

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**NİTRİT TAYİNİ İÇİN SEÇİCİ VE HASSAS ELEKTROKİMYASAL
SENSÖR TASARIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Burçin TANERİ
I.DANIŞMAN: Doç.Dr. Adem ZENGİN
II. DANIŞMAN: Doç.Dr. Hilal ÇELİK KAZICI

VAN-2022

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**NİTRİT TAYİNİ İÇİN SEÇİCİ VE HASSAS ELEKTROKİMYASAL
SENSÖR TASARIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Burçin TANERİ

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FYL-2021-9522 No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2022

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Adem ZENGİN danışmanlığında, Burçin TANERİ tarafından sunulan “Nitrit Tayini İçin Seçici Ve Hassas Elektrokimyasal Sensör Tasarımı” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 07/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Eylem TURAN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Adem ZENGİN

İmza;

Üye: Doç. Dr. Mustafa BİLİCİ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25.01/2022 tarih ve 2022/6-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Burçin TANERİ



ÖZET

NİTRİT TAYİNİ İÇİN SEÇİCİ VE HASSAS ELEKTROKİMYASAL SENSÖR TASARIMI

TANERİ, Burçin
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Adem ZENGİN
Ocak 2022, 71 sayfa

Nitrit, azot döngüsünde yan ürün olarak ve azot kaynağı olarak doğada önemli bir yere sahiptir. Dolayısıyla doğada, toprakta, suda, birçok besinde bulunmaktadır. Optimum oranda bulunan nitrit herhangi bir problem teşkil etmezken; eksikliği ya da fazla miktarda bulunması, insan sağlığı için tehlike teşkil etmektedir. Bu amaçla nitritin tayini için etkili ve güvenilir bir metodun geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışma kapsamında nitrit tayini yapılması amaçlanmaktadır. Bu bağlamda ilk olarak CuMnO_2 nanopartiküller sentezlenmiş ve X-Işınların Kırılması (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Tarama Elektron Mikroskopisi (SEM) gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Daha sonra bu nanopartiküllerin elektrokimyasal nitrit tayininde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bununla birlikte sensörün cevap düzeyini etkilecek olan tarama hızı, ortam pH'sı, elektrot yüzeyindeki katalizör miktarı gibi parametreler optimize edilmiştir. Sensörün çalışma aralığı olarak 1-30000 μM derişim aralığı bulunmuştur. Tespit sınırı (LOD) 0.28 μM olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte geliştirilen yöntemin farklı su kaynaklarında nitrit tayini için uygunluğu araştırılmıştır. Yüksek geri kazanım oranları ve düşük bağıl standart sapmalar ile, önerilen yöntemin farklı su kaynaklarında nitrit tayini için uygun olduğu gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: CuMnO_2 , Elektrokimya, Nitrit, Sensör



ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL SENSOR DESIGN FOR SELECTIVE AND SENSITIVE DETERMINATION OF NITRITE

TANERİ, Burçin

Master Thesis, Chemical Engineering Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Adem ZENGİN

January 2022, 71 pages

Nitrite has an important role in nature as a by-product of the nitrogen cycle and as a source of nitrogen. Thus, it is found in nature, soil, water and in various nutrition. While presence of nitrite in optimum ratio does not pose any problem; lack or excess supply of it, is dangerous to human health. For this reason, it is necessary to develop an effective and reliable method for the determination of nitrite.

The aim of this study is to determine nitrite content. In this context, firstly CuMnO_2 nanoparticles were synthesized and characterized by methods such as X-Ray Refraction (XRD), Transmissive Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy (SEM). Then, the usability of these nanoparticles in the electrochemical nitrite determination was investigated. In addition, parameters such as scanning speed, ambient pH, amount of catalyst on the electrode surface, which will affect the response level of sensor were optimized. Nitrite was detected in the linear range of 1-30000 μM . The limit of detection (LOD) was determined to be 0.28 μM . The suitability of the developed method for nitrite determination in different water sources was investigated. It was shown that the proposed method eligible for nitrite determination in different water sources having high recovery rates and low relative standard deviations.

Keywords: CuMnO_2 , Electrochemistry, Nitrite, Sensor



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Adem ZENGİN'e teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımın aksamadan yürümesinde desteklerini esirgemeyen ve laboratuvarındaki bütün imkânları bize sunan Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI'ya, TEM analizleri konusunda Prof. Dr. Zekiye SULUDERE'ye, elektrokimyasal analizler konusunda Doç. Dr. Eylem TURAN'a katkı ve emekleri için teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarımda bana yol gösteren değerli arkadaşım Fırat SALMAN'a teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca bana destek olan, sabrını esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana burs desteği veren TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na (BİDEB) teşekkür ederim.

Bu çalışma; Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No: FYL-2021-9522) tarafından desteklenmiştir.

2022

Burçin TANERİ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji.....	1
1.1.1. Nanoteknolojinin tarihçesi.....	2
1.1.2. Nanoteknolojinin kullanım alanları	2
1.1.3. Nano yapılı malzemeler.....	3
1.1.4. Metal nanopartiküller	3
1.2. Elektrokimya.....	4
1.2.1. Polarografi	4
1.2.2. Voltametri.....	5
1.2.2.1. Voltametrik analizlerde kullanılan elektrotlar.....	8
1.2.2.2. Voltametrizde kullanılan uyarma sinyalleri	12
1.2.3. Elektrokimyasal yöntemlerden beklenen özellikler	17
1.3. Elektrokimyasal Sensörler	18
1.3.1. Sensörlerin tarihçesi	19
1.3.2. Sensörlerin kullanım alanları.....	23
1.4. Nitrit.....	24
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ.....	27

	Sayfa
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. Kullanılan Kimyasallar	33
3.2. Kullanılan Cihazlar	33
3.2.1. Elektrokimyasal analiz cihazı	33
3.2.2. Elektrokimyasal hücre	34
3.2.3. Elektrotlar	34
3.2.4. pH metre	34
3.2.5. Mikropipet	34
3.2.6. Ultra saf su	35
3.3. Ultrasonik Banyo	35
3.4. Kullanılan Çözeltiler	35
3.4.1. Fosfat tamponunun hazırlanması	35
3.4.2. Nitrit çözeltisi	36
3.5. Katalizör Nanopartiküllerinin Sentezi	36
3.6. Modifiye Elektrot Hazırlanması	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1. CuMnO ₂ Nanokatalizörünün Yüzey Karakterizasyonu	39
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon	48
4.2.1. Katalizör karşılaştırması	48
4.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi verisi	50
4.2.3. Tarama hızının nitrit oksidasyonu üzerindeki etkisi ve CuMnO ₂ elektrodun dinamik davranışının incelenmesi	51
4.2.4. Farklı pH aralıklarındaki çalışma performansı	52
4.2.5. Nitrit derişiminin elektro katalitik reaksiyona etkisi	53

	Sayfa
4.2.6. Farklı katalizör miktarlarının etkisi	54
4.2.7. Analitik karakterizasyon	55
4.2.8. Sensör karlılığı.....	58
4.2.9. Girişim etkisinin araştırılması	60
4.2.10. Geliştirilen nitrit sensörünün cevabının diğer çalışmalarla karşılaştırılması	61
4.2.11. Gerçek örnek analizleri.....	62
5. SONUÇ	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZ GEÇMİŞ.....	71



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Besin kaynaklarındaki ortalama nitrit değerleri (Hord et al., 2009)	26
Çizelge 4.1. Geliştirilen nitrit sensörünün cevabının diğer çalışmalarla karşılaştırılması	61
Çizelge 4.2. Nitritin musluk suyu ve mineral su içerisinde önerilen ve spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilmesi (n= 3).....	63





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı üç elektrodlu hücre düzeneği.....	7
Şekil 1.2. Sık kullanılan voltametrik analizler	13
Şekil 1.3. Dönüşümlü voltametri grafiği	14
Şekil 1.4. Diferansiyel puls voltametri grafiği	15
Şekil 1.5. Kare dalga voltametri grafiği	16
Şekil 1.6. Kronoamperometri grafiği.....	16
Şekil 1.7. Elektrokimyasal sensörlerin şematik gösterimi.....	21
Şekil 1.8. Azot döngüsünün şematik hali (Güleçal, 2012)	25
Şekil 3.1. Modifiye edilmiş elektrodun görünüşü	37
Şekil 4.1. CuMnO ₂ 'nin kristal yapısının birim hücre yapısı şeklinde gösterimi (Hiraga, 2009)	39
Şekil 4.2. CuMnO ₂ katalizörünün XRD kırınım deseni	40
Şekil 4.3. CuMnO ₂ katalizörünün SEM görüntüleri	42
Şekil 4.4. CuMnO ₂ katalizörünün TEM görüntüleri	42
Şekil 4.5. Oksijene ait elementel kaplama dağılımı	43
Şekil 4.6. Manganeze ait elementel kaplam dağılımı.....	43
Şekil 4.7. Bakıra ait elementel kaplama dağılımı.....	44
Şekil 4.8. CuMnO ₂ 'ye ait elementel kaplama dağılımı	44
Şekil 4.9. CuMnO ₂ 'ye ait EDX dağılımı.....	45
Şekil 4.10. CuMnO ₂ 'ye ait FT-IR analiz sonucu	46
Şekil 4.11. BET Adsorpsiyon miktarına karşı bağıl basınç eğrileri histerizis lop sınıflandırmaları (Sotomayor, 2018)	47
Şekil 4.12. CuMnO ₂ 'ye ait BET analiz sonucu	48
Şekil 4.13. α-MnO ₂ , CuMnO ₂ katalizörleri ve katalizörsüz ortamdaki kıyas voltogramları.....	49

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. α -MnO ₂ , CuMnO ₂ katalizörleri ve katalizörsüz ortamdaki kıyas voltogramları.....	50
Şekil 4.15. α -MnO ₂ , CuMnO ₂ katalizörleri ve katalizörsüz ortamdaki empedans eğrileri	51
Şekil 4.16. Tarama hızının CuMnO ₂ 'deki nitrit oksidasyonu üzerindeki etkisi ve anodik tepe akımlarının tarama hızına karşı çizimleri.....	52
Şekil 4.17. Farklı pH çalışma aralığındaki nitrit voltogramları ve tepe pik akımlarının grafik verisi.....	53
Şekil 4.18. CuMnO ₂ katalizörünün 0-30 mM derişim aralığındaki nitritin 0.1 M PBS içerisinde ve 50 mVs ⁻¹ 'de alınan dönüşümlü voltaqram değerleri.	54
Şekil 4.19. Farklı katalizör miktarlarındaki nitrit voltogramları ve tepe pik akımlarının grafik verisi.....	55
Şekil 4.20. (0.001-30 mM) arasında değışen nitrit derişimlerinde 0.1 M fosfat tamponu (pH 4) çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametrisi (DPV) (0 ve +.61 V), (puls genişliği 0.005 s, genlik 0.5 V).....	57
Şekil 4.21. Sensörün bekleme süresi ile (1-30 gün) nitrit sinyalinin değışimi.....	58
Şekil 4.22. Sensörün 5 farklı elektrot ile yapılan deneylerde nitrit sinyalinin değışimi	59
Şekil 4.23. Sensörün aynı elektrot ile tekrarlı (5) yapılan deneylerde nitrit sinyalinin değışimi.....	60
Şekil 4.24. Nitrit sensörüne olası girişim etkilerinin amperotik voltaqramı	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
----------	----------

A	Amper
Ar	Argon
μA	Mikroamper
mA	Miliamper
mg	Miligram
ml	Mililitre
μL	Mikrolitre
M	Molarite
mM	Milimolar
μM	Mikromolar
mV	Milivolt
nm	Nanometre

Kısaltmalar	Açıklama
-------------	----------

BET	Brunauer – Emmett – Teller Analizi
BYTK	Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu
CA	Kronoamperometri
CV	Dönüşümlü Voltametri
DPV	Diferansiyel Puls Voltametri
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
LOD	Limit of Detection (Tayin/Tespit Sınırı)

Kısaltmalar	Açıklama
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
XRD	X-ışını Kristalografisi



1. GİRİŞ

1.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji fizik, kimya, biyoloji, elektronik, mekanik, malzeme gibi birçok bilim dalını içeren ve geniş bir çalışma alanına sahip disiplinler arası bir bilim dalıdır. Nanoteknoloji sözlük anlamı olarak ise ‘maddenin atomik veya moleküler boyutta işlenerek mikroskobik boyutta ürünlerin üretilmesi’ olarak tanımlanmıştır. Bu terimi boyut olarak tanımlamak gerekirse 1 ile 100 nm arasında olarak ifade edilebilir. Metrenin 10^{-9} boyutundadır. Nanoteknoloji boyutundan da anlaşılacağı üzere oldukça küçük bir boyutta işlem yapılmaktadır. Hatta nano öneki Yunanca cüce anlamına gelmektedir (Sıkı, 2017).

Nanoteknoloji oldukça küçük boyutta işlem görmektedir. Uygun yöntemler kullanarak malzemenin büyüklüğü nanometre boyutuna indikçe kuantum davranışlar sergiler, bu durumda makro boyuttaki özelliklerin yerine işlev bakımından daha dayanıklı, hafif olması, ısı ve elektrik iletkenliği arttırma, manyetik özellik kazanma gibi daha etkin özellikler geliştirirler (Salman, 2019). Dolayısıyla nanoteknoloji hayatımızın her alanını değiştirecek potansiyele sahip olduğu öngörülmektedir. 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü kazanan Richard Smalley nanoteknolojinin önemini şu sözlerle ifade etmiştir: ‘Nanoteknolojinin insanların sağlığı, refahı ve yaşamları üzerindeki etkisi mikroelektronik, tıbbi görüntüleme, bilgisayar destekli mühendislik ve yirminci yüzyılda insan yapımı polimerle ile eşdeğer olacaktır’. Bu bağlamda nanoteknoloji bir sonraki endüstriyel devrimin önemli parametrelerinden bir olacağı açıktır. Bu konu ülkemiz açısından da büyük önem teşkil etmektedir. Bu bağlamda Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu (BTYK) yayınladıkları strateji dokümanda (2003-2023) nanoteknolojiyi stratejik teknoloji olarak göstermişlerdir (Aydoğdu, 2018).

1.1.1. Nanoteknolojinin tarihçesi

Nanoteknoloji terimi ilk kez 1974 yılında Taniguchi tarafından kullanılmıştır. 1981 yılına gelindiği zaman atomların tek tek incelenmesini sağlayan ‘Tarama Tünel Mikroskopu’ icat edilmiştir. 1985 yılında R.Curl Jr., H.Kroto ve R.Smalley C60 olarak gösterilen fullereni keşfetmişlerdir. 1990 yılında ilk Nanoteknoloji dergisi olan ‘Nanoteknoloji’ yayınlandı. 1991’de karbon nanotupler Iijima tarafından bilim dünyasına katıldı. Bu gelişmeler sayesinde endüstriyellemesi konuşulmaya başlandı ve 2002 yılında ilk nanoteknoloji endüstri konferansı düzenlendi. Japonya’da nanoteknoloji araştırma merkezi kuruldu (Aydoğdu, 2018) (Sıkı, 2017). Nanoteknoloji alanında son yıllarda oldukça gelişim kaydedilmiştir. Günümüzde birçok okulda nanoteknoloji üzerine lisansüstü eğitimler verilmekte, ayrı bir kürsü olarak üniversitelerde yer almaktadır. Birçok ülkede araştırma merkezleri bulunmaktadır

1.1.2. Nanoteknolojinin kullanım alanları

Nanoteknoloji ile günümüzde nano boyutlu elektronik, nano biyolojik sistemler, akıllı cihazlar ve robotlar gibi birçok uygulama alanları mevcuttur. Nano boyutta malzeme üretimi yapmak ve o malzemeye yeni özellikler kazandırmak için birçok farklı alandan insanlar bir araya gelerek projeler üretmektedirler (Salman, 2019). Makine, inşaat, tekstil, savunma sanayisi, bilişim ve iletişim, elektronik, biyoteknoloji, farmakoloji, kimya ve tıp gibi alanlarda teknolojiye büyük katkılara sağlayarak inovatif ürünlerin geliştirilmesinin önünü açmaktadır (Sıkı, 2017). Daha dar alanda örnekler vermek gerekirse sırasıyla nano robotlar, nano kompozitler katalizör ve hidrojen depolama sistemleri, yüksek manyetik dirençli malzemeler, kimyasal ve biyodedektörler, çipler ve karbon nano tüp üretimi örnek gösterilebilir (Salman, 2019).

Belli başlı endüstri alanlarından daha spesifik örnekler vermek gerekirse, nanoteknoloji sayesinde örneğin tekstil endüstrisinde su itici kumaşlar, yanmaz ve darbeye dayanıklı kumaş yüzeyleri, akıllı kıyafetler üretilebilmektedirler. Enerji alanında yakıt hücreleri, güneş pilleri, kapasitörler, verimli enerji dönüşümü ve

depolama sağlayan malzemeler üretilmesinde; kozmetik sektöründe güneş koruyucular, dudak kremleri, cilt kremleri, diş macunlarının üretiminde; yemek ve içme sektöründe raf ömrünü uzatan gıda paketleme yöntemleri, depolama sensörleri, katkı maddeleri, meyve suyu katkı maddeleri; kimya endüstrisinde boyalar için dolgular, nanokompozit esaslı kaplamalar; elektronik alanında ekranlar, lazer diyotlar, cam fiberler, optik anahtarlar, filtreler, iletken ve antistatik kaplamalar, daha yüksek kapasiteli ve işlemcili bellekler, katlanabilir görüntüleme ünitelerin üretilmesinde faydalanılır (Aydoğdu, 2018).

1.1.3. Nano yapılı malzemeler

Nanoyapılı malzemelerin kimyasal aktivitesini, optik, manyetik ve elektrik özelliklerini büyük ölçüde etkileyen iki olgu kuantum etkisi ve yüzey etkisidir. Boyut ve şekillerine göre ise farklı alt segmentlere ayrılır. Bunlara örnek olarak nanopartiküller, nano tüpler, fullerenler, nanokapsüller, nano teller ve nano lifler örnek gösterilebilir (Salman, 2019).

1.1.4. Metal nanopartiküller

Nanopartiküller birçok üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ün kazanmışlardır. Bunlara örnek olarak kuantum boyut etkileri, elektronik yapının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının yığın haliyle karşılaştırıldığında yüksek yüzey alanı/hacim oranı, yüksek yüzey enerjileri, özel bir elektronik yapı ile moleküler ve metalik arasında geçişini sağlamaları gösterilebilir. Bir diğer olumlu özelliklerinden biri de geniş bir kimyasal aralıkta ve morfolojide üretilebilir olmalıdır. Bu sayede birçok kullanım alanında kullanılmaktadırlar. Bunları aşağıdaki şekildeki gibi sıralanabilir:

- Yüksek aktiviteli katalizörler
- Sensörler, lazerler
- Hidrojen üretimi ve bataryalarda
- Elektronik cihazlar-mobil iletişim sistemleri
- Nanotüp içeren birleşikler, kimyasal kaplamalar, alaşımlar

- Akıllı malzemeler
- Optik sistemler
- Biyolojik analiz sistemleri
- Tıp da görüntüleme cihazları
- Tekstil otomobil endüstrisi (Salman, 2019)

Son yıllarda nanometeryal temelli analitik metotlar büyük gelişme gösterdi.

Çünkü nanometeryallerin göstermiş oldukları üstün özellikleri sayesinde yeni analitik metotların gelişmesinin önünü açmıştır. Bu bağlamda elektrokimyasal yöntemler de büyük gelişmeler kaydedilmiş. Çevre ve insan sağlığı için gerekli olan analizlerin yerinde yapılmasının önü açılmıştır (Maduraiveeran & Jin, 2017).

1.2. Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucunda meydana gelen kimyasal değişimleri inceler. Bir başka deyişle kimyasal enerjinin elektriksel enerjiye dönüşümünü inceleyen bilim dalıdır. Fizik, kimya, biyoloji, eczacılık gibi birçok alanda uygulaması yapılabilmektedir. Bu sayede geniş araştırma alanı sağlamaktadır ve çeşitli sanayi dallarında gelişmelere katkı vermektedir. Elektrokimyasal yöntemleri polagrafi ve voltametri iki başlık altında toplayabiliriz.

1.2.1. Polarografi

İndirgenebilen ya da yükseltgenebilen, elektroaktif olan malzemeler hakkında bilgi veren ve çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodunun (DCE) kullanıldığı elektrokimyasal bir yöntemdir. İndirgenme reaksiyonları için ideal olarak kabul görmüştür. Potansiyostat, elektrokimyasal hücre ve veri toplayıcıdan meydana gelir. Polagrafiyi voltametriden ayıran en önemli unsur, polagrafiye DCE'nin kullanılmasıdır. Polagrafik yöntemler, voltametrik yöntemlerde olduğu gibi düşük maliyet avantajı, düşük derişimli malzemelerde çalışma olanağı sağlaması, numune hazırlığının kolay ve hızlı bir şekilde yapılmasına olanak sağlaması ve analiz süresinin kısa olması gibi avantajları mevcuttur.

1.2.2. Voltametri

Akım ve potansiyel arasındaki ilişkiyi esas alan, aralarındaki değişimlerin esas alındığı bir elektroanalitik yöntem olarak tanımlanabilir. Voltametride çalışma elektrodunun ve karşılaştırma elektrodunun arasına uygulanan potansiyel sonucu oluşan reaksiyonun akımı ölçülür. Bu tanımlı biraz daha açarak ifade etmek gerekirse, voltametri; tam derişim polarizasyonu şartları altında bir elektrokimyasal hücrede polarlanabilen ve polarlanamayan iki elektrot arasında pozitif ya da negatif yönde kademeli olarak artan bir potansiyel uygulanır. Uygulanan bu potansiyele karşılık gelen akım ölçülür. Bir başka deyişle, çalışma elektrotu (polarlanan) ve karşılaştırma/karşı elektrodu (polarlanamayan) arasına uygulanan potansiyele karşı gelen akımın ölçülmesidir. Üçlü sistemlerde çalışma elektroduna karşılık karşı elektrot bulunurken, ikili sistemlerde karşılaştırma elektrodu bulunur. Sistemin tüm bileşenleri ise potansiyostat, bilgisayar ve elektrokimyasal hücredir.

Voltametride akım, potansiyel ve ölçülecek olana analitin derişimi arasındaki ilişki incelenmekte ve bu ilişki akım-potansiyel eğrilerine dönüşmektedir. Voltametride bu eğrilere voltagram olarak adlandırılmaktadır. Voltametrik çalışmalar, düşük maliyet avantajı, düşük derişimli malzemelerde çalışma olanağı sağlaması, numune hazırlığının kolay ve hızlı bir şekilde yapılmasına olanak sağlaması ve analiz süresinin kısa olması gibi avantajlar sağlamaktadırlar (Karadaş ve ark., 2017).

Elektrokimyasal tepkimeler elektrokimyasal hücrelerin içinde gerçekleşir. Bu elektrokimyasal hücre genellikle 5-50 ml hacme sahip hücrelerdir (Wang, 2006). Elektrokimyasal hücrelerde kimyasal reaksiyon sonucunda elektrik üreten voltaik ya da galvanik hücreler ile kimyasal tepkimeye yön verecek olan elektrik enerjisini içerir. En temel haliyle ifade etmek gerekirse elektrokimyasal hücre, çözeltiye daldırılmış elektrot ya da elektrotlardan oluşan bir yapıdır. Çözelti olarak su en çok kullanılan çözücüdür. Su haricinde asetonitril, propilen karbonat, dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO) veya metanol sık sık kullanılan çözücülerdir (Wang, 2006).

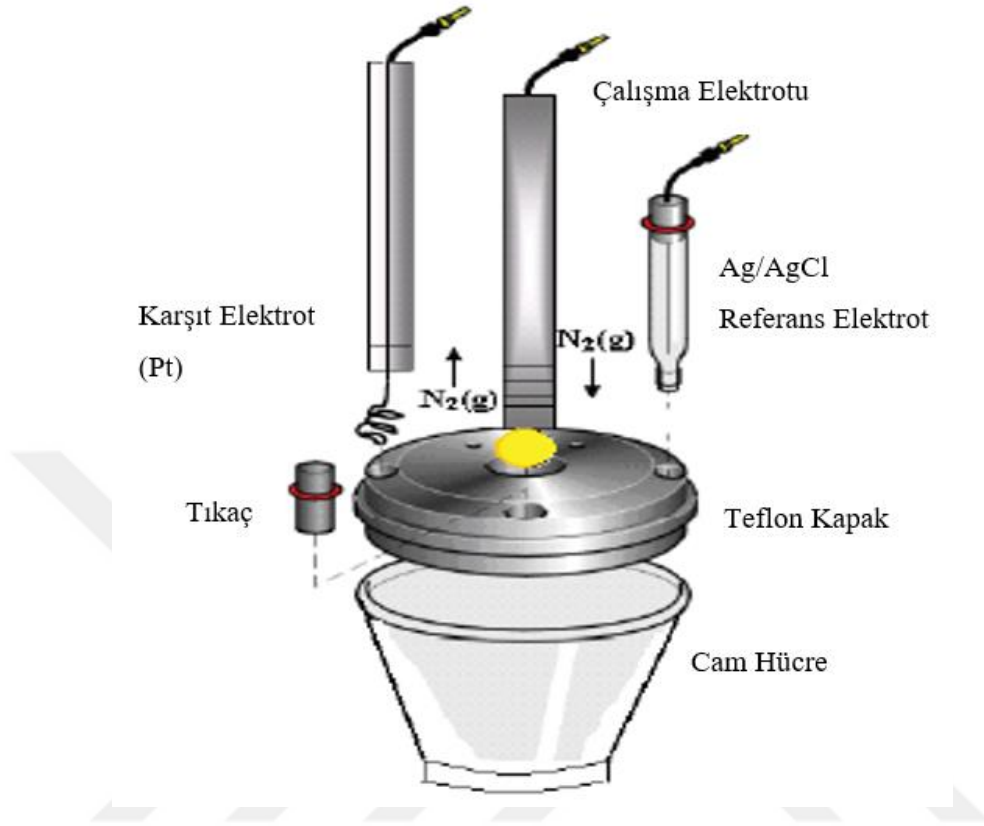
Elektrokimyasal hücrelerde tepkime gerçekleşirken oksijenin elektroaktif etkisi elimine etmek gerekir. Bu sebeple bazı yöntemlere başvurulur. Bu yöntemler arasında

en yaygın ve en sık kullanılanı kapalı elektrokimyasal hücre içerisinde 4-8 dakika kadar inert bir gaz (özellikle N_2) geçirmektir. Bunun haricinde başka yöntemler de geliştirilmiştir. Örneğin, elektrokimyasal veya kimyasal kullanımı içeren (çinko) temizleyiciler, nitrojenle aktive olan nebulizerler ve kimyasal indirgemeler (sodyum sülfid veya askorbik asit ilavesi) gibi yöntemlerdir (Wang, 2006).

Elektrokimyasal hücre yapısı iki temel bileşenden oluşur. Bu bileşenler elektrolitler ve elektrotlardır. Elektrolitler bir maddenin çözünmesinde içinde çözünmesiyle, bir katı maddenin eritilmesiyle ya da iyon iletimine izin veren katı maddelerden oluşan bileşikler olarak tanımlanır. Elektrotlar ise elektronların hareketiyle yükün taşındığı bileşendir. Elektrotlar metallerden ya da yarı iletken malzemelerden oluşur.

Elektrokimyasal hücreler genellikle kapsadığı elektrot sayısına göre kategorize edilir. En sık karşılaşılan türleri ikili ve üçlü sistemlerdir. Kullanılan elektrot çeşitleri çalışma, referans ve yardımcı elektrotlardır. Çalışma elektrodu, tepkime sonucu analiz edilecek malzemenin olduğu elektrottur. Referans elektrodu, çalışma elektrodunun geriliminin karşılaştırılarak kararlı ve sabit bir potansiyel sağlanmasına olanak sağlar (Wang, 2006). Böyle Potansiyel değişikliklere karşı "tamponlama", sabit bir kompozisyonla sağlanır ve yaygın olarak $Ag / AgCl$ veya Hg / Hg_2Cl_2 kullanılır. Genellikle Üçüncü tip olarak yardımcı elektrotlardır. Bu elektrotlar akımın hücre içerisinde geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar. Ancak analiz yapılırken bu elektrodun analit veya çözeltide bulunan maddelerle tepkimeye girmemesi gerekir.

İkili sistemlerde ise, elektrotlardan biri çalışma ve referans elektrot tiplerini kendi içerisinde birleştirirken, ikinci elektrot yardımcı elektrot ile ikinci bir referans elektrotu kendi içerisinde birleştirerek sistemi tamamlar. Üçlü sistemde yukarıda tanımlanan tüm elektrot çeşitleri mevcuttur. Üç elektrotlu sistemler özellikle hücre direncinin göreceli olarak yüksek olduğu durumlarda tercih edilir. Bu hücrelerde referans elektrottan akım geçmediği ya da çok az akım geçtiği için potansiyelin kontrolünde daha güvenilir bir çalışma sistemi oluşturur (Palabıyık, 2015).



Şekil 1.1. Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı üç elektrodlu hücre düzeneği

Voltametrizde akımın sadece difüzyon kontrollü olması için iyonik göç gözetlenmelidir. İyonik göçün kontrollü olabilmesi için destek elektrolite ihtiyaç vardır. Bu sebeple ortama KCl, KNO₃ gibi inorganik tuz ya da mineral asit/baz eklenebilir. Fosforik asit/fosfat ya da asetik asit/asetat tamponları ise pH kontrolünün gerektiği durumlarda destek elektrolit olarak kullanılırlar. Çalışma elektrodu olarak ise civa, altın, platin, bizmut, grafit, camımsı karbon, pirolitik karbon, lif karbon ve modifiye elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılırlar. Voltametrik yöntemlerde kullanılan çalışma elektrodlarının polarlanması gerekmektedir. Bu amaçla küçük yüzey alanına sahip olmalıdırlar. Bu şekilde küçük yüzey alanına sahip olan elektrotlara mikro elektrotlar denir. Küçük yüzey alanına sahip olunması sayesinde analitteki elektroaktif malzemenin çok düşük bir miktarı bile reaksiyona girebilir. Çok az bir miktarın reaksiyona girmesi sonucunda örnek bileşiminde değişimler defalarca kullanıma engel

teşkil etmez. Aynı örneğin defalarca teste girerek voltaqramı alınabilir (Karadaş ve ark., 2017).

Voltametrik yöntemler genel olarak aşağıdaki gibi özetlenen özelliklere sahiptirler:

- Genellikle elektrokimyasal hücrelerde üçlü sistemler kullanılır.
- Hücre çözeltisindeki elektroaktif oksijenin yerini alacak bir inert gaz sirkülasyonu gereklidir. Azot ve argon gazları genellikle bu amaçla kullanılır.
- Hücrede kullanılan çözelti yaklaşık 20 ml kadardır. Ancak bazı özel hücrelerde bu miktarda artış ya da azalış olabilir (Palabıyık, 2015).

1.2.2.1. Voltametrik analizlerde kullanılan elektrotlar

Elektrot olarak tercih edilecek malzemeden beklenen özellikler:

- Elektrik iletkenliğine sahip olma,
- Çok değişkenli şartlarda hem kimyasal hem de elektrokimyasal kararlılığa sahip olma,
- Redoks tepkime sistemlerinde hızlı elektron transferine olanak sağlama
- Mikro-yapısal ve kimyasal özelliklerine sahip olma,
- Kolay üretilebilir olma,
- Farklı maddelerle modifikasyonlarının yapılmasına uygun olma
- Elde etme maliyetinin düşük olması olarak sıralanabilir.

Referans Elektrotlar: Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etme ve elektrot referans alınarak potansiyelin ölçülmesini sağlayan elektrottur. Referans elektrot seçimi yapılırken kolay hazırlanabilir olmaları, potansiyellerini zamanla korumaları, çok düşük akımlara maruz kaldıklarında bile kendi potansiyellerine geri dönebilmeleri ve Nernst eşitliğine uyumları göz önünde bulundurulur. Standart hidrojen elektodu, kalomel referans elektrot ve gümüş/gümüş klorür referans elektrot en sık kullanılan çeşitleridir.

Standart hidrojen elektrodu (SHE):Platin elektrotunun 1 M'lık hidrojen iyonu çözeltisine daldırılarak oluşturulur. Bu elektrotta platinin yüzeyinde hidrojen gazı ile hidrojen iyonları arasında bir denge meydana gelir. Ancak hidrojen gazının maliyetinin yüksek olması, doğruluk ve kesinliğinin yüksek yüzdelerde olmaması sebebiyle fazla tercih edilmez

Kalomel referans elektrot (KRE): Civa ve kalomel (Hg_2Cl_2) içerikli malzemenin doymuş bir KCl çözeltisi içerisinde birleştirilmesiyle oluşturulur. Oldukça kolay hazırlandığı için sıklıkla kullanılır, ancak sıcaklığa karşı çok duyarlı olması en büyük dezavantajıdır.

Gümüş/gümüş klorür referans elektrot: Voltametrik analizlerde en sık kullanılan referans elektrot çeşididir. Gümüş tel, gümüş klorür çözeltisi ile kaplanır ve doyurulmuş KCl çözeltisine daldırılır. Bu elektrotun en büyük avantajları kolay hazırlanabilir olması, çok geniş bir sıcaklık aralığında ve susuz ortamlarda kullanılmaya uygun olmasıdır.

Çalışma Elektrotları: Elektron geçişlerinin izlendiği elektrotlardır. Potansiyeli referans elektrot tarafından denetlenir. İdeal bir çalışma elektrodunun ohmik direnci düşük olmalı, kimyasal ve elektrokimyasal olarak tepkimeye girmemeli, geniş bir potansiyel aralığına ve düşük artık akıma sahip olmalı, elektrot yüzeyi kolaylıkla yeniden üretilmeli, çok yönlü şekilde kullanılabilmesi, düşük maliyete ve düşük toksisiteye sahip olması beklenmektedir. Civa elektrotlar, katı elektrotlar ve kimyasal modifiye elektrotlar en sık kullanılan çeşitleridir.

Civa elektrotlar: Oda sıcaklığında sıvı halde olan, yüksek ara yüzey gerilimine ve hidrofobik bir yüzeye sahip olan; birçok ağır metal ile amalgam oluşturabilen ve civa (I) iyonlarının sülfürler, sülfatlar ve diğer bazı anyonlarla çözünebilir tuzlar oluşturabilen civa, elektrot malzemesi olarak çok iyi bir adaydır. Damlayan civa elektrot, asılı damlayan civa elektrot, durağan civa damla elektrot ve civa ince film elektrot gibi çeşitleri bulunmaktadır.

Katı elektrotlar: Katı elektrotlar son yarım yüzyılda elektrokimyada aktif olarak kullanılmaktadır. Çünkü katı elektrotlar civa elektrotlarla kıyaslandıkları zaman, mekanik olarak daha kararlı olmaları ve çok daha geniş bir anodik potansiyel aralığında çalışmaya imkân vermeleri katı elektrotları tercih edilmesini sağlamıştır. Ancak her katı madde de elektrot olarak kullanılamaz.

Katı elektrotlarla çalışırken tekrarlanabilir sonuçlar alabilmek için yüzeyin cilalanması gerekir. Çünkü katı elektrotlar heterojen yüzeye sahiptirler. Bu sebeple cilalama yapılarak yüzeye homojen hale getirilir. Böylece olası deney hatası önlenmiş olur. Elektrotun malzemesinin türü, mikro yapısı, kimyası, yük taşıma kapasitesi gibi homojen yüzeye sahip olması elektron transfer kinetiğinde etkilidir.

Metal elektrotlar: Genellikle soy metaller elektrot malzemesi olarak kullanılır. Bunlardan en yaygın olanı platin ve altındır. Ancak bazı özel uygulamalar için gümüş, nikel ve bakır da kullanılmaktadır. Genel olarak metal elektrotlar birçok redoks sisteminde hızlı elektron kinetiği açısından avantaj sağlarlar.

Karbon elektrotlar: Elektriği oldukça iyi ilettikleri için çok sık kullanılan elektrot türlerindendirler. Elektriği iyi iletmelerine ek olarak diğer katı elektrotlara göre daha geniş bir potansiyel aralığına sahip olmaları, zemin akımlarının düşük olması, kimyasal olarak inert olmaları en büyük avantajlarıdır.

Camsı karbon elektrotlar: Cama benzer mekanik nitelikler ile grafitin fiziksel niteliklerini bir araya gelmesiyle saf karbondan oluşan bir malzemedir. Yüksek sıcaklığa ve birçok kimyasala karşı dirençlidir.

Kalem grafit elektrotlar: Ucuz, kolay bulunabilir, kolay modifiye edilebilir ve yüksek elektrokimyasal reaktifliğe sahip olması sebebiyle tercih edilir.

Perde baskılı karbon elektrotlar: Plastik veya seramik bir tabaka üzerine perde baskı tekniği ile bir film tabakasının elektrotta oluşturulmasıyla elde edilir. Bu elektrotların imal edilmesi ve modifiye edilmeleri kolay olup, maliyetleri düşüktür. Tek kullanımlık olmaları sebebiyle kirlenme kaynaklı sorunlar sebebiyet vermez. Ancak karmaşık yüzeylerde meydana gelen elektrot tepkimelerin mekanizması hakkında yeterli bilgi vermemesi önemli bir dezavantajıdır.

Karbon fiber elektrotlar: Fiber malzemenin iyon ısımasına veya ısıya maruz kalmasıyla elde edilir. Elektron transfer performansının gelişebilmesi için de elektrokimyasal yolla ya da ısı yoluyla ön işleme tabi tutulurlar. Bu elektrotların en büyük avantajları çok küçük olmalarıdır. Böylece mikro ortamlarda ölçüm yapılmasına olanak sağlarlar.

Fulleren elektrotlar: Fullerenler yüksek elektron ilgisine sahip olduklarından dolayı kolaylıkla indirgenebilirler. Öte yandan yükseltgenmeleri için yüksek iyonizasyon enerjisine ihtiyaç vardır.

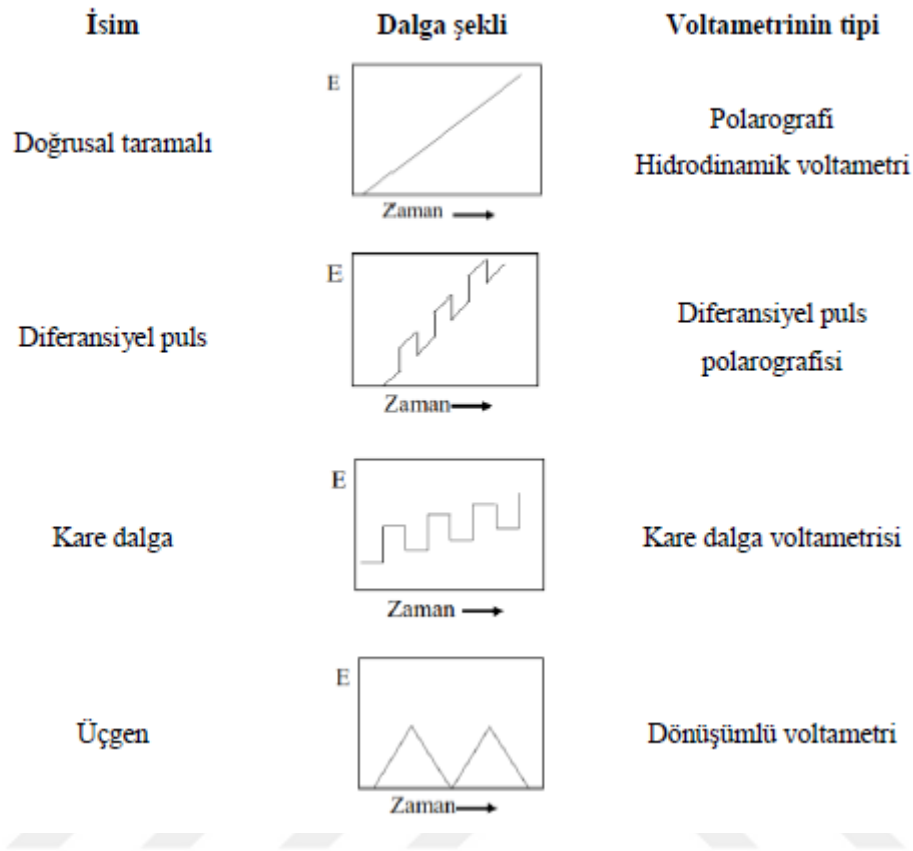
Elmas elektrotlar: Elmasın bazı oldukça istisnai özellikleri vardır. Bunlar; ısıya dayanıklılık, görünür, kızılötesi ve mikrodalga radyasyonda optik şeffaflık, mekanik kararlılık şeklinde sıralanabilir. Bu özellikleriyle aşınmanın kolay olduğu güçlü asidik ve bazik, plazmik ortamlarda çalışılmasına olanak sağlar. Elmasın bu üstün özelliklerine karşın, elmas tek başına elektriği iletmez. Bu sebeple tek başına elektrokimyada elektrot malzemesi olarak kullanılamaz. Elmasa elektrik iletkenliği özelliği kazandırabilmek için genellikle bor ile katkılandırılır. Bu işlem sayesinde geniş potansiyel aralığı, düşük ve istikrarlı zemin akımı gibi nitelikler kazanır. Elmas elektrotların dezavantajları ise elektro katalitik aktivitelerinin seçiciliklerinin düşük olmasıdır.

Karbon pasta elektrotlar: Grafit tozunun su ile karışmayan çeşitli organik bağlayıcılarla karıştırılması sayesinde elde edilir. Bu elektrotlar kolay hazırlanır, düşük maliyete sahiptirler, geniş potansiyel aralığı sunarlar, kolay modifiye edilebilirler ve elektriği çok iyi iletirler. Dezavantajları ise; organik bağlayıcıların organik çözücü içeren çözeltilerinde kolaylıkla çözünebilir olmaları ve tekrar edilebilirliklerinin düşük olmasıdır. Ayrıca hassas işlemler öncesi uzun kalibrasyonlar yapılmalıdır.

Yardımcı elektrotlar: Karşıt elektrot olarak da adlandırılır. Yardımcı elektrotun görevi bir elektrokimyasal hücrede elektrik akımının çözelti içinden geçirilip çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlamaktır. Platin tel veya civa havuzu en çok kullanılan çeşitleridir (Palabıyık, 2015) (Wang, 2006).

1.2.2.2. Voltametrde kullanılan uyarma sinyalleri

En sık başvurulanan uyarma sinyalleri dört tanedir. Bunlar; doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen dalga olarak sıralanabilir.



Şekil 1.2. Sık kullanılan voltametrik analizler

Doğrusal Taramalı Voltametri: Elektrot potansiyelinin zaman ve tarama hızına göre değişimidir. Bu yöntem sonucunda elde edilen grafikler voltametrik dalga olarak nitelendirilen sigmodial eğrilerdir. Sigmodial eğrilere ek olarak pik şekilli voltametrik dalgalar da mevcuttur. Bu dalgalar simetrik ya da asimetriktr.

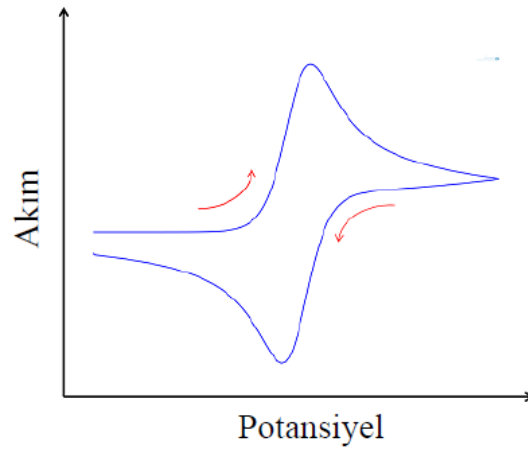
Dönüşümlü Voltametri: Bu voltametrik yöntem 1960’larda Nicholson ve Shain tarafından geliştirilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde alınan verilerin kullanılmasına dayanan tekniklerden en çok kullanılanı dönüşümlü voltametridir. Bunun altında yatan neden ise çok hızlı bir şekilde redoks tepkimesinin termodinamiği, elektron transferinin kinetiği ve kimyasal reaksiyon ve adsorpsiyonlar ile ilgili datalar vermektedir.

Bu yöntem sayesinde oluşan akım gerilim eğrisinin şeklini tamamen incelemeye gerek kalmadan analiz etmek mümkün olmuştur. Dönüşümlü voltametri indirgenme ve

yükseltgenme tepkimeleri incelenirken, tepkimeye giren maddelerin tayininde ortaya çıkan ürünlerin devam eden tepkimelerinin gözlemlenmesinde başvurulan elektroanalitik bir yöntemdir. Dönüşümlü voltametrde potansiyel önce bir yöne doğru kaydırılır ve akım ölçülür sonra diğer yöne kaydırılarak akım ölçümü yapılır. Bir başka deyişle akım, gerilimin bir fonksiyonu olarak ölçüm alınır. Aranılan bilgiye göre bir ya da birden çok dönüşüm yaptırılabilir.

Dönüşümlü voltametrde ilk çıkan verilerin oksidasyon pikini başlattığı farz edilir. Dönüşte yapmış olduğu dönüşüm için ise redoks reaksiyonun gerçekleştiği farz edilir (Wang, 2006).

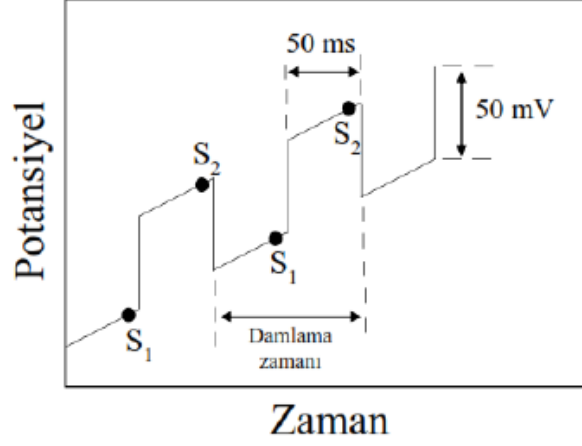
Dönüşümlü voltametrinin birçok uygulama alanı mevcuttur. Bunlara katıların destek elektrolitinin, emülsiyon veya süspansiyonların mevcut olduğu veya olmadığı ortamlarda analizi, polimerler, membran ve sıvı/sıvı sistemleri, enzimler gibi biyolojik sistemler ve bakteri kültürleri örnek verilebilir. Ancak bu yöntemin en büyük dezavantajı düşük çözünürlüktür. Bu problemin üstünden gelebilmek için spektroskopik yöntemlerle birlikte kullanımı öngörülmektedir.



Şekil 1.3. Dönüşümlü voltametri grafiği

Diferansiyel Puls Voltametrisi: Çok düşük miktardaki organik ve inorganik analitlerin ölçülmesinde oldukça kullanışlı olan bir yöntemdir(Wang, 2006). Bu yöntemde düşük şiddetteki gerilim pulsarı sabit zaman aralıklarıyla ve doğrusal olarak

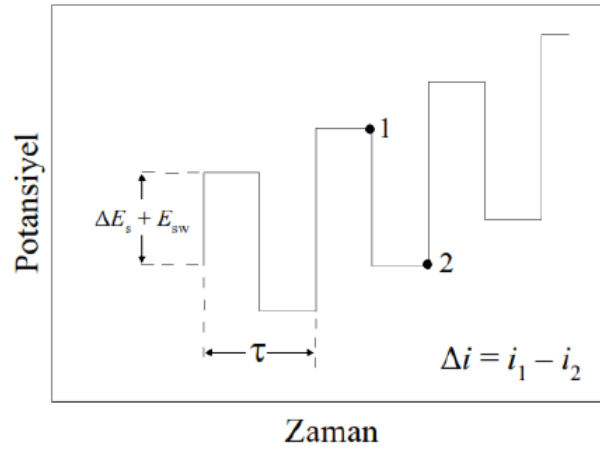
artan gerilimle üst üste getirilir. Elde edilen grafik puls artışından önce ve pulsun sonuna doğru ölçülen akımlar arasındaki fark uygulanan gerilimin bir fonksiyonudur.



Şekil 1.4. Diferansiyel puls voltametri grafiği

Bu yöntemde elde edilen piklerin şekline etki eden faktörlere doğru akım polagrofisinden elde edilen piklerin şekline bağlıdır. Elektrotun hızı, elektron aktarımıyla gerçekleşen kimyasal reaksiyonların ve yüzey aktif maddelerin derişimi gibi parametreler örnek teşkil eder. Bu yöntemin en büyük avantajı yüksek hassasiyetli ölçümlere (1×10^{-8} M) olanak sağlamasıdır. Bu sebeple adli tıp, çevre bilimi gibi eser miktarlarla tayin yapan alanlarda oldukça kullanılır.

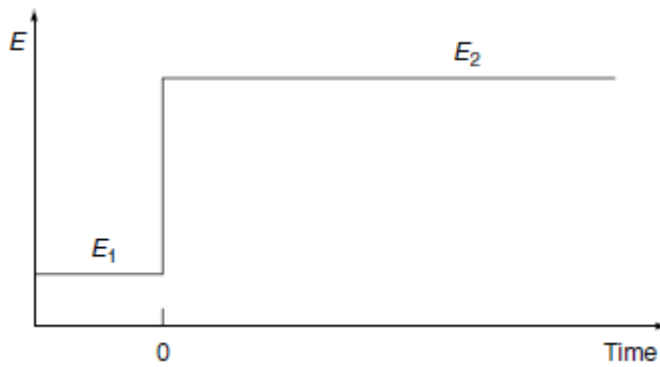
Kare Dalga Voltametrisi: Bu yöntemde düşük şiddetli kare dalga gerilimi uygulanır. Kare Dalga voltametrisinin orijinalinde dikdörtgensel alternatif akım doğrusal akım potansiyeli ile üst üste gelecek şekilde ölçüm alınır. Bu yöntemde çok hızlı bir gerilim tarama hızı kullanılarak çok hızlı ölçüm alınabilir. Her bir dikdörtgensel puls döngüsünde iki akım değeri ölçülür. Bunlardan ilki pulsun pozitif ucunda iken, ikincisi pulsun negatif ucunda ölçülür. Bu iki akım değeri arasındaki fark çalışma elektrodunun potansiyeline karşı ölçülerek elde edilir ve basamaklı dikdörtgen şeklinde pik verir.



Şekil 1.5. Kare dalga voltametri grafiği

Bu yöntemde ölçüm çok hızlı yapılır. Bu sebeple tersinir ölçümlerde belirgin bir akım sinyali alınamaz. Bu sayede oksijenin olması zorunlu ortamlarda ölçüm alınabilir (Wang, 2006);(Palabıyık, 2015).

Kronoampermetre Tekniği: Bu yöntemde çalışma elektrotunun potansiyelinin hiçbir faradaik reaksiyonun meydana gelmediği bir değerden (E_1), elektroaktif türlerin yüzey konsantrasyonu etkin bir şekilde yüksek olduğu (E_2) değerine ani olarak değişmesiyle oluşan değerleri gösterir (Wang, 2006).



Şekil 1.6. Kronoamperometri grafiği

1.2.3. Elektrokimyasal yöntemlerden beklenen özellikler

Elektroanalitik yöntemleri geliştirmek ve doğruluğunu kanıtlamak için birtakım kriterler mevcuttur.

Validasyon: Keşfedilen ve üretilen malzemenin kalitesini kontrol etmek için tanımlanan bir olgudur. Dolayısıyla herhangi bir analitik verinin güvenilirliğini ölçmek için kullanabileceğimiz bir parametre olarak da tanımlayabiliriz. Yeni bir elektroanalitik teknik geliştirildiğinde, yeni geliştirilen tekniğin seri tekrarına geçmeden önce, validasyon sonrası kapsam değişiminde, başka bir laboratuvar için adaptasyonu yapıldığında ve farklı araştırmacılar tarafından ölçümler alınacağı zaman validasyon yapılması gerekir.

Özgünlük: Analitin diğer maddelerle etkileşime girip girmediğinin kontrolü için izlenecek yoldur. Analit içermeyen bir numune ile kontrollü deneyi yapılarak, etkileşim olup olmadığı saptanmaya çalışılır.

Seçicilik: Numunedeki farklı maddeleri ayırıştırmanın ölçüsüdür. Analit ile diğer herhangi bir maddenin etkileşim içinde olup olmadığını belirler. Eğer elde edilen cevap diğer tüm cevaplardan ayrılabiliriyorsa, seçici olarak tanımlanır.

Doğrusallık: Analitiğin derişiminin sinyallere oranına olan grafiğinin korelasyon katsayısının $r=0,99$ ve üzerinde olmasıyla doğrusal olarak tanımlanır.

Duyarlılık: Analitin derişimindeki değişime gelen cevaptaki değişimdir. Bir yöntemin duyarlılığı, seçiciliği ile ters orantılıdır. Bu sebeple iyi bir ölçüm için duyarlılık orta seviyede tutulur, seçicilik en yüksek seviyede olması istenir. Özellikle eser miktarlarda yapılacak tayinlerde yöntemlerin duyarlı olması gerekir.

Çalışma Aralığı: Numunedeki analitin en yüksek ve en düşük derişim değerleri arasındaki aralıktır. Her analitik yöntemde çalışma aralığı belirlenmelidir.

Tespit Sınırı: Analitin tayinin yapılabileceği en düşük derişimi ifade eder. Özellikle eser miktarda tayinlerin yapılacağı ölçümler için önem arz eder.

Tayin Alt Sınırı: Bir ölçüm için doğruluk ve kesinliğin sağlandığı en düşük derişimdir.

Doğruluk: Analiz edilen değer gerçekteki değere olan yakınlığıdır. Doğruluğu tespit edebilmek için geri kazanım çalışmaları yapılır. Sonuçlar %100'e ne kadar

yakınsa, yöntemin doğruluğu o kadar doğru kabul edilir. Doğruluğun tespiti için referans standart ile karşılaştırma, kör matris ortamında bileşiğin geri kazanımı, bileşiğin standart eklenmesi ve başka bir referans yöntemi kullanarak sonuçların kıyaslanması yöntemleri uygulanır.

Kesinlik: Rastgele ve orta düzeydeki hataların sıklığını gösteren, bir çeşit standart sapma şeklidir. Bir numuneye aynı yöntem birden çok defa uygulanır ve sonuçların yakınlığının istatistiksel olarak değerlendirilir. Üç seviyede incelenir. Bunlardan birincisi tekrar edilebilirliktir. Bu parametrede kısa zamanda aynı deney şartları altında ölçümlerden elde edilen kesinliktir. İkincisi ise orta kesinliktir. Bu parametrede laboratuvar içi deneysel farklılıklar saptanır. Üçüncü parametre ise tekrar elde edilebilirliktir. Bu parametrede laboratuvarlar arası değişkenlik ölçülür. Aynı şartları sağlayan, aynı deneyi yapan laboratuvarların elde ettiği sonuçların kıyaslaması yapılır.

Sağlamlık: Ölçüm sonuçlarının küçük değişiklikler karşısında etkilenmeden kalabilmesidir. Farklı laboratuvarlardaki tekrar edilebilir sonuçların alınması sağlamlığa örnek gösterilebilir.

Tutarlılık: Gerçek pratik şartlar altında tekrar edilebilirlik ve tekrar elde edilebilirliğin bileşkesidir.

Stabilite: Bozunmanın ve test tarihlerinin yenilenmesinde başvuru bir parametredir (Palabıyık, 2015).

1.3. Elektrokimyasal Sensörler

Bir malzemenin varlığını ve miktarını ölçebilen aleti sensör olarak tanımlayabiliriz. Sensörler üç temel bileşenden oluşur. Bunlar analitin varlığını bulmaya yarayan reseptörler, bir tarayıcı ve okumayı sağlayan sistemlerdir. İyi bir sensör tasarımı için belli özellikleri bünyesinde barındırması gerekir. Bunların başında seçicilik gelir. Seçicilik, analitin diğer maddelerden ayırmaya yarayan özelliktir. Bu sebeple sensörün ne kadar verimli çalıştığını ifade etmek için seçicilik özelliğinin altını çizimiz. Bir başka deyişle seçicilik, tayini yapılacak maddenin diğer maddelerle olan etkileşiminin bir ölçütüdür. Ne kadar az etkileşim ya da etkileşim olmazsa, sensör o

kadar seçicidir. Bir diğer önemli özellik ise hassaslıktır. Hassas sensörleri tanımlarken analitin miktarındaki en ufak bir değişimde bile signalde kayda değer bir cevap alınabilmesidir. Bir diğer önemli özellik ise tekrar edilebilirliktir. Yapılan her deneyde belirli aralıkta aynı sonuçların alınmasıdır(Huang ve ark., 2021) .

Biyosensörler analiti biyolojik malzemeler olan sensörlerdir. Biyosensörler elektrokimyasal yöntemler sayesinde biyolojik maddelerin tayini yapılabilirler (Huang et al., 2021). Biyosensörler Prof. Dr. Karl Cammann tarafından icat edilmiş bir analitik cihaz olup biyolojik cevapları elektrik sinyaline çeviren cihaz olarak da tanımlanabilir. Tipik bir biyosensor aşağıda belirtilen parçalardan oluşur:

- Analit: Tayin edilmek istenen malzemedir.
- Biyoreseptör: Analiti tanıyan moleküllerdir
- Transduser: Analitin tanımlanmasında ölçülebilir signal verisini sağlayan parçadır.
- Detektör: Ekranda görülen sinyali işler.
- Görüntüleme: Kullanılan bilgisayar programı sayesinde verilerin elde edilmesidir (Metkar & Girigoswami, 2019) .

1.3.1. Sensörlerin tarihçesi

İlk nesil biyosensörler enzim elektrodunu kullananlar olarak sınıflandırılır. Bu sistemde glikozun tayin edilmesi amaçlanmış olup, glikozun okside olmasından yararlanılarak tayin işlemi gerçekleştirilmiştir.

İkinci nesil biyosensörler olarak tanımlanan yardımcı enzimler ve/veya ortak reaktanlar, analitik kaliteyi iyileştirmek ve performansı basitleştirmek için analit dönüştürücü enzim ile birlikte tespit edilir. ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) bu gruba girmektedir.

Üçüncü nesil biyosensörler, biyosensing materyal olarak SPR (surface plasmon resonance) içerir.

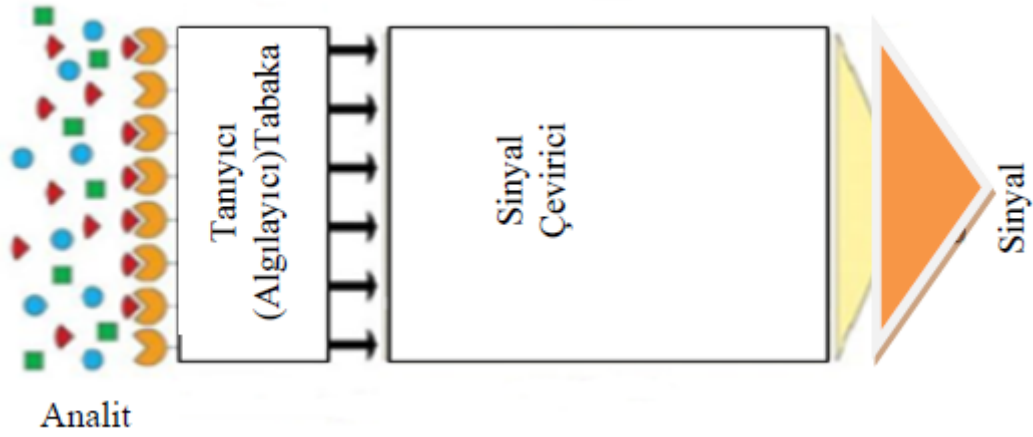
Son olarak, dördüncü nesi biyosensörler mikro, nano veya bionano elektro-mekanik sistemleri (MEMS / NEMS / BioNEMS) kapsamaktadır. Bu nesil

biyosensörler, nanosensör olarak da adlandırılmaktadırlar (Dede & Lokumcu Altay, 2018).

Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak düşük tayin sınırı yakalamak mümkündür. Kullanılan cihazlar nispeten, özellikle spektroskopik cihazlara oranla ekonomiktir. Analiz edilen maddenin derişiminden ziyade, aktivitesi hakkında bilgi verir. Bu özellik elektrokimyasal yöntemlere tayin ve tespit açısından avantaj sağlamaktadır. Elektrokimyasal yöntemler diğer analitik metotlara göre sağladığı avantajları genel bir çatı altında toplamak gerekirse, bunlar;

- Ekonomik olması
- Seçiciliğinin yüksek olması
- Az miktarda numune ile çalışılabilinmesi
- Alt tayin sınırının düşük olması
- Doğrusallık aralığının genişliğinin fazla olması
- Farklı çeşitlikteki elektrotlarla çalışılmasına olanak sağlaması olarak sıralanabilir (Ozkan, 2009).

Son yıllarda nanoteknoloji oldukça önem kazandı. Elektrokimya alanı da nanoteknolojinin faydalanmaktadır. Çünkü nanoteknoloji birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Özellikle makro boyuttaki davranışlarında mevcut olmayan üstün özelliklerinin nano boyutta mevcut olabilmesi oldukça ilgi çekicidir. Sensörler açısından örnek vermek gerekirse yüzey alanının artması, sensorün daha hassas ölçüm almasına katkı sağlar. Ayrıca elektrotlardaki elektron transfer hızının artması, cevap verme süresini ve doğruluğu arttırmaktadır (Maduraiveeran & Jin, 2017).



Şekil 1.7. Elektrokimyasal sensörlerin şematik gösterimi

Elektrokimyasal sensörler nanometeryallerden faydalanmaktayız. Özellikle soy metal nanometeryaller elektrokimyasal sensörlerde analizin etkinliğini arttırmaktadır. Altın (Au), gümüş (Ag), platintum (Pt), palladyum (Pd) ve metalik alaşımlar ile çekirdek-kabuk nanoparçacıkları elektrokimyasal sensör alanının birçok uygulamasında kullanılmaktadır. Metal nanoparçacıklar sayesinde yüzey işlevselliğinde artma, elektron transfer süreçlerini iyileştirirler. Son yıllarda metal nanoparçacık temelli elektrokimyasal sensörler hassaslık ve seçicilik açısından oldukça büyük bir potansiyel ifade etmektedirler (Maduraiveeran & Jin, 2017).

Altın Nanoparçacıklar

Altın nanoparçacıklar tabanlı elektrokimyasal sensörler üzerinde oldukça geniş çapta araştırmalar yapılmaktadır. Bunun altında yatan en önemli sebepler altının sahip olduğu incelikte ayarlanabilir optik özellikler, yüksek seviyede modifikasyonuna elverişli yüzey alanına sahip olma olarak gösterilebilir. Böylece redoks tepkimelerinde tam bir gerçekleşmeye yardımcı olup, oldukça iyi seviyede tayin yapmaya olanak sağlarlar.

Altın nanoparçacıkları bir taşıyıcı ve moleküller arasında uygun ve kararlı bağlantı yapmaya yarayan yüksek elektrokimyasal yanıt taşırlar. Altın nanoparçacıklarla modifiye edilmiş elektrotlar kullanmak elektroaktif türlerin difüzyonu, yüksek seçicilik, geliştirilmiş katalitik aktivite ve daha yüksek sinyal-gürültü oranı (S / N) gibi çok sayıda

avantaj sağlar. Tayin edilecek malzemeyi algılamak için nanoyapılı Au bazlı elektrot geliştirmeleri yapılmaktadır.

Gümüş Nanoparçacıklar

Gümüş nanaoparçacıkları yüksek iletkenlik sayesinde güçlendirilmiş elektrokimyasal sinyal ve analit ile uyumlu nanopartikül tabanlı sensör platformu çevresel uygulamalar için önemli bir etki yarattığı görülmektedir.

Ag nanopartiküllerinin çok sayıda metal oksitler, silikat ağı, polimerler gibi matrisler, grafen lifler gibi yapılarla birleşerek tayin etmedeki stabilitesini artırır. Sensör mekanizmasının hassasiyeti ve kararlılığı gümüş nanopartiküllerinin ortamda ne kadar iyi çözündüğü ve çökelmesinin önlenmesi ile ilintilidir.

Gümüş nanopartikül tabanlı elektrokimyasal teknoloji ve hızlı tepki, yüksek hassasiyet ve özgüllük ve kolay üretilebilirlik gibi birtakım avantajları sayesinde organik ya da inorganik molekülleri, mikroorganizmaları ve virüslerin analit olarak tayininde kullanılmaktadırlar.

Platinyum Nanoparçacıklar

Platinyum nanopartiküllerinin özellikleri yapıya bağlı olarak atomlar arası bağ mesafeleri, kimyasal reaktivite ve elektronik özelliklerine bağlıdır. Pt nanopartiküllerinin elektron transfer süreci etkileyen faktörler yüzey durum, kristal yapı, kristalografik eksen oryantasyonu gibi özellikleri olarak sıralanabilir. Platin türevi nanokompozit bazlı sensörlerdeki malzemeler sayesinde sistemdeki elektronik ve elektrokimyasal özelliklerinin genişletilmesine katkı sağlarlar.

Platin nanopartikül bazlı elektrot malzemeleri, kimyasal indirgeme, metal-buhar sentezi, elektrokimyasal ve fotokimyasal biriktirme vb. yöntemlerle hazırlanabilirler. Pt nanopartikülleri kimyasal inertlik, iyi stabilite, düşük arka plan akımı, yüksek katalitik ve algılama performansı gösterdikleri için seçilmelerinde önemli etkindir.

Paladyum Nanoparçacıklar

Paladyum nanopartikülü bazlı elektrot malzemeleri çeşitli analitler içinde yüksek elektrokatalitik faaliyet gösterebilir. Metal, metal oksit ve karbon nanaomalzemeler ile çeşitlendirilmiş bileşenler yüksek elektronik özellikleri ve katalitik etkilerinden dolayı elektroanalitik tayinlerde kullanılırlar.

Paladyum bazlı nanokompozitler elektrot ile aktif taraf arasındaki elektron transferini arttırarak elektrokimyasal duyarlılığının artmasını sağlarlar.

Metal Oksit Nanomalzemeler

Metal oksit nanomalzemeler geniş yüzey alanına sahip, yüksek adsorptif kapasite, benzersiz elektrokimyasal aktivite ve stabil olmaları gibi üstün özellikleri sayesinde elektrokimyasal sensör tasarımı için büyük önem taşımaktadırlar. Metal oksit nanomalzemeler bazlı sensörlerin analitik özellikleri morfolojisi, parçacık boyutu, yüzey alanı ve yüzey işlevselliğine bağlı olarak daha iyi performans gösterebilir (Maduraiveeran & Jin, 2017).

1.3.2. Sensörlerin kullanım alanları

Sensörler birçok alanda hayatı kolaylaştırmaktadır. Bu alanlara örnek olarak aşağıdakiler verilebilir:

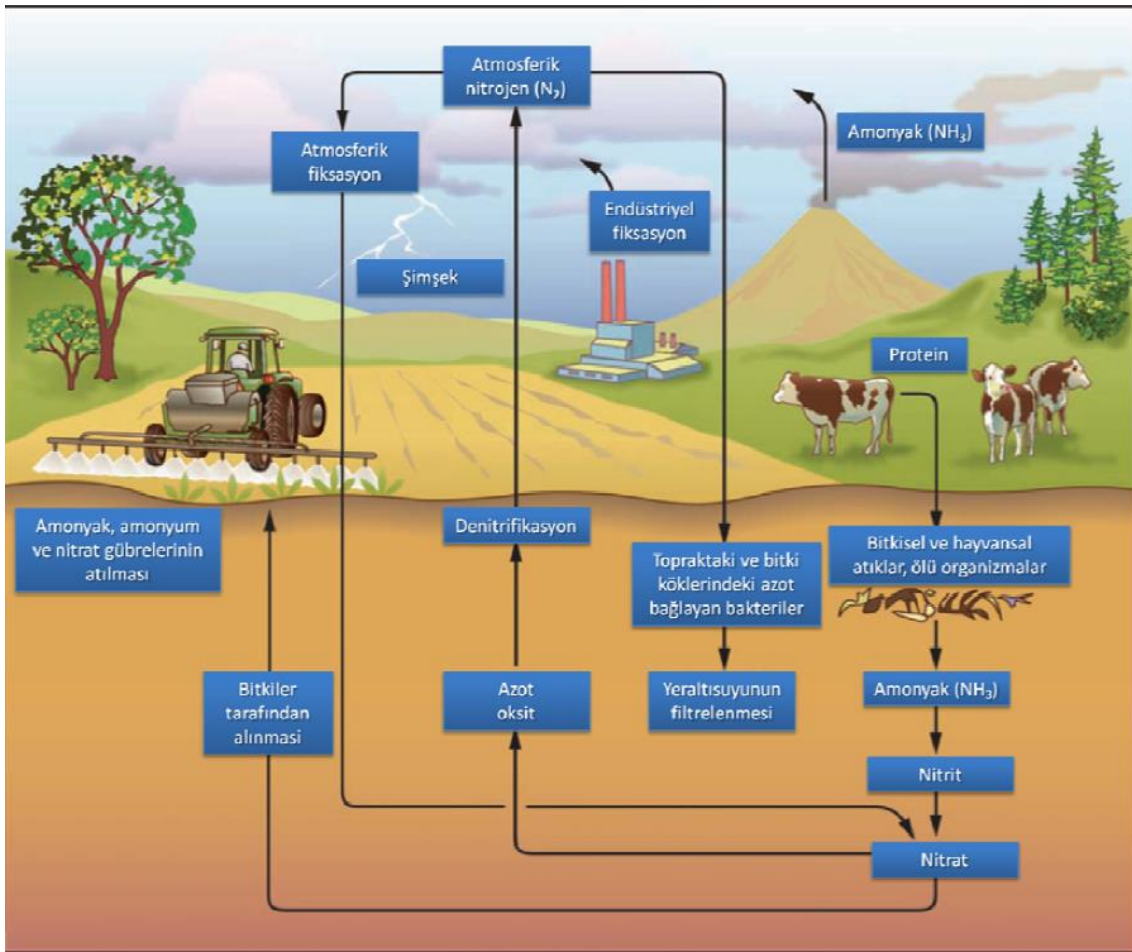
- İlaç etken madde tayini
- Hastalıkların teşhisi
- Havada, suda ya da toprakta bulunan maddelerin tayini
- Gıda endüstrisi
- Tarım
- Hayvancılık
- Savunma Sanayi (biyolojik savaşlar) (Mao ve ark., 2021; Piroozmand ve ark., 2020)

Sonuç olarak, biyosensörler, biyolojik reaksiyonları ölçülebilir sinyallere dönüştüren cihazlardır. Birçok biyolojik materyal çözelti içinde analit ile reaksiyona girerek biyokimyasal bir veri ortaya çıkarırlar. Oldukça hızlı veri alınabilen bu sistem birçok avantajı da yanında getirmektedir. Özellikle hastalık yayıcı patojenlerin ya da insan sağlığı için risk etmeni olan kimyasalların hızlı, güvenilir bir şekilde tayin edilmesi olası problemlerin hatta felaketlerin önlenmesi açısından hayati bir rol

üstlenmektedir. Ayrıca kolay taşınabilir cihazlar olarak tasarlandıkları için birçok yere kolayca götürülebiliniyor, numune yerinde test yapılmasını imkan vermektedir. Bu faydalı sayesinde biyosensörler hastalıkların tanısında, ilaç sanayisinde, çevre bilimi, gıda bilimi gibi alanlarda belli bir maddenin tayini için kullanılmaktadırlar. İyi tasarlanmış bir biyosensör hassas ölçüm aralığına sahip olan, seçici, tutarlı ve kararlı olmalıdır.

1.4. Nitrit

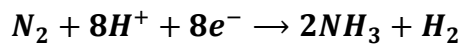
İnorganik bir iyon olan nitrit NO_2^- şeklinde gösterilir ve $45.995 \text{ g mol}^{-1}$ moleküler ağırlığına sahiptir. Nitritin doğada rol aldığı en önemli form nitrojen döngüsüdür (EFSA, 2017).



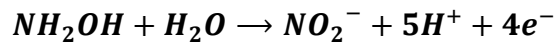
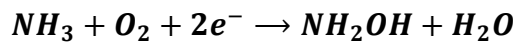
Şekil 1.8. Azot döngüsünün şematik hali (Güleçal, 2012)

Nitrojen Döngüsünde Gerçekleşen Kimyasal Tepkimeler:

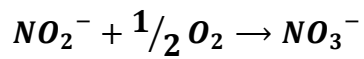
Azot bağlanması:



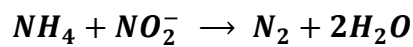
Nitrifikasyon:



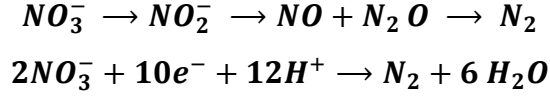
Nitrit oksidasyonu:



Anaerobik amonyum oksidasyonu:



Denitrifikasyon:



Nitrit doğada birçok yiyeceğin içerisinde bulunur. Bunlara meyveler, sebzeler, tahıllar, otlar, bal, et, balık, süt ve yumurta örnek verilebilir (Aftab, 2017).

Aşağıdaki çizelgede bazı besin kaynaklarındaki ortalama nitrit miktarları verilmiştir:

Çizelge 1.1. Besin kaynaklarındaki ortalama nitrit değerleri (Hord et al., 2009)

Besin Kaynağı	Nitrit Miktarı (mg/100g)
Muz	0.009
Portakal	0.02
Brokoli	0.07
Havuç	0.006
Ketçap	0.13
Ispanak	0.02
Domates	0.03

Araştırmacılar uzun bir süredir nitritin toksik olmayan ve toksik etkisinin insan sağlığı üzerindeki boyutları üzerine araştırmalar yapmaktadırlar. Nitrat ve nitritin sodyum ve potasyum tuzları olan sodyum nitrit (NaNO_2) ve sodyum nitrat (NaNO_3) ile potasyum nitrit (KNO_2) ve potasyum nitrat (KNO_3) et ve et ürünlerinin kürlenmesinde yaygın olarak kullanılan katkı maddelerinden en çok tercih edilenlerdendir. Etin kürlenmesinde fermentasyon işlemi yapılacaksa daha çok nitratlar tercih edilirken, ısıl işlem seçeneğinde daha çok nitrit kullanılır.

Nitrit et ürünlerine direkt olarak katılabildiği gibi, bakterilerin varlığında nitratın dönüşümünden de bulunabilmektedir (Karaca, 2020). Nitrit/nitratın et ürünlerinde kullanımlarının en önemli nedenlerinden biri bakterilerin üremesini engellemesidir (Dağcı & Alanyalıoğlu, 2016). Nitrit/nitratlar *Clostridium botulinum* ve sporları başta olmak üzere *Clostridium butyricum*, *Clostridium sporogenes*, *Clostridium perfringens*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus* ve *Staphylococcus aureus* gibi patojen

mikroorganizmalar üzerinde patojen etkiyi yok etmede oldukça faydalıdırlar (Karaca, 2020). Nitritin antimikrobiyal özellik göstermesinde pH, oksijen, diğer gıda bileşenleri gibi özellikler önemlidir (Flores & Toldrá, 2021). Nitritler patojen bakterilerin enzimlerini inhibe eder (Karaca, 2020).

Fazla nirtit alımına bağlı olarak olabilecek toksik durumlar mevcuttur (Fan, 2011). Bunlardan bir tanesi altı aydan daha küçük olan bebeklerde fazla nitrit tüketimine bağlı olarak mavi bebek sendromu görülebilmektedir. Bir diğeri ise indirekt olarak insan vücudunda olmaktadır. Çünkü nitrit kırmızı etin kürlenmesinde kullanılmaktadır (Hord et al., 2009). Et ve et ürünlerinde yağların oksidasyonunun engellenmesi, renk oluşumuna katkı sağlaması, zararlı olacak mikroorganizmaların gelişiminin önlenmesi, tat ve aroma için oldukça tercih edilen bir katkı maddesidir (Liu ve ark., 2019). Fazla miktarda tüketimi bazı kanser tipleri ve kronik obstrüktif akciğer hastalığı gibi hastalıklarla ilişkilendirilmektedir. Kanser ile olan ilişkisi direkt olarak alımından alındığı ile ilgili deliller yetersiz olsa da, et ile alımında pişirme ve sindirim durumlarında diğer bileşenlerle tepkimeye girerek bu duruma katkı sağladığı belirtilmiştir (Hord et al., 2009). Bu sebeple Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde Bölüm D 8. Başlıktaki et kısmında 08.3.4, 08.3.4.1 ve 08.3.4.2'deki kısımlarda nitrit ve geleneksel kürlenmiş et ürünleri için kürlenme koşulları ve kullanılabilir nitrit miktarları tanımlanmıştır (Gıda, 2013, 2017). Aynı şekilde Avrupa Birliği de 2006/52/EC yönetmeliğinde nitrit ve geleneksel kürlenmiş et ürünleri için kürlenme koşulları ve kullanılabilir nitrit miktarları için belirli aralıklar belirlemiştir (Council, 2006).

Nitrit sadece kırmızı et ürünlerinin kürlendirilmesi dışında; kimyasal gübrelerde, nitrate dönüşümünden, organik ev hayvansal atıklarda, içme suyunda bulunabilir. Dolayısıyla et kürlenmesinde olduğu gibi içme suyu için de birtakım sınırlayıcı değerler mevcuttur. Ülkemizde bu kapsamda 2019 yılında yayınlanan İçme Suyu Yönetmeliği çerçevesinde nitrit için kılavuz değerler belirlenmiştir (Bakanlığı, 2005). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bu konuda içilebilir sudaki nitrit ve nitrat oranı olarak yayınladığı bildirisinde bu oranın 0.1 mg/l aşağı olması gerektiğini belirtmektedir(WHO,2011).

Bugüne kadar birçok yöntemle nitritin tespit edilebilmesi için başvurulmuştur. Bunlar arasında yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), sıvı kromatografisi-kütle spektroskopisi (LC-MS), kılcal elektrofez (CE) sayılabilir. Ancak bu yöntemler düşük hassasiyet, pahalı cihaz gereksinimi gösterdikleri için tercih edilmemektedirler. Spektroskopik yöntemlerle yapılan çalışmalarda pH ve sıcaklığın sıklıkla kontrol edilmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal yöntemler ise sadeliği, düşük maliyeti, yüksek seçiciliği, hızlı analiz süresi gibi özellikleri sayesinde son dönemlerde oldukça başvurulan bir yöntemdir (Li ve ark., 2019). Ancak her ne kadar nitrit karbon elektrotlar için elektroaktif olsa da, onları okside etmek için yüksek voltaja ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, nitritin voltametrik tayini kolayca oksitlenebilir diğer bileşiklerden etkilenmeye meyillidir. Bu durumu engellemek için ise uygun katalizör seçmek oldukça önem arz etmektedir (Jiang ve ark., 2005). Bu sebeple yapılan çalışmalarda literatür çalışması titizlikle yapılmış olup, deney aşamasında uygun ortamların sağlanmasına titizlikle önem gösterilmiştir.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Mani ve arkadaşları (2012) yapmış oldukları çalışmada indirgenmiş grafen oksit modifiye edilmiş elektrot ve camısı karbon elektrot kullanarak nitrit tayini yapmışlardır. Yayınlamış oldukları çalışmada deneyi fosfat tamponu kullanarak dönüşümlü voltametri yönteminden faydalanmışlardır. Tekrar edilebilirlik, tekrar üretilebilirlik ve depolama stabilitesi için ise doğrusal voltametri yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Nehir suyundan, musluk suyundan ve yağmur suyundan alınan örnekleri incelemişlerdir. Çalışma potansiyeli olarak 0,80 V seçilmiş olup, 0,0267 μM hassasiyet ve tespit sınırı (LOD) 1 μM olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere eke olarak lineer derişim aralığı 8.9-167 μM olarak beyan edilmiştir (Mani ve ark., 2012).

Zhang ve arkadaşlarının (2013) yapmış oldukları çalışmada nitritin camısı karbon elektrot kullanarak nitrit tayini yaptıklarını belirtmişlerdir. Bu çalışmada elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit nanoparçacıkları ile paladyum nanoparçacıklarının bileşkesi ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak 4.1 pH değerindeki fosfat tamponu içerisinde analizler yapılmıştır. Bu çalışmada gerçek örnek olarak içilebilir su ve nehir suyu kullanılmıştır. Çalışma potansiyeli olarak 0,80 V, tespit sınırı (LOD) için 0,01564 μM ve hassaslık olarak 7,672 μM olarak beyan edilmiştir. Lineer çalışma aralığı 0,04-108 μM olarak verilmiştir (Zhang ve ark., 2013).

Zhang ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada Altın nanoparçacıklarını kullanarak grafen nanokompozisyonu ile nitrit tayini yapmışlardır. Altın nanoparçacıklarının grafen nanokatmanlar içerisinde oldukça iyi bir dağılım gösterdiğini ve camısı karbon elektrot kullanımı ile birlikte yüksek katalitik etki göstererek nitrit tayini için başarılı sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada da tampon çözelti olarak fosfat tamponu kullanılmış olup dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. Gerçek örnek olarak sosis kullanılarak tayin işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada çalışma potansiyeli olarak 0,89 V seçilmiş olup tespit sınırı (LOD) ise 16 μM olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada çalışma aralığı olarak 50-5100 μM olarak belirtilmiştir (Zhang ve ark., 2015).

Bharath ve arkadaşları (2015) yapmış oldukları çalışmada Demir (II, III) Oksit (Fe_3O_4) ve grafen oksit mekanokimyasallar yollarla bileşkesi oluşturularak camı karbon elektrot ile birlikte nitrit tayini için kullanılmıştır. Grafen oksitin indirgenip Fe_3O_4 ile yapmış olduğu nanokompozit sayesinde manyetik, elektrik katalitik ve mekanik özelliklerin oldukça iyi bir performans sağladığı belirtilmiştir. Bu çalışmada hem dönüşümlü voltametri hem de diferansiyel puls voltametrisi metodlarından faydalanılmıştır. Yapılan analizler pH 4'teki fosfat tamponu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Musluk suyu, yağmur suyu ve nehir suyu içerisindeki nitrit miktarları bu metodlar kullanılarak elektrokimyasal tayinleri yapılmıştır. Bu çalışmada çalışma potansiyeli olarak 0,77 V kullanılmıştır. Tespit sınırı (LOD) olarak 0,03 μM belirtilmiş olup, hassasiyet için 0,2025 μM değeri beyan edilmiştir. Bu verilere ek olarak 0,5-9560 μM lineer çalışma aralığı olarak beyan edilmiştir (Bharath ve ark., 2015).

Wang ve arkadaşları (2015) yaptıkları çalışmada demir oksit/molibden disülfürü ($\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MoS}_2$) nasyon içinde süspanse ederek camı karbon elektrotu üstüne damlatarak nitrit analizini yapmayı amaçlamışlardır. Demir oksit (Fe_2O_3) nano yapıları malzemeler manyetik özellikleri, düşük toksisiteleri ve fizyolojik olarak biyouyumlulukları nedeniyle bilimsel ve teknolojik açıdan araştırmacılar tarafından çalışılan malzemelerdirler. Ayrıca iki ve üç boyutlu malzemelerde daha büyük yüzey alanı sağlayarak daha çok aktif alana sahip olmaları sebebiyle elektroaktifliği artırırlar. Bu sebeple elektrokimyasal analizler için tercih edilirler. Bu çalışmada da bu amaçla molibden disülfür kullanılmıştır. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri ve doğrusal tarama voltametrisi yöntemleri kullanılmıştır. Nitrit tayini için tampon olarak pH'ı 4'e ayarlanmış fosfat tamponu kullanılmıştır. Gerçek örnek olarak içme suyu ve nehir suyu kullanılmıştır. Çalışma potansiyeli olarak 1.0 V uygulanmıştır. Lineer derişim 2-6730 μM aralığında çalışılmıştır. Tespit sınırı (LOD) 1.0 μM olarak belirlenmiştir. Hassasiyet için ise 0,000971 μM beyan edilmiştir (Wang ve ark., 2015).

Zou ve arkadaşları (2017) yapmış oldukları çalışmada altın ile birleştirilmiş molibden disülfür ($\text{AuNPs}@ \text{MoS}_2$) nitrit tayini çalışması yapılmıştır. Bu yapı sayesinde yüksek iletkenliğe ve büyük aktif yüzey alanına ulaşılmıştır. Bu yapı camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilerek analizde kullanılmıştır. Dönüşümlü

voltametri ve diferansiyel puls voltametri yöntemlerinden faydalanılmıştır. Analizler pH'ı 4 olan Britton-Robinson tamponunda (BRB) yapılmıştır. Gerçek örnek analizleri için insan serumu kullanılarak nitrit tayini yapılmıştır. Çalışma potansiyeli olarak 0,805 V uygulanmıştır. Lineer derişim aralığı 20-260 μM olup, tespit sınırı (LOD) olarak 0,5 μM beyan edilmiştir. Bu değerlere eke olarak hassasiyet için 0,0719 μM değeri verilmiştir (Zou ve ark., 2017).

Hu ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan yayında indirgenmiş grafen oksit ile molibden disulfür (MoS_2) eşliğinde elektrokimyasal olarak oldukça hassas nitrit tayini yapıldığı başlığı ile verilmiştir. Bu yapılar seçilirken, literatürde özellikle son zamanlarda iki boyutlu nanoyapılı elektrot malzemeleri oldukça iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. Bunlara örnek olarak grafen, tungsten disülfür (WS_2) ve MoS_2 verilebilir. Çünkü bu malzemeler ilgi çekici kuantum özellikleri nedeniyle ve mükemmel elektrokimyasal performans göstermeleri ile öne çıkmışlardır. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri ve amperometrik voltametri yöntemlerinden faydalanılmıştır. Musluk suyunun gerçek örnek olarak kullanıldığı bu çalışmada, çalışma potansiyeli olarak 0,80 V kullanılmıştır. Lineer derişim aralığı 0,2-4800 μM olarak, tespit sınırı (LOD) 0,17 μM olarak belirtilmiştir. Ayrıca hassasiyet için ise 0,46 μM değeri beyan edilmiştir (Hu ve ark., 2018).

Jian ve arkadaşları (2018) yapmış oldukları çalışmada elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit nanoparçacıkları ile altın nanoparçacıklarının bileşkesi ile karbon elektrot kullanarak nitrit analizi yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda nitrit tayini için altın nanoparçacıklarının verimli olduğu sonuçları alındığı gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksitlerin katmanlı yapısı sayesinde bu nanoparçacıkların üç boyutlu bağlanmalarını kolaylaştırdığı, böylece hızlı elektron transferine olanak sağladığı belirtilmiştir. Bu çalışmada gerçek örnek olarak ambalajlanmış içilebilir su, kurutulmuş karides, tuzlanmış balık ve sosis kullanılmıştır. Hem dönüşümlü hem de diferansiyel puls voltametri yöntemleri kullanılarak nitrit tayini yapıldığı belirtilmiştir. Bu analizler için fosfat tamponun içerisinde gerçekleştiği, çalışma potansiyeli olarak 0,65 V uygulandığı beyan edilmiştir. Tespit sınırı (LOD) 0,13 μM ve hassaslık olarak 0,3048 μM olarak beyan edilmiştir. Bu verilere ek olarak çalışma aralığı olarak 1-6000 μM değer aralığı belirtilmiştir (Jian ve ark., 2018).

Motlagh ve Taher (2018) yaptıkları çalışmada gümüş, halloysit nanotüp ve molibden disülfür (Ag/HNT/MoS_2) nanokompozisyonunu hazırlanarak nitritin elektrokimyasal tayini yapmak amaçlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak gümüş ile halloysit nanotüpünün (Ag/HNT) daha sonra hidrotermal metodu ile molibden disülfür eklenmiştir. Bu nanokompozisyon karbon pasta elektrot ile nitritin sulu çözeltilerde tayini yapılmıştır. Son yıllarda doğada bulunan kil mineralinden elde edilen halloysit nanotüpü bazı önemli fizikokimyasal özellikleri sayesinde araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu önemli fizikokimyasal özelliklere yüksek mekanik dayanımı, kimyasal direnci, nanotubular yapısı sayılabilirken aynı zamanda doğada bulunması ve maliyet açısından avantajlı olması da diğer üstün özellikleridir. Ancak HNT'nin yalnız kullanılması yeterli katalizör etkiyi göstermez. Bu sebeple yapının zenginleştirilmesi gerekir. Bu amaçla iki boyut katmanlı geçiş metali içeren molibden disülfür ve gümüş ile desteklenmiştir. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri yönteminden faydalanılmıştır ve gerçek örnek olarak musluk suyu kullanılmıştır. Yapılan analizler pH 4'teki fosfat tamponu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma potansiyeli olarak 0,75 V uygulanmıştır. Lineer derişim aralığı 2-425 μM olup, tespit sınırı (LOD) 0,7 μM olarak belirlenmiştir. Bu değerlere ek olarak hassasiyet için 0,0899 μM beyan edilmiştir (Ghanei-Motlagh & Taher, 2018).

Hameed ve Medany (2019) yapmış oldukları çalışmada nitrit tayini yapabilmek için hem nikel hem de platinyum nanoparçacıklarını grafen katmanları ile bileşkesinden faydalanmışlardır. Çekirdek-kabuk yapısına sahip olan nikel-platinyum nanoparçacıkları kullanılarak verimli bir elektrokimyasal analiz yapılmıştır. Dönüşümlü voltametrinin kullanıldığı bu çalışmada, analizler pH 4'teki fosfat tamponu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada katalitik hız sabitini ve nitrit iyonlarının difüzyon katsayısını hesaplamak için kronoampermetre yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada nehir suyu ve musluk suyu gerçek örnek olarak kullanılmıştır. Çalışma potansiyeli olarak 0,85V, tespit sınırı (LOD) için 0,49 μM ve hassaslık olarak 0,08518 μM beyan edilmiştir. Bu çalışmada lineer çalışma aralığı 10-15000 μM arasında yapılmıştır (Abdel Hameed & Medany, 2019).

Nasraoui ve arkadaşları (2021) yapmış oldukları çalışmada sularda bulunan nitriti tayin edebilmek için hassas, seçici ve tekrar üretilebilir bir elektrokimyasal

sensör tasarımı yapmışlardır. Bu çalışmada lazerle endüklenmiş grafen elektrotlar kullanılmış olup, elektroaktif nanoparça olarak da altın nanoparçacıklar karbon nanotüpler (CNT) ile desteklenmiştir. Bunların birlikte kullanımı sayesinde sensörün daha düşük tespit sınırı olmasını (LOD) amaçlamışlardır. Bu çalışmayı yaparken dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini kullanmışlardır. Fosfat tampon çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen bu deneylerde doğrusallık 10-140 μM aralığında $R^2=0,996$ bulunmuş olup, limit tayini ise 0,9 μM olarak belirtilmiştir (Nasraoui ve ark., 2021).





3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve tedarik edildikleri firmaların listesi aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- Sodyum Di Hidrojen Fosfat Dihidrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - MERCK
- Disodyum Hidrojen Fosfat Heptahidrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - MERCK
- Etanol 99 % - SIGMA ALDRICH
- Askorbik Asit - SIGMA ALDRICH
- Ürik Asit - SIGMA ALDRICH
- Dopamin- SIGMA ALDRICH
- Hidrojen Peroksit-37%-MERCK
- Glukoz- RIEDEL DE-HAEN
- Nitrit- SIGMA ALDRICH
- Potasyum ferrisiyanür ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) - SIGMA ALDRICH
- Potasyum ferrosiyanür ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) - SIGMA ALDRICH
- KCl- SIGMA ALDRICH

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Elektrokimyasal analiz cihazı

Elektrokimyasal ölçümlerde BioLogic SP-50 Potentiostat elektrokimyasal analiz cihazları kullanılmıştır. Potentiostat analiz cihazının kalibrasyonu Dummy Cell 2 (DC2) entegre edilerek testler yürütüldü.

3.2.2. Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal ölçümlerde üç elektrotlu elektrokimyasal çalışma hücresi kullanılmış olup, sistem referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotundan oluşmaktadır.

Elektrokimyasal ölçümlerde ortamda bulunan oksijen gazı, analiz sonucunu etkileşime girerek etkilememesi için uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sebeple ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Bu amaçla teste başlamadan önce inert argon gazı kullanılmıştır. Deneylerin tamamında elektrokimyasal hücreden % 99.99'luk Argon gazı geçirilmiştir

3.2.3. Elektrotlar

Son gelişmeler ışığında elektrokimyasal analizlerde üçlü elektrot sistemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada da üçlü elektrot sistemden faydalanılmıştır. Kullanılan elektrotlar aşağıdaki gibidir:

- Referans elektrot olarak CHI 111 marka Ag/AgCl elektrot,
- Karşıt elektrot olarak CHI 115 marka Pt tel,
- Çalışma elektrotu olarak CHI 104 marka camı karbon elektrot (GCE).

3.2.4. pH metre

Deneylerde kullanılan çözeltilerin ve katalizörün hazırlanma aşamasındaki pH ölçümleri ISOLAB marka pH metre kullanılarak yapılmıştır.

3.2.5. Mikropipet

Çalışmalarda 0.5 - 10 μ L, 10 - 100 μ L Brand marka ve 0.2 – 2 μ L Microlit marka mikropipetler kullanılarak testler yürütülmüştür.

3.2.6. Ultra saf su

Çözeltilerin hazırlanmasında ve yıkama dahil diğer tüm işlemlerde kullanılan ultra saf su, HUMAN Zeneer Power 1 marka saf su cihazından alınan ultra saf su ile yapılmıştır. Cihazdan elde edilen suyun direnci 18.3 MΩ.cm olarak elde edilmiştir.

3.3. Ultrasonik Banyo

Katalizörlerin hazırlanırken partiküllerin homojen olarak dağılımının sağlanması gerekir. Ayrıca kullanılan elektrotların temizliğinde ve diğer tüm kullanımlar için ultrasonik banyo kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan ultrasonik banyo ISOLAB marka ultrasonik banyodur.

Diğer araç ve gereçler: Farklı hacimlerde beherler, balon jojeler, deney tüpleri, porselen havan, hassas terazi ve manyetik karıştırıcı

3.4. Kullanılan Çözeltiler

3.4.1. Fosfat tamponunun hazırlanması

100 ml'lik balon joje alınarak içerisine 1.56 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konur ve bir miktar deiyonize su eklenir. Eklenen suyun içerisinde çözünme işlemi gerçekleştirilir daha sonra su 100 ml'ye tamamlanır. Bir başka 100 ml'lik balon joje alınarak içerisine 2.68 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ konur ve bir miktar deionize su eklenir. Aynı şekilde eklenen suyun içerisinde çözünme işlemi gerçekleştirilir ve daha sonra su 100 ml'ye tamamlanır. Bu işlem adımlarından sonra 0,1 M'lık fosfat tamponu elde edilmiş olunur.

Hazırlana tamponun pH'ını ayarlamak için ise $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kimyasallarından faydalanılır. Eklenen kimyasala göre pH metre yardımıyla ölçümler yapılır. Tampon çözeltiler +4 °C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

3.4.2. Nitrit çözeltisi

1.8 g nitrit 10 mL deiyonize suda çözündürülmüştür. 1 M'lık derişime sahip olacak şekilde stok nitrit çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra hedeflenen derişimlere göre seyreltmeler yapılarak istenilen değerlerdeki derişimler elde edilmiştir.

3.5. Katalizör Nanopartiküllerinin Sentezi

Nitritin elektrokatalitik reaksiyonunu gerçekleştirmek üzere CuMnO_2 sentezlenmiştir.

Öncelikli olarak nanokatalizör hazırlığı için 100'er mililitrelik 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MnN}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.2 M NaOH hazırlanmıştır. Yağ banyosu içine hazırlanan refluks sistemi ile katalizör eldesi gerçekleşmiştir. Hazırlanan yağ banyosu 60°C sıcaklığa getirilmiştir ve tepkime boyunca sabit tutulmuştur. Reaksiyon kabının içinde bulunan metalik malzemeye NaOH damla damla eklenerek 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır.

Elde edilen katalizör karışımı süzülerek, filtre kağıdı üzerinde kalan çökelek metanol ve su ile yıkanmıştır. Daha sonra çökelti 100 °C'de vakumlu etüvde 12 saat boyunca kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan katalizör filtre kâğıdı üzerinden alınarak uygun bir katalizör kabına aktarılmıştır.

3.6. Modifiye Elektrot Hazırlanması

Modifiye elektrot hazırlığında elektrotun temizliği yapılmalıdır. Ön hazırlık aşamasında elektrotun temizliği, sonuçların doğru ve güvenilir çıkması açısından önem teşkil etmektedir. Camsı karbon elektroda ilk işlem olarak zımpara kağıtlarının üstünde dairesel hareketler yaptırılarak temizlenir. İkinci işlem adımı olarak elektrot ultra saf su ile yıkanır. Üçüncü işlem adımı olarak da Baikowski marka 1.0 – 0.3 – 0.05 μm boyutlarındaki alümina tozları ile dairesel hareketler yaptırılarak cilalanır. Temizlik aşamasının son işlem adımı olarak da bir beherde saf su-etanol karışımı hazırlanarak, bu karışımın içerisinde yaklaşık 10 dakika kadar sonike edilir.

Sentezlenen katalizörden (CuMnO_2) 5 mg tartılarak alınır ve 1 ml Nafion çözeltisi içerisinde disperse edilir. Dispersiyon işlem adımı için ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca sonike edilmiştir. Hazırlanan katalizör ve Nafion karışımı mikropipet vasıtasıyla 3 μl kadar alınır. Alınan bu karışım 3 cm çapına sahip olan camsı karbon elektrot üzerine damlatılır. Kuruması için oda sıcaklığında 15-20 dakika bekletilmiştir. Böylece temizlenmiş ve katalizör ile modifiye edilmiş olan elektrot elektroanalitik deneyler için hazır hale gelmiştir. (Şekil 3.1)



Şekil 3.1. Modifiye edilmiş elektrodun görünüşü



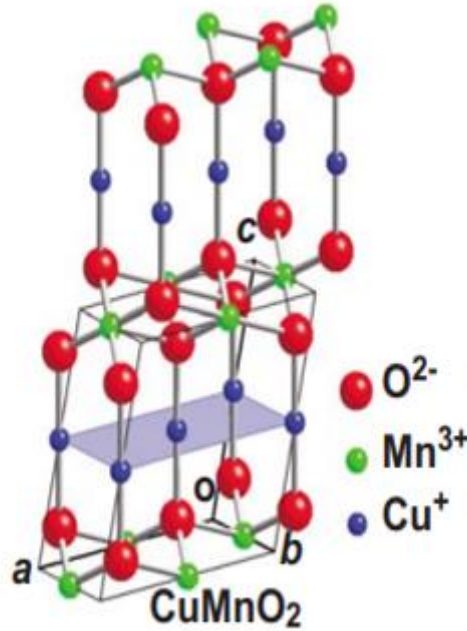
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın elektrokimyasal deneylerinin yapım aşamasında CuMnO_2 katalizörü en iyi performansı gösteren katalizör olduğu için çalışmaların tamamında tercih edilmiştir. Hem yüzey karakterizasyonlarında hem de elektrokimyasal testler de katalizör hassas ve seçici sensör tasarımı birbirini destekler bulgular vermiştir.

4.1. CuMnO_2 Nanokatalizörünün Yüzey Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon işlemleri için X-Işını Kırınımı Analizi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM/EDX), Yüzey Alan Ölçümü (BET), Kızılötesi Spektroskopisi (IR) analiz yöntemleri kullanılmıştır.

X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi kristal fazdaki özgün atomik dizilim esasının analizsel gösterimidir. Kristal düzleme gönderilen X-ışınları vasıtasıyla atomik düzleme çarparak yansır. Böylece bir nevi materyalin parmak izi alınmış olunur.



Şekil 4.1. CuMnO_2 'nin kristal yapısının birim hücre yapısı şeklinde gösterimi (Hiraga, 2009)

Malzemenin kristal yapısını belirlemek için XRD cihazlarından faydalanılır. Üç ana parçadan oluşur. Bu parçalar X-ışını tüpü, numune tutucu ve X-ışını detektörüdür. XRD cihazı Bragg's Kanunu'na göre çalışmaktadır. Bu kanuna göre aşağıdaki formülden yararlanılır.

$$n \lambda = 2d \sin \Theta \quad (4.1)$$

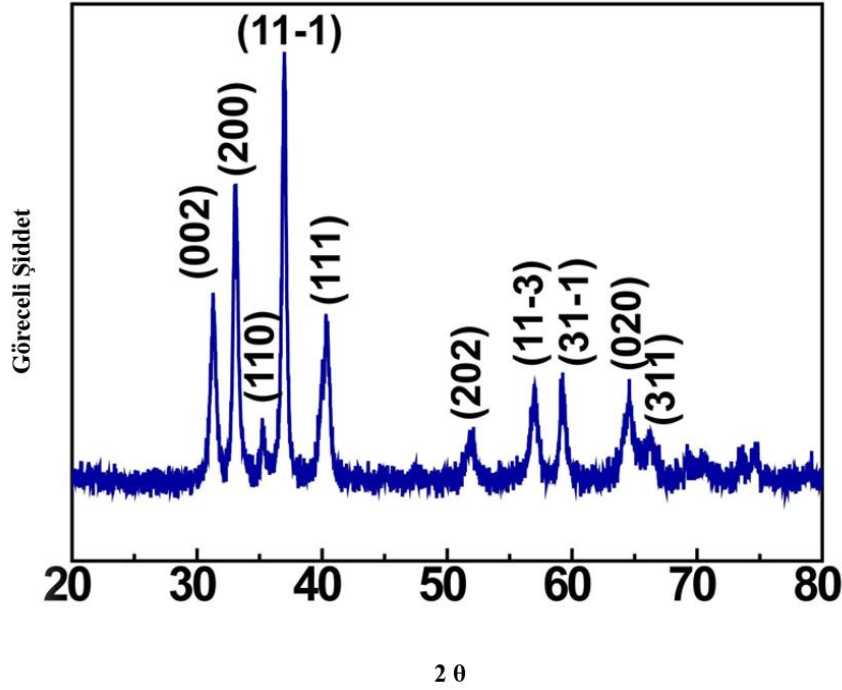
Formülde gösterilen ifadelerin açılımı aşağıdaki gibidir:

d: Atomlar arası uzaklık

n: sabit

Θ : X ışınlarının geliş açısı

λ : X ışının dalga boyu



Şekil 4.2. CuMnO₂ katalizörünün XRD kırınım deseni

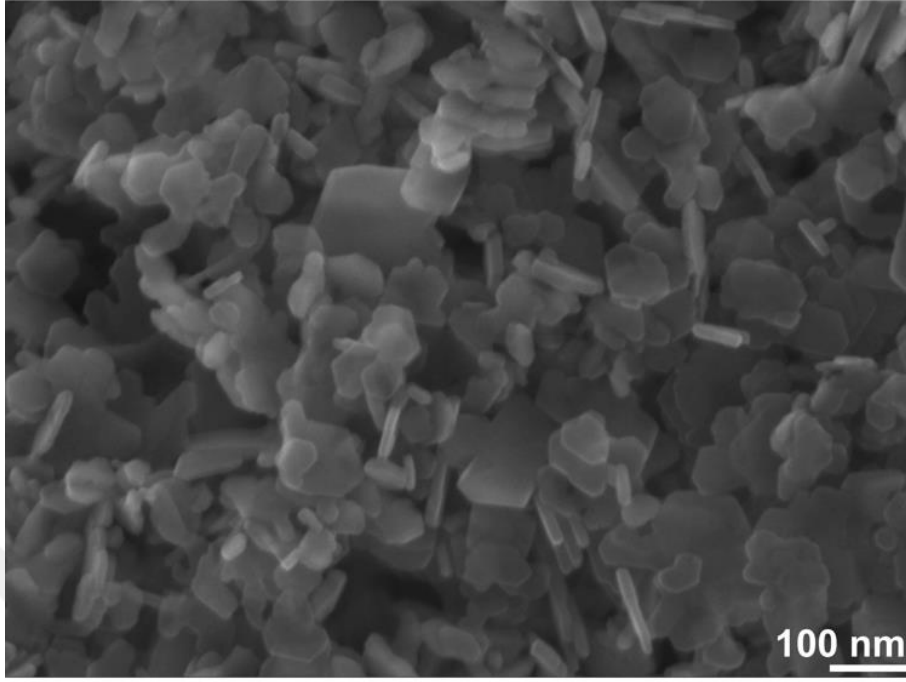
Şekil 4.2’de CuMnO₂ katalizörünün XRD analiz sonuçları görülmektedir. Bu analiz sonucunda 30-40° arasında uzun, dar ve güçlü piklerin olduğu görülmüştür. Ayrıca dar ve uzun yapıda görülen piklerin varlığı, yapının kristal fazda olduğuna işaret etmektedir. Bakır (Cu) 30°-40° aralığında dik ve dar bir pik ile varlığını belli eder.

XRD kırılım deseni olarak (1 1 1) (2 0 0) ve (2 2 0) düzlemlerine sahiptir. Bakır oksit ise (CuO) 35-40° aralığında ve 50-60 ° aralığında pik vermektedir. Bu piklerin XRD kırılım deseni olarak (0 0 2), (2 0 0) ve (-2 0 2) düzlemlerine sahiptir. (JCPDS Card No 48.1548) Ayrıca MnO₂ ise 35-40° ve 60-70° aralığında pik verir. En güçlü sinyali 35-40 ° aralığında gösteren MnO₂ , kırılım deseni olarak (2 1 1) düzlemine sahiptir. (JCPDS Card No 39-0375) Bu bilgiler ışığında malzememizim yüzey merkezli kübik (fcc) yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır. XRD verileri üzerinden yapının kristal boyutu ise 23.21 nm bulunmuştur.

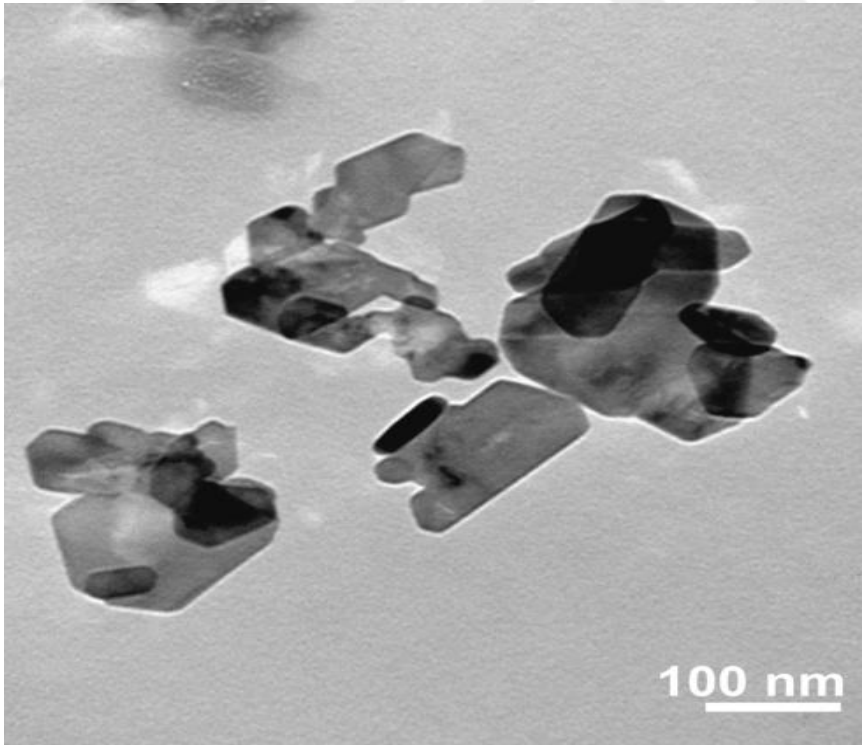
SEM cihazı çalışma prensibi olarak numuneden gelen elektronların yüzeye çarpıp yüzeye nüfuz etmesiyle oluşan etkileşim sonucu elde edilen görüntülerdir.

Nanomateriyallerin yapısal analizleri için başvurulmuş en yaygın cihazların başında SEM cihazı gelmektedir. Bu teknoloji sayesinde çok yüksek seviyelerdeki çözünürlüklerde (1-20 nm) nanomateriyallerin yapısını görme fırsatı elde edilmiştir. Bu seviyedeki çözünürlükler sayesinde yapının topografik bilgisi elde edilebilmektedir. Ayrıca yüzeye yakın yerler için kimyasal bilgilere de ulaşılabilir (Gelmez,2009).

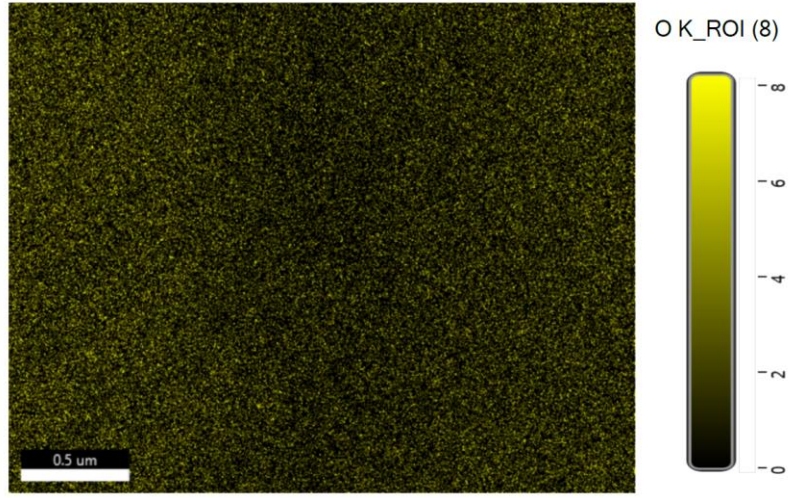
Partikülün yüzey morfolojisi incelendiği zaman, sentezlenen katalizörün yüzeydeki dağılımının homojen dağıldığı sonucuna varılmıştır. Yukarıdaki görüntüler ışığında malzemede bakır, oksijen ve manganez varlıkları tespit edilmiştir. Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7 bakıldığı zaman sırasıyla oksijen, manganez ve bakır elementlerine ait kaplama dağılımları görülmektedir. Şekil 4.8’de ise CuMnO₂ ‘ye ait elementel kaplama dağılımı görülmektedir. Yüzey morfolojisinde elementlerin varlığı ve homojen dağılımı bu görüntüler aracılığıyla da desteklenmektedir. ImageJ programı kullanılarak CuMnO₂ için ortalama partikül boyutu 24.57-46.52 nm olarak partikül boyutları arasında bulunmuştur. TEM cihazı ile elde edilen ortalama partikül boyutları XRD cihazından elde edilen partikül boyutundan daha büyüktür. Ancak bu durum aglomerasyonu düşündürecek boyutta bir farklılık olarak çıkarımı yapılmamaktadır



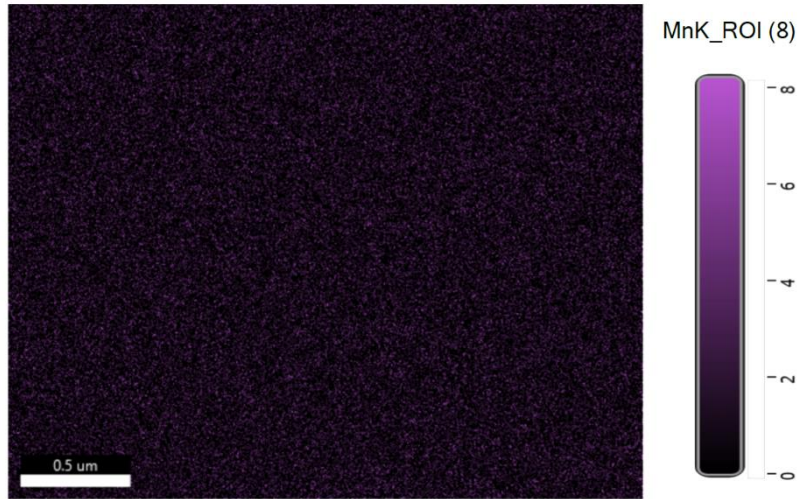
Şekil 4.3. CuMnO₂ katalizörünün SEM görüntüleri



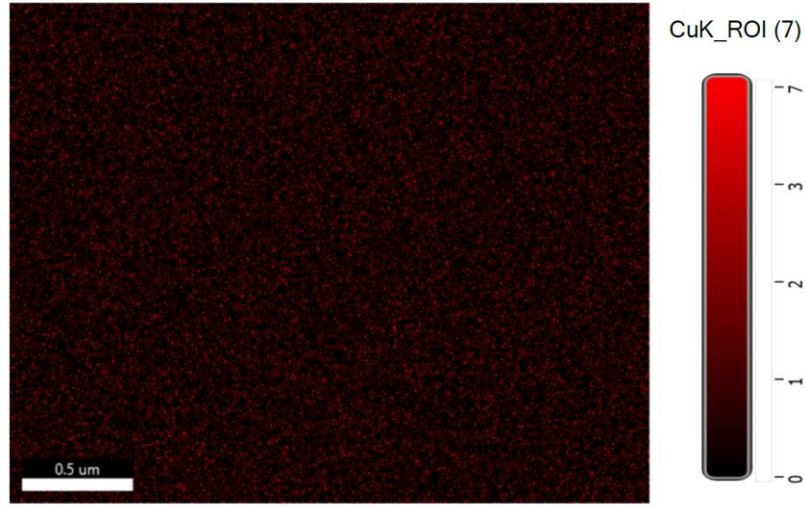
Şekil 4.4. CuMnO₂ katalizörünün TEM görüntüleri



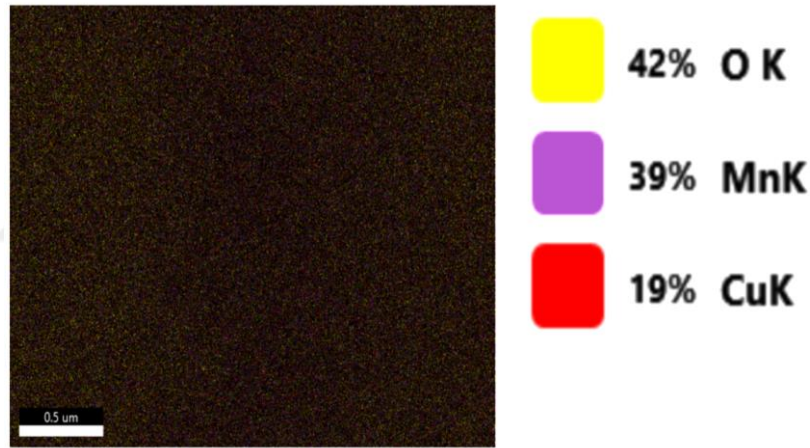
Şekil 4.5. Oksijene ait elementel kaplama dağılımı



Şekil 4.6. Manganeze ait elementel kaplam dağılımı

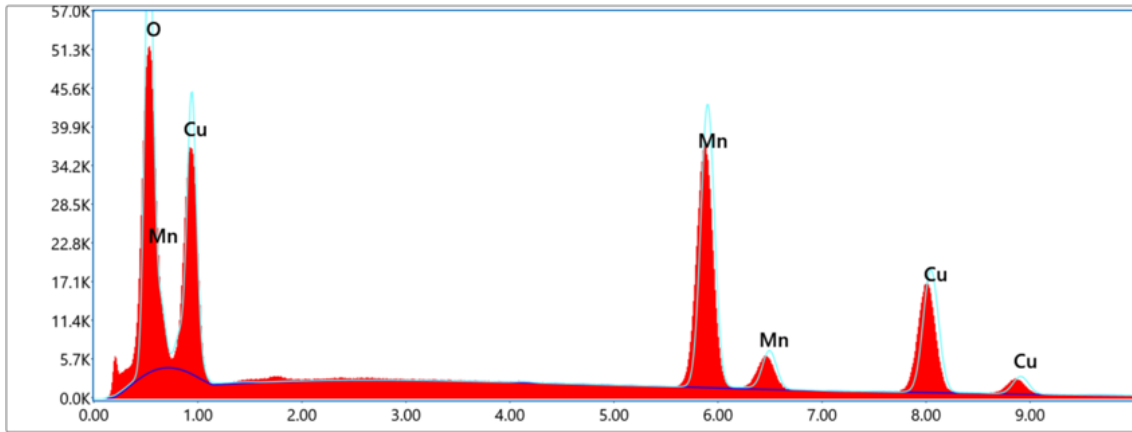


Şekil 4.7. Bakıra ait elementel kaplama dağılımı



Şekil 4.8. CuMnO_2 'ye ait elementel kaplama dağılımı

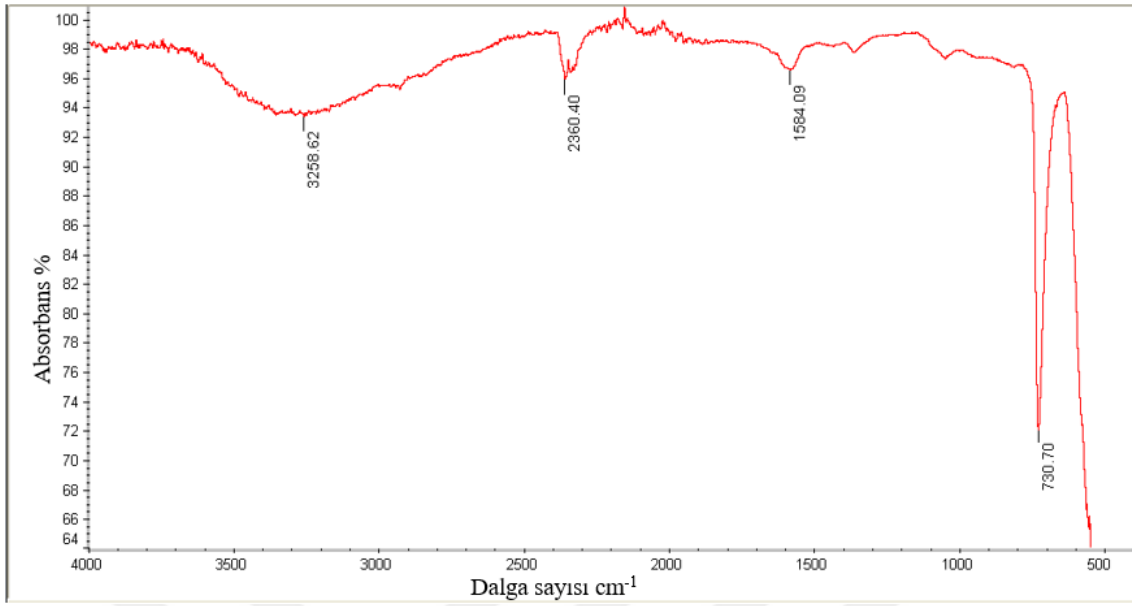
Ayrıca aşağıda verilen EDX sonuçları da yukarıdaki görüntülerde elde edilen bulguları desteklemektedir. Katalizörün karakterizasyon analizlerinde göstermiş olduğu uyumlu sonuçlar çerçevesinde başarılı bir şekilde sentezlendiği belirtilebilir.



Şekil 4.9. CuMnO₂'ye ait EDX dağılımı

Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) cihazı sayesinde numunenin parmak izi analizi yapılabilir. Kızıl ötesi (IR) dalga boyunda çalışır ve malzemenin atomları arasındaki bağlar absorpsiyon pikleri oluşturur. Şekil 4.10'da tez çalışmasında kullanılan numunelere ait absorpsiyon pikleri görülmektedir. Bu pikler sayesinde atomlar arasındaki bağlar hakkında bilgi sahibi olunur.

FT-IR analiz Şekil 4.10'da gösterildiği şekilde elde edilmiştir. Elde edilen deney sonuçları incelendiği zaman spektrumda yaklaşık 730 bandında dar ve keskin bir pik görülmektedir. Bu pik Mn-O-Mn'nin simetrik germe titreşimi ile ilintili olduğu düşünülmektedir (Poienar, 2019).1584 civarında elde edilen pikin karbondioksitin (CO₂) simetrik ve anti-simetrik titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumun altında yatan neden olarak da katalizör sentezinin açık ortam atmosferinde yapılması gösterilebilir (Poienar, 2018). 3200 civarı alınan piki ele aldığımızda bu pik genel olarak '-OH' grubuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu durum için katalizör sentezi sırasında numunede bulunan nemin bu duruma sebep olabileceği varsayılmaktadır.

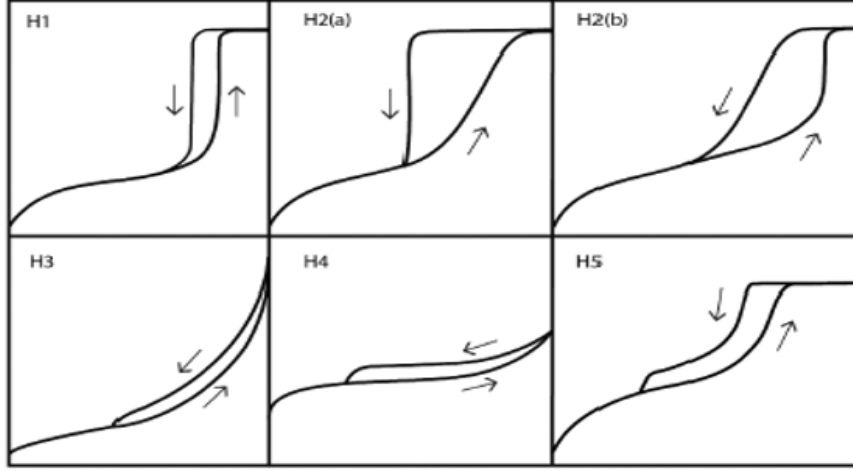


Şekil 4.10. CuMnO_2 'ye ait FT-IR analiz sonucu

Gözenek yapıları genellikle kristalleşme aşamalarında oluşabilir. Ayrıca birbirine benzer veya farklı şekil ve boyutlardaki izole edilmiş veya birbirine bağlı gözeneklerin içermesiyle de oluşabilir (Alothman, 2012). Yüzey alanı ölçüm cihazı olan Brunauer, Emmet ve Teller (BET) ile yapıdaki gözeneklerin karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Yukarıdaki şekilden de (Şekil 4.11) görüleceği üzere BET analizinde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri mevcuttur. Grafikte kırmızı renk ile belirtilen adsorpsiyona aittir. Desorpsiyon eğrisi ise bordo-koyu kırmızı renk ile gösterilmiştir. Yüzey alanı analizinde genellikle nitrojen gazı kullanılır. Çünkü yüksek saflık derecesine ve sahiptir ve birçok katı madde ile yüksek etkileşim sağlayabilir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin elde edildikten sonra oluşan eğriler sınıflandırılmaktadır. Bu kapsamda numunemiz Tip III olarak belirtilen sınıfa dahil olmaktadır.

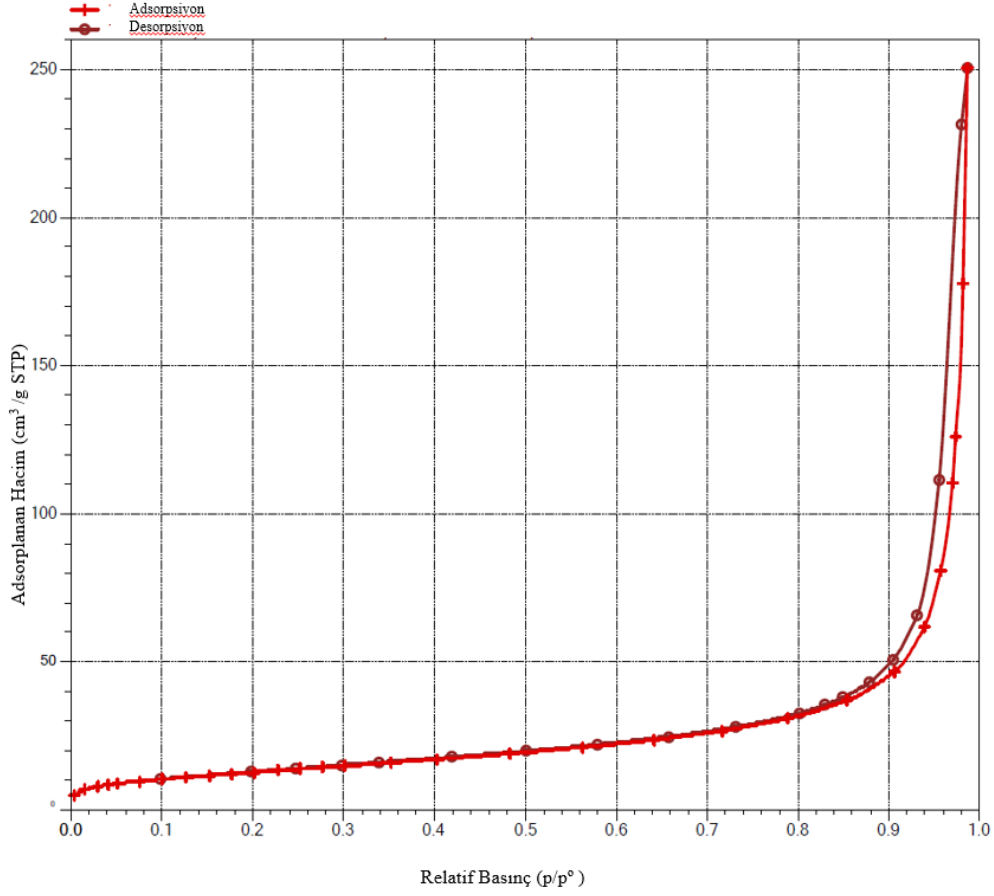
BET analizinde ayrıca histerizis lop (hysteresis loop) çeşitleri mevcuttur. Çok katmanlı yapılarda görülen fiziksel soğurma ve izotermeler genellikle mezo yapılardaki boşlukların doldurulması ile ilgilidir (Sing, 2001).



Şekil 4.11. BET Adsorpsiyon miktarına karşı bağıl basınç eğrileri histerizis lop sınıflandırmaları (Sotomayor, 2018)

Yukarıdaki şekil (Şekil 4.11 incelendiği zaman malzememize ait karakterizasyonun H3 ile belirtilen sınıfa dahil olduğu görülmektedir. Tip H2-H5 aralığında kompleks por yapıları mevcuttur ve ağ oluşum etkileri önemlidir. Bu sınıfa giren malzemeler için adsorpsiyon artışı ve desorpsiyon dallanması gözeneklerin tıkanması, kavitasyon gibi durumlar ile alakalıdır (Sotomayor, 2018).

BET analizi sonucunda yüzey alanı $47,2276 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Bu bilgiye ek olarak yapının mezo gözenek aralığına girdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. CuMnO₂'ye ait BET analiz sonucu

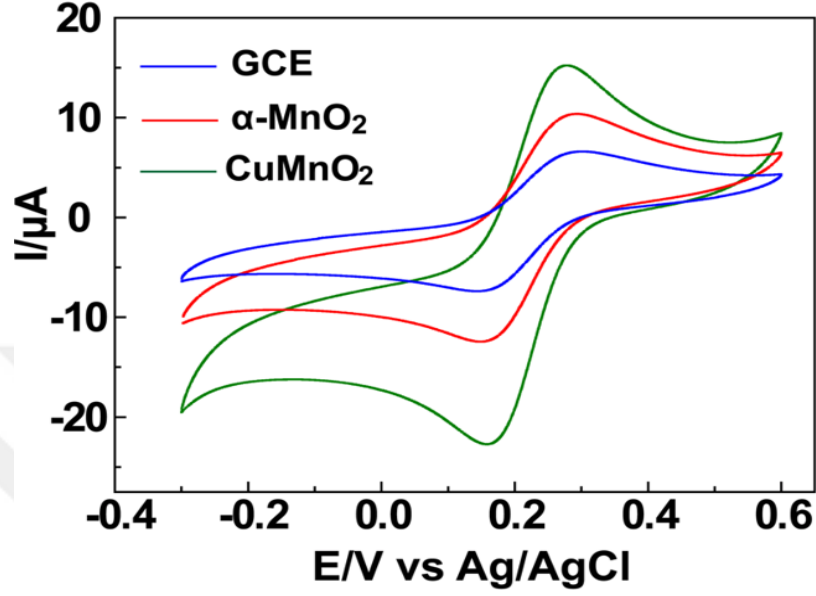
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.2.1. Katalizör karşılaştırması

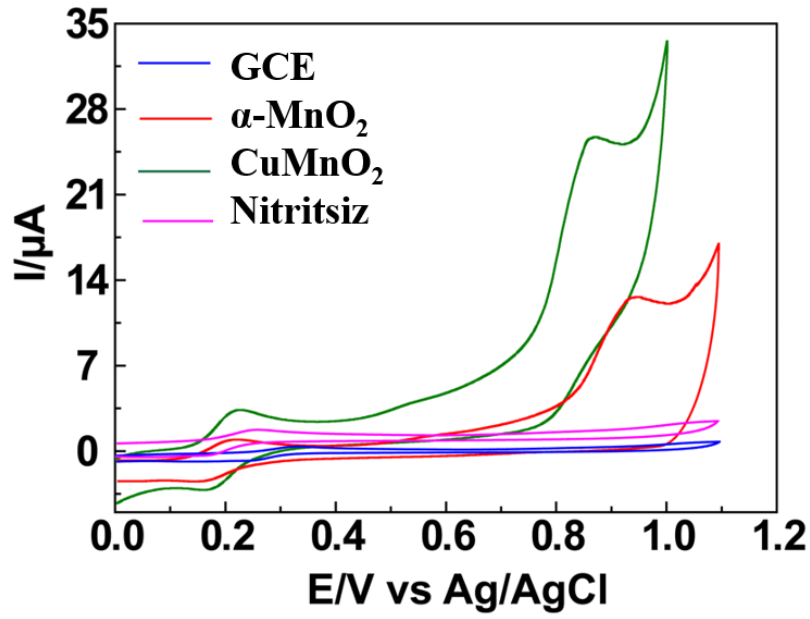
Bu çalışmada nanopartiküllerin sentezi işlemi adımı gerçekleştirilmiştir. Bu adımdan sonra nitritin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi adımına geçilmiştir. Bu aşamada nitrit tayini için hassas elektrokimyasal sensör için katalitik elektrotlar geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaç için elektrokimyasal ölçümlerde döngüsel voltametri (CV) tekniğinden faydalanılmıştır. Bu teknikte elektroda uygulanan potansiyeldeki akımın değişimi gözlemlenir. Bir başlangıç ve bir bitiş potansiyeli içerisindeki döngüyü tamamlaması esaslı üzerinden gerçekleşir.

Geliştirilen sensörler ile α -MnO₂, CuMnO₂ katalizörleri ve katalizörsüz elektrodlar ile ortamda nitrit olmadan, K₃ [Fe(CN)₆] ve KCl ortamında kıyaslaması döngüsel voltametri yönteminden faydalanılarak kıyaslanmıştır.



Şekil 4.13. α -MnO₂, CuMnO₂ katalizörleri ve katalizörsüz ortamdaki kıyas voltogramları



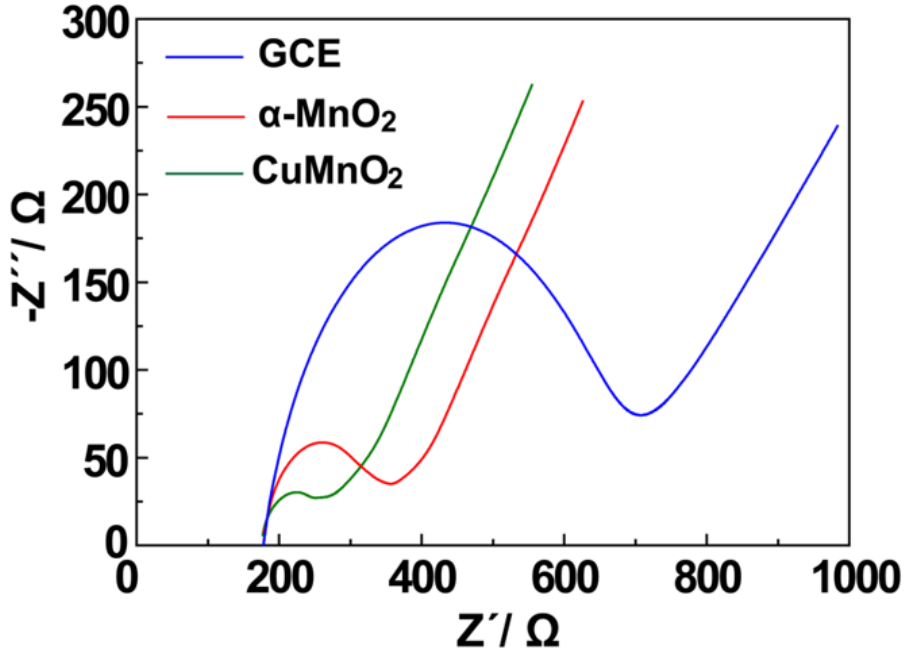
Şekil 4.14. α -MnO₂, CuMnO₂ katalizörleri ve katalizörsüz ortamdaki kıyas voltogramları

Şekil 4.15’de geliştirilen sensör ile α -MnO₂ CuMnO₂ katalizörleri ve katalizörsüz elektrotlar ile ortamda nitrit olmadan, 0,1M fosfat tamponunda, nitritli ve nitritsiz ortamda kıyaslaması döngüsel voltametri yönteminden faydalanılarak kıyaslanmıştır.

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de de görüldüğü üzere sentezlenen katalizörlerin olumlu etkisi açıkça gözlemlenmiştir. 0.5 μ M nitrit varlığında döngüsel voltametri yöntemi kullanılarak incelendiğinde en iyi oksidasyon ve redoksasyon pikleri CuMnO₂ varlığında elde edilmiştir. Bu sebeple ilerleyen deneylerde CuMnO₂ elektrokatalizörü kullanılmıştır.

4.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi verisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği hem spektroskopik hem elektrokimyasal bir yöntemdir. Frekans değişimleri üzerinden uygulama yapıldığı için spektroskopik olarak sınıflandırılır ancak temelde elektrokimyasal bir yöntem olarak kullanılır. Bu yöntem vasıtası ile devredeki direnç durumu ve frekans değişimi gözlemlenebilir.



Şekil 4.15. α -MnO₂, CuMnO₂ katalizörleri ve katalizörsüz ortamdaki empedans eğrileri

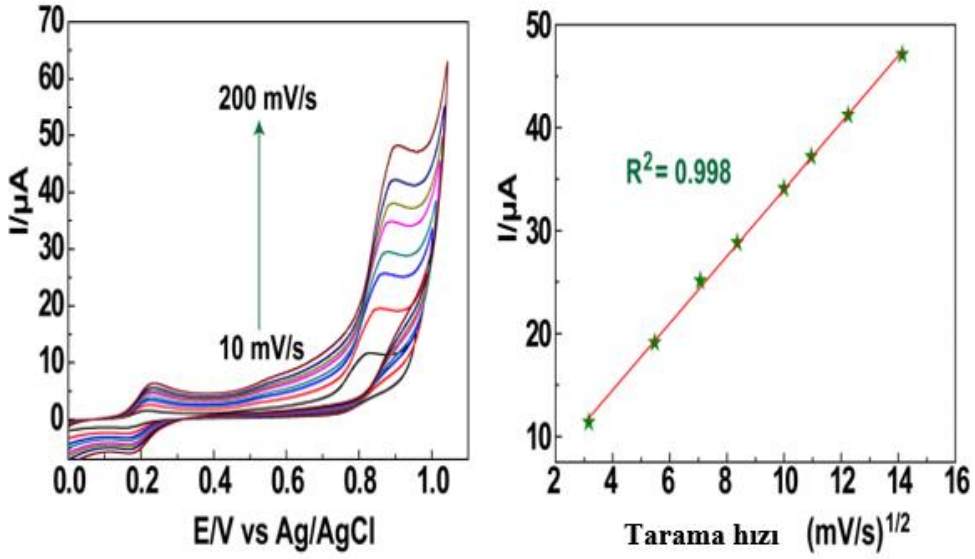
Empedans ölçümleri ile oluşan çaplar ile direnç arasında bağlantı mevcuttur. Oluşan çap ne kadar küçük olursa direnç o kadar az olur. Bir diğer deyişle elektron aktarımı için gösterilen direncin az olduğunu gösterir. Direnç az olduğu zaman elektron aktarım hızı hem daha çok olur hem daha hızlı olur. Bu sayede katalizör daha aktif bir şekilde çalışır. Impedans ölçümleri alınırken katalizörsüz ortam, 5 μ M α -MnO₂ varlığında ve 5 μ M CuMnO₂ varlığında 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. En düşük direnç gösterimi Şekil 4.15’de de görüleceği üzere CuMnO₂ varlığında gözlemlenmiştir.

4.2.3. Tarama hızının nitrit oksidasyonu üzerindeki etkisi ve CuMnO₂ elektrodun dinamik davranışının incelenmesi

Tarama hızının katalizör üzerindeki etkisi ve elektrot reaksiyonun davranışlarını daha iyi gözlemleyebilmek için farklı tarama hızları döngüsel voltagram yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. Farklı tarama hızları sonuçları incelenerek yüzeydeki tepkime türleri hakkında belirlemeler yapılabilir. Tarama hızı- pik akım değişimine

bakılarak adsorpsiyon, difüzyon gibi tepkimeler incelenebilir. Buna ek olarak ileri ve geri yöndeki tarama pikleri vasıtasıyla kinetik veriler elde edilebilir.

Tepe pik akımları ile tarama hızı arasında doğrusal bir bağlantı mevcuttur. Bir diğer deyişle bu durum sayesinde elektrotta meydana gelen tepkimelerin nerdeyse tersinir olabileceği sonucuna varılır.



Şekil 4.16. Tarama hızının CuMnO₂'deki nitrit oksidasyonu üzerindeki etkisi ve anodik tepe akımlarının tarama hızına karşı çizimleri

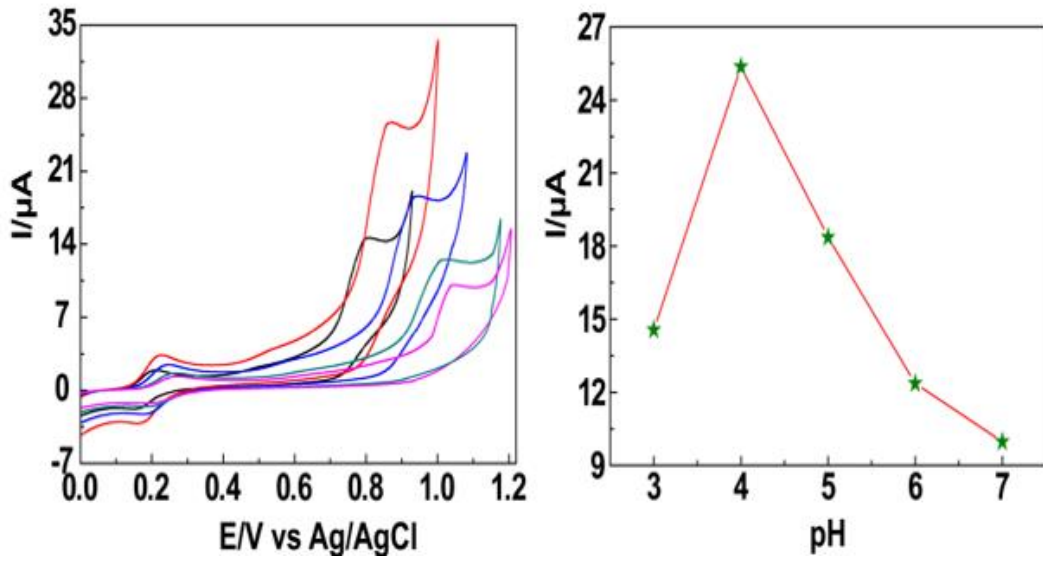
Şekil 4.16'da 0,1 M Fosfat tamponunda pH 4'te 0-1.0 V potansiyelinde 10-200 mV/s arasındaki farklı tarama hızlarında alınan dönüşüm voltagramlarındaki oksidasyon pik akımları tarama hızına bağlı değişimleri ve anodik tepe akımları tarama hızına karşı lineer artışları grafiğe aktarılmıştır.

Şekil 4.16'de görüleceği üzere nitritin pik potansiyelleri (E_{pa}) artan tarama hızıyla birlikte pozitif yönde kayma göstermiştir. Pik akımlarının 10-200 mV/s hızları arasındaki doğrusal değişimi, R²= 0,998 bulunmuştur

4.2.4. Farklı pH aralıklarındaki çalışma performansı

Döngüsel voltametri tekniği kullanılarak nitritin farklı pH aralıklarında çalışması test edilmiştir. pH 3.0-7.0 aralığında fosfat tamponu içerisinde nitritin verdiği pikler incelenmiştir.

5.0 μM derişimindeki nitritin pH 3.0-7.0 aralığındaki fosfat tamponu içerisinde elde edilen voltaqramları ve alınan voltaqramlardaki tepe pik akımlarının grafiğe dökülmüş hali Şekil 4.17’de verilmiştir. Nitrit sinyallerinin en üst düzeyde görüldüğü, çalışma için optimum pH değeri 4.0 olduğu saptanmıştır.



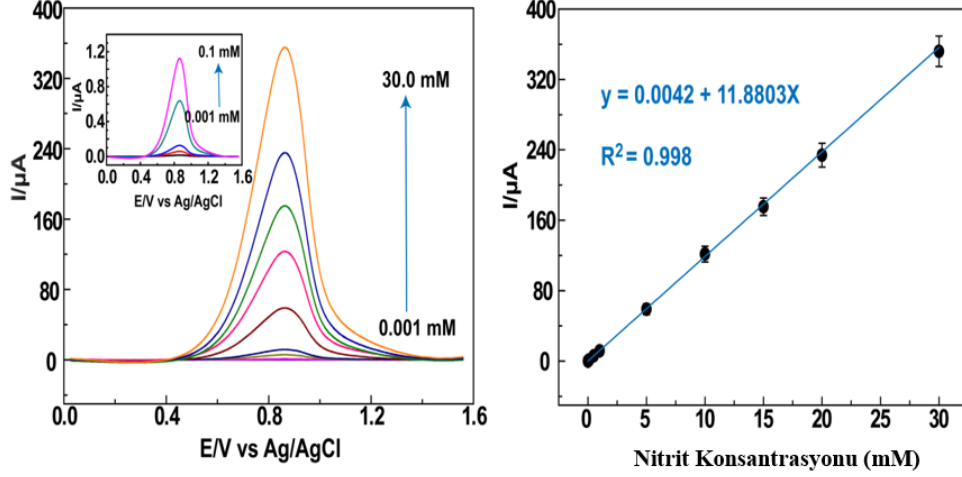
Şekil 4.17. Farklı pH çalışma aralığındaki nitrit voltaqramları ve tepe pik akımlarının grafik verisi

4.2.5. Nitrit derişiminin elektro katalitik reaksiyona etkisi

Tasarlanan nitrit sensörünün ideal özelliklere sahip bir sensör olabilmesi için birtakım özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bunlar başlıca iyi hassasiyet, yüksek seçicilik gibi özelliklerdir. Bu özelliklerin test edilebilmesi için uygun tarama hızı, çözelti konsantrasyonu ve destek elektroliti gibi çalışma parametreleri optimize edilmiştir.

Nitrit derişiminin etkisini gözlemleyebilmek için çözeltiye artan miktarlarda nitrit eklenmiştir. Değişen nitrik derişimleri dönüşümlü voltaqramlar alınarak

incelenmiştir. Şekil 4.18’de de görüleceği üzere CuMnO_2 katalizörü varlığında nitritin oksidasyon pikleri artan derişimle orantılı olarak değıştiği gözlemlenmiştir.

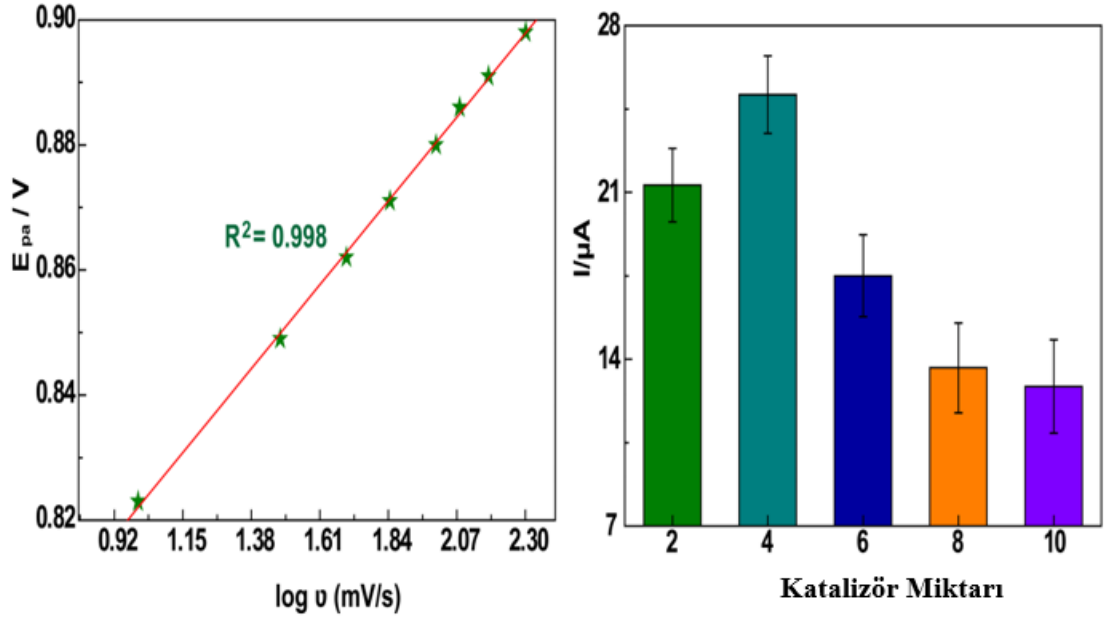


Şekil 4.18. CuMnO_2 katalizörünün 0-30 mM derişim aralığındaki nitritin 0.1 M PBS içerisinde ve 50 mV/s ‘de alınan dönüşümlü voltagram değeri.

Şekil 4.18’de de görüleceği üzere nitrit yokluğunda diferansiyel puls voltagramda herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. Nitrit varlığında ise artan miktarlarla birlikte daha güçlü piklerin elde edildiği gözlemlenmiştir. Nitrit konsantrasyonuna karşı akım değeri grafiğe alındığında ifadesi $y = 0.0042 + 11.8803x$ olan ve korelasyon katsayısı (R^2) 0.998 olan doğrusal bir grafik elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda LOD değeri 0.28 μM olarak bulunmuştur.

4.2.6. Farklı katalizör miktarlarının etkisi

Farklı miktarlardaki katalizörler elektrotun üstünde damlatılarak optimum değeri saptanmaya çalışılmıştır. pH 4.0 içerisinde 5.0 μM nitrit derişiminde 2.0- 4.0-6.0-8.0-10.0 μL CuMnO_2 miktarları elektrotların üstlerine damlatılarak nitrit voltagramları alınmıştır.



Şekil 4.19. Farklı katalizör miktarlarındaki nitrit voltogramları ve tepe pik akımlarının grafik verisi

Şekil 4.19’da görüldüğü üzere farklı miktarlardaki katalizörler ile çalışmalar yapılmıştır. 4.0 pH içerisinde optimum katalizör miktarı 4.0 μL olarak tespit edilmiştir. Bu miktarda görülen maksimum akımın olması sebebiyle yapılan elektrokimya testlerinde bu miktar üzerinden devam edilmiştir.

4.2.7. Analitik karakterizasyon

Validasyon performansını göstermek için birtakım kavramlar mevcuttur.

Bunlardan ilki aritmetik ortalamadır ($\bar{x}$) ; elde edilen değerlerin toplam değer sayısına bölümü ile elde edilir.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4.2)$$

Standart sapma (s , σ): toplam ölçüm sayısının (n), ortalama değerden ne kadar uzakta olduğu ya da ne kadar saptığını ifade eder.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.3)$$

Bağıl (Rölatif) Standart Sapma (RSD): Standart Sapmanın ortalama değere oranıdır.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$$

(4.4)

Çeşitlilik (varyans) ya da çeşitlilik katsayısı (s^2 , σ^2), verilerin ortalama değer üzerinden dağılımını belirten standart sapmanın karesi olarak ifade edilir.

Varyans katsayısı ise standart sapmanın bağıl ifadesidir ve genellikle %CV olarak gösterilir. Standart sapmanın aritmetik ortalamaya bölümünün 100 ile çarpılması ile elde edilir.

$$\%CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (4.5)$$

Teşhis ya da tespit sınırı (LOD) ve Tayin Alt Sınırı (LOQ) olarak adlandırılan kavram sensör çalışmalarında önemli bir validasyon parametresidir. Tespit limitinin üç katı ise tayin limitine ulaşılır.

$$LOD = \frac{3 * s_{\frac{y}{x}}}{m}$$

(4.6)

$$LOQ = 3 * LOD$$

(4.7)

$s_{\frac{y}{x}}$ grafiğin standart hatası

ms=grafiğin eğimi

Burada kullanılan 3 katsayısı yani ‘k faktörü’, %33 maksimum kabul edilebilir bağıl belirsizliğin karşılığıdır. Optimum çalışma koşulları ile kalibrasyon grafiği çizilir ve $y=mx+b$ şeklinde bir denklem elde edilir.

Kalibrasyon grafik standart hatası aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$S_{\frac{y}{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{N-2}} \quad (4.8)$$

Geri kazanım çalışması için farklı derişimlerde nitrit çözeltileri hazırlanarak tekrarlı çalışmalar yapılmıştır. Yüzde geri kazanım aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

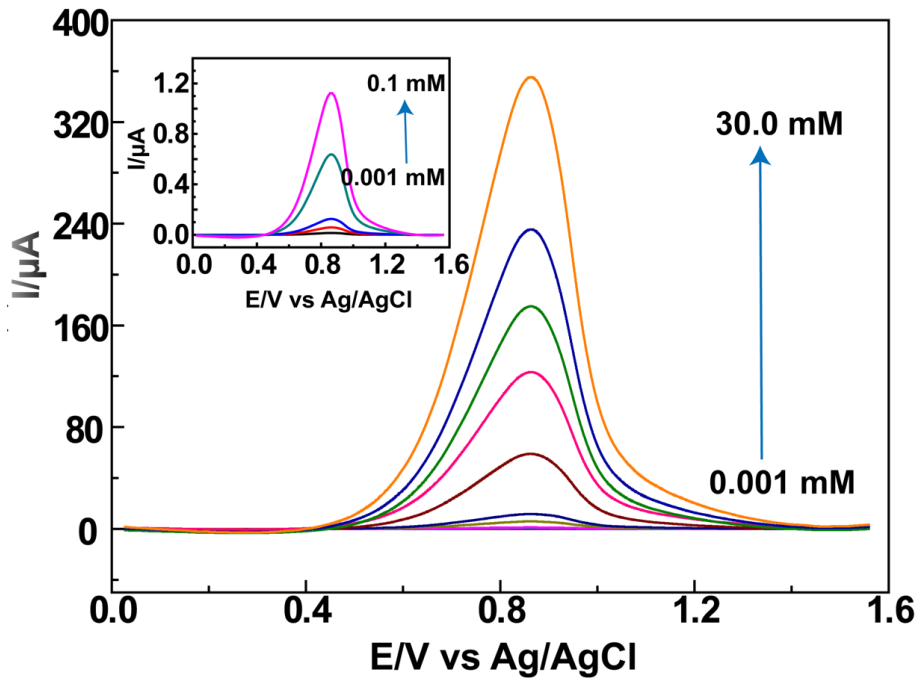
$$\% \text{Geri kazanım} = \frac{a}{b} * 100$$

(4.9)

a= Çalışmalar sonucunda elde edilen değer

b= Çıkması gereken gerçek değer (Salman, 2019).

Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) sayesinde çok düşük miktarları bile tayin etmek mümkündür. Bu amaçla hazırlanan nitrit çözeltisi DPV tekniği kullanılarak teşhis ya da tespit sınırı tayin edilmiştir. 0.001-30 mM derişim aralığı belirlenmiş olup, Şekil 4.20’de ilgili grafikte gösterilmiştir.

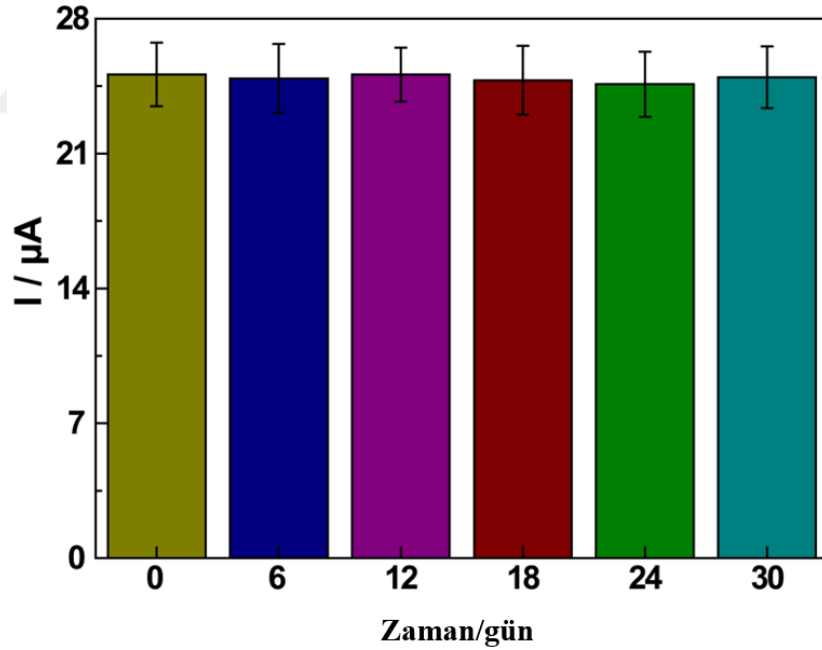


Şekil 4.20. (0.001-30 mM) arasında değişen nitrit derişimlerinde 0.1 M fosfat tamponu (pH 4) çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV) (0 ve +.61 V), (puls genişliği 0.005 s, genlik 0.5 V).

Yönteme ait tespit sınırları $0.28 \mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar sonucunda geliştirilen sensörün yüksek hassasiyet, düşük tespit sınırı ve geniş çalışma aralığına sahip olduğu görülmüştür.

4.2.8. Sensör kararlılığı

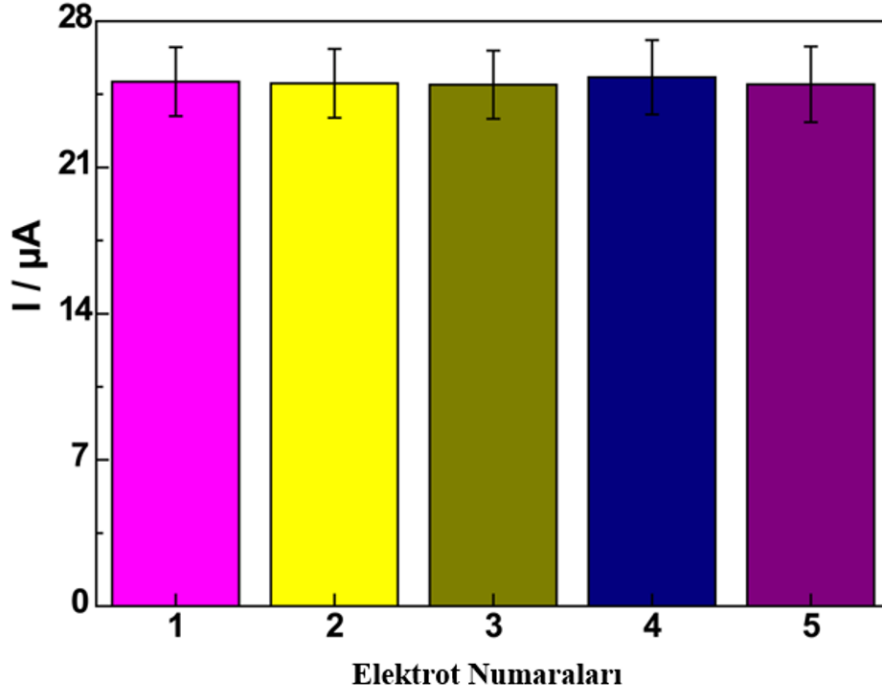
Sensörlerde aranan temel özelliklerden biri de kararlılığa sahip olmasıdır. Bu sebeple sensör ömrünü belirlemek üzere birtakım deneyler yapılmıştır. Bu amaçla üç farklı deney dizayn edilmiştir. Bunlardan birincisi 30 günlük süreçte tekrarlı alınan deney sonuçlarına dayanmaktadır. Fosfat tamponu (pH:4) içerisinde $+4^\circ\text{C}$ 'de bekletilmiş olan CuMnO_2 katalizörü varlığında döngüsel voltametri yöntemi uygulanarak 30 gün boyunca depolanan elektrotun nitrite karşı verdiği voltagram değerleri kaydedilmiştir.



Şekil 4.21. Sensörün bekleme süresi ile (1-30 gün) nitrit sinyalinin değişimi

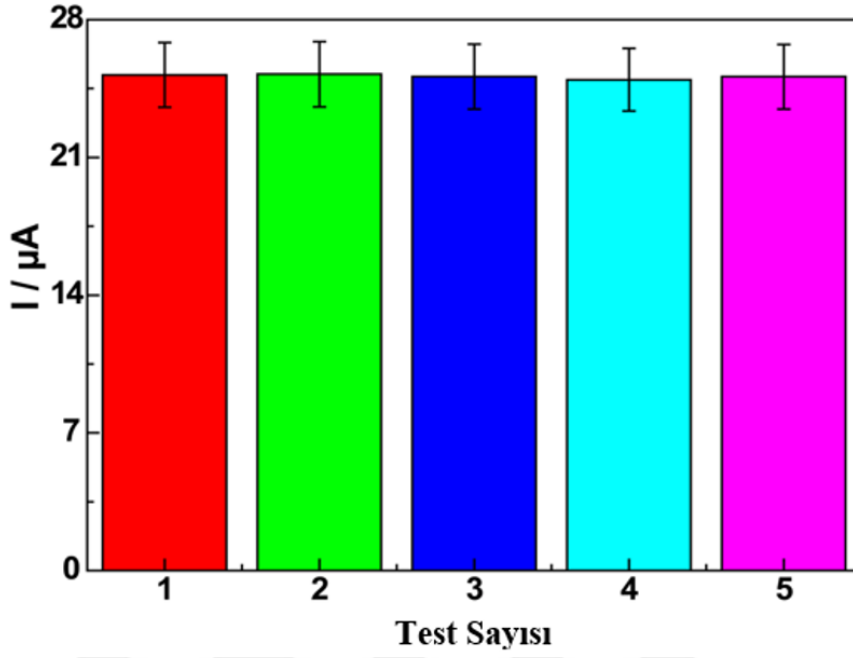
Şekil 4.21'de görüldüğü üzere CuMnO_2 katalizörünün 5 mM nitrit varlığında verdiği sinyallerde 30 gün boyunca önemli bir değişim görülmemiştir.

İkinci olarak beş farklı elektrot kullanılarak elektrot kaynaklı farklılık olup olmadığı gözlemlemek amacıyla test yapılmıştır. Fosfat tamponu (pH:4) içerisinde +4°C’de bekletilmiş olan CuMnO_2 katalizörü varlığında döngüsel voltametri yöntemi uygulanarak beş farklı elektrot ile deney yapılmıştır. Şekil 4.22’de de görüleceği üzere benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.22. Sensörün 5 farklı elektrot ile yapılan deneylerde nitrit sinyalinin değişimi

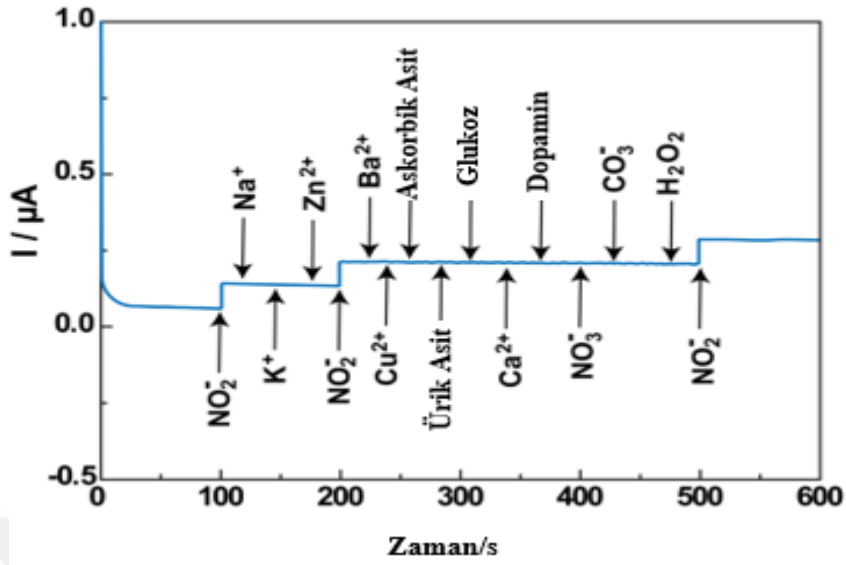
Üçüncü olarak aynı elektrot kullanılarak beş tekrarlı deney tasarlanmıştır. Bu deney ile aynı elektrot üzerinden kararlılık gözlemlenmiştir. Fosfat tamponu (pH:4) içerisinde +4°C’de bekletilmiş olan CuMnO_2 katalizörü varlığında döngüsel voltametri yöntemi uygulanarak beş farklı elektrot ile deney yapılmıştır. Şekil 4.23’de de görüleceği üzere benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.23. Sensörün aynı elektrot ile tekrarlı (5) yapılan deneylerde nitrit sinyalinin değişimi

4.2.9. Girişim etkisinin araştırılması

Çalışma potansiyelinde elektroaktif olan analit cevapları algılaması istenir. Ancak bunun dışındaki diğer türlerin de negatif ya da pozitif girişimleri söz konusu olabilmektedir. Bu sebeple geliştirilen sensörlerin analizlerde sadece analitin verdiği cevapları algılaması istenir ve bunun kontrol edilmesi gerekir. Bu amaçla modifiye elektrotun nitrite karşı seçiciliği ortak iyonların ve biyolojik girişimlerin olup olmadığı araştırılmıştır. 0.1 M Fosfat tamponu (pH:4) içerisinde 5.0 μM varlığında glikoz, dopamin ve çeşitli iyonların girişim etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Şekil 4.24’de de görüleceği üzere nitrit dışında kullanılan moleküllerin önemli bir akım değerinin olmaması girişim etkisinin olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.24. Nitrit sensörüne olası girişim etkilerinin amperotik voltagramı

4.2.10. Geliştirilen nitrit sensörünün cevabının diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere nitrit sensörü çalışmasında elde edilen hassasiyetin literatürde bildirilen birçok çalışmadan daha fazla hassasiyet gösterdiği aşikârdır. Bu nedenle CuMnO_2 katalizör varlığında hassas ve seçici bir geliştirilmesi ileride yapılacak çalışmalar için de yol gösterici olacağı umulmaktadır.

Çizelge 4.1. Geliştirilen nitrit sensörünün cevabının diğer çalışmalarla karşılaştırılması

Elektrot	Method	Lineer Derişim	LOD (μM)	Referans
----------	--------	-------------------	--------------------------	----------

		Aralığı (μM)		
LDH/CdTe QDs	Elektrokemilüminesans	0.001-1000	0.719	(Zhou ve ark., 2015)
Ni@Pt/G	Amperometri	10-15000	0.45	(Hameed ve ark., 2019)
Ag@GO	Doğrusal Tarama Voltametrisi	1-1000	0.24	(Zhao ve ark., 2019)
CeO ₂ @NiO	Amperometri	10-5000	10	(Manibalan ve ark., 2019)
rGO-MoS ₂ -PEDOT	DPV	1-1000	0.059	(Madhuvilakku ve ark., 2020)
Ag-HNT-MoS ₂ /GCE	Amperometri	2-425	0.7	(Motlagh ve ark., 2018)
rGO-MoS ₂ /GCE	Amperometri	0.2-4800	0.17	(Hu ve ark., 2018)
AuNPS/ MoS ₂	Amperometri	5-27780	1.7	(Zhang ve ark., 2019)
α -MnO ₂ /GCE	DPV	10-800	0.5	(Dai ve ark., 2019)
CuMnO ₂ /GCE	DPV	1-30000	0.28	Bu çalışma

4.2.11. Gerçek örnek analizleri

Çizelge 4.2. Nitritin musluk suyu ve mineral su içerisinde önerilen ve spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilmesi (n= 3)

Numune		Önerilen yöntem			Spektrofotometrik Yöntem		
	Eklenen(μM)	Bulunan (μM)	Geri kazanılan %	RSD%	Bulunan (μM)	Geri kazanılan (%)	RSD%
Muskuk Suyu	0	1.18	-	3.12	1.21	-	3.06
	5	6.17	99.8	3.19	6.22	100.2	3.10
	10	11.2	100.2	3.36	11.21	100.0	3.27
	20	21.19	100.1	3.52	21.23	100.1	3.06
Mineral su	0	0.81	-	3.11	0.79	-	3.04
	5	5.80	99.8	3.24	5.80	100.2	3.11
	10	10.82	100.1	3.27	10.81	100.2	3.09
	20	20.84	100.2	3.05	20.80	100.1	2.99

Çizelge 4.2’de görüldüğü üzere nitrit sensör gerçek numuneler üzerinden test edilmiştir. Gerçek örnekler olarak nitrit bulunduğu musluk suyu ve mineral su ortamları tercih edilmiştir. Bağlı standart sapması hesaplanmış ve tutarlı olduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak geri kazanım oranları oldukça yüksek ve bağlı standart sapmalar oldukça düşük bulunmuştur. Böylece sensörün çalışma verimliliğinin yüksek olduğu ve gerçek numuneler üzerinde nitrit saptanmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır

5. SONUÇ

Yaptığımız çalışma ile nitrit tayini için seçici ve hassas elektrokimyasal sensör tasarımı yapılmıştır. Bu tayini için yapılan analizlerde CuMnO_2 katalizörü varlığında yapılmış olup, katalizör için yapılan karakterizasyon çalışmalarında X-ışını kırınımı yöntemi (XRD) analizi ile malzemenin içerdiği fazlar belirlenmiş ve yüzey merkezli kübik (fcc) yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır. Katalizörün morfolojik yapısını gözlemek amacıyla SEM analizleri yapılmış ve metallerin homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Partikül büyüklüğüne dair yapılan testlerde 20-50 nm aralığında değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. Yapılan BET analizleri sonucunda mezo gözenek yapıli katalizörün yüzey alanı $47,2276 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir.

Çalışmanın elektrokimyasal deneylerinin yapım aşamasında CuMnO_2 katalizörü en iyi performansı gösteren katalizör olduğu için çalışmaların tamamında tercih edilmiştir. Hem yüzey karakterizasyonlarında hem de elektrokimyasal testler de katalizör hassas ve seçici sensör tasarımı birbirini destekler bulgular vermiştir.

Dönüşümlü voltametri ile nitritin 0.1 M pH 4.0 fosfat tamponu içerisinde 10 - 100 mVs^{-1} tarama hızlarında kinetik incelemeleri test edilmiştir. Nitritin tersinmez ve adsorpsiyon kontrollü olarak yükseltgendiği pikler verdiği bulunmuştur.

Tasarlanan nitrit tayini için seçici ve hassas elektrokimyasal sensör için tayin sınırı, tespit sınırı, doğrusal derişim aralığı ve hassasiyet özellikleri test edilmiştir. Sensörün çalışma aralığı olarak 1-30000 μM derişim aralığı bulunmuştur. Tespit sınırı (LOD) 0.28 μM bulunmuştur. Yapılan gerçek numune analizlerinde eklenen ve bulunan değerler paralelik göstermiştir. Böylece yüksek yüzdeli geri kazanımlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak, tez kapsamında belirtilen amaçlar doğrultusunda tasarlanan sensörün gıda, içme suları gibi gıda başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda nitrit tayini için kolaylıkla kullanılabilecektir.



KAYNAKLAR

- Abdel Hameed, R. M., & Medany, S. S., 2019. Construction of core-shell structured nickel@platinum nanoparticles on graphene sheets for electrochemical determination of nitrite in drinking water samples. *Microchemical Journal*, **145**: 354-366.
- Aftab, J., 2017. *Analytical Method Development For The Determination Of Nitrate And Nitrite Contents In Anatolian Honey* İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Allothman, Z. A., 2012. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, **5** (12): 2874-2902.
- Aydoğdu, A., 2018. *A Nanotechnology Roadmap for The Turkish Defense Industry* (Doktora Tezi), Middle East Technical University, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Bharath, G., Madhu, R., Chen, S.-M., Veeramani, V., Mangalaraj, D., & Ponpandian, N., 2015. Solvent-free mechanochemical synthesis of graphene oxide and Fe₃O₄-reduced graphene oxide nanocomposites for sensitive detection of nitrite [10.1039/C5TA03179F]. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**(30):15529-15539.
- Cychosz, K. A., & Thommes, M., 2018. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage *Materials. Engineering*, **4** (4):559-566.
- Dai, Y., Huang, J., Zhang, Liu, C.C., 2019. Highly sensitive electrochemical analysis of tunnel structured MnO₂ nanoparticle-based sensors on the oxidation of nitrite, *Sensors and Actuators B: Chemical* **281**: 746-750.
- Dağcı, K., & Alanyalıoğlu, M., 2016. Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**(4):2713-2722.
- Dede, S., & Lokumcu Altay, F., 2018. Biosensors from the First Generation to Nanobiosensors. *International Advanced Researches And Engineering Journal*, **02**: 200-207.
- Directive 95/2/EC, 2006. on food additives other than colours and sweeteners and Directive 94/35/EC on sweeteners for use in foodstuffs.
- EFSA. 2017. *Risk Assessment Nitrites and Nitrates Added to Food*.
- Fan, A. M., 2011. Nitrate and Nitrite in Drinking Water: A Toxicological Review. *Encyclopedia of Environmental Health*, 137-145.
- Flores, M., & Toldrá, F., 2021. Chemistry, safety, and regulatory considerations in the use of nitrite and nitrate from natural origin in meat products - Invited review. *Meat Science*, **171**, 108272.
- Ghanei-Motlagh, M., & Taher, M. A., 2018. A novel electrochemical sensor based on silver/halloysite nanotube/molybdenum disulfide nanocomposite for efficient nitrite sensing. *Biosens Bioelectron*, **109**:279-285.
- Gelmez, B., 2009. *Preparation Of Metal Nano-Particles Incorporated Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrodes And Its Analytical Applications* (Yüksek Lisans Tezi), Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

- Ghanei-Motlagh, M., Taher, M.A., 2018. A novel electrochemical sensor based on silver/halloysite nanotube/molybdenum disulfide nanocomposite for efficient nitrite sensing, *Biosensors and Bioelectronics* **109**: 279-285.
- Güleç, Y. 2012. *Jeotermal Sulardaki Mikroorganizmaların Azot Döngüsündeki Rollerinin Genetik Olarak Araştırılması* (Doktora Tezi), İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hiraga, H., Fukumura, T., Ohtomo, A., Makino, T., Ohkubo, A., Kimura, H., & Kawasaki, M., 2009. Optical and magnetic properties of CuMnO₂ epitaxial thin films with a delafossite-derivative structure. *Applied Physics Letters*, **95**: 032109-032109.
- Hord, N. G., Tang, Y., & Bryan, N. S., 2009. Food sources of nitrates and nitrites: the physiologic context for potential health benefits. *Am J Clin Nutr*, **90** (1): 1-10.
- Hu, J., Zhang, J., Zhao, Z., Liu, J., Shi, J., Li, G., Li, P., Zhang, W., Lian, K., & Zhuiykov, S., 2018. Synthesis and electrochemical properties of rGO-MoS₂ heterostructures for highly sensitive nitrite detection. *Ionics*, **24** (2):577-587.
- Huang, X., Zhu, Y., & Kianfar, E., 2021. Nano Biosensors: Properties, applications and electrochemical techniques. *Journal of Materials Research and Technology*, **12**:1649-1672.
- Jian, J.-M., Fu, L., Ji, J., Lin, L., Guo, X., & Ren, T.-L., 2018. Electrochemically reduced graphene oxide/gold nanoparticles composite modified screen-printed carbon electrode for effective electrocatalytic analysis of nitrite in foods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **262**: 125-136.
- Jiang, L., Wang, R., Li, X., Jiang, L., & Lu, G., 2005. Electrochemical oxidation behavior of nitrite on a chitosan-carboxylated multiwall carbon nanotube modified electrode. *Electrochemistry Communications*, **7**(6): 597-601.
- Karaca, E., 2020. *Et ve Et Ürünlerinde Kullanılan İngredientlerin Kalıntı Nitrit Seviyesi Üzerine Etkisi* Süleyman Demirel Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Karadaş, N., Çelik, H., Palabıyık, B., & Uslu, B., 2017. Elektrokimyasal Yöntemler. *Türk Farmakope Dergisi*, **2**(1):93-113.
- Li, G., Xia, Y., Tian, Y., Wu, Y., Liu, J., He, Q., & Chen, D., 2019. Review—Recent Developments on Graphene-Based Electrochemical Sensors toward Nitrite. *Journal of The Electrochemical Society*, **166**: B881-B895.
- Liu, Z., Manikandan, V. S., & Chen, A., 2019. Recent advances in nanomaterial-based electrochemical sensing of nitric oxide and nitrite for biomedical and food research. *Current Opinion in Electrochemistry*, **16**:127-133.
- Madhuvilakku, R., Alagar, S., Mariappan, R., Piraman, S., 2020. Glassy carbon electrodes modified with reduced graphene oxide-MoS₂-poly (3, 4-ethylene dioxythiophene) nanocomposites for the non-enzymatic detection of nitrite in water and milk, *Analytica Chimica Acta* **1093**: 93-105.
- Maduraiveeran, G., & Jin, W., 2017. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, **13**: 10-23.
- Mani, V., Prakash, P., & Chen, S.-M., 2012. Highly selective amperometric nitrite sensor based on chemically reduced graphene oxide modified electrode. *Electrochemistry Communications*, **17**: 75–78.

- Manibalan, G., Murugadoss G., Thangamuthu, R., Ragupathy, P., Kumar M. R., Mohan R., Kumar, Jayavel, R., 2019. High Electrochemical Performance and Enhanced Electrocatalytic Behavior of a Hydrothermally Synthesized Highly Crystalline Heterostructure CeO₂@NiO Nanocomposite, *Inorganic Chemistry* **58** (20):13843-13861
- Metkar, S. K., & Girigoswami, K., 2019. Diagnostic biosensors in medicine – A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **17**: 271-283.
- Mao, K., Zhang, H., Pan, Y., & Yang, Z., 2021. Biosensors for wastewater-based epidemiology for monitoring public health. *Water Research*, **191**, 116787.
- Nasraoui, S., Al-Hamry, A., Teixeira, P. R., Ameer, S., Paterno, L. G., Ben Ali, M., & Kanoun, O. 2021. Electrochemical sensor for nitrite detection in water samples using flexible laser-induced graphene electrodes functionalized by CNT decorated by Au nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **880**, 114893.
- Ozkan, S., 2009. Principles and Techniques of Electroanalytical Stripping Methods for Pharmaceutically Active Compounds in Dosage Forms and Biological Samples. *Current Pharmaceutical Analysis* -5:127-143
- Palabıyık, B. B., 2015. *Yeni Nesil Nanosensör Tasarımı Ve Antiparkinson İlaç Analizlerinde Kullanımı* Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Piroozmand, F., Mohammadipanah, F., & Faridbod, F., 2020. Emerging biosensors in detection of natural products. *Synthetic and Systems Biotechnology*, **5** (4): 293-303.
- Poienar, M., Lungu, A., Sfirloaga, P., Lungu, M., Mihali, C. V., & Vlazan, P., 2019. Use of ultrasound-assisted co-precipitation route to obtain CuMnO₂ semiconductor nanomaterials. *Chemical Papers*, **73**(6): 1541-1546.
- Poienar, M., Sfirloaga, P., Martin, C., Ursu, D., & Vlazan, P., 2018. Hydrothermal synthesis of crednerite CuMn_{1-x}M_xO₂ (M = Mg, Al; x = 0–0.08): structural characterisation and magnetic properties. *Journal of Materials Science*, **53**:2389-2395
- Salman, F., 2019. *Multimetalli Nanokatalizörlerin Sentezi Karakterizasyonu Ve Glukoz Sensör Etkisinin Elektrokimyasal İncelenmesi* Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Sıkı, N., 2017. *Nanoteknoloji Temelli İlaç Ve İlaç Ürünlerinin Patent Perspektifinden Değerlendirilmesi* Türk Patent Ve Marka Kurumu, Patent Daire Başkanlığı, Ankara
- Sing, K. 2001. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **3** (9): 187-188.
- Sotomayor, F., Cychosz, K., & Thommes, M. 2018. Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies, *Accounts of Materials & Surface Research*, **3** (2):34-50
- Zhang, S., Tang, Y., Chen, Y., Zheng, J., 2019. Synthesis of gold nanoparticles coated on flower-like MoS₂ microsphere and their application for electrochemical nitrite sensing, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **839**:195-201.

- T.C Resmi Gazete. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik*, 17.02.2005. Sayı:25730,Ankara
- T.C. Resmi Gazete. Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği*.30.06.2013. Sayı: 28693, Ankara
- T.C. Resmi Gazete.Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik*. 22 Eylül 2017. Sayı: 30188, Ankara
- Wang, H., Chen, P., Wen, F., Zhu, Y., & Zhang, Y.,2015. Flower-like Fe₂O₃@MoS₂ nanocomposite decorated glassy carbon electrode for the determination of nitrite. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, **220**:749-754.
- Wang, J.,2006. ***Analytical Electrochemistry*** (Third ed.). John Wiley & Sons, Inc. USA.250
- WHO 2011. Nitrate and Nitrite in Drinking Water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. Geneva, Switzerland: World Health Organization.https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitrate_nitrite2ndadd.pdf (Erişim Tarihi 13.05.2021)
- Zhang, M., Cheng, F., & Gan, F., 2015. Electrochemical nitrite nanosensor Based on Au Nanoparticles/Graphene Nanocomposites. ***International Journal of Electrochemical Science***, **10**:5905-5913.
- Zhang, Y., Zhao, Y., Yuan, S., Wang, H., & He, C., 2013. Electrocatalysis and detection of nitrite on a reduced graphene/Pd nanocomposite modified glassy carbon electrode. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, **185**:602-607.
- Zhao, X., Li,N., Jing, M., Zhang, Y., Wang, W., Liu, L., Xu, Z., Liu, L.,Wu N.,2019. Monodispersed and spherical silver nanoparticles/graphene nanocomposites from gamma-ray assisted in-situ synthesis for nitrite electrochemical sensing, ***Electrochimica Acta*** **295**: 434-443.
- Zhou,Y.,Yan,D.,Wei, M., 2015. A 2D quantum dot-based electrochemiluminescence film sensor towards reversible temperature-sensitive response and nitrite detection, ***Journal of Materials Chemistry C*** **3** (39):10099-10106
- Zou, H. L., Li, B. L., Luo, H. Q., & Li, N. B. 2017. 0D-2D heterostructures of Au nanoparticles and layered MoS₂ for simultaneous detections of dopamine, ascorbic acid, uric acid, and nitrite. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, **253**: 352-360.

ÖZ GEÇMİŞ

2011 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2019 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2020 yılından beri Türk Patent ve Marka Kurumu'nda Sınai Mülkiyet Uzman Yardımcısı olarak çalışmaktadır.



T.C. VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU	
Tarih: 27/12/2021	
Tez Başlığı / Konusu: Nitrit tayini için seçici ve hassas elektrokimyasal sensör tasarımı	
Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 71 sayfalık kısmına ilişkin, 27/12/2021 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 (yüzde üç) dir. Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir: - Kabul ve onay sayfası hariç, - Teşekkür hariç, - İçindekiler hariç, - Simge ve kısaltmalar hariç, - Gereç ve yöntemler hariç, - Kaynakça hariç, - Alıntılar hariç, - Tezden çıkan yayınlar hariç, - 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)	
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.	
Burçin TANERİ 26/01/2022	
Adı Soyadı: Burçin TANERİ Öğrenci No: 189101007 Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programı: Kimya Mühendisliği/Yüksek Lisans Statüsü: Y. Lisans ☒ Doktora ☐	
DANIŞMAN ONAYI UYGUNDUR Doç. Dr. Adem ZENGİN	ENSTİTÜ ONAYI UYGUNDUR (Unvan, Ad Soyad, İmza)