Bu tür veriler, aynı zamanda sensörün etkin bir şekilde kullanılabilirliğini de yansıtmaktadır.

2.2.7. Kararlılık

Kararlılık, bir sensörün belirli bir gün boyunca hedef analite verdiği cevapların duyarlılığındaki değişimlerin izlenmesiyle ölçülür (İpek, 2015). Bu özellik, sensörün uzun süreli kullanım performansını gösterir. Kararlılık seviyesi ne kadar yüksekse, aynı sensörle daha fazla analiz yapılabileceğinden dolayı sensörün kullanım süresi uzayacak, analiz maliyeti de düşecektir.

2.3. Yüzey Baskılı Elektrot

Yüzey baskılı elektrotlar (SPE), cam, plastik veya seramik gibi alt zeminler üzerine ince mürekkep filmleri ile üretilir. Bu mürekkepler, metaller, enzimler, polimerler ve kompleks oluşturu maddeler gibi çeşitli materyaller eklenerek özelleştirilebilir. Böylece farklı mürekkep karışımları kullanılarak her tür analiz için gereken duyarlılık ve seçicilik sağlanabilir. Ayrıca, elektrot yüzeyine metal, polimer veya enzim gibi maddelerle kaplama yaparak elektrotlar modifiye edilebilir. (Eggins, 2002; Hart ve ark., 2004). Şekil 2.2'de yüzey baskılı elektrot üzerinde yer alan çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot gösterilmektedir (Banica, 2012).



Şekil 2.2. Yüzey baskılı elektrot bileşenleri.

Serigrafi teknolojisi, mikroelektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanıldığı gibi, tek kullanımlık elektrokimyasal sensörlerin elektrot üretiminde de önemli bir yer tutmaktadır (Tanguaram ve ark., 2007). Serigrafi ile yüzey baskılı elektrot hazırlama aşamaları genel olarak şablon hazırlama, mürekkep (boya) seçimi ve baskı sürecinden oluşmaktadır. Yüzey baskılı elektrotlar, basit tasarımları, çok yönlülükleri, taşınabilirlikleri, kullanım kolaylıkları, güvenilirlikleri, kompakt yapıları ve seri üretim süreçlerine uygunlukları ile elektroanalitik kimya alanında oldukça tercih edilmektedir (Wei, 2006). Ayrıca, camsı karbon elektrotlar (GCE) gibi geleneksel elektrotlar ile karşılaştırıldığında, yüzey baskılı elektrotlar tek kullanımlık oldukları için uzun, zahmetli temizlik işlemleri gerektirmez (Domínguez-Renedo ve ark., 2007). Yüzey baskılı elektrotlar, kalibrasyon gereksinimleri, kararsızlıklar ve yerinde analiz için uygun olmayan geleneksel üç elektrotlu sistemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırarak daha hassas, seçici ve tekrarlanabilir sensörlerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır (Chan ve ark., 2016).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde BPA tayini için çok sayıda elektrokimyasal sensör çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları hakkında özet bilgi aşağıda sunulmuştur.

2023 yılında Pina ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bir atık su arıtma tesisinin ikincil arıtılmış çıkış suyunda ve yüzey suyunda Bisfenol-A (BPA) ve Bisfenol-S (BPS)'nin eşzamanlı tayini için hassas bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Sensör tasarımında, demir nanopartikülleri ve grafen oksitten oluşan nano kompozit (GO@FeNps) ile modifiye edilmiş camsı yüzey karbon elektrot kullanılmıştır. Optimum koşullar altında, BPA için 15,0 ile 120,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ arasında lineer bir aralık elde edilmiştir. BPA için gözlenebilirlik sınırı 12,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Kullanılan sensör materyallerini oluşturan grafen oksit ve demir nanopartiküllerinin yalnız olarak BPA tayinine ilişkin akım cevapları incelenmiş, nanokompozitin sadece grafen oksit ve sadece demir nanopartiküle göre daha yüksek akım cevabı verdiği belirlenmiştir.

Atık sularda BPA tayini için gerçek numune çalışması da yapılmıştır. Suda klorlama işlemi öncesi ve sonrasında alınan numuneler üzerinde BPA tayini gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, GO@FeNps elektrokimyasal sensörünün oldukça iyi analitik performans sergilediğini göstermektedir. Sensör, düşük gözlenebilirlik sınırına sahip, BPA için geniş bir doğrusal aralık, iyi bir duyarlılık ve yüksek doğruluk sağlayarak yüksek derecede kompleks atık su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Piña ve ark., 2023).

Jahani ve arkadaşları tarafından 2024 yılında yapılan bir başka çalışmada, modifiye edilmiş karbon pasta elektrot (CPE) ile BPA'nın tayini için basit ve hassas bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Bu amaçla, CeO₂ nanopartikülleri (CeO₂ NPs) ve iyonik sıvı (IL) kullanılarak CPE modifiye edilmiştir. Çeşitli elektrot yüzeylerinde BPA'nın elektrokimyasal davranışını incelemek için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, CeO₂ NPs/CPE, IL/CPE ve CeO₂ NPs/ILCPE elektrotlarının, diğer CPE'lere kıyasla BPA'nın yükseltgenmesine yönelik daha iyi elektrokatalitik performans gösterdiğini ortaya koymuştur. BPA tayini için diferansiyel puls voltametri (DPV) yönteminden faydalanılmış olup, optimum koşullar altında CeO₂ NPs/ILCPE sensörü 0,02-460,0 μM aralığında iyi bir doğrusal tayin sağlarken, 0,01 μM 'lik bir gözlenebilirlik sınırı (LOD) göstermiştir.

Son olarak, hazırlanan sensörün domates salçası ve nehir suyu numunelerine uygulanması ile elde edilen geri kazanım oranları ve bağıl standart sapma (RSD) değerleri, sensörün gerçek numunelerde BPA tayini için uygulanabilir olduğunu doğrulamıştır. Bu bulgulara dayanarak, CeO₂ NPs/ILCPE sensörünün BPA tayini için uygun bir sensör platformu olduğu sonucuna varılmıştır (Mohammadzadeh Jahani ve ark., 2024).

Zhou ve ark. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada BPA tayini için monoklinik WO₃ nanoyaprakları-karbon nanotüpler nanokompozit bazlı bir elektrokimyasal sensör hazırlanmıştır. Monoklinik tungsten trioksit (WO₃) nanoyaprakları-karbon nanotüpler (WO₃-CNT) nanokompoziti ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot (GCE) bazlı yenilikçi ve hassas bir elektrokimyasal sensör ilk kez geliştirilmiştir. Geliştirilen WO₃-CNT/GCE sensörünün elektrokimyasal davranışı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri (CV) ve kronokulometri (CC) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Optimum koşullar altında, hazırlanan sensör diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği ile BPA'nın tayini için kullanılmış olup, sensörün elektrooksidasyon pik akımı, 0,03-3,0 µM ve 3,0-100 µM konsantrasyon aralıklarında sırasıyla 0.9993 ve 0.9992 korelasyon katsayıları ile BPA konsantrasyonu ile doğru orantılı cevaplar sergilemiştir. Ayrıca, 16,3 nM gözlenebilirlik sınırı ile geliştirilen sensör, iyi bir tekrarlanabilirlik, seçicilik ve kararlılık sergilemiş ve gerçek numunelerde (tekstil, plastik ve musluk suyu) BPA tayini için başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen geri kazanım oranları tatmin edici sonuçlar vermiştir.

Li ve ark. (2023) yılında yapmış oldukları çalışmada, kadmiyum sülfür (CdS) ile modifiye edilmiş karbon keçe (CF) üzerinde moleküler baskılama yöntemiyle yerinde fotopolimerizasyon gerçekleştirilerek esnek ve özel olarak tasarlanmış bir elektrokimyasal sensör üretilmiştir. (MIP@CdS-CF). Öncelikle, moleküler baskılı öncü çözelti, çapraz bağlayıcı ajan (EDGMA) ve başlatıcı (AIBN) varlığında, BPA ile metakrilik asit (MAA) arasındaki uygun bir molar oran kullanılarak sentezlenmiştir. Daha sonra, solvotermal yöntem ile CdS modifiye edilmiş karbon keçeler (CdS-CF) elde edilmiştir. Ardından, hazırlanan moleküler baskılı öncü çözelti, CdS-CF elektrot yüzeyine damlatılmış ve ultraviyole (UV) ışık altında gerçekleşen yerinde fotopolimerizasyon reaksiyonu ile polimerizasyon tamamlanmıştır. Bu süreç sonucunda, BPA baskılı CdS-CF elektrodu (BPA-MIP@CdS-CF) oluşmuştur. Son olarak, şablon molekül BPA'nın uzaklaştırılmasıyla, BPA'yı seçici olarak tanıyabilen bir MIP@CdS-

CF elektrodu başarıyla elde edilmiştir. Optimum koşullar altında, MIP@CdS-CF sensörünün BPA'ya karşı sensör performansını diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniğiyle değerlendirilmiştir. BPA tayini için sensörün gözlenebilme sınırı (LOD) 1,5 nM olarak belirlenmiştir.

Nurdin ve ark. (2025) yapmış oldukları araştırmada; BPA tayini yönelik elektrokimyasal performansı artırmayı amaçlayan, grafen (Gr) elektrotlarının telluryum katkılı titanyum dioksit (Te-TiO₂) ile modifikasyonu içeren bir sensör tasarlamıştır. TiO₂, sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş, Te(OH)₆ ve titanyum tetraisopropoksit, etilen glikol ortamında termal tavlama yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen Te-TiO₂, Gr elektrot matrisine dahil edilerek GTT elektrodu adı verilen bir sensör oluşturulmuştur. GTT elektrodunun kapsamlı karakterizasyonu, enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizi ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve spektrofotometrik özelliklerini değerlendirmek için UV-Vis spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal performans, üç elektrotlu bir sistemde dönüşümlü voltametri ile değerlendirilmiş ve Te-TiO₂ modifikasyonunun elektrodun duyarlılığını ve elektrokatalitik aktivitesini önemli ölçüde artırdığı ortaya konmuştur. GTT elektrodu, BPA tayinine yönelik oldukça yüksek duyarlılık göstermiş, 1-5 µg/L aralığında lineer tayin aralığı ve 0,32 µg/L gözlenebilme sınırı (LOD) elde edilmiştir. Te-TiO₂'nin elektrota dahil edilmesi, yalnızca bant aralığını azaltmakla kalmayıp aynı zamanda elektron transfer kinetiğini de iyileştirerek, GTT elektrodunu çevresel izleme, gıda güvenliği ve biyomedikal uygulamalar için umut verici bir platform haline getirmiştir. Bu çalışma, iz seviyesindeki kirleticilerin tayinine yönelik yüksek performanslı elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi için önemli bir yol göstermiştir (Nurdin ve ark., 2025).

Oloyede ve Ajibade (2024) yapmış olduğu bir çalışmada, BPA tayini için tek katman bazlı (SAM) elektrokimyasal sensörler metal-organik çerçeveler (MOF'ler), kuantum noktalar (QD'ler) ve bunların bileşiği (QDs@MOFs) kullanılarak sentezlenmiş ve altın elektrot (AuE) modifikasyonunda kullanılmıştır. Altın elektrot yüzeyinde adsorpsiyon yoluyla moleküler tabaka oluşturulmuş ve böylece analit ile elektrot arasındaki arayüzü özelleştirmek için oldukça esnek bir yöntem sağlamıştır. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda, optimum koşullar altında modifiye edilmiş altın elektrot BPA'yı oldukça iyi sonuçlar sergilemiştir. Özellikle, QDs@MOFs ile modifiye edilmiş elektrot, $8,43 \times 10^{-5}$ µA ile en yüksek yükseltgenme pik akımını ve 19,4 Ω ile en

düşük yük transfer direncini göstermiştir. Sentezlenen modifiye altın elektrodun sensör performansını belirlemek için dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) kullanılmıştır. Geliştirilen sensör, geniş bir konsantrasyon aralığında (0,1-1 μM) çalışmış ve 0,252 μM gözlenebilirlik sınırı (LOD) elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, QDs@MOFs ile modifiye edilmiş sensörün elektrokatalitik aktivitesine ve MOF ile QD'ler arasındaki sinerjik etkiye bağlanmaktadır. Gözlenebilirlik sınırı, diğer elektrokimyasal BPA sensör yöntemleriyle karşılaştırılabilir seviyededir ve QDs@MOFs ile modifiye edilmiş altın elektrodun BPA sensörü olarak geliştirilebileceğini göstermektedir. Bu çalışmada gerçek numune olarak atık su arıtma tesisinden toplanan arıtılmamış ve arıtılmış atık su örnekleri, musluk suyu ve şişelenmiş su kullanılmıştır. BPA, arıtılmamış atık su haricindeki hiçbir örnekte gözlenmemiştir. Ancak, BPA eklendikten sonra, kompozit ile modifiye edilmiş altın elektrot yüzeyinde bazı tepkiler gözlemlenmiş olup bu da sensörün pratik uygulanabilirliğini göstermektedir.

2022 yılında Wei ve arkadaşları tarafından yapılan moleküler baskılı polidopamin kaplı Fe_3O_4 mikrokürelerine dayanan çalışmada, insan ve hayvanlarda üreme ve endokrin sistemine zarar veren BPA'nın hızlı ve hassas bir şekilde tayin edilmesi amacıyla yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. BPA, Fe_3O_4 nanopartikülleri üzerine dopaminin kendiliğinden polimerleşmesi ve sonrasında çıkarılması ile BPA'ya özgü tanıma boşlukları oluşturulmuştur. Böylece hazırlanan sensör aracılığıyla BPA'ya karşı elektrokimyasal impedans değişimi izlenmiştir. Bu çalışmada geliştirilen elektrokimyasal sensör, BPA tayini için 1×10^{-11} - 1×10^{-3} M aralığında doğrusal akım sinyali vermiş ve $5,78 \times 10^{-12}$ M gibi çok düşük bir gözlenebilirlik sınırı sergilemiştir. Adsorpsiyon testlerinde, moleküler baskılı mikroküreler (MIM) baskılı olmayanlara (NIM) göre yaklaşık 2-3 kat daha fazla BPA bağlamıştır. Seçicilik testlerinde ise benzer yapılu bileşiklere kıyasla BPA'ya karşı hazırlanan sensör belirgin bir üstünlük göstermiştir. Gerçek numune uygulamalarında (mısır yağı) %84,8-95,2 oranlarında geri kazanım sağlanmıştır. Bu sonuçlar, sensörün pratik ve güvenilir BPA tayini için uygun olduğunu göstermektedir (Wei ve ark., 2022).

2011 yılında yapılan bir çalışmada, kitosan- Fe_3O_4 (CS- Fe_3O_4) nanokompozit ile modifiye edilmiş camı yüzey karbon elektrot (GCE) ile BPA'nın amperometrik tayini geliştirilmiştir. Hazırlanan nanokompozit, BPA'nın elektrokimyasal tayininde akım sinyalini önemli ölçüde artırmış ve yükseltgenme potansiyelini ise düşürmüştür. pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi önemli deneysel parametreler optimize

edilmiştir. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin geniş yüzey alanı ve kitosanın biyolojik uyumluluğu sayesinde güçlü bir sinyal artışı elde edilmiştir. Elektrodun yükseltgenme potansiyeli, tek başına GCE'ye kıyasla daha düşük seviyeye çekilmiş ve BPA'nın elektrokatalitik yükseltgenmesi daha etkili hale getirilmiştir. Geliştirilen sensör, $5,0 \times 10^{-8}$ - $3,0 \times 10^{-5}$ mol/dm³ aralığında doğrusal akım sinyali vermiş ve $8,0 \times 10^{-9}$ mol/dm³ gözlenebilirlik sınırı elde edilmiştir. Elektrot, 150 saniyelik biriktirme süresi ve -0,10 V biriktirme potansiyelinde en yüksek akım sinyalini göstermiştir. BPA tayini için en uygun elektrolit pH değeri ise pH 8'de elde edilmiştir. Plastik örneklerinde (biberon, içme bardağı vb.) gerçekleştirilen BPA analizlerinde yüksek doğrulukta sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, sıcaklık ve süreye bağlı olarak plastikten suya geçen BPA miktarının arttığı belirlenmiştir. Elektrodun tekrarlanabilirliği yüksek, kararlılığı ise %93 seviyesinde sinyalin korunmasıyla tatmin edici olarak tanımlanabilir. Sonuç olarak, CS- Fe_3O_4 tabanlı sensör, BPA'nın hızlı, düşük maliyetli ve hassas tayini için uygun ve pratik bir alternatif sunmaktadır (Yu ve ark., 2011).

Mohammadzadeh Jahani ve ark. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, hazırlanan sensör 2-(4-(3-(trimetoksisilanilpropiltiyometil)-1H-1,2,3-triazol-1-il) asetik asit ile türevlendirilmiş Fe_3O_4 nanopartikülleri ile modifiye edilmiş yüzey baskılı elektrot (Fe_3O_4 NPs/SPE) temelinde tasarlanmıştır. Bu modifikasyon, elektrodun BPA'ya karşı elektrokimyasal cevabını artırarak, yükseltgenme pik akımını önemli ölçüde yükseltmiş ve yükseltgenme potansiyelini düşürmüştür. Diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılarak yapılan ölçümlerde, BPA'nın 0,03-700 μM aralığında doğrusal cevaplar elde edilmiştir. Gözlenebilirlik sınırı ise 0,01 μM seviyesindedir. Çalışmada geliştirilen ThTAA- Fe_3O_4 NPs/SPE, BPA'nın elektrokimyasal tayini için yüksek duyarlılık ve seçicilik sunan bir platform sağlamıştır. Yapısal karakterizasyon analizleri (FT-IR, XRD, FESEM, TEM, VSM) ile sensörün morfolojik ve manyetik özellikleri detaylı biçimde ortaya konmuş, modifikasyonun başarılı olduğu doğrulanmıştır. Elektrokimyasal deneyler, modifiye elektrodun BPA için yalın elektroda kıyasla daha düşük yükseltgenme potansiyeli ve daha yüksek pik akımı ürettiğini göstermiştir. pH 7,0 ortamında optimum performans elde edilmiş, tarama hızı ve tarama gerilimi üzerindeki etkiler değerlendirilerek reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu ortaya konmuştur. Geliştirilen sensörün kararlılık ve tekrarlanabilirlik testlerinde, 15 günlük süre sonunda sinyal kaybı %2,4'ün altında kalmış ve sensör yüzeyinde kirlenme etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, gerçek numune analizleri kapsamında çeşitli gıda ve su

örneklerinde BPA'nın tayini gerçekleştirilmiş, geri kazanım oranlarının %97,3-103,2 aralığında olduğu ve bağıl standart sapmanın %3'ün altında kaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, geliştirilen elektrokimyasal sensörün, düşük maliyetli, taşınabilir ve güvenilir bir analitik araç olarak çevresel ve gıda güvenliği uygulamalarında pratik olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Mohammadzadeh Jahani ve ark., 2020).

Abid ve ark. (2024) tarafından yapılan bir çalışmada tarımda yaygın olarak kullanılan toksik bir fungusit olan thiramın elektrokimyasal tayini için yeni bir sensör geliştirilmiştir. Geliştirilen sensör, çalışma elektrodu üzerine farklı grafen oksit:tungsten disülfid (GO:WS₂) oranlarında hazırlanmış 2D-GO/WS₂ nanohibrit bileşikler ile modifiye edilmiş yüzey baskılı karbon elektrottan (SPCE) oluşmaktadır. Morfolojik ve yapısal karakterizasyonlar, SEM, Raman spektroskopisi ve floresans analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon sonucunda, GO:WS₂ oranı 2:1 olan bileşiğin thiramın yükseltgenme reaksiyonuna karşı en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi gösterdiği saptanmıştır. Çalışmada geliştirilen GO@WS₂ nanohibrit ile modifiye edilmiş SPCE sensörü, thiram fungusitinin elektrokimyasal tayininde yüksek duyarlılık ve seçicilik sunmuştur. SEM ve EDX analizleri, elektrot yüzeyine GO/WS₂ nanokompozitlerinin başarılı bir şekilde kaplandığını ve bileşimin doğrulandığını göstermiştir. Raman spektroskopisi, GO ve WS₂'nin karakteristik bantlarını ortaya koyarak kompozit yapının oluşumunu desteklemiştir. Floresans analiz sonuçları ise GO ve WS₂ arasındaki etkileşimleri gösteren yeni bir emisyon bandının oluştuğunu ve fotoluminesans sönümlenmesini ortaya koymuştur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri (CV) testleri, GO@WS₂ modifikasyonunun yük transfer direncini azalttığını ve elektrot yüzeyinde daha etkin bir elektron transferi sağladığını ortaya koymuştur. En iyi elektrokimyasal performans, GO:WS₂ oranı %75 olan bileşimde gözlemlenmiştir. Bu oranda modifiye edilen elektrot, thiramın elektrooksidasyonu sırasında daha yüksek pik akımı ve daha düşük yükseltgenme potansiyeli göstermiştir.

Diferansiyel puls voltametri (DPV) ve lineer taramalı voltametri (LSV) teknikleri ile yapılan analizlerde hazırlanan sensör, 0,083-0,33 µM konsantrasyon aralığında lineer cevaplar vermiş ve 0,02 µM gözlenebilir sınır elde edilmiştir. pH 7,4, en uygun elektrolit pH değeri olarak belirlenmiştir. Gerçek numune testlerinde (musluk suyu, maden suyu ve armut suyu), hazırlanan sensör ile thiram başarıyla tayin edilmiş ve matris etkisinin minimal olduğu saptanmıştır. Ayrıca, potansiyel girişim etkisi gösteren

iyonların varlığında sensörün yüksek seçicilik sağladığı gösterilmiştir. Diğer fungusitlerden mancozeb varlığında dahi thiramın pik sinyali net şekilde elde edilmiştir. Sonuç olarak, GO@WS₂ nanokompozit ile hazırlanan bu yeni elektrokimyasal platform, tarımsal ve çevresel örneklerde thiram gibi pestisitlerin hızlı, duyarlı ve taşınabilir tayini için son derece uygun bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Abid ve ark., 2024).

Shahsavari ve ark. (2023) tarafından yapılan bir çalışmada BPA'nın elektrokimyasal tayini için Fe₃O₄/ZIF-4 nanomalzeme ile modifiye edilmiş yüzey baskılı grafit elektrot (Fe₃O₄/ZIF-4/SPGE) temelli yeni bir sensör geliştirilmiştir. Fe₃O₄/ZIF-4 nanopartiküllerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları EDX, XRD, FT-IR, FESEM, TEM ve TGA teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. FESEM ve TEM görüntüleri, nanopartiküllerinin tekdüze boyutlarda olduğunu ve ZIF-4 yapısının Fe₃O₄ ile başarıyla kaplandığını göstermiştir. TGA analizleri, nanomalzemenin 590°C'ye kadar yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur. Elektrot yüzeyinin karakterizasyonu sonucunda, nanokompozitin homojen dağılıma ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu, FT-IR ve XRD analizleri ile doğrulanmıştır. Fe₃O₄/ZIF-4 ile modifiye edilmiş SPGE elektrodu ile yapıla elektrokimyasal deneyler, modifiye elektrodun BPA'nın yükseltgenme potansiyelini yaklaşık 230 mV düşürdüğünü ve pik akımını 3,8 kat artırdığını göstermiştir. Tarama hızı, DPV, LSV ve kronoamperometrik analizlerle sensör davranışı detaylı olarak incelenmiş, reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu, Tafel eğrisi üzerinden belirlenmiştir. Hesaplanan difüzyon katsayısı $1,4 \times 10^{-5}$ cm²/s olarak tayin edilmiştir. DPV analizlerinde 0,06-300 µM konsantrasyon aralığında geniş bir doğrusal akım sinyali gözlemlenmiş, gözlenebilir sınıra ise 0,015 µM olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bazı iyonlar ve organik bileşiklerin girişim testi sonucunda, hazırlanan sensörün yüksek seçicilik sergilediği ve girişim etkilerinin $\pm 5\%$ 'in altında olduğu ve yüksek duyarlılık ($0,1274 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$) sergilediği görülmüştür. Gerçek numune analizlerinde (nehir suyu, atık su, musluk suyu ve gıda örnekleri: ton balığı, domates salçası ve yahni), geri kazanım oranları %96,7-104,0 aralığında ve bağıl standart sapma değerleri %3'ün altında kalmıştır. Bu sonuçlar, geliştirilen elektrokimyasal sensörün güvenilir, ekonomik ve çevresel izleme ile gıda güvenliği uygulamalarında kullanılabilir bir alternatif sunmaktadır (Shahsavari ve ark., 2023).

2023 yılında Shen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Ag@Fe₃O₄-rGO kompoziti ile modifiye edilmiş camsı yüzey karbon elektrot (GCE) kullanılarak, BPA'nın oransal (ratiometrik) elektrokimyasal tayini için yeni bir sensör geliştirilmiştir.

Geliştirilen sensör, Ag nanopartiküllerinin yükseltgenme akımını referans sinyal, BPA'nın yükseltgenme akımını ise gösterge sinyal olarak kullanmaktadır. Ag@Fe₃O₄-rGO nanokompoziti basit bir solvotermal yöntemle sentezlenmiş ve kapsamlı morfolojik, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlara tabi tutulmuştur. Çalışmada geliştirilen Ag@Fe₃O₄-rGO nanokompozit temelli elektrot, BPA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesini güçlendirerek yüksek duyarlılıkta bir sensör platformu sunmuştur. Morfolojik ve yapısal analizler (SEM, TEM, XRD, XPS, Raman, BET) sayesinde nanokompozitin küresel yapıda, Ag çekirdek ve Fe₃O₄ kabuk yapıda homojen bir dağılıma sahip olduğu, rGO'nun tabanında başarılı şekilde yerleştiği belirlenmiştir. Ag ve Fe₃O₄'ün sinerjik etkisi, rGO'nun yüksek yüzey alanı ve iletkenliğiyle birleşerek BPA'nın yükseltgenme akımını büyük ölçüde artırmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonlarda, Ag@Fe₃O₄-rGO/GCE elektrodu diğer modifikasyonlara kıyasla daha düşük yük transfer direnci ve daha yüksek elektrokimyasal aktivite göstermiştir.

Diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılarak yapılan ölçümlerde, BPA/Ag pik akım oranı, 0,1-10 µM konsantrasyon aralığında lineerlik göstermiş, regresyon katsayısı $R^2 = 0,997$ olarak hesaplanmış ve gözlenebilirlik sınırı ise 0,028 µM olarak belirlenmiştir. pH 7,0'da optimum performans sergileyen sensör, BPA'nın iki proton ve iki elektron transferine dayalı yükseltgenme mekanizmasıyla çalışmaktadır. Girişim çalışmaları, geliştirilen sensörün ortak iyonlar ve fenolik bileşiklere karşı yüksek seçicilik sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, beş bağımsız elektrotla yapılan testlerde %3,47 bağıl standart sapma ile yüksek üretim tekrarlanabilirliği, 7 günlük saklama sonrası ise %3,08 sapma ile kararlı bir performans elde edilmiştir. Gerçek numune uygulamalarında (musluk suyu), %93,00–105,00 arasında geri kazanım oranları ve %6,5'in altında bağıl standart sapmalar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, geliştirilen Ag@Fe₃O₄-rGO/GCE sensörünün çevresel su örneklerinde BPA tayini için uygun, hassas ve güvenilir bir sensör sistemi olduğunu göstermektedir (Shen ve ark., 2023).

Mariyappan ve ark. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, WS₂/Fe₃O₄ nanokompoziti başarılı şekilde sentezlenerek, kuersetin (QCT) tayini için camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine uygulanmıştır. Nanokompozitin yapısal özellikleri XRD, Raman, FT-IR, XPS, FE-SEM ve HR-TEM ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, WS₂ nanoyapılarının Fe₃O₄ yüzeyine homojen şekilde dağıldığını göstermiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri kullanılarak yapılan analizlerde, hazırlanan

sensörün QCT'ye karşı güçlü bir elektrokatalitik performans sergilediği belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları, nanokompozitin hem yapısal olarak homojen hem de elektrokimyasal olarak yüksek iletkenlik ve aktif yüzey alanına sahip olduğunu doğrulamıştır. Elektrokimyasal analizlerde WS₂/GdCoO₃ ile modifiye edilmiş GCE, yalnız ve diğer modifiye elektrotlara kıyasla çok daha yüksek pik akım ve düşük yük transfer direnci (R_{ct}) sergilemiştir. Kuersetin tayini için geliştirilen sensör, geniş bir konsantrasyon aralığında (0,001-329 µM) doğrusal DPV akım sinyalleri göstermiştir. Gözlenebilme sınırı 0,003 µM ve duyarlılık değeri 6,922 µAµM⁻¹cm⁻² olarak belirlenmiştir. Ayrıca, pH 7,0 ortamında maksimum akım elde edilmiş ve kuersetin yükseltgenme mekanizmasının 2 elektron ve 2 proton içeren adsorpsiyon kontrollü bir yükseltgenme basamağına sahip olduğu belirlenmiştir. Gerçek numune uygulamalarında, elma ve üzüm sularında yapılan kuersetin tayininde hazırlanan sensör %97,4-99,4 arasında geri kazanım değerleri göstermiştir. Ayrıca, bazı yaygın iyonlar ve biyolojik moleküller kullanılarak girişim testi gerçekleştirilmiş ve sensörün oldukça yüksek seçicilik gösterdiği belirlenmiştir. Tekrarlanabilirlik ve kararlılık testlerinde ise %94,3 oranında akım sinyallerinin korunduğu gözlemlenmiştir. Tüm bulgular, WS₂/GdCoO₃/GCE sensörünün çevresel ve gıda analizleri gibi pratik uygulamalar için güvenilir bir platform sunduğunu ortaya koymuştur (Mariyappan ve ark., 2022).

2022 yılında Santos ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, tüberküloz tedavisinde bir antibiyotik olarak kullanılan izoniazidin elektrokimyasal tayini için yüksek iletkenliğe sahip karbon nanotüpler (CNT) ile elektrokatalitik özelliğe sahip tungsten disülfür (WS₂) malzemesinin bir camı karbon elektrot (GCE) yüzeyine modifikasyonu ile yeni bir sensör hazırlanmıştır. WS₂/CNT nanokompoziti Raman spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal performans, dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan geliştirilen sensör, izoniazidin yükseltgenme reaksiyonuna karşı yüksek kararlılık ve elektrokatalitik aktivite göstermiştir. WS₂/CNT nanokompoziti ile hazırlanan sensör, izoniazidin elektrokimyasal tayininde yüksek duyarlılık ve seçicilik sergilemiştir. SEM ve EDS analizleri, WS₂ tabakalarının CNT ağı ile etkili bir şekilde bağlandığını ve malzemenin homojen bir şekilde dağıldığını ortaya koymuştur. Elektrokimyasal testlerde modifiye elektrot, yalnız GCE'ye kıyasla daha yüksek akım sinyalleri ve daha düşük yük transfer direnci (140 Ω'dan 9 Ω'a bir azalma) ile yüksek performans sergilemiştir.

Optimum koşullar altında, sensör 10-80 μM aralığında doğrusal DPV sinyalleri göstermiş ($R^2 = 0.990$) ve gözlenebilme sınırı 0,24 μM olarak belirlenmiştir. Sensörün tekrarlanabilirliği ve tekrarüretilebilirliği, sırasıyla aynı elektrot ile yapılan ölçümlerde %1,97, farklı elektrotlar ile yapılan ölçümlerde ise %3,61 bağıl standart sapma değerleri göstermiştir. Sentetik idrar örneklerinde izoniazidin elektrokimyasal tayini için yapılan testlerde, %96,9-104,5 arasında geri kazanım sonuçları elde edilmiştir. Bu da yöntemin biyolojik örneklerde başarıyla uygulanabileceğini göstermektedir. Ayrıca, amonyum, fosfat, sülfat, askorbik asit ve glikoz gibi girişim etkisine sahip bileşikler ile yapılan testlerde, sensör yüksek seçicilik göstermiştir. Sonuç olarak, WS_2/CNT nanokompoziti ile hazırlanan sensör, izoniazidin hızlı, düşük maliyetli, seçici ve hassas tayini için oldukça işlevsel ve pratik bir alternatif sensör sistemi sunmaktadır (Santos ve ark., 2022).



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan cihazlar

Dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EI) teknikleri kullanılarak yapılan tüm elektrokimyasal deneyler CAC kablo konektörü (Metrohm DropSens, İspanya) ile entegre edilmiş CHI markalı (660C) bir elektrokimyasal analiz cihazı (CH Instruments, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Fourier transform kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi analizi, zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) modunda çalışan bir Bruker Vertex ATR-FTIR Spektrofotometresi (Bruker Optics, Ltd., Massachusetts, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, Cu-K α radyasyonu (0.154056 nm) ve 0.01°s⁻¹ tarama hızı kullanılarak Bruker D8 Advance kırınım cihazı (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, ABD) ile analiz edilmiştir. Malzemelerin elementel bileşimi, monokromatik Al K α uyarım kaynağına sahip X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Specs-Flex) ile analiz edilmiştir. Modifiye edilmiş elektrotların morfolojik analizleri, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile donatılmış bir Zeiss GeminiSEM 500 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) (Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Tablo 4.1’de deneysel aşamalarda kullanılan kimyasal maddeler listelenmektedir.

Tablo 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde adı	Marka ve diğer özellikler
Fenol (Ph), $\geq 99\%$	Merck
Bisfenol A (BPA), $\geq 99\%$	Merck
1,2-dihidroksibenzen (Katekol, CC), $\geq 99\%$	Merck
1,4-dihidroksibenzen (Hidrokinon, HQ), $\geq 99\%$	Merck
1,3-dihidroksibenzen (Resorsinol, RC), extra pure	Merck
NaCl, 99.5%	Merck
CaCl ₂ , $\geq 97\%$	Merck
MgCl ₂ , 99%	Merck
Zn(NO ₃) ₂ , 98.5%	Merck
Hidrazin, 35 wt. % in H ₂ O	Merck
C ₂ H ₅ OH	Merck
H ₃ PO ₄	Merck
NaOH	Merck
Amonyak, 25%	Merck
Grafit	Merck
NaH ₂ PO ₄	Merck
Carbon mürekkep	Daejoo Electronic Materials Co.
Ag/AgCl macun	Sigma-Aldrich
WS ₂	Nanografi Nanotechnology

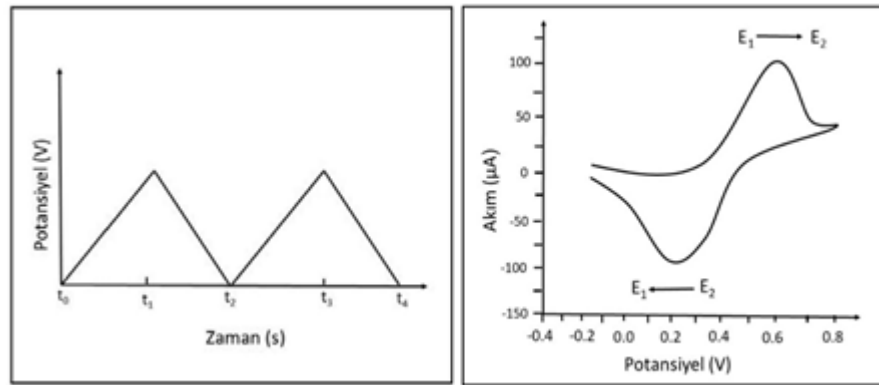
4.2. Yöntem

4.2.1. Kullanılan yöntemler

4.2.1.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri tekniği (CV), elektrokimyasal analizlerde en sık başvurulan tekniklerden biridir. Bu yöntem, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin, karşı elektroda göre belirli bir potansiyel aralığında ve belirli bir hızda doğrusal olarak değiştirilmesine dayanır. Potansiyel-zaman ilişkisi doğrusal olacak şekilde düzenlenir ve

bu değişim hızı "tarama hızı" olarak tanımlanır. CV tekniğinde, potansiyel hem ileri hem de geri yönde taranabilir; bu yönlerdeki tarama hızları eşit olabileceği gibi farklı da seçilebilir. Ayrıca, elektroanalitik karakterizasyonu geliştirmek amacıyla birden fazla tarama çevrimi uygulanması mümkündür (Geref, 1993) CV tekniği sonucunda elde edilen akım ile potansiyel arasındaki ilişkiyi gösteren eğri, dönüşümlü voltamogram olarak tanımlanır (Şekil 4.1). Dönüşümlü voltametri tekniği, maddelerin elektroaktif özelliklerinin belirlenmesi, elektrot yüzey karakterizasyonu, ince yapısal analizlerin yapılması, modifiye elektrot yüzeylerinin hazırlanması, polimer ve metalik filmlerin oluşturulması ile nano ve mikro ölçekte yüzey modifikasyonu gibi çeşitli uygulamalarda; ayrıca elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında önemli bir analitik teknik olarak öne çıkmaktadır (Tepeli, 2015).



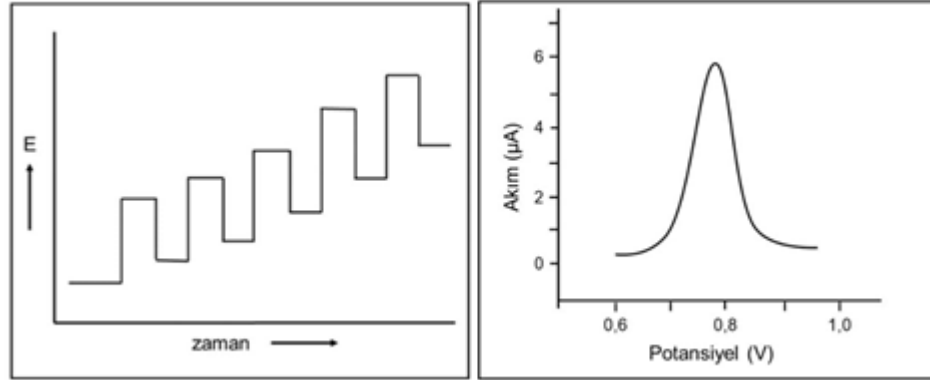
Şekil 4.1. Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman ve potansiyel-akım voltamogramları.

4.2.1.2. Diferansiyel puls voltametri

Voltametrik analizlerde daha düşük derişimlerdeki türlerin tayin edilebilmesi amacıyla diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniğinden yararlanılmaktadır. İlk olarak, 1952 yılında Barker ve Jenkin tarafından geliştirilen bu yöntem, hem organik hem de anorganik bileşiklerin çok düşük konsantrasyonlarda tayin edilebilmesine olanak tanıyan pratik ve hassas bir analiz tekniğidir. Diferansiyel puls voltametrisinde tayin sınırı genellikle 10^{-7} ile 10^{-8} M aralığındadır.

Diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniğinde, çalışma elektroduna belirli bir süre boyunca doğrusal olarak artan potansiyele karşı sabit genlikte pulslar (dE/dt) uygulanır. Akım ölçümü iki ayrı noktada gerçekleştirilir: ilki, puls uygulanmadan hemen

önce, potansiyel değişimi olmadan; ikincisi ise pulsun sona ermesine yakın bir zamanda olur. Bu iki ölçüm arasındaki akım farkı ΔI puls olarak tanımlanır. Potansiyele karşılık gelen bu akım farklarının grafiğe dökülmesiyle elde edilen eğri, diferansiyel puls voltamogramı olarak adlandırılır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Diferansiyel puls voltametri potansiyel-zaman ve potansiyel-akım voltamogramları.

4.2.1.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerin davranışlarını analiz etmek ve bu sistemlerde gerçekleşen işlemleri karakterize etmek amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, bir elektrokimyasal hücrenin alternatif akıma (AC) karşı gösterdiği toplam direnci, yani impedansı ölçer. İmpedans, elektriksel dirence benzer şekilde akımın akışına karşı gösterilen bir direnç türüdür; ancak, dirençten farklı olarak yalnızca ideal bir direnç modeline bağlı kalmaz ve hem dirençsel hem de kapasitif özellikleri dikkate alır. Bu yönüyle İmpedans, daha karmaşık ve gerçek sistemlerin analizinde önemli avantajlar sağlar (Özcan, 2014).

4.3. Fe₃O₄-WS₂-rGO/SPE Sensörünün Hazırlanması

4.3.1. LabSPE'nin hazırlanması

Laboratuvar yapımı yüzey baskılı elektrot (LabSPE), ekibimizin önceki çalışmalarında kullanılan yöntemle benzer bir yöntemle hazırlanmıştır (Bas ve ark., 2023;

Cetiner ve ark., 2024). LabSPE'nin üretimi sırasında, polikarbonat (PC) alt tabakaya karbon mürekkebi, gümüş mürekkebi ve yalıtkan boya uygulamak için üç farklı şablon hazırlanmıştır. Ulusal ve uluslararası alanda ticari olarak satılmakta olan çeşitli konnektörler ve elektrokimyasal analizörler ile uyumlu olacak şekilde tasarlanan LabSPE, serigrafi baskı tekniğiyle polikarbonat alt tabaka üzerine şablonların kullanılması ile gümüş ve karbon mürekkeplerin uygulanması sonucunda üretilmiştir. Daha sonra aynı teknikle yalıtkan boya alt tabakaya uygulanmıştır. LabSPE'nin boyutları 33 mm uzunluk ve 10 mm genişliktedir. LabSPE'deki çalışma elektrodu alanı 0,4 cm çapa ve 0,1256 cm² alana sahiptir.

4.3.2. İndirgenmiş grafen oksit sentezi

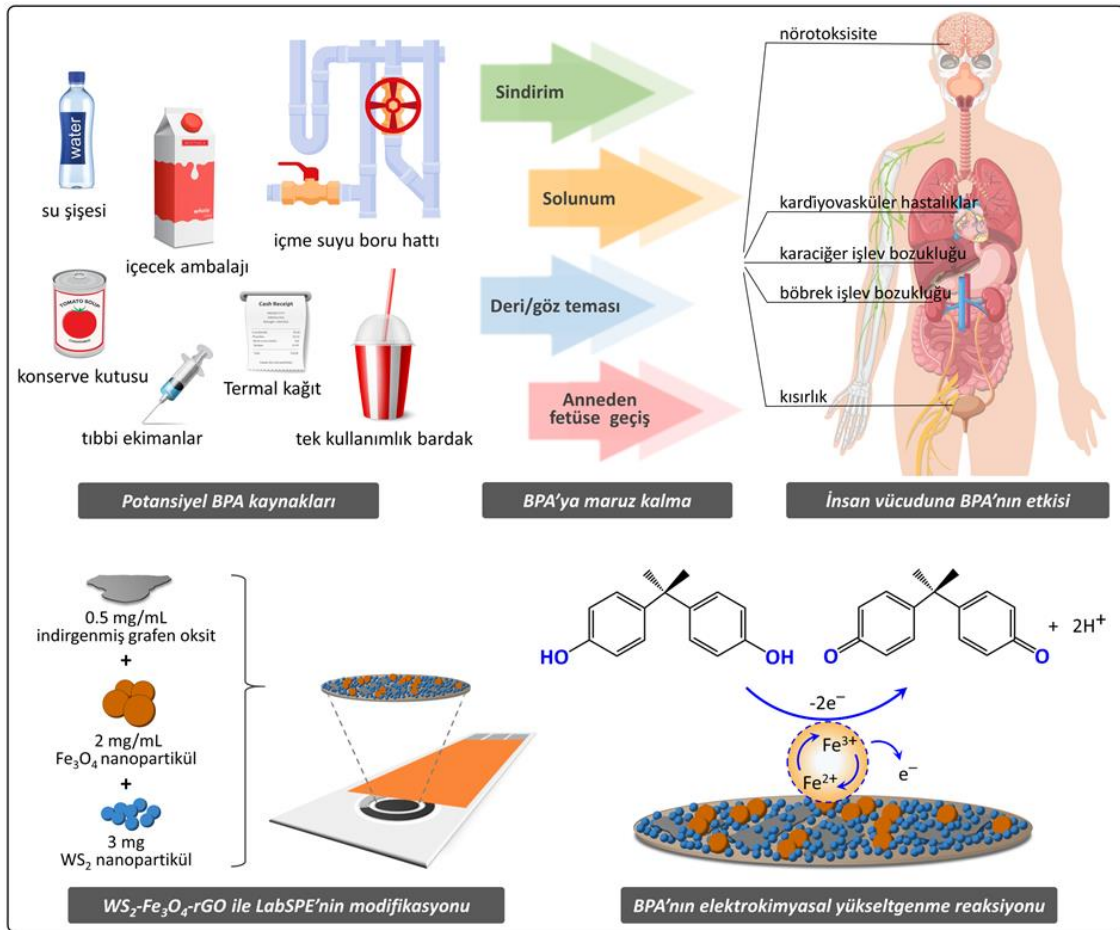
Kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezinde, öncelikle grafen oksit (GO), Marcano ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş yöntem kullanılarak grafit tozundan sentezlenmiştir (Marcano ve ark., 2010). Daha sonra, 50 mL deiyonize su içinde 0,1 g GO içeren bir dispersiyona 50 mL hidrazin çözeltisi ve 200 mL amonyak çözeltisi eklenmiştir. Dispersiyon, 90 °C'de 5 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılarak rGO elde edilmiştir. Bu karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, ultra saf su ile yıkanmış ve santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüjleme sırasında ayrılan rGO, 80 °C'de vakum altında kurutulmuştur (Benvidi ve ark., 2017; Demir ve ark., 2020).

4.3.3. Fe₃O₄ sentezi

Fe₃O₄ nanopartikülleri Garcia-Alonso ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemle hazırlanmıştır (García-Alonso ve ark., 2010). Fe₃O₄ sentezi amacıyla, 2,0 mL 1 M FeCl₃ sulu çözeltisi 0,5 mL 2 M FeCl₂ sulu çözeltisine eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, N₂ gazı altında 80 °C'de 1 saat boyunca karıştırılarak reaksiyona bırakılmıştır. Daha sonra, karışıma hızlı bir şekilde 0,5 M NH₃ çözeltisi eklenmiş ve bu işlem sonucunda Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait çökelek elde edilmiştir. Oluşan çökelek mıknatıs kullanılarak ayrılmış ve pH değeri 7'ye ulaşıncaya kadar su ile iyice yıkanmıştır (Erogul ve ark., 2015).

4.3.4. WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitinin hazırlanması

WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompoziti, 0,5 mg rGO, 2 mg Fe₃O₄ ve 3 mg WS₂'nin 1 mL ultra saf su içinde 30 dakika boyunca ultrasonik işlem kullanılarak hazırlanmıştır. LabSPE'nin çalışma elektrodu kısmı, elde edilen dispersiyondan 15 µL damlatma yöntemi kullanılarak modifiye edilmiş ve daha sonra Fe₃O₄-WS₂-rGO/LabSPE elde etmek için azot atmosferi altında kurumaya bırakılmıştır. LabSPE'nin modifikasyonuna ve BPA'nın olası elektrooksidasyon mekanizmasına ait şematik bir gösterim Şekil 4.3'te sunulmuştur.



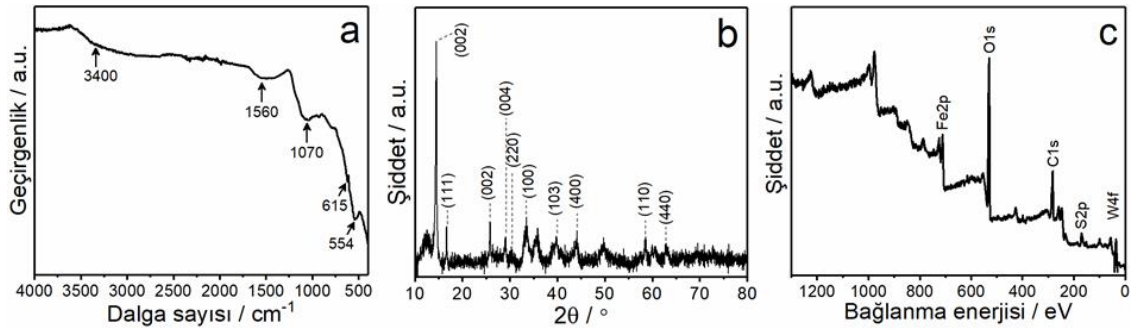
Şekil 4.3. Potansiyel BPA kaynaklarının, BPA maruziyet yollarının, insan vücudu üzerindeki etkilerinin, LabSPE'nin modifikasyonunun ve BPA'nın olası elektrooksidasyon mekanizmasının şematik gösterimi (Şekildeki öğelerin çoğu BioRender'dan temin edilmiştir.).

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon

Şekil 5.1a, WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitine ait FT-IR spektrumunu göstermektedir. Yaklaşık 554 cm⁻¹ civarında gözlemlenen belirgin pik, Fe-O bağının gerilme titreşimine, yaklaşık 3400 cm⁻¹ civarındaki geniş pik ise, rGO üzerindeki OH gruplarının ve sentezlenen nanokompozitin yüzeyine adsorplanmış H₂O'nun gerilme titreşimine karşılık gelmektedir (Hernandez-Gonzalez ve ark., 2024; Wang ve ark., 2024). 615 cm⁻¹'deki bant, kompozitteki C-S bağlarına atfedilirken; 1070 cm⁻¹'deki bant ise S-S titreşimleri ile ilişkilendirilmiş olup, bu durum kompozit oluşumunu doğrulamaktadır (Sonwal ve ark., 2024). Ayrıca, yaklaşık 1560 cm⁻¹ civarındaki pik, nanokompozit içerisindeki rGO'nun sp² hibritleşmiş C atomlarının titreşimlerine atfedilebilir. Nanokompozitin yapısını incelemek amacıyla XRD analizi de gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 5.1b'de sunulmuştur. XRD analizinde 2θ değerlerinde gözlemlenen 14.43°, 16.64°, 25.76°, 28.99°, 30.23°, 33.42°, 39.78°, 44.15°, 58.54° ve 62.80°'lik kırınım pikleri sırasıyla (002), (111), (002), (004), (220), (100), (103), (400), (110) ve (440) kristal düzlemlerine karşılık gelen standart kırınım pikleriyle uyumludur. WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitine ait XRD deseninde, rGO'ya ait (25.76°), Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait (16.64°, 28.99°, 30.23°, 44.15° ve 62.80°) ve WS₂ nanopartiküllerine ait (14.43°, 33.42°, 39.78° ve 58.54°) pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler, hedeflenen nanokompozitin başarılı bir şekilde hazırlandığını doğrulamaktadır (Compeán-Jasso ve ark., 2008; Santos ve ark., 2022; Shaheen ve ark., 2024).

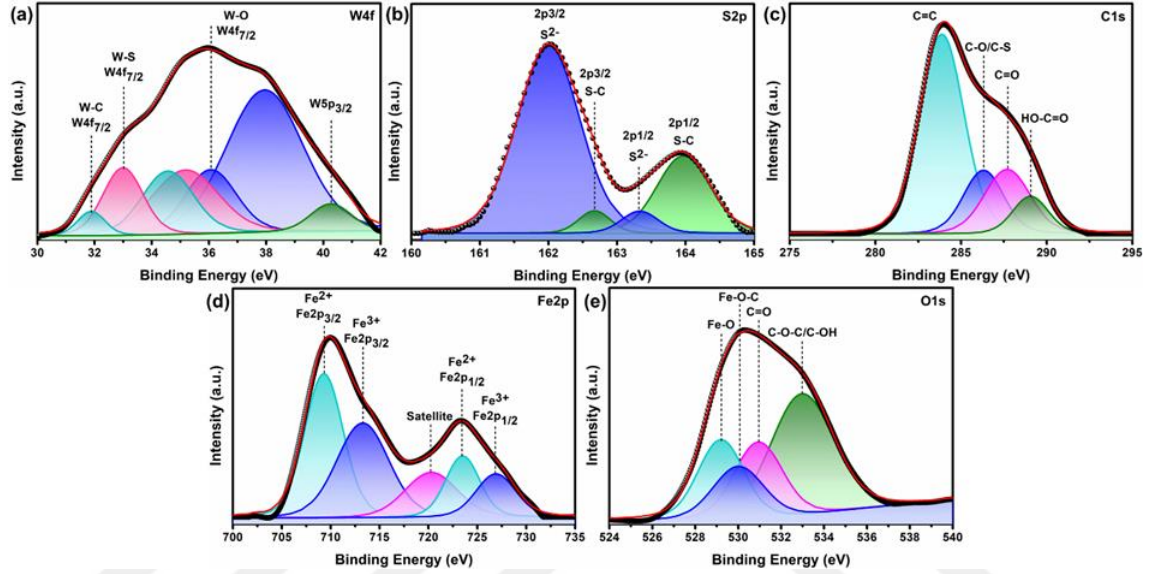
WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitinin yüzey elementel bileşimini ve kimyasal bağlanma durumunu incelemek amacıyla X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. XPS spektrumu, karakteristik bağlanma enerjilerinde gözlemlenen C 1s, O 1s, Fe 2p, W 4f ve S 2p pikleriyle birlikte karbon, oksijen, demir, tungsten ve kükürt elementlerinin varlığını doğrulamıştır (Şekil 5.1c) (Kar ve ark., 2016; Ai ve ark., 2019; Dai ve ark., 2022).



Şekil 5.1. WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitine ait FT-IR (a), XRD (b) ve XPS (c) spektrumları.

WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitinin başarılı bir şekilde hazırlandığını doğrulamak amacıyla, yüksek çözünürlüklü XPS spektrum analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda W 4f çekirdek seviyesi için yüksek çözünürlüklü spektrum elde edilmiş ve ayrıştırılarak grafik Şekil 5.2a'da sunulmuştur. W 4f spektrumunda gözlemlenen pikler, W-C, W-S ve W-O bağlarına ait enerji seviyelerine karşılık gelmekte olup, her bir bağ türü için W 4f_{7/2} ve W 4f_{5/2} spin-yörünge ayrımı tespit edilmiştir. Ayrıca, 40,30 eV bağlanma enerjisinde gözlemlenen pik, W elementine ait W 5p_{3/2} haline karşılık gelmektedir (Rodrigues ve ark., 2018; Shi ve ark., 2021). Şekil 5.2b, yaklaşık 162,0 ve 164,0 eV'de yer alan iki ana pike sahip yüksek çözünürlüklü S 2p XPS spektrumunu göstermektedir. Bu pikler, kükürtün S-C ve S⁻² hallerine ait S 2p_{3/2} ve S 2p_{1/2} enerji seviyeleriyle ilişkili dört bileşene ayrıştırılmıştır. Ayrıca, her iki durum için 2p_{3/2} - 2p_{1/2} spin-yörünge ayrımı yaklaşık 1,2 eV olarak hesaplanmıştır (Rodrigues ve ark., 2018). Dört pik ile donatılmış C 1s spektrumu Şekil 5.2c'de verilmiştir. 283,9, 286,3, 287,7 ve 289,1 eV bağlanma enerjilerindeki piklerin karbon bağlarının C=C, C-O/C-S, C=O ve HO-C=O türlerine karşılık geldiği belirlenmiştir (Shin ve ark., 2014). Şekil 5.2d'de, Fe 2p yüksek çözünürlüklü spektrumu, Fe'nin 2+ ve 3+ değerlik durumlarında var olduğunu göstermektedir. Bileşenler, 2+ ve 3+ değerlik hallerinin 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} spin-orbit çiftlerine atanmıştır ve bu, demir oksidin FeO ve Fe₂O₃ fazlarından oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, 720,2 eV'deki bileşen, uydu pikine bağlıdır (Yang ve ark., 2016). rGO ve Fe₃O₄'ten elde edilen O 1s spektrumu analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil.5.2e'de verilmiştir. Bu analiz sonucunda, 530,3 eV'da merkezlenen ana pik, çeşitli oksijen bağ türlerine karşılık gelen dört bileşene ayrılmıştır. Yaklaşık olarak 529,2, 530,0, 530,9 ve 533,0 eV'da gözlenen pikler, sırasıyla Fe-O, Fe-O-C, C=O ve C-O-C/C-OH bağlarına atfedilmiştir (Hua ve ark., 2017).

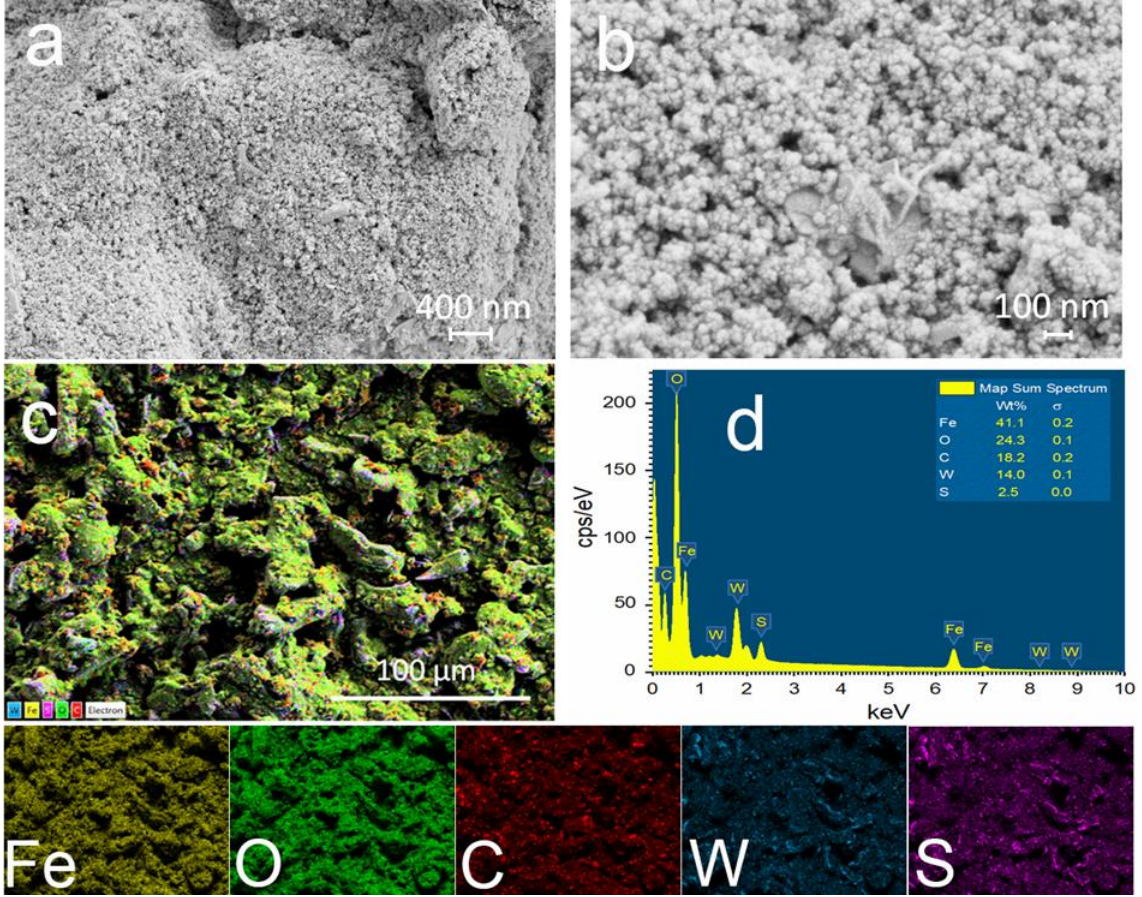
Elde edilen tüm yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarında, nanokompoziti oluşturan elementlere ait çeşitli bağlar belirlenmiştir. Bunlar; W-S, W-C, W-O, S-C, C=C, C-O/C-S, C=O, HO-C=O, Fe-O, Fe-O-C, C=O ve C-O-C/C-OH bağlarıdır. Bu sonuçlardan, WS₂, rGO ve Fe₃O₄'ün birbiriyle başarılı bir şekilde etkileşerek WS₂-rGO-Fe₃O₄ kompozitini oluşturduğu açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 5.2. WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitine ait W 4f (a), S 2p (b), C 1s (c), Fe 2p (d) ve O 1s (e) yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE'nin yüzey morfolojisi, alan yayımlı taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. 400 nm ölçeğinde yapılan FE-SEM görüntülemesi (Şekil 5.3a), elektrot yüzeyini kaplayan WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitinin homojen ve düzgün bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. 100 nm ölçeğinde daha yüksek büyütme ile elde edilen görüntüleme (Şekil 5.3b), WS₂ ve rGO katmanlarının elektrot yüzeyine etkili bir şekilde dağılmış olduğunu ve kompozitin iyi dağılmış bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Elektrot yüzeyindeki elementel dağılımı analiz etmek amacıyla enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) haritalaması gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3c) ve ilgili elementel yüzdeler EDX spektrumunda sunulmuştur (Şekil 5.3d). Kantitatif EDX analizi sonucunda elde edilen atomik ağırlık yüzdeleri %41,1 Fe; %24,3 O; %18,2 C; %14 W ve %2,5 Si şeklindedir. Bu sonuçlar

nanokompozit malzemenin tüm bileşen elementlerini içerdiğini doğrulamaktadır. Her elemente ait elementel haritalama görüntüleri Şekil 5.3'ün alt kısmında gösterilmiştir.



Şekil 5.3. WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitinin LabSPE üzerindeki FE-SEM görüntüleri (a ve b), elektronik görüntü (c) ve EDX spektrumu (d). Fe, O, C, W ve S elementlerinin elementel haritalama görüntüleri.

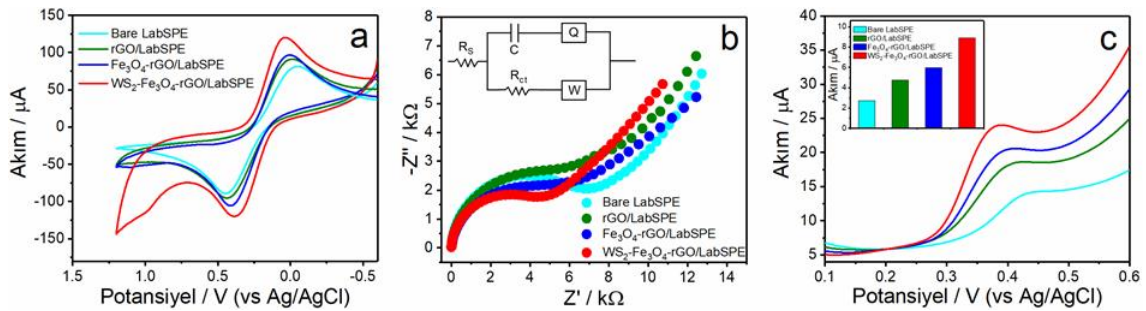
5.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Her bir modifikasyon malzemesinin elektrokimyasal davranışı, CV, EIS ve DPV teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4a'da, 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} içeren 0,1 M KCl çözeltisinde, yalnız LabSPE, rGO/LabSPE, Fe₃O₄-rGO/LabSPE ve WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrotlarına ait CV voltamogramları sunulmaktadır. WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodunun anodik (I_{pa}) ve katodik (I_{pc}) pik akımları, yalnız LabSPE, rGO/LabSPE ve Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrotlarına göre daha büyüktür. Ayrıca, anodik

(E_{pa}) ve katodik (E_{pc}) pikler arasındaki potansiyel fark (ΔE_p) değerleri karşılaştırıldığında, $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ elektrodunun ΔE_p değeri (346 mV), yalın LabSPE (496 mV), rGO/LabSPE (448 mV) ve $Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ (408 mV) elektrotlarının ΔE_p değerlerinden daha küçüktür. $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ 'nin diğer elektrotlara kıyasla daha küçük ΔE_p değeri, analit ile elektrot arasındaki hızlı elektron transfer kinetiğine işaret etmektedir. Şekil 5.4a'da gösterilen CV voltamogramları kullanılarak, her bir modifiye elektrodun elektroaktif yüzey alanı Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanmıştır (Wong ve ark., 2018). Yalın LabSPE, rGO/LabSPE, $Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ ve $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ elektrotlarının elektroaktif yüzey alanları sırasıyla 0.099 cm², 0.107 cm², 0.120 cm² ve 0.139 cm² olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, yüzey alanı en geniş elektrot $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ 'dir. Elektrodun yüzey alanının geniş olması yüzeyin daha çok analit ile etkileşebileceği anlamına gelir ve bu sensörün analitik performansına olumlu bir katkı sağlayacaktır.

Şekil 5.4b, 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisinde EIS tekniği kullanılarak elde edilen yalın LabSPE, rGO/LabSPE, $Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ ve $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ elektrotlarına ait Nyquist diyagramlarını göstermektedir. Bilindiği üzere, Nyquist diyagramındaki yarım çemberin çapı, yüksek frekanslarda elektron transfer direncini (R_{ct}) göstermektedir ve bu değer modifikasyon malzemesinin elektron transfer kabiliyeti hakkında bilgi vermektedir. Şekil 5.4b'nin içinde gösterilen eşdeğer devreden belirlenen R_{ct} değerleri sırasıyla yalın LabSPE için 5782 Ω , rGO/LabSPE için 5364 Ω , $Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ için 4639 Ω ve $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ için 4091 Ω olarak belirlenmiştir. $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ elektrodunun R_{ct} değeri diğer elektrotlara göre daha düşüktür ve bu sonuç elektrodun daha etkili bir elektron transfer kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir (Vinothkumar ve ark., 2020; Cetiner ve ark., 2024).

Bir diğer çalışmada, 0,1 M PBS (pH 8,0) ortamında 20 μ M BPA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesine karşı yalın LabSPE, rGO/LabSPE, $Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ ve $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ elektrotlarının DPV sinyalleri karşılaştırılmıştır (Şekil 5.4c). LabSPE'nin $WS_2-Fe_3O_4-rGO$ nanokompoziti ile modifikasyonundan sonra BPA'nın yükseltgenme akım sinyali 3,25 kat artmıştır. Bu sonuç, WS_2 , Fe_3O_4 ve rGO nanoyapılarının sinerjik etkisi sayesinde $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ elektrodunun BPA'nın elektrooksidasyonuna karşı iyi bir algılama yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.4.(a) LabSPE, rGO/LabSPE, Fe₃O₄-rGO/LabSPE ve WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrotlarının 0,1 M KCl ve 5 mM Fe(CN)₆^{-3/4} (1:1) çözeltisi içerisindeki CV voltamogramları (Tarama hızı : 50 mV/s) (b) LabSPE, rGO/LabSPE, Fe₃O₄-rGO/LabSPE ve WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrotlarının 0,1 M KCl ve 5 mM Fe(CN)₆^{-3/4} (1:1) çözeltisi içerisindeki Nyquist diyagramları (c) LabSPE, rGO/LabSPE, Fe₃O₄-rGO/LabSPE ve WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrotlarının 0,1 M PBS (pH 8,0) içerisinde bulunan 20 µM BPA için elde edilen DPV voltamogramları.

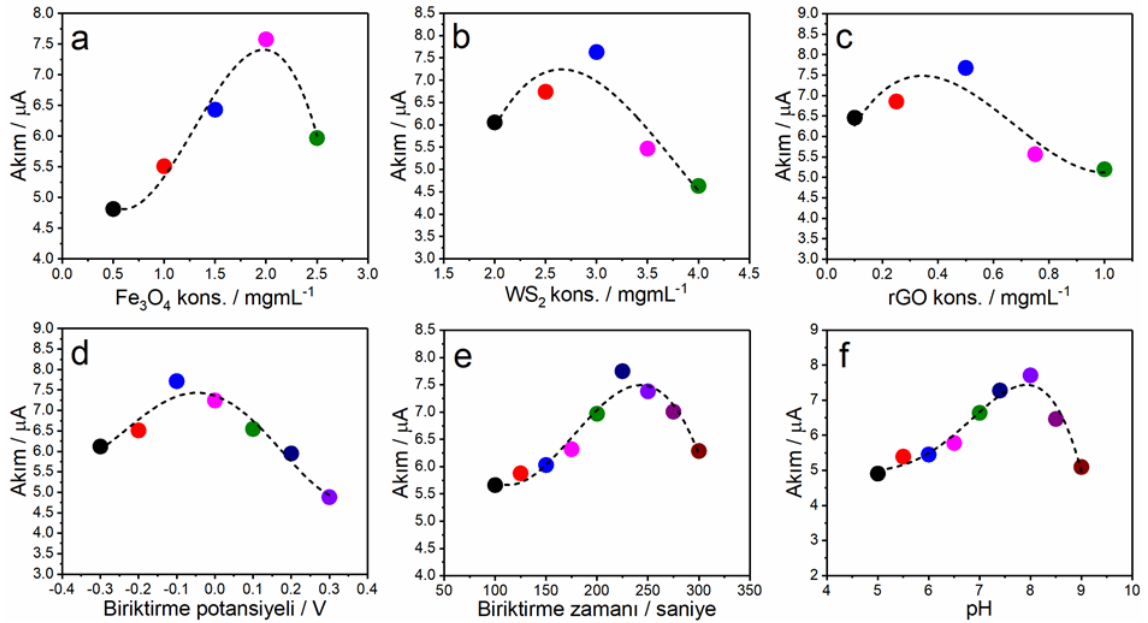
5.3. Optimizasyon Çalışmaları

WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodunun performansını artırmak amacıyla, BPA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerine Fe₃O₄, WS₂ ve rGO miktarları, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve elektrolit pH'ı gibi bazı önemli parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimize edilmiştir. İlk olarak, üçlü kompozitteki WS₂, Fe₃O₄ ve rGO bileşimi, 20 µM BPA'nın yükseltgenme sinyali izlenerek optimize edilmiştir. Şekil 5.5a, 5.5b ve 5.5c sırasıyla, kompozit içerisindeki farklı Fe₃O₄ (0,5-2,5 mg/mL), WS₂ (2-4 mg/mL) ve rGO (0,1-1,5 mg/mL) miktarlarının, 20 µM BPA için WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodunda elde edilen DPV sinyali üzerindeki etkilerini göstermektedir. Bu sonuçlara dayanarak, sonraki deneylerde kullanılacak elektrotlar, 2 mg/mL Fe₃O₄, 3 mg/mL WS₂ ve 0,5 mg/mL rGO içeren bir kompozit kullanılarak hazırlanmıştır.

Biriktirme işlemi, elektrot yüzeyinde adsorplanan BPA miktarının artmasına bağlı olarak BPA'nın yükseltgenme akımını artırabilir. Bu nedenle, DPV tekniği kullanılarak, 20 µM BPA'nın pik akım sinyali üzerindeki biriktirme potansiyelinin (-0,3 V ile 0,3 V aralığında) ve biriktirme süresinin (100 s ile 300 s aralığında) etkileri test edilmiştir. Şekil 5.4d'den açıkça görüldüğü üzere, en yüksek yükseltgenme pik akımı -0.1 V biriktirme potansiyelinde elde edilmiştir. Şekil 5.4e'de ise, biriktirme süresi 225 saniyeyi aştığında akım sinyalinde bir azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç, bu süreden sonra elektrot

yüzeyinde BPA birikiminin doygunluğa ulaştığını göstermektedir (Li ve ark., 2012). Bu nedenle, sonraki elektrokimyasal ölçümlerde biriktirme işlemi, -0,1 V potansiyelde ve 225 saniye süreyle gerçekleştirilmiştir.

WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodunda, 20 µM BPA'nın pik akım sinyali üzerine pH'ın etkisi, pH aralığı 5 ile 9 arasında olan 0,1 M fosfat tampon çözeltileri kullanılarak incelenmiştir (Şekil 5.4f). pH değeri 5'den 8'e yükseldikçe pik akım sinyalinde kademeli bir artış gözlemlenmiş, ancak elektrolit pH'ı 8'in üzerine çıktığında akım sinyali azalmıştır. Bu durum, hidroksil iyonlarının artan konsantrasyonu ile birlikte, kompozit yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinde BPA'nın yerini alabileceğini göstermektedir (Zhang ve ark., 2012) Ayrıca, optimum pH değerinin BPA'nın pK_a değerinden (pK_a = 9.73) (Sambe ve ark., 2006) daha düşük olması da dikkat çekicidir. Bu durum, iyonlaşmamış BPA'nın, iyonlaşmış BPA'ya kıyasla kompozit yüzeyine daha etkili bir şekilde adsorplanabildiğini göstermektedir.



Şekil 5.5. 20 µM BPA varlığında, WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodunun akım sinyali üzerine Fe₃O₄ konsantrasyonu (a), WS₂ konsantrasyonu (b), rGO konsantrasyonu (c), biriktirme potansiyeli (d), biriktirme süresi (e) ve pH (f) etkisinin incelenmesi.

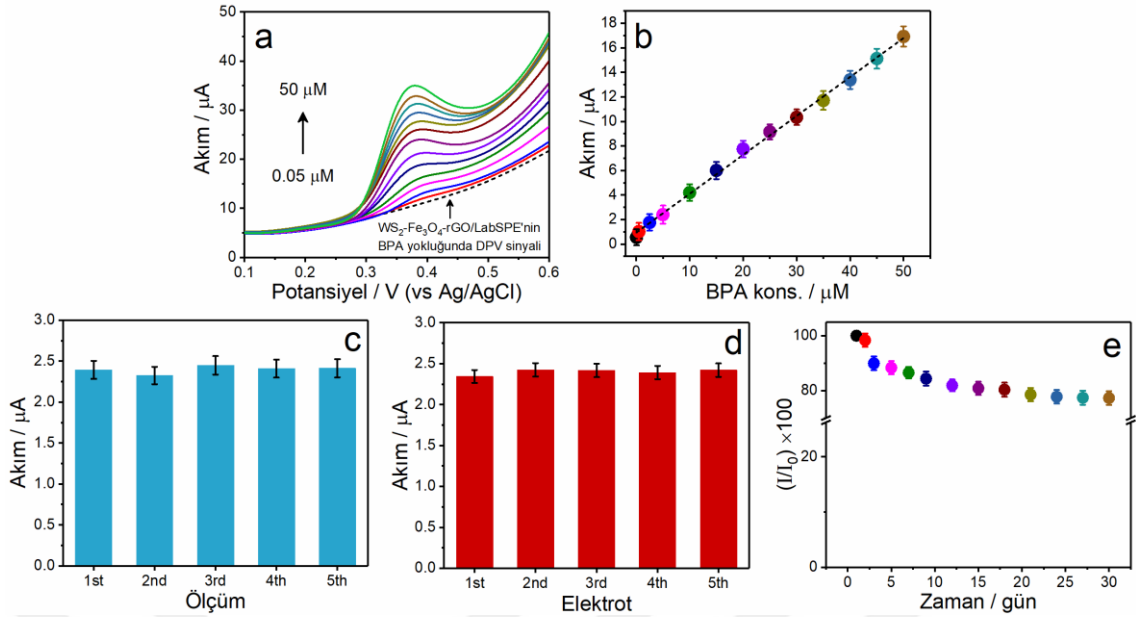
5.4. WS₂-Fe₃O₄-rGO /LabSPE Sensörünün Analitik Performansı

Hazırlanan sensörün performansını etkileyebilecek Fe₃O₄, WS₂ ve rGO miktarları, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve elektrolit pH'ı gibi çeşitli parametrelerin

optimize edilmesinin ardından, farklı konsantrasyonlarda BPA çözeltileri hazırlanarak DPV tekniği ile pik sinyalleri izlenmiş ve elde edilen voltamogramlar Şekil 5.6a'da gösterilmiştir. DPV sonuçlarının, 0,05 ile 50 μM BPA konsantrasyon aralığında pik akım değerlerinin artan BPA konsantrasyonuna karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan kalibrasyon grafiği de Şekil 5.6b'de verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiğine göre lineer çalışma aralığı, $I_{\text{BPA}}(\mu\text{M}) = 0,9295 + 0.3174C_{\text{BPA}}$ ($r = 0,9979$, $n = 3$) eşitliği ile ifade edilmektedir. Hazırlanan sensör için gözlenebilir sınırları (LOD), “ $\text{LOD} = 3 \times \text{SD}/m$ ” eşitliği kullanılarak 0,03 μM olarak hesaplanmıştır. Sensörün BPA'ya karşı duyarlılığı, Şekil 5.6b'de verilen kalibrasyon grafiğinin eğrisinden 0.3174 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Sensörün tekrarlanabilirliği, aynı elektrot ile 0,1 M PBS (pH 8) içerisinde 5 μM BPA'ya karşı art arda beş DPV ölçümü alınarak değerlendirilmiş ve bağıl standart sapma (RSD) değeri %4,59 olarak hesaplanmıştır. Önerilen sensörün tekrarüretilebilirliğini belirlemek amacıyla, optimize koşullarda hazırlanmış beş benzer $\text{WS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO/LabSPE}$ elektrodu ile 0,1 M PBS (pH 8) ortamında 5 μM BPA'ya karşı elde edilen pik akımları karşılaştırılmış ve elde edilen pik akım büyüklükleri birbirine oldukça yakın, tutarlı cevaplar göstermiştir. Bu parametre için RSD değeri ise %3,37 olarak bulunmuştur. Her iki parametre için BPA'ya ait akım cevaplarının çubuk grafiklerine Şekil 5.6c ve Şekil 5.6d'de yer verilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, sensörün son derece tekrarlanabilir ve tekrarüretilebilir sonuçlar verdiği söylenebilir. BPA'nın elektrokimyasal tayini için kullanılan çeşitli sensörlerin analitik özelliklerinin, özellikle tayin sınırı ve lineer aralık açısından karşılaştırması Tablo 5.1'de sunulmuştur. Hazırlanan sensörün özellikleri, literatürde daha önce rapor edilen birçok BPA sensörüne kıyasla karşılaştırılabilir düzeyde, hatta bazı kriterlerde daha üstün performans göstermektedir.

Tüm bunlara ek olarak, $\text{WS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO /LabSPE}$ sensörünün kararlılığı 0,1 M PBS (pH 8) içinde 10 μM BPA'nın DPV pik sinyali 30 günlük bir süre boyunca izlenerek değerlendirilmiştir. Sensör kullanılmadığı zamanlarda azot gazı ile doldurulmuş bir desikatörde saklanmıştır. Şekil 5.6e, sensörün 30 gün sonunda performansının %78'inden fazlasını koruduğunu göstermekte olup, bu da sensörün kabul edilebilir düzeyde kararlı olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 5.6 (a) $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ ile farklı BPA konsantrasyonlarına ait DPV voltamogramları. (b) BPA'nın elektrokimyasal tayini için $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ 'ye ait kalibrasyon eğrisi. (c) $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ 'nin tekrarlanabilirlik çalışması. (d) $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ 'nin tekrarüretilebilirlik çalışması. (e) $WS_2-Fe_3O_4-rGO/LabSPE$ 'nin 30 günlük süre boyunca kararlılık çalışması.

Sensörün BPA tayinindeki dikkat çekici performansı, üçlü kompozitin sinerjik etkisine atfedilebilir. Bu bağlamda, üçlü kompoziti oluşturan her bir nanomalzemenin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi yerinde olacaktır: **(I)** WS_2 , iki boyutlu inorganik bir yarı iletken nanomalzeme olup, sınırlı iletkenliği nedeniyle elektrot modifiye edici olarak kullanım açısından zayıf bir uygulanabilirliğe sahiptir (Santos ve ark., 2022). Bununla birlikte, WS_2 'nin farklı nanomalzemeler ile birleştirilerek nanokompozit oluşturulması, katalitik bölgeleri aracılığıyla yük transfer süreçlerini iyileştirme potansiyeline sahiptir (Santos ve ark., 2022; Sagar ve ark., 2025). Bu nedenle, bu yaklaşım sensör uygulamaları için umut verici bir strateji sunmaktadır. Örneğin, Abid ve arkadaşları, thiram fungusinin tayini için geliştirdikleri bir elektrokimyasal sensörde, GO/WS_2 nanohibriti ile modifiye edilmiş yüzey baskılı karbon elektrot kullanmıştır. Bulgularına göre, GO/WS_2 nanohibriti, yalnızca GO 'ya kıyasla pik akımında belirgin bir artış sağlamıştır (Abid ve ark., 2024). Bu sonuç, WS_2 'nin sensörün performansına olumlu katkı sağladığına işaret etmektedir. **(II)** Fe_3O_4 nanopartikülleri, elektrokimyasal sensör uygulamalarında sensörün katalitik yeteneğini artırmak amacıyla aktif bölgeler olarak işlev gören yaygın elektrot modifiye materyalleri arasında yer almaktadır. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin katalitik

aktivitesi, esas olarak değerlik değişirme davranışına (Fe^{2+}/Fe^{3+} dönüşümü) atfedilmektedir (Xia ve ark., 2022; Xu ve ark., 2023). BPA'nın oksidasyonu bağlamında, indirgenmiş değerlik durumundaki Fe^{2+} iyonlarının oksidasyonu ile oluşan Fe^{3+} iyonları, BPA'yı okside ederken aynı anda tekrar Fe^{2+} 'ye indirgenmektedir. Bu süreç, hazırlanan sensörün BPA'nın elektrokimyasal oksidasyonu sırasında akım sinyalini önemli ölçüde artırmaktadır (Rani ve ark., 2016). **(III)** rGO, yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı ve hızlı elektron transfer kinetiği gibi kendine özgü fizikokimyasal özellikleri sayesinde çeşitli elektrokimyasal uygulamalarda büyük ilgi görmektedir (Zhou ve ark., 2009). Fe_3O_4 , WS_2 ve rGO arasındaki sinerjik etkileşim, rGO tabakalarından bu nanoyapılara hızlı elektron taşınmasını kolaylaştırabilir (Rani ve ark., 2016). rGO'nun bu doğal avantajları sayesinde, hazırlanan sensörün BPA'ya karşı duyarlılığı artmaktadır.

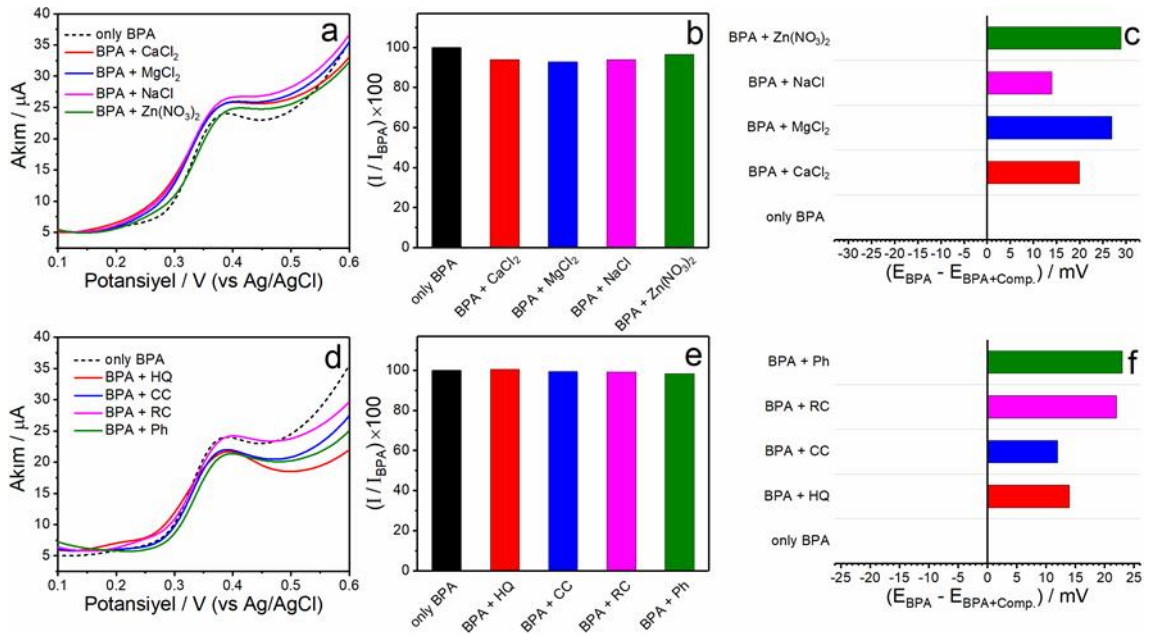


Tablo 5.1. Son yıllarda BPA'nın elektrokimyasal tayini için hazırlanan elektrotların karşılaştırılması.

Elektrot	Teknik	Lineer aralık (μM)	Gözlenebilme sınırı (μM)	Gerçek numune	Kaynak
SWCNT-PANI/PGE	DPV	5 - 438	4.61	atık su, musluk suyu	(Bourke ve ark., 2025)
Cu/CuO-N-C/GCE	DPV	1 - 11	0.0305	süt	(Ziylan ve ark., 2025)
SWCNT/GCE	CA	10 - 100	7.3	plastik su şişesi	(Kanagavalli ve Senthil Kumar, 2018)
MnO-Fe ₃ O ₄ @C/EG/GCE	DPV	1 - 50, 50 - 400	0.7	plastik su şişesi	(Zhao ve ark., 2024)
CMK-3/nano-CILPE	LSV	0.2 - 150	0.05	içme şişesi, plastik çanta	(Li ve ark., 2016)
SH- β -CD/NPGL/GE	SWV	0.3 - 100	0.06	süt, musluk suyu	(Zhang ve ark., 2018)
CTAB-GNCu-MOF/GCE	DPV	0.1 - 800	0.035	plastik şişe	(Zhang ve ark., 2024)
PGE/Sb ₂ O ₃ /GCN	DPV	8 - 60, 60 - 140	5.61	şişe suyu	(Elugoke ve ark., 2025)
GO/MWCNT- β CD/SPE	LSV	0.05 - 5, 5 - 30	0.006	musluk suyu, şişe suyu, göl suyu	(Alam ve Deen, 2020)
Ni-Cu(PDA)MOF/GCE	DPV	1 - 150	0.075	süt, içme suyu	(Dey ve ark., 2024)
CuNPs@LIGE	LSV	0.1 - 10000	0.033	deniz suyu	(Han ve ark., 2025)
Thionine-CB/SPE	CV	0.5 - 50	0.2	domates suyu	(Portaccio ve ark., 2013)
PANI/Au/PET	CV	0.5 - 5	0.00106	musluk suyu, şişe suyu, gölet suyu	(Gupta ve ark., 2024)
WS ₂ -Fe ₃ O ₄ -rGO/LabSPE	DPV	0.05 - 50	0.03	musluk suyu, kaynak suyu	Bu tez çalışması

5.5. Girişim Çalışması

Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} gibi bazı yaygın iyonların yanı sıra, yapısal olarak BPA'ya benzerlik gösteren fenol (Ph), 1,2-dihidroksibenzen (CC), 1,4-dihidroksibenzen (HQ) ve 1,3-dihidroksibenzen (RC) gibi bazı organik maddelerin girişim etkileri DPV tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 5.7a ve 5.7b'de, 0,1 M PBS (pH 8) ortamında $\text{WS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO/LabSPE}$ kullanılarak 20 μM BPA ve 20 μM organik madde/iyon içeren ikili karışımlara ait DPV'ler gösterilmiştir. Şekil 5.7c ve 5.7d'de görüldüğü üzere yalnızca 20 μM BPA'ya ait pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p) ile karşılaştırıldığında, ikili karışımlardaki organik maddeler/iyonlar BPA'nın E_p veya I_p değerlerinde kayda değer bir değişikliğe neden olmamıştır. Pik akımları yalnızca %92,8 ile %100,6 arasında hafif değişimler göstermiştir. Şekil 5.7e ve 5.7f'de yalnızca 20 μM BPA'nın E_p değerine göre, ikili karışımlarda +12 mV ile +29 mV arasında küçük potansiyel kaymaları gözlenmiştir. Tüm bu bulgular, söz konusu organik maddelerin ve iyonların BPA tayinine herhangi bir girişim oluşturmadığını ve dolayısıyla önerilen sensörün BPA'ya karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.7. (a, d) $\text{WS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-rGO/LabSPE}$ üzerinde 0,1 M PBS (pH 8) içinde 20 μM BPA ve 20 μM organik madde/iyon içeren ikili karışımlara ait DPV voltamogramları. (b, e) 0,1 M PBS (pH 8)'de 20 μM BPA ve 20 μM organik madde/iyon içeren ikili karışımların pik sinyallerinin karşılaştırılması. (c, f) 0,1 M PBS (pH 8)'de 20 μM BPA ve 20 μM organik madde/iyon içeren ikili karışımların pik potansiyellerinin karşılaştırılması.

5.6. Gerçek Numune Çalışması

WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE'nin gerçek numunelerde BPA tayini için uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla, musluk ve kaynak suyu numunelerinde ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır. İlk olarak, 2 mM BPA standart çözeltisinden belirli hacimlerde su numunelerine eklenmiştir. Daha sonra, karışıma 0,1 M (pH 8) fosfat tampon çözeltisi ilave edilerek BPA'nın son konsantrasyonları 20 µM ve 30 µM olacak şekilde ayarlanmış ve sonuçlar DPV tekniği ile elde edilmiştir. Tablo 5.2'de özetlenen sonuçlar, her iki su numunesinde de BPA'nın tespit edilemediğini göstermektedir. Geri kazanım sonuçları ise %103,50 ile %105,25 arasında değişmekte olup, bu durum sensörün pratik uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Bu yöntemin doğruluğunu teyit etmek amacıyla, su numuneleri BPA'nın maksimum absorbans dalga boyu olan 278 nm'de ölçüm alınarak UV-görünür bölge spektrofotometresi ile analiz edilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri %105,35-106,00 aralığında olup, bu sonuçlar da Tablo 5.2'de sunulmuştur.

Tablo 5.2. Musluk ve kaynak suyu örneklerinde BPA tayini (n = 3).

Numune	Eklenen (µM)	Elektrokimyasal yöntem			Spektrofotometrik yöntem		
		Bulunan (µM)	Geri kazanım (%)	RSD (%)	Bulunan (µM)	Geri kazanım (%)	RSD (%)
Musluk suyu	0	Sinyal yok	–	–	Sinyal yok	–	–
	20	21.05	105.25	3.89	21.20	106.00	3.96
	30	31.47	104.90	3.39	31.67	105.57	3.65
Kaynak suyu	-	Sinyal yok	–	–	Sinyal yok	–	–
	20	20.70	103.50	2.26	21.07	105.35	3.25
	30	31.16	103.87	3.04	31.70	105.67	3.40

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

BPA birçok polimerik üründe yaygın olarak kullanılan bir plastik katkı maddesi olup, hormonal ve homeostatik işlevlere müdahale ederek endokrin sistemi bozan bir kimyasal maddedir. BPA'nın sağlık üzerindeki olası etkilerine yönelik endişeler nedeniyle, bu potansiyel riski zamanında kontrol altına almak amacıyla BPA'nın tayini büyük önem taşımaktadır. Bu doğrultuda, elektrokimyasal olarak aktif özelliklerini artırmak amacıyla WS₂, Fe₃O₄ ve rGO içeren üçlü nanokompozitten yararlanılarak, BPA'nın hızlı ve kolay bir şekilde tayini için laboratuvar üretimi, tek kullanımlık yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. BPA'nın tayini amacıyla, LabSPE, WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompoziti ile modifiye edilmiş ve elde edilen WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodu XRD, TEM, XPS ve FTIR teknikleri ile detaylı olarak karakterize edilmiştir. Kantitatif analizlerde daha hassas sonuçlar elde edebilmek adına, CV tekniğine kıyasla daha etkili olan DPV tekniği tercih edilmiştir. Hazırlanan sensörde, WS₂'nin elektron taşıma yeteneği, Fe₃O₄'ün elektrokatalitik özelliği ve rGO'nun iletkenlik artışında katkı sağlama özelliği sayesinde, üçlü nanokompozit ile modifiye edilmiş LabSPE, hem yalnız LabSPE'ye hem de tekli veya ikili nanokompozitlerle modifiye edilmiş LabSPE'lere kıyasla BPA'nın elektrooksidasyon sinyalinde önemli bir artış göstermiştir.

WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE sensörü, 0,05-50 µM gibi geniş bir lineer çalışma aralığına ve oldukça düşük bir gözlenebilirlik sınırına (0,03 µM) sahiptir. Bununla birlikte, sensör BPA tayininde yüksek seçicilik ve iyi bir kararlılık sergilemiştir. Ayrıca, çeşitli su numunelerinde yapılan elektrokimyasal analizlerden elde edilen %103,50–105,25 aralığındaki geri kazanım sonuçları, önerilen sensörün gerçek numune analizlerinde pratik olarak uygulanabilirliğini güçlü biçimde desteklemektedir.

Yapısal olarak BPA'ya benzerlik gösteren fenol, katekol, hidrokinon ve rezorsinol moleküllerinin BPA sinyaline karşı girişim etkisi incelenerek, bu maddelerin DPV sinyallerinden WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodunda BPA tayini için bir girişim etkisi göstermediği görülmüştür. Sensörün akım sinyalini etkileyebilecek temel parametreler olan Fe₃O₄ miktarı, WS₂ miktarı, rGO miktarı, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve elektrolit pH'ı optimize edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda, yüzey baskılı elektrot yüzeyi, 2 mg/mL Fe₃O₄, 3 mg/mL WS₂ ve 0,5 mg/mL rGO içeren bir kompozit ile modifiye edilmiştir. BPA'ya yönelik elektrokimyasal

analizler ise, 0,1 M pH 8 fosfat tampon çözeltisi içerisinde, -0,1 V'lik biriktirme potansiyeli uygulanarak ve 225 saniyelik biriktirme süresi boyunca gerçekleştirilmiştir.

WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrokimyasal sensörüne ait ölçüm tekniği, lineer çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı ve uygulama alanı gibi performans verileri, literatürde yer alan BPA tayinine yönelik çeşitli sensörler ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen karşılaştırmalı bilgiler Tablo 5.1' de detaylı şekilde sunulmuştur.

Hazırlanan WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodunda BPA'nın yükseltgenmesine yönelik elektrokimyasal davranışları DPV tekniği ile incelenirken, SWCNT-PANI ile modifiye edilmiş PGE, Cu/CuO-N-C ile modifiye edilmiş GCE, MnO-Fe₃O₄@C/EG ile modifiye edilmiş GCE, CTAB-GNCu-MOF ile modifiye edilmiş GCE, PGE/Sb₂O₃ ile modifiye edilmiş GCN, Ni-Cu(PDA)MOF ile modifiye edilmiş GC'de de DPV tekniği, SWCNT ile modifiye edilmiş GCE'de kronoamperometri (CA) tekniği, CMK-3 ile modifiye edilmiş CILPE'de, GO/MWCNT-βCD ile modifiye edilmiş SPE'de, CuNPs@LIGE'de doğrusal taramalı voltametri tekniği (LSV), SH-β-CD/NPGL ile modifiye edilmiş GE'de kare dalga voltammetresi tekniği (SWV), thionine-CB ile modifiye edilmiş SPE ve PANI/Au/PET kullanılarak yapılan çalışmalarda CV tekniği kullanılmıştır. WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE sensörü gözlenebilme sınırı (0,03 μM) ve lineer çalışma aralığı (0,05-50 μM), Tablo 5.1' de verilen birçok sensörden daha iyi performans değerlerine sahiptir. Bunlar arasında, sadece PANI/Au/PET (0,00106 μM) ve GO/MWCNT-βCD/SPE (0,006 μM) sensörlerinin gözlenebilme sınırı, WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE sensörünün gözlenebilme sınırından daha küçük konsantrasyon değerlerine sahiptir. Hazırlanan sensörün kantitatif ölçüm sınırı (LOQ)'da Tablo 5.1'de verilen tüm sensörlerin LOQ değerlerinden daha küçük konsantrasyon değerlerine sahiptir.

Tablo 5.1'de verilen sensörler ile atık su, musluk suyu, süt, plastik su şişesi, içme şişesi, plastik çanta, şişe suyu, göl suyu, içme suyu, deniz suyu, göl suyu, gölet suyu, kaynak suyu gibi numuneler kullanılarak gerçek numune çalışmaları yapılmıştır. Bu tez çalışmasında da benzer şekilde musluk suyu ve kaynak suyu numuneleri kullanılmış ve WS₂-Fe₃O₄-rGO/LabSPE elektrodunun gerçek numunelere uygulanabilirliği test edilmiştir. Bu testler sonucunda, elde edilen geri kazanım değerleri 103,50%-105,25% aralığında bulunmuştur.

Tüm bu bilgiler ışığında, bu tez çalışması kapsamında hazırlanan WS₂-Fe₃O₄-rGO nanokompozitinin BPA tayini için oldukça iyi bir sensör performansı gösterdiği ifade

edilebilir. Ayrıca, literatürde yapılan detaylı taramalarda $WS_2-Fe_3O_4-rGO$ nanokompoziti kullanılarak tasarlanmış bir başka elektrokimyasal sensöre ait herhangi bir çalışma ile karşılaşılmamıştır. Elektrot olarak kullanılan yüzey baskılı elektrodun ekibimiz tarafından hazırlandığı da dikkate alındığında, tez çalışmasının özgün değeri önemli ölçüde yükselmektedir.



KAYNAKLAR

- Abid, K., Iannazzo, D., Celesti, C., Khaskhoussi, A., Foti, A., Maalej, R., Gucciardi, P. G. ve Neri, G., 2024, A novel 2D-GO@ WS₂ electrochemical platform for the determination of thiram fungicide, *Journal of Environmental Sciences*, 136, 226-236.
- Ai, Q., Yuan, Z., Huang, R., Yang, C., Jiang, G., Xiong, J., Huang, Z. ve Yuan, S., 2019, One-pot co-precipitation synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles embedded in 3D carbonaceous matrix as anode for lithium ion batteries, *Journal of Materials Science*, 54 (5), 4212-4224.
- Akin, D., 2017, Kloramfenikolün tayini için elektrokimyasal sensör geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Ü. Fen Bil. Ens., Adana*
- 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.
- Ayazgök, B. ve Tüylü Küçükkılınc, T., 2017, Big Effects of Low Dose Bisphenol A, *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 42 (2), 139-150.
- Banica, F.-G., 2012, 2012, Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications, *John Wiley & Sons, Ltd., Norwegian University of Science and Technology, Norway*
- Baranwal, J., Barse, B., Gatto, G., Broncova, G. ve Kumar, A., 2022, Electrochemical sensors and their applications: A review, *Chemosensors*, 10 (9), 363.
- Bas, S. Z., Cetiner, R., Teke, D. ve Ozmen, M., 2023, A lab-made screen-printed sensing strip for sensitive and selective electrochemical detection of butylated hydroxyanisole, *Lab on a Chip*, 23 (6), 1664-1673.
- 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 CuFe₂O₄ nanoparticles for determination of hydrogen peroxide, *Materials Science and Engineering: C*, 75, 1435-1447.
- Bourkeb, K. W., Abdessamed, D., Alaoui-Sossé, B., Chronopoulou, L., Baaloudj, O. ve Herlem, G., 2025, Molecularly imprinted polyaniline/carbon nanotube-modified pencil graphite electrode for selective detection of bisphenol A in various aquatic matrices, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1-18.
- Cetiner, R., Sarilmaz, A., Ozel, F., Bas, S. Z. ve Ozmen, M., 2024, A new Bluetooth-assisted sensor based on lab-made screen-printed electrode modified with Ni-Ag₂S for electrochemical detection of triclosan, *Electrochimica Acta*, 489, 144223.
- Çetiner, R., 2024, Triklosanın elektrokimyasal tayini için sensör hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Ana Bilim Dalı. KONYA.*
- 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.

- Cimmino, I., Fiory, F., Perruolo, G., Miele, C., Beguinot, F., Formisano, P. ve Oriente, F., 2020. Potential Mechanisms of Bisphenol A (BPA) Contributing to Human Disease. *International Journal of Molecular Sciences* 21, 16.
- Department of Translational Medicine, Federico II University of Naples and URT "Genomic of Diabetes" of Institute of Experimental Endocrinology and Oncology, National Council of Research (CNR), 80131 Naples, Italy*
- Compeán-Jasso, M., Ruiz, F., Martínez, J. ve Herrera-Gómez, A., 2008, Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis, *Materials Letters*, 62 (27), 4248-4250.
- Cui, L., Zhu, J., Meng, X., Yin, H., Pan, X. ve Ai, S., 2012, Controlled chitosan coated Prussian blue nanoparticles with the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres as a redox mediator for the electrochemical oxidation of nitrite, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161 (1), 641-647.
- Dai, N., Shi, G., Li, T., Liu, N., Xu, Z., Chen, Z., Sun, X., Sun, J., Guo, R. ve Zheng, C., 2022, Novel Electrochemical Sensor Application for Dopamine and Preparation of N-rGO Micro-regionally Constrained WS₂ Nanocomposite, *Journal of The Electrochemical Society*, 169 (12), 127518.
- Demir, N., Atacan, K., Ozmen, M. ve Bas, S. Z., 2020, Design of a new electrochemical sensing system based on MoS₂-TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite for the detection of paracetamol, *New Journal of Chemistry*, 44 (27), 11759-11767.
- Dey, B., Ahmad, M. W., Al-Shannaq, R., Al-Humaidi, J. Y., Hossain, S. S., Patra, C. N., Althomali, R. H., Rahman, M. M. ve Choudhury, A., 2024, Non-enzymatic electrochemical sensing of bisphenol A in drinking water and milk using bimetallic nickel-copper metal-organic framework, *Journal of Analysis and Testing*, 1-15.
- Domínguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M., Arcos-Martínez, M. ve Méndez-Vilas, A., 2007, Disposable electrochemical biosensors in microbiology, *Talanta*, 73, 202-219.
- 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 & Sons, p. *University of Ulster at Jordanstown Northern Ireland, UK*.
- Elugoke, S. E., Bono, P. E., Ganesh, P.-S., Kim, S.-Y. ve Ebenso, E. E., 2025, Synergistic Effects of Antimony Oxide Embedded Graphitic Carbon Nitride Nanocomposite as a sensing Interface for Hazardous Bisphenol A: An Electrochemical and Computational Approach, *Electrocatalysis*, 1-16.
- Erogul, S., Bas, S. Z., Ozmen, M. ve Yildiz, S., 2015, A new electrochemical sensor based on Fe₃O₄ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, *Electrochimica Acta*, 186, 302-313.
- García-Alonso, J., Fakhrullin, R. F. ve Paunov, V. N., 2010, Rapid and direct magnetization of GFP-reporter yeast for micro-screening systems, *Biosensors and Bioelectronics*, 25 (7), 1816-1819.

- Geref, R., 1993, Instrumental Methods in Electrochemistry, *Woodhead Publishing Limited*
- Gupta, V., Chopra, A., Arora, K., Kumar, P., Srivastava, A., Jain, R., Sharma, I., Dhoke, N., Cheema, A. ve Vashishth, S., 2024, Highly efficient polyaniline based flexible electrochemical sensor for bisphenol A detection, *Microchemical Journal*, 197, 109914.
- Han, X., Ai, Y., Wang, L., Liu, T., Badshah, A., Hu, X., Huang, Z., Mansoor, A. ve Sun, W., 2025, Flexible Electrochemical Sensing: Compact and Efficient Detection of Bisphenol A Using Copper Nanoparticle Decorated Laser-Induced Graphene-Based Electrode, *Electroanalysis*, 37 (2), e12025.
- 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.
- Hernandez-Gonzalez, H., Paez-Hernandez, M., Pérez-Silva, I., Miranda, J., Mondragon, A., Islas, G. ve Ibarra, I., 2024, Development, synthesis, and application of magnetic layered double hydroxides (Fe₃O₄@SiO-LDH/DS-) as an efficient adsorbent for the removal of tetracyclines from milk samples, *Journal of Chromatography A*, 1729, 465035.
- Hua, Y., Wang, S., Xiao, J., Cui, C. ve Wang, C., 2017, Preparation and characterization of Fe₃O₄/gallic acid/graphene oxide magnetic nanocomposites as highly efficient Fenton catalysts, *RSC Advances*, 7 (46), 28979-28986.
- İpek, Y., 2015, Development of electrochemical sensors for pesticide detection. *Doktora Tezi, Marmara University Institute For Graduate Studies In Pure And Applied Sciences, İstanbul.*
- Isildak, Ö. ve Özbek, O., 2021, Application of potentiometric sensors in real samples, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 51 (3), 218-231.
- Kanagavalli, P. ve Senthil Kumar, S., 2018, Stable and sensitive amperometric determination of endocrine disruptor bisphenol A at residual metal impurities within SWCNT, *Electroanalysis*, 30 (3), 445-452.
- Kar, P., Sardar, S., Liu, B., Sreemany, M., Lemmens, P., Ghosh, S. ve Pal, S. K., 2016, Facile synthesis of reduced graphene oxide-gold nanohybrid for potential use in industrial waste-water treatment, *Science and Technology of advanced Materials*, 17 (1), 375-386.
- Kırlak, S., 2018, Poli (tiyonin) destekli paladyum nanopartikülleri ile H₂O₂ tayini, *Yüksek Lisans Tezi, Ordu Ü. Fen Bil. Ens., Ordu*
- Li, J., Xu, C., Shen, Y., Jiang, Q., Zhang, W. ve Xu, Q., 2023, A flexible electrochemical sensor for bisphenol A detection based on photoinitiated molecular imprinting on CdS functionalized carbon felt, *Analytica Chimica Acta*, 1281, 341923.
- 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, 726-733.
- Li, Y., Zhai, X., Liu, X., Wang, L., Liu, H. ve Wang, H., 2016, Electrochemical determination of bisphenol A at ordered mesoporous carbon modified nano-carbon ionic liquid paste electrode, *Talanta*, 148, 362-369.

- Manzoor, M. F., Tariq, T., Fatima, B., Sahar, A., Tariq, F., Munir, S., Khan, S., Nawaz Ranjha, M. M. A., Sameen, A., Zeng, X.-A. ve Ibrahim, S. A., 2022, An insight into bisphenol A, food exposure and its adverse effects on health: A review, *Frontiers in Nutrition*, 9.
- 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.
- Mariyappan, V., Karuppusamy, N., Chen, S.-M., Raja, P. ve Ramachandran, R., 2022, Electrochemical determination of quercetin using glassy carbon electrode modified with WS₂/GdCoO₃ nanocomposite, *Microchimica Acta*, 189 (3), 118.
- McGreal, M. E., Niederl, V. ve Niederl, J. B., 1939, Condensations of ketones with phenols, *Journal of the American Chemical Society*, 61 (2), 345-348.
- Mohammadzadeh Jahani, P., Beitollahi, H., Tajik, S. ve Tashakkorian, H., 2020, Selective electrochemical determination of bisphenol A via a Fe₃O₄ NPs derivative-modified graphite screen-printed electrode, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100 (11), 1209-1225.
- Mohammadzadeh Jahani, P., Beitollahi, H. ve Nejad, F. G., 2024, Voltammetric determination of bisphenol A using modified carbon paste electrode, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-14.
- Nuridin, M., Suciana, S., Salim, L. O. A., Zulfan, A., Maulidiyah, M. ve Adiba, I. F., 2025, Nanoarcitectonics of Tellurium-Doped Titanium Dioxide: A Catalyst for Improved Electrochemical Performance of Graphene Electrode in Bisphenol A, *BioNanoScience*, 15 (1), 1-10.
- Oloyede, S. O. ve Ajibade, P. A., 2024, Electrochemical Sensing of Bisphenol A Using Metal Organic Framework/Quantum Dot Composite Modified Gold Electrode, *ChemElectroChem*, 11 (19), e202400242.
- Özcan, S., 2014, Sodyum Sülbaktamın Karbon Pasta Elektrot (CPE) Yüzeyinde Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) ile Bakır (II) İyonu Tayininde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi*.
- 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*.
- Piña, S., Sepúlveda, P., García-García, A., Moreno-Bárcenas, A., Toledo-Neira, C. ve Salazar-González, R., 2023, Fast simultaneous electrochemical detection of Bisphenol-A and Bisphenol-S in urban wastewater using a graphene oxide-iron nanoparticles hybrid sensor, *Electrochimica Acta*, 468, 143164.
- Portaccio, M., Di Tuoro, D., Arduini, F., Moscone, D., Cammarota, M., Mita, D. ve Lepore, M., 2013, Laccase biosensor based on screen-printed electrode modified with thionine-carbon black nanocomposite, for Bisphenol A detection, *Electrochimica Acta*, 109, 340-347.
- Rani, G. J., Babu, K. J. ve Rajan, M. J., 2016, *Watsonia meriana* flower like Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite for the highly sensitive and selective electrochemical sensing of dopamine, *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 500-512.

- Rodrigues, S., Evaristo, M., Carvalho, S. ve Cavaleiro, A., 2018, Fluorine-carbon doping of WS₂-based coatings deposited by reactive magnetron sputtering for low friction purposes, *Applied surface science*, 445, 575-585.
- Sagar, P., Sahrawat, A., Srivastava, M., Agarwal, P. ve Srivastava, S., 2025, WS₂ nanoparticle integrated MWCNT as an efficient electrode material for electrochemical sensing of chloramphenicol in pharmaceutical samples, *Microchemical Journal*, 112922.
- 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.
- Santos, B. G., Gonçalves, J. M., Rocha, D. P., Higino, G. S., Yadav, T. P., Pedrotti, J. J., Ajayan, P. M. ve Angnes, L., 2022, Electrochemical sensor for isoniazid detection by using a WS₂/CNTs nanocomposite, *Sensors and Actuators Reports*, 4, 100073.
- Shaheen, N., Zulfiqar, S., Alomar, T. S., Warsi, M. F., AlMasoud, N. ve Cochran, E. W., 2024, One dimensional WS₂ nanoarchitectures coupled with g-C₃N₄ anchored rGO sheets for high performance electrochemical energy storage applications, *FlatChem*, 44, 100628.
- Shahsavari, M., Sheikhsheoie, I. ve Beitollahi, H., 2023, Electrochemical sensor based on Fe₃O₄/ZIF-4 nanoparticles for determination of bisphenol A, *Journal of Food Measurement and Characterization*, 17 (2), 1109-1118.
- Shen, M., Li, W., Chen, F., Chen, L., Chen, Y., Chen, S., Ren, S. ve Han, D., 2023, A ratiometric electrochemical sensor for bisphenol A detection based on Ag@Fe₃O₄-rGO composite, *Microchemical Journal*, 186, 108315.
- Shi, M., Jiang, Z., Mei, B., Li, Y., Sun, F., Yu, H. ve Xu, Y., 2021, Tuning the hydrogen evolution performance of 2D tungsten disulfide by interfacial engineering, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (11), 7059-7067.
- Shin, Y.-E., Sa, Y. J., Park, S., Lee, J., Shin, K.-H., Joo, S. H. ve Ko, H., 2014, An ice-templated, pH-tunable self-assembly route to hierarchically porous graphene nanoscroll networks, *Nanoscale*, 6 (16), 9734-9741.
- Sonwal, S., Ranjith, K. S., Han, S., Han, Y.-K., Oh, M.-H. ve Huh, Y. S., 2024, Live-tracking of beef freshness by sub-ppb level ammonia detection using WS₂/rGO nanoflakes incorporating edge site-enriched acidic sulfur, *Journal of Materials Chemistry A*, 12 (18), 11004-11019.
- Tanguaram, 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.
- Tepeli, Y., 2015, Kanser hücresi belirlenmesine yönelik elektrokimyasal yöntemlerin ve elektrokimyasal platformların geliştirilmesi, , *Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Ü. Fen Bil. Ens.*, Muğla.
- Türkmen, E., 2015, Glikoz tayini için bir biyosensör geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*, Konya.

- Usman, A. ve Ahmad, M., 2016, From BPA to its analogues: Is it a safe journey?, *Chemosphere*, 158, 131-142.
- Vinothkumar, V., Sangili, A., Chen, S.-M., Veerakumar, P. ve Lin, K.-C., 2020, Sr-Doped NiO₃ nanorods synthesized by a simple sonochemical method as excellent materials for voltammetric determination of quercetin, *New Journal of Chemistry*, 44 (7), 2821-2832.
- Wang, J., Wu, D., Zhao, H., Dong, Y., Yuan, J., Tian, Y., Xue, Y. ve Liu, D., 2024, Facile synthesis of DES-based functionalized Polyaniline@Fe₃O₄ magnetic microspheres for continuous and efficient dye removal: Properties and mechanism, *Separation and Purification Technology*, 344, 126984.
- Wei, J., Wu, C., Wu, X. ve Wu, L., 2022, A sensitive electrochemical bisphenol A sensor based on molecularly imprinted polydopamine-coated Fe₃O₄ microspheres, *Analytical Sciences*, 38 (2), 339-346.
- Wei, S.-I., 2006, Design and implementation of an all solid-state multi-ions sensing system based on LabVIEW software technology, *software technology Articles*, 0049, *Electronic Engineering*.
- Wong, A., Santos, A. M., Silva, T. A. ve Fatibello-Filho, O., 2018, Simultaneous determination of isoproterenol, acetaminophen, folic acid, propranolol and caffeine using a sensor platform based on carbon black, graphene oxide, copper nanoparticles and PEDOT: PSS, *Talanta*, 183, 329-338.
- Xia, X., Cheng, X.-L., Liu, Z., Li, J.-J. ve Li, S.-S., 2022, Sensitive detection of As (III) on Fe₃O₄/MoS₂ through interfacial engineering to accelerate the Fe²⁺/Fe³⁺ cycle: identifying the dominant role of electron transfer induced by valence change in synergistic electroanalysis, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 366, 132022.
- Xu, Q.-Q., Luo, L., Liu, Z.-G., Guo, Z. ve Huang, X.-J., 2023, Highly sensitive and selective serotonin (5-HT) electrochemical sensor based on ultrafine Fe₃O₄ nanoparticles anchored on carbon spheres, *Biosensors and Bioelectronics*, 222, 114990.
- Yang, Z., Qian, K., Lv, J., Yan, W., Liu, J., Ai, J., Zhang, Y., Guo, T., Zhou, X. ve Xu, S., 2016, Encapsulation of Fe₃O₄ nanoparticles into N, S co-doped graphene sheets with greatly enhanced electrochemical performance, *Scientific reports*, 6 (1), 27957.
- Yu, C., Gou, L., Zhou, X., Bao, N. ve Gu, H., 2011, Chitosan-Fe₃O₄ nanocomposite based electrochemical sensors for the determination of bisphenol A, *Electrochimica Acta*, 56 (25), 9056-9063.
- Yüncü, N., 2021, Bisfenol A tayini için elektrokimyasal sensör hazırlanması. *Yüksek Lisans Tezi Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Zhang, L., Ma, H., Sun, H., Zhang, X., Sun, R., Zheng, H., Wang, H., Wang, Y., Guo, J. ve Liu, Y., 2024, A copper-organic framework/Graphene modified electrode for sensitive electrochemical detection of bisphenol A, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1-12.
- Zhang, R., Zhang, Y., Deng, X., Sun, S. ve Li, Y., 2018, A novel dual-signal electrochemical sensor for bisphenol A determination by coupling nanoporous gold leaf and self-assembled cyclodextrin, *Electrochimica Acta*, 271, 417-424.

- 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.
- Zhang, X., Wu, L., Zhou, J., Zhang, X. ve Chen, J., 2015, A new ratiometric electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A based on poly- β -cyclodextrin/electroreduced graphene modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 742, 97-103.
- Zhang, Y., Wang, L., Lu, D., Shi, X., Wang, C. ve Duan, X., 2012, Sensitive determination of bisphenol A base on arginine functionalized nanocomposite graphene film, *Electrochimica Acta*, 80, 77-83.
- Zhao, Y., Zhang, S., Yao, W., Zhu, Y., Qian, J., Yang, J. ve Yang, N., 2024, Design and synthesis of hierarchical MnO-Fe₃O₄@ C/expanded graphite composite for sensitive electrochemical detection of bisphenol A, *Talanta*, 269, 125453.
- Zhou, M., Zhai, Y. ve Dong, S., 2009, Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide, *Analytical chemistry*, 81 (14), 5603-5613.
- Zhou, Y., She, X., Wu, Q., Xiao, J. ve Peng, T., 2022, Monoclinic WO₃ nanosheets-carbon nanotubes nanocomposite based electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 915, 116355.
- Ziylan, O., Ipekci, H. H., Unal, S., Erkartal, M., Sen, U. ve Uzunoglu, A., 2025, Electrochemical detection of bisphenol A in milk using copper/copper oxide-decorated N-doped carbon derived from copper-triazole/bacterial cellulose hybrids, *Materials Science and Engineering: B*, 314, 118045.

ÖZGEÇMİŞ

