



**CAMSI KARBON ELEKTRODUN 2-AMİNO NİKOTİNAMİD İLE
MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE 2-NİTROFENOLÜN
VOLTAMETRİK TAYİNİNİN YANIT YÜZEY METODU İLE
OPTİMİZASYONU**

Zerrin ANSEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2025

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Zerrin ANSEN

30/06/2025

CAMSİ KARBON ELEKTRODUN 2-AMİNO NİKOTİNAMİD İLE
MODİFİKASYONU, KARAKTERİZASYONU VE 2-NİTROFENOLÜN
VOLTAMETRİK TAYİNİNİN YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Zerrin ANSEN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2025

ÖZET

Bu çalışmada, camsı karbon (GC) elektrot yüzeyi 2-amino nikotinamid (2-AN) ile elektrokimyasal yöntemle modifiye edilerek yeni bir modifiye elektrot (2-AN/GC) hazırlanmıştır. GC elektrot yüzeyinin modifikasyon işlemi dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak, -1,2 V ile +2,0 V potansiyelleri arasında 1×10^{-2} M 2-AN'nin 0,1 M H_2SO_4 ortamında 5 çevrim sayısı ile $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 2-AN/GC modifiye elektrot yüzeyi, CV, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), enerji dağılım x-ışını spektrometresi (EDX) bağlantılı taramalı elektron mikroskopisi (SEM-EDX) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. 2-AN moleküllerinin GC yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı, 2-AN/GC elektrot yüzeyinde 2-NP'nin elektrokimyasal davranışı ve modifiye 2-AN/GC elektrodun 2-nitrofenolün (2-NP) tayini için gösterdiği analitik performans incelenmiştir. 5×10^{-6} M 2-NP'nin katodik pikine doğrusal tarama voltametri (LSV), diferansiyel puls voltametri (DPV) ve kare dalga voltametri (SWV) gibi voltametrik tekniklerin üzerindeki etkisi araştırılmış ve en yüksek hassasiyet SWV tekniği ile elde edilmiştir. 2-AN/GC yüzeyinde yüksek hassasiyetle 2-NP tayinini gerçekleştirebilmek amacıyla, SWV tekniğinin potansiyel adımı, frekans ve darbe genliği gibi ana parametreleri Box-Behnken tasarımı (BBD) yüzey yanıt metodolojisi kullanılarak optimize edilmiştir. Optimize koşullar altında, 2-NP tayini için çalışma aralığı 9,9 nM-603 µM olarak belirlenmiştir. Bu çalışma aralığı, 9,9 nM-52,5 µM ve 52,5-609 µM aralıkları olmak üzere farklı iki eğime sahip doğrusal bölgeden oluşmaktadır. Ayrıca 2-AN/GC modifiye elektrot yüzeyinde 2-NP tayini için gözlenebilirlik sınırı 2,92 nM, tayin sınırı ise 9,73 nM olarak belirlenmiştir. 2-AN/GC elektrodun 2-NP tayini için tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve seçicilik özellikleri incelenmiştir. Son olarak, hazırlanan 2-AN/GC elektrodunun 2-NP tayini için uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla gerçek numune olarak Manavgat Nehri ve musluk suyunda 2-NP tayini standart ekleme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan 2-NP ölçümleri için %geri kazanım, %BSS ve %Bias değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, matris etkilerine rağmen 2-AN/GC sensörünün 2-NP tayini için iyi bir doğruluk ve kesinlikle ölçüm yapılmasını sağladığını göstermektedir.

Bilim Kodu : 20102, 90305
Anahtar Kelimeler : Yüzey modifikasyonu, karakterizasyon, sensör, tayin, Box-Behnken tasarımı, yanıt yüzey metodu, 2-nitrofenol, kare dalga voltametri
Sayfa Adedi : 101
Danışman : Doç. Dr. Tuğba TABANLIGİL CALAM

MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF GLASSY CARBON ELECTRODE
WITH 2-AMINONICOTINAMIDE AND OPTIMIZATION OF THE VOLTAMMETRIC
DETERMINATION OF 2-NITROPHENOL USING RESPONSE SURFACE

METHODOLOGY

(M. Sc. Thesis)

Zerrin ANSEN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2025

ABSTRACT

In this study, a new modified electrode (2-AN/GC) was prepared by electrochemically modifying the glassy carbon (GC) electrode surface with 2-amino nicotinamide (2-AN). The modification process of the GC electrode surface was carried out by using the cyclic voltammetry (CV) technique between the potentials of -1.2 V and +2.0 V, with a scan rate of 0.1 Vs^{-1} and $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ 2-AN in 0.1 M H_2SO_4 medium with a number of 5 cycles. The prepared 2-AN/GC modified electrode surface was characterized by CV, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), energy dispersive x-ray spectrometry (EDX) coupled scanning electron microscopy (SEM-EDX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) methods. The electrochemical behavior of 2-AN molecules on the GC surface, the electrochemical behavior of 2-NP on the 2-AN/GC electrode surface, and the analytical performance of the modified 2-AN/GC electrode for the determination of 2-nitrophenol (2-NP) were investigated. The effects of voltammetric techniques such as linear sweep voltammetry (LSV), differential pulse voltammetry (DPV), and square wave voltammetry (SWV) on the cathodic peak of $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 2-NP were investigated, and the highest sensitivity was obtained with the SWV technique. In order to carry out the determination of 2-NP with high sensitivity on the 2-AN/GC surface, the main parameters of the SWV technique, such as potential step, frequency, and pulse amplitude, were optimized using the Box-Behnken design (BBD) surface response methodology (RSM). Under the optimized conditions, the working range for the determination of 2-NP was determined as 9.9 nM-603 μM . This working range consists of two linear regions with different slopes, 9.9 nM-52.5 μM and 52.5-609 μM . In addition, the limit of detection value for the determination of 2-NP on the 2-AN/GC modified electrode surface was determined as 2.92 nM and the limit of quantitation value as 9.73 nM. The repeatability, reproducibility, and selectivity properties of the 2-AN/GC electrode for the determination of 2-NP were investigated. Finally, in order to investigate the applicability of the prepared 2-AN/GC electrode for the determination of 2-NP, 2-NP was determined in Manavgat River and tap water as real samples using the standard addition method. For the 2-NP measurements, %recovery, %BSS, and %Bias values were calculated. The results show that despite the matrix effects, the 2-AN/GC sensor provides good accuracy and precision for the determination of 2-NP.

Science Code : 20102, 90305

KeyWords : Surface modification, characterization, sensor, determination, Box-Behnken design, response surface methodology, 2-nitrophenol, square wave voltammetry

Page Number : 101

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Tuğba TABANLIGİL CALAM

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşarak çalışmalarına değer katan, daima yol gösterici olan çok kıymetli hocam Doç. Dr.Tuğba TABANLIGİL CALAM'a, saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Onun bilgisi, azmi ve teşvikleri olmadan bu çalışma asla bu noktaya gelemezdi. Çalışmalarımda bana kattığı tüm değerli görüşleri için minnettarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesini paylaşan Doç.Dr. Gülşen TAŞKIN'a, içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde en büyük emeği gösteren; hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan annem Nurcan ANSEN'e, babam Emin ANSEN'e ve abim Semih Can ANSEN'e, her zaman yanımda oldukları, beni destekledikleri ve bana duydukları sonsuz sevgi için en içten teşekkürlerimi sunarım. İyi ki varsınız.

Bu süreçte manevi destekleriyle yanımda olan, moral ve motivasyonumu yüksek tutmamda katkı sağlayan tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Zerrin ANSEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. 2-Nitrofenol.....	5
2.2. Elektrokimyasal Yöntemler	6
2.2.1. Kondüktometri.....	7
2.2.2. Potansiyometri	8
2.2.3. Amperometri.....	9
2.3. Voltametri	9
2.3.1. Dönüşümlü voltametri	11
2.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi.....	15
2.3.3. Kare dalga voltametrisi.....	15
2.3.4. Doğrusal tarama voltametrisi.....	17
2.4. Voltametrizde Kullanılan Elektrotlar.....	18
2.4.1. Referans elektrot.....	18
2.4.2. Karşıt elektrot	19
2.4.3. Çalışma elektrodu	19
2.5. Elektrokimyasal Sensörler	20

	Sayfa
2.5.1. Sensörlerin analitik performans kriterleri.....	21
2.6. Elektrokimyasal Sensörlerin Modifikasyonu.....	23
2.6.1. Modifikasyon yöntemleri	24
2.7. Sensörlerin Karakterizasyonu	27
2.7.1. Elektrokimyasal yöntemler ile karakterizasyon.....	27
2.7.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler ile karakterizasyon.....	30
2.8. Yanıt Yüzey Metodu	33
2.8.1. Box-Behnken tasarımı	35
2.9. Kaynak Araştırması.....	36
3. MATERİYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Kullanılan Kimyasallar	41
3.2. Kullanılan Elektrotlar.....	41
3.3. Kullanılan Cihazlar	43
3.3.1. Potansiyostat.....	43
3.3.2. Ultrasonik banyo.....	43
3.3.3. Ultra saf su cihazı	43
3.3.4. pH Metre.....	43
3.3.5. Terazî	43
3.3.6. Mikropipet	43
3.4. Hazırlanan Çözeltiler	44
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. GC Elektrot Yüzeyinin 2-AN Molekölü ile Kaplanması.....	47
4.2. 2-AN/GC Elektrodunun Redoks Problemleriyle Elektrokimyasal Yöntemlerle Karakterizasyonu	50
4.2.1. 2-AN/GC elektrodunun dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterizasyonu.....	50

Sayfa

4.2.2. 2-AN/GC elektrodunun elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterizasyonu	52
4.2.3. 2-AN'ın GC yüzeyine elektropolimerizasyonu ve 2-AN/GC sensörünün FT-IR analizi	54
4.2.4. 2-AN/GC elektrodunun SEM-EDX tekniği ile karakterizasyonu	57
4.3. 0,1 M H ₂ SO ₄ Ortamında 2-AN'nin GC elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı.....	60
4.4. 2-AN/GC Elektrodunun Hazırlanmasında Uygun Olan Çevrim Sayısının Belirlenmesi.....	62
4.5. 2-AN/GC Elektrot Yüzeyinde 2-NP'nin Elektrokimyasal Davranışı	63
4.5.1. 2-NP'nin indirgenme pikine destek elektrolitin etkisi.....	63
4.5.2. 2-NP'nin İndirgenme pikine tarama hızının etkisi	67
4.5.3. 2-NP tayini için voltammetrik analiz tekniklerinin etkisi	71
4.6. Box-Behnken Yöntemi Kullanılarak SWV Tekniğinin Parametrelerinin Optimizasyonu.....	72
4.7. 2-AN/GC Sensörünün 2-NP Tayinindeki Analitik Performansının İncelenmesi	77
4.7.1. 2-NP tayini için 2-AN/GC sensörünün çalışma aralığı, gözlenebilme ve tayin sınırının belirlenmesi.....	77
4.7.2. 2-NP tayini için 2-AN/GC sensörünün tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve kararlılık çalışması	81
4.7.3. Girişim etkisinin incelenmesi	82
4.8. 2-AN/GC Yüzeyi ile Gerçek Numune Olarak Alınan Manavgat Nehri ve Musluk Suyunda 2-NP tayini	83
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	101

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. 2-NP'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri	5
Çizelge 2.2. Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez sistem özelliklerinin karşılaştırılması..	14
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	41
Çizelge 4.1. Yalın GC ve 2-AN/GC elektrotlarına yapılan fitleme sonucu elde edilen devre elemanları ve değerleri.	54
Çizelge 4.2. Katı 2-AN ve 2-AN/GC yüzeyine ait FT-IR spektrum verileri ve bunların tayini.....	56
Çizelge 4.3. 3, 5, 10 ve 15 çevrim sayılarıyla hazırlanmış 2-AN/GC elektrotlarının yüzeyinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin indirgenme pik akım değerleri.....	63
Çizelge 4.4. Farklı DE çözeltilerinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin indirgenme pik akım ve potansiyel değerleri	65
Çizelge 4.5. BR tamponunun 1,01, 1,52, 2,00, 2,52, 3,01, 4,02, 5,00, 6,00 ve 7,00 pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin indirgenme pikinin akım ve potansiyel değerleri	66
Çizelge 4.6. 1×10^{-5} M 2-NP'nin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 ve 0,7 $V.s^{-1}$ tarama hızlarıyla elde edilen indirgenme pik akımı ve potansiyeli değerleri	69
Çizelge 4.7. 5×10^{-6} M 2-NP'nin çeşitli voltametrik teknikler kullanılarak elde edilen indirgenme pik akım değerleri	72
Çizelge 4.8. SWV'nin seçilen parametreleri için analiz seviyeleri	73
Çizelge 4.9. 2-NP'nin katodik pik akımlarının sonuçlarıyla değişkenlerin deneysel tasarımı	73
Çizelge 4.10. Box-Behnken deneysel tasarımının uygulanması sonucunda 2-NP'nin katodik akımı için elde edilen ANOVA sonuçları	74
Çizelge 4.11. 2-NP tayini için farklı elektrotlarla yapılmış elektrokimyasal çalışmaların karşılaştırılması.....	80
Çizelge 4.12. Çeşitli türlerin 2-AN/GC yüzeyinde, 2 μ M 2-NP'nin katodik pik akımı üzerindeki girişim etkisi	83
Çizelge 4.13. 2-AN/GC modifiye elektrodu kullanılarak Manavgat Nehri ve musluk suyu örneklerinde 2-NP tayini için elde edilen sonuçlar.....	87

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.14. Gerçek numunelerde yapılan 2-NP tayini için ölçülen tüm akım değerlerinin belirsizlik değerleri	87



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 2-NP'nin molekül formülü	5
Şekil 2.2. Elektrokimyasal yöntemlerin şematik olarak gösterimi	7
Şekil 2.3. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan sistemin şematik gösterimi. 1: Referans elektrot, 2: karşıt elektrot, 3: Çalışma elektrodu ve 4: Elektrolit çözeltiyi temsil etmektedir	9
Şekil 2.4. Bazı voltametrik yöntemler için uyarı sinyalleri	10
Şekil 2.5. Bir potansiyostatın üç elektrotlu hücre sistemine bağlandığı geleneksel dönüşümlü voltametri	11
Şekil 2.6. Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez sistem voltamogramları	13
Şekil 2.7. (a) Akım-potansiyel ve (b) akım farklanması-potansiyel eğrileri	15
Şekil 2.8. (A) ve (B) SWV'de uygulanan puls tipi uyarı sinyali, (C) Tersinir bir tepkime için tipik bir kare dalga voltamogramı, Tepki, ileri (anodik, i_1), geri (katodik, i_2) ve net (Δi_{net}) bileşenden oluşur	16
Şekil 2.9. Doğrusal tarama voltametrisi tekniğinde zamana karşı uygulanan potansiyel grafiği ve elde edilen voltamogram	17
Şekil 2.10. Voltametriye kullanılan çalışma elektrotları	19
Şekil 2.11. Kimyasal bir sensörün çalışma mekanizması	21
Şekil 2.12. GC elektrodunun diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile modifikasyonu	24
Şekil 2.13. a) Dönüşümlü voltametriye potansiyel-zaman uyarı sinyali b) Tersinir bir indirgenme/yükseltgenme işlemi için tipik dönüşümlü voltamogram ...	28
Şekil 2.14. Elektrot işlemlerini tanımlamak için sıklıkla kullanılan eşdeğer devreler, Nyquist ve Bode grafiklerinin tipik şekilleri	29
Şekil 2.15. SEM düzen ve işlevinin şematik gösterimi	31
Şekil 2.16. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisinin çalışma prensibi	33
Şekil 2.17. a) BBD için küp ve üç iç içe geçmiş 2^2 faktöriyel tasarım, b) Birbirine bağlı üç 2^2 faktöriyel tasarım ve bir merkezi nokta gösterimi	35
Şekil 3.1. Camsı karbon elektrot	42
Şekil 3.2. Ag/AgCl/KCl(doygun) referans elektrot	42

Şekil	Sayfa
Şekil 3.3. Karşıt elektrot olarak kullanılan platin tel	42
Şekil 4.1. -1,2 V ile +2,0 V potansiyelleri arasında 1×10^{-2} M 2-AN'ın 0,1 M H_2SO_4 ortamında GC elektrot yüzeyini kaplanması için 5 çevrim sayısı ile alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları.	48
Şekil 4.2. -2,0 V ile +2,0 V potansiyelleri arasında 1×10^{-2} M 2-AN'ın 0,1 M KCl ortamında GC elektrot yüzeyini kaplanması için 5 çevrim sayısı ile alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları.	49
Şekil 4.3. -2,0 V ile +2,0 V potansiyelleri arasında 1×10^{-2} M 2-AN'ın 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında GC elektrot yüzeyini kaplanması için 5 çevrim sayısı ile alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları.	49
Şekil 4.4. 1×10^{-3} M $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin yalın GC ve 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 M KCl ve susuz ortam olarak 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında 5 çevrim sayısı ile hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeylerinde alınan dönüşümlü voltamogramları	51
Şekil 4.5. 1×10^{-3} M ferrosen redoks probunun yalın GC ve 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 M KCl ve susuz ortam olarak 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında 5 çevrim sayısı ile hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeylerinde alınan dönüşümlü voltamogramları	52
Şekil 4.6. a) 1×10^{-3} M $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin yalın GC b) 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 M KCl ve susuz ortam olarak 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında 5 çevrim sayısı ile hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeylerinde EIS tekniği ile alınan Nyquist grafikleri	54
Şekil 4.7. (a) Yalın GC yüzeyi (yeşil), (b) GC yüzeyindeki poly(2-AN) filmi (mavi) ve (c) katı monomer 2-AN (kırmızı) FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 4.8. GC yüzeyinde 2-AN'nin GC yüzeyine olası bağlanma şekli ve olası elektropolimerizasyonu.....	57
Şekil 4.9. Kaplama yapılan elektrodun görüntüsü	58
Şekil 4.10. A. Yalın GC elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü, B. Yalın GC elektrot yüzeyinin EDX analiz sonucu.....	59
Şekil 4.11. A. 2-AN/GC elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü, B. 2-AN/GC elektrot yüzeyinin EDX analiz sonucu.....	60
Şekil 4.12. Yalın GC yüzeyinde 0,1 M H_2SO_4 içinde 1×10^{-3} M 2-AN'nin CV tekniği ile 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 $V.s^{-1}$ tarama hızlarında alınmış voltamogramları	61
Şekil 4.13. Yalın GC yüzeyinde 0,1 M H_2SO_4 içinde 1×10^{-3} M 2-AN'nin CV tekniği ile 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 $V.s^{-1}$ tarama hızlarında çizilmiş (A) I-v grafiği, (B) $I-v^{1/2}$ grafiği ve (C) $\log I-\log v$ grafiği	62

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. 3, 5, 10 ve 15 çevrim sayılarıyla hazırlanmış 2-AN/GC elektrotlarının yüzeyinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin CV tekniği ile alınmış voltamogramları.	63
Şekil 4.15. 1×10^{-5} M 2-NP'nin farklı DE çözeltilerinde alınmış voltamogramları. (A) pH 2,01 HClO ₄ çözeltisi, (B) pH 2,00 BR tampon çözeltisi, (C) pH 3,51 Asetat tampon çözeltisi, (D) pH 7,00 BR tampon çözeltisi ve (E) pH 7,01 fosfat tampon çözeltisi.	64
Şekil 4.16. BR tamponunun 1,01, 1,52, 2,00, 2,52, 3,01, 4,02, 5,00, 6,00 ve 7,00 pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerinde 1×10^{-5} M μ M 2-NP'nin alınmış dönüşümlü voltamogramları	66
Şekil 4.17. BR tamponunun 1,01, 1,52, 2,00, 2,52, 3,01, 4,02, 5,00, 6,00 ve 7,00 pH değerlerine karşı 1×10^{-5} M 2-NP'nin indirgenme pikinin akım ve potansiyel değerleri grafiği	67
Şekil 4.18. 1×10^{-5} M 2-NP'nin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 ve 0,7 V.s ⁻¹ tarama hızlarıyla alınmış voltamogramları	68
Şekil 4.19. 1×10^{-5} M 2-NP'nin 0,05 ve 0,7 V.s ⁻¹ tarama hızları arasında elde edilen I-v grafiği	69
Şekil 4.20. 1×10^{-5} M 2-NP'nin 0,05 ve 0,7 V.s ⁻¹ tarama hızları arasında elde edilen I-v ^{1/2} grafiği	70
Şekil 4.21. 1×10^{-5} M 2-NP'nin 0,05 ve 0,7 V.s ⁻¹ tarama hızları arasında elde edilen logI-logv grafiği	70
Şekil 4.22. 1×10^{-5} M 2-NP'nin 0,05 ve 0,7 V.s ⁻¹ tarama hızları arasında elde edilen E(V)-logv grafiği	71
Şekil 4.23. Hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeyinde 2-NP'nin olası indirgenme mekanizması.....	71
Şekil 4.24. 5×10^{-6} M 2-NP'nin çeşitli voltametrik teknikler kullanılarak katodik yönde taranmasıyla elde edilen voltamogramlar	72
Şekil 4.25. 2-NP'nin indirgenme pik akımlarının tahmin edilen ve deneysel değerleri grafiği	75
Şekil 4.26. Frekans ve potansiyel adımı (A), darbe genliği ve potansiyel adımı (B), ve darbe genliği ve frekans (C) etkileşimlerinin 2-NP'nin indirgenme pik akım değerleri üzerindeki etkilerinin 2 boyutlu konturları.	76
Şekil 4.27. Frekans ve potansiyel adımı (A), darbe genliği ve potansiyel adımı (B), ve darbe genliği ve frekans (C) etkileşimlerinin 2-NP'nin indirgenme pik akım değerleri üzerindeki etkilerinin 3 boyutlu yüzey grafikleri.	77

Şekil	Sayfa
Şekil 4.28. 2-AN/GC elektrot yüzeyinde pH 1,01 BR tampunu ortamında 2-NP'nin farklı derişimleri için alınan kare dalga voltamogramları (2-NP derişimleri: 0, 0,0099, 0,408, 1,57, 2,06, 2,82, 12,5, 17,5, 27,5, 37,5, 42,2, 52,5, 161, 331, 426, 603, 935, 1183 μM).....	78
Şekil 4.29. (A) 2-AN/GC elektrot yüzeyinde pH 1,01 BR tamponu içerisinde 2-NP'nin farklı derişimleri okunan katodik pik akımları ile elde edilen kalibrasyon grafiğı. (B) 2-NP'nin kalibrasyon grafiğinin ilk doğrusal aralığı (9,9 nM-52,5 μM). (C) 2-NP'nin kalibrasyon grafiğinin ikinci doğrusal aralığı (52,5 μM -603 μM).	79
Şekil 4.30. pH 1,01 BR tampon çözeltisi ortamında 3×10^{-4} M 2-NP'nin (A) aynı 2-AN/GC elektrotla on kez alınan kare dalga voltamogramları, (B) aynı şekilde hazırlanan 7 tane farklı 2-AN/GC elektrotla 2×10^{-5} M 2-NP'nin alınan kare dalga voltamogramları.....	81
Şekil 4.31. 2-NP'nin hazırlama gününde, hazırlamadan 3 ve 7 gün sonra elde edilen katodik pik akımları.	82
Şekil 4.32. (A) 2-AN/GC elektrodu ile optimum deney şartlarında musluk suyunda (5 μM) 2-NP tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları.....	84
Şekil 4.33. (A) 2-AN/GC elektrodu ile optimum deney şartlarında musluk suyunda (100 μM) 2-NP tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları....	85
Şekil 4.34. (A) 2-AN/GC elektrodu ile optimum deney şartlarında Manavgat Nehir suyunda (5 μM) 2-NP tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları.	85
Şekil 4.35. (A) 2-AN/GC elektrodu ile optimum deney şartlarında Manavgat Nehir suyunda (100 μM) 2-NP tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları.	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tez çalışmasında kullanılmış kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
%BSS	Yüzde bağıl standart sapma
A	Elektrodun yüzey alanı
C	Derişim
D	Difüzyon katsayısı
E	Potansiyel
E^0	Standart indirgenme potansiyeli
$E^{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
i_p	Pik akımı
i_{pa}	Anodik pik akımı
i_{pk}	Katodik pik akımı
n	Transfer edilen elektron sayısı
R	Molar gaz sabiti
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
V	Tarama hızı
ΔI	Net akım
μA	Mikro amper

Kısaltmalar	Açıklamalar
2-AN	2-aminonikotinamid
2-NP	2-nitrofenol
4-NP	4-nitrofenol
ABS	Asetat tampon çözeltisi
ACN	Asetonitril

Kısaltmalar**Açıklamalar**

BBD	Box-Behnken tasarımı
BR	Britton-Robbinson tamponu
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
GC	Camsı karbon elektrot
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
LSV	Doğrusal tarama voltametrisi
PBS	Fosfat tamponu çözeltisi
RSM	Yüzey yanıt metodu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SWV	Kare dalga voltametrisi
TBATFB	Tetrabütilamonyum tetrafloroborat

1. GİRİŞ

Suyun kalitesi doğrudan insanların ve hayvanların yaşam kalitesini etkileyen bir faktördür. Su kaynaklarındaki kirlenmenin başlıca nedenleri arasında, endüstriyel atıkların kimyasal deşarjı, tarımsal faaliyetler ve diğer çevresel değişiklikler yer almaktadır. Tatlı su, yenilenebilir bir kaynak olmasına rağmen, suyun kalitesinin korunması büyük önem taşır ve sağlıklı bir yaşam için gereklidir. Su kirliliğine yol açan kirleticiler arasında farmasötik atıklar, böcek ilaçları, herbisitler, tekstil boyaları, reçineler ve fenolik bileşikler gibi tehlikeli atıklar bulunmaktadır. Günümüzde su kirliliği, yeraltı su kaynaklarının tükenmesi ve atık su yönetimindeki eksiklikler nedeniyle en çok tartışılan konulardan biridir. Öte yandan, arıtılmadan doğrudan alıcı ortama bırakılan atık sular, giderek daha da azalan tatlı su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır. Bu sebeple, endüstriyel atık su deşarjı, etkin atık su yönetimi ve uygun kanalizasyon arıtma tesislerinin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Atık su arıtma teknolojileri, çeşitli verimli yöntemlerle geliştirilmiş olsa da, daha ekonomik ve hızlı yöntemler, güvenli suya erişim sağlamak için önemli bir araçtır (Agarwal ve diğerleri, 2012; Akpan ve Hameed, 2009)

Fenoller en yaygın kirleticilerden olan kimyasal bileşiklerdir. Fenoller endüstriyel atık sularda yaygın olarak bulunurlar ve tüketilen suyun kalitesi açısından dikkat edilmesi gereken atık bileşiklerdir (Calam, Çalışkan ve Çakıcı, 2022). İnsanlar fenole, ağız, solunum ve deri yoluyla maruz kalabilirler. Fenole olan en önemli maruziyet kaynağı, özellikle endüstride kullanımı nedeniyle mesleki ortamlar olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, toplumun tükettiği bazı ürünler, sigara dumanı ve içme suyu da bu maddeye maruz kalma yolları arasında yer almaktadır.

Nitrofenoller (NP), ilaçlar, farmasötikler, boyalar, mantar öldürücüler ve pestisitler gibi çeşitli kimyasal maddelerin üretiminde yaygın olarak ara bileşik olarak kullanılır. Ayrıca nitrofenoller biyolojik olarak parçalanması güç ve insan kaynaklı (antropojenik) kirleticilerdir. Yüksek stabilite ve düşük biyolojik parçalanabilirlik özellikleri göz önüne alındığında, NP'ler çevreye çeşitli yollarla girebilir ve çevrede yüksek derişimlere ulaşabilirler (Bian ve diğerleri, 2024). Tatlı sularda 2-nitrofenol (2-NP) ve 4-nitrofenolün (4-NP) bulunması son derece toksik olup, baş ağrıları, böbrek ve karaciğer hasarı ile merkezi sinir sistemi üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir. Bu kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması, yüksek kararlılıkları ve düşük biyolojik parçalanabilirlikleri nedeniyle

oldukça zordur. Bununla beraber yüksek derişimdeki fenol varlığı deniz, göl ve nehirlerde bulunan su canlılarının hayatlarını da tehdit etmektedir. Dolayısıyla atık sularda, yeraltı sularında, içme sularında fenol miktarlarının belirlenmesi insan ve çevre sağlığı açısından önemlidir (Alam ve diğerleri, 2017; 3; Ashokan ve Bhunia, 2024; Calam, 2020).

Avrupa Toplulukları Komisyonu'na göre, bu nitrofenoller için içme suyundaki izin verilen maksimum derişim, tek tek ölçüldüğünde 0,1 μM , toplu olarak ise 0,5 μM olarak belirlenmiştir (Umar ve diğerleri, 2016; 5). Bu nedenle, fenol türevlerinin izlerini bile tespit edebilen elektrokimyasal sensörlere olan talep büyük ölçüde artmıştır.

Literatürde, fenollerin tespiti için genellikle sıvı kromatografi-kütle spektrometrisi ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi gibi kromatografi ve kütle spektrometrisi temelli yöntemler tercih edilmiştir (Chen ve Kafi, 2009). Bu yöntemlerin her birinin kendine ait dezavantajları vardır. Kromatografi, kapiller elektroforez ve spektrofotometri genellikle karmaşık, zaman alıcı örnek hazırlık süreçleri ve pahalı ekipmanlar gerektirir, bu da onları rutin analizler için uygun hale getirmez (Chen, Liang, Liu ve Zhang, 2013). Bu sebeple, 2-NP tayini için daha basit, hızlı ve yüksek duyarlılığa sahip bir yöntem geliştirilmesi önemlidir. Bu avantajlara sahip olduğu için voltametri, 2-NP algılanmasında pratik bir seçenek olarak kullanılabilir.

Son yıllarda bilim insanları, sınırlı sayıda bulunan elektrot malzemelerine yeni özellikler kazandırmak için yüzey modifikasyonu çalışmalarını hızlandırmışlardır. Elektroanalitik kimyada yaygın olarak kullanılan platin, altın ve camsı karbon gibi katı elektrotların yüzeyleri, farklı fonksiyonel gruplara sahip elektroaktif organik, inorganik veya biyolojik maddelerle kaplanarak, istenilen özelliklere sahip seçici ve duyarlı yüzeyler elde edilmektedir. Bu sayede elektrotların yüzey özellikleri geliştirilerek, daha verimli performans elde edilebilmektedir.

Modifikasyonlarda en yaygın kullanılan yüzeylerden biri camsı karbon elektrotlardır. Bu elektrotların başlıca avantajları, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve üzerine kaplanacak moleküllerin, metal yüzeylere kıyasla daha kararlı bağlarla birleşmesidir. Ayrıca, düşük maliyetli olmaları ve geniş potansiyel aralığında çalışma imkânı sunmaları, bunları tercih edilen yüzeyler arasına sokmaktadır (Jenkins ve Kawamura, 1976).

Yalın elektrotta 2-NP'nin zayıf oksidasyonu nedeniyle, yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip yeni algılama malzemesine dayalı kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotun geliştirilmesi gereklidir (Ai ve diğerleri, 2010). Bu tez çalışmasında ucuz, basit ve duyarlılığı yüksek, bir elektrokimyasal sensör geliştirilerek 2-NP tayini hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, 2-aminonikotinamid (2-AN) ile modifiye edilmiş camı karbon (GC) elektroda dayalı bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir.





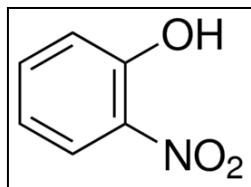
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. 2-Nitrofenol

Çevresel örneklerde NP bileşiklerinin tayini, çevre, insan, hayvan ve bitkiler üzerinde toksik etkileri olduğu için büyük ilgi görmüştür. Bu nedenle, nitrofenol izomerlerinin tayini önemli bir çevresel analizdir (Nejati, Rezvani, Peyghami ve Zeynali, 2014).

Nitro-organik bileşikler yani nitrofenoller, insan kaynaklı, toksik, inhibe edici ve biyolojik olarak parçalanması zor bileşiklerdir. Farmasötikler, endüstriyel kimyasallar, pestisitler, organik boyalar, insektisitler, patlayıcılar ve anilin gibi çeşitli yararlı ürünlerin üretiminde geniş endüstriyel uygulamalara sahiptir (Alam, Asiri ve Rahman, 2018).

Fenolün bir nitroaromatik kimyasal türevidir olan 2-NP, fenol nitrasyonu ile elde edilir ve nötralizasyon tepkimeleri ile yüksek verimlerle sentezlenir. 2-NP'nin yapısı, nitro grubunun (NO_2) yüksek bir elektronegatifliğe sahip olması ve aromatik halkalardan elektron çekmesi nedeniyle önemlidir. 2-NP, elektron-absorbe edici grupların yer değiştirilmesi nedeniyle mükemmel elektron alıcıdır. 2-NP'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de, molekül formülü ise Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. 2-NP'nin molekül formülü

Çizelge 2.1. 2-NP'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Bileşik İsmi	2-NP
Formülü	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$
Renk	Sarı
Molekül Kütlesi (g/mol)	139,11
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	44
Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	214
Parlama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	100,5
Koku	Fenolümsü
Yoğunluk (g/cm^3)	1,495
Buhar Basıncı (hPa)	0,069
Görünüm	İğne
Suda Çözünürlüğü (g/L)	2,1

2.2. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak kimyasal tepkimeler ile elektrik enerjisi arasındaki ilişkiyi incelemek mümkündür. Genellikle aşağıdaki alanlarda kullanılır:

Analitik kimya: Çeşitli analitlerin miktarını/ derişimini belirlemek için potansiyometri ve voltametri gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılabilir. Analizi yapılan numune çevresel, gıda, ilaç, biyolojik, kozmetik gibi çok çeşitte olabilir.

Sensör Teknolojisi: Elektrokimyasal sensörlerin ve biyosensörlerin hazırlanması ve bu sensörlerin elektroanalitik uygulamalarında elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Elektroliz: Genellikle bir elektrolitik çözeltiden elektrik akımı geçirilerek kimyasal bir bileşğin bileşenlerine ayrılması işlemidir.

Enerji üretimi ve depolama: Batarya ve pil çalışmaları ve yakıt hücreleri gibi enerji sistemleri ile ilgili çalışmalarda elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Yüzey kaplama ve korozyon: Metal yüzeylerin kaplanarak (örneğin galvanizleme) yüzeye farklı özellikler kazandırılması amacıyla ve korozyonun önlenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

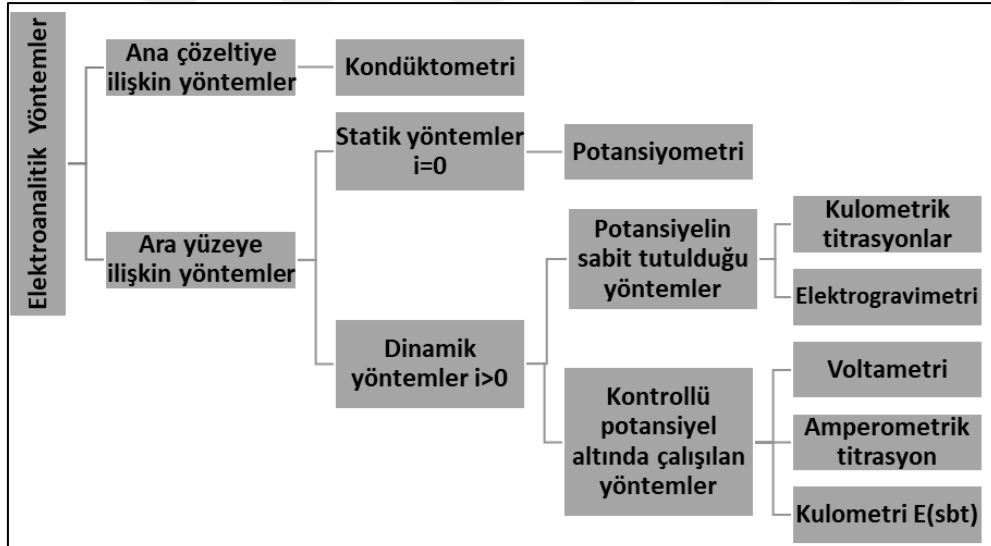
Atık Arıtımı: Elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrooksidasyon ve elektrodializ gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılarak endüstriyel atık su, evsel atık su, ağır metaller, organik kirleticiler ve renkli boyar maddeler gibi zararlı maddelerin giderilmesi mümkündür.

Bu tez çalışması kapsamında, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak bir sensör hazırlanmış ve hazırlanan sensör analitik amaçlı kullanılmıştır.

Elektroanalitik teknikler (potansiyometri, voltametri, kulometri ve kondüktometri), diğer analitik yöntemlerle karşılaştırıldığında ekipmanlarının daha ekonomik olması, basit ve hızlı analiz süreçleri, genelde ön işleme ihtiyaç duyulmaması gibi önemli avantajlar sunar. Bu yöntemler; yüksek hassasiyet, doğruluk, tekrarlanabilirlik ve seçicilik ile analit tayinine olanak tanır. Ayrıca, diğer yöntemlerle sadece toplam analit miktarı belirlenebilirken,

elektroanalitik tekniklerle analitin farklı yükseltgenme basamaklarındaki türleri ayrı ayrı tespit edilebilir. Bu duruma "türlendirme" adı verilir. Türlendirme özelliği sayesinde, selenyum ve demir gibi çeşitli yükseltgenme durumlarına sahip elementlerin analizi daha etkili şekilde yapılabilir, bu da özellikle bu elementlerin ilaç formülasyonlarında kullanımı açısından büyük bir avantaj sağlar (Balasubramanian ve diğerleri, 2018; Maleh, 2020; Koçak, 2021).

Elektroanalitik yöntemler genel olarak potansiyometri, voltametri, kulometri ve kondüktometri olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılır (O'Mullane, 2013). Bu çalışmada bir elektrokimyasal yöntem olarak kullanılan voltametriden ayrıntılı olarak bahsedilmiştir. Şekil 2.2'de voltametrik yöntemlerin genel şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 2.2. Elektrokimyasal yöntemlerin şematik olarak gösterimi

2.2.1. Kondüktometri

Kondüktometri, çözeltilerin elektriksel iletkenliğinin ölçülmesi yoluyla iyonik formdaki analitlerin nicel tayinini mümkün kılan bir elektrokimyasal analiz tekniğidir. Bir maddenin sulu ortamda çözünmesi sırasında, kimyasal yapısına bağlı olarak tam veya kısmi iyonlaşma gerçekleşebilir. İyonlaşma göstermeyen türler ise çözeltide moleküler ya da kompleks yapılar halinde bulunur. Sulu çözeltide iyonlarına ayrışabilen maddeler "elektrolit" olarak adlandırılır. Çözeltilerin elektriksel iletkenliği, sistemde bulunan serbest iyonların türüne, derişimine ve hareketliliğine bağlı olarak değişkenlik gösterir (Gündüz, 1993; Zeren, 1991). Bir elektrolit çözeltisinde elektrik akımının iletilmesi, çözeltide

bulunan iyonların zıt yüke sahip elektrotlara yönelerek hareket etmesiyle gerçekleşir; bu bağlamda katyonlar katoda, anyonlar ise anoda doğru göç eder.

Elektrolit çözeltilerin elektrik akımını iletme kapasitesi; iyonların derişimi, boyutu, hareketliliği, kullanılan çözücünün özellikleri, ortam sıcaklığı ve elektrotlar arasına uygulanan potansiyel farkına bağlı olarak değişiklik gösterir. Elektrik akımı, potansiyel farkı oluşturan iki metal elektrot aracılığıyla dış devrede iletilir. Bu akımın bir elektrolit çözelti üzerinden geçebilmesi için, çözeltinin içine iki elektrot daldırılması gereklidir. Bu süreçte elektrotlarda kimyasal tepkimeler meydana gelir ve bu durum çözeltinin bileşiminde değişikliklere yol açar. Ancak, iletkenlik ölçümleri sırasında bu tür kimyasal değişimlerin önüne geçmek amacıyla genellikle yüksek frekanslı alternatif akım kullanılır. Bu sayede, akımın bir periyodunda oluşan etkiler, takip eden periyotta ters yönde oluşarak dengelenir (Zeren, 1991).

2.2.2. Potansiyometri

Potansiyometrik analiz yöntemleri, çözeltiden önemli bir miktarda akım geçirmeden, elektrotlar üzerinde oluşan elektrik potansiyelinin ölçülmesine dayanır. Bu ölçümler, genellikle basit ve düşük maliyetli olan potansiyometre cihazlarıyla gerçekleştirilir. Ölçülen potansiyel değer kullanılarak çözeltideki hedef analitin derişimi hesaplanabilmektedir.

Elektrot sistemi çözeltiye daldırıldığında bir elektrolitik hücre meydana gelir ve sisteme akım uygulandığında elektrot yüzeylerinde indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri gerçekleşir. Bu süreçte elektrotlarda oluşan potansiyel, indirgenen ve yükseltgenen türlerin derişimlerine doğrudan bağlıdır.

Potansiyometri yöntemi ile iki şekilde analiz yapılabilir:

Direkt Potansiyometrik Yöntemi, analizi yapılacak maddenin standart çözeltisine ait potansiyel değerinin ölçülmesi esasına dayanır.

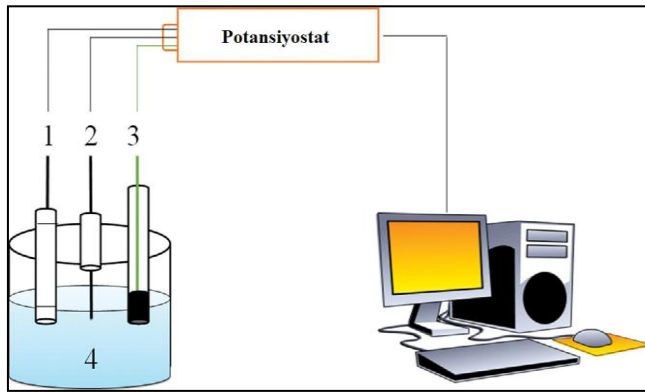
Potansiyometrik Titrasyon Yöntemi ise, eşdeğerlik noktası, potansiyel ölçümleriyle tespit edilir. Titrantın eklenen hacmine karşılık potansiyel veya çözeltinin pH değerindeki değişim izlenerek belirlenir (Udum ve diğerleri, 2024; 50).

2.2.3. Amperometri

Amperometrik sistemler, elektrot yüzeyinde gerçekleşen bir kimyasal tepkime sırasında elektroaktif türlerin yükseltgenmesi veya indirgenmesinden kaynaklanan akımı sürekli olarak ölçen elektrokimyasal cihazlardır. "Amperometri" terimi, potansiyelin sabit tutulduğu bir sistemde, çalışma ve referans elektrotları arasında akımın zamanla (elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme tepkimeleri nedeniyle) nasıl değiştiğini izlemeyi ifade eder (Rezaei ve Irannejad 2019). Amperometrinin voltametriden farkı, bir tarama potansiyelinin kullanılmamasıdır. Bu yöntemde, potansiyel doğrudan hedef değere ayarlanır ve ardından bu potansiyelde oluşan akım ölçülür. Çözeltideki elektroaktif türlerin derişimi ile ölçülen akım doğru orantılıdır. Amperometrik sensörler veya biyosensörler, analitin karakteristik yükseltgenme veya indirgenme potansiyeli sayesinde yüksek seçiciliğe sahip olur, bu da onları tayin işlemleri için oldukça etkili kılar (Ronkainen ve diğerleri, 2010).

2.3. Voltametri

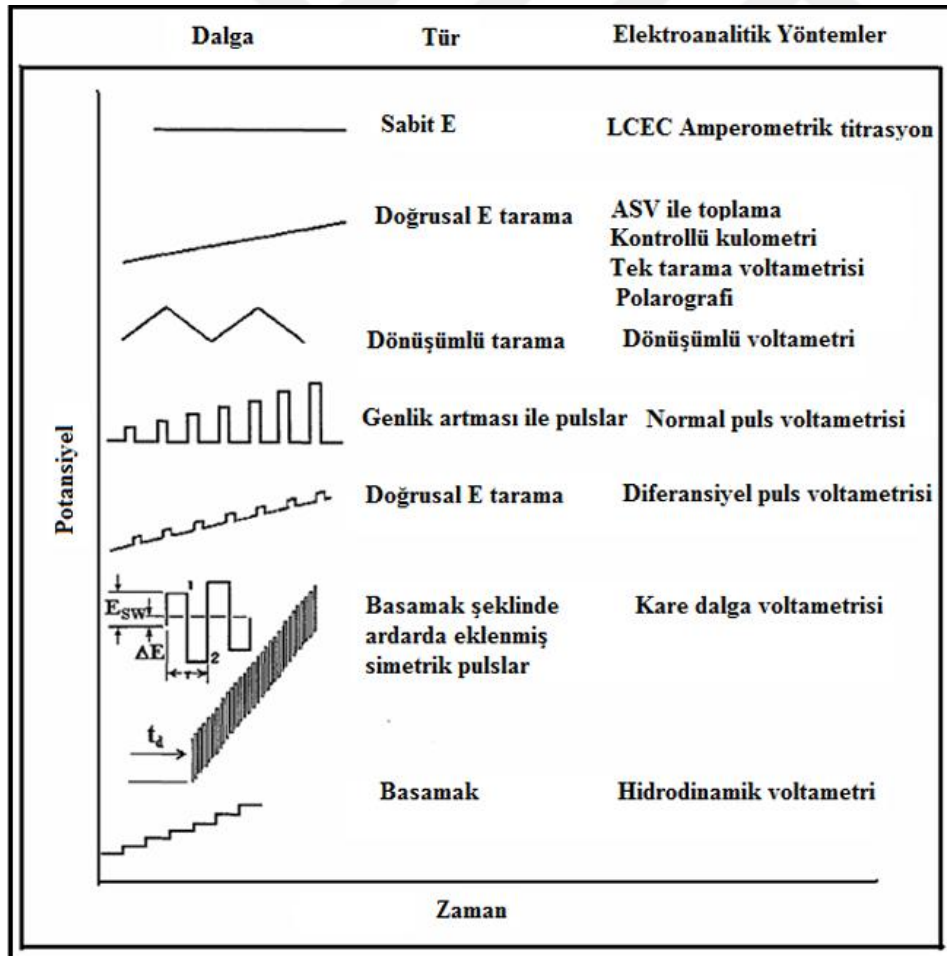
Voltametrik yöntemler, analitik tayinlerde yaygın olarak kullanılan elektroanalitik metotlar arasındadır. Duyarlılığı yüksek ölçümler yapılabilmesi, az miktarda örnek ile analiz yapılabilmesi, kısa analiz süresine sahip olması, çok çeşitte ve sayıda elektrot yüzeyi ile çalışma imkanı sağlaması, iyi bir tekrarlanabilirlik ve kararlılık özellikleri nedeniyle analizlerde voltametrik yöntemlerin kullanılması avantajlıdır (Calam ve diğerleri, 2022; Pınar ve Şentürk, 2020).



Şekil 2.3. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan sistemin şematik gösterimi. 1: Referans elektrot, 2: karşıt elektrot, 3: Çalışma elektrodu ve 4: Elektrolit çözeltiyi temsil etmektedir (Nurdin ve diğerleri, 2022).

Voltametrik tekniklerde kullanılan elektrokimyasal hücre Şekil 2.3’de görülen üçlü elektrot sisteminden oluşur. Bu üçlü elektrot sistemi karşıt elektrot, çalışma elektrodu ve referans elektrot içermektedir. Referans elektrot ile polarize olabilen bir çalışma elektrodunun arasına bir potansiyel fark uygulanır. Bu işlem, potansiyelin kontrolünü sağlayan bir potansiyostat tarafından gerçekleştirilir. Potansiyel zamanla değişirken, karşıt elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki akım ölçülür (Çakıcı, 2023; Stamford, 1985). Bu işlem voltametrik tekniklerin temelini oluşturur.

Voltametrik ölçümlerde potansiyelin değişimi ile elde edilen akım-potansiyel ilişkisi ise voltamogram olarak adlandırılır. Hücrede elektrokimyasal süreci başlatan potansiyel, uyarıcı bir sinyal olarak kabul edilebilir ve bu sinyalin zaman içindeki değişimi, onun dalga şeklini oluşturur. Bazı voltametrik yöntemlerin potansiyel uyarı sinyalleri Şekil 2.4’de yer almaktadır.



Şekil 2.4. Bazı voltametrik yöntemler için uyarı sinyalleri (Danyıldız, 2019)

Elektrot yüzeyinde oluşan herhangi bir tepkimenin kinetik incelenmesi, Nernst denklemi ile ifade edilir. Voltametrinin temeli olan Nernst eşitliği, indirgenme/yükseltgenme kinetiğinin incelenmesi için kullanılabilir. Bu eşitlik 2.1’de verilmektedir.

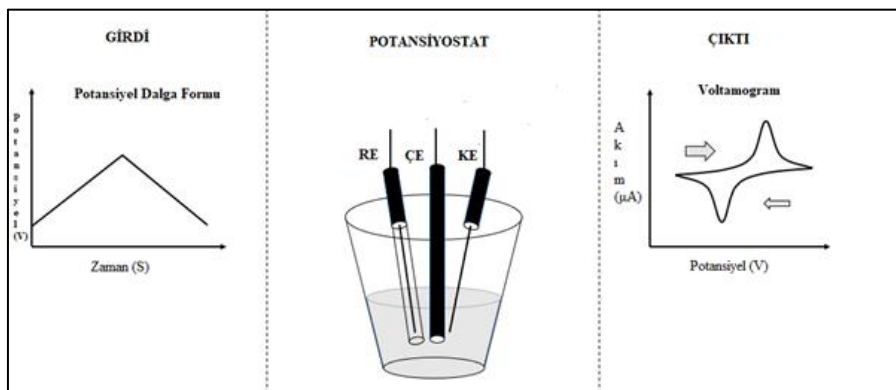
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R}{C_O} \quad (2.1)$$

Eşitlik içinde, ‘O’ yükseltgenen ve ‘R’ indirgenen türleri temsil etmektedir. Burada, E^0 redoks çiftine ait standart indirgenme potansiyelini, F Faraday sabitini (96487 Coulomb), n tepkimede transfer olan elektron sayısını, T mutlak sıcaklığı (Kelvin) ve R molar gaz sabitini ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ifade etmektedir.

2.3.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği, çözeltilerde bulunan moleküllerin indirgenme ve yükseltgenme özelliklerini belirlemek için elektroanalitik kimya alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel olarak, bir çalışma elektrotunun potansiyeli, başlangıç değerinden son değere geri dönerek, genellikle Ag/AgCl referans elektrotuna karşı doğrusal bir şekilde taranır ve kaydedilir (M. Chevion, S. Chevion ve Roberts, 2000).

Biyolojik bir malzemenin, bir bileşiğin veya bir elektrot yüzeyinin elektrokimyasal analizlerinde sıklıkla tercih edilen bir voltametrik tekniktir. Aynı zamanda çok çeşitli araştırma alanlarında ters tarama yöntemiyle indirgenme/yükseltgenme durumunu analiz etmek için kullanılan çok yönlü bir tekniktir (Gupta, 2011; İpek, 2015; Wang ve diğerleri, 2021). Genel gösterimi ise Şekil 2.5 ‘de görülmektedir.



Şekil 2.5. Bir potansiyostatın üç elektrotlu hücre sistemine bağlandığı geleneksel dönüşümlü voltametri (Wang, 2021)

Dönüşümlü voltamogramlar sayesinde, bir bileşiğin elektrokimyasal davranışı, indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli, elektrokimyasal tepkimenin tersinir veya tersinmez olup olmadığı, tepkime ürünlerinin kararlılığı, tepkimenin adsorpsiyon ve/veya difüzyon kontrollü olma durumu, incelenen indirgenme-yükseltgenme süreçlerinde transfer olan elektronun sayısı gibi pek çok faktör incelenebilir. Ayrıca, incelenen indirgenme-yükseltgenme tepkimesi üzerinde destek elektrolit ortamının ve pH değerlerinin etkileri de CV tekniği kullanılarak değerlendirilebilir.

Tersinir sistemler

Bir dönüşümlü voltamogramda, katodik ve anodik pikin pik potansiyelleri (E_{pk} , E_{pa}) ve pik akımları (i_{pk} , i_{pa}) önemli parametrelerdir. Eğer elektron transferi, difüzyon gibi diğer süreçlerle kıyaslandığında daha hızlı gerçekleşiyor ise gerçekleşen redoks tepkimesi tersinir kabul edilir. Bu durumda Eşitlik 2.2'den yararlanılarak pik ayrımı (ΔE_p) hesaplanabilir.

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2,303 RT / nF \quad (2.2)$$

Tersinir tepkimelerde, katodik ve anodik pikin arasındaki potansiyel farkı (pik ayrımı, ΔE_p) belirli bir değere sabitlenir. Bu değer genellikle 59 mV'dir (25°C'de) ve Eşitlik 2.3'de ki gibi ifade edilir:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} \approx 59/n \quad (2.3)$$

Burada n , aktarılan elektron sayısını ifade eder. Eğer bu ΔE_p değeri 59 mV civarında ise, tepkime tersinir kabul edilir.

Eğer bir sistem tersinir ise, voltamogramdaki pik akımı, difüzyonla kontrol edilen akımla doğru orantılıdır. Randles-Sevcik denklemi (Eşitlik 2.4), tersinir tepkimelerde pik akımının hesaplanmasında kullanılır:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.4)$$

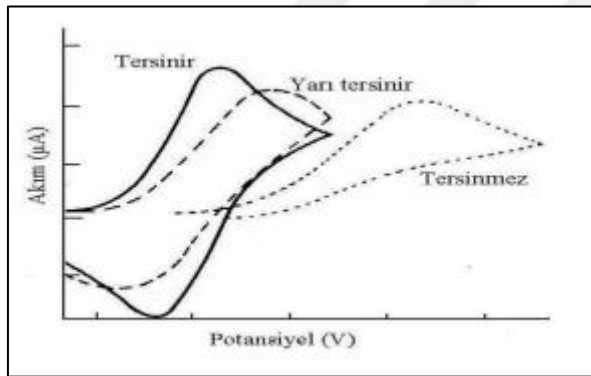
Burada, i_p pik akımını, A elektrot alanını, D difüzyon katsayısını, C derişim ve v tarama hızını temsil eder (Mabbott, 1983).

Tersinirlik kriterleri;

1. $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 0.059/n$ V olmalıdır.
2. $|I_{pa}/I_{pk}| = 1$
3. Akım tarama hızının karekökü ile orantılıdır ($I_p \propto v^{1/2}$)
4. Pik potansiyel değeri, tarama hızından bağımsızdır.
5. E_p 'den daha pozitif veya negatif potansiyellerde $I^2 \propto t$ 'dir.

Yarı tersinir sistemler

Yarı tersinir sistem, elektrokimyasal tepkimelerde elektron alışverişinin sınırlı bir hızda gerçekleştiği sistemdir. Tersinir sistemin voltamogramlarına göre daha yayvan olup, anodik ve katodik pik potansiyel farkı daha büyüktür. Bu 3 sistemin grafik gösterimi Şekil 2.6 'da yer almaktadır.



Şekil 2.6. Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez sistem voltamogramları

Yarı tersinirlik kriterleri;

1. $\Delta E_p > 59/n$ mV (Tarama hızıyla beraber artar.)
2. $I_{pa}/I_{pk} = 1$ dir. (Eğer $\alpha = 0,5$ ise)
3. I_p , $v^{1/2}$ ile artar.
4. E_{pk} , v ile ters orantılıdır. Tarama hızı arttıkça negatif yönde ilerler (Nicholson ve Shain, 1964).

Tersinmez sistemler

Elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığı için tersinmez sistemlerde Nernst eşitliği geçerli değildir. Tamamen tersinmez bir sistemde anodik pik gözlenmemektedir . Ancak anodik pikin gözlenmediği her durumda da tersinmez bir tepkimelerde olduğu söylenemez (Wang, 2000).

Pik akımı tersinmez sistemde de tahmin edilebilir, ama farklı bir sabit kullanılır (Eşitlik 2.5).

$$i_p = (2.99 \times 10^5) \cdot n(\alpha n)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.5)$$

Bu denklem, tersinir sistemdeki Randles-Sevcik denklemine benzer, ama burada elektron transferi yavaş olduğu için sabit farklıdır.

Tersinmez sistemde pik potansiyeli Eşitlik 2.6 ile hesaplanabilir.

$$E_p = E^\circ + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{RT k^\circ}{\alpha n F} \right) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln v \quad (2.6)$$

Tersinmezlik kriterleri;

1. Anodik pik gözlenmez (Ters tarama piki gözlenmez)
2. $I_p^k \propto v^{1/2}$
3. E_p^k kayması $25^\circ C$, da tarama hızındaki 10 birimlik artışta $30/\alpha n \alpha$ mV kadar olur.
4. $|E_p - E_p/2| = 48/(\alpha n \alpha)$ mV ‘dur (Wang, 2006).

Bu sistemlere ait genel tablo Çizelge 2.2’de verilmiştir.

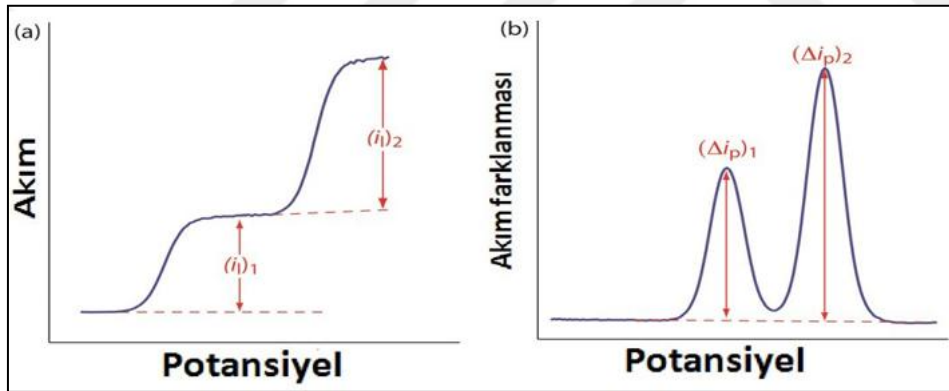
Çizelge 2.2. Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez sistem özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Tersinir	Yarı Tersinir	Tersinmez
Elektron transfer hızı	Çok hızlı	Orta	Yavaş
Pik potansiyel farkı (ΔE_p)	≈ 59 mV	>59 mV	Belirsiz
Anodik / katodik pik akımı oranı (I_{pa}/I_{pc})	≈ 1	$\neq 1$	<1
Pik şekli	Simetrik	Daha geniş pikler	Asimetrik
Geri taramada pik	Var	Zayıflamış	Yok veya çok zayıf
Kimyasal tepkime	Yok	Olabilir	Var
Yüzeydeki türlerin difüzyonu	Hızlı denge	Kısmi denge	Denge oluşmaz

2.3.2. Diferansiyel puls voltametrisi

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV), kronamperometri ve doğrusal tarama voltametrisinin özelliklerini birleştirir. Bu yöntemde, doğrusal bir potansiyel adımına küçük potansiyel darbeleri eklenir. Eklenen her bir darbeden hemen önce ve sonra akım ölçülür ve bunların farkı alınır. Darbeler, saniyede yaklaşık üç kez uygulanır. Bu teknik, kronamperometrinin akım baskılama avantajını, tarama voltametrisinin yüksek çözünürlüğüyle birleştirerek kullanır (Stamford, 1985) .

DPV tekniğinde analitin indirgenme-yükseltgenme sürecinden farklı olan etkileri en aza indirilerek sinyal/gürültü oranının yükselmesi nedeniyle ölçümlerde yüksek hassasiyet elde edilir. Bu teknik, elektrokimyasal analizlerde, özellikle düşük derişimlerdeki analit ve/veya analitlerin tespiti için sıklıkla tercih edilir. DPV'nin bu üstün özellikleri sinyalin elde edilme şekliyle ilgilidir (Molina ve diğerleri, 2011). Elde edilen potansiyel eğrileri Şekil 2.7'de yer almaktadır.



Şekil 2.7. (a) Akım-potansiyel ve (b) akım farklanması-potansiyel eğrileri (Öztürk, 2016)

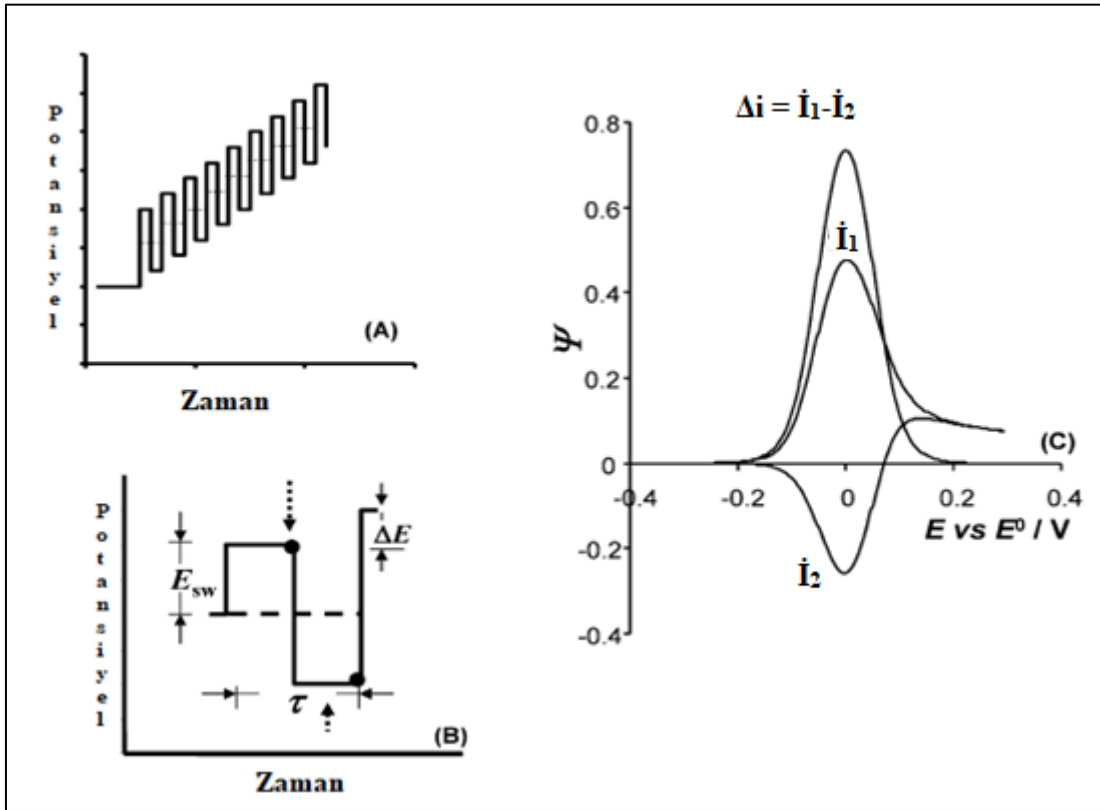
Sonuç olarak, DPV tekniği eser miktardaki analitlerin yüksek hassasiyet ve doğrulukla tayin edilmesi, elektrot süreçlerinin incelenmesi ve tepkime mekanizmalarının tanımlanması için elektrokimyasal analizde yaygın olarak kullanılmaktadır (Molina, 2011).

2.3.3. Kare dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisi (SWV), birbirine yakın dalgaların bulunduğu indirgenme/yükseltgenme tepkimelerini araştırmak için kullanılan son derece hızlı ve duyarlı bir puls voltametrisi tekniğidir. Ayrıca bu yöntem doğrusal tarama voltametrisinin

de türevidir. Bu teknikte voltamogramlar, 10 ms'den daha kısa sürede elde edilebilir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, simetrik kare dalgalarından oluşur ve bu dalgalar, büyük genlikli diferansiyel bir teknik olma özelliği taşır (Demir, 2016).

Bu teknikte, çalışma elektroduna zamanla artan potansiyel rampası uygulanırken, simetrik kare dalga şekli kullanılır. Her iki kare dalgasının döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür: ilk ölçüm, ileri yöndeki pulsun sonunda yapılır, ikinci ölçüm ise geri yöndeki pulsun sonunda alınır. Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe aktarıldığında kare dalga voltamogramı elde edilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. (A) ve (B) SWV'de uygulanan puls tipi uyarma sinyali, (C) Tersinir bir tepkime için tipik bir kare dalga voltamogramı, Tepki, ileri (anodik, i_1), geri (katodik, i_2) ve net (Δi_{net}) bileşenden oluşur (Mirceski, Skrzypek ve Stojanov, 2018).

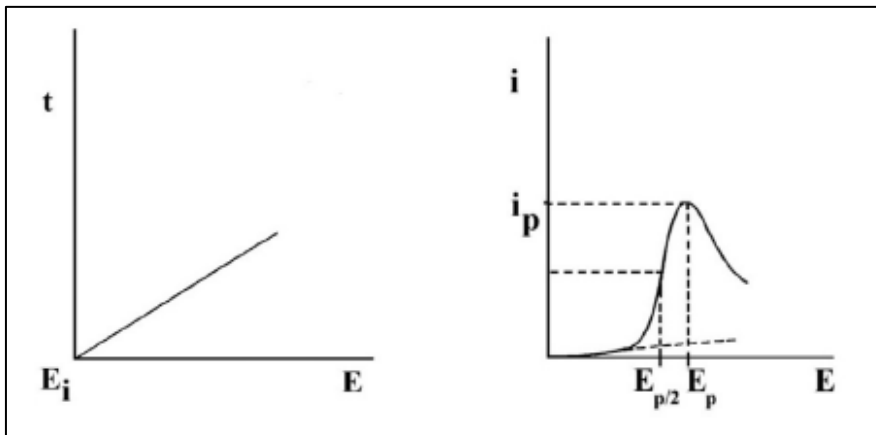
Uyarım sinyali, yani voltametrik ölçüm sırasında potansiyel modülasyonu, elektrot tepkimesinin, merdiven potansiyelinin her adımında tekrarlanabilir şekilde hem yükseltgenme hem de indirgenme yönlerde ilerlemesini sağlar. Elektrot üzerinde gerçekleşen tepkime çok yavaş ilerliyorsa, kare dalga voltametrisi bu duruma karşı oldukça

hassas olup, diğer basit voltametri tekniklerine kıyasla daha zayıf bir sinyal üretir. Bu durum, yöntemin en önemli sınırlamalarından biridir (Mirceski ve diğerleri, 2018).

2.3.4. Doğrusal tarama voltametrisi

Doğrusal tarama voltametrisinde (LSV), sabit bir çözeltide bulunan çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki potansiyel, zamanla doğrusal bir şekilde değiştirilir ve bu süreçte çalışma elektrodunda oluşan akım ölçülür. Doğrusal voltametri taraması ileri ve geri yönde devam ettirildiğinde elde edilen akım grafiği, dönüşümlü voltametri eğrisini oluşturur (Şekil 2.9). Bu nedenle dönüşümlü voltametri, doğrusal tarama voltametrisinin bir devamı veya tamamlayıcısı olarak değerlendirilebilir.

Bu elektroanalitik yöntem, basit ve düşük maliyetli cihazlarla uygulanabilmesiyle öne çıkar. Sadece bir indirgenme/yükseltgenme sürecine ait temel elektrokimyasal parametreleri değil, aynı zamanda yük transferiyle bağlantılı kimyasal tepkimeler hakkında da bilgi sunar. Bunun nedeni, elektrotun yüzeyine yakın küçük bir çözelti hacminde reaktif türler oluşturmak amacıyla kullanılabilmesi ve bu sırada oluşan ürünlerin katıldığı kimyasal tepkimelerin izlenmesine de olanak sağlamasıdır. Ayrıca, elektrot uyarımından sonraki birkaç milisaniye içinde gerçekleşen tepkimeler gözlemlenebildiği için, bu yöntem oldukça hızlı reaksiyonları ve kısa ömürlü ara ürünleri incelemede etkili bir araç olarak kullanılabilir (Bontempelli, Dossi ve Toniolo, 2016).



Şekil 2.9. Doğrusal tarama voltametrisi tekniğinde zamana karşı uygulanan potansiyel grafiği ve elde edilen voltamogram (Bontempelli, 2016)

2.4. Voltametrizde Kullanılan Elektrotlar

Voltametrizde elektrotlar, çözeltinin kimyasal özelliklerini, reaksiyonlarını ve bileşenlerin yükseltgenme veya indirgenme süreçlerini incelemek için kullanılır. Elektrotlar, voltametrik ölçümler yapabilmek için çok önemlidir ve her birinin belirli bir rolü vardır.

2.4.1. Referans elektrot

Voltametrik hücrenin önemli bileşenlerinden biri olan referans elektrotlar, akım şiddeti arttığında ideal konumlarından sapabilirler, ancak düşük akım şiddetlerinde polarlanmazlar. İyi bir referans elektrot, sıcaklık değişimlerinden etkilenmeden kararlılığını korumalı, çok düşük akım seviyeleri sonrasında hızlı bir şekilde eski haline dönme yeteneğine sahip olmalı, tersinir olmalı ve Nernst eşitiğine uymalıdır. Voltametri de en çok kullanılan referans elektrotlar Ag/AgCl ve kalomel elektrotlardır.

Kalomel elektrot

Kalomel, suda çözünürlüğü düşük olan doymuş cıva (I) klorürdür (Hg_2Cl_2). Cıva ile temas eden doymuş Hg_2Cl_2 (kalomel) ve belirli bir derişimde potasyum klorür (KCl) çözeltisi karıştırılarak bir macun oluşturulur. Bu karışım, ucunda gözenekli bir disk bulunan bir tüp içerisine doldurulur ve elektriksel bağlantıyı sağlamak için içine bir platin (Pt) tel yerleştirilir. Hazırlanan bu tüp, yine doymuş KCl içeren ve ucunda gözenekli diski bulunan başka bir tüpün içine konur. Elektrodun potansiyeli, kullanılan KCl çözeltisinin derişimine bağlı olarak değişir. Bu tür referans elektrotlar için standart potansiyel değeri yaklaşık +0,244 V civarındadır (Udum, 2024).

Ag/AgCl/KCl(doygun) elektrot

Ag/AgCl/KCl(doygun) elektrodu, kalomel elektrot ile benzer yapıdadır. AgCl(doymuş) ile doymuş KCl çözeltisine Ag telin daldırılması ile elde edilir. Bu elektrotun yarı potansiyel değeri +0,222 V'dur (Udum, 2024).

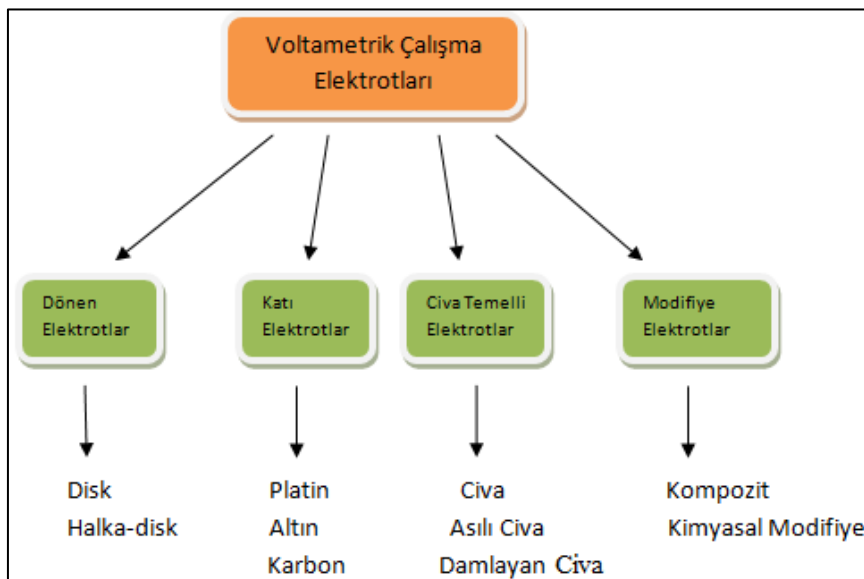
2.4.2. Karşıt elektrot

Çözeltinin toplam akımını taşır ve genellikle çalışma elektroduyla referans elektrodu arasındaki potansiyel farkını oluşturur. Bu elektrot, sistemdeki akımın dengelenmesini sağlar. Genellikle platin veya karbon gibi malzemelerden yapılır ve çözeltinin tamamındaki toplam akımın taşınmasını sağlar. Karşıt elektrot, çalışma elektrodunun üzerinde oluşan elektriksel potansiyel farklarını dengelemeye yardımcı olur.

2.4.3. Çalışma elektrodu

Bir elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu, referans elektrodun potansiyeline göre değişen ve analitin tepkimelerinin meydana geldiği elektrottur. Bu potansiyelin kontrolü, potansiyostat cihazı aracılığıyla sağlanır. Elektrokimyasal hücredeki çözeltide yer alan analit, elektron alışverişi reaksiyonlarını çalışma elektrodu yüzeyinde gerçekleştirir. Analitin derişimindeki değişiklikler, bu potansiyele bağlı olarak farklılaşan bir akıma yol açar (Chen, 2007).

Çinko, kurşun, platin, gümüş, altın, kadmiyum ve civa metalleri çalışma elektrodu olarak kullanılabilir (Udum, 2024). Kullanılan çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması Şekil 2.10'da yer almaktadır.



Şekil 2.10. Voltametri de kullanılan çalışma elektrotları

Camsı karbon elektrot

Voltametrizde kullanılan karbon temelli elektrotlar, özellikle kimyasal inertliği, düşük artık akım vermesi, duyarlılığın yüksek olması ve en önemlisi geniş bir gerilim aralığında çalışmaya imkân sağlaması nedeniyle elektrokimyasal analizlerde sıklıkla tercih edilirler.

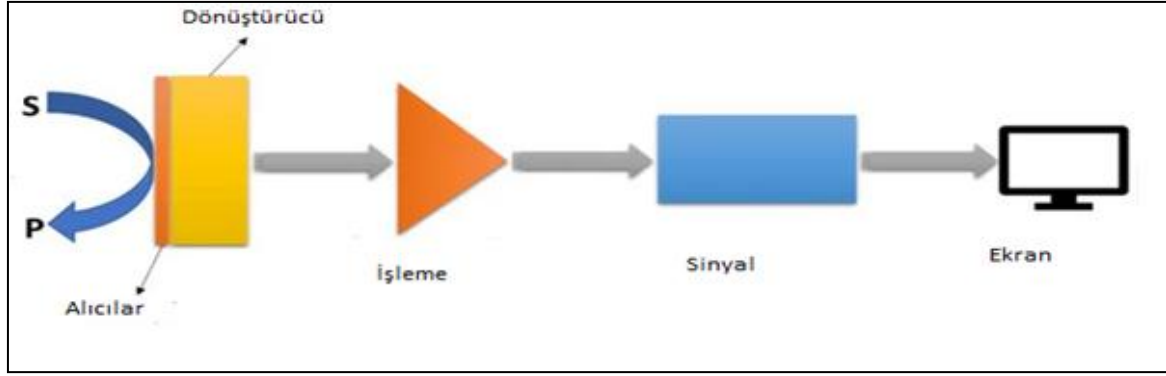
Bu çalışmada camsı karbon elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Camsı karbon elektrot ilk kez Zittel ve Miller tarafından elektroanalitik kimyada kullanılmıştır (Linden ve Dieker, 1980). Camsı karbon, uygulama alanı olarak mekaniksel ve elektriksel özellikleri nedeniyle tercih edilen bir elektrottur. Düşük yükseltgenme hızı ve yüksek kimyasal safsızlığının yanı sıra tekrar edilebilirliği yüksektir (Pınar ve Şentürk, 2020).

Camsı karbonun yüzeyinde, diğer karbon elektrotlarına göre daha küçük gözeneklerin bulunması, bu elektrodu daha avantajlı hale getirir.

2.5. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler, ilk olarak 1950'lerde endüstriyel oksijen izleme amacıyla kullanılmaya başlanmıştır (Barhoum ve diğerleri, 2023). Kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici, tersinir bir şekilde cevap veren ve derişime bağımlı elektriksel sinyaller oluşturan küçültülmüş cihazlardır. Kimyasal sensörler, alıcı ve iletken malzeme olarak kimyasal veya biyokimyasal bir filmle kaplanmış bir elektrokimyasal dönüştürücü olmak üzere iki temel kısımdan meydana gelir (Şekil 2.11). Alıcı kısım kimyasal bilgiyi alarak dönüştürücü kısma aktarır ve dönüştürücü kısım da gelen kimyasal bilgiyi ölçülebilen analitik bir sinyale çevirir (Ragavan, Rastogi ve Thakur, 2013; Taşci, 2016). Elektrokimyasal sensörler kullanılarak yapılan voltametrik ölçümlerde sinyal akımdır.

Bir kimyasal sensörün görevi, çevresinde bulunan analitin kimyasal içeriği ile ilgili doğru ve gerçek zamanlı bilgi sağlamaktır. İdeal bir senaryoda, böyle bir cihaz numuneye müdahale etmeden sürekli ve geri dönüşümlü olarak yanıt verebilir (Baranwal ve diğerleri, 2022).



Şekil 2.11. Kimyasal bir sensörün çalışma mekanizması (Baranwal ve diğerleri, 2022)

Elektrokimyasal sensörlerin kullanım alanları;

- Biyomedikal Alan: Kan glukozu ölçümü, kan gazı analizi, pH ölçümü gibi.
- Çevresel İzleme: Su kalitesi, hava kirliliği, çevresel numunelerde ağır metallerin, pestisitlerin ve zehirli etkiye sahip çeşitli bileşiklerin tayini.
- Endüstriyel Uygulamalar: Üretim süreçlerinde kalite kontrol, gıda ve içecek endüstrisinde bileşen analizi.
- Gıda ve Tarım: Gıda güvenliği ve sulama suyu kalitesi izleme.
- Güvenlik ve İzleme: Kimyasal sızıntılar, toksik gazların algılanması.

2.5.1. Sensörlerin analitik performans kriterleri

Elektrokimyasal sensörlerin performansı değerlendirilirken bazı önemli parametrelere dikkat edilir. Bu parametreler, sensörün doğruluğunu, kesinliğini, duyarlılığını hassasiyetini, seçiciliğini, güvenilirliğini ve genel verimliliğini belirler. Elektrokimyasal sensörlerde bakılan bazı performans kriterleri aşağıda verilmektedir.

Duyarlılık

Duyarlılık, sensörün analit derişimindeki küçük bir değişikliğe verdiği tepki olarak tanımlanır (Zhang, Wright ve Yang, 2000). Genellikle voltametrik ve amperometrik ölçümlerle hesaplanır.

Hassasiyet

Hassasiyet, aynı derişimdeki analit için tekrar tekrar ölçülen pik akım değerlerinin birbiriyle ne kadar tutarlı olduğunu gösterir. Tekrarlanan ölçümlerle hassasiyetin iyi olup olmadığı, ölçümlerin standart sapma veya bağıl standart sapma değerleri hesaplanarak yorumlanmaktadır. Yüksek hassasiyet, tekrarlı ölçümlerin birbirine yakın olmasıdır.

Seçicilik

Seçicilik, sensörün hedef analite tepki verirken, ortamda bulunabilme ihtimali olan başka türlerin varlığından etkilenmemesidir. Yalnızca tek bir maddeye yanıt veren bir sensör bulmak zordur. Girişim yapması ihtimali olan bileşiklerin, analitin ölçümüne ne kadar etkisi olduğu test edilerek seçicilik belirlenir (Bhalla, Jolly, Formisano ve Estrela, 2016).

Doğruluk

Doğruluk, sensör kullanılarak belirlenen analitin derişim değerinin, gerçek yada gerçek kabul edilen değere olan yakınlığının ölçüsüdür.

Çalışma aralığı

Sensör kullanılarak okunan pik akım değerlerinin değişen analitin derişimi ile doğrusal cevap verdiği derişim aralığıdır. Bu amaçla, farklı derişimlere sahip analit çözeltileri için elde edilen akım değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulur (Eggins, 2002).

Tekrarlanabilirlik

Sensörün aynı koşullar altında, aynı analit ve derişimlerde yapılan ölçümlerde tutarlı sonuçlar verme kapasitesidir. Sensörden alınan sonuçların birbirine yakın ve tutarlı olması beklenir. Bu parametre, sensörün kesinliğinin bir ölçüsüdür.

Stabilite

Stabilite, sensörün uzun süre boyunca kalibrasyon gerektirmeden tutarlı sonuçlar vermesinin ölçüsüdür. Belli zaman aralıklarında yapılan ölçümlerle yanıtın değişip değişmediği kontrol edilir (Bhalla, 2016).

Tayin sınırı (LOQ)

Analitin nicel analizinin yapılabilirdiği en küçük derişim değeridir. Standart sapma ve doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanır (Eşitlik 2.7).

$$LOQ = \frac{10S}{k} \quad (2.7)$$

Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Ölçülebilir bir akım değerinin elde edilebileceği en düşük analit derişimini ifade eder. Tespit limiti, sensörün cihazın hata payına ve çevresel faktörlere karşı ne kadar hassas olduğunu belirler. Tespit sınırı, analitin istatistiksel olarak anlamlı biçimde var olduğunu gösterebilecek en düşük derişim değeridir. Ancak bu düzeydeki analitin derişimi belirlenemez. Analitin sadece varlığı tespit edilir. Aşağıda yer alan Eşitlik 2.8 ile hesaplanır.

$$LOD = \frac{3S}{k} \quad (2.8)$$

2.6. Elektrokimyasal Sensörlerin Modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu, geliştirilen sensörün hassasiyet ve seçicilik gibi analitik performanslarını iyileştirmek için önemli bir adımdır. Modifikasyon türü, hedef moleküle bağlı olarak değişir. Çođu durumda, bu modifikasyonlar, kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar, hidrojen bağları, elektriksel güçler, Van der Waals kuvvetleri (dağılma kuvvetleri) veya hidrofobik etkilerle stabilize edilen bir katı yüzey üzerinde ilgili moleküllerin tespitini kapsar (Bolat, 2016).

Metal ve karbon yüzeylerinin modifikasyonu, elektrokimya ve malzeme biliminde önemli bir hedef haline gelmiştir (Üstündağ ve diğerleri, 2009). Modifiye edilmemiş katı elektrotlar, yeterli derecede kararlı bir yüzeye sahip değildir ve zamanla yüzeylerinde çeşitli değişiklikler oluşabilir. Yüzeyde gerçekleşebilecek oksitlenme veya kirlenme gibi durumlar, tepkimelerin kinetiğini ve elde edilen deney sonuçlarını olumsuz etkileyebilir. Tüm bu etmenler göz önünde bulundurulduğunda, katı elektrotların modifiye edilmesi önemli avantajlar sunar.

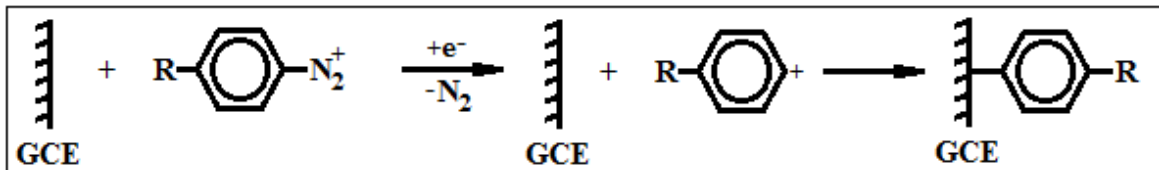
Modifikasyon için polimerler, schiff bazları, metal oksitler, biyolojik moleküller, killeri, organik ve inorganik moleküller kullanılabilir. Elektrot yüzeyinin modifikasyonu çeşitli yöntemlerle yapılabilir.

2.6.1. Modifikasyon yöntemleri

Elektrokimyasal indirgenme

Birçok elektrokimyasal modifikasyon süreci, diazonyum tuzlarının indirgenmesiyle başlar. Diazonyum tuzları, genellikle organik bileşikler olup, çözeltide indirgenerek aril radikalleri oluştururlar. Bu aril radikalleri, elektrot yüzeyine kovalent bağlarla tutunarak yüzey modifikasyonunu sağlar. Bu sayede elektrot yüzeyinde, radikalın özelliklerine bağlı olarak çeşitli kimyasal değişiklikler ve yapısal iyileştirmeler yapılabilir.

Elektrokimyasal indirgenme ile modifikasyon, elektrot yüzeylerinin özelliklerini değiştirmek ve iyileştirmek için güçlü bir yöntemdir. Bu yöntemin, enerji depolama cihazlarından biyosensörlere kadar geniş bir uygulama alanı vardır. Elektrot yüzeylerinin modifikasyonu, kimyasal kararlılık, elektriksel iletkenlik ve korozyon direnci gibi önemli özellikleri artırabilir. Camsı karbon elektrodun diazonyum tuzu ile indirgenmesi Şekil 2.12’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.12. GC elektrodunun diazonyum tuzu indirgenmesi yöntemi ile modifikasyonu (Calam, 2016)

Elektrokimyasal yükseltgenme

Bu yöntem ile amin ve alkol grubu içeren bileşikler ile inorganik kompleksler, sulu ortamlarda, dönüşümlü voltametri tekniğiyle, GC ve Pt, Au gibi metalik çalışma elektrotların yüzeyine bağlanabilir (Ghilane ve diğerleri, 2010).

Elektrot yüzeylerinin özelliklerini geliştirmek amacıyla, elektrokimyasal yükseltgenme yöntemi kullanılarak yapılan modifikasyon, oldukça etkili bir yöntemdir. Yükseltgenme, elektrot yüzeylerinin dayanıklılığını artırabilir, elektrokatalitik aktivitelerini iyileştirebilir ve sensörlerde daha yüksek hassasiyet sağlayabilir.

Langmuir-Blodgett ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMS) yöntemi

Langmuir-Blodgett (LB) ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAMs) yöntemleri, elektrokimyasal sensörlerin ve diğer yüzeylerin modifikasyonu için sıklıkla kullanılan etkili tekniklerdir. Her iki yöntem de yüzeylerde ince tabakalar oluşturmak için kullanılır, ancak uygulama biçimleri ve kullanılan materyaller farklıdır.

LB yöntemi, moleküllerin düzenli bir şekilde yüzeye yerleştirilmesi ve sıkıştırılmasıyla yüksek düzenlilik sağlar, SAMs ise moleküllerin yüzeye kendiliğinden tutunmasını ve yüzeyin kimyasal özelliklerinin değiştirilmesini sağlar.

Kimyasal modifikasyon

Kimyasal Modifikasyon, elektrot yüzeyine amaca uygun olarak kullanılan kimyasal maddelerin veya fonksiyonel grupların bağlanmasıyla, yüzeyin özelliklerinin değiştirilmesi işlemidir. Kimyasal modifikasyon ile,

- Elektrot yüzeyinde gerçekleşen yük transfer hızı artırılabilir,
- Biyosensör amacıyla kullanımlarda, seçilen malzeme sayesinde biyoyumlu hale getirilebilir,
- Elektrodun dayanıklılığı ve analitik performansında iyileşme sağlanabilir.
- Elektrot yüzeyinin seçiciliğini artırılabilir.

Kimyasal modifikasyon türleri

1. Kovalent Bağlama: Elektrodun yüzeyine, $-NH_2$, $-SH$, $-OH$ ve $-COOH$ gibi fonksiyonel gruplar bağlanabilir.
2. Polimer Kaplama: Elektrot yüzeyi iletken ya da yarı iletken polimerlerle kaplanabilir. Bu yöntem genellikle bir monomerin yüzeyde elektrokimyasal işlemler ile polimerleştirilmesi ile yapılır. Buna elektropolimerleşme denir. Yüzeyde gerçekleştirilen elektropolimerleşme sayesinde yük transferi hızlandırılabilir.
3. Biyolojik Modifikasyon: Yüzeye DNA, enzimler ve antikor gibi biyomleküller bağlanarak gerçekleştirilir. Bu yolla hazırlanan modifiye yüzeyler biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır.
4. Nanomalzeme Modifikasyonu: Son yıllarda, yüzeye karbon nanotüpler, grafen, metal nanoparçacıklar tutturularak yüzey modifikasyonu işlemi çokça tercih edilmektedir. Bu yöntem elektrodun etkin yüzey alanını dolayısıyla iletkenliğini ve sensör olarak kullanımında hassasiyetini önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu kaplama işlemi yüzeye damlatma tekniği ile gerçekleştirilir.

Karbon nanotüp modifikasyonu

Karbon nanotüpler (CNT'ler), benzersiz elektriksel, mekanik ve kimyasal özellikleri nedeniyle sensör teknolojisinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. CNT'ler, elektriksel iletkenlik, kimyasal reaktivite, yüzey alanı ve biyolojik etkileşim açısından büyük avantajlar sunar. Bu özellikleri sayesinde, CNT'ler sensörlerin duyarlılığını, doğruluğunu ve performansını artırmak için ideal modifikasyon malzemeleridir.

Metal nanoparçacık modifikasyonu

Altın, platin, titanyum, alüminyum gibi metaller ve bunların oksitleri veya diğer bileşenleri, daha önce belirtilen karbon nanotüp (KNT) hazırlama yöntemleriyle elde edilebilir. Elde edilen nanoparçacıklar, elektrot yüzeyine farklı tekniklerle bağlanabilir.

2.7. Sensörlerin Karakterizasyonu

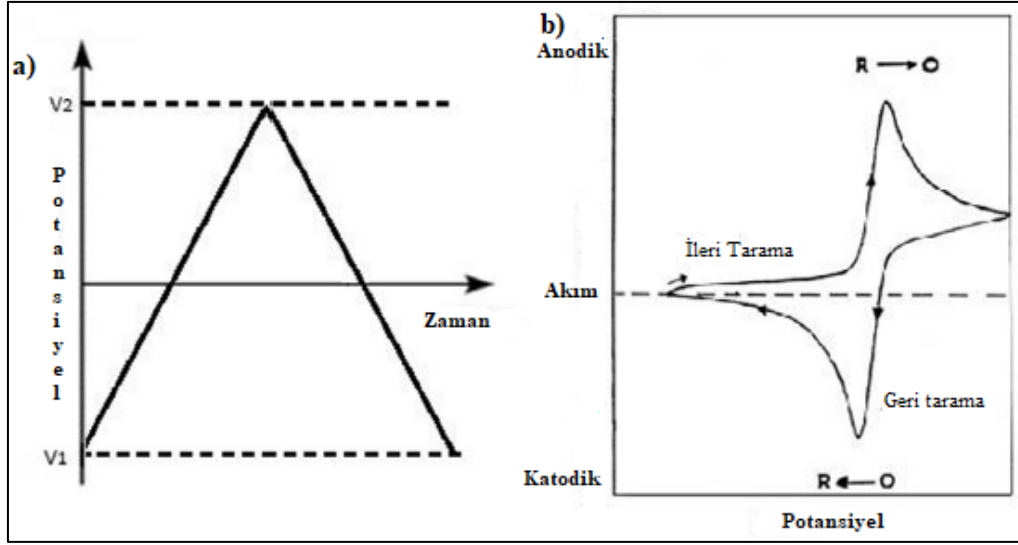
2.7.1. Elektrokimyasal yöntemler ile karakterizasyon

Dönüşümlü voltametri ile karakterizasyon

Dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonda elde edilen pik akımının şiddeti; elektroaktif türün derişimi, elektrot yüzey alanı, elektroaktif türün derişimi ve difüzyon katsayısı gibi parametrelere bağılı olarak değışebilir. Elde edilen voltamogramların analiz edilmesi ile; sistemin hangi potansiyellerde ve kaç aşamada indirgenip yükseltgendiğı, elektrokimyasal sürecin tersinir olup olmadığı, elektrot yüzeyinde tepkimeye giren türlerin ve oluşan ürünlerin yüzeye adsorbe olup olmadıkları ve gerçekleşen tepkimenin adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı hakkında bilgiler elde edilebilir (Bard ve Faulkner, 2001).

En yaygın kullanılan redoks prob çeşitleri arasında, sulu ortamda potasyum ferrisüyanür/potasyum ferrosüyanür ($K_3[Fe(CN)]_6/K_4[Fe(CN)]_6$) çifti, susuz ortamda (asetonitril) ferrosen probu yer almaktadır. Bu redoks problemlardan birinin çözeltisi hazırlandıktan sonra, uygun bir potansiyel aralığında ilk olarak yalın elektrot kullanılarak dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Ardından modifiye elektrot ile voltamogram alınır. Elde edilen voltamogramlar karşılaştırılarak, modifiye edilmiş yüzeyin elektrokimyasal özellikleri değerlendirilebilir.

Bu işlem prensip olarak, redoks problemlarının yalın ve modifiye elektrot yüzeylerindeki yük transfer hızının karşılaştırılması için yapılan etkin bir işlemdir (Şekil 2.13).

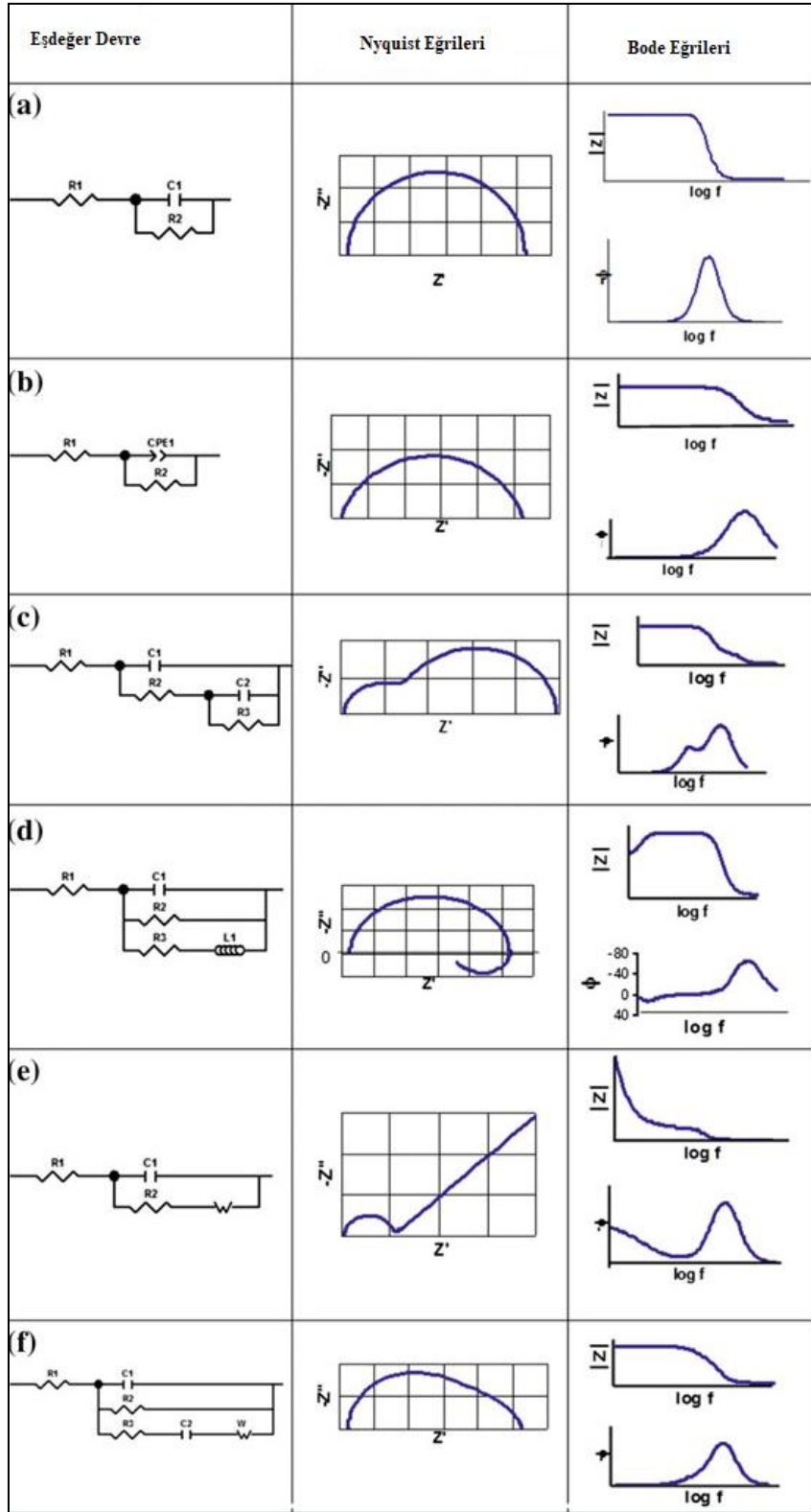


Şekil 2.13. a) Dönüşümlü voltametri potansiyel-zaman uyarım sinyali b) Tersinir bir indirgenme/yükseltgenme işlemi için tipik dönüşümlü voltamogram (Arbelaez, 2017)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile karakterizasyon

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), frekans değişimine bağlı olarak yüzeyin yapısı ve yüzeyde gerçekleşen tepkimeler hakkında detaylı bilgi sağlayan son derece hassas bir tekniktir (Bard ve Faulkner, 2001). EIS tekniği, tek bir ölçümde elektrikleştirilmiş bir arayüzde gerçekleşen elektrokimyasal mekanizmaların anlaşılmasını sağlayabildiği için korozyon, biyomedikal cihazlar, yarı iletkenler, sensörler, piller, yakıt hücreleri, elektrokimyasal kapasitörler, dielektrik ölçümler, kaplamalar, elektrokromik malzemeler, analitik kimya ve elektrokataliz gibi pek çok alanda kullanılan geniş bir uygulama yelpazesine sahip etkin bir analitik tekniktir (Arslan ve Erol, 2022; Wang ve diğerleri, 2021).

Bu yöntemin en büyük avantajı, ölçüm sırasında sistemin denge durumunun bozulmamasıdır. Sabit bir potansiyelde doğru akım uygulanan sisteme, düşük genlikli alternatif akım sinyali verilir ve böylece sistemin elektrokimyasal davranışı incelenirken denge durumu fazla bozulmaz (Bard ve Faulkner, 2001). Analiz sonucunda elde edilen Bode ve Nyquist grafikleri (Şekil 2.14) üzerinden polarizasyon direnci, çift tabaka kapasitansı ve çözeltinin direnci gibi önemli veriler elde edilebilir (Arslan ve Erol, 2022).



Şekil 2.14. Elektrot işlemlerini tanımlamak için sıklıkla kullanılan eşdeğer devreler, Nyquist ve Bode grafiklerinin tipik şekilleri (Cesiulis, Tsyntsaru, Ramanavicius ve Ragoisha, 2016)

Elektrokimyasal impedans yöntemi, bir elektrodun farklı frekansta sinüzoidal potansiyel modülasyonuna verdiği yanıtı ölçmeye dayanır. Genellikle bu alternatif akım (AC) modülasyonları, uygulanan anodik veya katodik potansiyel üzerine veya açık devre potansiyeli üzerine eklenir. Elektrokimyasal impedans verileri, Ohm yasası temel alınarak matematiksel olarak modellenenebilir (Cesiulis, 2016).

Küçük bir sinüzoidal değişim gösteren potansiyel (U) uygulandığında, buna karşılık gelen akım cevabı (I) ölçülür. Uygulanan potansiyelin frekansı (f), farklı bir frekans aralığında değiştirilerek, sistemin karmaşık empedansı, yani gerçek ve hayali empedans bileşenlerinin toplamı frekansa (veya açısal frekans w) bağlı olarak hesaplanabilir. Bu nedenle, EIS tekniği, bir sistemin hem direnç (gerçek bileşen) hem de reaktans (hayali bileşen) gibi elektriksel özelliklerini birlikte inceleme olanağı sağlar (Grieshaber, 2008). Bu eşitlik 2.9'da gösterilmektedir.

$$Z(jw) = \frac{U(jw)}{I(jw)} = Z_r(w) + jZ_i(w); \quad w = 2\pi f \quad (2.9)$$

2.7.2. Spektroskopik ve mikroskopik yöntemler ile karakterizasyon

Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), ilk kez 1935 yılında Almanya'da Knoll tarafından geliştirilmiş olup, sonrasında İngiltere, Fransa ve ABD'deki araştırmalarda da bu teknoloji geliştirilmiştir (Büken ve diğerleri, 2001). SEM, elektron kullanılarak büyük oranda büyütülmüş görüntüler elde edilebilen bir yöntemdir. Bu yöntem organik ve inorganik malzemelerin mikrometre ve nanometre ölçeğinde analiz edilmesini mümkün kılan bir karakterizasyon aracıdır (Goldstein ve diğerleri, 2017). SEM, kimya, malzeme, tıp, dişçilik, adli araştırmalar, biyoloji, veterinerlik, hemşirelik, endüstri mühendisliği, maden mühendisliği, katı hal fiziği, jeoloji ve ziraat gibi bir çok alanda uygulaması olan bir tekniktir.

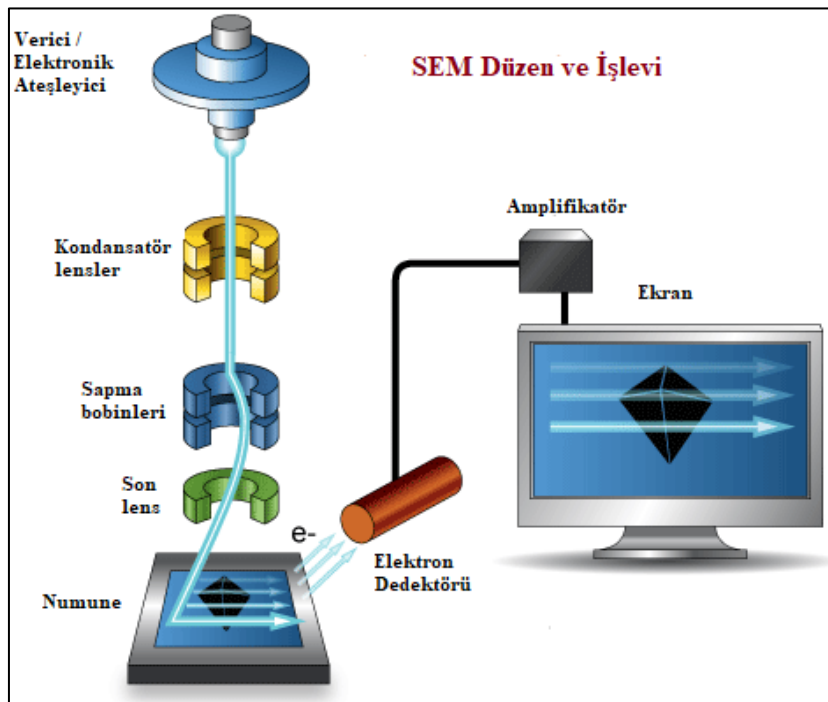
Prensip olarak elektron ışını, bir elektron tabancası tarafından üretilir ve hızlandırılarak numuneye yönlendirilir. Numune yüzeyine çarpan bu yüksek enerjili elektronlar, numune atomlarıyla etkileşime girer ve çeşitli tepkimeler sonucunda sekonder elektronlar, geri

yansıyan elektronlar ve X-ışınları gibi sinyaller üretir. Bu sinyaller, dedektörler aracılığıyla toplanır ve analiz edilir. Sekonder elektronlar, numunenin yüzey morfolojisini yüksek çözünürlükle gösterirken, geri yansıyan elektronlar numunenin daha geniş yapısal özelliklerini ortaya koyar.

Modern SEM cihazlarında, kullanılan dedektörlere ek olarak, malzemelerin bileşimsel analizini gerçekleştiren dahili bir enerji dağıtıcı X-ışını dedektörü de bulunur.

Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS), SEM ile birlikte bileşimsel analiz için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, numunedeki elementlerin varlığını, örnek yüzeyinden uyarılmış atomların karakteristik X-ışınlarını tespit ederek belirlemeye olanak tanır. Ayrıca kantitatif analiz yapmayı mümkün kılar ve numune bileşiminin (ağırlıkça %) detaylı bir şekilde karakterize edilmesini sağlar (Fayyaz ve diğerleri, 2023). Özellikle kristalografi, koordinasyon kimyası gibi alanlarda malzemelerin ve yeni sentezlenen malzemelerin bileşimi hakkında doğru bilgi sağladığı için giderek daha önemli bir hale gelmektedir (Majumdar ve diğerleri, 2023).

Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, görüntüleme sistemi ve numune hücresinden oluşur (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. SEM düzen ve işlevinin şematik gösterimi (Mohammed ve Abdullah, 2018)

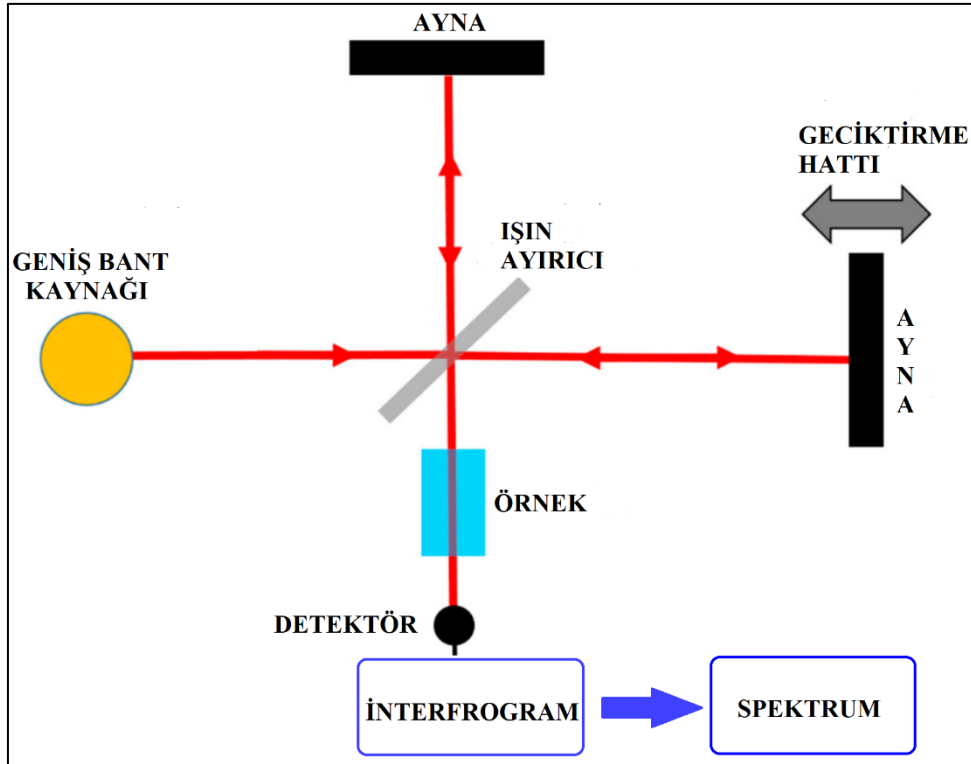
Taramalı elektron mikroskopunun kullanım alanları;

- Kaplamaların ve filmlerin kalınlığının ölçülmesi,
- Yüzey morfolojisi ve yüzey görünümünün detaylı olarak incelenmesi,
- Boyut ve boyut dağılımının analiz edilmesi,
- Parçacıklar, fiberler, nanomalzemeler, kompozit ve karışımlardaki katkı maddelerinin şekli ve dağılımlarının değerlendirilmesi,
- Nanometre ölçeğindeki malzemelerin yükseklik ve yatay boyutlarının belirlenmesi,
- Köpük yapılı malzemelerde boyut ve boyut dağılımının incelenmesi,
- Nano/Mikro malzemelerin yapılarının ve kimyasal bileşimlerinin yapılması,
- Kırılma ve yapısal hata analizinin yapılması (Akhtar ve diğerleri, 2018).

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi ile karakterizasyon

İnfrared spektroskopisi, maddelerin moleküler ölçekte yapısını karakterize etmek için kullanılan önemli bir tekniktir. Bir molekülün farklı dallarının veya vücut parçalarının özgül rezonans titreşim modlarına dayalı olarak, molekülün oluşturan elemanlarını ve bağ düzenini ortaya çıkarmak mümkündür. Tersine analiz içinde kullanılır. Belirli bir molekül, kimlik bilgilerini ortaya çıkarabilecek bir parmak izi gibi benzersiz bir infrared spektrumuna sahiptir. FTIR (Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi), infrared ışığın maddeyle etkileşimini temel alan bir tekniktir ve son yıllarda nanometre boyutundaki yapıların analizinde yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır (Baudot, Tan ve Kong, 2010).

FTIR spektroskopisinde, bir kızılötesi (IR) ışın demeti numunenin üzerine yönlendirilir. Numunedeki moleküller, belirli bağlara ve atomlara sahip olduklarından, bu bağlar IR ışığını belirli dalga boylarında ya da frekanslarda soğurur. Bu soğurma (absorpsiyon), bağların titreşim hareketlerinden kaynaklanır. Her kimyasal bağ türü (örneğin C-H, O-H veya C=O) belirli bir frekansta infrared ışığı soğurur. Bu soğurma olayları, IR spektrumunda kendine özgü dalga sayılarında görülen karakteristik zirveler olarak ortaya çıkar. Bu zirveler, molekülün yapısı hakkında değerli ipuçları sağlar. Şekil 2.16'da FTIR cihazının çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisinin çalışma prensibi (Patrizi, 2019)

2.8. Yanıt Yüzey Metodu

Voltametrik tayinlerde, kullanılan voltametrik tekniğin parametrelerinin deneysel olarak optimizasyonu genellikle bir parametrenin değerinin değişimi incelenirken diğer parametrelerin değerleri sabit tutularak yapılır. Bu süreç hem çok sayıda deney yapmayı gerektirir hem de kimyasal sarfiyatına sebep olur. Ayrıca deneysel optimizasyon ile parametreler arasındaki etkileşimi incelemek de mümkün değildir. Bu yöntem hem zaman alıcı ve hem de sıkıcıdır.

Bu tez çalışması kapsamında, hazırlanan modifiye elektrot yüzeyinde 2-NP'nin hassas bir şekilde belirlenmesi için, deneysel koşulların ve belirleme tekniğinin parametrelerinin optimizasyonu yanıt yüzey metodu (RSM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. RSM bir kullanıcının çeşitli parametrelerin optimizasyonunu sağlamak amacıyla deneysel bir veri seti oluşturmaya yardımcı olan matematiksel ve istatistiksel bir tekniktir. Bu yöntem, süreçlerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimize edilmesi için kullanılır. Ayrıca, birden fazla değişkenin etkileşimlerinin eş zamanlı olarak incelenmesini sağlayarak, istenen

sonuca ulaşmak için gereken deney sayısını minimize edebilir (Majid ve diğerleri, 2020; Zhou, Zhang ve Cheng, 2015).

RSM, 1950'lerin başında tanıtılmasından 1975 yılına kadar olan dönemde, optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için kullanılan yöntemlerin yanı sıra, doğrusal tepki yüzeyi modellerine uyum sağlamak için gerekli temel deneysel tasarımlara dair bir inceleme sunar. 1976-1999 arası dönemde ise yeni modelleme tekniklerini, Taguchi'nin sağlam parametre tasarımını ve alternatif tepki yüzeyi yaklaşımlarını tartışır. 2000 sonrası ise daha ileri düzeydeki uzantılarına ve araştırma alanlarına odaklanır ve tepki yüzeyi tasarımlarının karşılaştırılması için grafiksel tekniklerle ilgili tartışmalar sunar (Khuri ve Mukhopadhyay, 2010).

Tepki yüzey metodolojisinin basamakları;

- 1- Bağımsız değişkenlerin seçilmesi,
- 2- Deneysel tasarımın yapılması,
- 3- Tepki yüzey modellemesi,
- 4- İkinci dereceden bir model denkleminin çıkarılması,
- 5- Doğrulama deneyinin yapılması,
- 6- İşlem parametrelerinin etkilerinin iki ve üç boyutlu grafikler ile gösterimi (Bektaş, 2006; Değirmencioğlu ve Yazgı, 2006).

Yaygın olarak kullanılan tasarımlar genellikle Box-Behnken Tasarımı (BBD), Merkezi Bileşik Tasarım (CCD) yöntemidir. Bu tasarımlar ikinci dereceden modellere dayanan yaklaşımlardır.

RSM yöntemiyle belirlenen her bir değişkenin, bu çalışmada akım olarak ölçülen yanıt üzerindeki etkisi değerlendirilir. Ayrıca, diğer değişkenlerin değerleri değiştirildiğinde bu durumun söz konusu değişkenin etkisini nasıl değiştirdiği de analiz edilir (Montgomery, 1997).

Bu çalışma kapsamında RSM kullanılarak yapılan optimizasyon işlemi için “Design Expert 12” programı kullanılmıştır.

2.8.1. Box-Behnken tasarımı

Box-Behnken tasarımı (BBD) olarak bilinen modifiye edilmiş merkezi kompozit deneysel tasarım, daha az sayıda deneyle yanıt fonksiyonunun hesaplanmasını mümkün kılar (Akdemir, 2022).

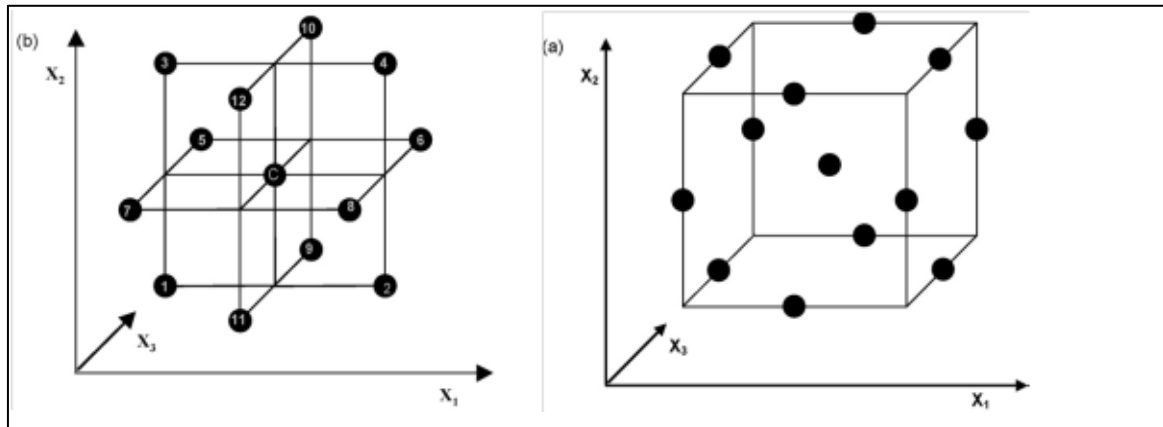
BBD, birden fazla değişkenin (faktörün) bir yada daha fazla sayıdaki çıktı üzerindeki etkilerini ve bu faktörler arası etkileşimleri anlamak ve optimum koşulları belirlemek için kullanılan yarı faktöriyel, RSM tabanlı deney tasarımıdır. BBD'nin kullanılabilmesi için değişken sayısının üç yada daha fazla olması gerekmektedir. Her değişken için düşük (-1), orta (0) ve yüksek (+1) olmak üzere üç seviye vardır (Keyf, 2019).

Bu yöntem, faktörler ve cevap yüzeyi arasındaki ilişkileri, ikinci dereceden çok değişkenli bir polinom olarak ifade eden bir tasarımıdır. BBD'de kullanılan ikinci dereceden bir denklem modeli Eşitlik (2.10) ile verilebilir.

$$Y = b_0 + \sum b_i X_i + \sum b_{ii} X_i^2 + \sum b_{ij} X_i X_j \quad (2.10)$$

Burada Y, yanıt; b_0 , sabit; b_i , lineer katsayı; b_{ii} , ikinci dereceden katsayı; b_{ij} , etkileşim katsayısı ve X_i ve X_j kodlanmış değişken düzeyi iken i veya j bağımsız değişkenlerin sayısıdır (Özcan ve Saloğlu, 2022).

Üç faktör için grafiksel temsili iki şekilde görülebilir. Bunlar Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. a) BBD için küp ve üç iç içe geçmiş 2^2 faktöriyel tasarım, b) Birbirine bağlı üç 2^2 faktöriyel tasarım ve bir merkezi nokta gösterimi (Ferreira ve diğerleri, 2007)

2.9. Kaynak Araştırması

2- Nitrofenol tayinini kapsayan literatür araştırması aşağıda verilmiştir.

Nejati ve diğerleri, (2014), 2-NP'nin tayini için camısı karbon elektrodu, Mg/Fe katmanlı çift hidroksitler kullanarak elektrodpozisyon yöntemi ile kaplamışlardır. Yüzeyin karakterizasyonu CV, SEM, EDX ile yapmışlardır. Destek elektrolit ortamı olarak Britton Robinson ortamı kullanmışlardır. Mg/Fe-LDH ile modifiye edilmiş amperometrik sensör kullanılarak 2-nitrofenolün tayini için 5-560 μM derişim aralığında çalışmışlardır ve LOD değerini 4 μM olarak elde etmişlerdir (Nejati ve diğerleri, 2014).

Rumlova ve diğerleri, (2016), 2-NP'nin tayini için karbon film elektrot kullanmışlardır. Modern voltametrik metotlardan olan LSV ve DPV ile ölçüm almışlardır. Optimum koşullarda DPV için pH 6,0'da BR tamponu, LSV için pH 5,0 BR tamponu kullanarak çalışmışlardır. Deiyonize su içerisinde LOQ değerini LSV için $1,29 \times 10^{-6} \mu\text{M}$, DPV için $2,0 \times 10^{-6} \mu\text{M}$ olarak bulmuşlardır. İçme suyu için LSV ve DPV teknikleri ile LOQ değerini ise sırasıyla $3,0 \times 10^{-7} \mu\text{M}$ ve $1,0 \times 10^{-6} \mu\text{M}$ olarak bulmuşlardır (Rumlova, Kabatova, Fojta ve Barek, 2016).

Khan ve diğerleri, (2017), 2-NP'nin tayini için grafen oksit ile seryum tungstat içerisine polimer eklenmesiyle camısı karbon elektrodu modifiye etmişlerdir. Elektrot yüzeyini, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını difraktometresi (XRD), Termogravimetrik analiz (TGA), FTIR ve SEM yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. 2-NP'nin çalışma aralığı (1,0 nM–1,0 mM) olup sensörün hassasiyeti yaklaşık $1,229 \mu\text{A} \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ iken 0,87 nM'lik bir tespit sınırı elde etmişlerdir (Khan ve diğerleri, 2017).

Adeosun ve diğerleri, (2020), 2-NP'nin tayini için metil kırmızısını elektropolimerize etmişlerdir. Sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum nitrat (NaNO_3), fosfat tamponu (PBS) 5,7 ve oksalik asit gibi farklı destek elektrolit ortamında çalışmışlardır. 0,5 mM metilen kırmızısı içeren destek elektrolitler, 0,050 V/s tarama hızında 10 döngü boyunca -0,5 V ila 0,6 V arasında CV tekniğini kullanarak taramışlardır. En uygun ortamın PBS olduğuna karar verilmiştir. Camısı karbon elektrot üzerine biriktirilen polimetil kırmızısı (PMR) daha sonra yüzeyin iletkenliği açısından 0,1 mM ferrisiyanür/ferrosiyanür çifti (0,1 M KCl içinde) ile 0,1 V/s tarama hızıyla CV tekniğiyle değerlendirmişlerdir. Değişen tarama hızlarında (25

mV/s -350 mV/s) elde edilen dönüşümlü voltamograma göre de sürecin difüzyon kontrollü olduğunu belirlemişlerdir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen PMR, FESEM, FTIR, XPS, EDS ve dönüşümlü voltametri kullanılarak karakterize etmişlerdir. Elektro-katalitik özelliği nedeniyle, sentezlenen PMR, oda koşullarında 2-NP'nin elektro-indirgenmesine karşı yüksek hassasiyet gösterdiğini tespit etmişlerdir. LOD VE LOQ sırasıyla 0,015 μM (S/N=3) ve 0,05 μM olarak bulmuşlardır. 95,0 $\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{-cm}^{-2}$ değerinde bir hassasiyet elde etmişlerdir. Ayrıca, 2-NP'ye karşı oldukça iyi bir analitik performans elde etmişlerdir (Adeosun, Asiri ve Marwani, 2020).

Rumlova ve diğerleri, (2020), 2-NP'nin tayini için geleneksel olmayan bir karbon film kompozit elektrot ile anodik DPV kullanmışlardır. Bu çalışmada, hidroksil grubunun oksidasyonunu incelemek amacıyla mikrokristalin doğal grafit ve polistiren içeren alışılmışın dışında bir karbon film kompozit elektrot kullanılmıştır. En uygun destek elektrolit olarak pH 6'daki BR tamponu tercih edilmiştir. Deneyler hem deiyonize suda hem de içme suyunda gerçekleştirilmiş; her iki ortamda da 2-NP'nin 0,2–10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ aralığındaki derişimleri için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. LOQ değerleri ise sırasıyla deiyonize su için 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$, içme suyu için ise 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Rumlova, Barek, Fischer ve Vyskocil, 2020).

Baysal ve diğerleri, (2020), 2-NP tayini için triazol türevi olan 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol (3AT5T) ile kalem grafit elektrodu (PGE) modifiye etmişlerdir. Modifikasyonu 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde elektrokimyasal yükseltgenme ile gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan modifiye CV, EIS, FTIR ve XPS yöntemi kullanılarak elektrokimyasal ve spektroskopik karakterizasyonlarını yapmışlardır. Modifiye elektrot (3AT5T-PGE) ile 2-NP tayin etmek amacıyla DPV tekniği ile farklı destek elektrolit ortamları çalışılmış ve bunun sonucunda en uygun ortamın, 0,1 M pH 4,5 PBS tamponunun olduğu bulmuşlardır. 2-NP'nin 3AT5T-KGE yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı incelendiğinde; indirgenme mekanizmasının tersinmez ve difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varmışlardır. 3AT5T-PGE ile 2-NP için, kalibrasyon çalışma aralığı 0,045-560 μM ve 560-2017 μM olup 14,1 nM'lik bir LOD değeri elde etmişlerdir. Ayrıca geliştirilen elektrot ile sentetik ve musluk suyu numunelerinde iyi geri kazanım ve düşük hata değerleriyle 2-NP tayini yapmışlardır (Baysal, Uzun ve Hasdemir, 2020).

Calam ve diğerleri, (2020), 4,4'-diaminobenzofenon (44-DABP) molekülünün elektropolimerleşme metodu ile grafit kalem uç elektrot (PGE) yüzeyinde modifikasyonunu yapmışlardır. Kaplama işlemi, elektropolimerleşme yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve bunun için CV tekniği kullanmışlardır. İşlem, 1×10^{-4} M derişimindeki 44-DABP çözeltisinde, 10 çevrimle -1,5 V ile +1,5 V arasında 0,1 V/s tarama hızıyla potansiyel taraması yapılarak gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan 44-DABP/PGE elektrodun karakterizasyonu için EIS ve CV teknikleri kullanmışlardır. 44-DABP/PGE yüzeyinde 2-NP'nin elektrokimyasal davranışı içinde CV ve DPV teknikleri kullanılmışlar ve ardından voltametrik tayin için DPV yöntemini seçmişlerdir. Optimum şartlarda, 44-DABP ile modifiye grafit kalem uç elektrot yüzeyinin 2-NP'nin indirgenme pikinin akım değerinde 20 kat arttırdığını belirlemişlerdir. Bu elektrot ile 2-NP için çalışma aralığı 0,75–15 μM ve LOD değeri 0,23 μM olarak belirlemişlerdir (Calam, Çalışkan ve Çakıcı, 2020).

Li ve diğerleri, (2020), 2-NP tayini için üç çeşit bimetalik Prusya mavisi analogunu (PBA), $\text{K}_x\text{Ni} [\text{Fe}(\text{CN})_6].n\text{H}_2\text{O}$ (NiFe-PBA), $\text{K}_x\text{Co} [\text{Fe}(\text{CN})_6].n\text{H}_2\text{O}$ (CoFe-PBA) ve $\text{K}_x\text{Mn} [\text{Fe}(\text{CN})_6].n\text{H}_2\text{O}$ (MnFe-PBA) sentezlemişlerdir. Ortam pH'ı için (2.0-10.0) arasında 2-NP algılama üzerindeki etkisi 0,05 V.s^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri ile incelemişlerdir. Optimum pH değerini 2 olarak belirlemişlerdir. 0,04 M BR tamponu içerisinde 0,01-30 Vs^{-1} aralığında tarama hızı çalışması yapmışlar ve sürecin difüzyon kontrollü olduğu bulmuşlardır. Modifiye elektrotlar ile 2-NP tespiti için 1-700 μM çalışma aralığı kullanmışlardır. NiFe-PBA, CoFe-PBA ve MnFe-PBA modifiye elektrotlarında sırası ile LOD değerlerini 0,28 , 0,46 ve 0,59 μM olarak bulmuşlardır. %97,8-103,9 aralığında geri kazanım elde etmişlerdir (Li ve diğerleri, 2020).

Sriram ve diğerleri, (2020), 2-nitrofenolün tayini için camısı karbon elektrodu $\text{RGO@CuO@Mn}_2\text{O}_3$ ile kaplamışlardır. Destek elektrolit olarak 0,1 M PBS kullanmışlardır. pH 3-11 arasında, tarama hızı olarak da 0,02-0,24 V.s^{-1} çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Optimum pH olarak 7 değerini seçmişlerdir. 2-NP'nin tayini için çalışma aralığı 0,5-126 μM ve LOQ değerini de 0,021 μM olarak bulmuşlardır (Sriram, Kogularasu, Wang ve Sheu, 2020).

Uddin ve diğerleri, (2020), 2-NP'nin tayini için , camısı karbon elektrodu sentezledikleri ZnO/RuO_2 ile kaplamışlardır. Üretilen sensörün hassasiyeti 18,20 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ve LOD değerini de 52,20 $\pm$ 2,60 pM olarak bulmuşlardır (Uddin ve diğerleri, 2020).

Alam ve diğerleri, (2021), 2-NP tayini için camısı karbon elektrodu, kimyasal olarak sentezlenmiş BaO nanorodlar ile DPV kullanarak kaplamışlardır. Hazırlanan BaO nanorodlar'ın karakterizasyonu XRD, FESEM, EDS gibi çeşitli yöntemler ile yapmışlardır. 2-NP'nin DPV ile tayini için elde edilen akım değerlerine karşı derişim kalibrasyon grafiğı çizmişlerdir. Destek elektrolit ortamı olarak PBS kullanılmış olup 1,5 ila 9,0 μM çalışma aralığında doğrusal sonuçlar elde etmişlerdir. LOD değerini ise $1,6 \pm 0,025 \mu\text{M}$ olarak bulmuşlardır (Alam, Asiri ve Rahman, 2021).

Ngaha ve diğerleri, (2022), 2-NP tayini için karbon macun elektrodu aminoalkol ile fonksiyonelleştirilmiş palmiye yağı ile modifiye etmişlerdir. Destek elektrolit ortamı olarak 0,1 M PBS kullanmışlardır. Elektrokimyasal davranışı için çalışmaları, 0,1 M KCl içerisinde $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ve $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ redoks çiftleri ile 5mV.s^{-1} tarama hızında CV tekniğı ile yapmışlardır. 2-NP'nin tayini için kullanılan TEA-POF/CPE'nin LOD değerini 1,26 μM (S/N=3) olarak tespit etmişlerdir (Ngaha ve diğerleri, 2022).

Faisal ve diğerleri, (2024), 2-NP tayini için camısı karbon elektrodu NPs@ZnO/CTSN(Kitosan) ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışmada pH 7.00'de destek elektrolit olarak PBS kullanmışlar ve ölçümleri LSV ile gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal karakterizasyon ise pH=7'de 0,1 mM $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ortamında CV tekniğı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. 50- 600 mV/s tarama hızında çalışmışlardır. 2-NP'nin tayini için doğrusal çalışma aralığı 15-150 μM olup LOD değerini $0,45 \pm 0,023 \mu\text{M}$ olarak bulmuşlardır (Faisal ve diğerleri, 2024).

Kumari ve diğerleri, (2024), 2-NP tayini için camısı karbon elektrodu g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ nanokompoziti ile modifiye etmişlerdir. Destek elektrolit ortamı olarak 0,1 M PBS kullanmışlardır. CV ölçümleri -1,5 V ile 1,5 V arasında, DPV ölçümleri ise 100mVs^{-1} tarama hızında ise -1 V ile 1 V potansiyel aralığında yapmışlardır. Sensörün çalıştığı optimum pH değeri 7 olarak belirlemişlerdir. 2.5–20 μM ve 25–100 μM 'lik geniş doğrusal bir aralıkta çalışma yapmışlar ve LOD değerini 0,22 μM olarak bulmuşlardır (Kumari ve diğerleri, 2024).



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kimyasallara ait bilgiler Çizelge 3.1'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Formülü	Saflık Derecesi
2-amino nikotinamid	$C_6H_7N_3O$	Analitik
2-nitrofenol	$C_6H_5NO_3$	Analitik
Fosforik asit	H_3PO_4	Analitik
Potasyum ferrisiyanür	$K_3[Fe(CN)_6]$	Analitik
Potasyum ferrosiyanür	$K_4[Fe(CN)_6]$	Analitik
Potasyum klorür	KCl	Analitik
Sülfürik Asit	H_2SO_4	HPLC
Sodyum hidroksit	NaOH	Analitik
Ferrosen	$C_{10}H_{10}Fe$	Analitik
Tetrabütülamonyum tetrafloroborat	$C_{16}H_{36}N(BF_4)$	Analitik
Asetonitril	CH_3CN	HPLC
Asetik asit	CH_3COOH	Analitik
Hidroklorik asit	HCl	Analitik
Borik asit	H_3BO_3	Analitik
Sodyum dihidrojen fosfat	NaH_2PO_4	Analitik
Disodyum hidrojen fosfat	Na_2HPO_4	Analitik

3.2. Kullanılan Elektrotlar

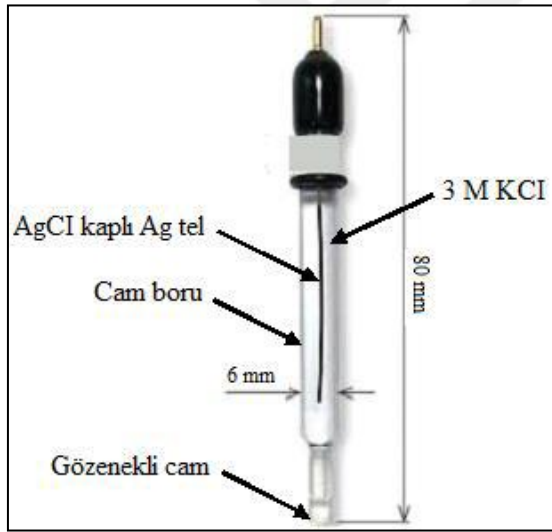
Hücrenin teflondan yapılmış kapağında bulunan dört ayrı delikten; referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu hücre içine daldırılmıştır. Hücreye ilaveler dördüncü delikten yapılabilmektedir.

Çalışma elektrodu olarak 3 mm çapında BAS, MF-2012 marka ve model (Şekil 3.1) camsı karbon elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Camsı karbon elektrot

Referans elektrot olarak sulu ortamlarda $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{doy.})$ kullanılırken susuz ortamlarda Ag/AgNO_3 (0,01M) elektrot kullanılmıştır. Susuz ortam 0,1 M tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren ACN çözeltisidir. Şekil 3.2’de kullanılan sulu ortam referans elektrot verilmiştir.



Şekil 3.2. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{doygun})$ referans elektrot

Platin tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Kullanılan platin tel elektrot Şekil 3.3’de görülmektedir.



Şekil 3.3. Karşıt elektrot olarak kullanılan platin tel

3.3. Kullanılan Cihazlar

3.3.1. Potansiyostat

Elektrokimyasal ölçümler Ivium marka, Compactstat model bir potansiyostat (Hollanda) kullanılarak yapılmıştır.

Üçlü elektrot sistemi için BASİ C3 marka çalışma ünitesi kullanılmıştır.

3.3.2. Ultrasonik banyo

GC yüzeyi temizlemek için Isolab marka bir ultrasonik banyo (Almanya) kullanılmıştır.

3.3.3. Ultra saf su cihazı

Tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında Heal Force marka (Çin) Smart P model cihaz ile elde edilmiş ultra saf su kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında, cihaz ve elektrotların temizlenmesinde ultra saf su kullanılmıştır.

3.3.4. pH Metre

Destek elektrolit çözeltisinin pH değerini ölçmek ve ayarlamak için Ohaus marka a-AB23PH model dijital pH metre (Çin) kullanılmıştır.

3.3.5. Terazî

Tüm tartımlarda burada gerçekleştirilmiştir. OHAUS marka PR224 model (Almanya) hassas terazî kullanılmıştır.

3.3.6. Mikropipet

Çözeltilerin hazırlanması ve elektrokimyasal hücre içine yapılan çözelti ilaveleri için, 10-100 μ L ve 100-1000 μ L olmak üzere farklı sıvı hacim kapasitelerinde Brand marka mikropipetler kullanılmıştır.

3.4. Hazırlanan Çözeltiler

$1,0 \times 10^{-2}$ M 2-AN çözeltisi: GC elektrot yüzeyinin modifikasyonunda kullanmak için 0,01371 g 2-AN ($M_A = 137,142$ g/mol) 100 mL ultra saf suda çözölmüştür. Tam çözünme sağlamak için ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

0,1 M KCl çözeltisi: 0,7455g KCl ($M_A: 74,55$ g/mol) 100 mL ultra saf suda çözölmüştür.

1×10^{-3} M 2-NP: 0,0139 g 2-NP ($M_A: 139,11$ g/mol) alınarak 100 mL ultra saf suda çözölmüştür. Tam çözünme sağlamak için ultrasonik banyoya konulmuştur.

HClO₄ çözeltisi: Ultra saf suya derişik HClO₄ (%60, d=1,53 g/mL, Merck) eklenerek çalışılan pH'da HClO₄ asit çözeltisi hazırlandı.

H₂SO₄ çözeltisi: Ultra saf su içerisine derişik H₂SO₄ (%96, d=1,84 g/mL) yavaş yavaş eklenerek çalışılan derişimlerde çözelti elde edilmiştir.

0,5 M H₂SO₄: %98'lik 1,84 g/mL'lik stoktan 6,8 mL alınarak ultra saf su su ile 250 mL'ye tamamlanır.

0,1 M NaOH Çözeltisi: 1 gram NaOH ($M_A=40,00$ g/mol) bir miktar ultra saf suda çözöldükten sonra çözelti 250 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiden seyreltmelerle değişik pH değerlerinde çözelti hazırlanmıştır.

1 mM K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]: CV ve EIS teknikleri ile yapılacak olan karakterizasyon çalışmalarında kullanılan ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çifti çözeltisi, 0,0165 g K₃[Fe(CN)₆], 0,0211 g K₄[Fe(CN)₆] ve 0,3728 g KCl 50 mL ultra saf suda çözölerek hazırlanmıştır.

1 mM Ferrosen: 0,0093 g ferrosen ve 1,6464 g tetrabütülamonyumtetrafloraborat 50 mL asetonitril de çözölmüştür.

0,04 M Britton-Robinson (BR) tamponu: BR tampon çözeltisi, 2,5 g H₃BO₃, 2,7 mL buzlu asetik asit ve 2,7 mL derişik H₃PO₄ karışımı bir miktar ultra saf suda çözölüp, çözelti hacminin 1 L'ye tamamlanması ile elde edilir. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 2

civarındadır. Tampon üzerine 1 M NaOH veya 1 M HCl çözeltileri ilave edilerek istenen pH değerlerinde çözelti hazırlanır.

0,1 M Fosfat Tamponu: 11,9980 g sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) ve 14,1950 g disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) ultra saf su içerisinde çözülüp hacmi 1 L'ye tamamlanır. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 7 civarındadır. Tampon üzerine 1 M NaOH veya 1 M HCl çözeltileri ilave edilerek istenen pH değerlerinde çözelti hazırlanır.

0,1 M Asetat Tamponu: 13,6080 g sodyum asetat anhidrit (CH_3COONa) ve 5,72 mL asetik asit (CH_3COOH) 1 L ultra saf su içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 4 civarlarındadır. Tampon üzerine 1 M NaOH veya 1 M HCl çözeltileri ilave edilerek istenen pH değerlerinde çözelti hazırlanır.

Susuz referans elektrodun hazırlanması: 0,0170 g AgNO_3 ve 0,3293 g TBATFB 10 mL ACN içinde çözülür. Cam tüpün alt ucuna çözeltinin sızmasını sağlamak için Vycor tıpa yerleştirilmiştir. Tüp AgNO_3 çözeltisi ile doldurulmuş ve içine Ag teli yerleştirildikten sonra üst kapak kısmı kapatılmıştır.



4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

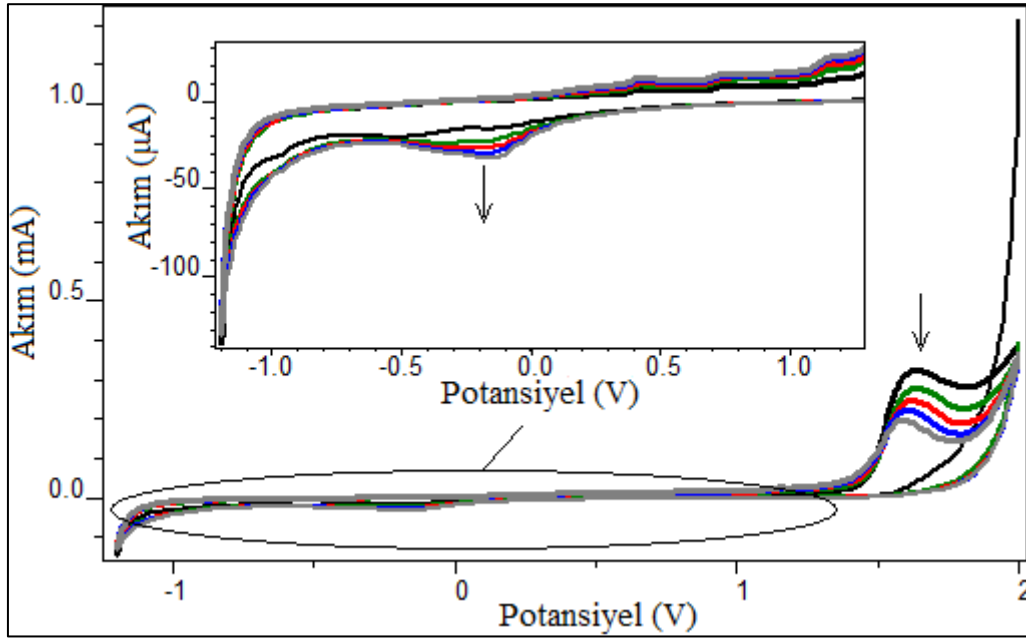
4.1. GC Elektrot Yüzeyinin 2-AN Molekülü ile Kaplanması

GC elektrot yüzeyleri modifikasyon işleminden önce temizlenmiştir. Temizleme işlemi elektrotların bir ped üzerinde sırasıyla 0,3 ve 0,05 μm boyutlarında alümina süspansiyonu kullanarak dairesel hareketlerle yapılmıştır. Elektrot yüzeylerindeki alüminayı durulamak için ultra saf su kullanılarak yıkanmıştır. Son olarak GC elektrotlar ultra saf su içerisinde 15 dakika boyunca sonikasyona tabi tutulmuştur.

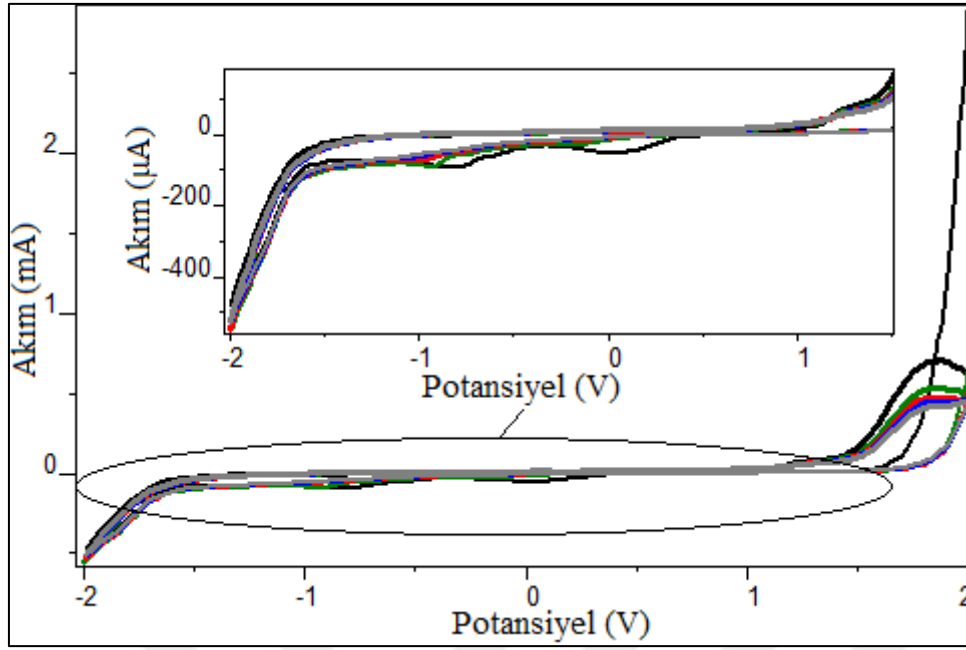
Modifikasyon işleminin yapılması için uygun olan destek elektrolit ortamının seçmek amacıyla 0,1 M H_2SO_4 ortamında (Şekil 4.1), 0,1 M KCl ortamında (Şekil 4.2) ve 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında (Şekil 4.3) 1×10^{-2} M 2-AN'nin 5'er çevrim sayısı ile çoklu CV'leri alınmıştır. Her bir şekildeki voltamogramları daha ayrıntılı görebilmek amacıyla, yuvarlak içine alınan bölümler büyütülerek şekillerin içinde gösterilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde, 0,1 M H_2SO_4 ortamında alınan çoklu voltamogramlarda ilk çevrimde yaklaşık olarak 1,63 V'da görülen 2-AN'in yükseltgenme pikinin akım değeri, çevrim sayısının artmasıyla azalmakta ve pik potansiyeli negatife kaymaktadır. Ayrıca ilk çevrimde yaklaşık 0,52 V'da görülen indirgenme piki çevrim sayısının artmasıyla daha pozitif potansiyellere kayarak 5. çevrimde yaklaşık -0,16 V'da görülmektedir. Bu pikin akım değeri ise çevrim sayısının artmasıyla artmaktadır. Bunlarla beraber +0,43 V, +1,15 V potansiyellerinde nispeten küçük akım değerlerinde ve akım değerleri artan çevrim sayısı ile artan yükseltgenme pikleri görülmüştür. Kaplama işleminde çevrim sayısının artışı ile kaplama maddesinin pik akımındaki artışı yada azalışı ve pik potansiyellerindeki kaymalar molekülün yüzeye bağlandığını göstermektedir. Bu sebepten dolayı 2-AN molekülünün GC elektrot yüzeyine kaplama işlemi için 0,1 M H_2SO_4 ortamının uygun olduğu düşünülmüştür.

Şekil 4.2'de görülen 0,1 M KCl ortamındaki kaplama işlemine ait voltamogramlar incelendiğinde 2-AN'ye ait piklerin akım ve potansiyellerinde çevrim sayısının artışı ile değişiklikler olmaktadır. Ancak 2-AN'ye ait olan ve yaklaşık olarak +1,85 V'da tepe noktası görülen yükseltgenme pikinin şekli, 0,1 M H_2SO_4 ortamında elde edilen ve bu pike karşılık gelen yaklaşık 1,63 V'daki yükseltgenme pikinden daha düzgündür.

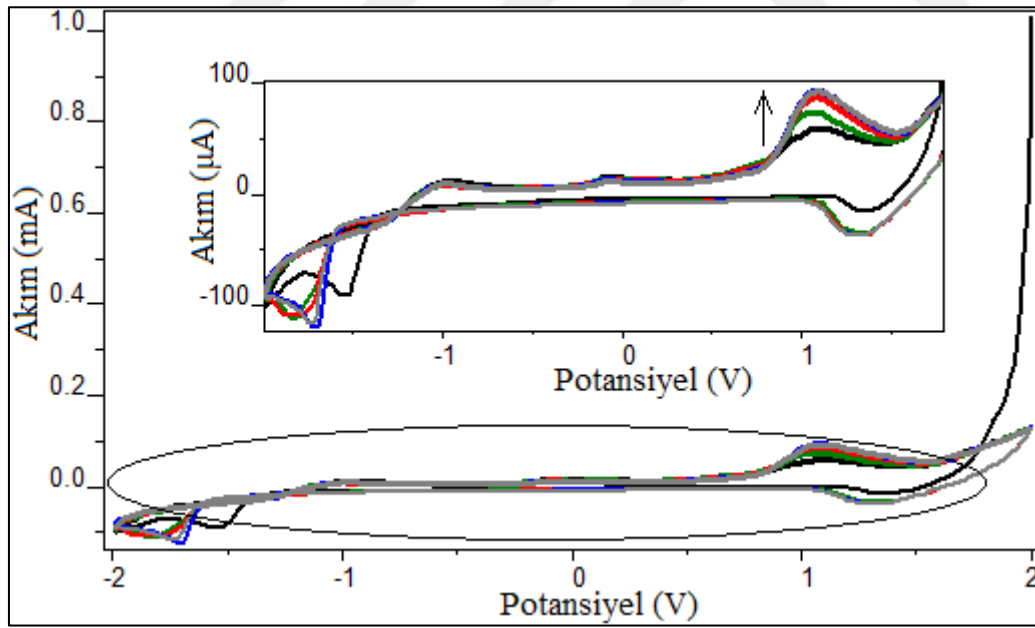
Şekil 4.3’de görülen 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamındaki kaplama işlemine ait voltamogramlar incelendiğinde 2-AN’ye ait +1,1 V’daki yükseltgenme pikinin akım değeri çevrim sayısının artışı ile artmaktadır. Buna karşın çevrim sayısının artışıyla, ilk çevrimde -1,54 V’da görülen indirgenme pikinin akım ve potansiyel değerlerinde düzenli bir artış yada azalış olmamaktadır. Bu sebeple kaplama için uygun olan destek elektrolit ortamının 0,1 M H₂SO₄ ortamı olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.1. -1,2 V ile +2,0 V potansiyelleri arasında 1×10^{-2} M 2-AN’ın 0,1 M H₂SO₄ ortamında GC elektrot yüzeyini kaplanması için 5 çevrim sayısı ile alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.2. -2,0 V ile +2,0 V potansiyelleri arasında 1×10^{-2} M 2-AN'ın 0,1 M KCl ortamında GC elektrot yüzeyini kaplanması için 5 çevrim sayısı ile alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları.



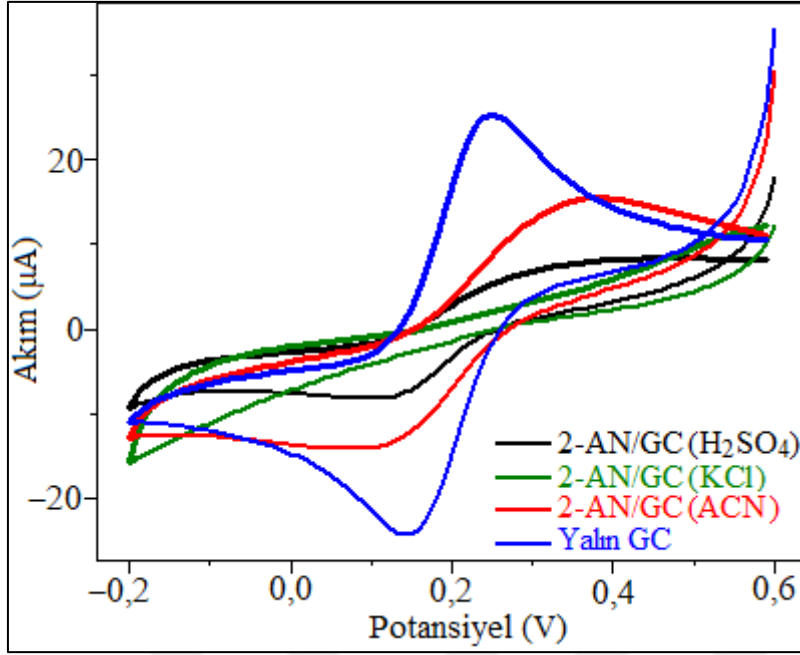
Şekil 4.3. -2,0 V ile +2,0 V potansiyelleri arasında 1×10^{-2} M 2-AN'ın 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında GC elektrot yüzeyini kaplanması için 5 çevrim sayısı ile alınan çoklu dönüşümlü voltamogramları.

4.2. 2-AN/GC Elektrodunun Redoks Problemleriyle Elektrokimyasal Yöntemlerle Karakterizasyonu

4.2.1. 2-AN/GC elektrodunun dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterizasyonu

2-AN'nin 0,1 M H₂SO₄, 0,1 M KCl ve susuz ortam olarak 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında hazırlanan çözeltilerde hazırlanan elektrotlar dönüşümlü voltametri tekniği ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon için, sulu ortam olarak 0,1 M KCl çözeltisi içinde hazırlanmış 1×10^{-3} M Fe(CN)₆³⁻ ve 1×10^{-3} M Fe(CN)₆⁴⁻ çözeltisi ve susuz ortam olarak ACN ile hazırlanan 0,1 M TBATFB içerisinde 1×10^{-3} M ferrosen çözeltisi kullanılmıştır. Farklı ortamlarda 5 çevrim sayılarıyla hazırlanmış olan 2-AN/GC elektrotlarının ve yalın GC elektrodu yüzeyinde, bu redoks problemlerinin voltamogramları alınmıştır.

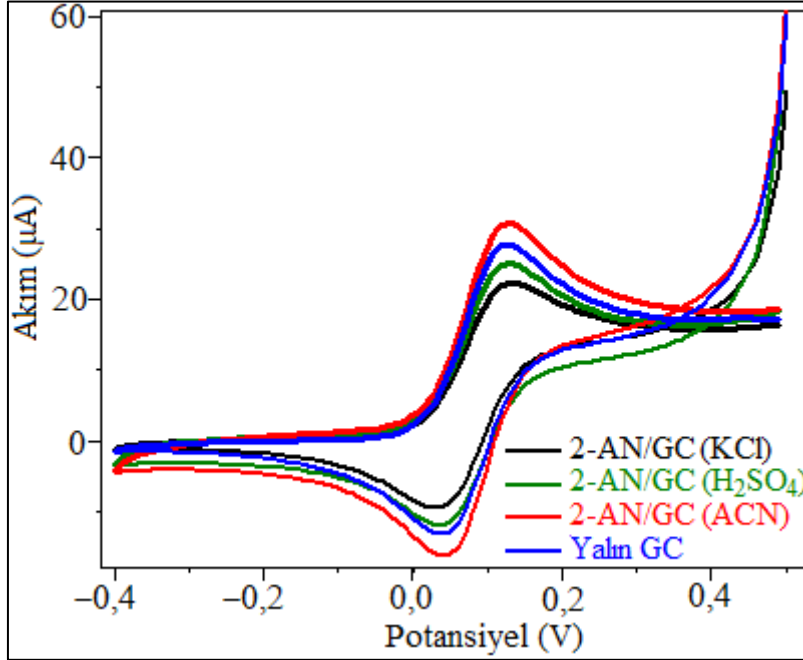
Şekil 4.4'de 1×10^{-3} M Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks çiftinin voltamogramları görülmektedir. Yalın GC elektrot yüzeyinde redoks çiftinin iyi tanımlanmış indirgenme ve yükseltgenme pikleri (mavi çizgi) görülmüştür. Üç farklı ortamda hazırlanan 2-AN/GC modifiye yüzeylerin Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks çiftinin indirgenme ve yükseltgenme işlemini engellendiği görülmüştür. KCl ortamında hazırlanan 2-AN/GC modifiye yüzeyde (yeşil çizgi) tamamen engellendiği ancak ACN ortamında hazırlanan 2-AN/GC yüzeyde (kırmızı çizgi) Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks çiftinin indirgenme ve yükseltgenme işlemlerinde elektron aktarım hızının azaldığı görülmüştür. Bu durum, GC elektrot üzerine kaplanan 2-AN filminin, Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks çiftinin arayüzey elektron transfer kinetiğini etkilediğini ve hatta yavaşlattığını göstermektedir. Ayrıca, yalın GC ve 2-AN/GC yüzeylerinden elde edilen voltammogramlar arasındaki fark, GC elektrot yüzeyinde 2-AN filminin varlığının bir göstergesidir.



Şekil 4.4. 1×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks çiftinin yalın GC ve 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 M KCl ve susuz ortam olarak 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında 5 çevrim sayısı ile hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeylerinde alınan dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.5’de 1×10^{-3} M ferrosenin voltamogramları görülmektedir. Bu şekilde, yalın GC elektrot yüzeyinde (mavi çizgi) ferrosenin iyi tanımlanmış indirgenme ve yükseltgenme pikleri görülmüştür. Her üç ortamda hazırlanmış olan 2-AN/GC elektrot yüzeylerinde ferrosenin indirgenme ve yükseltgenme işleminin gerçekleştiği görülmektedir. ACN ortamında hazırlanan 2-AN/GC yüzeyinde (kırmızı çizgi) ferrosenin anodik ve katodik pik akımlarının büyüdüğü, dolayısıyla ferrosenin indirgenme ve yükseltgenme işleminin yalın GC yüzeyine göre kolaylaştırdığı söylenebilir. En küçük pik akımlarının KCl ortamında hazırlanan 2-AN/GC modifiye yüzeyde (yeşil çizgi) elde edilmiş olması, bu yüzeyin ferrosenin anodik ve katodik süreçlerini diğer ortamlarda hazırlananlara kıyasla biraz daha fazla engellediğini göstermektedir. Ferrosen ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks problemlerinin her iki elektrot yüzeyinde farklı elektrokimyasal davranışlar sergilemesinin açıklaması şu şekilde yapılabilir: Ferrosen, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks çiftine göre daha hidrofobik ve yüksüz bir bileşiktir. Bu nedenle, ferrosen 2-AN film tabakasında $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks çiftine göre daha hızlı difüze olabilir (Bibani ve diğerleri, 2021). Bu fark muhtemelen 2-AN’nin kaplanması sırasında gerçekleşen adsorpsiyonla ilişkilidir. Elektrot yüzeyindeki 2-AN filmi, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks çiftinin elektron transferini engelleyebilir (Bibani ve diğerleri, 2021). Ferrosen, önce 2-AN tabakasına nüfuz eder,

ardından 2-AN tabakasında yayılır ve elektrot yüzeyine elektron transfer eder. Böylece ferrosenin indirgenme ve yükseltgenme işlemi elektrot yüzeyinde gerçekleşir (Ktari ve diğerleri, 2012).



Şekil 4.5. 1×10^{-3} M ferrosen redoks probunun yalın GC ve 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 M KCl ve susuz ortam olarak 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında 5 çevrim sayısıyla hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeylerinde alınan dönüşümlü voltamogramları

4.2.2. 2-AN/GC elektrodunun elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile karakterizasyonu

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), frekans değişimi süreci sırasında elektrot yüzeylerinin impedans değerlerini ölçmek için yaygın bir şekilde kullanılan hızlı ve etkili bir yöntemdir (Jiang ve diğerleri, 2008). Yalın GC'nin (Şekil 4.6A) ve farklı üç ortamda hazırlanan 2-AN/GC modifiye elektrodun (Şekil 4.6B) Nyquist grafikleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekil 4.6A ve Şekil 4.6B'nin eklerinde, sırasıyla yalın GC ve 2-AN/GC elektrotları için eşdeğer elektrik devre modelleri de görülmektedir. Yalın GC ve 2-AN/GC modifiye elektrodunun Nyquist grafikleri, yüksek frekanslarda yarım dairesel bir kısım içermektedir. Bu, R_{ct} ile kısaltılan elektron transfer direnci ile ilgilidir. Redoks probunun elektrot arayüzünde elektron transfer kinetiğini kontrol eden R_{ct} , yarım dairesel kısmın çapına eşittir (Calam ve Hasdemir, 2019). Üç farklı destek elektrolit ortamında hazırlanmış olan 2-AN/GC modifiye elektrotlar ile alınan EIS ölçümleri, CV ölçümleri (Şekil 4.4) ile

elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Şekil 4.6'da görülen EIS ölçümlerinden en büyük direnç KCl ortamında, en küçük direnç ACN ortamında hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeyinde elde edilmiştir.

Bu çalışmada kaplama ortamı olarak 0,1 M H₂SO₄ seçilmiş olmasından dolayı, 0,1 M H₂SO₄ ortamında hazırlanmış olan 2-AN/GC yüzeyi ve yalın GC yüzeyi için fitleme sonucunda elde edilmiş olan devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

[Fe(CN)₆]^{3-/4-} probleminin redoks işleminin yalın GC üzerinde 658,8 Ω'luk bir elektron transfer direnci gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.6A). Yalın GC elektrot yüzeyi 2-AN ile kaplandığında, oluşan 2-AN/GC elektrotu 4,21×10⁴ Ω gibi daha yüksek bir elektron transfer direnci sergilemiştir. Bu durum, 2-AN filminin elektrot yüzeyinde elektron transferini engellediğini göstermektedir. Ayrıca, hem yalın hem de modifiye elektrotlar için heterojen elektron transfer hızı sabiti (k^o) değerleri, Rct verileri kullanılarak Eşitlik 4.1 üzerinden hesaplanmıştır.

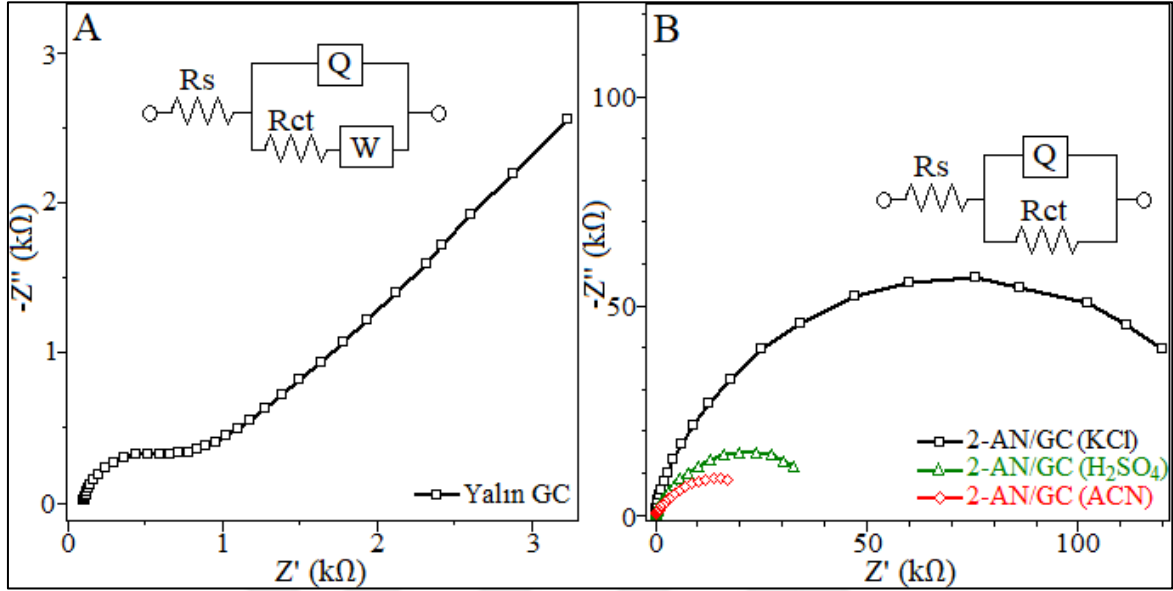
$$R_{ct} = \left(\frac{RT}{n^2 F^2 A k^o} \right) \times \left(\frac{1}{C_O^{1-\alpha} C_R^\alpha} \right) \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de elektron transfer katsayısı (α) değeri 0,5, GC elektrodunun geometrik yüzey alanı 0,07065 cm² olmak üzere, yalın GC ve 2-AN/GC'nin k^o değerleri sırasıyla 1,14×10⁻⁶ cms⁻¹ ve 1,79×10⁻⁸ cms⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yalın GC'nin k^o değeri, 2-AN/GC'nin k^o değerinden daha büyüktür ve bu da 2-AN filminin elektrokimyasal probun elektron transferine direnç gösterdiğinin göstergesidir. Elektrot yüzey kaplanma oranı (θ), modifiye elektrodun yüzey durumunu tahmin etmek için kullanılabilen önemli bir faktördür ve yük transfer direnci de bununla ilişkilidir. Yalın GC üzerindeki 2-AN filminin elektrot yüzeyindeki yüzde (θ%) değeri, Eşitlik 4.2'ye göre EIS ile elde edilen Rct değeri kullanılarak hesaplanabilir (Calam ve Hasdemir, 2019).

$$\theta\% = 1 - \frac{(R_{ct})_{yalın}}{(R_{ct})_{modifiye}} \times 100 \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'de, (Rct)_{yalın} ve (Rct)_{modifiye} sırasıyla yalın GC ve 2-AN/GC elektrodunun yük transfer direncini ifade eder. Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanan 2-AN/GC elektrotunun %θ

değeri %98,4 olarak bulunmuştur. Bu yüksek değer, GC elektrot yüzeyinde 2-AN filminin başarılı şekilde oluştuğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.6. a) 1×10^{-3} M $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redoks çiftinin yalın GC b) 0,1 M H_2SO_4 , 0,1 M KCl ve susuz ortam olarak 0,1 M TBATFB içeren ACN ortamında 5 çevrim sayısı ile hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeylerinde EIS tekniği ile alınan Nyquist grafikleri

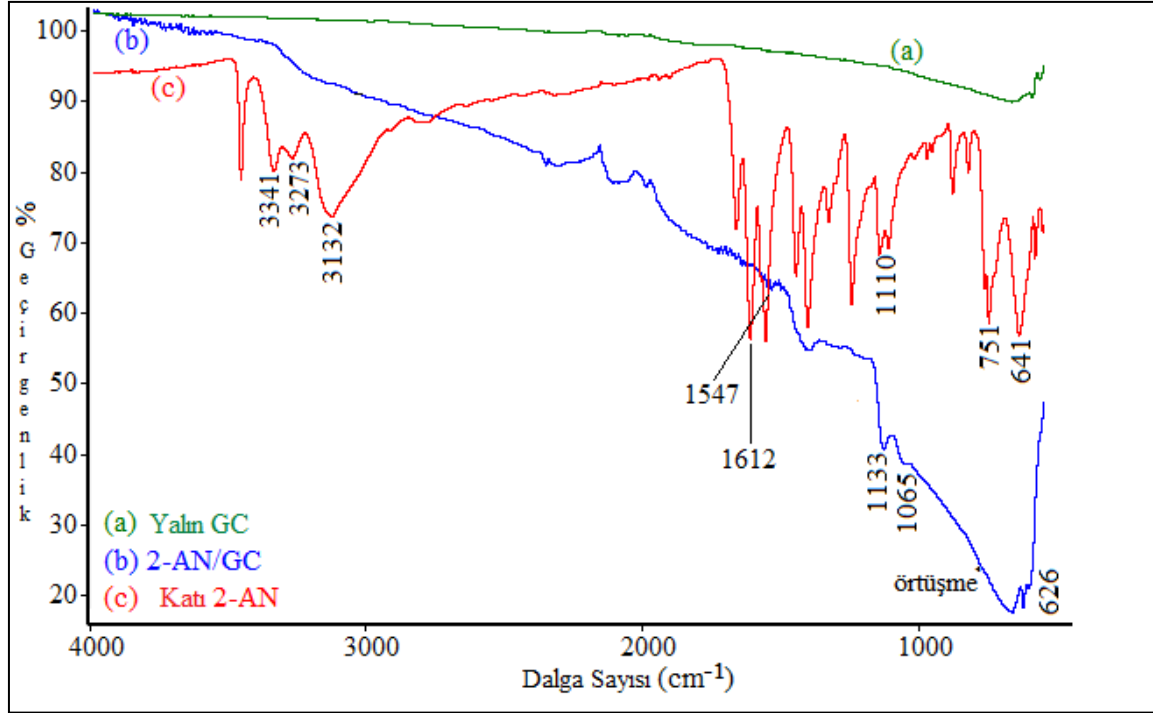
Çizelge 4.1. Yalın GC ve 2-AN/GC elektrotlarına yapılan fitleme sonucu elde edilen devre elemanları ve değerleri.

Elektrot	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Q ($S^N \Omega^{-1}$)	N	W ($S^{1/2} \Omega^{-1}$)
Yalın GC	105,0	658,8	$5,61 \times 10^{-6}$	0,880	$3,50 \times 10^{-4}$
2-AN/GC	88,7	$4,21 \times 10^4$	$1,46 \times 10^{-5}$	0,790	-

4.2.3. 2-AN'ın GC yüzeyine elektropolimerizasyonu ve 2-AN/GC sensörünün FT-IR analizi

FTIR analizleri, GC elektrot yüzeyine kaplanan 2-AN filminin içerdiği fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında yüksek saflıkta, 10,0 mm çapında ve 2,0 mm kalınlığında cam karbon diskler kullanılmıştır. Çıplak GC yüzeyinin, katı haldeki monomer 2-AN'ın ve GC üzerindeki 2-AN filminin FTIR spektrumları Şekil 4.7'de sunulmuştur. Ana IR bantlarının dalga sayıları ve karşılık geldikleri titreşimler Çizelge 4.2'de yer almaktadır. Katı 2-AN spektrumunda $-NH_2$ grubuna ait 3341 ve 3273 cm^{-1} 'de zayıf gerilme bantları görülmüştür (Şekil 4.7, (c)). Ancak, 2-AN filminin FTIR spektrumunda (Şekil 4.7, (b)) bu bantlara rastlanmamıştır. Bu

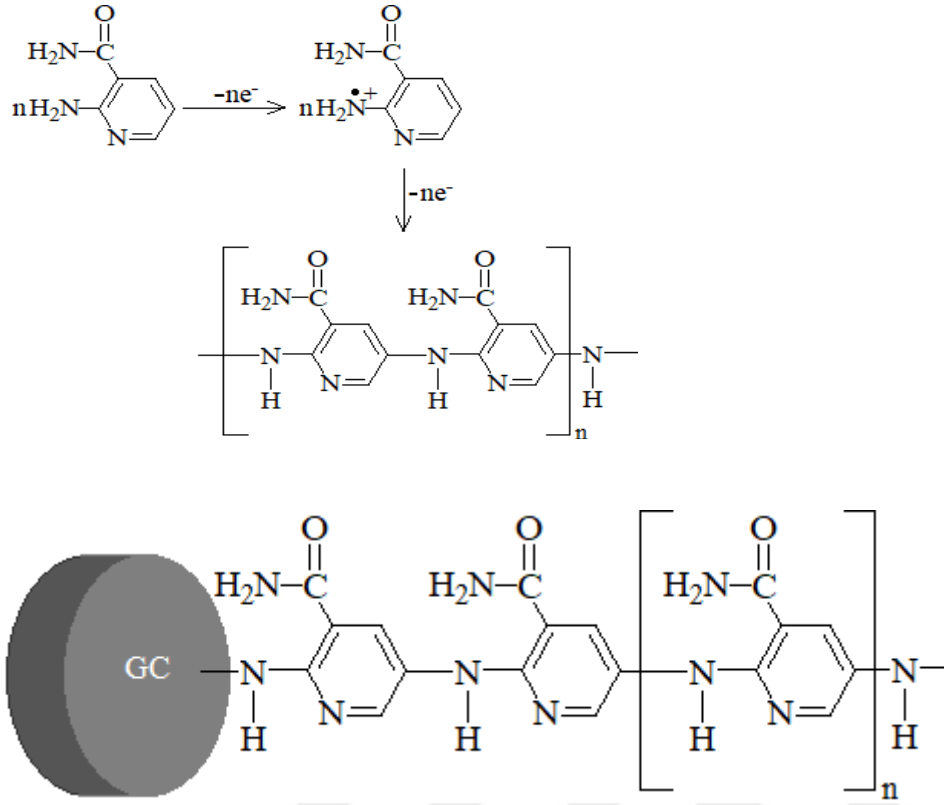
durum, $-NH_2$ grubunun yüzeye bağlanmada rol oynadığını göstermektedir (Uzun ve Güllü, 2025). Ayrıca, katı 2-AN spektrumundaki bu karakteristik bantların, polimer formda kaybolması, amino gruplarının polimerleşme sürecine katıldığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, katı 2-AN spektrumunda primer aminlerin N-H deformasyon bandı yaklaşık 1612 cm^{-1} deydi. Bu, poly(2-AN) filminde 1547 cm^{-1} 'de çok zayıf bir band olarak gözlemlenmiştir. Katı 2-AN'ın spektrumunda N-H gerilme bandı 3600 ile 3200 cm^{-1} aralığında net bir şekilde gözlemlenirken, poly(2-AN) filminde bu bantlar birbirinin üzerine binmiş ve belirginliklerini yitirmiştir. N-N gerilme bandı, katı 2-AN spektrumunda gözlemlenmezken, poly(2-AN) filminde 1133 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, 2-AN monomerlerinin 2-AN filminin NH grubunda elektropolimerize olduğunu göstermektedir. Buradan, 2-AN'nin $-NH$ grubu üzerinden elektropolimerize olduğu anlaşılmaktadır (Tabanlıgil Calam ve Taşkın, 2024). O=C-N gerilme bantları, katı 2-AN ve poly(2-AN) filminde sırasıyla 641 cm^{-1} ve 626 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Olar ve diğerleri, 2014). C-N gerilme bantları ise 1110 cm^{-1} ve 1065 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Bayarı ve diğerleri, 2003). Piridin halkasında bulunan C-H gerilme bandı ve aromatik C-H gerilme bandı, katı 2-AN spektrumunda sırasıyla 751 cm^{-1} ve 3132 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, bu bantlar poly(2-AN) film spektrumunda bu bölgelerde örtüşmüştür (Dziewulska-Kułaczkowska ve diğerleri, 2009; Uzun & Tabanlıgil Calam, 2023). Bu değişikliklerin sebebi elektropolimerizasyon işleminden sonra sonra piridin halkası etrafında elektron yoğunluğunun değişimden kaynaklanabilir. Tüm bu veriler kullanılarak, 2-AN'nin GC yüzeyindeki elektropolimerizasyon mekanizması Şekil 4.8'deki gibi olabilir. 2-AN'nin elektropolimerizasyonu, önce radikal oluşumu ile başlar. Oluşan radikaller bir araya gelerek radikal-radikal bağları oluşturur. Bu süreç tekrar ettikçe zincir büyür ve polimer oluşur. Polimerizasyon, 2-AN molekülündeki 2 numaralı pozisyonundaki amino grubundan başlar. Moleküldeki 3-karboksiamid grubu ise doğrudan reaksiyona girmez, ancak hidrojen bağları oluşturarak polimerin yapısal düzenlenmesine yardımcı olur.



Şekil 4.7. (a) Yalın GC yüzeyi (yeşil), (b) GC yüzeyindeki poly(2-AN) filmi (mavi) ve (c) katı monomer 2-AN (kırmızı) FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.2. Katı 2-AN ve 2-AN/GC yüzeyine ait FT-IR spektrum verileri ve bunların tayini

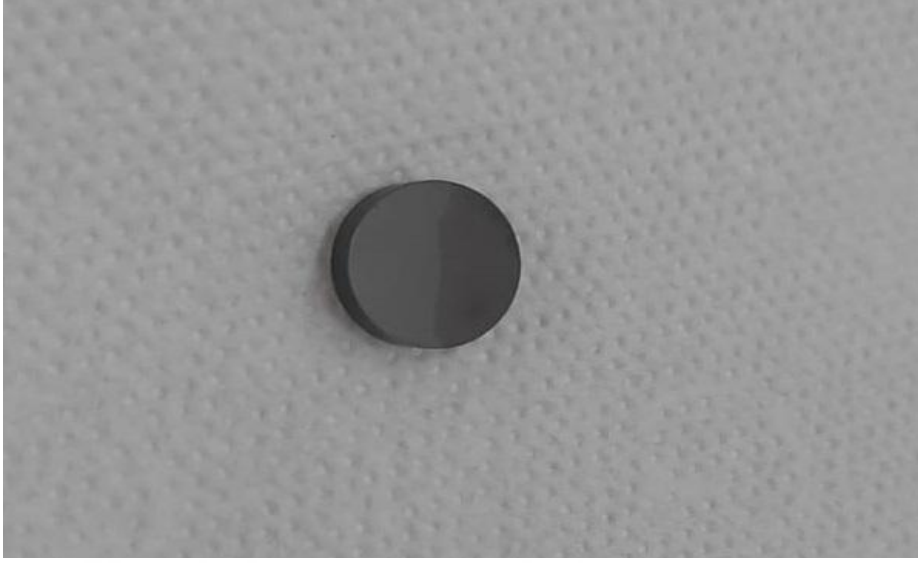
Katı 2-AN	Poly(2-AN) film	Tayin	Referans
641	626	$\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N})$	Olar ve diğerleri, 2014
1110	1065	C-N gerilmesi	Bayarı ve diğerleri, 2003
751	örtüşme	C-H Piridin halkası	Dziewulska Kułaczowska ve diğerleri, 2009
3132	örtüşme	Aromatik C-H gerilmesi	Uzun ve Tabanlıgil Calam, 2023
1612	1547	Primer aminlerin' N-H deformasyonu	Olar ve diğerleri, 2014
3341 ve 3273	-	-NH ₂ gerilmesi	Olar ve diğerleri, 2014



Şekil 4.8. GC yüzeyinde 2-AN'nin GC yüzeyine olası bağlanma şekli ve olası elektropolimerizasyonu.

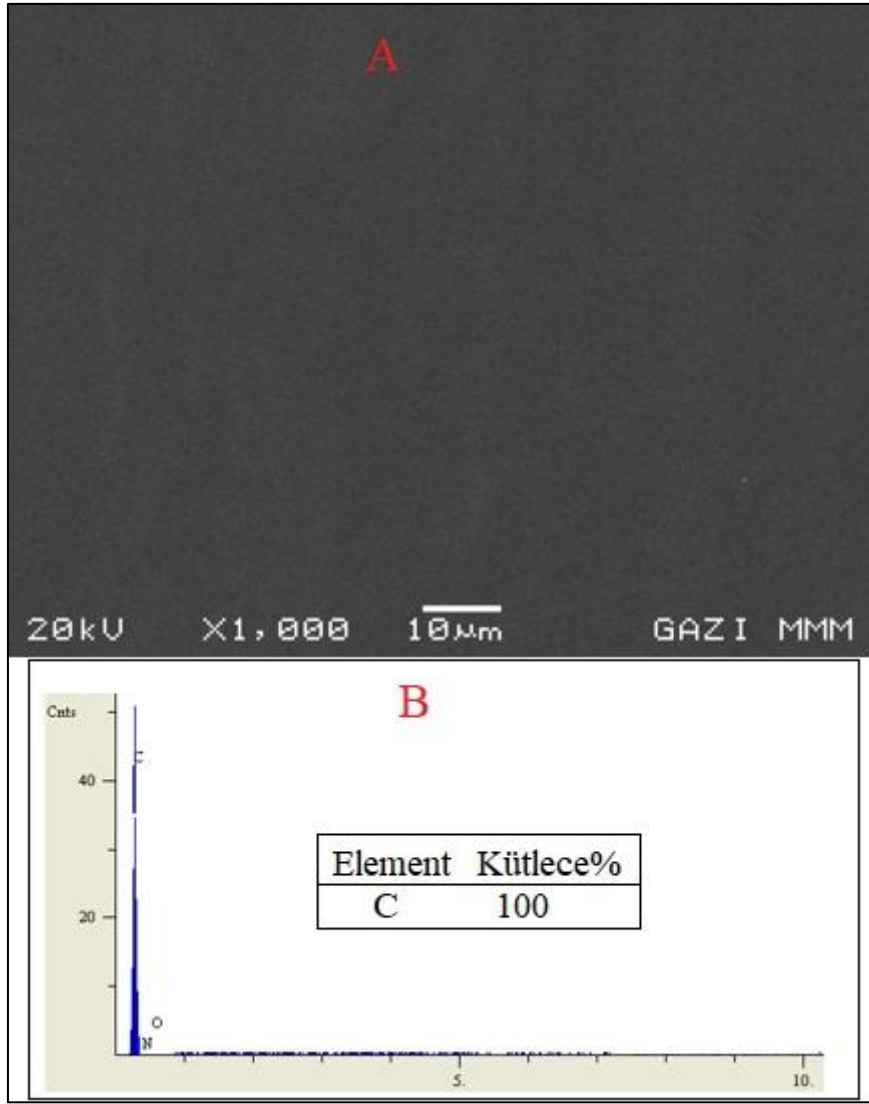
4.2.4. 2-AN/GC elektrodunun SEM-EDX tekniği ile karakterizasyonu

Yalın GC ve 2-AN/GC elektrotlarının yüzey morfolojisinin karşılaştırılması için SEM-EDX tekniği kullanılmıştır. Kaplama yapılan elektrot Şekil 4.9'da yer almaktadır. Elektrodun bir kısmı krokodil ile tutturularak çözelti içerisinde daldırılmıştır. Çözelti içerisine daldırılan kısımdan modifiye elektrodun, krokodil ile tutturulan kısımdan ise yalın elektrodun SEM-EDX analizleri yapılmıştır.

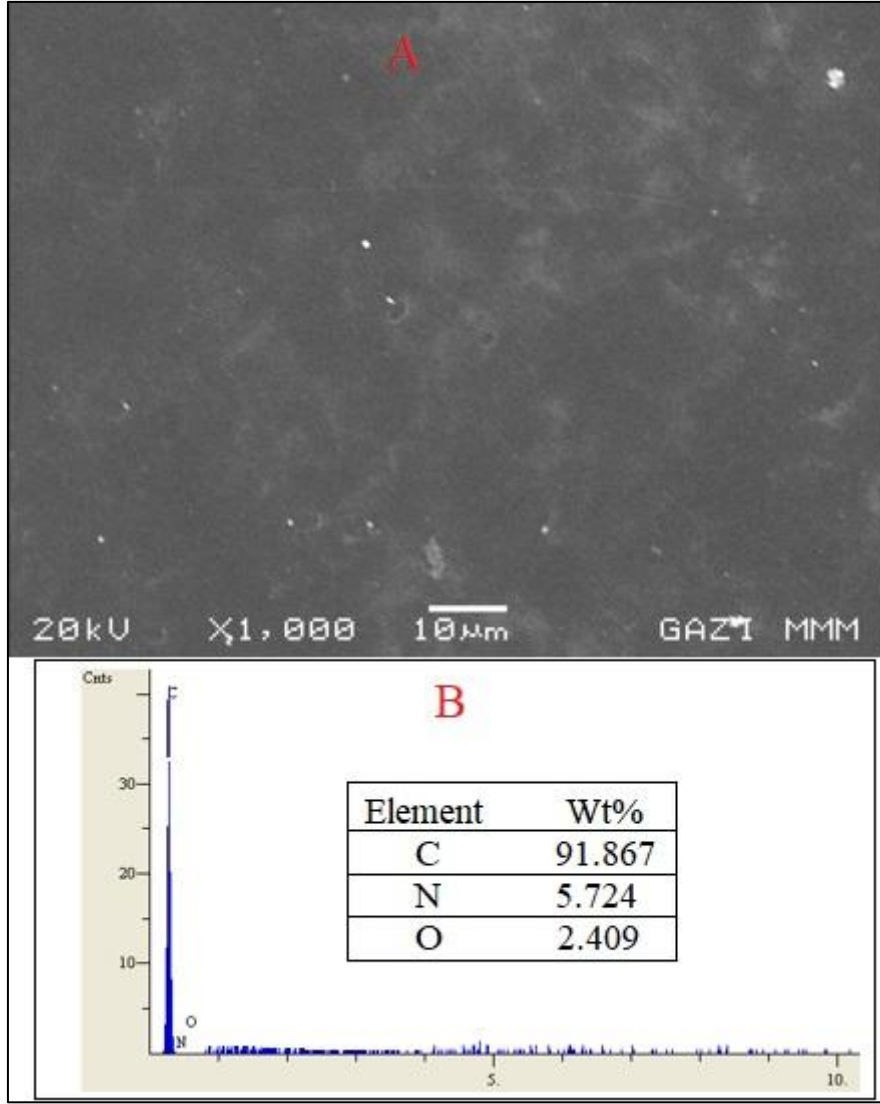


Şekil 4.9. Kaplama yapılan elektrodun görüntüsü

Yalın ve modifiye yüzeylerin morfolojileri SEM kullanılarak incelenmiş ve kimyasal bileşimleri EDX kullanılarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.10A ve Şekil 4.11A sırasıyla Yalın ve modifiye GC yüzeylerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.10A’da yalın GC yüzeyinin çok düzgün bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.10B’de görülen yalın GC’nin EDX verileri, GC yüzeyinde C elementinin ağırlık-(atomik) yüzde değeri 100 olarak elde edildiği görülmektedir. Bu durum, yalın GC yüzeyinde var olan ve elektrodunun temelini oluşturan karbon elementini işaret etmekte olup yüzeyde herhangi bir kaplama maddesi ya da kirlilik olmadığını göstermektedir. 2-AN/GC’nin morfolojisi Şekil 4.11A’da düzensiz ve pürüzlü bir görünüme sahip olduğu görülmektedir. Yalın GC ve 2-AN/GC yüzeylerinin görünümündeki farklılık, GC yüzeyinde 2-AN filminin oluşumunu açıkça göstermektedir. Şekil 4.10B ve Şekil 4.11B, sırasıyla yalın GC ve 2-AN/GC yüzeylerinin elementlerin (C, N ve O) ağırlık-(atomik) yüzde değerlerini ve EDX analiz spektrumunu göstermektedir. 2-AN/GC yüzeyindeki O, N ve C elementlerinin (atomik) ağırlıkça yüzde değerleri sırasıyla 2,409, 5,724 ve 91,867 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, 2-AN filminin GC yüzeyindeki oluşumunu doğrulamaktadır (Calam ve Taşkın, 2024).



Şekil 4.10. A. Yalın GC elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü, B. Yalın GC elektrot yüzeyinin EDX analiz sonucu

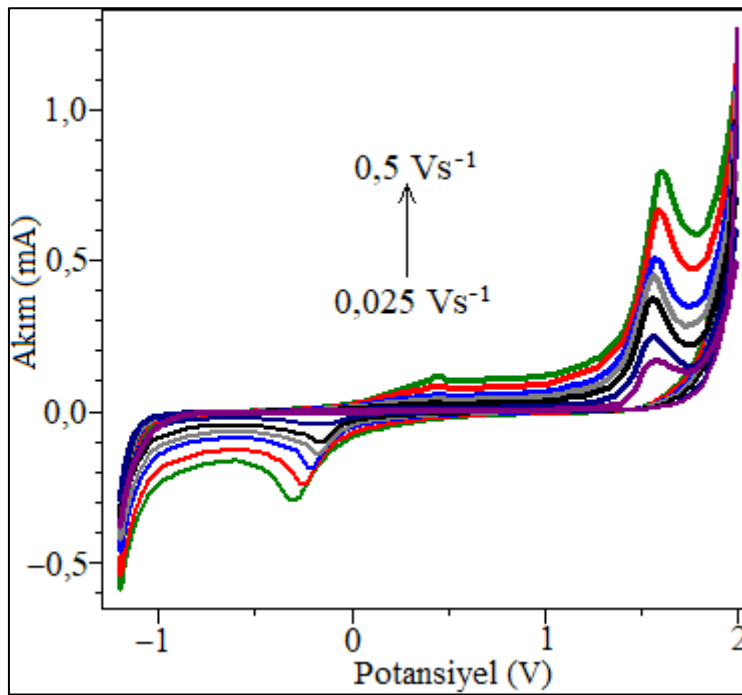


Şekil 4.11. A. 2-AN/GC elektrot yüzeyinin SEM görüntüsü, B. 2-AN/GC elektrot yüzeyinin EDX analiz sonucu

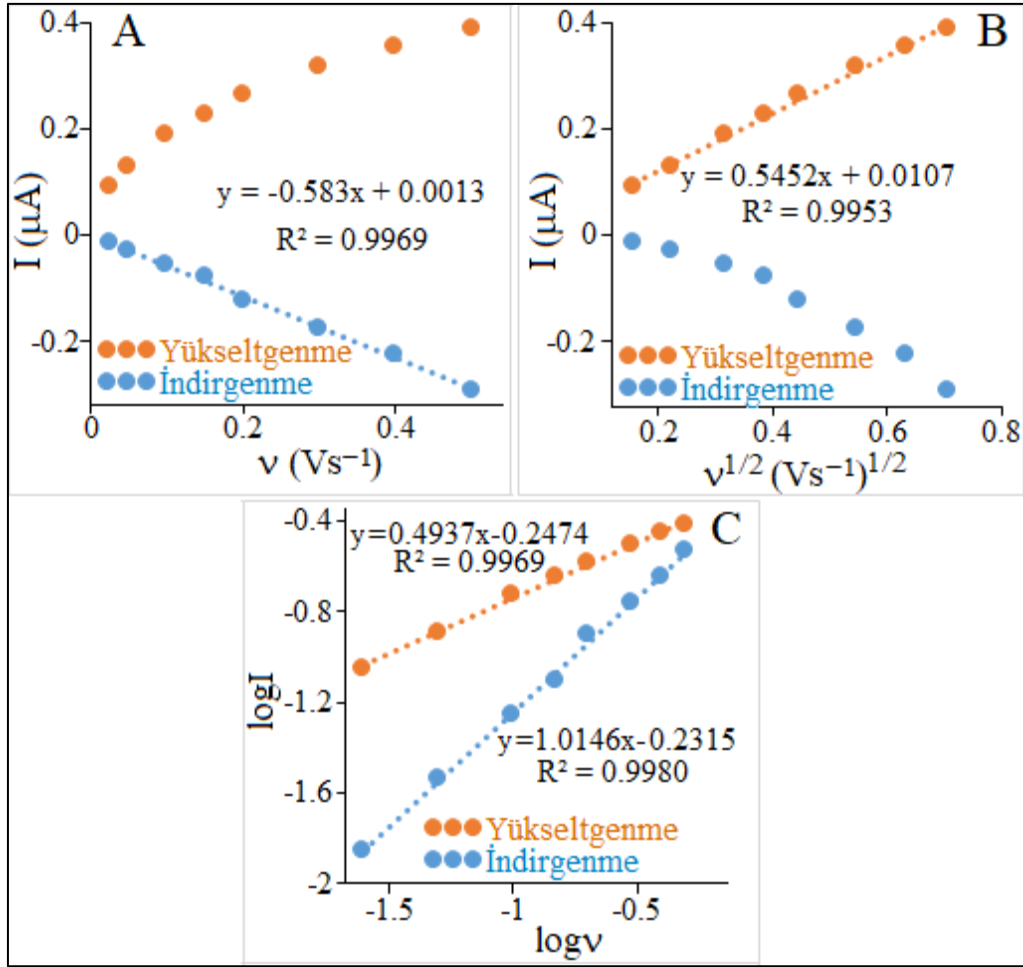
4.3. 0,1 M H₂SO₄ Ortamında 2-AN'nin GC elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışı

2-AN'nin GC elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla yüzeyi temizlenmiş GC elektrot 1×10^{-3} M 2-AN çözeltisine daldırılmıştır ve 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 V.s⁻¹ tarama hızlarında CV'leri alınmıştır. Bu voltamogramlar Şekil 4.12'de görülmektedir. Elde edilen katodik ve anodik piklerin akım değerleri tarama hızı değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.13A'da indirgenme piki için $I_{pc} = -0,5830v + 0,0013$ ($R^2 = 0,9969$) denklemine sahip bir doğru elde edilmiştir. Ancak indirgenme piki için Şekil 4.13B'de görülen $I_{pc} - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olarak elde edilememiştir. Bu her iki durum da 2-AN'nin indirgenme sürecinin adsorpsiyon kontrollü

olduğunu göstermektedir. Şekil 4.13C'deki $\log I$ - $\log v$ grafiğinin eğimi, tepkimenin kontrol mekanizması hakkında bilgi verir. Eğer eğim yaklaşık 0,5 ise süreç difüzyon tarafından, yaklaşık 1,0 ise adsorpsiyon tarafından kontrol ediliyor demektir. Eğimin 0,5 ile 1,0 arasında olması ise hem difüzyon hem de adsorpsiyonun sürece birlikte katkı sağladığını gösterir. Şekil 4.13C'de çizilmiş olan 2-AN'nin $\log I$ - $\log v$ grafiğinin eğim değeri, indirgenme süreci için 1,0146, yükseltgenme süreci için 0,4937 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, daha önceki sonuçları destekleyerek 2-AN'nin indirgenme sürecinin adsorpsiyon kontrollü, yükseltgenme sürecinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. Yalın GC yüzeyinde 0,1 M H_2SO_4 içinde 1×10^{-3} M 2-AN'nin CV tekniği ile 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 $V.s^{-1}$ tarama hızlarında alınmış voltamogramları

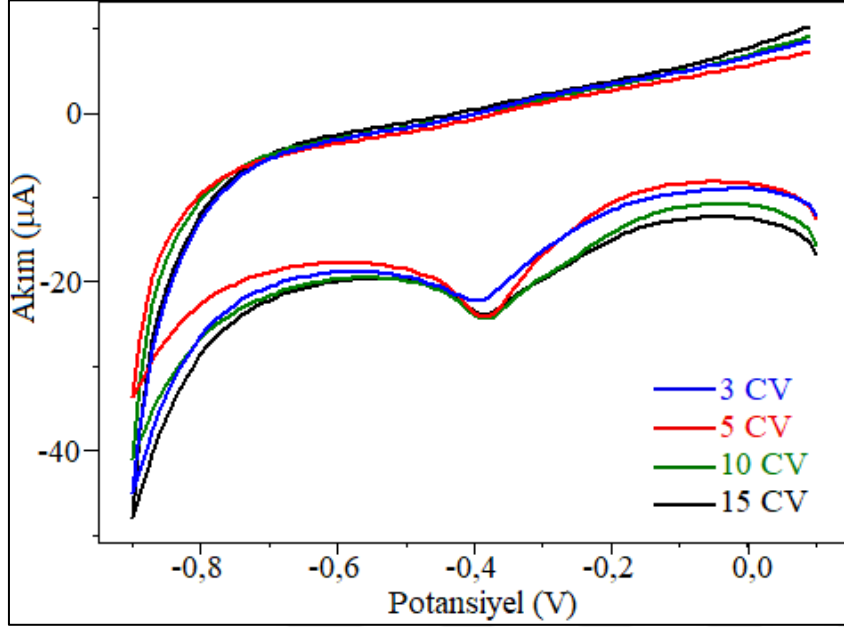


Şekil 4.13. Yalın GC yüzeyinde 0,1 M H₂SO₄ içinde 1×10^{-3} M 2-AN'nin CV tekniği ile 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 V.s⁻¹ tarama hızlarında çizilmiş (A) I- v grafiği, (B) I- $v^{1/2}$ grafiği ve (C) log I-log v grafiği

4.4. 2-AN/GC Elektrodunun Hazırlanmasında Uygun Olan Çevrim Sayısının Belirlenmesi

Bir sensör olarak kullanılmak üzere hazırlanan modifiye elektrotların hazırlanma sürecinde, uygun olan çevrim sayısının belirlenmesi, sensörün hassasiyeti açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada uygun olan çevrim sayısı, analit olarak kullanılan 2-NP'ye karşı sensörün duyarlılığı dikkate alınarak belirlenmiştir. Bu amaçla, 3, 5, 10 ve 15 çevrim sayılarıyla hazırlanmış 2-AN/GC elektrotlarının yüzeyinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin CV tekniği ile voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlar Şekil 4.14'de görülmektedir. 2-NP'nin farklı çevrim sayılarıyla hazırlanmış olan 2-AN/GC elektrotları yüzeyinde, elde edilmiş indirgenme pikinin akım değerleri Çizelge 4.3'de görülmektedir. En büyük pik akım değeri 5 çevrim sayısı ile elde edildiği için uygun olan döngü sayısının 5 olduğuna karar verilmiştir. Çevrim sayısının artmasıyla akım değerinin azalması,

hassasiyetin azaldığını göstermektedir. Bu nedenle 15'den daha fazla çevrim sayısı ile elektrot hazırlanmamıştır.



Şekil 4.14.3, 5, 10 ve 15 çevrim sayılarıyla hazırlanmış 2-AN/GC elektrotlarının yüzeyinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin CV tekniği ile alınmış voltamogramları.

Çizelge 4.3. 3, 5, 10 ve 15 çevrim sayılarıyla hazırlanmış 2-AN/GC elektrotlarının yüzeyinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin indirgenme pik akım değerleri

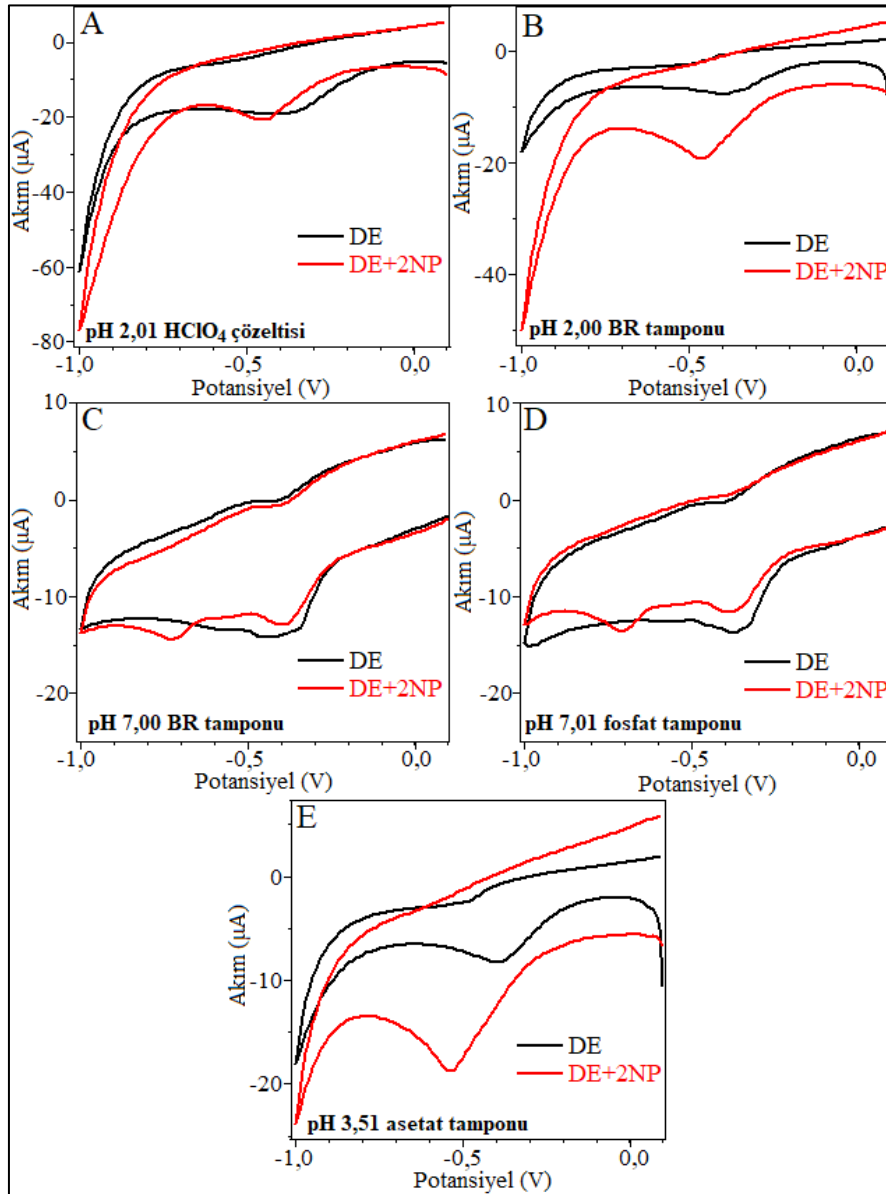
Çevrim sayısı	İndirgenme pik akım değerleri (µA)
3	-7,09
5	-10,51
10	-8,02
15	-6,59

4.5. 2-AN/GC Elektrot Yüzeyinde 2-NP'nin Elektrokimyasal Davranışı

4.5.1. 2-NP'nin indirgenme pikine destek elektrolitin etkisi

Destek elektrolit (DE) olarak kullanılacak olan çözeltinin türü ve pH değeri, hedef analitlerin voltametrik tayinlerinde pik akımı değerleri üzerinde oldukça etkilidir. Bu nedenle, pH 2,01 HClO₄ çözeltisi (Şekil 4.15A), pH 2,00 BR tampon çözeltisi (Şekil 4.15B), pH 3,51 Asetat tampon çözeltisi (ABS, Şekil 4.15C), pH 7,00 BR tampon çözeltisi (Şekil 4.15D) ve pH 7,01 fosfat tampon çözeltisi (PBS, Şekil 4.14E), 2-AN/GC modifiye elektrodun yüzeyindeki 2-NP tayininde en iyi analitik performansı gösterdiği en iyi destek

elektrolit ortamını belirlemek için kullanıldı. Bu çözeltilerde 1×10^{-5} M derişimindeki 2-NP'nin katodik pik akım değeri belirlendi. Elde edilen voltamogramlar ve 2-NP'nin indirgenme pik akım değeri sırasıyla Şekil 4.15 ve Çizelge 4.4'de gösterilmektedir. Şekil 4.15'de verilen voltamogramlardan indirgenme pik akımının en yüksek değeri pH 2,00 BR tamponunda elde edilmiştir. Bu, 2-AN/GC sensörü ile 2-NP'nin voltammetrik tayini için, destek elektrolit olarak BR tamponunun uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda BR tamponu ortamı kullanılmıştır.



Şekil 4.15. 1×10^{-5} M 2-NP'nin farklı DE çözeltilerinde alınmış voltamogramları. (A) pH 2,01 HClO_4 çözeltisi, (B) pH 2,00 BR tampon çözeltisi, (C) pH 3,51 Asetat tampon çözeltisi, (D) pH 7,00 BR tampon çözeltisi ve (E) pH 7,01 fosfat tampon çözeltisi

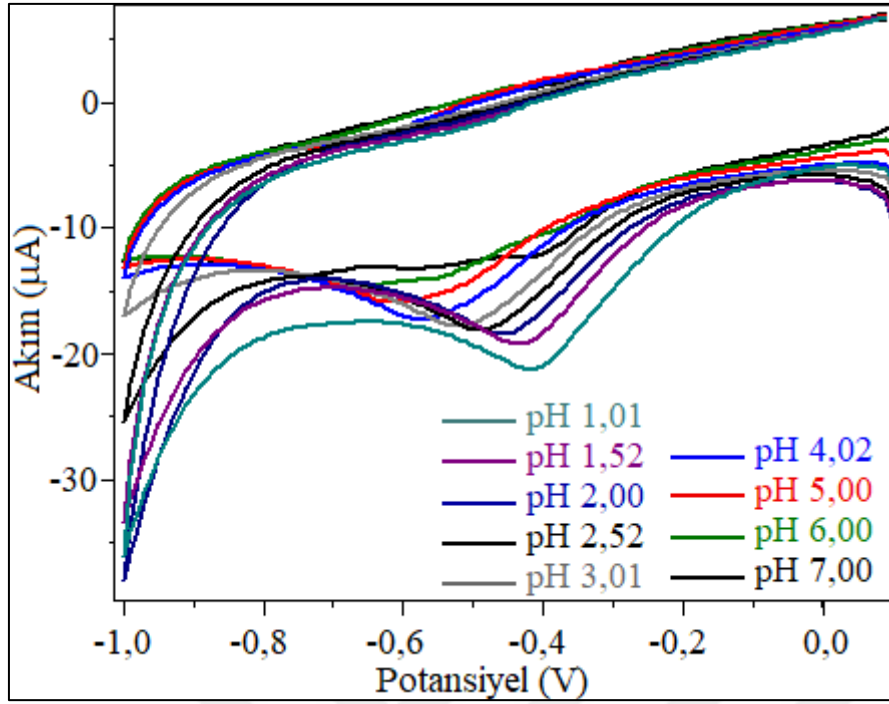
Çizelge 4.4. Farklı DE çözeltilerinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin indirgenme pik akım ve potansiyel değerleri

DE ortamları	İndirgenme pik akım değerleri (μA)	İndirgenme pik potansiyel değerleri (V)
pH 2,00 BR	-7,45	-0,46
pH 2,01 HClO ₄	-6,41	-0,46
pH 3,51 ABS	-7,21	-0,54
pH 7,00 BR	-1,81	-0,73
pH 7,01 PBS	-2,34	-0,71

BR tamponu için en uygun olan pH değeri belirlemek amacıyla, pH değerleri 1,01, 1,52, 2,00, 2,52, 3,01, 4,02, 5,00, 6,00, ve 7,00 olan bir seri BR tampon çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde 1×10^{-5} M 2-NP'nin CV tekniği ile elde edilen voltamogramları Şekil 4.16'de ve katodik pik akım değerleri Çizelge 4.5'de görülmektedir. Ayrıca bu voltamogramlardan elde edilen indirgenme piklerinin akım ve potansiyel değerleri, pH'ya karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen I-pH (siyah) ve E-pH (mavi) grafikleri Şekil 4.17'da görülmektedir. En yüksek pik akım değeri pH 1,01 BR tamponu artamında elde edildiği için, 2-AN/GC yüzeyinde 2-NP tayini için uygun olan destek elektrolit ortamının pH 1,01 BR tamponu olduğuna karar verilmiştir.

$$\frac{dEp}{dpH} = \frac{2.303mRT}{nF} \quad (4.3)$$

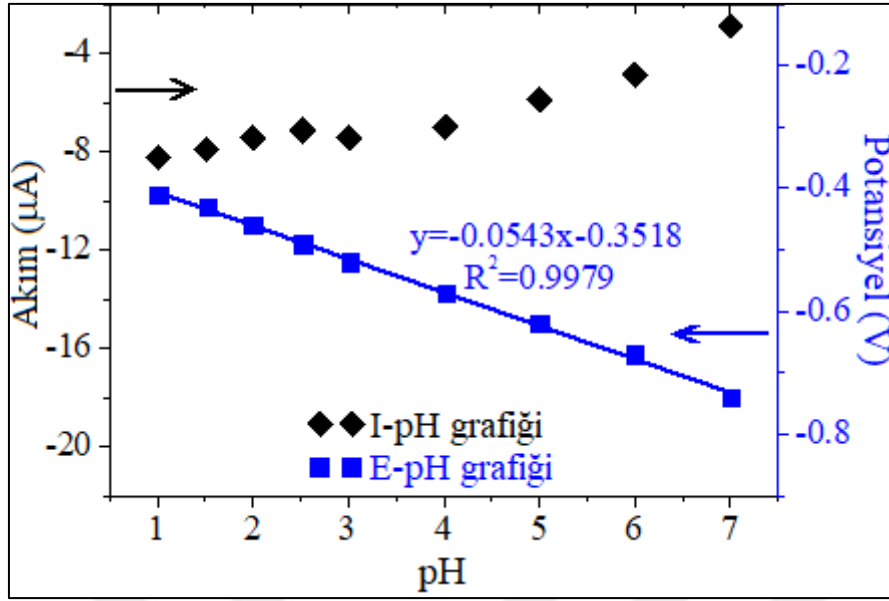
Şekil 4.17'da görülen 2-NP'nin katodik pik akım ve potansiyel değerleri artan pH değerleriyle birlikte azalmıştır. 2-NP'nin katodik piki için çizilen pH'ya karşı potansiyel grafiğinin denklemi $E = -0.0543 \text{ pH} - 0.3518$ ($R^2 = 0.9979$) olarak elde edilmiştir. pH'a karşı E grafiğinin eğim değeri 54.3 mV.pH^{-1} olarak bulunmuştur. Eşitlik 4.3'de bu değerler kullanılarak m/n değerleri (n ve m sırasıyla elektron ve proton sayılarıdır) hesaplanmıştır (Uzun ve Calam, 2023). 2-NP'nin indirgenme süreci için m/n değeri 0.92 (yaklaşık 1) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, 2-NP'nin elektro-indirgenme sürecinin $1e^-/1H^+$ mekanizması altında gerçekleştiğini göstermiştir (Calam ve Çakıcı, 2022).



Şekil 4.16. BR tamponunun 1,01, 1,52, 2,00, 2,52, 3,01, 4,02, 5,00, 6,00 ve 7,00 pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerinde 1×10^{-5} M μ M 2-NP'nin alınmış dönüşümlü voltamogramları

Çizelge 4.5. BR tamponunun 1,01, 1,52, 2,00, 2,52, 3,01, 4,02, 5,00, 6,00 ve 7,00 pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin indirgenme pikinin akım ve potansiyel değerleri

pH	İndirgenme pik akım değerleri (μ A)	İndirgenme pik potansiyel değerleri (V)
1,01	-8,26	-0,41
1,52	-7,92	-0,43
2,00	-7,45	-0,46
2,52	-7,15	-0,49
3,01	-7,44	-0,52
4,02	-7,00	-0,57
5,00	-5,91	-0,62
6,00	-4,87	-0,67
7,00	-2,9	-0,74



Şekil 4.17. BR tamponunun 1,01, 1,52, 2,00, 2,52, 3,01, 4,02, 5,00, 6,00 ve 7,00 pH değerlerine karşı 1×10^{-5} M 2-NP'nin indirgenme pikinin akım ve potansiyel değerleri grafiği

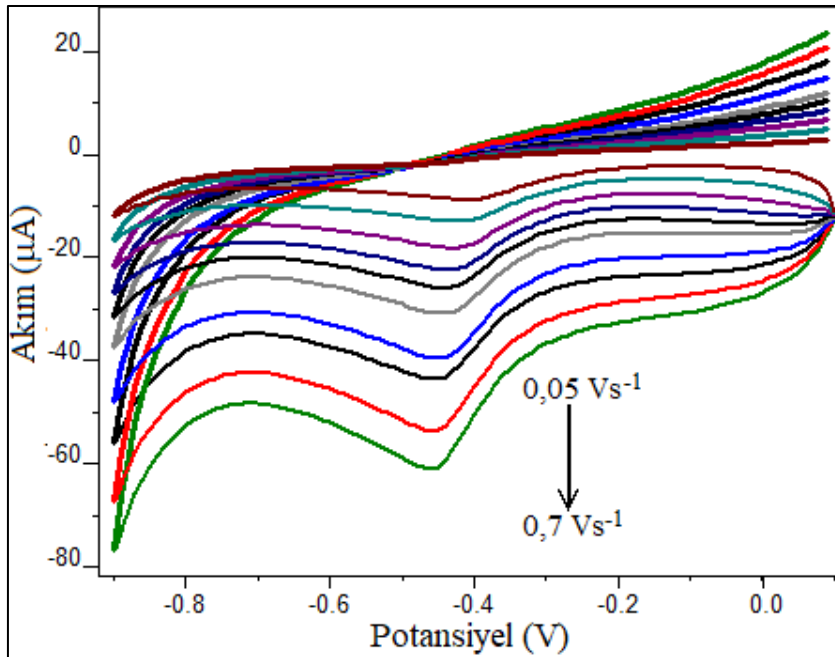
4.5.2. 2-NP'nin İndirgenme pikine tarama hızının etkisi

2-NP'nin 2-AN/GC yüzeyindeki indirgenme sürecini incelemek için, CV tekniği kullanılarak 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 ve 0,7 $V.s^{-1}$ olmak üzere farklı tarama hızı değerlerinde bir dizi voltamogram alınmıştır. Bu voltamogramlar Şekil 4.18'de verilmiştir. Voltamogramlardaki katodik pik akım ve potansiyel değerleri okunarak Çizelge 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.19'da, tarama hızına karşı 2-NP'nin indirgenme pik akımları arasında doğrusal bir ilişki olmadığı görülebilir. Bu, 2-NP'nin katodik sürecinin adsorpsiyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Şekil 4.20'deki grafik, 2-NP'nin katodik pik akımının tarama hızının karekökü ile doğrusal olarak arttığını göstermektedir. Grafiğin denklemi $I_{pc} (\mu A) = -19,691 v^{1/2} + 0,1118$ ($R^2 = 0,9970$) olarak bulunmuştur. Bu sonuç, 2-NP'nin 2-AN/GC elektrot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.21'de ise, 2-NP'nin pik akımının logaritması ($\log I$) ile tarama hızının logaritması ($\log v$) arasındaki ilişki grafiği verilmiştir. Bu grafiğin denklemi $\log I_{pc} = 0,5229 \log v + 1,3012$ ($R^2 = 0,9963$) şeklindedir ve eğimi teorik değer olan 0,5'e çok yakındır. Bu da indirgenme sürecinin difüzyon tarafından kontrol edildiğini doğrulamaktadır. Tüm bu bulgular, 2-NP'nin 2-AN/GC yüzeyindeki indirgenmesinin difüzyon kontrollü bir mekanizmayla gerçekleştiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Laviron teorisi kullanılarak, 2-NP'nin geri dönüşü olmayan indirgenme reaksiyonunda transfer edilen elektron sayısı Eşitlik 4.4 yardımıyla hesaplanmıştır (Calam, 2020). Bu eşitlikte; v tarama hızı, R evrensel gaz sabiti ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), k_0 heterojen hız sabiti, n elektron sayısı, F Faraday sabiti ($96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), T sıcaklık (298 K), E° formal potansiyel ve E_p pik potansiyelini (V , Ag/AgCl referans elektroduna göre) temsil eder. Ayrıca, α yük transfer katsayısıdır ve geri dönüşümsüz reaksiyonlarda genellikle 0,5 olarak kabul edilir.

$$E_p = E^\circ + \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log \frac{RTk^0}{\alpha nF} + \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log v \quad (4.4)$$

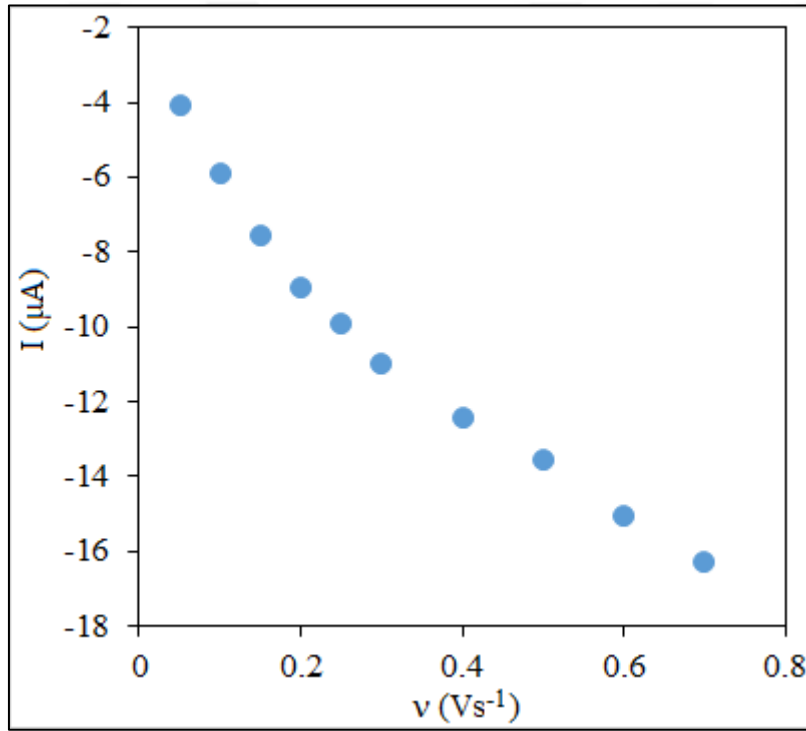
Eşitlik 4.4'ye göre E_p 'nin $\log v$ 'ya karşı grafiği mükemmel bir doğrusallık göstermektedir. Eşitlikte eğim değeri ($0,0598$), $2.303RT/\alpha nF$ 'ye karşılık gelip, 2-NP'nin indirgenme sürecinde n değeri $1,98$ (yaklaşık olarak 2'ye eşit) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, önceki çalışmalarda modifiye elektrot yüzeylerindeki 2-NP indirgenmesi için bildirilen sonuçlarla tutarlıdır. pH etkisi başlığı altında yapılan çalışmanın sonucuna dayanarak, 2-NP'nin 2-AN/GC yüzeyindeki indirgenme süreci iki proton ve iki elektronlu bir süreç olduğu anlaşılmıştır. Bu verilere dayanarak, 2-NP'nin 2-AN/GC sensöründeki olası elektroindirgenme mekanizması Şekil 4.23'deki gibi olabilir.



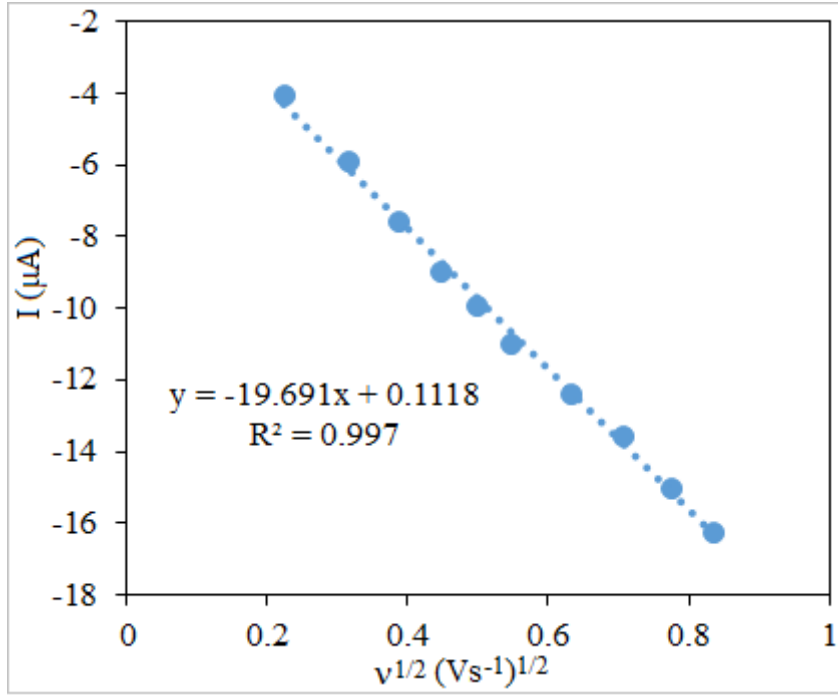
Şekil 4.18. $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 2-NP'nin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak $0,05$, $0,1$, $0,15$, $0,2$, $0,25$, $0,3$, $0,4$, $0,5$, $0,6$ ve $0,7 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızlarıyla alınmış voltamogramları

Çizelge 4.6. 1×10^{-5} M 2-NP'nin dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 ve 0,7 $V.s^{-1}$ tarama hızlarıyla elde edilen indirgenme pik akımı ve potansiyeli değerleri

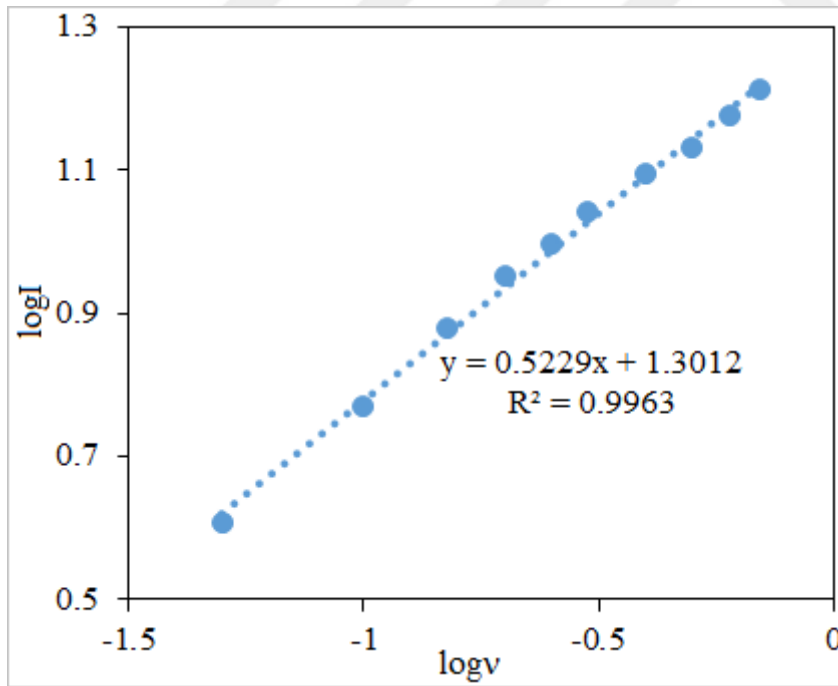
v ($V.s^{-1}$)	$v^{1/2}$ ($V.s^{-1}$) ^{1/2}	$\log v$	I (μA)	$\log I$	E (V)
0,05	0,223	-1,301	-4,05	0,607	-0,405
0,1	0,316	-1	-5,88	0,769	-0,425
0,15	0,387	-0,823	-7,58	0,879	-0,435
0,2	0,447	-0,698	-8,97	0,952	-0,44
0,25	0,5	-0,602	-9,92	0,996	-0,445
0,3	0,547	-0,522	-11,00	1,041	-0,45
0,4	0,632	-0,397	-12,42	1,094	-0,46
0,5	0,707	-0,301	-13,56	1,132	-0,465
0,6	0,774	-0,221	-15,03	1,176	-0,47
0,7	0,837	-0,154	-16,27	1,211	-0,475



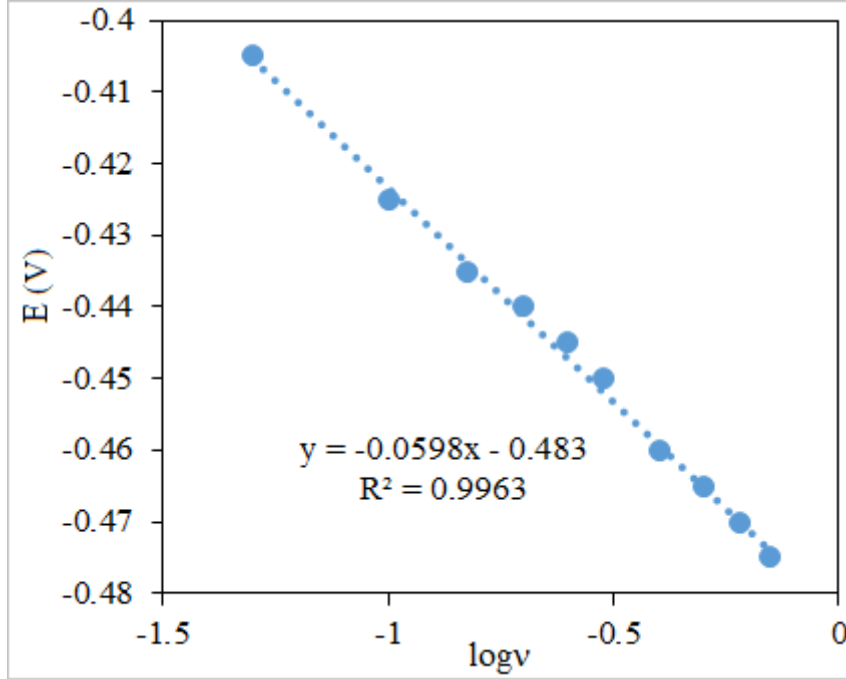
Şekil 4.19. 1×10^{-5} M 2-NP'nin 0,05 ve 0,7 $V.s^{-1}$ tarama hızları arasında elde edilen I-v grafiği



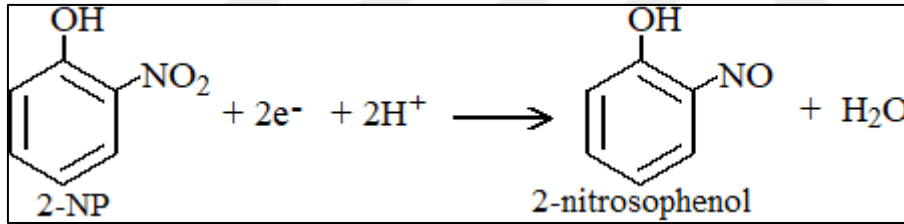
Şekil 4.20. 1×10^{-5} M 2-NP'nin 0,05 ve 0,7 V.s^{-1} tarama hızları arasında elde edilen $I-v^{1/2}$ grafiği



Şekil 4.21. 1×10^{-5} M 2-NP'nin 0,05 ve 0,7 V.s^{-1} tarama hızları arasında elde edilen $\log I - \log v$ grafiği



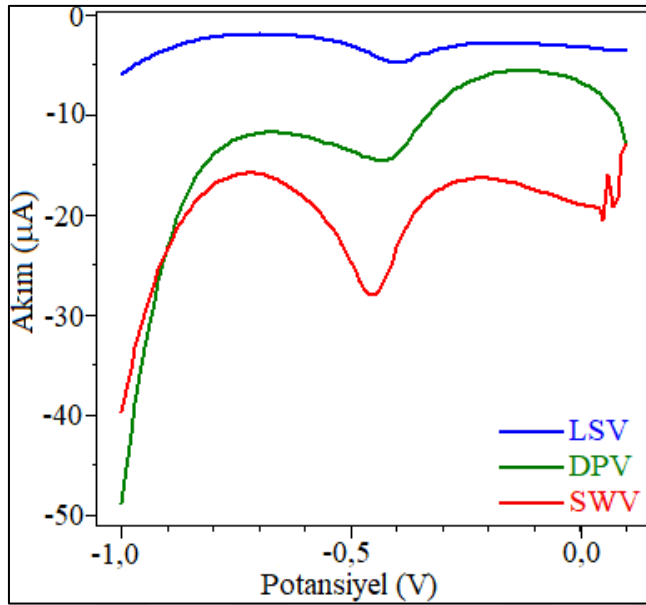
Şekil 4.22. 1×10^{-5} M 2-NP'nin 0,05 ve 0,7 $V.s^{-1}$ tarama hızları arasında elde edilen E(V)-logv grafiği



Şekil 4.23. Hazırlanan 2-AN/GC elektrot yüzeyinde 2-NP'nin olası indirgenme mekanizması

4.5.3. 2-NP tayini için voltammetrik analiz tekniklerinin etkisi

Voltammetrik tayinlerde, ölçüm tekniğinin türü tayinin hassasiyetini etkiler. Bu amaçla 5×10^{-6} M 2-NP'nin katodik pikine LSV, DPV ve SWV gibi voltammetrik tekniklerin üzerindeki etkisi araştırıldı. Şekil 4.24'de gösterilen voltamogramlardan 2-NP'nin indirgenme pik akımlarının değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. LSV, DPV ve SWV yöntemleriyle sırasıyla -2,26 μA (mavi), -5,64 μA (yeşil) ve -11,93 μA (kırmızı) pik akımları elde edilmiştir. Bu sonuçlar, SWV yönteminin 2-NP'nin tespitinde daha yüksek hassasiyet sağladığını göstermektedir. Bu nedenle, sonraki aşamada BBD kullanılarak SWV tekniğinin deneysel parametreleri optimize edilmiş ve 2-AN/GC sensörü yüzeyinde 2-NP'nin hassas ölçümü için en uygun koşullar belirlenmiştir.



Şekil 4.24. 5×10^{-6} M 2-NP'nin çeşitli voltametrik teknikler kullanılarak katodik yönde taranmasıyla elde edilen voltamogramlar

Çizelge 4.7. 5×10^{-6} M 2-NP'nin çeşitli voltametrik teknikler kullanılarak elde edilen indirgenme pik akım değerleri

Ölçüm için kullanılan voltametrik teknik	İndirgenme pik akım değerleri (μA)
LSV	-2,26
DPV	-5,64
SWV	-11,93

4.6. Box-Behnken Yöntemi Kullanılarak SWV Tekniğinin Parametrelerinin Optimizasyonu

2-AN/GC modifiye elektrot yüzeyinde optimize koşullar altında en iyi hassasiyet değerini elde etmek amacıyla SWV tekniğinin parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Bu parametreleri optimize etmek için BBD kullanılmıştır. 2-NP'nin hassasiyetini etkileyen SWV tekniğinin ana parametreleri potansiyel adımı (A), frekans (B) ve darbe genliği (C) olarak seçilmiştir. Değerlendirmeler (-1) düşük seviye, (0) orta seviye ve (+1) yüksek seviye için yapılmıştır (Çizelge 4.8). 15 deneysel tasarım çalışması ve her seviye için 2-NP'nin katodik pik akım değerleri ölçülmüş ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. SWV'nin seçilen parametreleri için analiz seviyeleri

Sembol	Faktör	Seviye		
		Düşük seviye -1	Orta seviye 0	Yüksek seviye +1
A	Potansiyel adımı (mV)	1	5,5	10
B	Frekans (Hz)	5	52,5	100
C	Darbe genliği (mV)	5	52,5	100

Çizelge 4.9. 2-NP'nin katodik pik akımlarının sonuçlarıyla değişkenlerin deneysel tasarımı

		Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Cevap
Standart	Deneme	A: Potansiyel adımı	B: Frekans	C: Darbe genliği	Pik akımı (μA)
15	1	5,5	52,5	52,5	38,83
13	2	5,5	52,5	52,5	37,99
10	3	5,5	100	5	11,91
7	4	1	52,5	100	16,67
4	5	10	100	52,5	59,89
8	6	10	52,5	100	44,84
2	7	10	5	52,5	8,47
11	8	5,5	5	100	4,26
14	9	5,5	52,5	52,5	34,64
3	10	1	100	52,5	22,17
12	11	5,5	100	100	58,87
6	12	10	52,5	5	12,75
9	13	5,5	5	5	1,89
1	14	1	5	52,5	7,75
5	15	1	52,5	5	2,06

Çizelge 4.10'da ANOVA (varyans analizi) ile bulunan kareler toplamı ve ortalama kareler değerleri, F-değeri ve P-değeri görülmektedir. Eşitlik 4.5, ikinci dereceden regresyon modelinin bir denklemi olarak BBD ile oluşturulmuştur. Amaç, 2-NP'nin en yüksek katodik pik akımını elde etmek için değişkenlerin değerlerini optimize etmek ve katodik pik akımının SWV tekniğinin üç farklı parametresiyle nasıl değiştiğini incelemektir.

$$I_{pc} = -5,3371 + 2,2611A + 0,1352B + 0,4256C + 0,0433AB + 0,0204AC + 0,0049BC - 0,3145A^2 - 0,0025B^2 - 0,0052C^2 \quad (4.5)$$

Model F-değerinin 288,06 olması modelin anlamlı olduğunu işaret etmektedir. F-değerinin bu büyük değerinin gürültüden kaynaklanma ihtimali yalnızca %0,01'dir.

Modeldeki terimlerin p-değerleri 0,05'ten küçükse, bu terimler istatistiksel olarak anlamlı kabul edilir. P-değeri 0,05'ten büyük olan terimler ise anlamlı değildir. Bu modele göre, A, B, C, AB, AC, BC ve ayrıca A^2 , B^2 , C^2 terimleri önemli ve etkili model bileşenleridir.

Sonuçlarda anlamlı olmayan uyum eksikliği istenir. Bu durum optimizasyon işleminde modelin uygun olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliği için hesaplanan F-değerinin 0,0726 olması, bu eksikliğin saf hataya kıyasla önemli olmadığını gösterir. Yani, böyle yüksek bir uyum eksikliği F-değerinin oluşma ihtimali %96,92 oranında sadece rastgele gürültü kaynaklıdır.

F-değeri, matematiksel modelin pik akımı tahminlerindeki güvenilirliğini ifade eder. Modelde en yüksek F-değerine sahip bağımsız değişken, modele en güçlü katkıyı yapan faktördür. F-değeri (976,26) dikkate alındığında değişken olarak frekans (B), 2-NP'nin indirgenme pik akımını etkileyen en etkili parametredir (Calam ve Çakıcı, 2022).

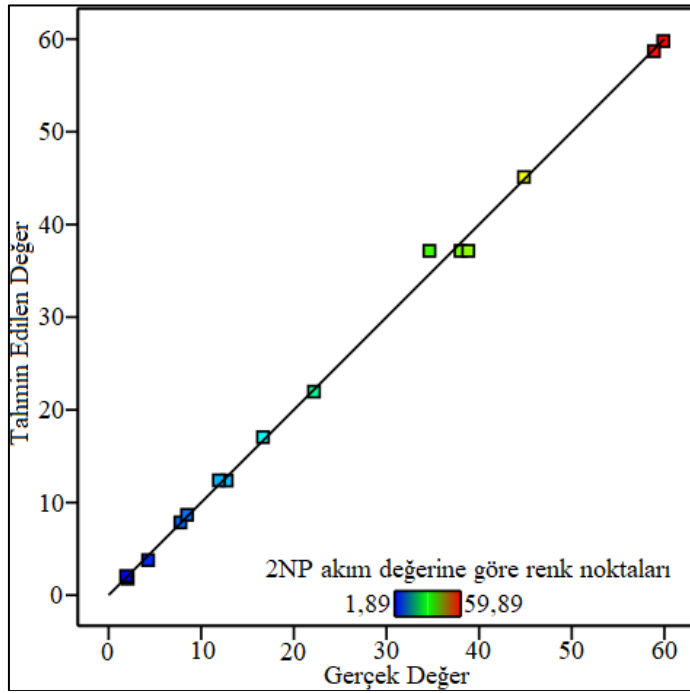
R^2 değerlerinin 1'e yakın olması, modelin tahmin ettiği değerlerle deneysel sonuçlar arasında güçlü bir uyum olduğunu gösterir (Kocakulak ve diğerleri, 2022). Çizelge 4.10'da yer alan Düzeltilmiş R^2 , Tahmin Edilen R^2 ve R^2 değerleri sırasıyla 0,9946, 0,9931 ve 0,9965 olarak bulunmuştur. Bu yüksek değerler, regresyon modelinin deneysel verilerle çok iyi uyum sağladığını ortaya koyar (Ardebili ve diğerleri, 2021b). Özellikle 0,9946 olan Düzeltilmiş R^2 değeri, modelin katodik akım değerlerini yüksek doğrulukla tahmin ettiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, 0,0001'den küçük olan p-değerleri, modeldeki bağımsız değişkenlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterir (Ardebili ve diğerleri, 2021c).

Çizelge 4.10. Box-Behnken deneysel tasarımının uygulanması sonucunda 2-NP'nin katodik akımı için elde edilen ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	df	Karelerin ortalaması	F-değeri	p-değeri	Anlamlılık Seviyesi
Model	5650,61	9	627,85	288,06	< 0,0001	* ^a
A-Potansiyel adımı	746,91	1	746,91	342,69	< 0,0001	* ^a
B-Frekans	2127,80	1	2127,80	976,26	< 0,0001	* ^a
C-Adım genişliği	1152,72	1	1152,72	528,88	< 0,0001	* ^a
AB	342,25	1	342,25	157,03	< 0,0001	* ^a
AC	76,39	1	76,39	35,05	0,0020	* ^a
BC	497,07	1	497,07	228,06	< 0,0001	* ^a
A ²	149,72	1	149,72	68,70	0,0004	* ^a
B ²	142,64	1	142,64	65,44	0,0005	* ^a
C ²	505,91	1	505,91	232,12	< 0,0001	* ^a
Kalan	10,90	5	2,18			
Uyum Eksikliği	1,07	3	0,3566	0,0726	0,9692	* ^c
Saf Hata	9,83	2	4,91			
Kor Toplam $R^2 = 0.9965$ Duyarlılık Oranı = 48.1223 Tahmin Edilen $R^2 = 0.9931$ Düzeltilmiş $R^2 = 0.9946$	5661,51	14				

^ason derece anlamlı, P<0,01; ^banlamlı, P<0,05; ^c anlamlı değil, P>0,05

Şekil 4.25, tahmin edilen akım değerleri ile deneysel ölçümler arasındaki uyumu göstermektedir. Grafikte, tahmin edilen ve deneysel değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, yüksek Düzeltilmiş R^2 ve R^2 değerlerinin elde edilmesi, grafiklerdeki sapmaların az olduğunu ve iki veri seti arasındaki güçlü ilişkiyi doğrulamaktadır (Ardebili ve diğerleri, 2021b). Tüm bu bulgular, geliştirilen modelin başarılı olduğunu ve akımın davranışını doğru bir şekilde temsil ettiğini ortaya koymaktadır (Solmaz ve diğerleri, 2021).



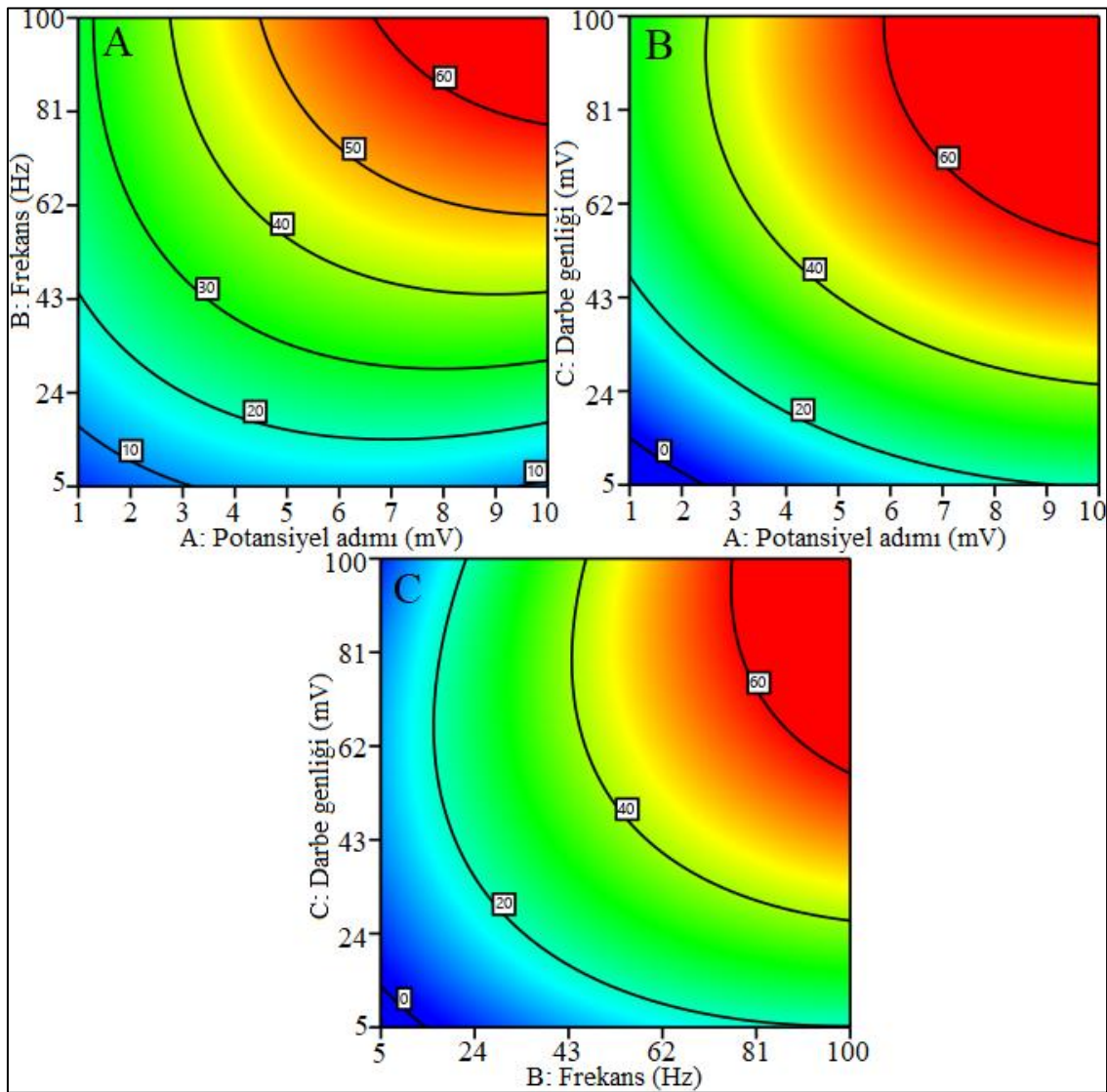
Şekil 4.25. 2-NP'nin indirgenme pik akımlarının tahmin edilen ve deneysel değerleri grafiği

SWV parametrelerinin 2-NP'nin indirgenme pik akım değeri üzerindeki etkisini araştırmak için 2D kontur (Şekil 4.26) ve 3D yüzey (Şekil 4.27) grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerde bir faktörün en iyi değeri sabit tutulurken diğer iki faktörün akım üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

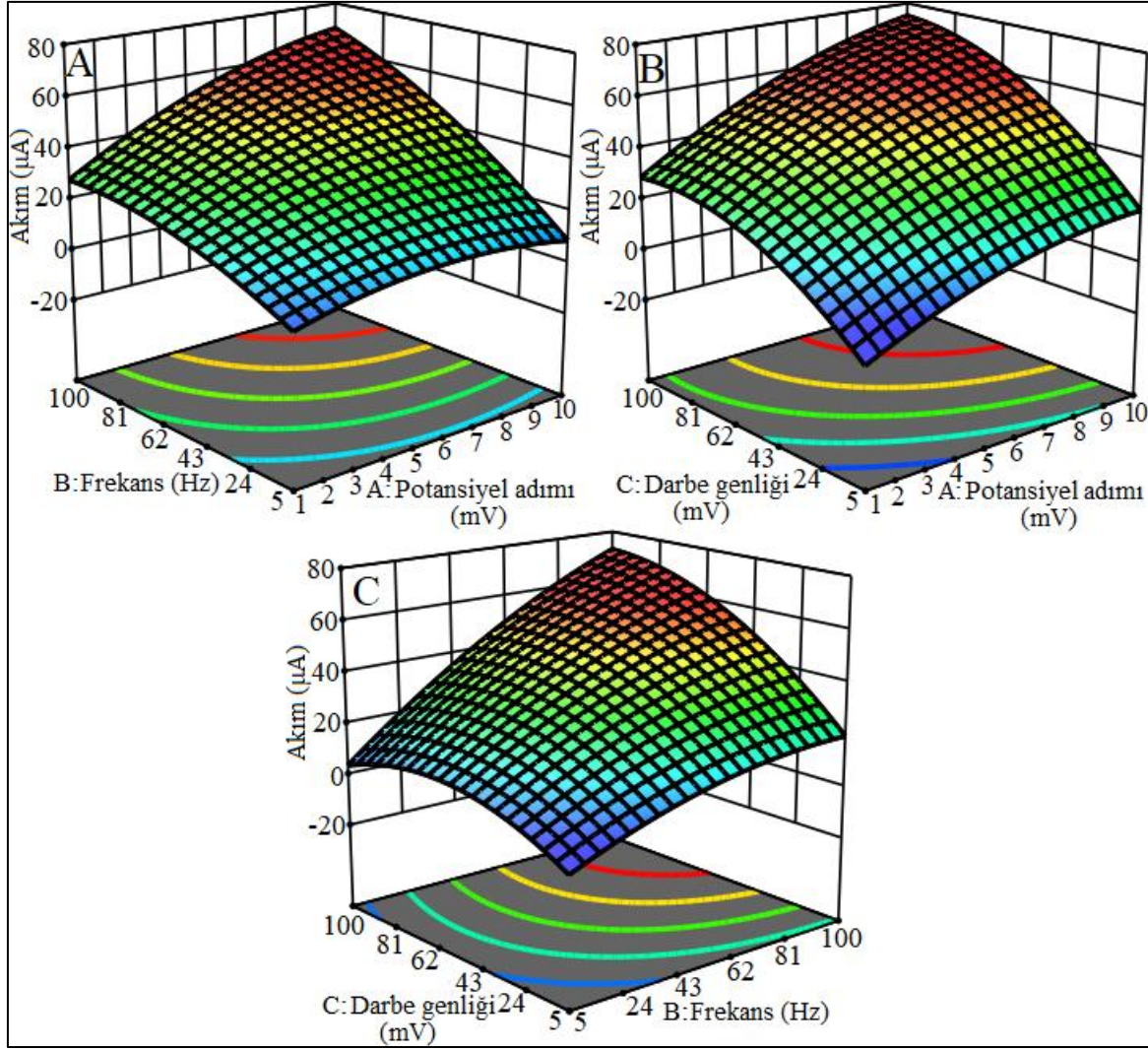
2 boyutlu konturlar ve 3 boyutlu yüzey grafiklerinde frekans ve potansiyel adımı (Şekil 4.26A ve Şekil 4.27A), darbe genliği ve potansiyel adımı (Şekil 4.26B ve Şekil 4.27B) ve darbe genliği ve frekans (Şekil 4.26C ve Şekil 4.27C) arasındaki etkileşimleri göstermektedir.

Sonuçlara göre SWV parametrelerinin optimum değerleri darbe genliği için 72,954 mV, frekans için 8,291 Hz ve potansiyel adımı için 8,892 mV olarak elde edilmiştir.

2-NP'nin indirgenme pik akımının BBD yöntemiyle tahmin edilen değeri (66,531 μA) ile deneysel ölçümden (üç tekrarlı) elde edilen akım değeri (67,450 μA) birbiriyle uyumludur. Bu sonuç, belirlenen en iyi değerlerin gelecekteki deneylerde güvenle kullanılabileceğini göstermektedir. Bundan sonraki aşamalarda yapılan tüm deneysel çalışmalar, optimize edilen deneysel değerler kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.26. Frekans ve potansiyel adımı (A), darbe genliği ve potansiyel adımı (B), ve darbe genliği ve frekans (C) etkileşimlerinin 2-NP'nin indirgenme pik akım değerleri üzerindeki etkilerinin 2 boyutlu konturları.

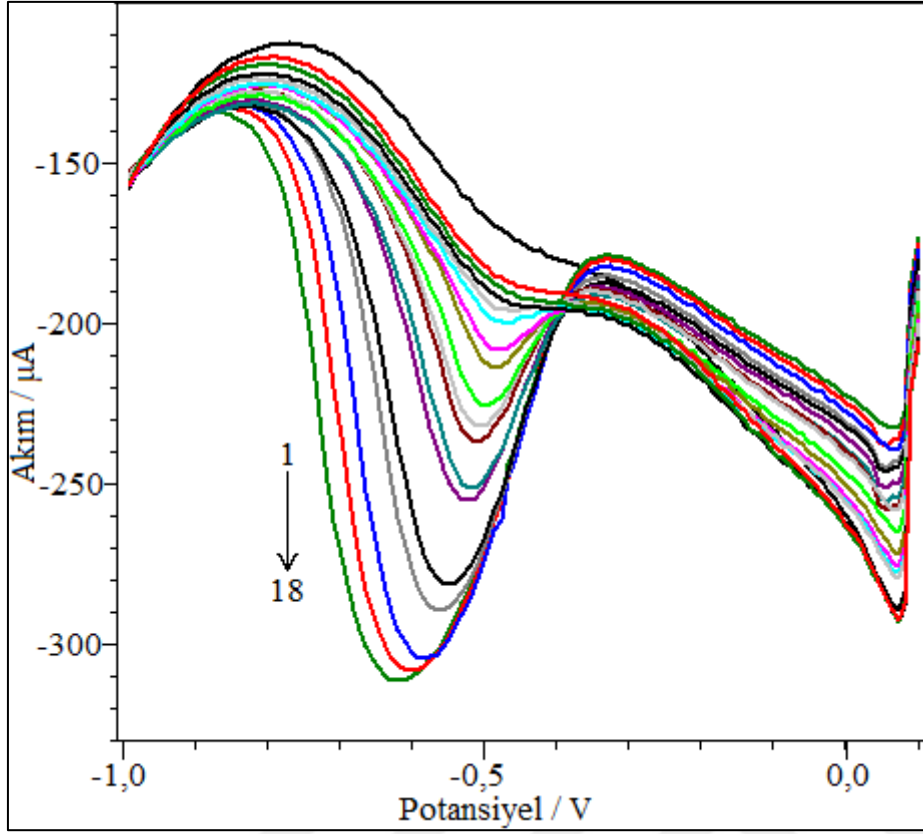


Şekil 4.27. Frekans ve potansiyel adımı (A), darbe genliği ve potansiyel adımı (B), ve darbe genliği ve frekans (C) etkileşimlerinin 2-NP'nin indirgenme pik akım değerleri üzerindeki etkilerinin 3 boyutlu yüzey grafikleri.

4.7. 2-AN/GC Sensörünün 2-NP Tayinindeki Analitik Performansının İncelenmesi

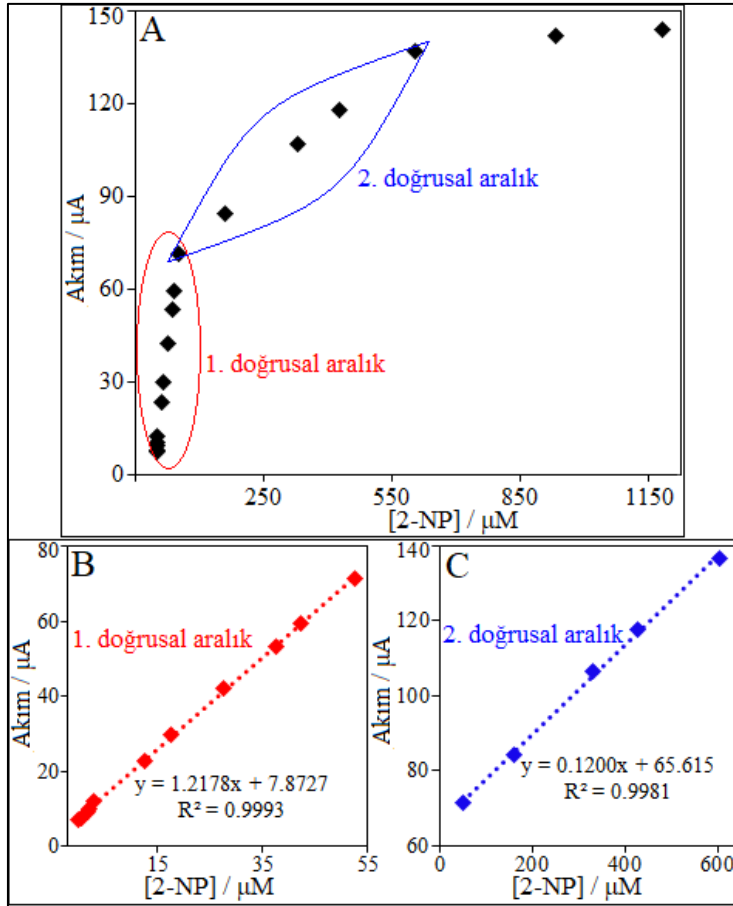
4.7.1. 2-NP tayini için 2-AN/GC sensörünün çalışma aralığı, gözlenebilme ve tayin sınırının belirlenmesi

2-AN/GC yüzeyinde optimize edilmiş SWV parametreleri ve deneysel koşullar altında pH 1,01 BR tamponu ortamında 2-NP'nin çalışma aralığı, LOD ve LOQ belirlenmiştir. Destek elektrolit olan pH 1,01 BR tamponu ortamına, elektrokimyasal hücre içerisine, artan derişimlerde 2-NP olacak şekilde 2-NP ilaveleri yapılmıştır. Her bir ilave sonunda alınan voltamogramlar Şekil 4.28'de görülmektedir.



Şekil 4.28. 2-AN/GC elektrot yüzeyinde pH 1,01 BR tampunu ortamında 2-NP'nin farklı derişimleri için alınan kare dalga voltamogramları (2-NP derişimleri: 0, 0,0099, 0,408, 1,57, 2,06, 2,82, 12,5, 17,5, 27,5, 37,5, 42,2, 52,5, 161, 331, 426, 603, 935, 1183 μM).

Artan 2-NP derişimlerine (2-NP derişimleri: 0, 0,0099, 0,408, 1,57, 2,06, 2,82, 12,5, 17,5, 27,5, 37,5, 42,2, 52,5, 161, 331, 426, 603, 935, 1183 μM) karşılık gelen katodik pik akım değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 4.29A'da görülen kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. 2-NP derişimlerine karşılık gelen katodik pik akım değerleri grafiğinin doğrusal olduğu derişim aralığı yani çalışma aralığı 9,9 nM-603 μM olarak belirlenmiştir. 2-NP'nin ortamda derişimi 603 μM 'ı geçtiğinde kalibrasyon grafiğinin doğrusallıktan saptığı görülmektedir. Ayrıca kalibrasyon grafiği farklı eğim değerlerine sahip olan, 9,9 nM-52,5 μM aralığında doğru denklemi $y=1,2178x+7,8727$ ($R^2=0,9993$) ve 52,5-603 μM aralığında doğru denklemi $y=0,1200x+65,6150$ ($R^2=0,9981$) olan iki doğrusal bölgeden oluşmaktadır. İlk doğrusal aralık Şekil 4.29B'de, ikinci doğrusal aralık ise Şekil 4.29C'de görülmektedir.



Şekil 4.29. (A) 2-AN/GC elektrot yüzeyinde pH 1,01 BR tamponu içerisinde 2-NP'nin farklı derişimleri okunan katodik pik akımları ile elde edilen kalibrasyon grafiğı. (B) 2-NP'nin kalibrasyon grafiğinin ilk doğrusal aralığı (9,9 nM-52,5 μM). (C) 2-NP'nin kalibrasyon grafiğinin ikinci doğrusal aralığı (52,5 μM -603 μM).

2-NP'nin indirgenme pikinin gözleendiğı ilk derişim değeri için beş ölçüm alınmıştır. Daha sonra 2-NP ilaveleri ile oluşturulan kalibrasyon grafiğinin eğimi (m) hesaplanmıştır. Oluşturulan kalibrasyon grafiğı yardımıyla okunan beş akım değeri karşılık gelen derişim değeri ve bu değeriin standart sapma değeri (S) belirlenmiştir. LOD ve LOQ değeri Eş. 4.6 ve Eş. 4.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitliklerde m , düşük derişim aralığındaki doğrusal denklemin eğim değeri, S , standart sapmayı ifade etmektedir.

$$LOD = \frac{3S}{m} \quad (4.6)$$

$$LOQ = \frac{10S}{m} \quad (4.7)$$

2-AN/GC modifiye elektrot yüzeyinde 2-NP tayini için LOD değeri 2,92 nM, LOQ değeri ise 9,73 nM olarak belirlenmiştir.

Aynı konu ile ilgili farklı analitik performanslar üzerine bir literatür taraması yapılarak Çizelge 4.11’ de karşılaştırarak sunulmuştur.

Çizelge 4.11. 2-NP tayini için farklı elektrotlarla yapılmış elektrokimyasal çalışmaların karşılaştırılması

Elektrot	Numune	Yöntem	Çalışma Aralığı	LOD	Referans
Mg-Fe/LDH ^a -GCE	Endüstriyel atık su	CV	5-560µM	4 µM	Nejati ve diğerleri, 2014
CFE ^b	Deiyonize Su – İçme Suyu	LSV	0,2 - 2 µM	1,2 µM 2 µM	Rumlova ve diğerleri, 2016
CFE	Deiyonize Su – İçme Suyu	DPV	0,2-100 µM	0,3 µM 1 µM	Rumlova ve diğerleri, 2016
PANI@G/CWO ^c -GCE	Su	CV	1,0 nM–1,0 mM	0,87 nM	Khan ve diğerleri, 2017
PMR ^d -GCE	Deniz suyu	CV	1,0 µM-40 µM	0,015 µM	Adeosun ve diğerleri, 2020
GFCE ^e	Deiyonize Su	DPV	0,2 - 10 µM	0,06 µM	Rumlova ve diğerleri, 2020
GFCE	İçme Suyu	DPV	0,2 - 10 µM	0,03 µM	Rumlova ve diğerleri, 2020
3AT5T ^f -PGE	Musluk suyu	DPV	0,045-560 µM ve 560-2017 µM	14,1 nM	Baysal ve diğerleri, 2020
44-DABP ^g -PGE	Musluk suyu	CV	0,75–15 µM	0,23 µM	Calam ve diğerleri, 2020
NiFe-PBA ^h - GCE CoFe-PBA- GCE MnFe-PBA – GCE	İçme Suyu	CV	1-700 µM	0,28 µM 0,46 µM 0,59 µM	Li ve diğerleri, 2020
RGO@CuO@Mn ₂ O ₃ ⁱ - GCE	Nehir suyu	DPV	0,5-126 µM	0,063 µM	Sriram ve diğerleri, 2020
ZnO/RuO ₂ ⁱ - GCE	Su		0,1 nM – 0,01 nM	52,20 pM	Uddin ve diğerleri, 2020
BaO- GCE	Deniz suyu	DPV	1,5 - 9,0 µM	1,6 ± 0,025 µM	Alam ve diğerleri, 2021
TEA-POF-CPE ^j	Doğal Kaynak Suyu	DPV	4 - 50 µM	1,26 µM	Ngaha ve diğerleri, 2022
Au-NPs@ZnO /CTSN ^k - GCE	Deniz suyu-Musluk suyu	LSV	15-150 µM	0,45 ± 0,023 µM	Faisal ve diğerleri, 2024
g-C ₃ N ₄ /WO ₃ ^l - GCE ^o	Musluk suyu	CV, DPV	2,5 - 100 µM	0,22 µM	Kumari ve diğerleri, 2024
2-AN/GC	Musluk suyu-Nehir suyu	SWV	9,9 nm – 603 µM	2,92 nM	Bu Çalışma

^a Mg/Fe katmanlı çift hidroksitler

^b Karbon film elektrot

^c Anilin-Grafen oksit-Seryum tungstat

^d Poli metilen kırmızısı

^e Karbon film kompozit elektrot

^f 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol

^g 4,4'-diaminobenzofenon

^h Prusya mavisi analogu

ⁱ Grafen oksit, bakır(II) oksit, mangan(III) oksit

^j Çinko oksit ve rutenyum oksit

^k Aminoalkol ile fonksiyonelleştirilmiş palmye yağı modifiye karbon macun elektrot

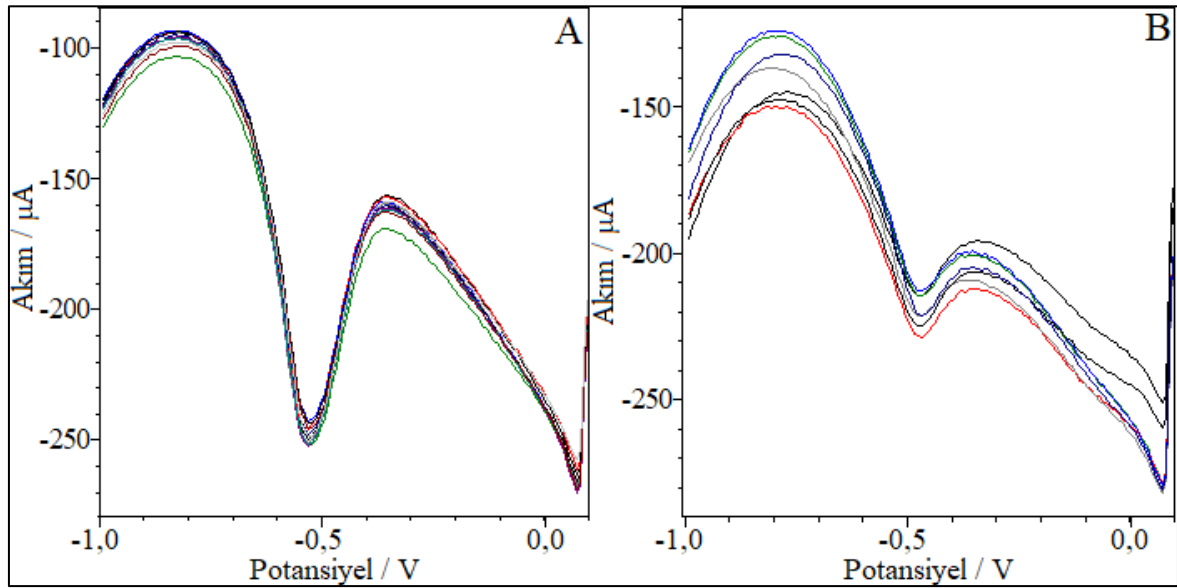
^l Kitosan

^o Grafit karbon nitrür ve tungsten trioksit

4.7.2. 2-NP tayini için 2-AN/GC sensörünün tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve kararlılık çalışması

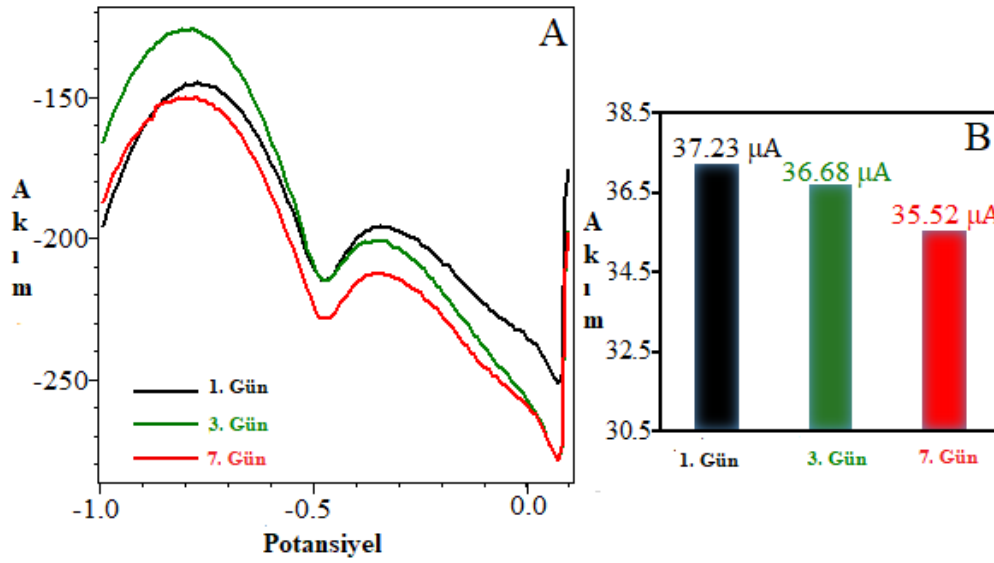
Sensör olarak kullanmak üzere hazırlanan bir modifiye elektrodun hedef analitin tayininde iyi bir tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik yeteneğine sahip olması istenir. Bu amaçla, hazırlanan 2-AN/GC elektrodu ile 3×10^{-4} M 2-NP'nin pH 1,01 BR tampon çözeltisi ortamında SWV tekniği ile üst üste on kez tekrar ölçümleri alınmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.30A'da görülmektedir. Bu on ölçümde elde edilen katodik pik akımlarının bağıl standart sapma (%BSS) değeri Eş. 4.8 kullanılarak %3,21 olarak hesaplanmıştır. Eş. 4.8'de S , standart sapma; $\bar{X}$, okunan pik akım değerlerinin ortalamasıdır. Ayrıca, 2-AN/GC modifiye elektrodun yeniden üretilebilirliğini incelemek amacıyla, benzer şekilde hazırlanan yedi farklı 2-AN/GC sensöründe 2×10^{-5} M 2-NP'nin alınan kare dalga voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlar Şekil 4.30B'de görülmektedir. Hazırlanan yedi farklı 2-AN/GC modifiye elektrot ile ölçülen katodik pik akımlarının %BSS değeri %4,46 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, 2-AN/GC sensörünün 2-NP tayini için iyi bir tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik performansına sahip olduğunu göstermektedir.

$$\%BSS = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (4.8)$$



Şekil 4.30. pH 1,01 BR tampon çözeltisi ortamında 3×10^{-4} M 2-NP'nin (A) aynı 2-AN/GC elektrotla on kez alınan kare dalga voltamogramları, (B) aynı şekilde hazırlanan 7 tane farklı 2-AN/GC elektrotla 2×10^{-5} M 2-NP'nin alınan kare dalga voltamogramları

2-AN/GC sensörünün kararlılığı da incelenmiştir. Bu kapsamda, 2-NP'nin katodik tepe akımları, sensörün yapıldığı gün ile yapıldıktan sonra 3. ve 7. gün optimum koşullar altında ölçülmüştür. Voltamogramlar Şekil 10A'da, tepe akımı değerlerini gösteren grafik ise Şekil 4.31'de verilmiştir. Sensör hazırlandıktan 3 gün sonra 2-NP'nin tepe akımı %1,48, 7 gün sonra ise %4,59 oranında azalmıştır. Bu sonuçlar, 2-AN/GC sensörünün 2-NP ölçümleri için bir hafta boyunca yeterince kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.31. 2-NP'nin hazırlama gününde, hazırlamadan 3 ve 7 gün sonra elde edilen katodik pik akımları.

4.7.3. Girişim etkisinin incelenmesi

2-AN/GC elektrodu yüzeyinde yapılacak olan 2-NP tayini üzerinde, çevresel kaynaklarda 2-NP ile beraber bulunabilmesi olası olan çeşitli türlerin olumsuz etkisinin olup olmadığı incelenmiştir. Bunun için 2 μM 2-NP içeren elektrokimyasal hücreye belirlenen bu türler eklenmiştir. Her bir ilaveden sonra 2-NP'nin katodik pikinin akım ve şeklinin değişip değişmediğini görmek için optimum deney şartlarında voltamogramlar alınmıştır. 2-NP'nin pik akımında %5'ten fazla değişime neden olmayan tolerans oranları ve belirlenen bu tolerans oranlarındaki %pik akımındaki değişiklik değerleri belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.12'de görülmektedir. Bu girişim çalışması, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, 4-nitrofenol, 4-aminofenol, fenol, katekol, resorsinol, hidrokinon ve 2,4-dinitrofenol bileşiklerin varlığının 2-NP'nin pik akım değerini önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir. 1000 kat NaCl ve KCl, 500 kat MgCl₂, 150 kat katekol, 100 kat CaCl₂, 4-

nitrofenol, 4-aminofenol, fenol ve 2,4-dinitrofenol, 50 kat rezorsinol ve hidrokinon 2 μ M 2-NP'nin pik akım değerini (pik akım değişimi < %5) önemli ölçüde etkilememiştir. Sonuçlar, 2-AN/GC elektrodunun 2-NP'nin indirgeme pikinin şekli ve akımı açısından iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 4.12. Çeşitli türlerin 2-AN/GC yüzeyinde, 2 μ M 2-NP'nin katodik pik akımı üzerindeki girişim etkisi

Türler	Tolerans oranı*	%Pik akımındaki değişiklik
NaCl	1000	+3,2
KCl	1000	+2,1
MgCl ₂	500	-1,7
CaCl ₂	100	-3,5
4-nitrofenol	100	+3,9
4-aminofenol	100	+2,3
Fenol	100	+3,4
Katekol	150	+2,2
Rezorsinol	50	-2,9
Hidrokinon	50	-4,0
2,4-dinitrofenol	100	+4,4
Pb ²⁺	100	-2.3
Cu ²⁺	100	-4.7
Fe ³⁺	250	-4.1
As ³⁺	200	-3.8
Cd ²⁺	250	-2.9
Karbendazim	50	+3.5

*Pik akımındaki değişikliğin %5'in altında olan en yüksek oran.

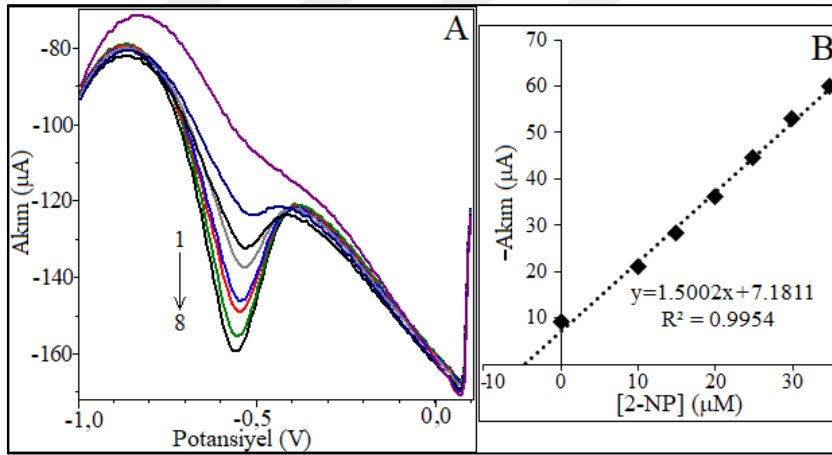
4.8. 2-AN/GC Yüzeyi ile Gerçek Numune Olarak Alınan Manavgat Nehri ve Musluk Suyunda 2-NP tayini

Geliştirilen sensörün analitik performansını incelemek amacıyla gerçek numularda analitin tayininin yapılması oldukça önemlidir. Hazırlanan 2-AN/GC elektrodunun 2-NP tayini için uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla gerçek numune olarak Manavgat Nehri (Antalya, Türkiye) ve musluk suyunda (Ankara, Türkiye) 2-NP tayini yapılmıştır. Gerçek numune ortamında bulunan ve girişim etkisi yapabilecek türlerin olası girişim etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, üç tekrarlı olarak standart ekleme yöntemi kullanılmıştır.

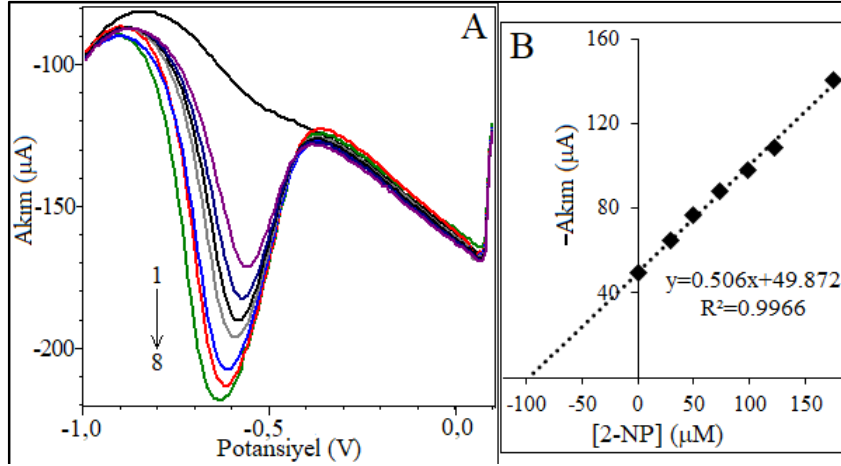
Musluk suyu örneği, eşit hacimlerde musluk suyu ve pH 1,01 BR tampon çözeltisiyle, Manavgat Nehri suyu örneği, eşit hacimlerde Manavgat Nehri suyu ile pH 1,01 BR tampon çözeltisiyle karıştırılmasıyla elde edilmiştir.

Gerçek su numunelerinde 2-NP'nin indirgeme piki 2-AN/GC'nin çalışma aralığı dahilinde gözlenmemiştir. Bu seviye, su örneklerinde 2-NP için bildirilen toksisite değerinin ($3,59 \times 10^{-5}$ M) oldukça altındadır (Hu ve diğerleri, 2024). Bu nedenle, musluk suyu ve Manavgat Nehir suyu örneklerine 5 μ M (Şekil 4.32 ve Şekil 4.34) ve 100 μ M (Şekil 4.33 ve Şekil 4.35) olmak üzere iki farklı derişimde 2-NP eklenmiştir. Bu iki derişim, 2-AN/GC sensörünün çalışma aralığında yer alan iki farklı doğrusal bölgeyi temsil edecek şekilde seçilmiştir. Çizelge 4.13'te elde edilen katodik pik akım değerlerinin belirsizlikleri verilmiştir.

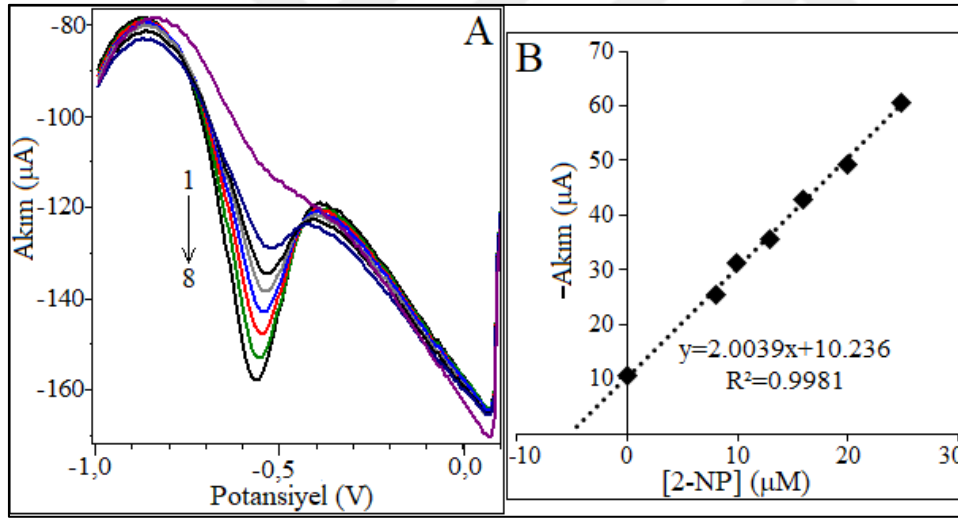
Yapılan 2-NP ölçümleri için %geri kazanım, %BSS ve %Bias değerleri Çizelge 4.14'de gösterilmiştir. %Geri kazanım, ve %Bias değerleri tayinin doğruluğu, %BSS değeri ise kesinliği ile ilgili bilgi vermektedir. %BSS değerleri (5. sütun) %1,03 ile %3,94 arasındadır. %Bias değerleri (6. sütun) -%2,8 ile %3,6 arasında ve %geri kazanım değerleri (4. sütun) %97,2 ile %103,6 arasındadır. Bu sonuçlar, matris etkilerine rağmen 2-AN/GC sensörünün 2-NP tayini için iyi bir doğruluk ve kesinlikle ölçüm yapılmasını sağladığını göstermektedir.



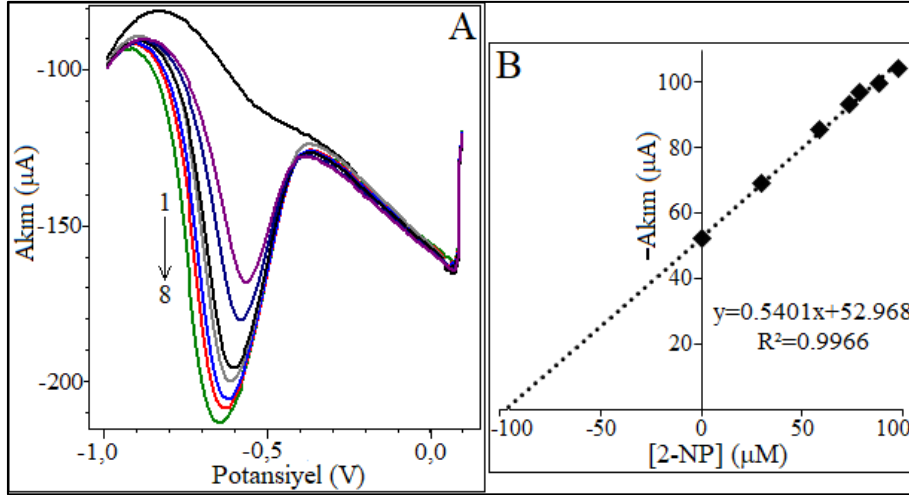
Şekil 4.32. (A) 2-AN/GC elektrodu ile optimum deney şartlarında musluk suyunda (5 μ M) 2-NP tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları. (1) Musluk suyu örneği, (2) 2NP ilavesi (5 μ M), (3) 9,99 μ M 2-NP, (4) 14,95 μ M 2-NP, (5) 19,95 μ M 2-NP, (6) 24,93 μ M 2-NP, (7) 29,90 μ M 2-NP, (8) 34,82 μ M 2-NP. (B) 2-NP derişimine karşı çizilmiş olan katodik pik akımının grafiği.



Şekil 4.33. (A) 2-AN/GC elektrodu ile optimum deney şartlarında musluk suyunda (100 μM) 2-NP tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları. (1) Musluk suyu örneği, (2) 2NP ilavesi (100 μM), (3) 29,61 μM 2-NP, (4) 49,26 μM 2-NP, (5) 73,71 μM 2-NP, (6) 98,04 μM 2-NP, (7) 122,25 μM 2-NP, (8) 175,10 μM 2-NP. (B) 2-NP derişimine karşı çizilmiş olan katodik pik akımının grafiği.



Şekil 4.34. (A) 2-AN/GC elektrodu ile optimum deney şartlarında Manavgat Nehir suyunda (5 μM) 2-NP tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları. (1) Manavgat Nehir suyu örneği, (2) 2NP ilavesi (5 μM), (3) 7,98 μM 2-NP, (4) 9,98 μM 2-NP, (5) 12,97 μM 2-NP, (6) 15,96 μM 2-NP, (7) 19,94 μM 2-NP, (8) 24,91 μM 2-NP. (B) 2-NP derişimine karşı çizilmiş olan katodik pik akımının grafiği.



Şekil 4.35. (A) 2-AN/GC elektrodu ile optimum deney şartlarında Manavgat Nehir suyunda ($100 \mu\text{M}$) 2-NP tayini için ilavelerle elde edilen SWV voltamogramları. (1) Manavgat Nehir suyu örneği, (2) 2NP ilavesi ($100 \mu\text{M}$), (3) $29,62 \mu\text{M}$ 2-NP, (4) $59,06 \mu\text{M}$ 2-NP, (5) $73,71 \mu\text{M}$ 2-NP, (6) $78,58 \mu\text{M}$ 2-NP, (7) $88,32 \mu\text{M}$ 2-NP, (8) $98,04 \mu\text{M}$ 2-NP. (B) 2-NP derişimine karşı çizilmiş olan katodik pik akımının grafiği.

Çizelge 4.13. 2-AN/GC modifiye elektrodu kullanılarak Manavgat Nehri ve musluk suyu örneklerinde 2-NP tayini için elde edilen sonuçlar

Numune	Eklenen	Bulunan	%Geri kazanım ^a	%BSS ^b	%Bias ^c
Muskuk suyu	0	0	-	-	-
	5,00	4,86	97,2	3,94	-2,8
	100,0	103,1	103,1	3,66	3,1
Manavgat Nehri	0	0	-	-	-
	5,00	5,18	103,6	1,03	3,6
	100,0	103,0	103,0	3,50	3,0

^a%Geri kazanım = $[2\text{-NP}]_{\text{bulunan}} / [2\text{-NP}]_{\text{eklenen}} \times 100$,

^bBağıl standart sapma, %BSS = $S/X \times 100$ (S, standart sapmayı, X ise tekrar deneylerle elde edilen üç adet deney sonucunun ortalamasını göstermektedir.),

^c%Bias = $([2\text{-NP}]_{\text{bulunan}} - [2\text{-NP}]_{\text{eklenen}}) / [2\text{-NP}]_{\text{eklenen}} \times 100$, n = 3.

Çizelge 4.14. Gerçek numunelerde yapılan 2-NP tayini için ölçülen tüm akım değerlerinin belirsizlik değerleri

Ölçüm	Ölçülen akım değerlerinin belirsizlik değerleri (μA)*			
	Muskuk Suyu (5 μM)	Muskuk Suyu (100 μM)	Manavgat Nehri (5 μM)	Manavgat Nehri (100 μM)
Ölçüm 2	1,2	3,3	1,3	2,4
Ölçüm 3	1,4	3,4	1,3	2,6
Ölçüm 4	1,3	3,3	1,4	2,6
Ölçüm 5	1,5	3,6	1,4	3,2
Ölçüm 6	1,4	3,7	1,5	3,1
Ölçüm 7	1,6	3,9	1,5	3,0
Ölçüm 8	1,6	4,0	1,8	3,0

*Belirsizlik değerleri 2-NP'nin indirgenme pik akımının 3 kez tekrarlanan ölçümlerinden elde edilmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması, 2-nitrofenol (2-NP) tayininde kullanılmak üzere yeni bir modifiye elektrodun hazırlanması, karakterizasyonu ve 2-NP'nin voltametrik tayini olmak üzere üç ana başlıktan oluşmaktadır. Birinci aşamada, karbon temelli camsı karbon (GC) elektrot, kaplama maddesi olarak 2-amino nikotinamit (2-AN) kullanılmıştır. Kaplama için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. 2-AN moleküllerinin, GC elektrot yüzeyine kaplanması işlemi için uygun olan destek elektrolit ortamı ve çevrim sayısı belirlenmiştir.

Kaplama işlemi için uygun olan destek elektrolit ortamını belirlemek amacıyla, sulu ortam olarak 0,1 M KCl ve 0,1 M H₂SO₄, susuz ortam olarak tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBATFB) içeren asetonitril çözeltisi kullanılmıştır. Kaplama işlemi için uygun olan destek elektrolit ortamının 0,1 M H₂SO₄ ortamı olduğuna karar verilmiştir. Uygun olan döngü sayısını belirlemek için analit olan 2-NP'nin katodik pik akımları okunmuş ve en yüksek pik akım değeri 5 çevrim sayısı ile elde edilmiştir. Bundan dolayı 2-AN/GC modifiye elektrodunun hazırlanması CV tekniği ile 0,1 M H₂SO₄ ortamında 5 çevrim sayısı ile gerçekleştirilmiştir.

2-AN/GC modifiye elektrodunun elektrokimyasal karakterizasyonu CV ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. CV tekniği ile ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çifti ve ferrosen redoks probu ortamlarında 2-AN/GC elektrodu kullanarak voltamogramlar alınmıştır. 0,1 M H₂SO₄ ortamında 5 çevrim sayısı ile hazırlanmış olan 2-AN/GC elektrot yüzeyi ferrisiyanür/ferrosiyanür redoks çiftinin elektron transferini engellemiştir. Ferrosen redoks probunun elektron transferini ise engellememiş, küçük bir miktar azaltmıştır. EIS tekniği ile Yalın GC ve 2-AN/GC elektrot yüzeylerinin direnç özellikleri karşılaştırılmıştır. [Fe(CN)₆]^{3-/4-} problemlerinin redoks işleminin yalın GC üzerinde 658,8 Ω'luk bir elektron transfer direnci gösterdiği görülmektedir. alın GC yüzeyi 2-AN ile kaplandığında, 2-AN/GC elektrodunun yüzeyinde elektron transferine karşı daha yüksek bir direnç ($4,21 \times 10^4 \Omega$) gözlemlenmiştir. Bu durum, 2-AN film tabakasının elektron akışını zorlaştırdığını gösterir. Ayrıca, yalın GC ve 2-AN/GC elektrotlarının heterojen elektron transfer hız sabitleri (k_o) sırasıyla $1,14 \times 10^{-6}$ cm/s ve $1,79 \times 10^{-8}$ cm/s olarak hesaplanmıştır. Yalın GC'nin k_o değeri daha yüksek olduğu için, 2-AN filmi elektron transferini önemli ölçüde yavaşlatmaktadır. Elektrot yüzeyinin kaplanma

oranı (θ) da hesaplanmış ve 2-AN/GC elektrodunun %98,4 oranında kaplandığı bulunmuştur. Bu da GC yüzeyinde 2-AN film tabakasının sağlam ve güvenilir şekilde oluştuğunu göstermektedir.

FTIR analizleri, GC yüzeyine kaplanan 2-AN filminin fonksiyonel gruplarını tespit etmek için yapılmıştır. Katı haldeki 2-AN'da, -NH_2 grubuna ait 3341 ve 3273 cm^{-1} bölgelerinde zayıf çift gerilme bantları görülmüştür. Ancak, 2-AN filminde bu bantlar kaybolmuştur; bu da filmin yüzeye -NH_2 grubu aracılığıyla bağlandığını göstermektedir. Ayrıca, katı 2-AN spektrumunda primer aminlerin N-H deformasyon bandı yaklaşık 1612 cm^{-1} 'de iken, poly(2-AN) filminde bu bant 1547 cm^{-1} 'de ve çok zayıf olarak ortaya çıkmıştır. N-H gerilme bandı, katı 2-AN'da $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülürken, poly(2-AN) filminde bu bölge birbirine karışmıştır. N-N gerilme bandı ise katı 2-AN'da gözlenmezken, poly(2-AN) filminde 1133 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Bu bulgular, 2-AN monomerlerinin elektropolimerizasyon sırasında NH grubu üzerinden filme dönüştüğünü göstermektedir.

Yalın GC ve 2-AN/GC elektrotlarının yüzey yapısını karşılaştırmak için SEM-EDX yöntemi kullanılmıştır. SEM ile yüzey morfolojileri incelenirken, EDX analizi sayesinde kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. SEM görüntülerinden yalın GC yüzeyi çok düzgün bir morfolojiye sahip olduğu ve yalın GC'nin EDX verileri, GC yüzeyinde C elementinin ağırlık-(atomik) yüzde değeri 100 olarak elde edildiği görülmektedir. Buna karşılık, 2-AN/GC yüzeyi pürüzlü ve düzensiz bir yapıya sahiptir. Yalın GC ile 2-AN/GC yüzeylerinin görünümündeki bu fark, 2-AN filminin GC yüzeyinde başarıyla oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, 2-AN/GC yüzeyindeki karbon (C), azot (N) ve oksijen (O) elementlerinin ağırlık ve atom yüzdeleri EDX analizi ile belirlenmiştir. Bu analizde, C %91,867, N %5,724 ve O %2,409 olarak bulunmuştur. Bu veriler, 2-AN filminin GC yüzeyinde varlığını kesin olarak doğrulamaktadır.

2-AN moleküllerinin GC yüzeyindeki elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla tarama hızı çalışması yapılmıştır. Tarama hızı çalışması ile 2-AN'nin hem indirgenme hem yükseltgenme süreci incelenmiştir. Bu çalışma, 2-AN'nin indirgenme sürecinin adsorpsiyon kontrollü, yükseltgenme sürecinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan 2-AN/GC elektrodunun bir sensör olarak kullanımına ilişkin olarak, analitik uygulamalarda kullanımı incelenmiştir. Öncelikle 2-NP tayini için, 2-AN/GC yüzeyinin hazırlanmasında uygun olan çevrim sayısı, 2-NP'nin pik akım değeri incelenerek karar verilmiştir. Bu amaçla, 3, 5, 10 ve 15 çevrim sayılarıyla hazırlanmış 2-AN/GC elektrotlarının yüzeyinde 1×10^{-5} M 2-NP'nin CV tekniği ile voltamogramları alınmıştır. En büyük pik akım değeri 5 çevrim sayısı ile elde edildiği için uygun olan döngü sayısının 5 olduğuna karar verilmiştir.

2-AN/GC elektrot yüzeyinde 2-NP'nin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Bu basamakta ilk önce 2-NP'nin indirgenme pikine destek elektrolitin türünün ve pH değerinin etkisi incelenmiştir. En yüksek pik akım değeri pH 1,01 BR tamponu artamında elde edildiği için, 2-AN/GC yüzeyinde 2-NP tayini için uygun olan destek elektrolit ortamının pH 1,01 BR tamponu olduğuna karar verilmiştir.

2-NP'nin 2-AN/GC yüzeyindeki indirgenme sürecini incelemek amacıyla, tarama hızı çalışması yapılmıştır. 2-NP'nin indirgenme sürecinin 2-AN/GC yüzeyinde difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Ayrıca 2-NP'nin indirgenme sürecinde transfer olan elektron sayısı 2 olarak belirlenmiştir.

Voltammetrik tayinlerde, ölçüm tekniğinin türü tayinin hassasiyetini etkiler. Bu amaçla 5×10^{-6} M 2-NP'nin katodik pikine LSV, DPV ve SWV gibi voltammetrik tekniklerin üzerindeki etkisi araştırılmış ve en yüksek hassasiyet SWV tekniği ile elde edilmiştir.

2-AN/GC yüzeyinde yüksek hassasiyetle 2-NP tayinini gerçekleştirebilmek amacıyla, SWV tekniğinin potansiyel adımı, frekans ve darbe genliği gibi ana parametreleri Box-Behnken tasarımlı (BBD) yüzey yanıt metodolojisi kullanılarak optimize edilmiştir. Optimize koşullar altında, 2-NP'nin indirgenme pik akımının BBD yöntemiyle tahmin edilen değeri (66,531 μ A) ile deneysel ölçümden elde edilen akım değeri (67,450 μ A) birbiriyle uyumlu olarak belirlenmiştir. Bu durum, belirlenen optimum değerlerin daha deneysel çalışmalarda kullanılmaya uygun olduğunu göstermektedir.

Optimize koşullar altında, 2-NP tayini için çalışma aralığı 9,9 nM-603 μ M olarak belirlenmiştir. Bu çalışma aralığı, 9,9 nM-52,5 μ M ve 52,5-609 μ M aralıkları olmak üzere farklı iki eğime sahip doğrusal bölgeden oluşmaktadır. Ayrıca 2-AN/GC modifiye elektrot

yüzeyinde 2-NP tayini için LOD değeri 2,92 nM, LOQ değeri ise 9,73 nM olarak belirlenmiştir.

2-AN/GC elektrodun 2-NP tayini için tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve seçicilik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan sensörün iyi bir tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik performansına sahip olduğunu görülmüştür. 2-AN/GC elektrodu yüzeyinde yapılacak olan 2-NP tayini üzerinde, çevresel kaynaklarda 2-NP ile beraber bulunabilmesi olası olan çeşitli türlerin olumsuz etkisinin olup olmadığı incelenmiştir. Bu girişim çalışması, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, 4-nitrofenol, 4-aminofenol, fenol, katekol, resorsinol, hidrokinon ve 2,4-dinitrofenol bileşiklerin varlığının 2-NP'nin pik akım değerini önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir. 1000 kat NaCl ve KCl, 500 kat MgCl₂, 150 kat katekol, 100 kat CaCl₂, 4-nitrofenol, 4-aminofenol, fenol ve 2,4-dinitrofenol, 50 kat rezorsinol ve hidrokinon 2 µM 2-NP'nin pik akım değerini (pik akım değişimi < %5) önemli ölçüde etkilememiştir. Sonuçlar, 2-AN/GC sensörünün 2-NP'nin indirgeme pik akımı ve şekli açısından iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Son olarak, hazırlanan 2-AN/GC elektrodunun 2-NP tayini için uygulanabilirliğini araştırmak amacıyla gerçek numune olarak Manavgat Nehri (Antalya, Türkiye) ve musluk suyunda (Ankara, Türkiye) 2-NP tayini standart ekleme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu gerçek su numunelerinde 2-NP'nin indirgeme piki gözlenmemiştir. Bu seviye, su örneklerinde 2-NP için bildirilen toksisite değerinin ($3,59 \times 10^{-5}$ M) oldukça altında olarak elde edilmiştir. Bu nedenle, gerçek su örneklerinde 2-NP tayinini gerçekleştirebilmek amacıyla, 5 µM ve 100 µM olmak üzere iki farklı derişimde 2-NP eklenmiştir. Bu derişim değerleri 2-AN/GC sensörünün çalışma aralığının iki farklı doğrusal bölgesine karşılık gelecek şekilde seçilmiştir. Yapılan 2-NP ölçümleri için %geri kazanım, %BSS ve %Bias değerleri hesaplanmıştır. %BSS değerleri %1,03 ile %3,94 arasındadır. %Bias değerleri -%2,8 ile %3,6 arasında ve %geri kazanım değerleri %97,1 ile %103,6 arasındadır. Bu sonuçlar, matris etkilerine rağmen 2-AN/GC sensörünün 2-NP tayini için iyi bir doğruluk ve kesinlikle ölçüm yapılmasını sağladığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adeosun, W. A., Asiri, M. A. and Marwania, H. M. (2020). Sensitive determination of 2-nitrophenol using electrochemically deposited polymethyl red film for healthcare and environmental safety. *Synthetic Metals*, 261, 116321.
- Akdemir, E. O. (2022). Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kitosan ile koagülasyonunda Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminin uygulanması. *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 9(1), 241–248.
- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B. and Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In S. K. Sharma (Ed.), *Handbook of materials characterization*. New York: Springer, 113–145.
- Akpan, U. G. and Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520–529.
- Alam, M., Asiri, A. and Rahman, M. (2021). Electrochemical detection of 2-nitrophenol using a glassy carbon electrode modified with BaO nanorods. *Chemistry Asian Journal*, 16, 1–12.
- Alam, M., Rahman, M., Abbas, M., Torati, S., Asiri, A., Kim, D. and Kim, C. (2017). Ultra-sensitive 2-nitrophenol detection based on reduced graphene oxide/ZnO nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, S1572-6657(17), 30089-9.
- Arbelaez, H. J., Vazquez, M. and Calderon, C. J. (2017). Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. *Food Chemistry*, 221, 1371–1381.
- Ardebili, S. M. S., Calam, A., Yılmaz, E. and Solmaz, H. (2021a). A comparative analysis of a diesel engine's engine performance and exhaust emissions characteristics fueled with mono ethylene glycol supported emulsion. *Fuel*, 288, 119723.
- Ardebili, S. M. S., Nacak, Ç., Kocakulak, T. and Babagiray, M. (2021b). Experimental investigation and optimization of HCCI engine fueled by isopropanol and heptane mixture. *Engineering Perspective*, 1(2), 63–78.
- Arslan, S. ve Erol, S. (2022). *Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile çeşitli malzemelerin karakterizasyonu*. ISC'22 2nd International Symposium on Characterization, Afyonkarahisar, 38-45.
- Ashokan, I. and Bhunia, S. (2024). Bright yellow fluorescent carbon dots as selective nanoprobe for detection of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol in aqueous medium. *Inorganica Chimica Acta*, 573, 122312.
- Balasubramanian, P., Balamurugan, T., Chen, S., Chen, T., Sharmila, G. and Yu, M. (2018). One-step green synthesis of colloidal gold nanoparticles: A potential electrocatalyst towards high sensitive electrochemical detection of methyl parathion in food samples. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 3, 1–8.

- Baranwal, J., Barse, B., Gatto, G., Broncova, G. and Kumar, A. (2022). Electrochemical sensors and their applications: A review. *Chemosensors*, 10(9), 363.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2000). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 471–533.
- Barhoum, A., Hamimed, S., Slimi, H., Othmani, A., Abdel-Haleem, F. and Bechelany, M. (2023). Modern designs of electrochemical sensor platforms for environmental analyses: Principles, nanofabrication opportunities, and challenges. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 38, e00199.
- Baudot, C., Tan, C. M. and Kong, J. C. (2010). FTIR spectroscopy as a tool for nano-material characterization. *Infrared Physics & Technology*, 53, 434–438.
- Bayarı, S., Ataç, A. and Yurdakul, Ş. (2003). Coordination behaviour of nicotinamide: An infrared spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 655(1), 163–170.
- Baysal, G., Uzun, D. and Hasdemir, E. (2020). The fabrication of a new modified pencil graphite electrode for the electrocatalytic reduction of 2-nitrophenol in water samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 860, 113893.
- Bektaş, İ. (2006). *Tripalmitinin kaprik asit ile enzimatik asidolizi: Tepki yüzey metodolojisi ile tepkime koşullarının optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 85-96.
- Bhalla, N. and Jolly, P., Formisano, N. and Estrela, P. (2016). Introduction to biosensors. *Essays In Biochemistry*, 60, 1–8.
- Bibani, M., Ktari, N., Fourati, N., Zerrouki, C. and Kalfat, R. (2021). A better understanding of diethylstilbestrol electro-oxidation: Towards the design of an electrochemical sensor. *Electroanalysis*, 33(4), 1014–1023.
- Birhanzlová-Rumlova, T., Barek, J., Fischer, J. and Vyskočil, V. (2020). Anodic differential pulse voltammetric determination of 2-nitrophenol at a non-traditional carbon film composite electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 877, 114510.
- Bolat, G. (2016). *Pestisit tayini için elektrokimyasal nanosensörlerin hazırlanması ve uygulamaları*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 46-55.
- Bontempelli, G., Dossi, N. and Toniolo, R. (2016). *Linear sweep and cyclic*. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Italy, 85-96.
- Büken, B., Üner, B., Çetinkaya, Ü., Çağdır, A. ve Kirangil, Ş. (2001). Adli tıp’da taramalı elektron mikroskobu (SEM) uygulamaları. *Adli Tıp Bülteni*, 6(1), 23–31.
- Calam, T. T. (2020). Investigation of the electrochemical behavior of phenol using 1H-1,2,4-triazole-3-thiol modified gold electrode and its voltammetric determination. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35(2), 835–844.

- Calam, T. T. (2024). A new, fast and selective electrochemical sensor based on Bismuthiol-I for the voltammetric detection of tartrazine, a synthetic food dye, in soft drinks. *Microchemical Journal*, 197, 109907.
- Calam, T. T. and Çakıcı, T. G. (2022). A sensitive method for the determination of 4-aminophenol using an electrochemical sensor based on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol. *Journal of Food Composition and Analysis*, 114, 104728.
- Calam, T. T. and Hasdemir, E. (2019). Comparative characterizations of self-assembled monolayers of 1,6-hexanedithiol and 1-hexanethiol formed on polycrystalline gold electrode. *Comptes Rendus de l'Académie Bulgare des Sciences*, 72(3).
- Calam, T. T. and Taşkın, G. (2024). Optimization of voltammetric parameters for sensitive and simultaneous determination of ferulic acid and vanillin using a glassy carbon electrode based on 2-aminonicotinic acid in the presence of surfactant media. *Food Chemistry*, 436, 137752.
- Calam, T. T., Çalışkan, S. and Çakıcı, G. T. (2022). Investigation and voltammetric determination of the electrochemical behavior of 2-nitrophenol on a graphite pencil electrode surface modified with 4,4'-diaminobenzophenone molecule. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 10(1), 15–26.
- Chen, K., Zhang, Z., Liang, Y. and Liu, W. (2013). A graphene-based electrochemical sensor for rapid determination of phenols in water. *Sensors*, 13, 6204–6216.
- Chen, S. (2007). Practical electrochemical cells. In *Handbook of Electrochemistry*. New York: Springer, 33-56.
- Chevion, S., Roberts, M. and Chevion, M. (2000). The use of cyclic voltammetry for the evaluation of antioxidant capacity. *Free Radical Biology & Medicine*, 28(6), 860–870.
- Çakıcı, M. (2023). *Modifiye camısı karbon elektrot ile bisfenol A ve bisfenol S'in eş zamanlı elektrokimyasal algılanması*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 102-108.
- Değirmencioğlu, A. and Yazgı, A. (2006). Tepki yüzeyleri metodolojisi, optimizasyon esaslı çalışmalara ilişkin teorik esaslar ve tarımsal mekanizasyon uygulamaları. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 2(2), 111–115.
- Dziewulska-Kułaczkowska, A., Mazur, L. and Frank, W. (2009). Thermal, spectroscopic and structural studies of zinc(II) complex with nicotinamide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96, 255–260.
- Eggins, B. R. (2002). *Chemical sensors and biosensors*. London: John Wiley & Sons Ltd, 22-45.
- Faisal, M., Alam, M., Alsaieri, M., Ahmed, J., Al-Humaidi, J., Algethami, J., Abdel-Fadeel, M., Althomali, R., Harraz, F. and Rahman, M. (2024). Efficient 2-nitrophenol determination based on ultra-sonochemically prepared low-dimensional Au-nanoparticles decorated ZnO-chitosan nanocomposites by linear sweep voltammetry. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 9, 100727.

- Fayyaz, A., Asghar, H. and Alrebdi, T. A. (2023). Laser-induced breakdown spectroscopy and energy-dispersive X-ray analyses for green mineral fluorite (CaF₂). *Results in Physics*, 52, 106850.
- Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandao, G. C., Silva, E. G. P., Portugal, L. A., Reis, P. S., Souza, A. S. and Santos, W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597, 179–186.
- Ghilane, J., Martin, P., Randriamahazaka, H. and Lacroix, J. C. (2010). Electrochemical oxidation of primary amine in ionic liquid media: Formation of organic layer attached to electrode surface. *Electrochemistry Communications*, 12, 246–249.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J. and Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. New York: Springer, 38-66.
- Grieshaber, D., MacKenzie, R., Vörös, J. and Reimhult, E. (2008). Electrochemical biosensors – Sensor principles and architectures. *Sensors*, 8, 1400–1458.
- Gupra, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A. and Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for wastewater recycling—An overview. *RSC Advances*, 2, 6380–6388.
- Gupta, V., Jain, R., Radhapyari, K., Jadon, N. and Agarwal, S. (2011). Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals—A review. *Analytical Biochemistry*, 408, 179–196.
- Gündüz, T. (1993). *Instrumental analiz*. Ankara: Bilge Yayıncılık, 66-78.
- Hu, X., Xiong, S., Yang, J., Ye, L., Zhang, Y., Zeng, T. and Yang, N. (2024). Covalent-organic framework/carbon nanotubes for electrochemical detection of o-nitrophenol. *Diamond and Related Materials*, 144, 110947.
- İpek, Y. (2015). *Development of electrochemical sensors for pesticide detection*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 85-96.
- Jenkins, G. M. and Kawamura, K. (1976). *Polymeric carbons, carbon fiber, glass and char*. Cambridge: Cambridge University Press, 108-112.
- Jiang, J., Chang, M. and Pan, P. (2008). Simultaneous hydrogen production and electrochemical oxidation of organics using boron-doped diamond electrodes. *Environmental Science & Technology*, 42(8), 3059–3063.
- Kafi, A. and Chen, A. (2009). A novel amperometric biosensor for the detection of nitrophenol. *Talanta*, 79, 97–102.
- Kareem, R., Hamad, O. and Kaygili, Ö. (2023). Density function theory study of the physicochemical characteristics of 2-nitrophenol. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 6(1), 70–76.

- Karimi-Maleh, H., Karimi, F., Alizadeh, M. and Sanati, A. (2020). Electrochemical sensors, a bright future in the fabrication of portable kits in analytical systems. *The Chemical Record*, 20, 1–12.
- Keyf, S. (2019). Hidrofobik bakır stearat sentezinin Box-Benhken tasarımıyla modellenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 834–840.
- Khan, A., Khan, A. A., Rahman, M. M., Asiri, A. M., Inamuddin, Alamry, K. A. and Hameed, S. A. (2018). Preparation and characterization of PANI@G/CWO nanocomposite for enhanced 2-nitrophenol sensing. *Applied Surface Science*, 433, 696–704.
- Khuri, A. I. and Mukhopadhyay, S. (2010). Response surface methodology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2, 22–36.
- Kocakulak, T., Babagiray, M., Nacak, Ç., Ardebili, S., Calam, A. and Solmaz, H. (2022). Multi objective optimization of HCCI combustion fuelled with fusel oil and n-heptane blends. *Renewable Energy*, 182, 827–841.
- Koçak, B. (2021). Camısı karbon elektrot ve Nafyon-grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot üzerinde Ethalfuralin'in voltametrik tayini. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(3), 2112–2121.
- Ktari, N., Quinson, J., Teste, B., Siaugue, J., Kanoufi, F. and Combellas, C. (2012). Immobilization of magnetic nanoparticles onto conductive surfaces modified by diazonium chemistry. *Langmuir*, 28(34), 12671–12680.
- Kumari, R., Kumar, A., Tripathi, R., Guln, D. and Tripathi, C. S. (2024). Fabrication of g-C₃N₄/WO₃ nanocomposite for efficient visible light photocatalytic degradation of Rhodamine B and electrochemical sensing of 2-nitrophenol. *Catalysis Letters*, 154, 5086–5100.
- Li, J., He, L., Jiang, J., Xu, Z., Liu, M., Liu, X., Tong, H., Liu, Z. and Qian, D. (2020). Facile syntheses of bimetallic Prussian blue analogues (K_xM[Fe(CN)₆].nH₂O, M = Ni, Co, and Mn) for electrochemical determination of toxic 2-nitrophenol. *Electrochimica Acta*, 353, 136579.
- Mabbott, G. A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697–702.
- Majid, M. F., Zaid, H. F., Kait, C. F., Jumbri, K., Yuan, L. C. and Rajasuriyan, S. (2020). Futuristic advance and perspective of deep eutectic solvent for extractive desulfurization of fuel oil: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 306, 112870.
- Majumdar, D., Philip, J. E., Dubey, A., Tufail, A. and Roy, S. (2023). Synthesis, spectroscopic findings, SEM/EDX, DFT, and single-crystal structure of Hg/Pb/Cu–SCN complexes: In silico ADME/T profiling and promising antibacterial activities. *Heliyon*, 9, e16103.
- Mirceski, V., Skrzypek, S. and Stojanov, L. (2018). Square-wave voltammetry. *ChemTexts*, 4(17), 2–14.

- Mohammed, A. and Abdullah, A. (2018). *Scanning electron microscopy (SEM): A review*. Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics, Romania, 102-106.
- Molina, A., Laborda, E., Martinez-Ortiz, F., Bradley, D. F., Schiffrin, D. J. and Compton, R. G. (2011). Comparison between double pulse and multipulse differential techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659, 12–24.
- Montgomery, D. C. (1997). *Design and analysis of experiments* (4th ed.). New York: John Wiley and Sons, 45-66.
- Nagaha, M. C. D., Tchieda, V. K., Tamo, A. K., Doungmo, G., Njanja, E. and Tonle, I. (2022). Aminoalcohol-functionalization of alkali palm oil fiber and application as electrochemical sensor for 2-nitrophenol determination. *Electroanalysis*, 34, 1789–1801.
- Nejati, K., Asadpour-Zeynali, K., Rezvani, Z. and Peyghami, R. (2014). Determination of 2-nitrophenol by electrochemical synthesized Mg/Fe layered double hydroxide sensor. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 5222–5234.
- Nicholson, S. R. and Shain, I. (1964). Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical Chemistry*, 36(4), 706–723.
- Nurdin, M., Maulidiyah, M., Wantoni, A. H., Armawansa, A., Salim, L. O. A., Arham, Z., Wibowo, D., Irwan, I. and Umar, A. A. (2022). Nanocomposite design of graphene modified TiO₂ for electrochemical sensing in phenol detection. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39, 209–215.
- Olar, R., Pătraşcu, F., Chifiriuc, M. C., Iorgulescu, E. E., Bleotu, C., Măruţescu, L. And Badea, M. (2014). Insight on thermal, spectral, magnetic and biological behaviour of new Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with a pentaazamacrocyclic ligand derived from nicotinamide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118, 1159–1168.
- Özcan, N. and Saloğlu, D. (2022). Aktif karbon ile modifiye edilmiş kitosan polivinil alkol biyokompozit üzerine naproksen adsorpsiyonunun optimizasyonu için Box Behnken deneysel tasarımı. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 35, 1–8.
- Öztürk, E. D. (2016). *1,5-pentanditiyol/altın nanopartikül/sisteamin/glutaraldehit modifiye tirozinaz biyosensörü ile bisfenol a tayin olanaklarının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 35-38.
- Patrizi, B., Cumis, M. S., Viciani, S. and Damato, F. (2019). Dioxin and related compound detection: Perspectives for optical monitoring. *International Journal of Molecular Sciences*, 20, 2671.
- Pınar, T. ve Şentürk, Z. (2020). Antiviral ilaçlardan Valasiklosir’in surfaktanlı ortamında camımsı karbon elektrot yüzeyinde voltametrik yöntemle miktar tayini. *Journal of Natural & Applied Sciences of East*, 3(1), 50–59.
- Qian, M., Zhang, Y., Bian, Y., Feng, X. and Zhang, Z. (2024). Nitrophenols in the environment: An update on pretreatment and analysis techniques since 2017. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 281, 116611.

- Ragavan, K. V., Rastogi, N. K. and Thakur, M. S. (2013). Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A. *Trends in Analytical Chemistry*, 52, 248–260.
- Rahman, M. M., Alam, M. M. and Asiri, A. M. (2018). 2-Nitrophenol sensor-based wet-chemically prepared binary doped Co₃O₄/Al₂O₃ nanosheets by an electrochemical approach. *Royal Society of Chemistry Advances*, 8, 960–970.
- Rezaei, B. and Irannejad, N. (2019). Electrochemical detection techniques in biosensor applications. In *Electrochemical Biosensors*. New York: Springer, 11-43.
- Ronkainen, N. J., Halsall, B. H. and Heineman, W. R. (2010). Electrochemical biosensors. *Chemical Society Reviews*, 39, 1747–1763.
- Rumlova, T., Kabatova, A., Fojta, M. and Barek, J. (2016). Determination of 2-nitrophenol using carbon film electrode. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 147, 173–179.
- Solmaz, H., Ardebili, S., Calam, A., Yılmaz, E. and İpci, D. (2021). Prediction of performance and exhaust emissions of a CI engine fueled with multi-wall carbon nanotube doped biodiesel-diesel blends using response surface method. *Energy*, 227, 120518.
- Sriram, B., Kogularasu, S., Wang, S. and Sheu, J. (2020). Rationally designed RGO@CuO@Mn₂O₃ as an excellent electrocatalyst for the rapid and real-time detection of 2-nitrophenol. *Royal Society of Chemistry*, 1(3), 108-112.
- Stamford, J. A. (1985). In vivo voltammetry: Promise and perspective. *Brain Research Reviews*, 10(2), 119–135.
- Taşci, N. (2016). *Bisfenol-A (BPA)'nın sulu ortamda tespiti için polimerik esaslı optik sensör geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 38-55.
- Uddin, M., Alam, M., Asiri, A. M., Rahman, M. M., Toupance, T. and Islam, A. (2019). Electrochemical detection of 2-nitrophenol using a heterostructure ZnO/RuO₂ nanoparticle modified glassy carbon electrode. *Royal Society of Chemistry Advances*, 10, 122–132.
- Udum, Y., Kalaycı, Ş., Calam, T. T. ve Ünal, Ü. (2024). *Meslek yüksek okulları için aletsel analiz laboratuvarı*. Ankara: Pegem, 49-62.
- Umar, A., Kim, S., Kumar, R., Algarni, H. and Al-Assiri, M. S. (2016). Platinum nanoparticles decorated carbon nanotubes for highly sensitive 2-nitrophenol chemical sensor. *Ceramics International*, 42(7), 9257–9263.
- Uzun, D. and Güllü, V. (2025). Electrosynthesis of a triazole derivative on the glassy carbon surface for the electrochemical determination of catechol. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 105(5), 1156–1171.

- Uzun, D. and Tabanlıgil Calam, T. (2023). Electrochemical behavior and ultrasensitive, simple and effective voltammetric determination of acetaminophen using modified glassy carbon electrode based on 4-hydroxyquinoline-3-carboxylic acid. *Electroanalysis*, 35(4), e202200182.
- Üstündağ, Z., İsbir-Turan, A., Solak, A. O., Kılıç, E. and Ayseven, A. (2009). Analysis of 2-benzo[c]cinnoline nanofilm at the gold surface. *Instrumentation Science & Technology*, 37, 284–302.
- Van Der Linden, W. and Dieker, J. (1980). Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 119, 1–24.
- Wang, H., Bringans, C., Hickey, A., Windsor, J., Kilmartin, P. and Phillips, A. (2021). Cyclic voltammetry in biological samples: A systematic review of methods and techniques applicable to clinical settings. *Signals*, 2, 138–158.
- Wang, J. (2000). *Analytical electrochemistry* (2nd ed.). New York: John Wiley and Sons, 85-93.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry* (2nd ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 108-116.
- Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., Orazem, M. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1, 41.
- Yin, H., Zhou, Y., Ai, S., Cui, L. and Zhu, L. (2010). Electrochemical determination of 2-nitrophenol in water samples using Mg-Al-SDS hydrotalcite-like clay modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 10, 1136–1142.
- Zeren, A. (1991). *Elektrokimya (I. Baskı)*. Konya: Mimoza Yayınları, 106-108.
- Zhang, S., Wright, G. and Yang, Y. (2000). Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosensors & Bioelectronics*, 15, 273–282.
- Zhou, Y., Zhang, L. and Cheng, Z. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 739–762.



Gazili olmak ayrıcalıktır...