



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**SÜLFİT VE NİTRİTİN AYRI AYRI VE BİRARADA
TAYİNLERİ İÇİN PLATİN NANOPARÇACIK
MODİFİYE KOMPOZİT ELEKTROTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Merve GİRGINOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

İzmir

2024

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**SÜLFİT VE NİTRİTİN AYRI AYRI VE BİRARADA
TAYİNLERİ İÇİN PLATİN NANOPARÇACIK
MODİFİYE KOMPOZİT ELEKTROTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ**

Merve GİRGINOĞLU

Danışman : Prof.Dr. Zekerya DURSUN

Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Yüksek Lisans Programı

İzmir
2024

Merve Girginoğlu tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan ‘‘Sülfit ve Nitritin Ayrı Ayrı ve Birarada Tayinleri İçin Platin Nanoparacak Modifiye Kompozit Elektrotların Geliştirilmesi’’ başlıklı bu alışma E Lisansüstü Eğitim ve ğretim Yönetmeliği ile E Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve ğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 25.01.2024 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri yeleri:

İmza

Jüri Başkanı :

.....

Raportör ye :

.....

ye :

.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Sülfite ve Nitritin Ayrı Ayrı ve Birarada Tayinleri İçin Platin Nanoparçacık Modifiye Kompozit Elektrotların Geliştirilmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

25.01.2024

Merve GİRGINOĞLU



ÖZET

Sülfid ve Nitritin Ayrı Ayrı ve Birarada Tayinleri İçin Platin Nanoparçacık Modifiye Kompozit Elektrotların Geliştirilmesi

Girginöglü, Merve

Yüksek Lisans Tezi,

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zekerya DURSUN

Ocak, 2024, 76 Sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında grafitten çıkılarak laboratuvar koşullarında Brodie yöntemi kullanılarak sentezlenen grafen oksitten ve bakır(II)ftalosiyanın ile hazırlanan kompozit platin parçacıklarla modifiye edilerek nitrit ve sülfid duyar ve seçimli birarada tayinleri için Pt/CuPc-GO/GCE geliştirilmiştir. Hazırlanan kompozit elektrotlar sülfid ve nitritin farklı destek elektrolit ortamlarında elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve her iki analit için de en uygun çalışma ortamı pH:7.50 fosfat tamponu ortamı saptanmıştır. Pt/CuPc-GO/GCE' da sülfid yükseltgenme pik akımı 9.0×10^{-5} - 4.5×10^{-3} M derişim aralığında doğrusal ve belirtme alt sınırı 7.2×10^{-7} M, nitritin yükseltgenme pik akımı ise 4.0×10^{-6} – 6.0×10^{-4} M derişim aralığında doğrusal ve belirtme alt limiti 9.5×10^{-7} M (S/N=3), olarak bulunmuştur. Geliştirilen Pt/CuPc-GO/GCE' un morfolojik, kimyasal ve elektriksel özellikleri SEM, XPS ve EIS teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nitrit, Sülfid, grafen oksit, metal nanoparçacık, bakır ftalosiyanın, döngüsel voltammetri, diferansiyel puls voltammetri.



ABSTRACT

Development of Platinum Nanoparticle Modified Composite Electrodes for the Individual and Simultaneously Determination of Sulphide and Nitrite

Girginoğlu, Merve

MSc in Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Zekerya DURSUN

October 2024, 76 pages

Within the scope of this master's thesis study, Pt/CuPc-GO/GCE was developed for the sensitive and selective co-determination of nitrite and sulphide by modifying graphene oxide synthesized using the Brodie method under laboratory conditions and copper(II)phthalocyanine with composite platinum particles. The electrochemical behavior of prepared modified and composite electrodes, sulphide and nitrite in different support electrolyte environments was examined and the most suitable working environment for both analytes was determined as pH: 7.50 PBS buffer environment. In Pt/CuPc-GO/GCE, the peak oxidation current of sulphide is linear in the concentration range of 9.0×10^{-5} - 4.5×10^{-3} M and the lower limit of specification is 7.2×10^{-7} M, and the peak oxidation current of nitrite is 4.0×10^{-6} - 6.0×10^{-4} M. It was found to be linear in the concentration range and the lower limit of specification was 9.5×10^{-7} M (S/N=3). The morphological, chemical and electrical properties of the developed Pt/CuPc-GO/GCE were elucidated by SEM, XPS and EIS techniques.

Keywords: nitrite, sulphide, graphene oxide, metal nanoparticle, copper phthalocyanine, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, indirgeyici özelliğinin yanında gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılan Sülfite iyonu (SO_3^{2-}) ve toprak, su, gıda, çevre ve fizyolojik sistemlerde bulunan inorganik esaslı bir anyon olan nitrit iyonu (NO_2^-) tayinleri için hızlı, basit, güvenilir, seçimli ve duyar yeni bir kompozit elektrot geliştirilerek, elektrokimyasal yöntemler ile tayininin yapılması amaçlanmıştır.

Nitrit ve sülfite farklı gıda endüstrilerinde yaygın kullanılmaları ve ekosistemde bir arada olabilmeleri insan ve canlıların sağlıkları için riskli, kimyasal ve çevre kirlenici olmaları nedeniyle hem tekli hem de bir arada seçimli ve duyar tayinleri için yeni yöntemlere gereksinim duyulmaktadır. Genel olarak nitrit ve sülfite yalın ve modifiye elektrotlarda yükseltgenmeleri aşırı potansiyel gerektirdiğinden yeni katalitik etkinliğe sahip metal oksit modifiye kompozit elektrotların geliştirilmesi önem arz etmektedir. Ayrıca, var olan elektrotların çoğunda iki türün yükseltgenme potansiyellerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle bir arada buldukları örneklerde seçimli tayinleri için de elektron iletim hızı yüksek olan yeni kompozit elektrotlar geliştirmek oldukça önemli olup literatüre önemli katkı sağlayacaktır.

İZMİR

25.01.2024

Merve GİRGINOĞLU



İÇİNDEKİLER

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxi
KISALTMALAR.....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Grafen ve Grafen Oksit.....	2
1.1.1 Grafen Oksit Sentezi.....	4
1.2 Metal Nano Parçacıklar.....	7
1.2.1 Bakır Ftalosiyanın Kimyasal Yapısı.....	8
1.3 Sülfid Tayini	9
1.4 Nitrit Tayini	10
1.5 Sülfid ve Nitrit Tayini için Elektrokimyasal Tekniklerin Kullanıldığı Literatürler.....	11
1.6 Yüzey Karakterizasyon Teknikleri	12
1.6.1 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	13
1.6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu.....	14
1.6.3 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi.....	16
1.7 Voltammetri ve Voltammetrik Teknikler	18
1.7.1 Döngüsel Voltammetri.....	19
1.7.2 Diferansiyel Puls Voltammetri	21
1.8 Tezin Amacı.....	21
2. YÖNTEM VE MATERYALLER	23
2.1 Kullanılan Cihazlar	23
2.2 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler.....	23
2.3 Grafen Oksit Sentezi	23
2.4 Camımsı Karbon Elektrodun Ön Hazırlık Aşaması.....	24
2.5 Bakır Ftalosiyanın Grafen Oksit Modifiye Camımsı Karbon Elektrodun Hazırlanması.....	24

2.6	Metal/Metal Oksit Parçacık Modifiye Elektrotların Hazırlanması	25
2.7	Sosis Numunelerinin Hazırlanması	25
3.	BULGULAR	26
3.1	Bakır Ftalosiyanın Grafen Oksit Modifiye GCE Hazırlanması	26
3.2	Metal Nanoparçacıkları ile Modifiye Edilen CuPc-GO/GCE Hazırlanması.....	26
3.3	Yüzey Karakterizasyonları	27
3.3.1	Modifiye Elektrotların SEM ve EDX Karakterizasyonları	27
3.1.2	Modifiye Elektrotların XPS ile Kimyasal Karakterizasyonu	29
3.1.3	Modifiye Elektrotların EIS ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu	35
3.4	Sülfid ve Nitrit İyonunun Yalın ve Modifiye Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları.....	36
3.5	CuPc-GO/GCE’de Sülfid ve Nitrit İyonları için Optimizasyon Çalışmaları.....	40
3.5.1	Farklı Destek elektrolit pH’ında Sülfid ve Nitrit İyonlarının Döngüsel Voltammetrik Davranışlarının İzlenmesi	40
3.5.2	CuPc-GO Kompozitinde Değişen Bakır Ftalosiyanın Oranının Sülfid ve Nitritin Voltammetrik Davranışına Etkisi	42
3.5.3	Farklı Metaller ile Modifiye CuPc-GO/GCE’da Sülfid ve Nitritin Voltammetrik Davranışı	44
3.5.4	CuPc-GO/GC Elektrodu Üzerine Kaplanan Pt Değişiminin Belirlenmesi.....	46
3.5.5	CuPc-GO/GC Elektrodu Üzerine Kaplanan Pt’nin Döngü Sayısının Belirlenmesi.....	47
3.6	Sülfid ve Nitrit İyonlarının Diferansiyel Puls Voltammetrisi Çalışmaları.....	49
3.6.1	Sülfid ve Nitrit İyonu İçin Diferansiyel Puls Voltammetrisindeki Parametrelerin Optimizasyonu	49
3.6.2	Diferansiyel Puls Voltammetrisi ile Sülfid ve Nitrit İyonunun Birarada Voltammetrik Tayini	62
3.7	Girişim Çalışmaları	65
3.8	Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik ve Raf Ömrü	66
3.9	Örnek Analizi	67
4.	SONUÇLAR.....	69
5.	KAYNAKLAR DİZİNİ.....	71
	TEŞEKKÜR	75



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Grafen ve Grafen oksit yapıları	3
Şekil 1.2. Grafen oksit görseli	3
Şekil.1.3. Deney sırasında meydana gelen süreçlerin şematik gösterimi.	4
Şekil 1.4. Kimyasal yollar ile grafitten grafen oksit sentezi yöntemleri gösterimi.....	6
Şekil 1.5. Soldan sağa; metalsiz ve metal içeren ftalosiyanın yapıları.	8
Şekil 1.6. Bakır ftalosiyanın yapısı.....	9
Şekil 1.7. a)Randles devresi b)Nyquist eğri	13
Şekil 1.8. EIS Spektrumu	14
Şekil 1.9. SEM Çalışma Prensipleri.....	16
Şekil 1.10. X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi.....	17
Şekil 1.11. Voltammetrik Tekniklerin Sınıflandırılması	18
Şekil 1.12. Voltammetrik Ölçüm için Üç Elektrotlu Sistem	19
Şekil 1.13. CV’de E-t ve E-i voltamogramları	20
Şekil 1.14. DPV için uyarma sinyali	21
Şekil 2.1. Yıkama sonrası 24 saat bekleyen Grafen Oksit.....	24
Şekil 3.1. 5×10^{-4} M $PtCl_6^{2-}$ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında 10 döngü olacak şekilde Pt metal nanoparçacıkların biriktirildiği CV.	27
Şekil 3.2. (A) GO/GCE (50 000x), (B) GO/GCE (100 000x), (C) CuPc-GO/GCE (50 000x), (D) CuPc-GO/GCE (100 000x), (E) Pt/CuPc-GO/GCE (50 000x), (F) Pt/CuPc-GO/GCE (100 000x) için SEM görüntüleri.....	28
Şekil 3.3. Pt/CuPc-GO/GCE’un EDX spektrumu	29
Şekil 3.4. A) GO/GCE B) CuPc-GO/GCE C) Pt/CuPc-GO/GCE yüzeylerinin XPS spektrumları.....	30
Şekil 3.5. A) GO/GCE, B) CuPc-GO/GCE ve C) Pt/CuPc-GO/GCE olacak şekilde C1s için XPS spektrumları.....	31
Şekil 3.6. A) GO/GCE B) CuPc-GO/GCE ve C) Pt/CuPc-GO/GCE olacak şekilde O1s için XPS spektrumları.....	32
Şekil 3.7. A) CuPc-GO/GCE ve B) Pt/CuPc-GO/GCE olacak şekilde N1s için XPS spektrumları.....	33
Şekil 3.8. CuPc-GO/GCE’nin Cu2p için XPS spektrumları.....	34

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Şekil 3.9. Pt/CuPc-GO/GCE'nin Pt4f için XPS spektrumları.	34
Şekil 3.10. 5 mM Fe(CN) ₆ ^{-3/4} içeren 0.1 M KNO ₃ çözeltisinde yalın ve modifiye elektrotların döngüsel voltammetrik davranışları.....	35
Şekil 3.11. Yalın GCE, GO/GCE, CuPc-GO/GCE ve Pt/CuPc-GO/GCE'nin Nyquist devresi. Frekans aralığı 0.01-100000 Hz arasında değişimi	36
Şekil 3.12. PBS destek elektrolitinde yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE'in döngüsel voltammetrik davranışı.....	37
Şekil 3.13. pH:7.50 PBS destek elektrolitinde 1x10 ⁻³ M Sülfid iyonunun yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE için verdiği döngüsel voltammetrik davranışı.....	38
Şekil 3.14. pH:7.50 PBS destek elektrolitinde 1x10 ⁻³ M Nitrit iyonunun yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE için verdiği döngüsel voltammetrik davranışı.....	38
Şekil 3.15. pH:7.50 PBS destek elektrolitinde 1x10 ⁻³ M Sülfid ve 1x10 ⁻³ M Nitrit iyonlarının yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE için verdiği döngüsel voltammetrik davranışları.....	39
Şekil 3.16. CuPc-GO/GCE'de 50 mV tarama hızında farklı pH'lardaki destek elektrolitlerin döngüsel voltammogramları.	40
Şekil 3.17. CuPc-GO/GCE'de 50 mV tarama hızında 1x10 ⁻³ M sülfid (A) ve 1x10 ⁻³ M nitrit (B) için farklı pH'lardaki destek elektrolitlerinde döngüsel voltammogramları.	41
Şekil 3.18. CuPc-GO/GCE'de 50 mV tarama hızında 1x10 ⁻³ M sülfid ve 1x10 ⁻³ M nitrit için farklı pH'lardaki destek elektrolitlerinde döngüsel voltammogramları.....	41
Şekil 3.19. CuPc-GO/GCE'de destek elektrolit pH'nın sülfid ve nitrit iyonlarının yükseltgenme pik akımlarına etkisi	42
Şekil 3.20. Farklı yüzdede CuPc içeren CuPc-GO kompozitinden hazırlanmış CuPcGO/GCE'larda ile 1.0x 10 ⁻³ M SO ₃ ²⁻ + 1.0x 10 ⁻³ NO ₂ ⁻ + pH:7.50 PBS ortamındaki döngüsel voltammogramlar.	43
Şekil 3.21. CuPc-GO kompozitindeki değişen %CuPc'nin 1.0x 10 ⁻³ M SO ₃ ²⁻ + 1.0x 10 ⁻³ NO ₂ ⁻ pik akımları üzerindeki etkisi.	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Şekil 3.22. pH:7.50 PBS destek elektrolitinde 1×10^{-3} M Sülfid ve 1×10^{-3} M Nitrit iyonlarının Au/CuPc-GO/GCE ve Pt/CuPc-GO/GCE'deki davranışları.....	45
Şekil 3.23. Farklı derişimlerde $PtCl_6^{2-}$ çözeltisinden hazırlanan Pt parçacık modifiye CuPc-GO/GCE'larda ile 1.0×10^{-3} M SO_3^{2-} + 1.0×10^{-3} NO_2^- + pH:7.50 PBS ortamındaki döngüsel voltammogramlar.	46
Şekil 3.24. Farklı derişimlerde $PtCl_6^{2-}$ çözeltisinden hazırlanan Pt parçacık modifiye CuPc-GO/GCE'larda 1.0×10^{-3} M SO_3^{2-} + 1.0×10^{-3} NO_2^- pik akımlarına etkisi.	47
Şekil 3.25. 5.0×10^{-4} M $PtCl_6^{2-}$ + 0.1 M HCl çözeltisinden farklı döngü sayılarından hazırlanmış Pt/CuPc-GO/GCE' ların 1.0×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1.0×10^{-3} M NO_2^- döngüsel voltammogramları..	48
Şekil 3.26. Pt parçacıkların CuPc-GO/GCE' yüeyine biriktirilmesinde döngü sayısının 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-3} M NO_2^- pik akımlarına etkisi.	48
Şekil 3.27. Pt/CuPc-GO/GCE'de pH:7.50 PBS tamponunda 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M NO_2^- 'nın farklı genlik değerlerindeki diferansiyel puls voltammogramları.	50
Şekil 3.28. Pt/CuPc-GO/GCE'de pH:7.50 PBS tamponunda 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M NO_2^- 'nın farklı tarama hızı değerlerindeki diferansiyel puls voltammogramları.	50
Şekil 3.29. 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M elektrokimyasal davranışında genlik (5-60 mV) ve tarama hızı (5-25 mV/s) etkisi	51
Şekil 3.30. pH: 7.50 PBS'de sülfid derişimi kademeli olarak artırılan yalın GCE'nin diferansiyel puls voltammogramları. Tarama hızı 5 mV/s ve genliği 55 mV'dir.....	52
Şekil 3.31. Yalın GCE'de 4×10^{-4} M ile 2×10^{-3} M derişim aralığında sülfid iyonu için kalibrasyon eğrisi.....	53
Şekil 3.32. pH: 7.50 PBS'de sülfid derişimi kademeli olarak artırılan GO/GCE'nin diferansiyel puls voltammogramları. Tarama hızı 5 mV/s ve genliği 55 mV'dir.....	53
Şekil 3.33. GO/GCE'de 2×10^{-4} M ile 2×10^{-3} M derişim aralığında sülfid iyonu için kalibrasyon eğrisi.....	54
Şekil 3.34. CuPc-GO/GCE' de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında sülfidin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 1.0×10^{-4} , b) 2.0×10^{-4} c) 4.0×10^{-4} d) 6.0×10^{-4} e) 8.0×10^{-4} f) 1.0×10^{-3} g) 2.0×10^{-3} h) 4.0×10^{-3} i) 6.0×10^{-3} .Tarama hızı 5 mV/s ve genliği 55 mV'dir.	55
Şekil 3.35. CuPc-GO/GCE'de 1×10^{-4} M ile 6×10^{-3} M derişim aralığında sülfid iyonu için kalibrasyon eğrisi.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

- Şekil 3.36. Pt/CuPc-GO/GCE’de pH: 7.50 fosfat tamponu ortamında sülfidin artan derişimine bağlı DP voltammogramları.Tarama hızı 5 mV/s ve genliği 55 mV’dir. 56
- Şekil 3.37. Pt/CuPc-GO/GCE’de 9×10^{-5} M ile 4.5×10^{-3} M derişim aralığında sülfid iyonu için kalibrasyon eğrisi..... 56
- Şekil 3.38. Yalın GCE’ de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında nitritin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 4.0×10^{-5} , b) 6.0×10^{-5} c) 8.0×10^{-5} d) 1.0×10^{-4} e) 2.0×10^{-4} f) 4.0×10^{-4} g) 6.0×10^{-4} h) 8.0×10^{-4} ı) 1.0×10^{-3} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği..... 57
- Şekil 3.39. Yalın/GCE’de 4×10^{-5} M ile 1×10^{-3} M derişim aralığında nitrit iyonu için kalibrasyon eğrisi..... 57
- Şekil 3.40. GO/GCE’ de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında nitritin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 1.0×10^{-5} , b) 2.0×10^{-5} c) 4.0×10^{-5} d) 6.0×10^{-5} e) 8.0×10^{-5} f) 1.0×10^{-4} g) 2.0×10^{-4} h) 4.0×10^{-4} ı) 6.0×10^{-4} j) 8.0×10^{-4} k) 1.0×10^{-3} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği. 58
- Şekil 3.41. GO/GCE’de 10^{-5} M ile 10^{-3} M derişim aralığında nitrit iyonu için kalibrasyon eğrisi. 58
- Şekil 3.42. CuPc-GO/GCE’ de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında nitritin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 6.0×10^{-6} , b) 8.0×10^{-6} c) 1.0×10^{-5} d) 2.0×10^{-5} e) 4.0×10^{-5} f) 6.0×10^{-5} g) 8.0×10^{-5} h) 1.0×10^{-4} ı) 2.0×10^{-4} j) 4.0×10^{-4} k) 6.0×10^{-4} l) 8.0×10^{-4} m) 1.0×10^{-3} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği. 59
- Şekil 3.43. CuPc-GO/GCE’de 6×10^{-6} M ile 1×10^{-3} M derişim aralığında nitrit iyonu için kalibrasyon eğrisi..... 59
- Şekil 3.44. Pt/CuPc-GO/GCE’ de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında nitritin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 4.0×10^{-6} , b) 6.0×10^{-6} c) 8.0×10^{-6} d) 1.0×10^{-5} e) 2.0×10^{-5} f) 4.0×10^{-5} g) 6.0×10^{-5} h) 8.0×10^{-5} ı) 1.0×10^{-4} j) 2.0×10^{-4} k) 4.0×10^{-4} l) 6.0×10^{-4} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği. 60
- Şekil 3.45. Pt/CuPc-GO/GCE’de 4×10^{-6} M ile 10^{-3} M derişim aralığında nitrit iyonu için kalibrasyon eğrisi..... 60
- Şekil 3.46. Pt/CuPc-GO/GCE’ de pH 7.5 fosfat tamponu + 1.0×10^{-4} M nitrit ve sülfidin artan derişimine bağlı DP a) 1.0×10^{-4} , b) 2.0×10^{-4} c) 3.0×10^{-4} d) 4.0×10^{-4} e) 5.0×10^{-4} f) 6.0×10^{-4} g) 7.0×10^{-4} h) 8.0×10^{-4} ı) 9.0×10^{-4} j) 5.5×10^{-4} k) 1.0×10^{-3} l) 2.0×10^{-3} m) 3.0×10^{-3} n) 4.0×10^{-3} o) 5.0×10^{-3} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği..... 62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Şekil 3.47. Pt/CuPc-GO/GCE’de sülfid iyonunun $1 \times 10^{-4} \text{M} - 5 \times 10^{-3} \text{M}$ derişim aralığı için kalibrasyon eğrisi.....	63
Şekil 3.48. Pt/CuPc-GO/GCE’ de pH 7.5 fosfat tamponu + $8.0 \times 10^{-4} \text{M}$ sülfid ve nitritin artan derişimine bağlı DP a) 6.0×10^{-6} , b) 7.0×10^{-6} c) 8.0×10^{-6} d) 9.0×10^{-6} e) 1.0×10^{-5} f) 2.0×10^{-5} g) 3.0×10^{-5} h) 4.0×10^{-5} i) 5.0×10^{-5} j) 6.0×10^{-5} k) 7.0×10^{-4} l) 8.0×10^{-5} m) 9.0×10^{-5} n) 1.0×10^{-4} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği.	63
Şekil 3.49. Pt/CuPc-GO/GCE’de nitrit iyonunun $6 \times 10^{-6} \text{M} - 1 \times 10^{-4} \text{M}$ derişim aralığı için kalibrasyon eğrisi.....	64
Şekil 3.50. Pt/CuPc-GO/GCE’ de pH 7.50 fosfat tampon ortamında sülfid ve nitritin eşanlı artan derişimine bağlı DP voltammogramları. 5 mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği.	64
Şekil 3.51. Pt/CuPc-GO/GCE’de sülfid ve nitritin eşanlı artan derişimine bağlı kalibrasyon eğrisi.....	65
Şekil 3.52. Pt/CuPc-GO/GCE’de SO_3^{2-} için şarap numunesinde örnek analizinin diferansiyel puls voltammogramları; a) numune, b) $1 \times 10^{-4} \text{M}$ SO_3^{2-} c) $2 \times 10^{-4} \text{M}$ SO_3^{2-} d) $3 \times 10^{-4} \text{M}$ SO_3^{2-} e) $4 \times 10^{-4} \text{M}$ SO_3^{2-} f) $5 \times 10^{-4} \text{M}$ SO_3^{2-}	67
Şekil 3.53. Pt/CuPc-GO/GCE’de NO_2^- için sosis numunesinde örnek analizinin diferansiyel puls voltammogramları; a) numune, b) $8 \times 10^{-6} \text{M}$ NO_2^- , c) $9 \times 10^{-6} \text{M}$ NO_2^- , d) $1 \times 10^{-5} \text{M}$ NO_2^- , e) $2 \times 10^{-5} \text{M}$ NO_2^-	68
Şekil 3.54. Pt/CuPc-GO/GCE’de NO_2^- için örnek analizinin kalibrasyon grafiği.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Yalın ve modifiye elektrotlarda R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W için belirtilen değerler	36
Çizelge 3.2. Yalın ve modifiye elektrotlarda Sülfid ve Nitrit iyonlarının akım ve potansiyel değerleri.....	39
Çizelge 3.3. 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve NO_2^- için CuPc-GO/GCE'de farklı pH'lardaki akım ve potansiyel değerleri.....	42
Çizelge 3.4. Farklı yüzdede CuPc içeren CuPc-GO kompozitinden hazırlanmış CuPc-GO/GCE'larda ile 1.0×10^{-3} M $SO_3^{2-} + 1.0 \times 10^{-3}$ NO_2^- akım ve potansiyel değerleri.....	44
Çizelge 3.5. Sülfid ve Nitrit iyonlarının akım ve potansiyel değerleri.	45
Çizelge 3.6. Deneysel parametreler ve optimum koşullar	49
Çizelge 3.7. 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M NO_2^- nin pik akım değerleri üzerinde genlik etkisi	51
Çizelge 3.8. 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M NO_2^- nin pik akım değerleri üzerinde tarama hızı etkisi.....	52
Çizelge 3.9. Optimum koşullar altında sülfid ve nitrit iyonlarının tayini için analitik özellikler	61
Çizelge 3.10. Girişim Çalışmaları sonucunda elde edilen % sinyal değişimleri.	65

KISALTMALAR VE SİMGELER

SEMBOL	AÇIKLAMA
NO_2^-	Nitrit
SO_3^{2-}	Sülfit
Pt	Platin
GO	Grafen Oksit
GCE	Camımsı Karbon Elektrot
CuPc	Bakır Ftalosiyanın
CV	Döngüsel Voltammetri
DPV	Diferansiyel Puls Voltammetri
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
LOD	Tespit Limiti
E_p	Pik Potansiyeli
MNP	Metal Nano Paarçacık
PBS	Fosfat tamponu



1. GİRİŞ

Elektroanalitik ölçüm sistemlerinde göstergen/çalışma elektrotları deneysel verilerin doğruluğunu belirleyen önemli bileşenlerinden biridir. Genelde elektrot tepkimesi potansiyelin kontrol edildiği koşullarda elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektron ya da yük aktarımı ile akımın ölçülmesi sonucu dinamik ($i \neq 0$) özelliklerde olabildiği gibi potansiyel değişiminin analit derişimine bağlı olduğu (elektron ya da yük aktarımının olmadığı) durağan denge koşullarında da ($i = 0$) sahip olabilmektedir. Dinamik özelliklerdeki elektroanalitik tekniklerde elde edilen analitik sinyal; analit ile elektrot arasındaki elektron aktarım hızı kinetiği, destek elektrolitin türü, pH'ı ve özellikle çalışma elektrodunun doğasına bağlıdır. Herhangi bir tepkimenin elektrot yüzeyinde gerçekleşmesi kimi zaman kimyasal bir tepkimeden önce veya hemen sonra olabildiği gibi, elektroetkin türün elektrot yüzeyine adsorpsiyonu sonrasında da olabilmekte ve bu sürecin sonunda uygulanan potansiyele bağlı olarak anodik ya da katodik akım ölçülebilmektedir. Elektroetkin olabilecek türler kimi çalışma elektrodunda analitik bir sinyal oluşturamadığı gibi kimi zaman da aşırı potansiyel koşullarında analitik sinyalin izlenmesi bu tür elektrotların kullanılmasını sınırlamaktadır. Ayrıca voltammetrik ölçümler yüksek zemin akım, beklenenden daha düşük tayin sınırları, elektrot yüzeyine hem elektroetkin türün hem de elektrokimyasal tepkime ürün/ürünlerinin adsorpsiyonu nedeniyle çalışma elektrodu etkinliği azalabilmektedir. Öte yandan karmaşık yapıdaki gerçek numunelerde voltammetrik sinyale, numunedeki diğer bileşenlerin etkisinin de olması, numune hazırlama işleminde ya ilgilenilen elektroetkin türü ya da girişimcileri ortamdaki ayırdıktan sonra tayin yapmak gerekir. Bu işlem sırasında farklı kimyasalların kullanılması sonucu analitin kaybı olabilmektedir. Bu nedenle karmaşık numune ortamında bile doğru bir voltammetrik ölçüm yapabilmek için çalışma elektrodunun yüzey koşullarının değiştirilmesi ile analite karşı seçimliliği artırmak ve girişimci türlerin voltammetrik sinyale etkileri giderilebilmektedir.

Son yıllarda modifiye elektrotlar özellikle de kompozit nitelikli yüzeylerin hazırlanması ile voltammetrik tekniklerde analitlere karşı etkinlik artırılarak, seçimli, önderiştirmeye elverişli, artan katalitik özellikler ile nicel tayinler için duyar çalışma elektrotları geliştirilebilmektedir. Kimyasal modifikasyon ile herhangi bir elektrodun yüzey etkinliği kontrol edilebilmektedir. Özellikle, bu işlem ile elektrot

yüzeyinde elektron iletim tepkimelerinin hızı artırılabilmesi yanında, analitin yüzeyde önderiştirilmesi ve yüklü taneciklerle olan etkileşimi değiştirilerek anyon ya da katyonlara seçimli özellik kazandırılarak girişimcilerin etkisi giderilebilmektedir.

Modifiye elektrotlara ilişkin çalışmalarda özellikle kompozit esaslı elektrotların geliştirilmesine yönelik çalışmalar önemli bir kesri oluşturmaktadır. Kompozit elektrotlarda farklı bileşenler arasında oluşan etkileşimler, her bir bileşenin iyi özelliklerini bir araya getirdiği koşullarda amaçlanan niteliklerde bir malzemenin geliştirilmesini sağlamakta ve aynı zamanda uygulama alanlarını da artırmaktadır. Bu malzemelerin temel özellikleri artan yüzey alanı, mekanik mukavemet, biyo-uyumluluk, iyi bir elektriksel iletkenlik ve yüksek kimyasal kararlılıktır. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler elektrokimyasal sistemlerin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Kompozit malzeme, makroskobik ölçekte homojen, mikroskobik ölçekte ise heterojen yapıda farklı bileşenlerin bir araya getirilmesiyle elde edilmektedir.

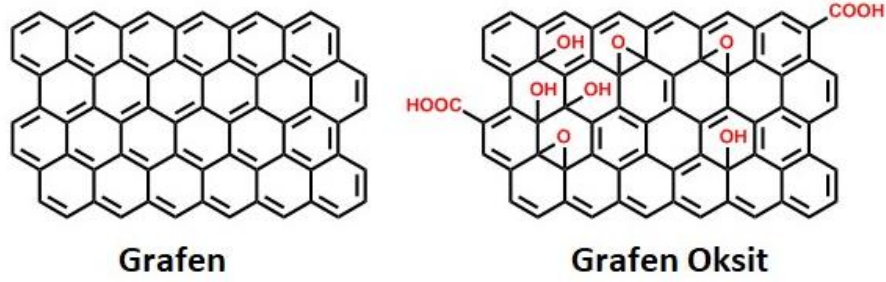
Kompozit sistemler iletken bileşen olarak genelde grafit, camımsı karbon tozu, karbon nanolif, karbon nanotüp, grafen ve grafen oksit gibi karbon esaslı maddelerden oluşabilmektedir.

Metal nanoparçacıklar ise nano özellikli malzemelerin hazırlanmasında kullanılan bileşenlerdir. Kimyasal ve fiziksel yapıları nedeniyle metal nanoparçacıklar eşsiz optik, elektronik ve katalitik özelliklere sahip olmaları kimyasal ve biyolojik sistemlerde kullanımlarını sağlamaktadır (Barman, A., Kotal, A., & Das, M.2023).

1.1 Grafen ve Grafen Oksit

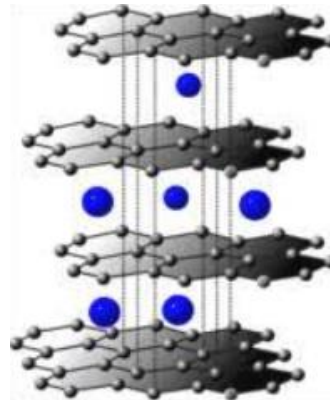
Elementel karbon grafit, grafen, fulleren, karbon nanotüp ve elmas gibi farklı özellikli allotropları vardır. Grafen, iki boyutlu bir yapıya sahip, tek atom kalınlığında ve hibrit türü sp^2 olan karbon atomlarının bağlanmasıyla oluşan bal peteği görünümünde düzlemsel bir levhadır. Grafen yapılar, artan yüzey alanı, iyi bir elektriksel ve ısı iletkenliği yanında

yüksek optik geçirgenlik gibi özelliklere sahiptir. Bu nedenle grafen esaslı malzemelerin kullanım ve uygulama alanları sürekli genişlemektedir (J Acad Res Med 2023). Grafitten yola çıkılarak yükseltgen özellikte farklı kimyasallarla grafen levhalar karbonil (C=O) ve karboksil (HO-C=O) grupları içeren grafen oksite dönüştürülmektedir (Pei, S., & Cheng, H. M. 2012).



Şekil 1.1. Grafen ve Grafen oksit yapıları

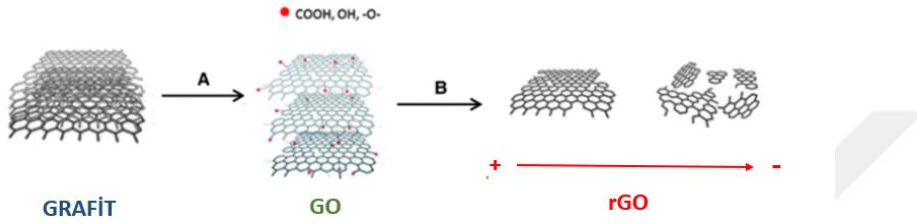
Grafen oksit, grafitte benzer katmanlı bir yapıya sahiptir. Fakat grafit oksitteki karbon atomlarının düzlemi katmanlar arası mesafeyi genişleterek, aynı zamanda atomik kalınlıktaki katmanları oksijen içeren gruplar ile yoğun bir şekilde çevrilmiştir. Hidrofobik olan grafit, katmanlarının oksijen grupları ile sarılmasıyla hidrofilik bir yapıya dönüşmektedir. Oksitlenmiş katmanlar, orta dereceli ultrasonikasyon altında suda pul pul dökülebilir. Pul pul dökülmüş tabakalar grafen gibi yalnızca bir veya birkaç karbon atomu katmanı içeriyorsa, bu tabakalara grafen oksit (GO) adı verilir. (Pei, S., & Cheng, H. M. 2012). Grafen Oksit, grafenin kimyasal olarak modifiye edilmiş formudur. (J Acad Res Med 2023).



Şekil 1.2. Grafen oksit görseli

GO, daha yüksek alanı ve π -konjugasyonu içeren yapısı nedeniyle en yaygın kullanılan grafen bazlı iki boyutlu nano malzemedir. Yarı iletken nano malzemelerin yanı sıra metal oksit ve monolitik metalleri de dağıtmak ve kararlı tutabilmek için GO yapılara gereksinim duyulmaktadır (Deepa, C., Rajeshkumar, L., & Ramesh, M. 2022).

1.1.1 Grafen Oksit Sentezi



Şekil.1.3. Deney sırasında meydana gelen süreçlerin şematik gösterimi.

Grafen esaslı nanomalzemelerin birçok sentez yöntemi bulunmaktadır. Yapılan kimi çalışmalarda grafenin sentez yönteminin uygulama alanına da doğrudan etki ettiği belirlenmiştir. Grafenin sentezi için uygulama alanının net olarak belirlenmesi ve ardından buna göre en uygun yöntemle sentezi yapılması gerekmektedir (Singh,S., 2022).

Grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit vb. yapılarda olacak şekilde çok sayıda araştırmada temel malzeme bileşeni olarak kullanılmaktadır. İlk olarak 19. yüzyılda hazırlanan grafit oksit esas olarak Brodie, Staudenmaier ve Hummers yöntemleriyle sentezlenebilmektedir. Her üç yöntem de güçlü asitler ve yükseltgenler varlığında grafitin yükseltgenmesi ile genelde grafen oksit levhalara dönüşmektedir. Grafen yapıdaki oksijen içerikli C-O ve -O-C=O gibi fonksiyonel grupların miktarı, yöntem, tepkime koşullarına ve kullanılan grafitte göre değişiklik gösterebilir (Pei, S., & Cheng, H. M. 2012).

1.1.1.1. Brodie Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

1859 yılında İngiliz bilim insanı Brodie, grafit tozuna derişik nitrik asit ve potasyum klorat ($KClO_3$) ilave ederek gerçekleştirdiği deney sonucunda grafitin toplam kütesinin arttığını saptamıştır. Bu artışın nedeninin grafitin kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı olduğunu belirleyerek, elde ettiği malzemeyi karakterize etmiştir. Başlangıçta %96 karbon içeren grafitin deney sonunda yeni bileşenlerinin yaklaşık olarak %38'inin oksijen %2 kadar hidrojen ve %60' karbon içerdiğini tayin ederek, grafitin oksitlenebilir olduğunu anlamıştır. Elde ettiği son ürünün elemental analizini gerçekleştirerek moleköl formölünün $C_{11}H_4O_5$ olduğunu saptamıştır. Brodie yöntemi ile sentezlenen grafen oksit yüksek yüzey alanı, hidrofiliklik, fonksiyonelleştirilebilirlik gibi özelliklerinin korur (Stankovich., 2006).

1.1.1.2. Staudenmaier Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

Staudenmaier, Brodie yönteminden farklı olarak nitrik asit ve potasyum klorat karışımını tepkime adımları sırasında kademeli olarak eklemiştir. Aynı zamanda karışımın asitliğini artırmak için sülfürik asit (H_2SO_4) eklemiştir. Böylece daha fazla grafen oksit sentezi elde etmiştir. Yapılan bu değişiklikler ile tek bir reaktör içerisinde grafen oksit sentezleyerek, daha pratik bir yöntem geliştirmiştir.

Yöntemin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır. İşlemlerde yapılan değişiklik ile hazırlık süreci zaman alıcı ve tehlikeli olmuştur. Potasyum kloratın eklenmesi yavaş ve dikkatli olması ve oluşan klor dioksit gazı neticesinde oluşacak patlama riskini azaltabilmek adına bir haftadan fazla sürmüştür. Bu nedenle, Staudenmaier yöntemi gelişrilebilmesi için araştırma konusu olmuştur (Botas, C., 2013)

1.1.1.3. Hofmann Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

Hofmann ve çalışma arkadaşları, grafen oksit sentezi için derişik nitrik asit ve potasyum klorat ($KClO_3$) karışımına derişik sülfürik asit eklemişlerdir. Oldukça

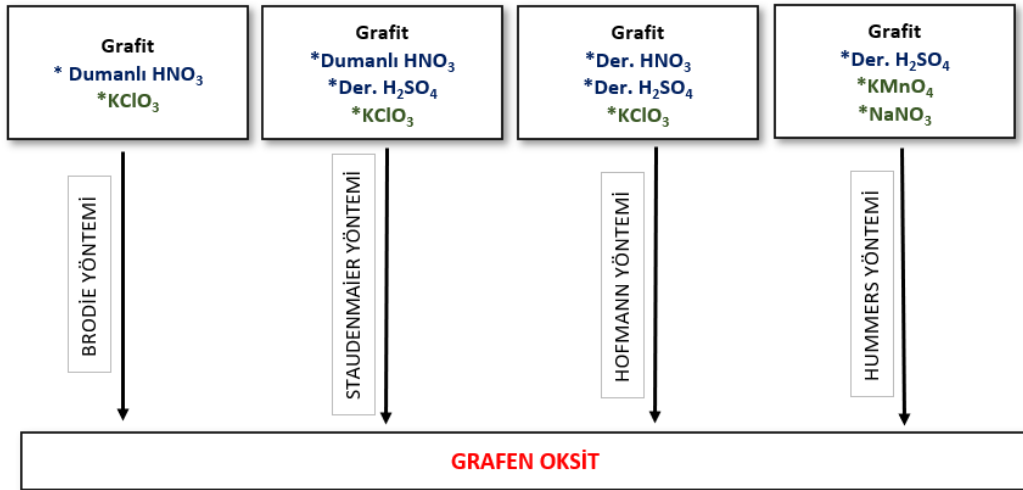
güçlü bir yükseltgen olan KClO_3 , grafiti asidik ortamda yükseltmektedir (Hummers Jr, W. S., 1958).

1.1.1.4. Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit Sentezi

Hummers ve Offeman, derişik sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum nitrat (NaNO_3) ve potasyum permanganat (KMnO_4) karışımıyla grafitin yükseltgenerek grafen oksite dönüştüğü yeni bir sentez yöntemi geliştirmişler (Hummers, W. S.; Offeman & E., 1958)

Bu yöntem karbon katmanları arasındaki mesafeyi artırarak, fonksiyonel grupları karbona kimyasal olarak bağlar. Karbon katmanlarının yüzeyini değiştirirerek aktif metal atomlarının ve kimi yükselgen maddelerin grafitin karbon katmanlarından geçmesine izin verir. Grafen oksit yapısındaki oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı mekanik, termal ve elektriksel özelliği artırır. Farklı işlevsellikler kazandırmak amacıyla GO, su ve diğer organik çözücüler içinde dağıtılabılır (Anuar, A. U., 2023).

Kimyasal yollar ile sentezlenen grafen oksit sentez yöntemleri Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Kimyasal yollar ile grafitten grafen oksit sentezi yöntemleri gösterimi.

1.2 Metal Nano Parçacıklar

Nano sistemler, en az bir fiziksel özelliği (çapı, film kalınlığı, uzunluğu ya da gözenek çapı vb) 1-100 nm aralığında olan yapılara sahiptir. Metallerde parçacık nano boyuta düşürüldüğünde fiziksel, kimyasal ve biyolojik davranışları aynı metalin hem mikro hem de bulk yapısına göre elektronik, optik, manyetik özelliklerinin farklılık göstermesi, nano boyutlarda kuantum mekaniğinin geçerli olmasına bağlanmaktadır. Maddenin nano boyutlarına inildikçe artan yüzey alan/hacim oranı nedeniyle maddeyi daha aktif yapması çevresindeki atom, molekül ya da iyonlarla etkileşimi maddenin bulk yapısına göre daha fazla olabilmektedir.

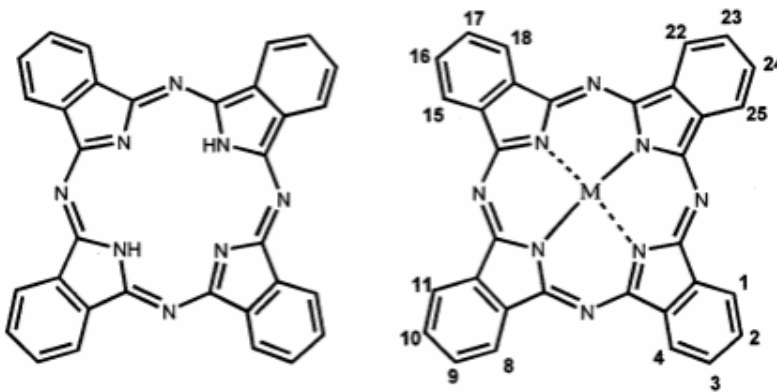
Metal ve metal oksitle tasarlanmış nano parçacıklar, toprak iyileştirme reaktifi, ürün yetiştirme düzenleyicileri, elektrik nanosensörler, kataliz gibi farklı alanlara uygulanarak bağlandıkları yüzeyin katalitik etkinliğini artırır (Chen, Y., Zhang, X., & Liu, W.2022).

Elektrokimyasal sistemlerde metal nano parçacıklar içeren özellikle kompozit elektrotlarla etkin katalitik yüzey, hızlı kütle iletimi, artan etkin yüzey alanı ve elektrot çevresinin iyi kontrol edilebilmesi gibi özellikler geliştirilebilmektedir. Özellikle bir ya da daha fazla metal parçacığın kapladığı alan ve şekli kontrol edilerek kimi tepkimelere seçimli ve yüksek etkinliğe sahip kompozit elektrot hazırlanabilmektedir. Öte yandan metal/metal oksit parçacıklar yalın elektrot yüzeyine doğrudan kaplandığında topaklanarak daha büyük parçacıklara dönüşerek nano özelliklerini yitirebilmektedir. Bu nedenle yalın elektrot yüzeyi önce gözenekli iletken başka bir madde ile kaplanır ve bir sonraki işlemle metal/metal oksit nano parçacıklar ile modifiye kompozit elektrotlar hazırlanabilmektedir. Metal/metal oksit nanoparçacıklar fiziksel, termal, kimyasal ve elektrokimyasal gibi farklı teknikleri ile elde edilebilmektedir. Kimyasal indirgenmeye dayalı metal nanoparçacık sentezinde ortamda kalan indirgen maddenin de fazlası ve yükseltgenme ürününün de uzaklaştırılması gerekir. Daha saf parçacıklar sentezlemek için en yaygın teknik olarak elektrokimyasal teknikler tercih edilmektedir. Elektrokimyasal tekniklerle metal/metal oksit parçacıkların bir elektrot yüzeyine biriktirilmesi düşük maliyetle, kısa sürede elde edilebilmeleri, parçacıkların yüksek saflığı, parçacıkların boyutlarının kolay kontrol edilmesi gibi

avantajlara sahiptir (Heflin, vd., 2004). Ancak bu teknikle nanoparçacık eldesi için elektrot yüzeyinde iletken polimer, grafen, karbon nano tüp gibi poroz, gözenekli ve belirli film kalınlığında iletken nitelikte destek bileşenlere gereksinimi vardır. Çalışma elektrodu yüzeyindeki bileşen elektrokimyasal indirgenmeyle oluşturulan metal parçacıkların topaklanmasının önlediği gibi tepkime süresi kontrol edilerek nanoparçacıkların istenilen boyutlarda kontrollü olarak elde edilebilmesini sağlayabilmektedir. Kararlı parçacıkların eldesinde ayrıca kimi ligandlar, yüzey aktif maddeler, ftalosiyanimlerde kullanılabilir. Au, Pt ve Pd gibi soy metal nano yapıları, dökme metal malzemelerden farklı olan optik, elektrokimyasal ve elektronik özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmektedir (Barman, A., Kotal, A., & Das, M.2023).

1.2.1 Bakır Ftalosiyanın Kimyasal Yapısı

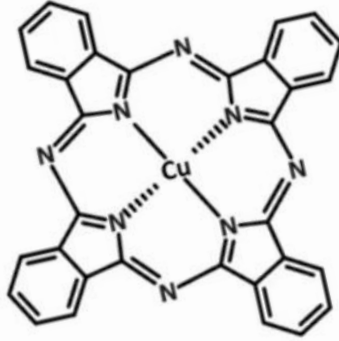
Ftalosiyanimler en az 9 atom içeren ve bunların en az 3' ü donör karaktere sahip olan halkalı yapılar olan makrosiklik bileşikler grubunda yer alır. Renkleri maviden yeşile kadar değişebilen, yapısında tetrabenzoporfirazin olan bileşiklerdir. Kimyasal ve termodinamik kararlılığa sahiptir. Ftalosiyanın grubu bileşikler, molekülün merkezindeki iki hidrojen atomu, metaller, yarı metaller ile yer değiştirirler. Böylece metaloftalosiyanimleri oluştururlar (Yalçınkaya, H.2010).



Şekil 1.5. Soldan sağa; metalsiz ve metal içeren ftalosiyanın yapıları.

Organik yarı iletken olan metal ftalosiyanınların (MPc'ler), elektrokimyasal katalizde, sensörlerde ve fotovoltaiik hücrelerde uygulama alanı bulunmaktadır (Li, M.,ve diğeri 2021).

Koordinasyon sayısı dört olan ftalosiyanınlar kare düzlem yapıya sahiptir. Bu doğrultuda bakır ftalosiyanın yapısı kare düzlemdir ve Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Bakır ftalosiyanın yapısı.

Bakır ftalosiyanın bir metal-organik, aromatik heterosiklik moleküldür. Kimyasal ve termal kararlılığı, iyi elektriksel iletkenliği ile geniş uygulama alanlarında araştırma konusu olmuştur (Ngamchuea, K., 2022).

1.3 Sülfite Tayini

Sülfite, yiyecek ve içeceklere eklenen en yaygın koruyuculardan biridir ve aynı zamanda yiyeceklerin renk bozulmasını önler. Bu nedenle Sülfite iyonu (SO_3^{2-}), indirgeyici özellikleri ve gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanımı ile bilinmektedir. Gıdalarda, mikrobiyal aktivitede ve farmasötik ürünlerde antioksidan ve inhibitör görevi görür. Üretim sırasında, bakteri üremesini, oksidatif bozulmayı önlemek ve ürünlerin raf ömrünü uzatmak için ürünlere eklenmektedir. Hindistan cevizi suyu, sirke, kurutulmuş meyve ve sebzeler, şarap, su sülfite iyonu içerir (Sudha, V., 2018).

Sülfitler, özellikle gıda endüstrisinde koruyucu ve antioksidan olarak kullanılırken, bira endüstrisinde ise antibakteriyel ajan olarak kullanılmaktadır.

Öte yandan şarapların yapısında doğal olarak bulunur. Sülfite esaslı bileşenlerin az olduğu şaraplarda ise fermantasyon zamanını ayarlı bir şekilde durdurmak ve şarap yapımının çeşitli aşamalarında bozulmayı önlemek için koruyucu olarak ortama eklenmektedir. Sülfite içermeyen üzüm suyu hızlıca sirkeye dönüşebilmektedir (Dordevic, D., 2023). Gıdalara eklenen sülfite miktarı, gıdanın kimyasal yapısına, işlemin çeşidi ve süresine, saklama koşullarına ve süresüne, paketlemenin türüne ve katkının derecesine bağlıdır (Güneş, F. E. 2014).

Öte yandan sülfite, yükseltgenme ürünlerinin miktarı sınır değerlerin üstünde ise kirletici bileşen olarak tanımlanmaktadır. Gıda ve içeceklerde sülfite miktarı arttıkça baş ağrısı, mide bulantısı, baş dönmesi ve astım gibi alerjik süreçlerin arttığı belirtilmektedir (Manikandan, V. S., 2018).

Aynı zamanda fizyolojik koşullarda özellikle yeni doğan bebeklerde sülfite oksidaz ve molibden kofaktör eksikliği kan ve idrardaki sülfite içeriğinin artmasına neden olmaktadır. Tedavi edilmediği takdirde nörolojik hasara ve erken ölüme yol açmaktadır.

İçeceklerdeki sülfite tayininde elektrokimyasal tekniklerin önemli uygulamaları vardır. Basit, maliyeti az, yüksek duyarlılıkta ve numune ön işleme gereksinimlerini en aza indiren süspansiyonlar veya renkli numunelerle uyumluluk bu tekniklerin başlıca özellikleri arasında yer alır. Tayin için önerilen yöntemlerin çoğu, elektrokimyasal yükseltgenmeye dayanmaktadır (Silva, E. M., 2015)

1.4 Nitrit Tayini

Nitrit (NO_2^-), gıda ve çevresel örneklerin korunmasında yaygın olarak katkı maddesi ve korozyon önleyici olarak kullanılan, doğal olarak oluşan bir kimyasal bileşiktir. Uygulama alanları, boya üretiminden gıda ürünlerinin korunması kadar çeşitlilik göstermektedir (Koyun, O., & Sahin, Y.2018). Nitrit iyonu, azot döngüsündeki aktif ara türlerden biridir ve amonyağın yükseltgenmesi ve nitratın indirgenmesi sonucu ortaya çıkan inorganik esaslı bir anyondur. Toprak, su, gıda, çevre ve fizyolojik sistemlerde bulunmaktadır.

Nitratın gübre olarak kullanımı dikkate alındığında doğal ortamlarda indirgenmeyle oluşan nitritin çevresel etkiler ve su kaynaklarının insan tüketimine yönelik kirlenmesine yol açmaktadır (Santos, W. J., 2009).

Nitritin et ve et ürünlerinde; rengin korunması ve lezzetin gelişimine katkıda bulunması, lipidlerin yükseltgenmesini kontrol altına alması yanında patojen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki göstermesi nedeniyle de yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitritin et ve et ürünlerinde sağladığı bu olumlu etkileri yanında pişirme ve sindirim süreçlerinde et ya da et ürünlerinin diğer bileşenleri ile tepkimeye girerek kanserojen olma riskini artırmaktadır. Vücudumuzda bulunan nitrit miktarının fazlası hemoglobini oksitler. Nitrit, amin ile tepkimeye girerek kanserojen N-nitrozamini oluşturur (Sudha, V., 2018).

Bununla birlikte, nitritin farklı ortamlardaki miktarı sınır değerlerin üstünde olduğu durumlarda potansiyel zehir etkisi, mavi kan hastalığı, beyin anoksisi, mide kanseri ve özofagus kanseri gibi insan sağlığı için önemli tehdit oluşturmaktadır. Nitritin nicel tayini gıda endüstrisinde, atık su arıtımında, içme suyunda önemlidir (Baciu, A., 2015).

Sensör çalışması ilaç, gıda, çevre, endüstriyel vb. birçok uygulamada kullanıldığından sülfid ve nitrit tayininde araştırmacılar için bir bakış açısı oluşturmuştur. Nitrit (NO_2^-) ve sülfid (SO_3^{2-}) iyonları genellikle ekosistemde (biyolojik açıdan) bir arada bulunur. Sülfid ve nitritin belirlenmesi için birçok analitik yöntemler mevcuttur. Spektrofotometri, iyon kromatografisi, kemilüminesans ve elektrokimyasal yöntemler bunlardan bazılarıdır. Diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlu elektrokimyasal yöntemler ön plana çıkmaktadır. Yöntemin en büyük avantajları basit, hızlı ve düşük maliyetli olması, bununla beraber eser miktardaki analitlerin tespit edilebilmesidir. Analitlerin tespiti tek tek veya eş zamanlı olarak yapılabilir (Sudha, V., 2018).

1.5 Sülfid ve Nitrit Tayini için Elektrokimyasal Tekniklerin Kullanıldığı Literatürler

Yapılan literatür araştırmasında Sülfid ve Nitrit birarada tayini için elektrokimyasal teknikler kullanılarak kantitatif analizinin gerçekleştirildiği çalışmalar bulunmaktadır. Yaygın çalışmalardan Li, X. R., (2012)'ın

gerçekleştirdikleri çalışma camımsı bir karbon elektrodun (GCE) yüzeyi, potasyum katkıli grafen ile işlevselleştirilmiş modifiye elektrot hazırlanmıştır. Potasyum katkıli grafen ile hazırlanan sensör, nitrit ve sülfidin kirli su numunelerinde tespit edilebilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Çalışma pH 7 PBS destek elektrolit ortamında gerçekleşmiş olup, doğrusal derişim aralığı 0.5 μM ile 3.9mM aralığında ve belirtme alt limiti sülfid ve nitrit sırasıyla 1.0 ve 0.2 μM olarak tespit edilmiştir. Elektrokatalitik işlevi nedeniyle potasyum katkıli grafen ile modifiye edilmiş camımsı karbon elektrot, tekrarlanabilir, kararlı, yüksek seçicilik ve hassasiyette bir sensör çalışması sunmuştur. Başka bir çalışmada Sudha, V., (2018) asit işlevli çok duvarlı karbon nanotüp ile işlevselleştirilmiş camımsı karbon elektrot hazırlandı. Asit işlevli çok duvarlı karbon nanotüpün sülfid ve nitrit iyonlarının tespitinde sensör tepkisini artırdığı ve daha aktif bir yüzey alanı oluşturduğu yapılan çalışmalarda açıklanmıştır. Çalışma pH 7.4 PBS destek elektrolit ortamında gerçekleşmiş olup, doğrusal derişim aralığı 10^{-5} M ile 15×10^{-3} M aralığında ve belirtme alt limiti sülfid ve nitrit sırasıyla 0.6 ve 0.2 μM olarak tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada Manikandan, V. S., (2018), şarap, bira ve et numunelerinde sülfid ve nitrit iyonlarının tespiti için nanogözenekli altın mikroelektrot kullanılmıştır. Nano gözenekli altın mikro elektrot ile yüksek seçicilik ve kararlılığa sahip bir sensör geliştirmiştir. Hazırlanan sensörün doğrusal derişim aralığı 5 μM ile 4mM olup, belirtme alt limiti sülfid ve nitrit sırasıyla 1.4 ve 0.3 μM 'dır. Bir diğer çalışmada Paim, L. L., (2010), camımsı karbon elektrot yüzeyi kobalt penta siyano nitrozil ferrat (CoPCNF) ile modifiye edilerek pH 7 PBS elektrolit ortamında çalışılmıştır. Doğrusal derişim aralığı $7,5 \times 10^{-5}$ ile $7,7 \times 10^{-4}$ M tespit edilmiş ve tayin sınırı $4,6 \times 10^{-5}$ M olarak açıklanmıştır.

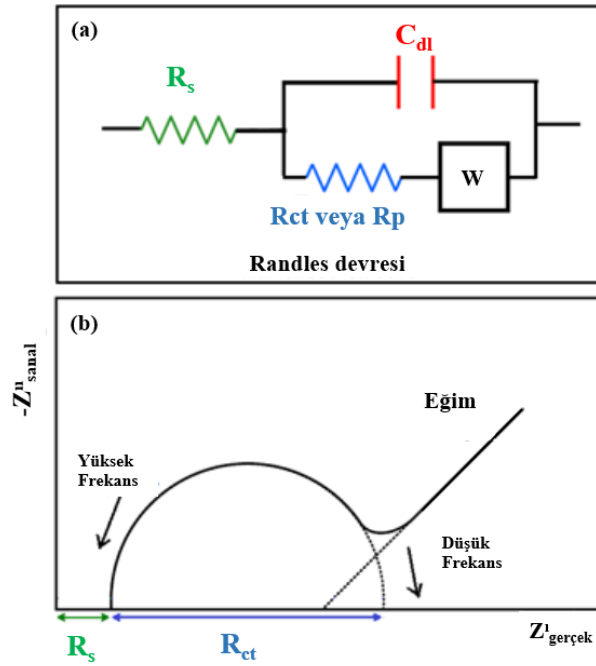
1.6 Yüzey Karakterizasyon Teknikleri

Mikro ve nanobilim çalışmaları ile analitik ve karakterizasyon yöntemlerine olan ilgi son yıllarda artmıştır. Tüm etkileşimler geliştirilen malzeme veya sistem yüzeyinde gerçekleşmektedir. Birçok proseste yüzey özelliklerinin kontrolü önemli olduğundan, bir yüzeyin özellikleri bilinir ise malzemenin proses geçmişi anlaşılabilir. Yüzey analizi optik, elektriksel, kimyasal, mekanik gibi istenen yüzey özelliklerinin belirlenmesi için bir araç görevi görür. Genel

olarak, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) kullanılan yüzey karakterizasyon teknikleridir (Miyoshi, K. 2004).

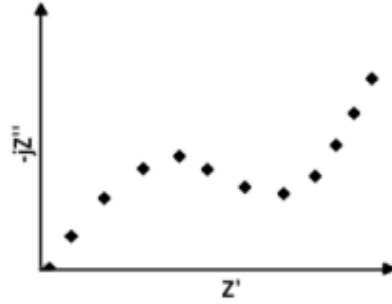
1.6.1 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), bir sistemin elektrokimyasal davranışını, belirli bir frekans aralığında, uygulanan küçük genlikli bir alternatif akım (AC) akışına karşı direncin ölçülmesi için kullanılan bir tekniktir. Yöntem, elektrokimya, malzeme bilimi ve mühendisliği gibi alanlarında, elektrokimyasal sistemlerin davranışını yöneten temel süreçleri anlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, faradaik tepkimelerde elektrot kinetiğini incelemek için EIS kullanılmaktadır. Randles modeli yaygın olarak kullanılarak elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen yük aktarımı ve difüzyon süreçlerine ilişkin önemli veriler elde edilmektedir. Bu modelde çift katman kapasitansı C_{dl} , çözelti fazının direnci R_s , yük aktarım direnci R_{ct} ve kütle aktarımına uygulanan kısıtlamaların neden olduğu Warburg empedansı ise W ile gösterilir. R_{ct} değeri, elektron iletim hızıyla ters orantılıdır. Verilen bu bileşenler Randles eşdeğer devre modelini oluşturmaktadır (Uygun and Uygun, 2014).



Şekil 1.7. a)Randles devresi b)Nyquist eğri

EIS'den elde edilen Nyquist eğri değişen frekans aralıklarında farklı özelliklere ilişkin olup, yüksek frekans bölgesi, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki yük aktarım süreçleri ve düşük frekans bölgesi ise difüzyon ile kütle aktarımına ilişkin bilgiler sağlar (Qu ve diğerleri, 2022).



Şekil 1.8. EIS Spektrumu

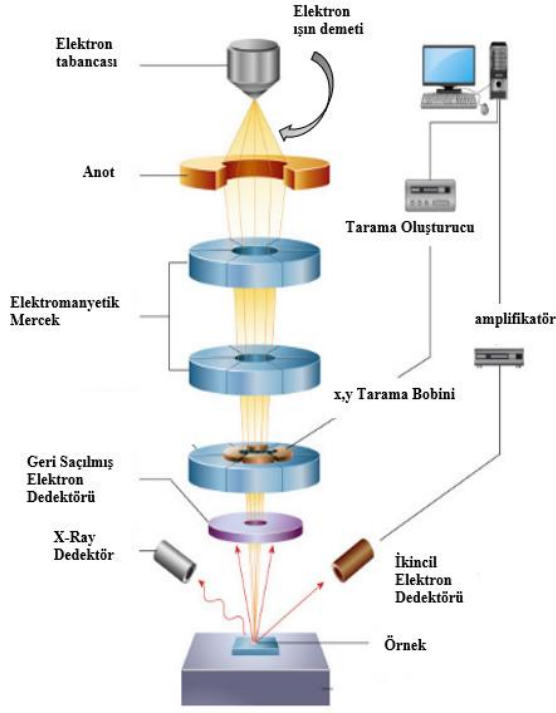
Özetle EIS tekniği, elektrokimya, malzeme bilimi, biyoloji/biyoanalitik uygulamalar, tıp, yarı iletkenler, korozyon ve sensörler gibi birçok uygulama alanı bulunmaktadır (Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. 2023).

1.6.2 Taramalı Elektron Mikroskopu

Taramalı elektron mikroskopu (SEM), numune yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntüleri ile ayrıntılı mikroyapı morfolojisini ve kimyasal bileşimini aydınlatmak için kullanılan çok yönlü bir karakterizasyon tekniğidir. Bir numunenin yüzeyini taramak ve optik mikroskopi ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek çözünürlükte görüntüler oluşturmak için odaklanmış bir elektron ışın demeti kullanmaktadır.

Elektron tabancasında elektronlar vakum koşullarındaki bir kolonun hemen üst kısmında üretilir ve belirli bir aralıkta hızlandırma gerilimi (1 keV – 30 keV) uygulanarak mercekler yardımıyla elektron demeti numune yüzeyine odaklanır. Kolondaki son mercek, ışını numune yüzeyine odaklayan objektif mercektir (Şekil 1.8). Bir SEM'deki elektron ışını demetinin çapı, elektron tabancasının türüne, hızlanma gerilimine ve mercek konfigürasyonuna bağlı olarak 1.0 nanometreden 20 nanometreye kadar değişebilir. Elektron ışınının numuneyle etkileşimi sonucu birçok sinyal üretilir. SEM'de en çok kullanılan sinyaller ikincil elektronlar, geri

saçılan elektronlar ve karakteristik X ışınlarıdır. Elastik olmayan saçılma veya birincil ışın elektronundan numunedeki bir atoma enerji aktarımını içeren etkileşimler nedeniyle ikincil bir elektron yayılır. İkincil elektronlar numune yüzeyine yakın alanlarda oluştuğundan numunenin topografik yapısını aydınlatmak için kullanılır. İkincil elektronlarla toplanan görüntüler, yaklaşık olarak ışın çapı büyüklüğündeki nispeten küçük etkileşim hacmi nedeniyle en iyi yanal çözünürlüğe sahiptir. Yüksek açılarda ($> 90^\circ$) elastik saçılma, numune yüzeyi üzerinde geri saçılan elektronların yayılmasına yol açar. Birincil ışın numunedeki bir atomun çekirdeğine yaklaştığında, pozitif yük etkisi ile elektronun sapmasına ve yüzeyden yayılmasına neden olur. Geri saçılan elektronların verimi, ortalama atom numarasına bağlı olup; daha fazla pozitif yüke sahip olan atom numarası büyük olan elementler, daha yüksek çözünürlükle saptanabilirler. Bu nedenle geri saçılan elektronlarla elde edilen görüntülerdeki kontrast, yüzey kompozisyonu hakkında bilgi sağlar. İyonlaşmış bir atom, iç kabuk elektron boşluğunu daha yüksek bir yörüngeden gelen bir elektronla doldurarak temel hale geçtiğinde karakteristik X-ışınları yayılır. İki elektron kabuğu arasındaki enerji farkı, karakteristik X-ışını enerjisine eşdeğerdir ve incelenen element türünün parmak izi olarak kullanılabilir. Geri saçılan elektronlarla karşılaştırıldığında, elastik olmayan saçılmadan kaynaklanan karakteristik X-ışınları, numunede bulunan elementlerin kesin olarak tanımlanmasına olanak sağlar. Numune yüzeylerinin SEM ile görüntülenmesinde elde edilen yüksek çözünürlük, elektron ışınının boyutu ve numuneyle etkileşim hacmi olmak üzere birçok faktöre bağlıdır. SEM ile atomik boyutta çözünürlük elde edilemezse de son yıllarda teknolojik gelişmeler sonucu 1.0 nm'nin altında çözünürlük elde edilebilmektedir (Wells, O. C., & Joy, D. C. 2006).



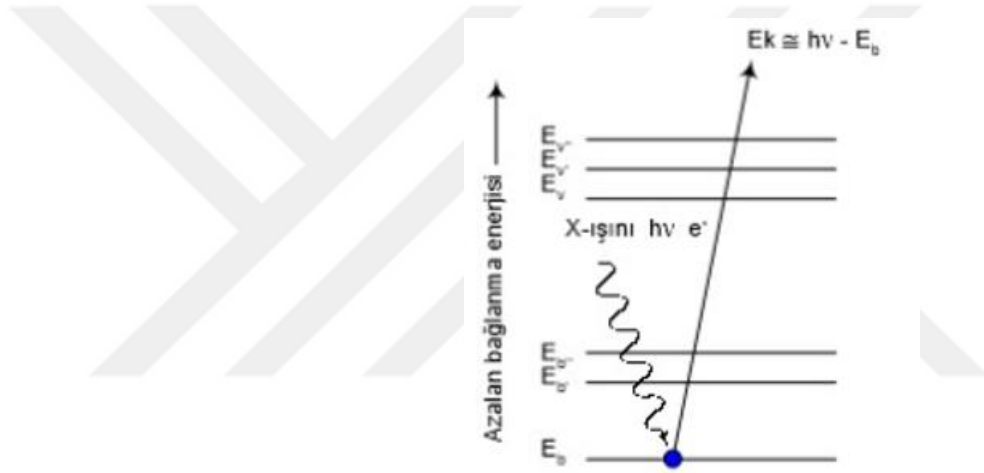
Şekil 1.9. SEM Çalışma Prensipleri

Özetlenecek olursa; filmlerin ve ince kaplamaların genişletilmesi ve yüzeylerin yapısı, bileşiklerde ve karışımlarda bulunan küçük parçalar, nano madde veya başka herhangi bir bileşenin dağılımı ve şekli, malzeme boyutu, nano ve mikro boyuttaki maddenin kimyasal yapısı, nanometre büyüklüğündeki maddenin yüksekliği ve yan boyutları gibi parametreler SEM kullanılarak ölçülebilir (Mohammed, A., & Abdullah, A. 2018).

1.6.3 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

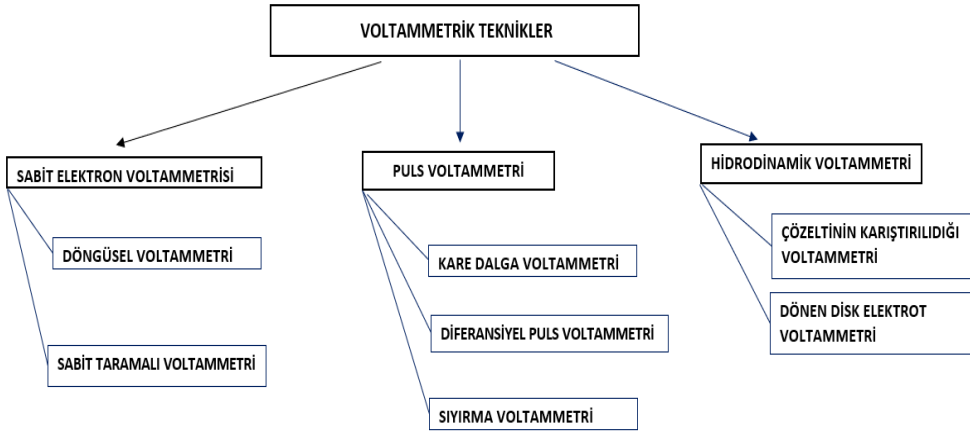
Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinen X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği bir numune yüzeyinde var olan elementlerin hangi yükseltgenme basamağında ve hangi elementle etkileşimde olduğunu aydınlatmaya yarayan bir yüzey tekniğidir. Bu ölçüm sisteminde vakum koşullarında analiz gerçekleştirmek için numuneye X-ışınları gönderilerek yüzey bileşenleri ile etkileşim sonucunda atom çekirdeğine yakın enerji kabuğundaki orbitallerden elektronlar koparılır. Kopan elektronların kinetik enerjisi ölçülerek her bir atoma özgü bağlanma enerjileri bulunur. (Fadley, C. S. 2010). Genelde numuneden

1.0-10 nm derinlik ve 10 μ m'lik genişlikteki alandan elde edilen verilerle yüzeyin hangi elementlerden oluştuğu ve % atomik dağılımları, numunenin bulk yapısı ya da yüzeydeki kirlenmeye nelerin neden olduğunu saptamada, elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve elementin yükseltgenme basamağı hakkında ayrıntılı bilgi elde edildiği gibi, farklı malzemelerin tabaka kalınlığı, yüzeyde oksit tabaka kalınlıkları da saptanabilmektedir. XPS tekniği hidrojen ve helyum elementleri dışında periyodik dizgide yer alan elementlerin bağlanma enerjisini ölçerek tayinlerinin yapabilmektedir (Singh et al. 2015). Aynı zamanda elementin ait olduğu bileşiklerin yapısı ve yükseltgenme basamağı hakkında bilgi verebildiği gibi, film kalınlıkları ve herhangi bir yüzeyde oluşan oksit tabaka kalınlıklarını saptar. (Konno, H.2016).



Şekil 1.10. X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi

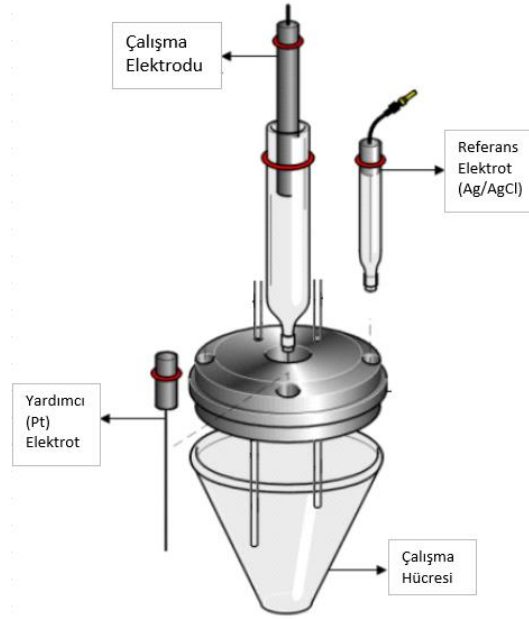
1.7 Voltammetri ve Voltammetrik Teknikler



Şekil 1.11. Voltammetrik Tekniklerin Sınıflandırılması

Voltammetrik teknikler potansiyel, akım ve zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Voltammogram ise akıma karşı uygulanan potansiyelle elde edilen eğrilerdir. Tüm voltammetrik tekniklerin ortak özelliği, bir elektrota bir potansiyelin uygulanmasını ve sonuçta elektrokimyasal hücreden geçen akımın ölçülmesini içerir. Çoğu durumda uygulanan potansiyel değiştirilir veya akım belirli bir süre boyunca izlenir. Yükseltgenme veya indirgenme tepkimeleri izlenerek elde edilen pik ya da yarı dalga potansiyeli ile numunede hangi tür ya da türlerin olduğu ve pik akımı ya da dalga akım yüksekliği ile de tür/türlerin miktarları saptanır.

Voltammetrik ölçümler genelde çalışma, karşılaştırma ve yardımcı elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilir (Şekil 1.12.). Karşılaştırma elektrodunun görevi, üzerinden herhangi bir akımın geçmediği koşullarda çalışma elektrodu potansiyelinin kontrol edilmesi ve doğru ölçülmesini sağlamak üzere karşılaştırma yapmaktır. Genelde ikinci türden metal-metal iyonu ve doy.KCl içeren Ag/AgCl.doy.KCl ve Pt: Hg/Hg₂Cl₂ doy.KCl gibi elektrotlar karşılaştırma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Çalışma elektrodu ise ilgilenilen maddeye ilişkin tepkime sonucu elektron ya da yük aktarımının gerçekleştiği elektrottur. Cıva gibi sıvı elektrot malzemesi yanında, platin, altın, gümüş, farklı karbon allotropları ve iletken polimerlerden de oluşan katı halde elektrot malzemelerinden de çalışma elektrotları hazırlanabilmektedir. Yardımcı elektrot olarak da genellikle platin tel kullanılır (Lubert, K. H., & Kalcher, K.2010).



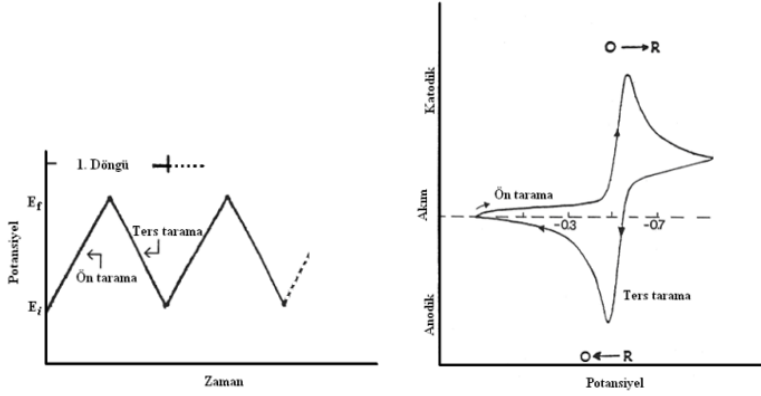
Şekil 1.12. Voltammetrik Ölçüm için Üç Elektrotlu Sistem

Puls teknikleri kullanılarak geliştirilen voltammetrik ölçüm sistemlerinde hem inorganik hem de organik türlerin duyar tayinleri yapılabildiği gibi oldukça geniş derişim aralıklarında akım ile incelenen maddenin derişimi doğrusal değişim gösterebilmektedir. Farklı ortamlardaki yükseltgenme ve indirgenme tepkimleri, elektrot yüzeyinde adsorpsiyon süreçleri, elektron iletimi, kinetiği, tepkime mekanizmaları ve taşıma ile ilgili temel çalışmalar da dahil olmak üzere çeşitli amaçlar için voltammetrik teknikleri yaygın olarak kullanırlar. (Kounaves, S. P.1997).

1.7.1 Döngüsel Voltammetri

İki yönlü potansiyel bir tarama yöntemi olan döngüsel voltammetri, elektrokimyasal tepkimelerin incelenmesinde ilk başvuru olan teknik olması ile beraber aynı zamanda en yaygın kullanılan tekniktir. Ölçüm hücresindeki analit ve destek elektrolitin durağan olduğu (karıştırılmadığı) koşullarda hem anodik hem de katodik yönde potansiyel taraması yapılırken; E1 değerinden E2 değerine belirli bir hızla potansiyel tarandıktan sonra, tarama yönü değiştirilerek genelde aynı hızla E1 değerine varılır (Şekil 1.13). Potansiyel taraması tek bir döngü içerdiiği gibi, ardışık çok sayıda döngüyü de içerebilir. Öte yandan E1 elektrot tepkimesinin henüz başlamadığı bir potansiyel ya da farklı bir değer de olabilir. Potansiyel taraması E1

değerinde bitirildiği gibi farklı bir E3 potansiyelinde de sonlandırılabilir (Denis, Y. W., 2007).



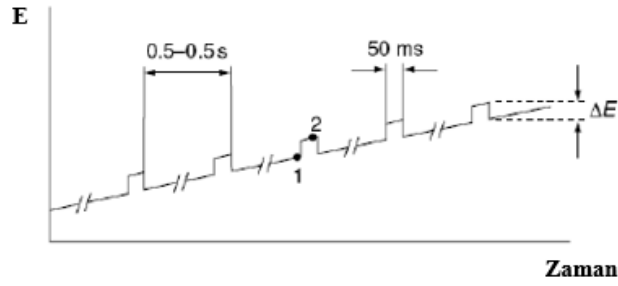
Şekil 1.13. CV'de E-t ve E-i voltamogramları

CV ile elektroaktif bir maddenin çalışma potansiyel aralığında tersinir, yarı tersinir veya tersinmez elektrot tepkimesine sahip olup olmadığı saptanabilmektedir. Potansiyel tarama aralığı ve hızı farklılaştırılarak elektroaktif türe ilişkin pik/piklerin oluşumu ya da oluşmaması, tarama hızının pik potansiyeline etkisi saptanarak, eşleşmiş homojen tepkimelerin varlığı da belirlenebilmektedir. Öte yandan döngüsel voltammogramların yorumlanmasının her zaman kolay olmaması hem kinetik hem de termodinamik bilgileri içermesi ve bunlarında analite, elektrolit ve elektrot gibi koşullara bağlı olmasıdır. Bir elektrot yüzeyine taşınan analitin elektrokimyasal davranışını, elektrot yüzeyindeki arayüz olaylarını, elektroaktif veya ortamdaki diğer bileşenlerin elektrot yüzeyine difüzyon ya da adsorpsiyon yoluyla taşınıp taşınmadığını ve elektrotların içindeki veya üzerindeki malzemelerin özelliklerini incelemek için kullanılır (Rusling, J. F., & Suib, S. L.1994).

CV'de ilk potansiyel taramada tepkimeye ilişkin kinetik veriler elde edilirken ardışık potansiyel taramalardan da elektrot mekanizmasına ilişkin veriler elde edilebilmektedir (Costentin, C., 2020).

1.7.2 Diferansiyel Puls Voltammetri

Normal Puls Voltammetrisi ve Diferansiyel puls voltammetrisi damlayan civa elektrot için geliştirilmiştir. Fakat ölçümlerde puls belli zaman aralıklarında uygulandığından sabit elektrotlarda da NPV ve DPV kullanılır (Bond, A. M. 2020). DPV’ de çalışma elektroduna artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli (E_p) pulsların uygulandığı gibi sabit doğru akım gerilimine de artan genlikte pulslar bindirilerek ölçümler yapılabilmektedir. Eser miktarda organik ve inorganik türlerin tayini için diferansiyel puls voltammetrisinden yararlanılabilir. Bu tekniğin, iyi bir duyarlılık, yüksek seçicilik, kısa analiz süresi ve numune hacminde azalma gibi önemli üstünlükleri vardır (Arellano, M., 2020). Sonuç olarak elektrokimyasal olarak tersinmez olan sistemler için DPV yüksek bir duyarlılığa sahiptir. (Bond, A. M. 2020).



Şekil 1.14. DPV için uyarma sinyali

1.8 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, grafiten yola çıkılarak laboratuvar koşullarında sentezlenen grafen oksit ve bakır ftalosiyanın içeren kompozit malzemenin farklı metal parçacıklar ile modifiye edilerek nitrit ve sülfitin eş zamanlı tayinleri için elektrot geliştirmektir.

Nitrit ve sülfitin birarada tayini için en iyi etkinliğe sahip modifiye kompozit elektrodu elde etmek için döngüsel voltammetri kullanılarak $PtCl_6^{2-}$ çözeltisinin derişimi, döngü sayısı, grafen oksit /bakır ftalosiyanın oranı, destek elektrolit türü ve derişimine yönelik optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan her bir kompozit elektrot, döngüsel voltammetri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını

spektroskopisi (EDX) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile kimyasal, morfolojik ve elektriksel özellikleri aydınlatılmıştır.



2. YÖNTEM VE MATERYALLER

2.1 Kullanılan Cihazlar

Voltammetrik ölçümler, Autolab PGSTAT302N elektrokimyasal analiz cihazında çalışma elektrodu (GCE, GO/GCE, CuPcGO/GCE, Pt/ CuPcGO/GCE), karşılaştırma elektrodu Ag/AgCl (doymuş KCl) ve yardımcı elektrot platin olacak şekilde üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektroanalitik çalışmalarda Döngüsel Voltammetri ve Diferansiyel Puls Voltammetri teknikleri kullanılmıştır.

Çözeltilerin hazırlanması ve elektrotların temizlenmesi için Bandelin Electronic Sonorex model ultrasonik banyo, Mettler Toledo Seven Compact model cihaz ise pH ölçümleri için kullanılmıştır. Modifiye elektrot yüzeyinin kurutulması işleminde Memmert UNB 400 model etüv kullanılmıştır.

Elektrokimyasal empedans ölçümleri Autolab 302N Potentiostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. K-Alpha Thermo Scientific Spektrometre ile X-ışını foto elektron spektroskopik (XPS) kullanılarak kimyasal yapıları ve Thermo Scientific Apreo S markalı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak morfolojik yapıları aydınlatılmıştır.

2.2 Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

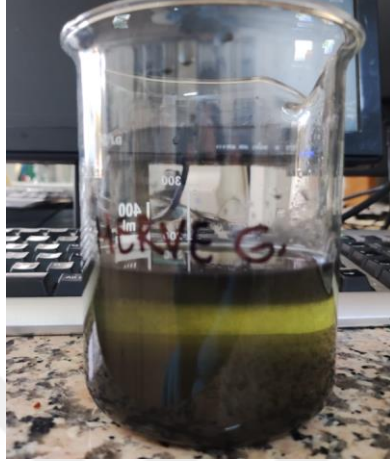
Kullanılan tüm kimyasallar Merck, Sigma ve Aldrich'den temin edilmiş olup, analitik saflıktadır. Kullanılan başlıca kimyasallar, sodyum sülfid, sodyum nitrit, bakır ftalosiyanın, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, sodyum dihidrojen fosfat, disodyum hidrojen fosfat, asetik asit, sodyum asetat, Platin çözeltisi, DMF, nitrik asit, sodyum klorat.

2.3 Grafen Oksit Sentezi

Bu tez çalışmasında Modifiye Brodie Yöntemi kullanılarak grafen oksit sentezlenmiştir.

2 gram spektroskopik saflıkta grafit ile 17 gram sodyum klorat karıştırılarak homojen hale getirilir. Daha sonra üzerine buz banyosu içerisinde 50 mL nitrik asit

(HNO₃) eklenerek 24 saat manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra süzülür ve ultra saf su eklenerek 24 saat beklenir. Bekleme süresi sonunda yıkama suyu pH' ı 7.00 olana kadar saf su ile yıkama işlemi yapılır. Elde edilen Grafen Oksit (GO) 60 °C'de etüvde 24 saat kurutulur.



Şekil 2.1. Yıkama sonrası 24 saat bekleyen Grafen Oksit

Etüvde kurutma işleminin tamamlandıktan sonra 0.05 gram GO, 3.00 mL DMF içerisinde dağıtılarak süspansiyon elde edilir.

2.4 Camımsı Karbon Elektrodun Ön Hazırlık Aşaması

Yalın GCE, değişen parçacık boyutlarında (0.05-3 mikron) alümina (Al₂O₃) süspansiyon parlatma keçesine damlatılır ve mekanik temizliği yapılır. Etanol ile saf su (1:1 v/v) karışımı içinde 3 dakika ultrasonik banyoda tutulur. Temizliğin son aşamasında 0.1M HCl ortamında +1.0 V'ta sabit potansiyelde 10 dakika süreyle elektrokimyasal temizlik yapılır.

2.5 Bakır Ftalosiyanın Grafen Oksit Modifiye Camımsı Karbon Elektrodun Hazırlanması

%99.9'luk bakır ftalosiyaninden (CuPc) 0.0025 gram ve sentezlenmiş olan GO' den 0.0475 gram tartılarak 3.00 mL DMF içerisinde karıştırılır. İşlem sonucunda %5'lik CuPc-GO süspansiyonu hazırlanır. Hazırlanan süspansiyondan 10 µL yalın GCE yüzeyine damlatılarak 60 °C'de 40 dakika tutulur ve CuPc-GO/GCE hazırlanır.

2.6 Metal/Metal Oksit Parçacık Modifiye Elektrotların Hazırlanması

Metal nano parçacıkların CuPc-GO/GCE yüzeyine biriktirilmesi farklı derişim ve farklı döngü sayılarında döngüsel voltametri ile gerçekleşmiştir. 0.1M HCl ortamında hazırlanan 5×10^{-4} M PtCl_6^{2-} çözeltisi -1.0V ile 0.9V potansiyel aralığında döngüsel voltametri ile 10 döngü yüzeye kaplanarak Pt/CuPc-GO/GCE elde edilmiştir.

2.7 Sosis Numunelerinin Hazırlanması

Yerel mağazalardan alınan sosis numunelerinden herbiri 10 g olacak şekilde bıçaklı parçalayıcılarla kıyma haline getirildikten, üzerine sonra 12.5 mL doymuş boraks çözeltisi eklenerek çalkalayıcı ile karıştırıldı. Daha sonra 300 mL 70°C su ilave edilerek karışım 15 dakika kaynatıldı. Protein içeriğinin çökelerek ayrılması için %20' lik çinko asetat çözeltisinden 5 mL eklendi. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, su ile 500 mL'ye seyreltildi ve süzöldü. Örnek çözelti 4°C'de buzdolabında saklandı (Lima, P. R. ve diğerleri 2009). 4 mL örnek çözelti, 6 mL pH 7.50 PBS destek elektroliti bulunan voltammetrik hücreye eklenerek analiz gerçekleştirildi.

3. BULGULAR

Bu tez çalışmasında nitrit ve sülfidin tekli ve birarada tayininleri için farklı metal/ metal oksit patçacıklarla modifiye CuPc-GO/GCE' u tasarlamak ve geliştirmek için ilk aşamada GCE yüzeyine CuPc-GO süspansiyonu damlatıldıktan sonra asidik ortamda farklı metal iyonlarından çıkılarak döngüsel voltammetri tekniği ile M/MO-CuPc-GO/GCE' lar hazırlanmıştır.

3.1 Bakır Ftalosiyanın Grafen Oksit Modifiye GCE

Hazırlanması

Yalın elektrot üzerine önceden hazırlanmış CuPc-GO süspansiyonundan 10 µL damlatıldı. Süspansiyon içerisindeki DMF çözeltisini buharlaştırmak için GCE, 60 °C'de 40 dakika etüvde tutuldu.

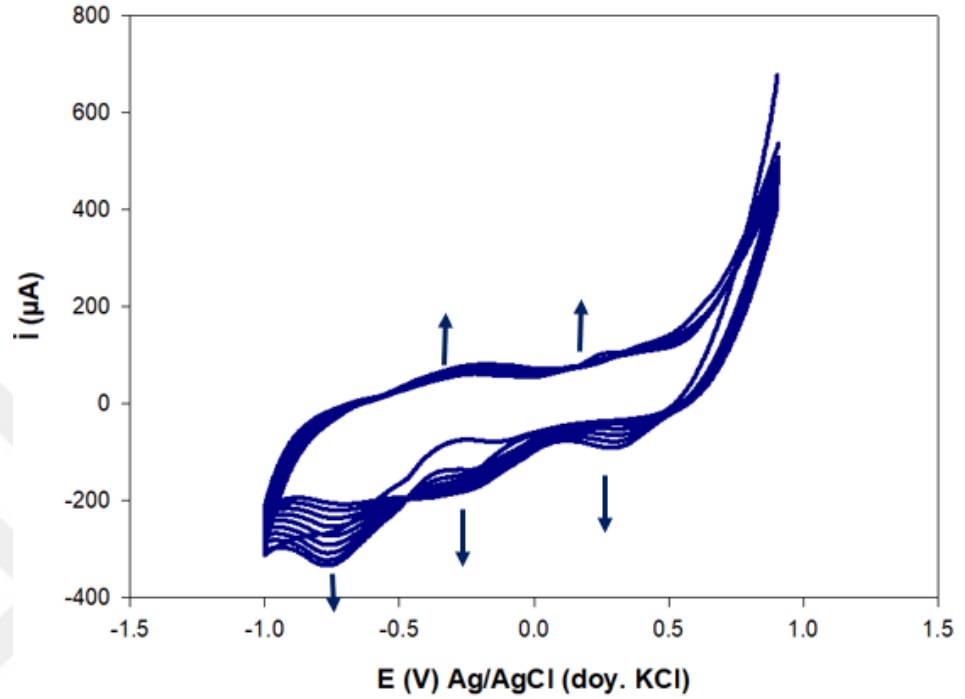
3.2 Metal Nanoparçacıkları ile Modifiye Edilen CuPc-GO/GCE

Hazırlanması

Metal nanoparçacıkları, elektro katalitik tepkimelerle analit ile elektrot elektrolit ara yüzeyinden elektron aktarım hızını artırmak, duyar ve seçimli tayinler için yaygın olarak modifiye kompozit elektrotların hazırlanmasında kullanılır. Bu tez çalışmasında da farklı metal nanoparçacıkları ile modifiye kompozit elektrot yüzeyi modifiye edilerek nitrit ve sülfidin tayini için kompozit seçimli ve duyar tayini için hazırlandı. Her bir elektrot ile nitrit ve sülfid için elde edilen döngüsel voltammetrik sonuçlar pik potansiyeli ve pik akım değerleri karşılaştırmasıyla en uygun elektrot seçilmiştir.

Pt nano parçacıklar CuPc-GO/GCE yüzeyine döngüsel voltammetri ile 10 ardışık akım potansiyel döngüsü için 50 mV/s tarama hızında 0.1 M HCl + 5x10⁻⁴M çözeltisinden -1.0 V ile 0.95 V potansiyel aralığında biriktirilmiştir (Şekil 3.1). Voltammogramda +0.50; -0.15 ve -0.85 V' daki üç indirgenme pikinin PtCl₆²⁻'den PtCl₄²⁻'ye indirgeme ve ardından PtCl₄²⁻'den Pt(0) indirgemeye ilişkindir. Anodik yönde potansiyel taraması sırasında yaklaşık -0.25 V ve 0.4 V 'daki pikler metalik Pt inin kısmen yeniden yükseltgenmesiyle oluştuğu düşünülmektedir.

Artan döngü sayısı ile indirgenme pik akımlarının da artması Pt parçacıkların CuPc-GO/GCE yüzeyinde biriktiğini göstermektedir. Bu veriler önceki çalışmalarla oldukça uyumludur (Raouf ve diğerleri).



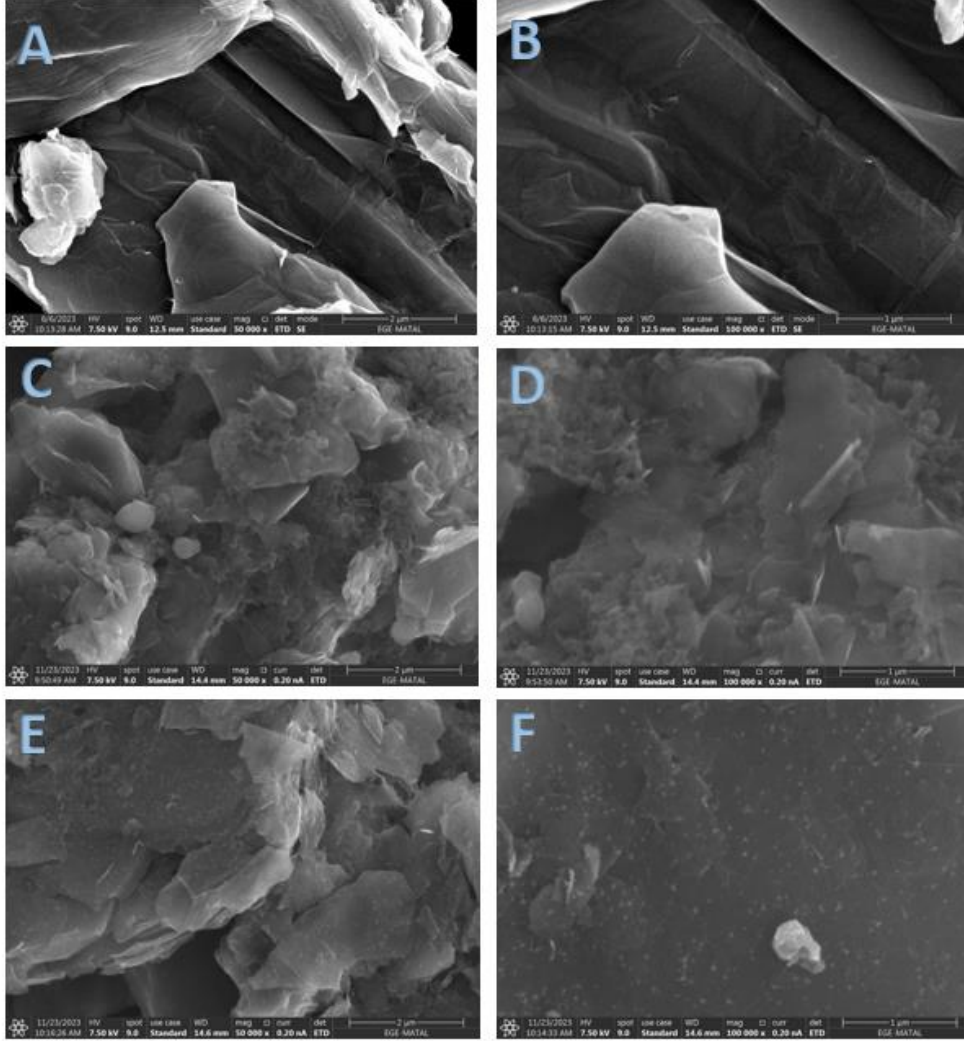
Şekil 3.1. 5×10^{-4} M PtCl_6^{2-} çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında 10 döngü olacak şekilde Pt metal nanoparçacıkların biriktirildiği CV.

3.3 Yüzey Karakterizasyonları

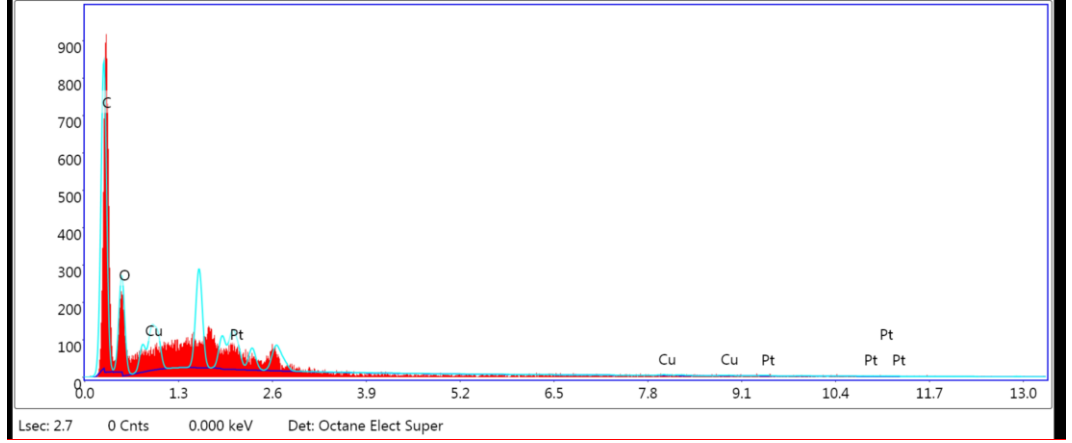
3.3.1 Modifiye Elektrotların SEM ve EDX Karakterizasyonları

Bu çalışmada elektrot-yüzey morfolojisini aydınlatmak için SEM ve EDX kullanılmıştır. GO/GCE, CuPc-GO/GC ve Pt/CuPc-GO/GC, elektrotların her birinin SEM görüntüleri Şekil 3.2’ de verilmiştir. Şekil 3.2-A ve B’ de GO/GCE yüzeyinde 50000 ve 100000 kez büyütülmüş SEM resimlerinden, grafitten çıkılarak grafen oksidin çoklu levhalar yapısında elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Şekil 3.2 C ve D’ de CuPc-GO/GCE yüzeyinde GO levhalarının dağıldığını, CuPc’ inin ise daha küçük çaplı gözenekli yapılar ile kompozit yapıda dağılım göstermektedir. Şekil 3.2-E ve F’ de Pt nano parçacıkların çok belirgin parlak parçacık yapısında hemen hemen homojen bir dağılımla CuPc-GO kompozitinin modifiye edilebildiğini göstermektedir. Pt nano parçacık boyutunun 10 nm ile 20 nm

aralığında olduğu ölçümlenmiştir. EDX spektrumundan C, O, Cu ve Pt'nin saptanması kompozitin CuPc-GO yapısında olduğu ve Pt nanoparçacıklar ile modifiye edilebildiğini desteklemektedir.



Şekil 3.2. (A) GO/GCE (50 000x), (B) GO/GCE (100 000x), (C) CuPc-GO/GCE (50 000x), (D) CuPc-GO/GCE (100 000x), (E) Pt/CuPc-GO/GCE (50 000x), (F) Pt/CuPc-GO/GCE (100 000x) için SEM görüntüleri.

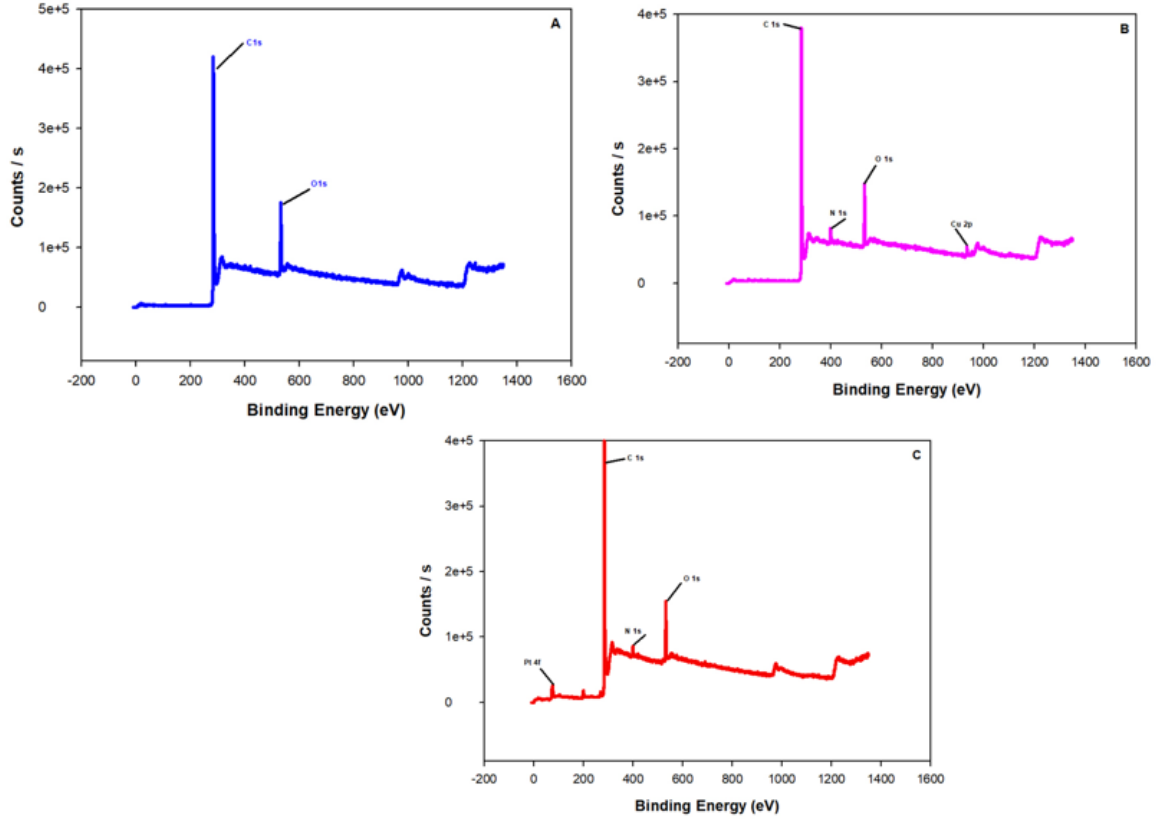


Şekil 3.3. Pt/CuPc-GO/GCE'un EDX spektrumu

ELEMENT	% KÜTLE	% ATOMİK
C	62.54	69.84
O	35.79	30.00
Cu	0.27	0.06
Pt	1.41	0.10

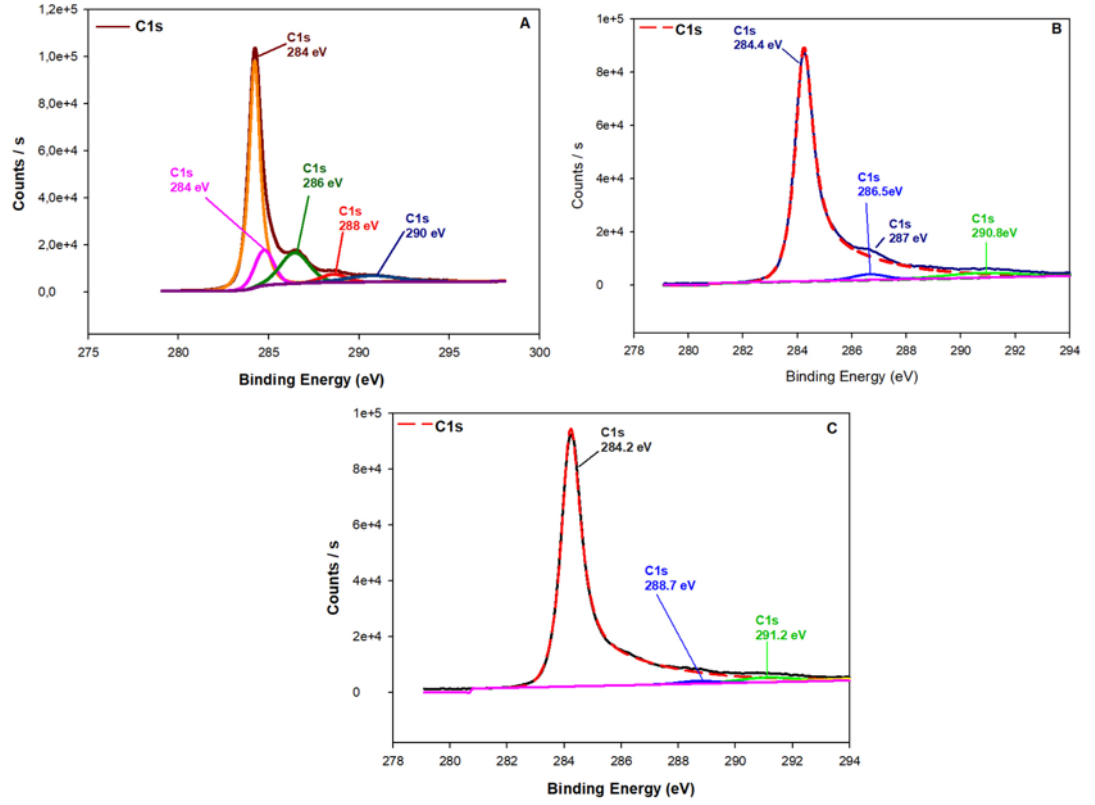
3.1.2 Modifiye Elektrotların XPS ile Kimyasal Karakterizasyonu

Yüzey duyarlı spektroskopik tekniklerden biri olan XPS, kompozit elektrotların kimyasal bileşimini aydınlatmak için kullanılır. Bu çalışmada, üç farklı modifiye elektrot için XPS spektrumları incelenmiştir. Elde edilen veriler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Şekil 3.4 A, B ve C genel XPS taramalı spektrumlarında, GO/GCE yüzeyinde C ve O atamlarının, CuPc-GO/GCE yüzeyinde Cu, C, N ve O atomlarının, Pt/CuPc-GO/GCE yüzeyinde ise Pt, Cu, C, N ve O atomlarının varlığı üç elektrodun da hedeflendiği gibi hazırlanabildiğini göstermektedir.



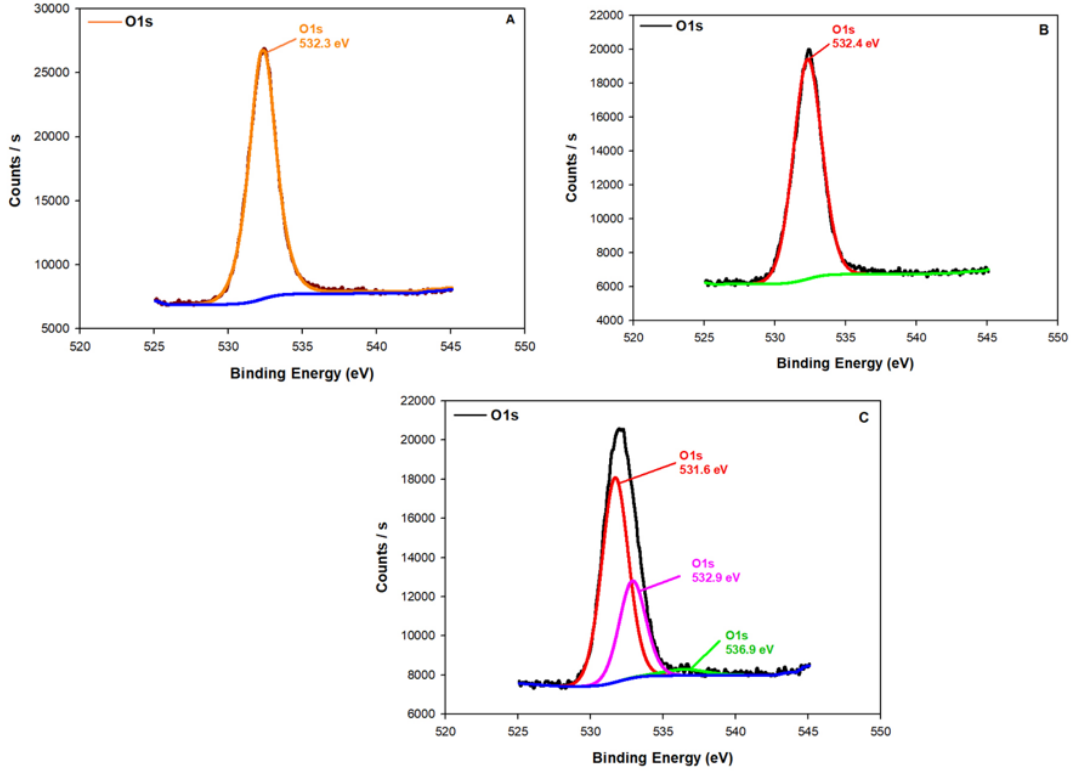
Şekil 3.4. A) GO/GCE B) CuPc-GO/GCE C) Pt/CuPc-GO/GCE yüzeylerinin XPS spektrumları

Şekil 3.5 B ve C de hem CuPc-GO/GCE hem de Pt/CuPc-GO/GCE yüzeyinde, C1s' nin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda C-C (284.4 eV), C=O (286.5 eV), ve O-C=O (288.84 eV) gruplarının gözlenmesi sentezlenen maddenin GO yapısında olduğunu ve tek GO (A) yapıyla benzer gruplara sahip olduğunu göstermektedir.



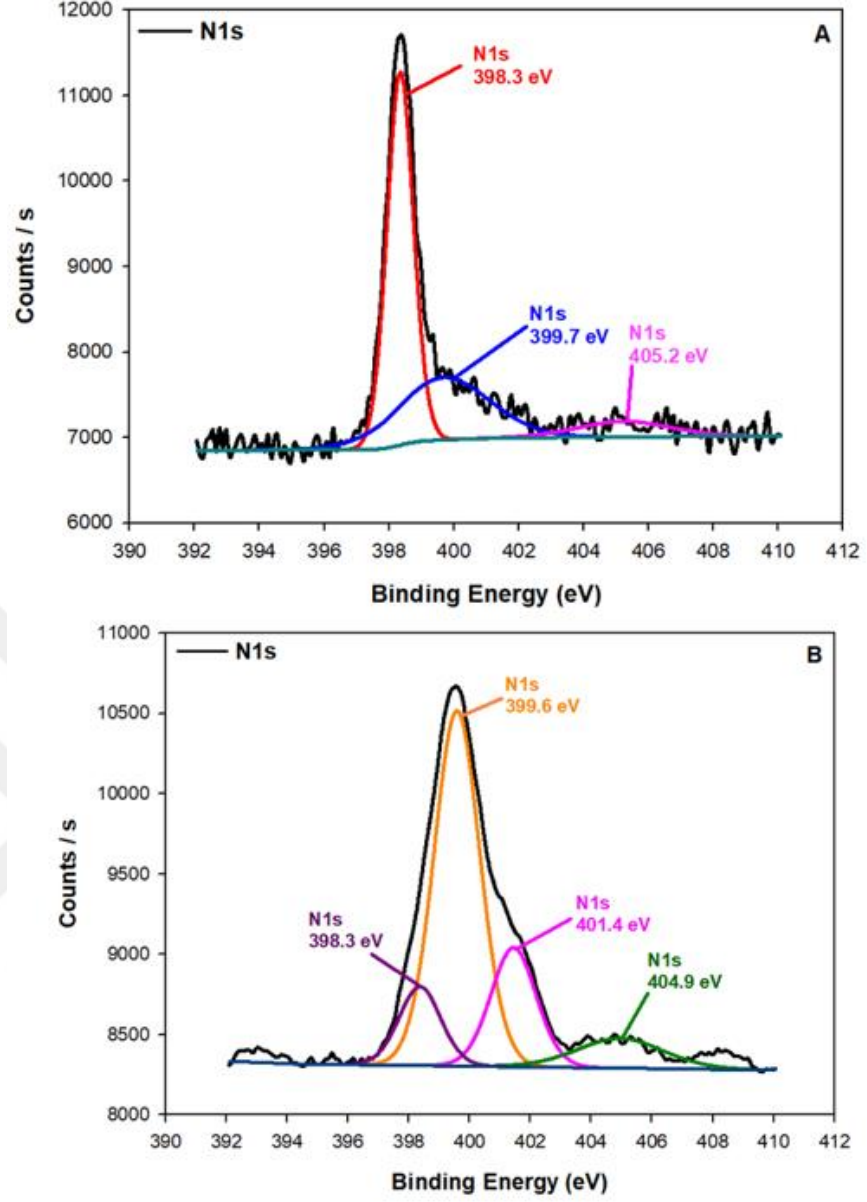
Şekil 3.5. A) GO/GCE, B) CuPc-GO/GCE ve C) Pt/CuPc-GO/GCE olacak şekilde C1s için XPS spektrumları.

Şekil 3.6 A ve B GO/GCE ve CuPc-GO/GCE yüzeylerinde O1s için 532.4 eV daki pikin C=O yapısına ilişkin olduğu sentez aşamasında yükseltgenme tepkimesi nedeniyle oluştuğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.6 C Pt/CuPc-GO/GCE yüzeyinde O1s'ye ilişkin piklerin 531.6, 532.9 ve 536.9 eV da sırasıyla C-O, -C=O ve yüzeydeki hidratlı yapılar nedeniyle oluşan fonksiyonel gruplara ilişkin olduğu düşünülmektedir.



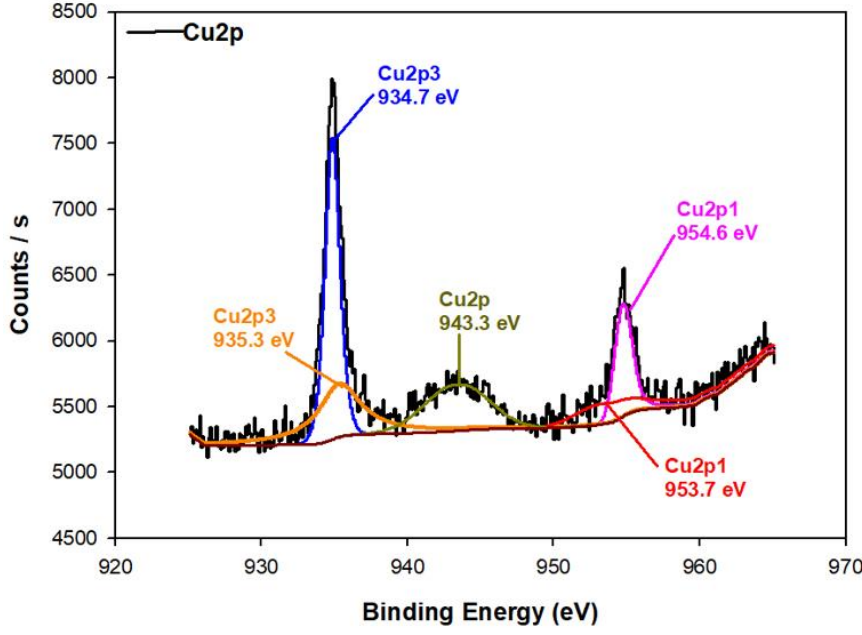
Şekil 3.6. A) GO/GCE B) CuPc-GO/GCE ve C) Pt/CuPc-GO/GCE olacak şekilde O1s için XPS spektrumları.

N1s için Şekil 3.7 A ve B' de N için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarından, CuPc-GO/GCE için üç pikten 398.3 eV N-C, 399.7 eV -N=C; 401.39 eV daki pik Cu-N, 405.2 eV daki pik Cu-Pc molekülündeki piridinik N ile GO' deki O arasındaki N-O yapılarına ilişkin gözlenirken, Pt/CuPc-GO/GCE' una ilişkin ise 398.3eV N-C , 399.5 eV N=C için gözlenirken 0.2 eV kaymanın Pt parçacıklar ile özellikle CuPc yapısındaki N atomlarının etkileşime girmesine bağlanmaktadır. 400.5 eV da Pt-N ve 401.40 eV daki pik Cu-N ve 404.9 eV daki pik ise Pt-Cu-Pc yapısındaki piridinik N ile GO' deki O arasındaki N-O etkileşimleri yapılarına ilişkin olduğu anlaşılmaktadır (Huang ve diğerleri 2021).



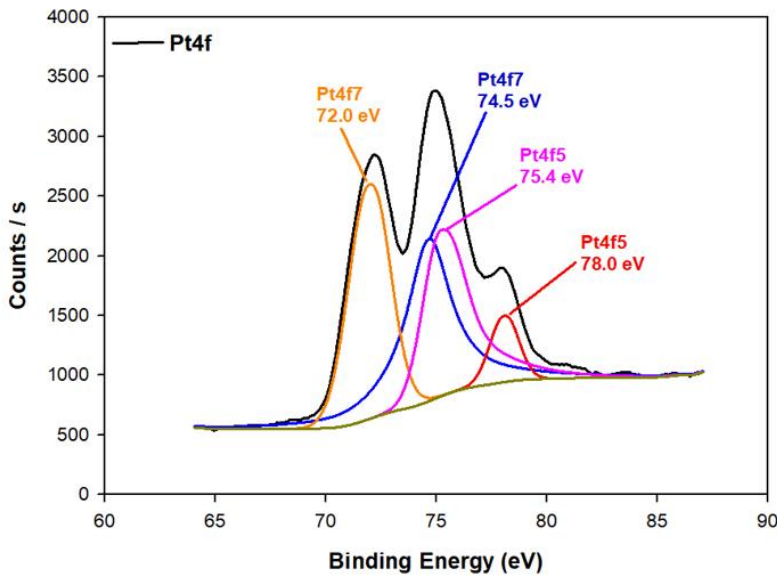
Şekil 3.7. A) CuPc-GO/GCE ve B) Pt/CuPc-GO/GCE olacak şekilde N1s için XPS spektrumları.

Şekil 3.8’de Cu2p için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda 934.7 eV ve 954.6 eV’ daki iki pik Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} elektronlarına ilişkin olup, 943.3 eV uydu piki Cu’ ın CuPc yapısında Cu(II) yükseltgenme basamağında olduğu ve dört Cu-N bağı yapıda bulunmaktadır (Liu ve diğerleri 2022).



Şekil 3.8. CuPc-GO/GCE'nin Cu2p için XPS spektrumları.

Şekil 3.9 Pt4f için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda, spektrumunda 72 eV ve 74.6 eV' daki iki pik Pt4f7/2 ve Pt4f5/2 elektronlarına ilişkin olup metalik Pt yapısının, 78 eV gözlenen Pt-N/Pt-O'e ilişkin olup, CuPc-GO/GCE yüzeyine Pt metalik olarak biriktirilirken Pt hem Pc yapısındaki azot hem de GO yapısındaki oksijen ile etkileşim sonucu hem Pt-O hem de Pt-N yapısında da bulunduğu düşünülmektedir.

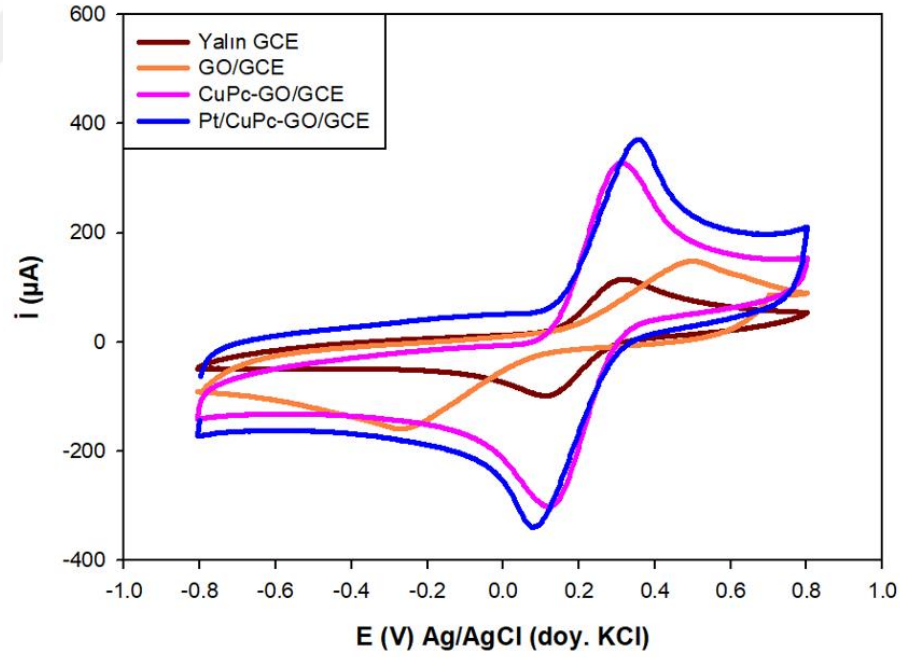


Şekil 3.9. Pt/CuPc-GO/GCE'nin Pt4f için XPS spektrumları.

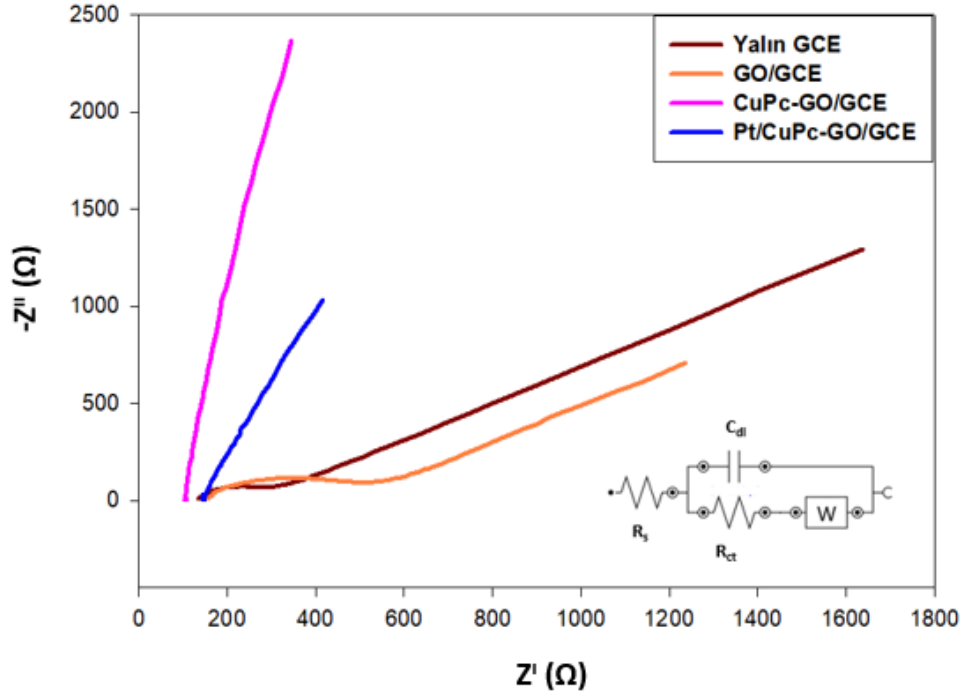
3.1.3 Modifiye Elektrotların EIS ile Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Şekil 3.10'da ve Şekil 3.11'de sırası ile yalın GCE, GO/GCE, CuPc-GO/GCE ve Pt/CuPc-GO/GCE için 5mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0.1 M KNO_3 destek elektrolitinde döngüsel voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçları verilmiştir. Döngüsel voltammetrik çalışmalarda, en iyi tersinir elektrokimyasal davranış Pt/CuPc-GO/GCE'de elde edilmiştir. EIS ölçümleri, 0.05 ile 70.000 Hz arasında gerçekleştirilmiştir. EIS değerleri, her elektrot için $R(C(RW))$ devresine göre hesaplarak Çizelge 3.1'de verilmiştir. Elde edilen eşdeğer devrede, çözelti direncini; R_s , yük aktarım direncini; R_{ct} , warburg impedansını; W ve çift katman kapasitansını, C_{dl} göstermektedir. En yüksek elektron iletim direncine sahip R_{ct} değeri, 720 Ω olarak yalın elektrotta ölçülmüştür.

Elektrot yüzeylerinin modifikasyonu ile her bir elektrot için R_{ct} değerinin azaldığı görülmüştür. Bu nedenle, 182 Ω ile Pt/CuPc-GO/GC en yüksek elektron transferini gösteren elektrot olmuştur.



Şekil 3.10. 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0.1 M KNO_3 çözeltisinde yalın ve modifiye elektrotların döngüsel voltammetrik davranışları.



Şekil 3.11. Yalın GCE, GO/GCE, CuPc-GO/GCE ve Pt/CuPc-GO/GCE'nin Nyquist devresi. Frekans aralığı 0.05-70000 Hz arasında değişir.

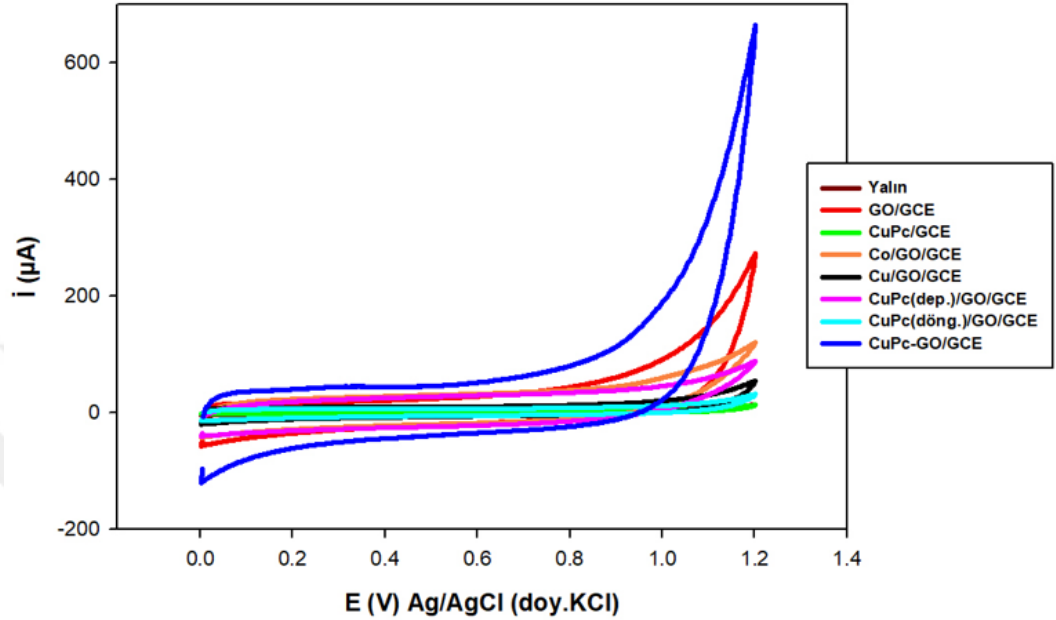
Çizelge 3.1. Yalın ve modifiye elektrotlarda R_s , R_{ct} , C_{dl} ve W için belirtilen değerler

ELEKTROT	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	C_{dl}	$W(\text{mMho})$
YALIN GCE	769	720	0.0024	1.16
GO/GCE	484	498	0.0903	1.61
CuPc-GO/GCE	215	247	0.0984	5.50
Pt/CuPc-GO/GCE	196	182	0.9335	6.88

3.4 Sülfid ve Nitrit İyonunun Yalın ve Modifiye Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları

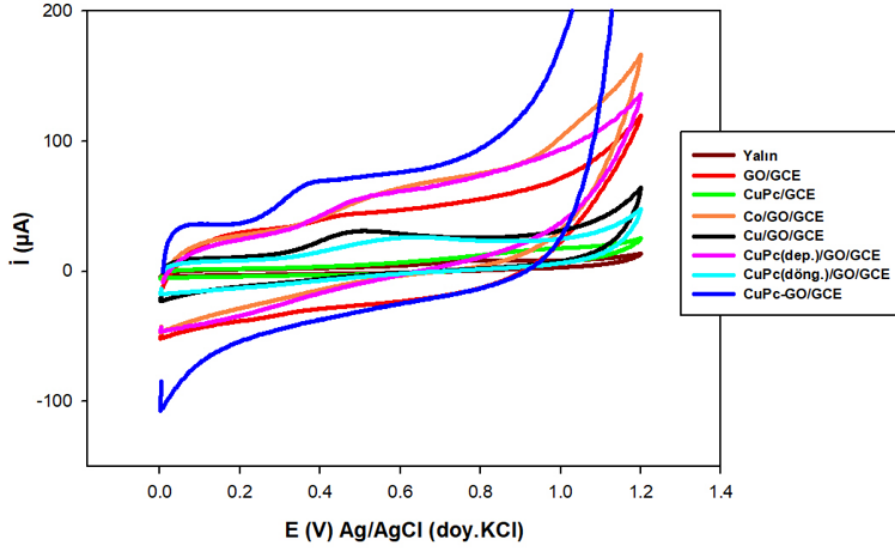
Sülfid ve Nitrit iyonların elektrokimyasal davranışını incelemek için GO/GC kompozit elektrodu farklı metal/metal oksit yapıları ile modifiye edilerek döngüsel voltomogramları alınmıştır. Yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE pH 7.50 fosfat tamponu ortamında

döngüsel voltammetrik davranışları 0.0 ile 1.2 V potansiyel aralığında incelenmiştir. Şekil 3.12’de farklı çalışma elektrodu kullanıldığı koşullarda her bir elektrottan elde edilen, döngüsel voltamogramların da yükseltgenme ve indirgenme piki içermeyen fosfat elektroliti ile karşılaştırılması verilmiştir.



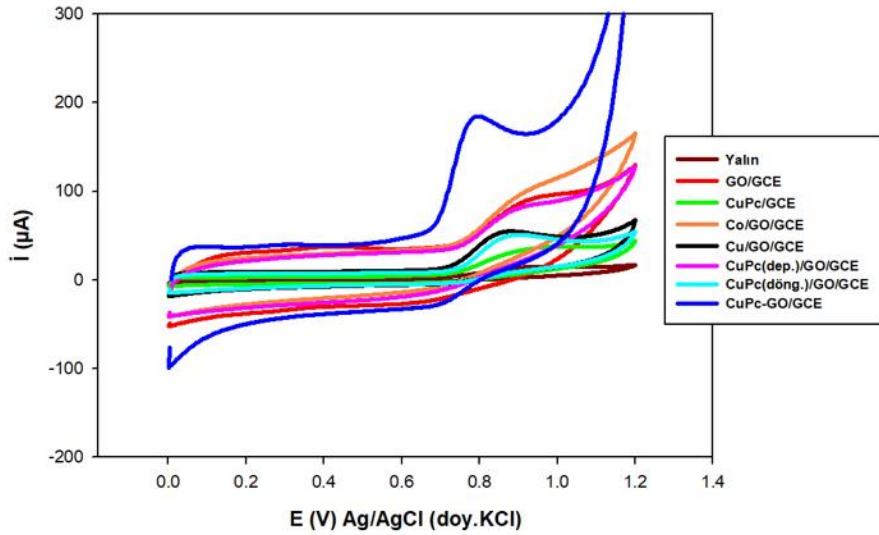
Şekil 3.12. PBS destek elektrolitinde yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE’in döngüsel voltammetrik davranışı.

Şekil 3.13’te 1.0×10^{-3} M sülfid içeren pH 7.50 fosfat tamponunda tüm elektrotların döngüsel voltamogramları aynı potansiyel aralığında incelendiğinde elektrokimyasal davranışı CuPc-GO/GCE’de 0.40 V da ve diğer elektrotlarda yaklaşık 0.45 V da sülfidin yükseltgenmesine ilişkin pik oluşmuştur (Çizelge 3.2).



Şekil 3.13. pH:7.50 PBS destek elektrolitinde 1×10^{-3} M Sülfid iyonunun yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE için verdiği döngüsel voltammetrik davranışı.

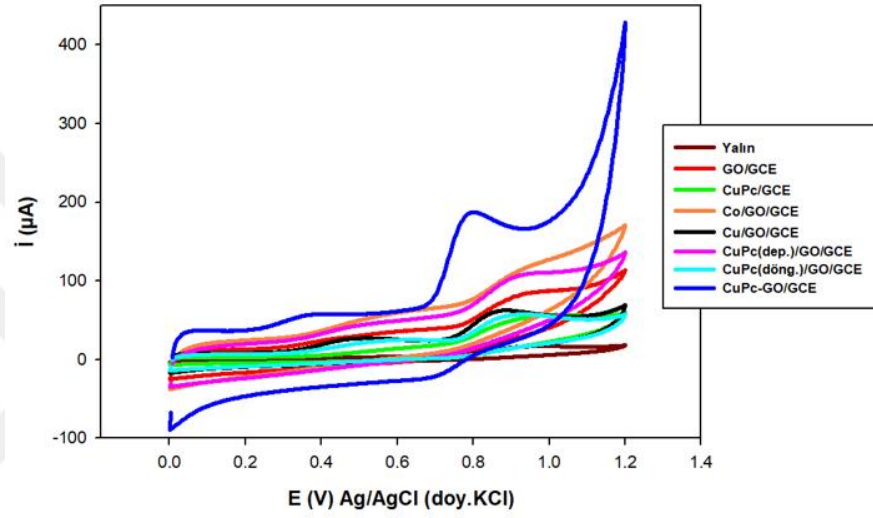
Şekil 3.14'te 1.0×10^{-3} M nitrit içeren pH 7.50 fosfat tamponunda 0.0V ile 1.20 V potansiyel aralığında izlenen döngüsel voltammogramlarda her bir elektrotta nitritin yükseltgenmesine ilişkin farklı potansiyelde (0.70-0.90V) ve farklı akım değerlerinde pikler gözlenmiştir (Çizelge 3.2).



Şekil 3.14. pH:7.50 PBS destek elektrolitinde 1×10^{-3} M Nitrit iyonunun yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE için verdiği döngüsel voltammetrik davranışı.

1.0×10^{-3} M nitrit ve 1.0×10^{-3} M sülfitin pH 7.50 fosfat tamponunda birarada döngüsel voltammetrik davranışı tüm elektrotlarda aynı potansiyel aralığında incelendiğinde (Şekil 3.15) yaklaşık 0.40 V'da sülfid, 0.80 V'da nitrit yükseltgenme piki oluştuğu görülmüştür.

Yalın ve modifiye elektrotlarda sülfid ve nitrit iyonlarının akım ve potansiyel değerleri incelendiğinde, en yüksek akım değerini CuPc-GO/GC elektrodunun verdiği görülmüştür (Çizelge 3.2).



Şekil 3.15. pH:7.50 PBS destek elektrolitinde 1×10^{-3} M Sülfid ve 1×10^{-3} M Nitrit iyonlarının yalın GCE, GO/GCE, CuPc/GCE, Co/GO/GCE, Cu/GO/GCE, CuPc(depolama)/GO/GCE, CuPc(döngüsel)/GO/GCE, CuPc-GO/GCE için verdiği döngüsel voltammetrik davranışları.

Çizelge 3.2. Yalın ve modifiye elektrotlarda Sülfid ve Nitrit iyonlarının akım ve potansiyel değerleri.

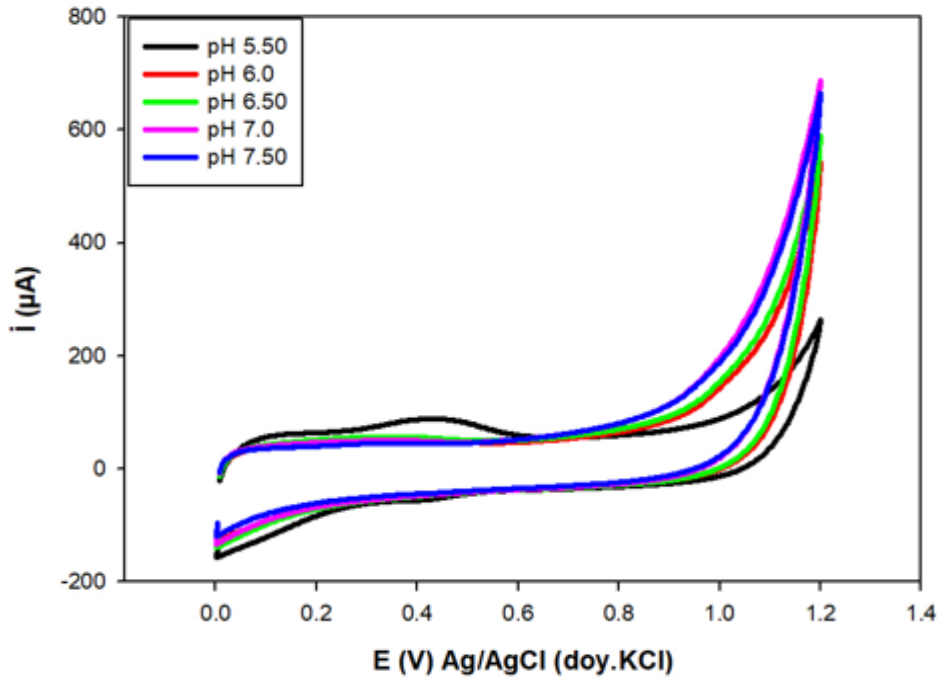
Elektrot	Ayrı				Birarada			
	Sülfid İyonu		Nitrit İyonu		Sülfid İyonu		Nitrit İyonu	
	i (µA)	E(mV)	i (µA)	E(mV)	i (µA)	E(mV)	i (µA)	E(mV)
Yalın GCE	2.97	498	7.90	881	1.96	782	12.66	932
GO/GCE	13.38	490	25.23	856	13.82	519	22.64	993
CuPc/GCE	1.05	874	8.57	913	0.24	598	13.95	947
Co/GO/GCE	6.96	576	11.33	900	5.23	546	8.29	925
Cu/GO/GCE	10.98	437	21.39	861	10.15	488	25.0	869

CuPc(depolama)/GO/GCE	5.66	517	20.16	949	4.69	505	18.81	915
CuPc(döngüsel)/GO/GCE	5.85	471	23.73	869	6.12	559	21.22	898
CuPc-GO/GCE	23.90	368	74.81	788	20.54	424	76.58	783

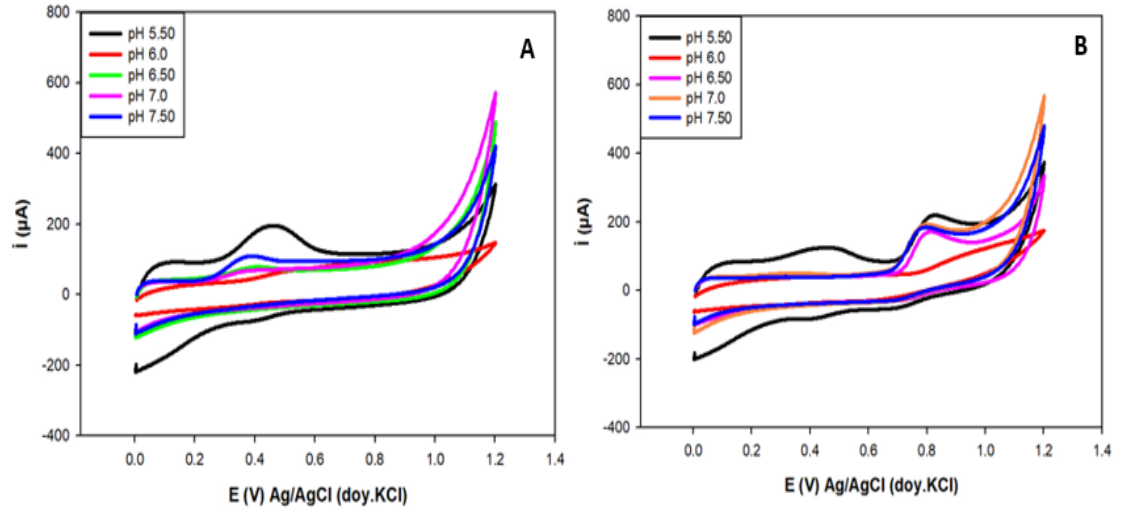
3.5 CuPc-GO/GCE’de Sülfid ve Nitrit İyonları için Optimizasyon Çalışmaları

3.5.1 Farklı Destek elektrolit pH'ında Sülfid ve Nitrit İyonlarının Döngüsel Voltammetrik Davranışlarının İzlenmesi

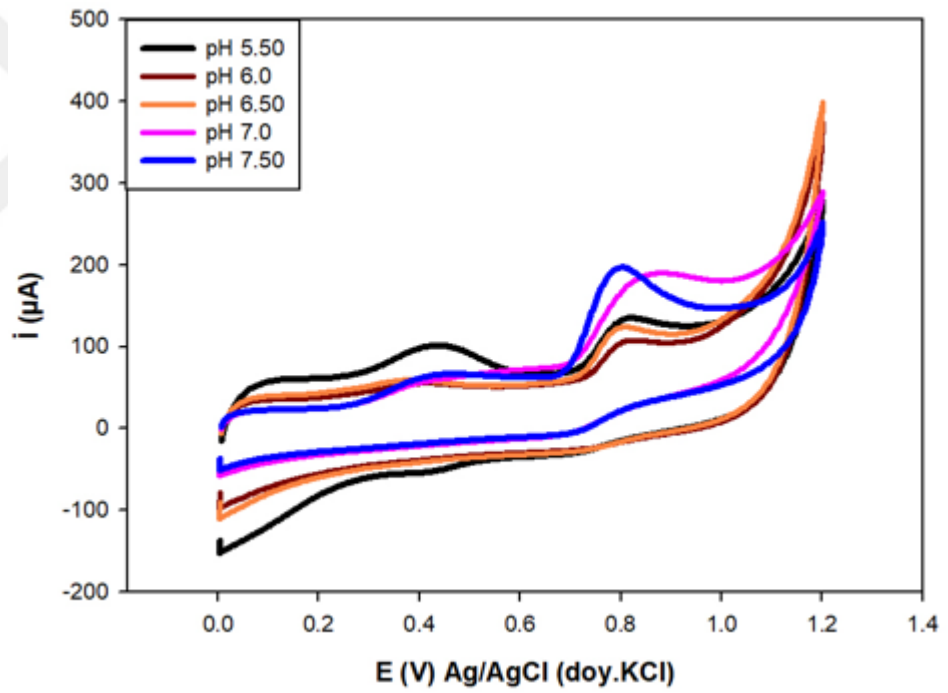
1.0×10^{-3} M sülfid ve 1.0×10^{-3} M nitritin ayrı ayrı ve bir arada döngüsel voltammetrik davranışı CuPc-GO/GC ile pH 5.50-7.50 aralığında çalışılmış elde edilen voltammogramlar Şekil 3.(16,17,18)’de, pik akım ve potansiyel değerleri ise Çizelge 3.3’ de verilmiştir.



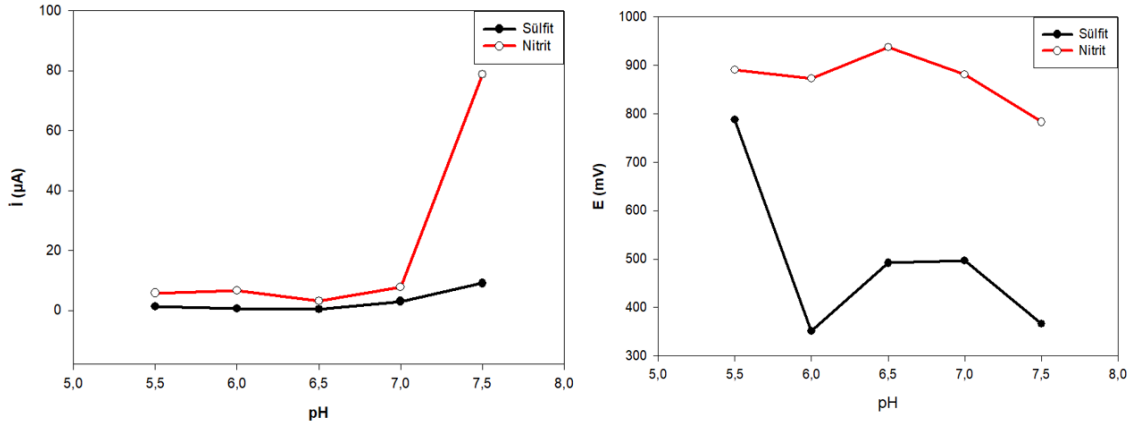
Şekil 3.16. CuPc-GO/GCE’de 50 mV tarama hızında farklı pH’lardaki destek elektrolitlerin döngüsel voltammogramları.



Şekil 3.17. CuPc-GO/GCE’de 50 mV tarama hızında 1×10^{-3} M sülfıt (A) ve 1×10^{-3} M nitrit (B) için farklı pH’lardaki destek elektrolitlerinde döngüsel voltammogramları.



Şekil 3.18. CuPc-GO/GCE’de 50 mV tarama hızında 1×10^{-3} M sülfıt ve 1×10^{-3} M nitrit için farklı pH’lardaki destek elektrolitlerinde döngüsel voltammogramları.



Şekil 3.19. CuPc-GO/GCE’de destek elektrolit pH’ının sülfid ve nitrit iyonlarının yükseltgenme pik akımlarına etkisi

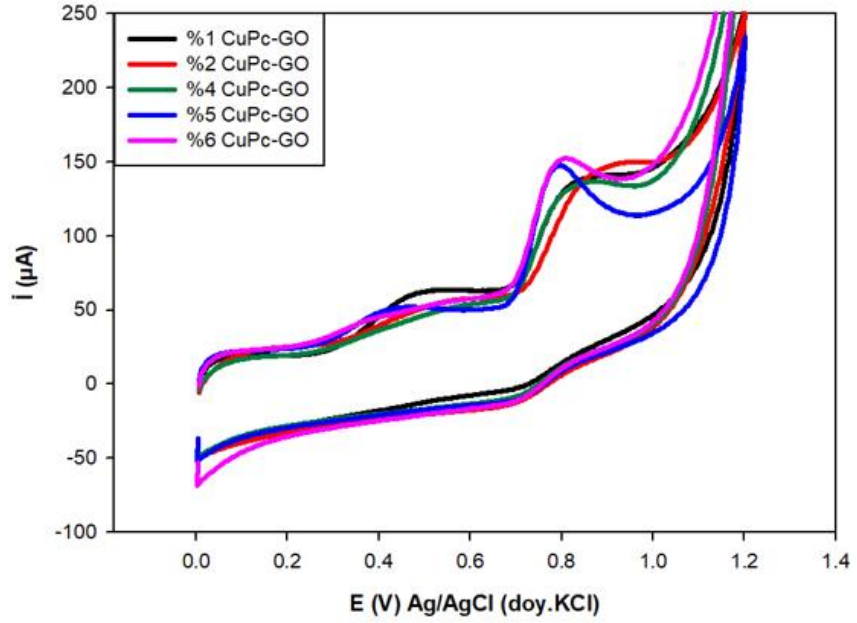
Çizelge 3.3 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve NO_2^- için CuPc-GO/GCE’de farklı pH’lardaki akım ve potansiyel değerleri

pH	CuPc-GO/GCE			
	SO_3^{2-}		NO_2^-	
	i (µA)	E (mV)	i (µA)	E (mV)
5.50	21.16 ($\Delta\bar{I}$)	440	41.86	805
6	8.58	407	27.01	807
6.5	1045	395	38.85	797
7	11.80	412	62.34	837
7.5	15.45	424	72.68	790

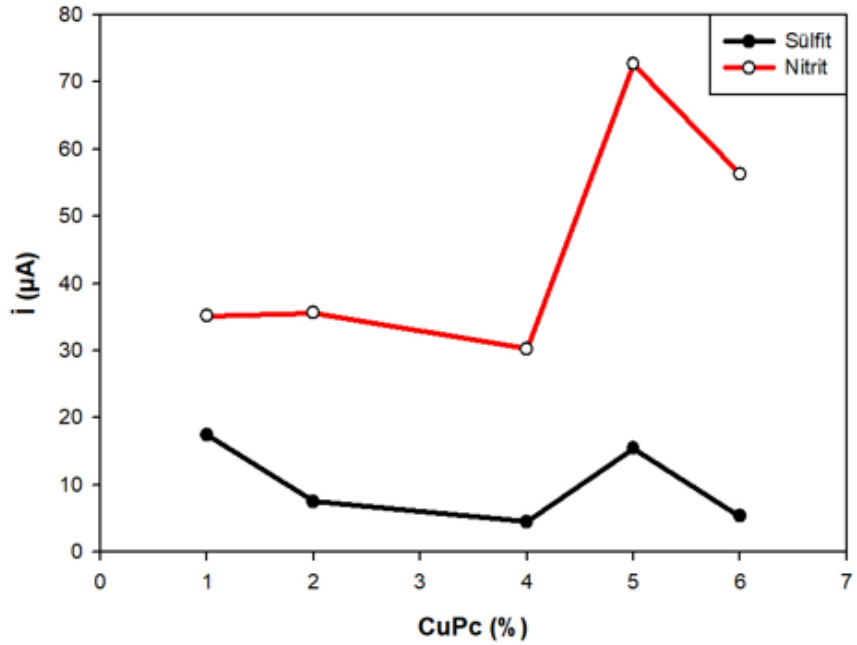
3.5.2 CuPc-GO Kompozitinde Değişen Bakır Ftalosiyanın Oranının Sülfid ve Nitritin Voltammetrik Davranışına Etkisi

CuPc-GO kompozitinde, CuPc bileşeninin oranı %1.0 ile 6.0 aralığında değiştirilerek hazırlanan elektrotların 1.0×10^{-3} M sülfid ve 1.0×10^{-3} M nitritin birarada olduğu pH 7.50 fosfat tamponu ortamında döngüsel voltammetrik davranışına olan etkisi incelenmiştir. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.20 ve 3.22 de ve akım- potansiyel değerleri Çizelge 3.4’te verilmiştir. Her iki iyonun bulunduğu pH 7.50’te ortamında hem sülfid hem de nitritin

yükseltgenmesine ilişkin en yüksek pik akımı %5.0 CuPc + %95 GO içeren kompozit madde ile hazırlanan CuPc-GO/GC elektrotta bulunmuştur.



Şekil 3.20. Farklı yüzdelerde CuPc içeren CuPc-GO kompozitinden hazırlanmış CuPc-GO/GCE'larda ile 1.0×10^{-3} M SO_3^{2-} + 1.0×10^{-3} NO_2^- + pH:7.50 PBS ortamındaki döngüsel voltammogramlar.



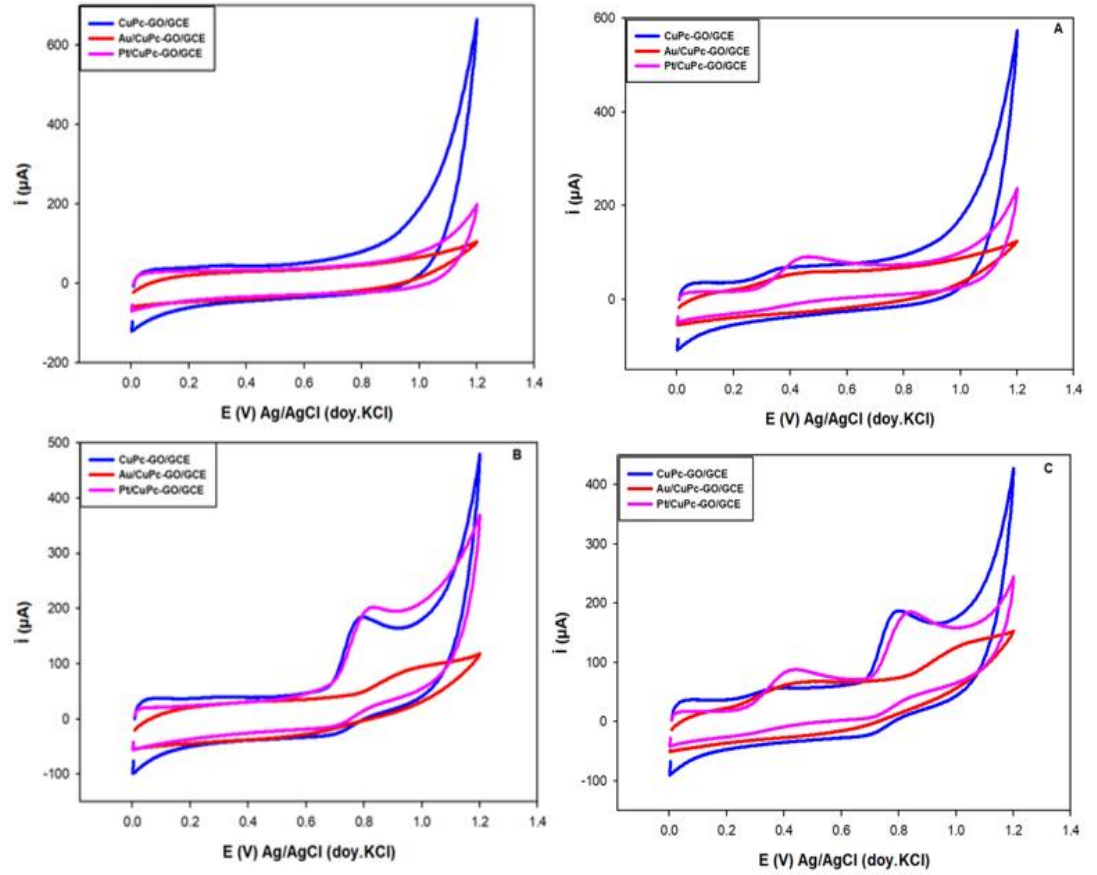
Şekil 3.21. CuPc-GO kompozitindeki değişen %CuPc'nin 1.0×10^{-3} M SO_3^{2-} + 1.0×10^{-3} NO_2^- pik akımları üzerindeki etkisi.

Çizelge 3.4. Farklı yüzdede CuPc içeren CuPc-GO kompozitinden hazırlanmış CuPc-GO/GCE'larda ile $1.0 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-} + 1.0 \times 10^{-3} \text{ NO}_2^-$ akım ve potansiyel değerleri

CuPc yüzdesi (%)	SO_3^{2-}		NO_2^-	
	$i (\mu\text{A})$	$E(\text{mV})$	$i (\mu\text{A})$	$E(\text{mV})$
1	17.47	478	35.18	815
2	7.52	527	35.62	854
4	4.48	522	30.24	810
5	15.45	424	72.68	790
6	5.35	393	56.30	791

3.5.3 Farklı Metaller ile Modifiye CuPc-GO/GCE'da Sülfid ve Nitritin Voltammetrik Davranışı

Sülfid ve nitritin ayrı ayrı ve bir arda voltammetrik davranışına olan etkinliğini artırmak için CuPc-GO/GCE farklı metal parçacıklar ile modifiye edilmiştir. Bu amaçla $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ metal iyonu çözeltilerinden asidik ortamda döngüsel voltammetri ile her bir metal parçacık CuPc-GO/GCE yüzeyine kaplanarak MNP-CuPc-GO/GCE elektrotları hazırlanmıştır. Her bir metal parçacık ile modifiye elektrodun döngüsel voltammetrik davranışı $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ sülfid ve $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ nitrit içeren pH 7.50 fosfat ortamında incelenmiş ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.22 de ve akım potansiyel değerleri Çizelge 3.5 de verilmiştir. Metal parçacık modifiye CuPc-GO/GCE' larla ölçülen akım değerlerinden her iki iyonun da yükseltgenmesine en yüksek etkinliği Pt/CuPc-GO/GCE' u gösterdiği saptanmıştır. Bundan sonraki çalışmalar Pt/CuPc-GO/GCE ile sürdürülecektir.



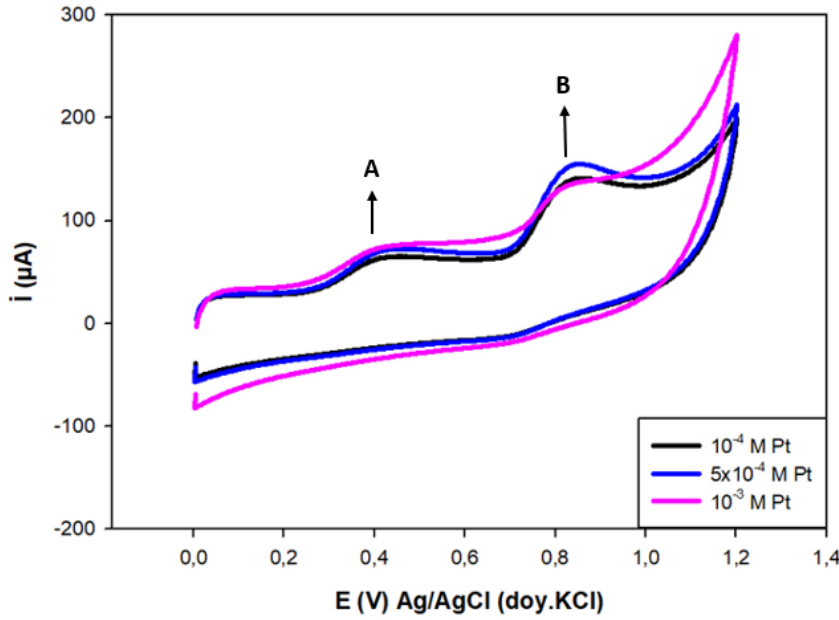
Şekil 3.22. pH:7.50 PBS destek elektrolitinde 1×10^{-3} M Sülfid ve 1×10^{-3} M Nitrit iyonlarının Au/CuPc-GO/GCE ve Pt/CuPc-GO/GCE'deki davranışlar

Çizelge 3.5. Sülfid ve Nitrit iyonlarının akım ve potansiyel değerleri.

Elektrot	Ayrı				Birarada			
	Sülfid İyonu		Nitrit İyonu		Sülfid İyonu		Nitrit İyonu	
	i (μA)	E (mV)	i (μA)	E (mV)	i (μA)	E (mV)	i (μA)	E (mV)
CuPc-GO/GCE	23.90	368	74.81	788	20.54	424	76.58	783
Au/CuPc-GO/GCE	13.95	405	13.15	968	13.88	410	12.73	954
Pt/CuPc-GO/GCE	43.58	424	74.92	844	45.14	419	76.41	827

3.5.4 CuPc-GO/GC Elektrodu Üzerine Kaplanan Pt Derişiminin Belirlenmesi

Sülfıt ve nitritin yükseltgenmesine en yüksek etkinlik gösteren Pt/CuPc-GO/GCE' un Pt parçacık bileşeni, farklı derişimde PtCl_6^{2-} çözeltilerinden döngüsel voltametri ile hazırlandıktan sonra, 1.0×10^{-3} M SO_3^{2-} (A) ve 1.0×10^{-3} M NO_2^- (B)'nin yükseltgenmesine olan etkinlikleri döngüsel voltametri ile izlenmiştir (Şekil 3.23). Hem sülfıt hem de nitritin yükseltgenmesinde en yüksek etkinlik 5×10^{-4} M derişimdeki PtCl_6^{2-} çözeltisinden hazırlanan Pt/CuPc-GO/GCE ile gözlenmiştir.



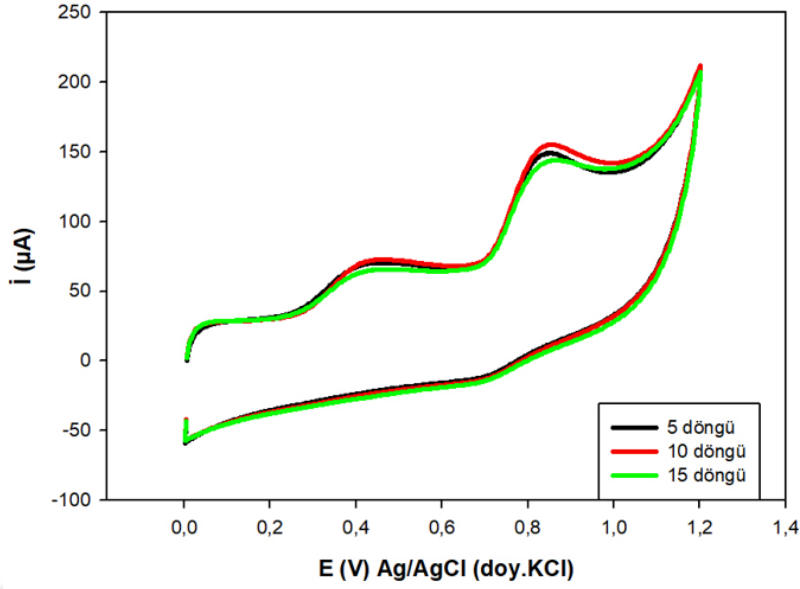
Şekil 3.23. Farklı derişimlerde PtCl_6^{2-} çözeltisinden hazırlanan Pt parçacık modifiye CuPc-GO/GCE'larda ile 1.0×10^{-3} M $\text{SO}_3^{2-} + 1.0 \times 10^{-3}$ M NO_2^- + pH:7.50 PBS ortamındaki döngüsel voltammogramları.



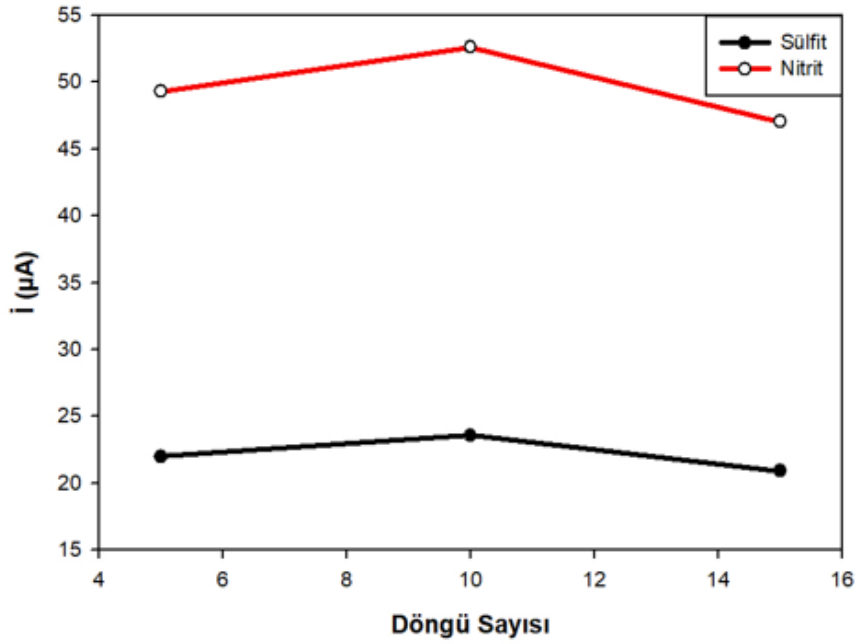
Şekil 3.24. Farklı derişimlerde PtCl_6^{2-} çözeltisinden hazırlanan Pt parçacık modifiye CuPc-GO/GCE'larda $1.0 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-} + 1.0 \times 10^{-3} \text{ NO}_2^-$ pik akımlarına etkisi.

3.5.5 CuPc-GO/GC Elektrodu Üzerine Kaplanan Pt'nin Döngü Sayısının Belirlenmesi

$5.0 \times 10^{-4} \text{ M PtCl}_6^{2-}$ çözeltisinden CuPc-GO/GCE yüzeyine Pt parçacıkların biriktilmesinde döngü sayısının SO_3^{2-} ve NO_2^- 'in bir arada oldukları koşullarda pH 7.50 fosfat tamponu ortamında her bir iyonun yükseltgenmesine olan etkisi 5, 10 ve 15 döngü için incelenmiştir(Şekil 3.25). 0.43 V da sülfıt ve 0.83 V nitritin yükseltgenmesine en yüksek etkinlik 10 döngüyle Pt parçacık kaplı kompozit elektrot göstermiştir. Bundan sonraki çalışmalar $5 \times 10^{-4} \text{ M PtCl}_6^{2-}$ çözeltisinden 10 döngü ile Pt parçacık kaplı Pt/CuPc-GO/GCE seçilmiştir.



Şekil 3.25. 5.0×10^{-4} M PtCl_6^{2-} + 0.1 M HCl çözeltisinden farklı döngü sayılarından hazırlanmış Pt/CuPc-GO/GCE' ların 1.0×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1.0×10^{-3} M NO_2^- döngüsel voltammogramları.



Şekil 3.26. Pt parçacıkların CuPc-GO/GCE' yüeyine biriktirilmesinde döngü sayısının 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-3} M NO_2^- pik akımlarına etkisi.

Döngüsel voltametri ile sülfite ve nitrite iyonlarının pik akım değerlerinin karşılaştırılması ile elde edilen veriler ile optimum değerlere ulaşılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, deneysel parametreler ve optimum koşullar çizelge 3.6'de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Deneysel parametreler ve optimum koşullar

Deneysel Parametreler	Optimum Koşullar
Destek elektrolit	pH: 7.50 PBS Tamponu
CuPc-GO süspansiyonu	%5
Pt Derişimi	5×10^{-4} M
Pt döngü sayısı	10 Döngü

3.6 Sülfıt ve Nitrit İyonlarının Diferansiyel Puls Voltammetrisi Çalışmaları

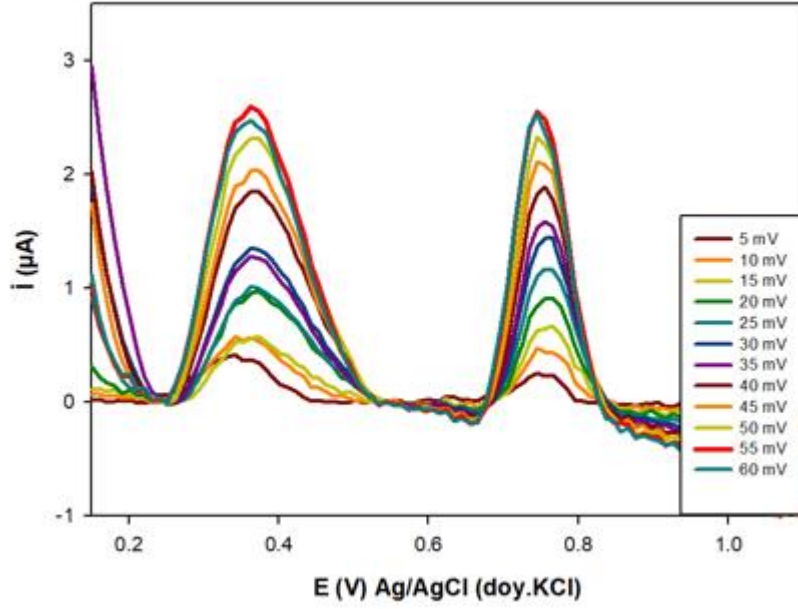
Sülfıt; indirgeyici özellikleri ve gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanımı ile bilinmektedir. Sülfıt, yiyecek ve içecekler eklenen en yaygın koruyuculardan biridir ve aynı zamanda yiyeceklerin renk bozulmasını önler. Üretim sırasında, bakteri üremesini, oksidatif bozulmayı önlemek ve ürünlerin raf ömrünü uzatmak için katkı maddesi olarak ürünlere eklenmektedir.

Nitrit ise; toprak, su, gıda, çevre ve fizyolojik sistemlerde bulunmaktadır. Et ve et ürünlerinde; rengin korunması ve lezzetin gelişimine katkıda bulunması, lipidlerin yükseltgenmesini kontrol altına alması yanında patojen mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki göstermesi nedeniyle de yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüm bu özelliklerinden dolayı sülfıt ve nitrit iyonlarının hızlı, kolay, tekrarlanabilir, ekonomik açıdan avantajlı ve seçici bir yöntem ile tayinini gerçekleştirmek önemlidir. SO_3^{2-} ve NO_2^- nin ayrı ayrı veya bir arada tayini, CV'ye kıyasla daha yüksek duyarlılığa sahip olması nedeni ile diferansiyel puls voltammetrisi (DPV) kullanılarak incelenmiştir. Diferansiyel puls voltammetrisi ile yapılan çalışmalar, pH 7.50 PBS tampon çözeltisi içerisinde ayrı ayrı ve birarada olacak şekilde voltammetrik olarak belirlenmesini içermektedir.

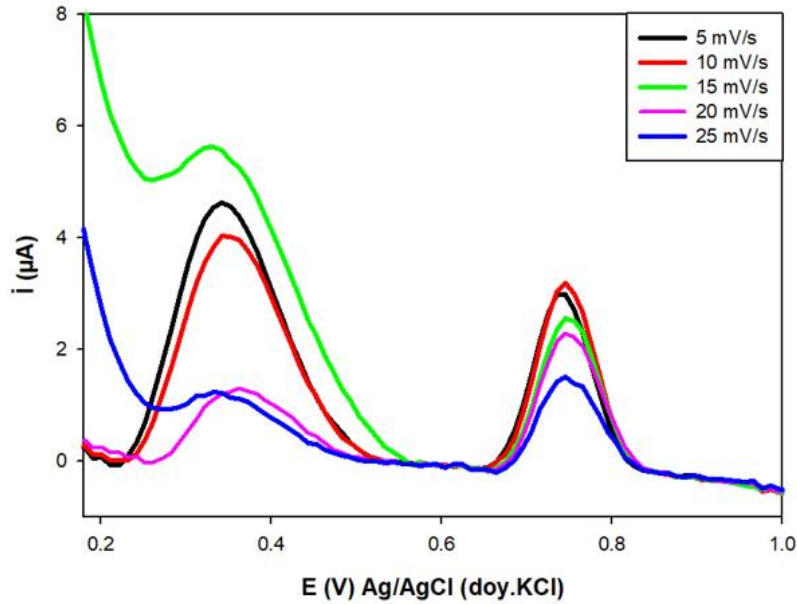
3.6.1 Sülfıt ve Nitrit İyonu İçin Diferansiyel Puls Voltammetrisindeki Parametrelerin Optimizasyonu

DPV ile elde edilen yükseltgenme ve indirgenme pik akım yüksekliği ve çözünürlüğüne potansiyel tarama hızı ve genlik etki etmektedir. 1.0×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1.0×10^{-4} M NO_2^- M için farklı genlik ve tarama hızlarında DP

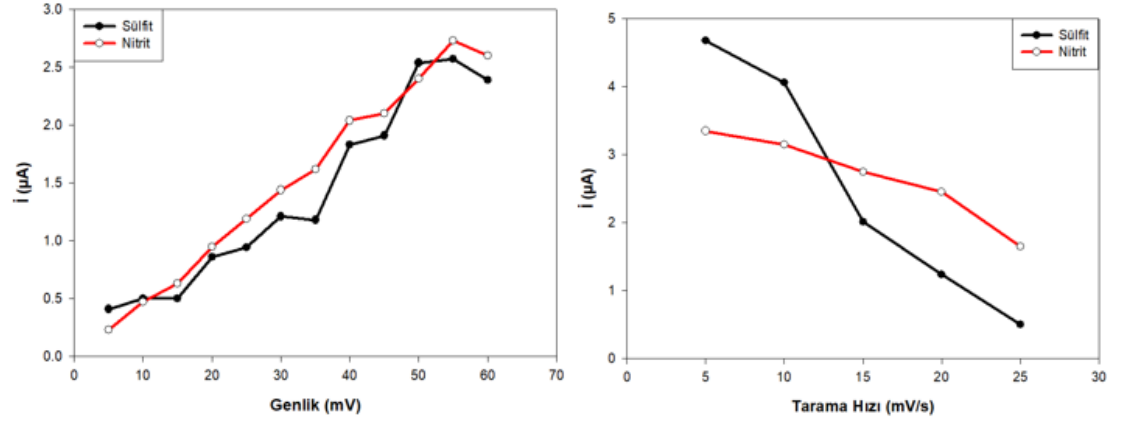
voltamogramlar Şekil 3.27 ve şekil 3.28’de verilmiştir. Şekil 3.29’de elde edilen eğrilerden, SO_3^{2-} ve NO_2^- için genlik değeri 55 mV, tarama hızı değeri 5 mV/s olarak saptanmıştır. Çizelge 3.7 ve 3.8’da elde edilen değerler bulunmaktadır.



Şekil 3.27. Pt/CuPc-GO/GCE’de pH:7.50 PBS tamponunda 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M NO_2^- ’nin farklı genlik değerlerindeki diferansiyel puls voltammogramları



Şekil 3.28. Pt/CuPc-GO/GCE’de pH:7.50 PBS tamponunda 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M NO_2^- ’nin farklı tarama hızı değerlerindeki diferansiyel puls voltammogramları



Şekil 3.29. 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M elektrokimyasal davranışında genlik (5-60 mV) ve tarama hızı (5-25 mV/s) etkisi.

Çizelge 3.7. 1×10^{-3} M SO_3^{2-} ve 1×10^{-4} M NO_2^- nin pik akım değerleri üzerinde genlik etkisi

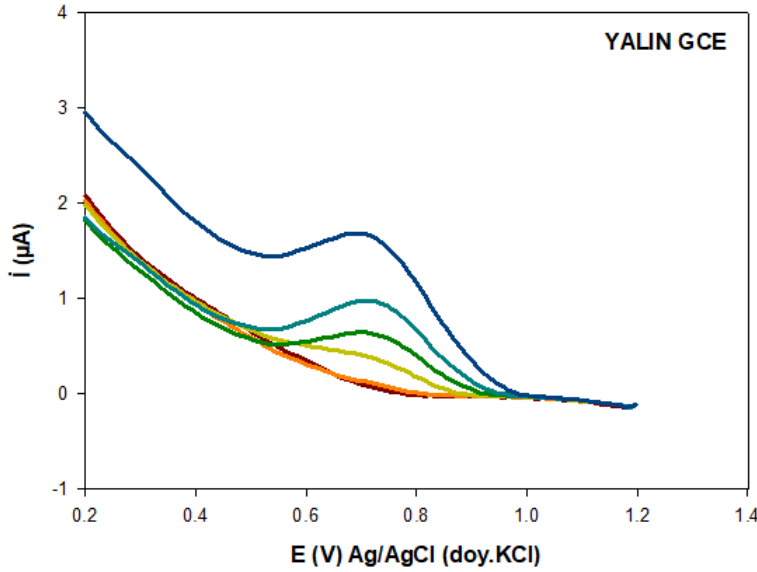
Genlik (mV)	SO_3^{2-}	NO_2^-
	i (μA)	i (μA)
5	0.41	0.23
10	0.50	0.47
15	0.50	0.63
20	0.86	0.95
25	0.94	1.19
30	1.21	1.44
35	1.18	1.62
40	1.83	2.04
45	1.91	2.10
50	2.54	2.40
55	2.57	2.73
60	2.39	2.60

Çizelge 3.8. $1 \times 10^{-3} \text{M SO}_3^{2-}$ ve $1 \times 10^{-4} \text{M NO}_2^-$ nin pik akım değerleri üzerinde tarama hızı etkisi

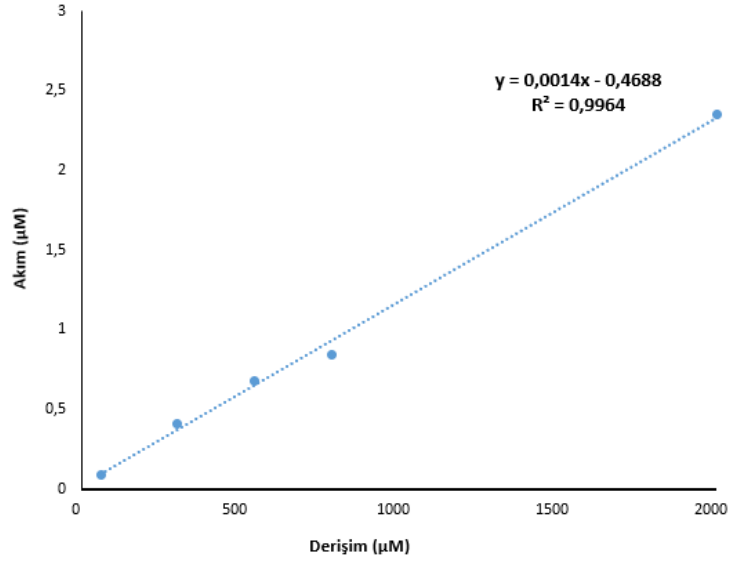
Tarama Hızı (mV/s)	SO_3^{2-}	NO_2^-
	i (μA)	i (μA)
5	4.68	3.35
10	4.06	3.15
15	2.01	2.75
20	1.24	2.45
25	0.50	1.65

DPV parametreleri optimize edildikten sonra, pH:7.50 PBS tamponunda sülfite ve nitrit iyonlarının kalibrasyon eğrileri tek başlarına ve bir arada olduğu koşulda oluşturulmuştur.

DPV ile sülfite yükseltgenme pik akımının derişimine bağımlılığı 1.0×10^{-4} ile $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ aralığında yalın GCE ile pH 7.5 fosfat tamponunda incelenmiş. Sülfite yükseltgenmesi 0.65 V da izlenerek pik akımı ile 4.0×10^{-4} ile $2.0 \times 10^{-3} \text{M}$ derişim aralığında doğrusal değişim bulunmuştur. Doğru denklemi $i_p = 0.0014C_s - 0.4688$ ($R^2=0.9964$) dir. Yalın elektrotta sülfite için belirtme alt sınırı $1.3 \times 10^{-5} \text{M}$ 'tir. ($S/N=3$).

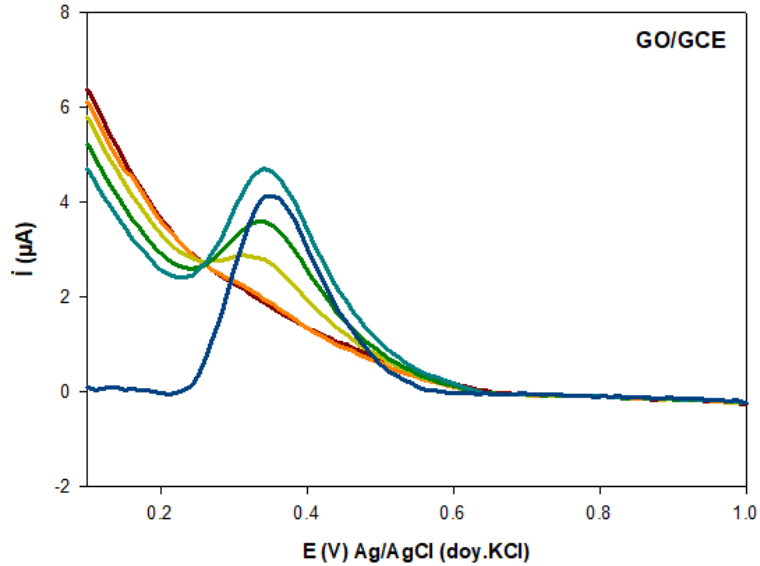


Şekil 3.30. pH: 7.50 PBS'de sülfite derişimi kademeli olarak artırılan yalın GCE'nin diferansiyel puls voltammogramları. Tarama hızı 5 mV/s ve genliği 55 mV'dir.

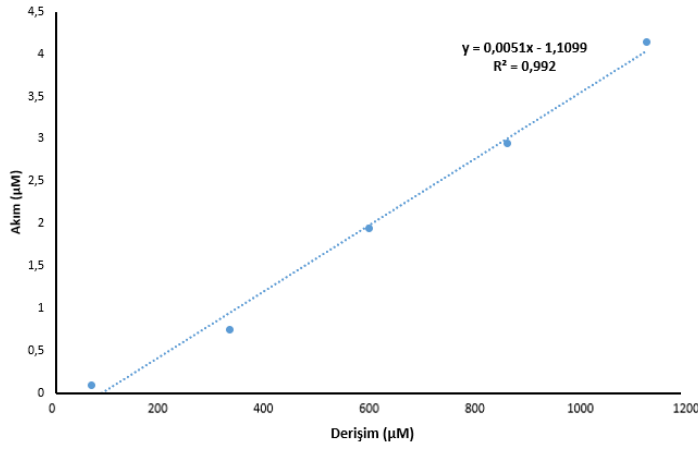


Şekil 3.31. Yalın GCE’de 4×10^{-4} M ile 2×10^{-3} M derişim aralığında sülfid iyonu için kalibrasyon eğrisi.

Çalışma elektrodu olarak GO/GCE kullanıldığına, sülfidin yükseltgenme pik akımının derişimine bağımlılığı 2.0×10^{-4} ile 2.0×10^{-3} M aralığında pH 7.5 fosfat tamponunda incelenmiştir. Sülfidin yükseltgenmesi 0.35 V’ da izlenerek pik akımı ile 2.0×10^{-4} ile 2.0×10^{-3} M derişimi aralığında doğrusal değişim bulunmuştur. Doğru denklemi $i_{ps} = 0.0051C_s - 1.1099$ ($R^2=0.992$). GO/GCE’ da sülfid için belirtme alt sınırı sırasıyla 2.7×10^{-5} M (S/N=3).

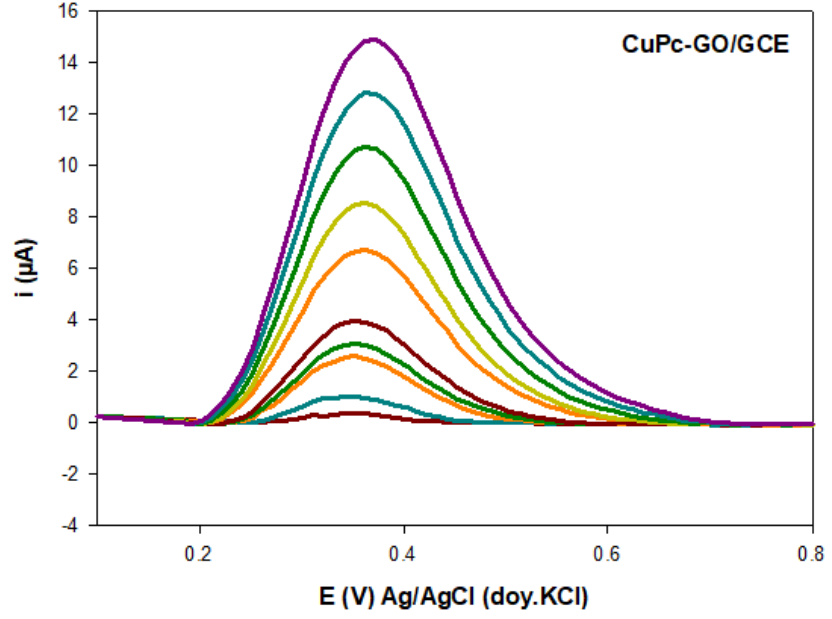


Şekil 3.32. pH: 7.50 PBS’de sülfid derişimi kademeli olarak artırılan GO/GCE’nin diferansiyel puls voltammogramları. Tarama hızı 5 mV/s ve genliği 55 mV’ dir.

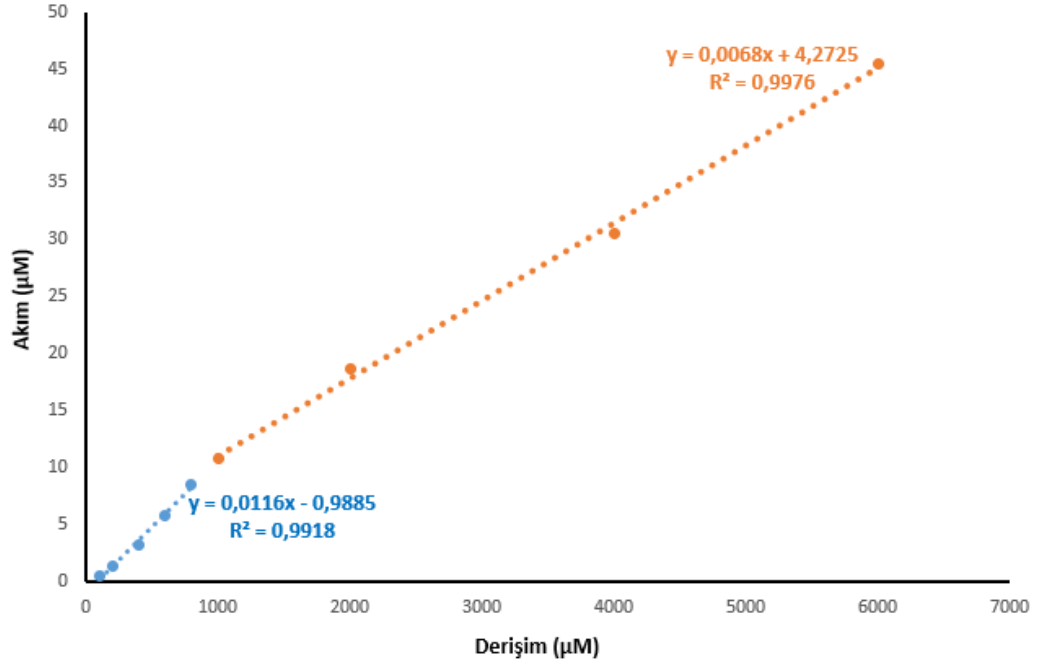


Şekil 3.33.GO/GCE’de 2×10^{-4} M ile 2×10^{-3} M derişim aralığında sülfid iyonu için kalibrasyon eğrisi.

Çalışma elektrodu olarak CuPc-GO/GCE kullanıldığına, sülfidin yükseltgenme pik akımının derişimine bağımlılığı 1.0×10^{-4} ile 6.0×10^{-3} M aralığında pH 7.5 fosfat tamponunda incelenmiş. Sülfidin yükseltgenmesi 0.37 V da izlenerek pik akımının sülfid derişimi 1.0×10^{-4} M – 6.0×10^{-3} M aralığında değiştirilerek DP voltammogramlar elde edilmiştir (Şekil 3.34). Sülfidin derişimi ile pik akımının değişimi iki farklı doğrusal aralıkta değişim göstermiştir. Birinci doğru için 1×10^{-4} M- 8.0×10^{-4} M aralığındaki doğru denklemi $i_{ps} = 0.0116C_s - 0.9885$ ($R^2=0.9918$). İkinci doğru için ise 1.0×10^{-3} M ile 6.0×10^{-3} M aralığında doğrusal değişim bulunmuştur. Doğru denklemi $i_{ps} = 0.0068C_s + 4.2725$ ($R^2=0.9976$). CuPc-GO/GCE’ da sülfid için belirtme alt sınırı sırasıyla 2.9×10^{-6} M ve 5.0×10^{-6} M’dir ($S/N=3$).



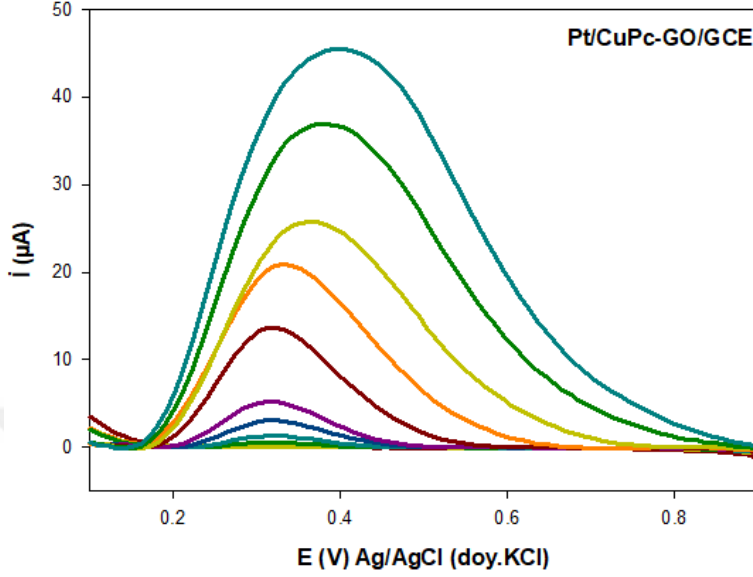
Şekil 3.34. CuPc-GO/GCE’de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında sülfitin artan derişimine bağı DP voltammogramları a) 1.0×10^{-4} , b) 2.0×10^{-4} c) 4.0×10^{-4} d) 6.0×10^{-4} e) 8.0×10^{-4} f) 1.0×10^{-3} g) 2.0×10^{-3} h) 4.0×10^{-3} ı) 6.0×10^{-3} .Tarama hızı 5 mV/s ve genliğı 55 mV’dir.



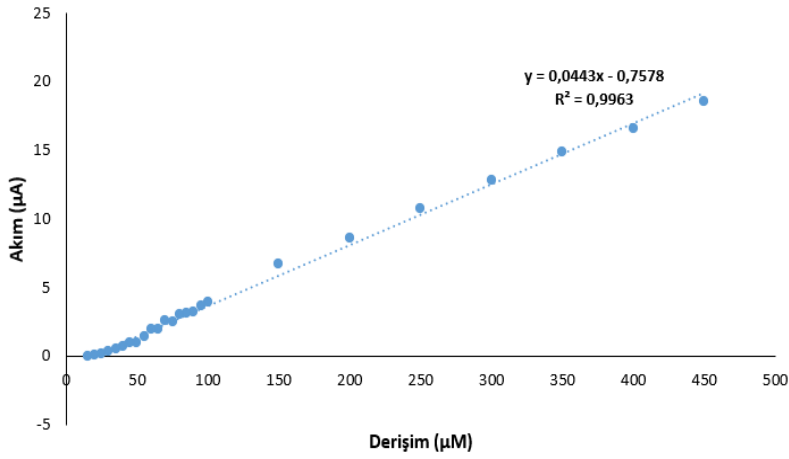
Şekil 3.35.CuPc-GO/GCE’de 1×10^{-4} M ile 6×10^{-3} M derişim aralıında sülfıt ıyonu için kalibrasyon eğırsi.

Çalışma elektrodu olarak Pt/CuPc-GO/GCE kullanıldığına, sülfitin 0.35 V’ da yükseltgenme pik akımının derişimine bağımlılığı 9.0×10^{-5} ile 4.5×10^{-3} M aralıında pH 7.5 fosfat tamponunda incelenmiş (Şekil 3.36) ve doğrusal bir

değişim bulunmuştur (Şekil 3.37). Doğru denklemi $i_p = 0.0443C_s - 0.7578$ ($R^2=0.9963$). Pt/CuPc-GO/GCE' da sülfid için belirtme alt sınırı 7.2×10^{-7} M ($S/N=3$).



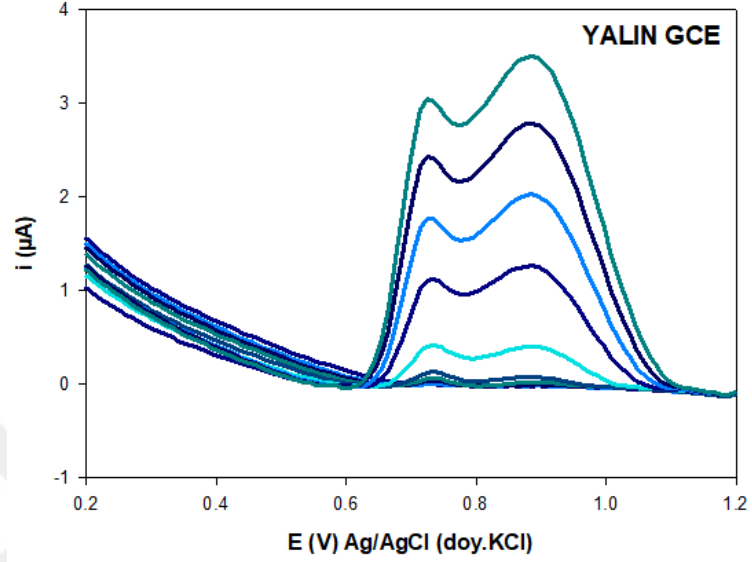
Şekil 3.36. Pt/CuPc-GO/GCE'de pH: 7.50 fosfat tamponu ortamında sülfidın artan derişimine bağlı DP voltammogramları. Tarama hızı 5 mV/s ve genliği 55 mV'dir.



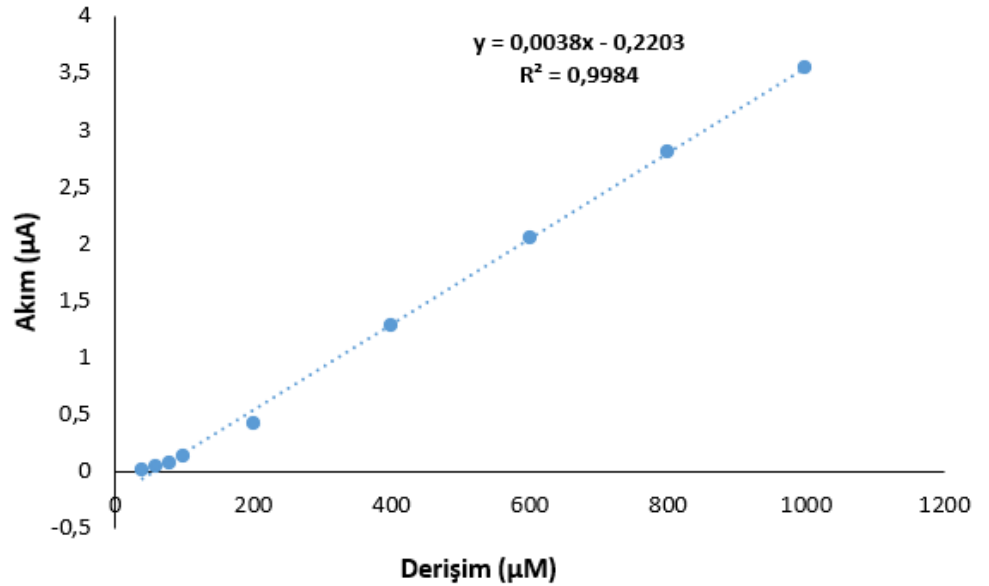
Şekil 3.37.Pt/CuPc-GO/GCE'de 9×10^{-5} M ile 4.5×10^{-3} M derişim aralığında sülfid iyonu için kalibrasyon eğrisi.

Nitritin her bir elektrodaki DPV davranışı pH 7.50 fosfat tampon ortamında incelenmiştir. Yalın GCE' de artan nitrit derişimi ile yükseltgenme pik akımındaki değişim incelenerek elde edilen DP voltammogramlar Şekil 3.38' de verilmiştir.

Yalın GCE'de 0.80V'daki yükseltgenme pik akımı 4×10^{-5} M -10^{-3} M ve nitrit derişim aralığında doğrusal değişmiş ve doğru denklemi $i_{pN} = 0.0038C_N - 0.2203$ ($R^2 = 0.9984$) dir. Yalın elektrotun belirtme alt sınırı 8×10^{-6} M ($S/N=3$) olarak hesaplanmıştır.

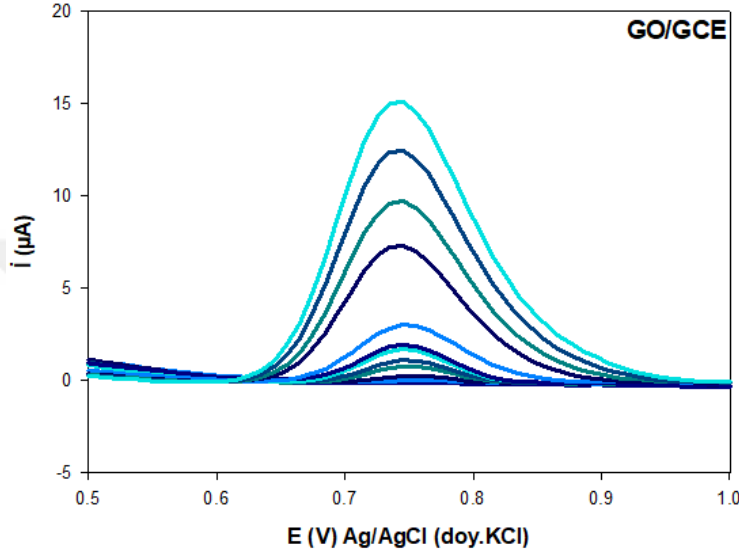


Şekil 3.38. Yalın GCE' de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında nitritin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 4.0×10^{-5} , b) 6.0×10^{-5} c) 8.0×10^{-5} d) 1.0×10^{-4} e) 2.0×10^{-4} f) 4.0×10^{-4} g) 6.0×10^{-4} h) 8.0×10^{-4} ı) 1.0×10^{-3} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği.

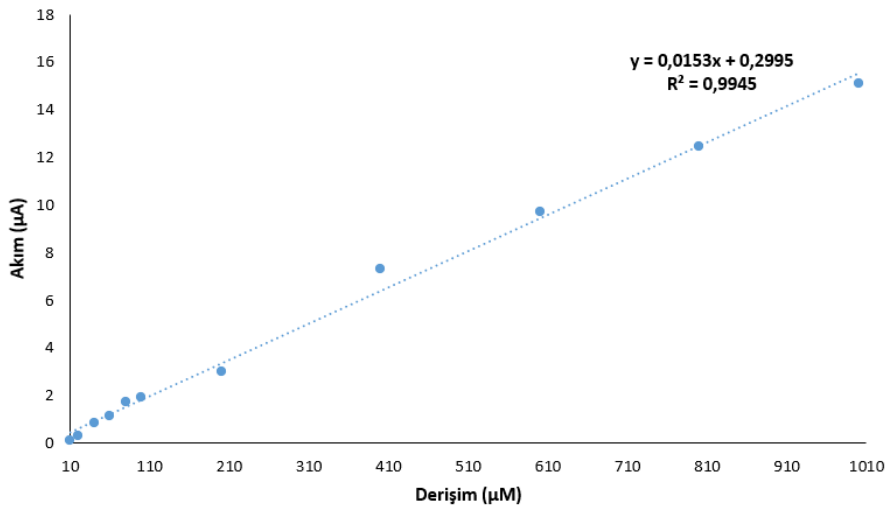


Şekil 3.39. Yalın GCE'de 4×10^{-5} M ile 1×10^{-3} M derişim aralığında nitrit iyonu için kalibrasyon eğrisi.

Çalışma elektrodu olarak GO/GCE kullanıldığında, nitritin yükseltgenme pik akımının nitrit derişimine bağımlılığı pH 7.5 fosfat tamponunda incelenmiştir (Şekil 3.40). Nitritin 0.76 V'daki yükseltgenme pik akımı 1.0×10^{-5} M ile 1.0×10^{-3} M derişim aralığında doğrusal değişim göstermiş, doğru denklemi $i_{pN} = 0.0153C_N + 0.2995$ ($R^2 = 0.9945$). GO/GCE' da nitrit için belirtme alt sınırı 1.7×10^{-6} M (S/N=3) bulunmuştur.

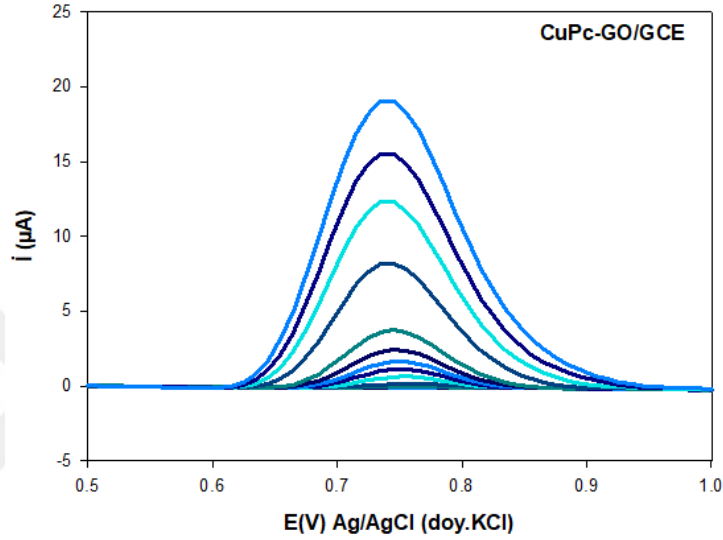


Şekil 3.40. GO/GCE' de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında nitritin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 1.0×10^{-5} , b) 2.0×10^{-5} c) 4.0×10^{-5} d) 6.0×10^{-5} e) 8.0×10^{-5} f) 1.0×10^{-4} g) 2.0×10^{-4} h) 4.0×10^{-4} ı) 6.0×10^{-4} j) 8.0×10^{-4} k) 1.0×10^{-3} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği.

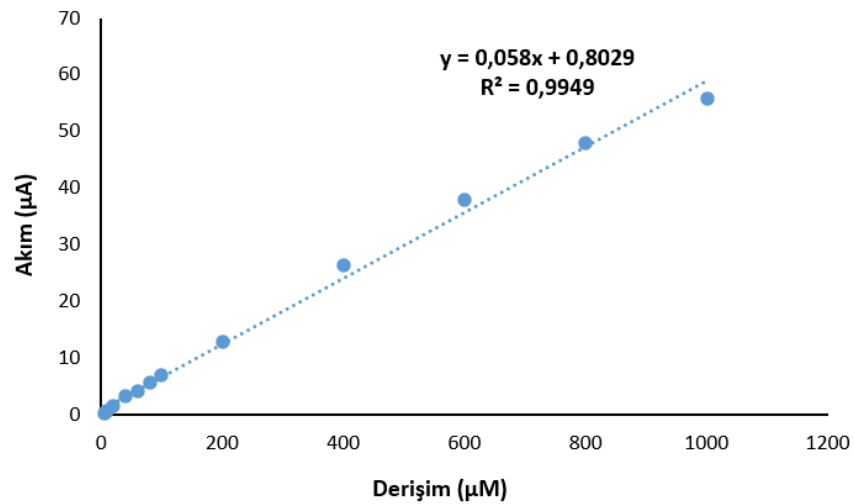


Şekil 3.41.GO/GCE'de 10^{-5} M ile 10^{-3} M derişim aralığında nitrit iyonu için kalibrasyon eğrisi.

CuPc-GO/GCE kullanıldığına, nitritin yükseltgenme pik akımının derişimine bağımlılığı 6.0×10^{-6} ile 1.0×10^{-3} M derişim aralığında pH 7.5 fosfat tamponunda çalışılmıştır (şekil 3.42). Nitritin 0.74 V' daki yükseltgenme pik akımının 6×10^{-6} M -8.0×10^{-4} M derişim aralığında doğrusal değiştiği ve doğru denklemi $i_{pN} = 0.058C_N + 0.8029$ olarak elde edilmiş ($R^2=0.9949$). CuPc-GO/GC elektrotta belirtme alt sınırı 1.8×10^{-6} M ($S/N=3$) olarak hesaplanmıştır.

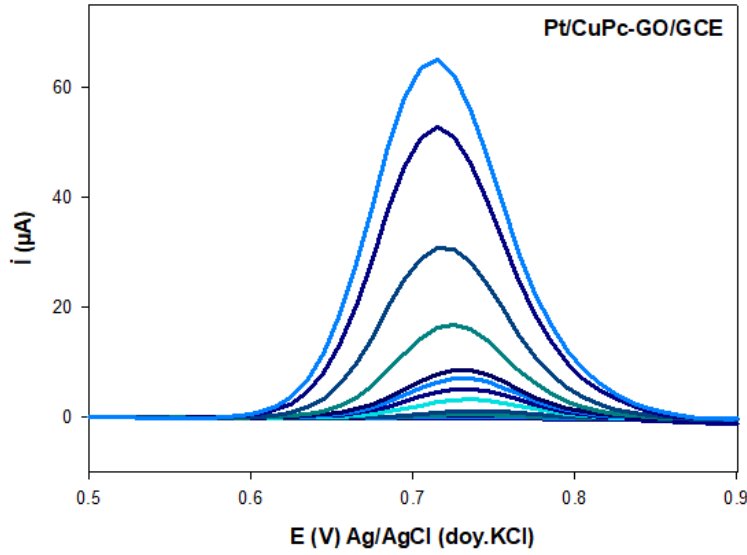


şekil 3.42. CuPc-GO/GCE' de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında nitritin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 6.0×10^{-6} , b) 8.0×10^{-6} c) 1.0×10^{-5} d) 2.0×10^{-5} e) 4.0×10^{-5} f) 6.0×10^{-5} g) 8.0×10^{-5} h) 1.0×10^{-4} i) 2.0×10^{-4} j) 4.0×10^{-4} k) 6.0×10^{-4} l) 8.0×10^{-4} m) 1.0×10^{-3} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği.

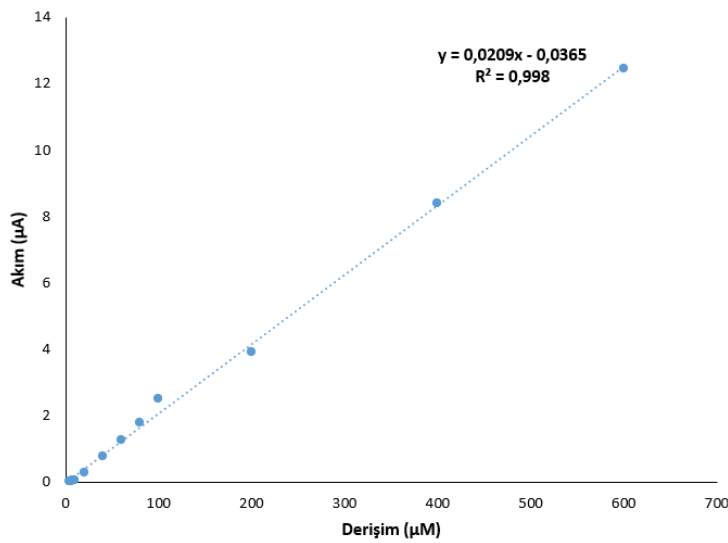


şekil 3.43. CuPc-GO/GCE' de 6×10^{-6} M ile 1×10^{-3} M derişim aralığında nitrit iyonu için kalibrasyon eğrisi.

Nitritin Pt/CuPc-GO/GC elektrodundaki DPV çalışmalarında 0.75V'da yükseltgenme pik akımı nitrit derişimine bağlı artış göstermiş (Şekil 3.44). Yükseltgenme pik akımı 4.0×10^{-6} M ile 6.0×10^{-4} M derişim aralığında doğrusal değişim gözlenmiş, elde edilen doğrunun denklemi $i_{pN} = 0.0209C_N - 0.0365$ ($R^2=0.998$) bulunmuştur. Pt/CuPc-GO/GC elektrotta nitrit için belirtme alt sınırı 9.5×10^{-7} M'dır.



Şekil 3.44. Pt/CuPc-GO/GCE' de pH 7.50 fosfat tamponu ortamında nitritin artan derişimine bağlı DP voltammogramları a) 4.0×10^{-6} , b) 6.0×10^{-6} c) 8.0×10^{-6} d) 1.0×10^{-5} e) 2.0×10^{-5} f) 4.0×10^{-5} g) 6.0×10^{-5} h) 8.0×10^{-5} ı) 1.0×10^{-4} j) 2.0×10^{-4} k) 4.0×10^{-4} l) 6.0×10^{-4} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği.



Şekil 3.45. Pt/CuPc-GO/GCE'de 4×10^{-6} M ile 10^{-3} M derişim aralığında nitrit iyonu için kalibrasyon eğrisi.

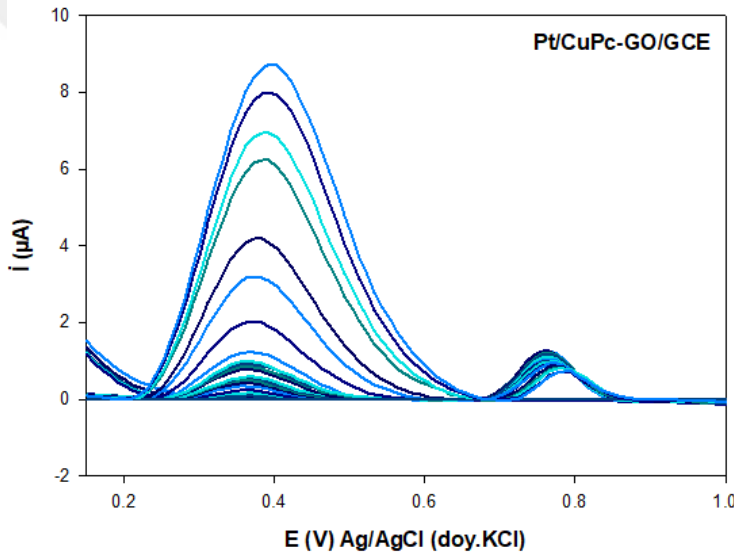
Diferansiyel puls voltammetrisi ile sülfid ve nitrit iyonları için yalın elektrot ve diğer modifiye elektrotlarda elde edilen sonuçlar Çizelge 3.9 da özetlenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda kararlılık ve duyarlılık açısından sülfid ve nitrit iyonlarının tayini için kullanılabilecek en iyi elektrodun Pt/CuPc-GO/GCE olduğu öngörülmüştür.

Çizelge 3.9. Optimum koşullar altında sülfid ve nitrit iyonlarının tayini için analitik özellikler

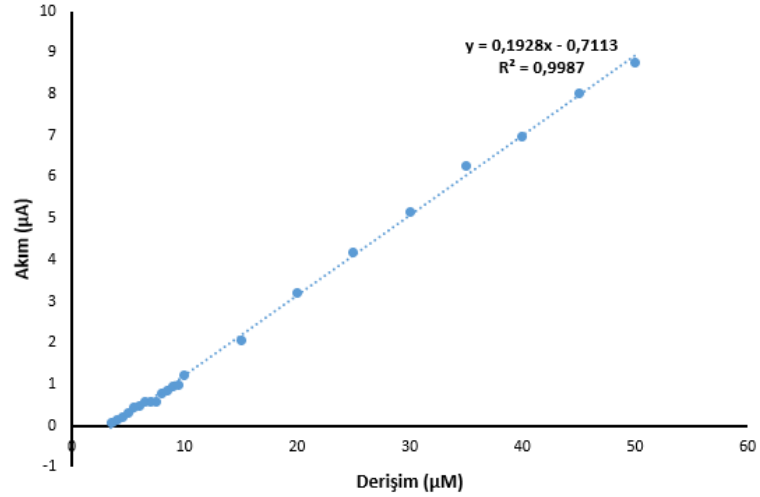
ANALİTLER	SÜLFİT		NİTRİT
ELEKTROT	YALIN GCE		
Kalibrasyon	ip=0.0014C-0.4688		ip=0.0038C-0.2203
Denklemi	R ² = 0.9998		R ² = 0.9984
Doğrusal Aralık	4.0x10 ⁻⁴ M –2x10 ⁻³ M		4x10 ⁻⁵ M –10 ⁻³ M
LOD	1.3x10 ⁻⁵ M		8x10 ⁻⁶ M
ELEKTROT	GO/GCE		
Kalibrasyon	ip=0.0051C-1.1099		ip=0.0153C+0.2995
Denklemi	R ² = 0.992		R ² = 0.9945
Doğrusal Aralık	2.0x10 ⁻⁴ M– 2x10 ⁻³ M		1.0x10 ⁻⁵ M –1.0x10 ⁻³ M
LOD	2.7x10 ⁻⁵ M		1.7x10 ⁻⁶ M
ELEKTROT	CuPcGO/GCE		
Kalibrasyon	ips =	ips =	ip=0.058C+0.8029
Denklemi	0.0116C-0.9885 R ² =0.9918	0.0068C+4.2725 R ² =0.9976	R ² = 0.9949
Doğrusal Aralık	1.0x10 ⁻⁴ M- 8.0x10 ⁻⁴ M	1.0x10 ⁻³ M- 6.0x10 ⁻³ M	6x10 ⁻⁶ M –10 ⁻³ M
LOD	2.9x10 ⁻⁶ M	5.0x10 ⁻⁶ M	1.8x10 ⁻⁶ M
ELEKTROT	Pt/CuPcGO/GCE		
Kalibrasyon	ip=0.0443C-0.7578		ip=0.0209C-0.0365
Denklemi	R ² = 0.9963		R ² = 0.998
Doğrusal Aralık	9x10 ⁻⁵ M – 4.5x10 ⁻³ M		4x10 ⁻⁶ M –6x10 ⁻⁴ M
LOD	7.2x10 ⁻⁷ M		9.5x10 ⁻⁷ M

3.6.2 Diferansiyel Puls Voltammetrisi ile Sülfid ve Nitrit İyonunun Birarada Voltammetrik Tayini

Şekil 3.46 'de pH 7.50 PBS ortamında ve Pt/CuPc-GO/GCE çalışma elektrodu olarak kullanıldığında, nitrit derişimi 1.0×10^{-4} M olarak sabit tutulurken sülfid derişimi değiştirilerek elde edilen DP voltamogramları verilmiştir. Artan sülfid derişiyile 0.38 V'daki pik akımı artarken, nitrite ilişkin 0.80 V'daki pik akım yüksekliği önemli oranda değişmemiştir. Sülfidin yükseltgenme pik akımı 1.0×10^{-4} ile 5×10^{-3} M derişim aralığında doğrusal artış göstermiş doğru denklemi $\dot{I}_p = 0,1928C_s - 0,7113$ ($R^2 = 0,9987$). Pt/CuPc-GO/GC elektrotta birarada tayinde sülfid için belirtme alt sınırı 5.26×10^{-7} M ($S/N=3$) olarak hesaplanmıştır.

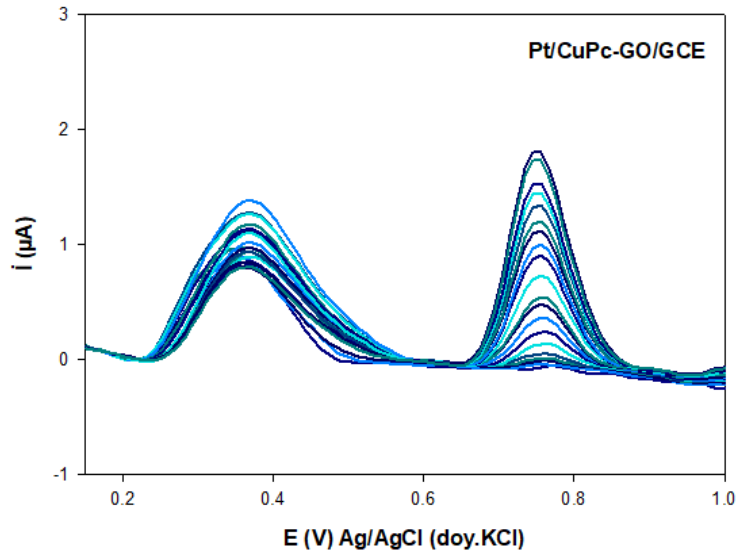


Şekil 3.46. Pt/CuPc-GO/GCE' de pH 7.5 fosfat tamponu + 1.0×10^{-4} M nitrit ve sülfidin artan derişimine bağlı DP a) 1.0×10^{-4} , b) 2.0×10^{-4} c) 3.0×10^{-4} d) 4.0×10^{-4} e) 5.0×10^{-4} f) 6.0×10^{-4} g) 7.0×10^{-4} h) 8.0×10^{-4} ı) 9.0×10^{-4} j) 5.5×10^{-4} k) 1.0×10^{-3} l) 2.0×10^{-3} m) 3.0×10^{-3} n) 4.0×10^{-3} o) 5.0×10^{-3} 5mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği.

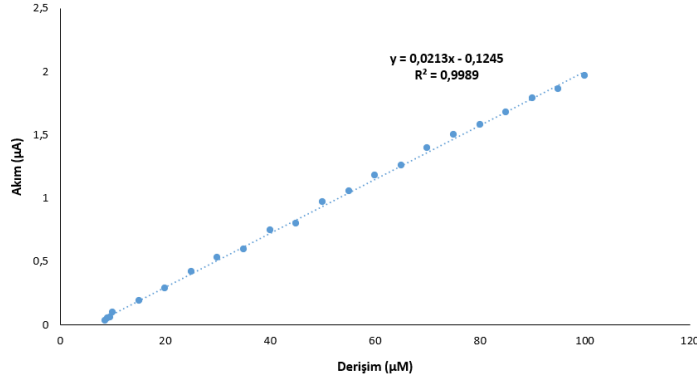


Şekil 3.47. Pt/CuPc-GO/GCE'de sülfid iyonunun $1 \times 10^{-4} \text{M} - 5 \times 10^{-3} \text{M}$ derişim aralığı için kalibrasyon eğrisi

Şekil 3.48 de sülfid derişimi $8 \times 10^{-4} \text{M}$ olarak sabit tutulup, nitrit derişimi artırılarak DP voltamogramları verilmiştir. 6×10^{-6} ile 10^{-4}M derişim aralığında artan nitrit derişimi ile 0.78V daki pik akımı doğrusal artmış ve elde edilen doğrunun denklemi $\text{İp} = 0,0213\text{C} - 0,1245$ ($R^2 = 0,9989$). Pt/CuPc-GO/GC elektrotta birarada tayinde nitritin belirtme alt sınırı $6.58 \times 10^{-7} \text{M}$ ($S/N=3$) olarak hesaplanmıştır.

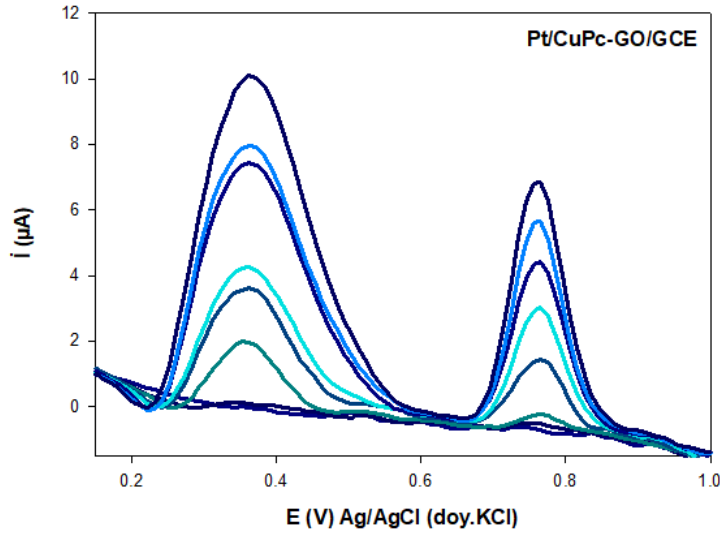


Şekil 3.48. Pt/CuPc-GO/GCE'de pH 7.5 fosfat tamponu + $8.0 \times 10^{-4} \text{M}$ sülfid ve nitritin artan derişimine bağlı DP a) 6.0×10^{-6} , b) 7.0×10^{-6} c) 8.0×10^{-6} d) 9.0×10^{-6} e) 1.0×10^{-5} f) 2.0×10^{-5} g) 3.0×10^{-5} h) 4.0×10^{-5} i) 5.0×10^{-5} j) 6.0×10^{-5} k) 7.0×10^{-4} l) 8.0×10^{-5} m) 9.0×10^{-5} n) 1.0×10^{-4} 5mV/s tarama hızı ve 55mV puls genliği.

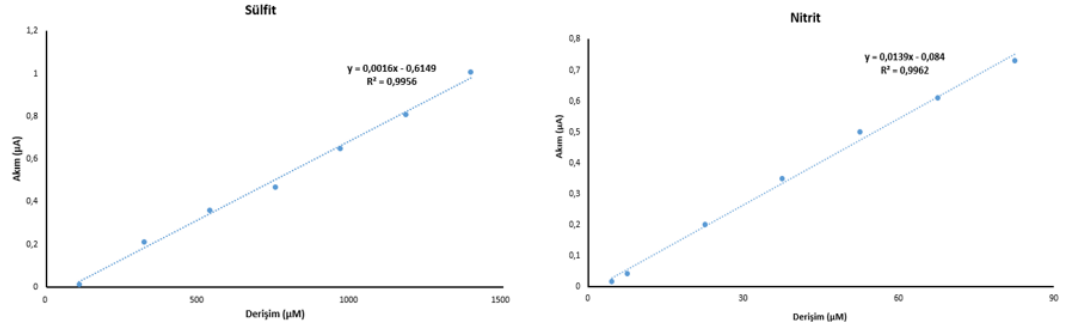


Şekil 3.49. Pt/CuPc-GO/GCE'de nitrit iyonunun $6 \times 10^{-6} \text{M} - 1 \times 10^{-4} \text{M}$ derişim aralığı için kalibrasyon eğrisi

Şekil 3.50'te görüldüğü gibi, modifiye elektrotta sülfid ve nitrit derişimleri eş zamanlı olarak artırıldığında, sülfidin yükseltgenme pik akımı 1×10^{-4} ile $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ve nitrit yükseltgenme pik akımı ise 8×10^{-6} ile $6 \times 10^{-5} \text{M}$ aralığında doğrusal artmıştır. Korelasyon katsayıları sırasıyla 0,9956 ve 0,9962'tür. Böylece sülfid ve nitrit'in seçici ve hassas belirlenmesi Pt/CuPc-GO/GC elektrotunda eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.50. Pt/CuPc-GO/GCE' de pH 7.50 fosfat tampon ortamında sülfid ve nitritin eşanlı artan derişimine bağlı DP voltammogramları. 5 mV/s tarama hızı ve 55 mV puls genliği.



Şekil 3.51. Pt/CuPc-GO/GCE’de sülfite ve nitritin eşanlı artan derişimine bağlı kalibrasyon eğrisi

3.7 Girişim Çalışmaları

Geliştirilen yeni kompozit elektrot ile voltammetrik yöntemde sülfite ve nitritin seçimli tayinleri için girişim yapabilecek inorganik ve organik türlerin her iki analitin DP voltammetrik piklerine etkisi incelenmiştir. Pt/CuPcGO/GCE’de sülfite ve nitritin voltammetrik davranışına olası girişimler 5.0×10^{-4} M sülfite ve 5.0×10^{-5} M nitrit içeren pH 7.50 PBS’ye farklı inorganik türler (katyon ve anyonlar) ve organik bileşikler (Çizelge 3.10) eklenerek araştırılmıştır.

Çizelge 3.10. Girişim Çalışmaları sonucunda elde edilen % sinyal değişimleri.

Girişimciler	Molar Oran (Girişimci/Analit)	SO ₃ ²⁻ Analitik Sinyalindeki Değişim (%)	Molar Oran	NO ₂ ⁻ Analitik Sinyalindeki Değişim (%)
Na ⁺	1	-5	10	3
	10	-1	50	7
	100	3	100	9
Cl ⁻	1	2	10	16.6
	10	5.8	50	10
	100	4.8	100	-7
K ⁺	1	2	10	16.6
	10	5.8	50	10
	100	4.8	100	-7
SO ₄ ²⁻	1	-5	10	3
	10	-1	50	7
	100	3	100	9
Mg ²⁺	1	-12	10	-4

	10	-8	50	3
	100	-5	100	4
NO₃⁻	1	-12	10	-4
	10	-8	50	3
	100	-5	100	4
Askorbik Asit	1	-5	10	6
	10	2	50	1
	100	3	100	-1
Glukoz	1	-5	10	-1
	10	-21	50	-12
	100	-28	100	-15
Okzalal	1	-1	10	12
	10	-7	50	45

3.8 Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik ve Raf Ömrü

Tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik ve kararlılık çalışmaları DPV tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir. Beş farklı Pt/CuPc-CO/GCE aynı yöntemle hazırlanarak, tekrar üretilebilirliğini test etmek için sülfid ve nitrit'e karşı davranışları incelenmiştir. Sonuç olarak pik akımlarının bağıl standart sapması (RSD) sülfid ve nitrit için sırasıyla %5.62 ve %5.08 (n=5) olarak hesaplanmıştır. Bu, elektrotun iyi bir tekrar üretilebilirliğe sahip olduğunu gösterir.

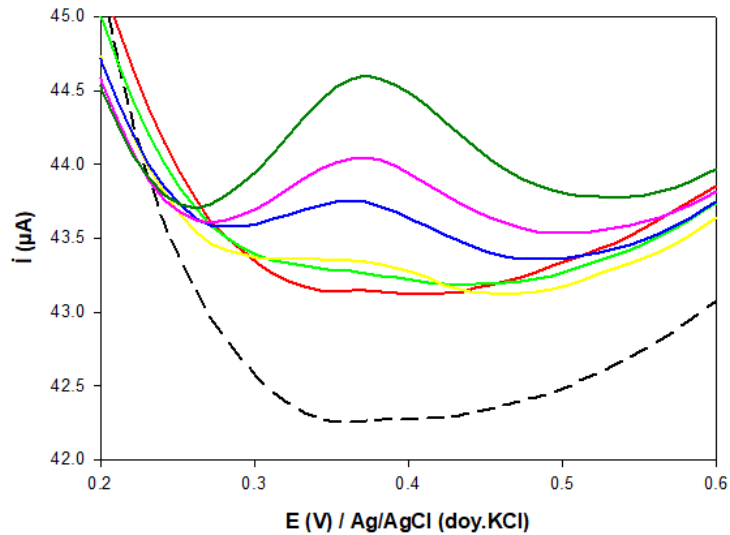
Elektrotun tekrarlanabilirliğini incelemek için aynı elektrot bir gün içinde kullanılmıştır. Pik akımının RSD'si sülfid ve nitrit için sırasıyla %0.20 ve %0.13 bulunmuştur (n=5).

Pt/CuPc-GO/GC elektrodun kararlılık çalışması ise, 5×10^{-4} M sülfid ve 5×10^{-5} M nitrit içeren pH 7.50 fosfat tamponu ortamında yedi gün ardışık olarak DP voltammogramları ölçümlenmiş ve ilk gün elde edilen pik akım değerlerinin %99.5 ve %99.3'ünü korudukları saptanmıştır. Pt/CuPc-GO/GCE, kararlılık deneyleri sırasında pH 7.50 PBS buharında saklanmıştır. Elde edilen verilerden Pt/CuPc-GO/GCE' un iyi bir kararlılığa sahip olduğu ve uzun ömürlü bir voltammetrik sensör olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

3.9 Örnek Analizi

Geliştirilen elektrot ve voltammetrik yöntemle kırmızı şarap numunelerinde sülfite tayini yapılmıştır. Bu amaçla, kırmızı şaraptan 0.5 mL alınıp pH 7.50 PBS tamponuyla 10 mL 'ye seyreltilmiştir. Ardından seyreltilen numuneden 1.0 mL alınıp pH 7.50 PBS tamponuyla 10 mL 'ye tekrar seyreltilmiştir. Voltammetrik ölçüm hücreğine 6.0 mL destek elektrolit (pH 7.50 PBS tamponu) ve 4.0 mL numune eklenmiştir.

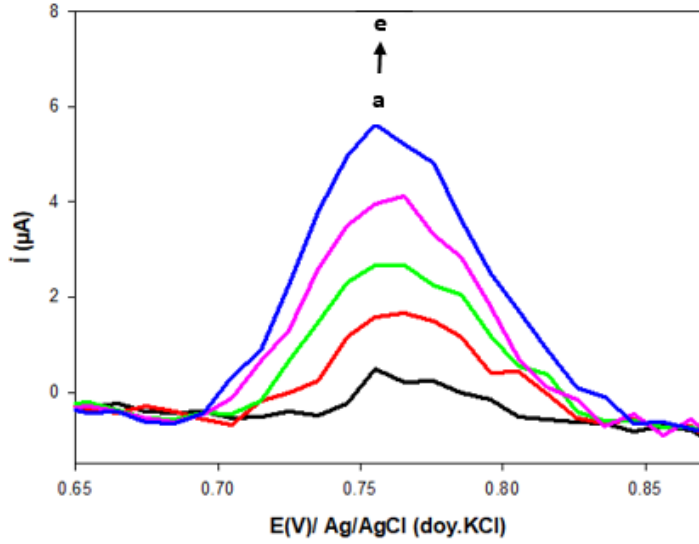
DPV kullanılarak 5 mV/s tarama hızı ve 55 mV genlik değerlerinde alınan ölçümde sülfite tespit edilemedi. Ardından giderek artan derişimlerde standart sülfite çözeltisinden (1×10^{-4} - 5×10^{-4} M aralığında) numune içeren ortama eklendi ve voltammogramları kaydedildi (Şekil 3.52). Yapılan geri kazanım çalışması sonucunda %97-103 geri kazanım elde edildi.



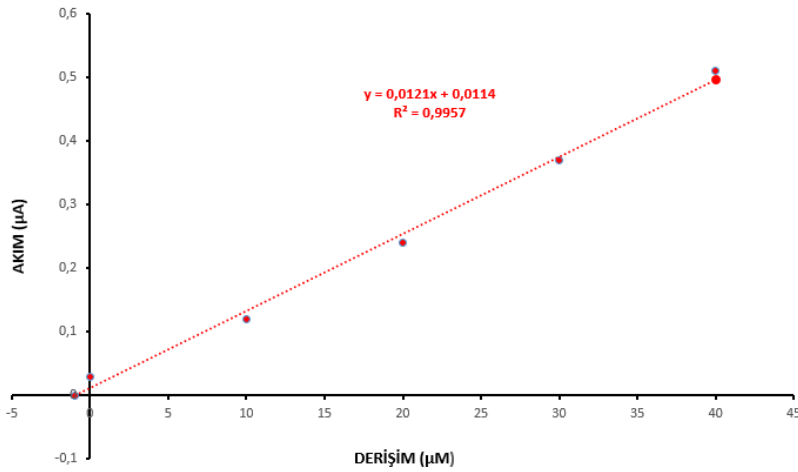
Şekil 3.52. Pt/CuPc-GO/GCE'de SO_3^{2-} için şarap numunesinde örnek analizinin diferansiyel puls voltammogramları; a) numune, b) 1×10^{-4} M SO_3^{2-} c) 2×10^{-4} M SO_3^{2-} d) 3×10^{-4} M SO_3^{2-} e) 4×10^{-4} M SO_3^{2-} f) 5×10^{-4} M SO_3^{2-}

Sosis numunelerinde nitrit tayini, geliştirilen kompozit elektrot ve voltammetrik yöntemle yapılmıştır. Sosis numuneleri deneysel kesimde verildiği gibi ön işleme tabi tutulmuştur. DPV yöntem kullanılarak 5mV/s tarama hızı ve 55 mV genlik değerlerinde alınan ölçümde 0.75V' da bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Ardından giderek artan derişimlerde standart nitrit çözeltisinden (8×10^{-6} M - 2.0×10^{-5} M aralığında) numune içeren ortama eklenmiştir (Şekil 3.53). Artan

standart nitrit derişimi ile 0.75 V daki pik akımı doğrusal artmış ve elde edilen doğrunun denklemi $I_N = 0,0121N + 0,0114$ ($R^2 = 0,9957$)'dir. Standart katma yöntemi ile geliştirilen Pt/CuPc-GO/GCE ile sosis numunelerinin 32,499 ppm (mg/kg) nitrit içerdiği saptanmıştır.



Şekil 3.53. Pt/CuPc-GO/GCE'de NO_2^- için sosis numunesinde örnek analizinin diferansiyel puls voltammogramları; a) numune, b) 8×10^{-6} M NO_2^- , c) 9×10^{-6} M NO_2^- , d) 1×10^{-5} M NO_2^- , e) 2×10^{-5} M NO_2^-



Şekil 3.54. Pt/CuPc-GO/GCE'de NO_2^- için örnek analizinin kalibrasyon grafiği.

4. SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında analitik saflıkta grafit çıkış maddesi olarak kullanılarak modifiye Brodie yöntemiyle grafen oksit sentezlenmiştir. Elde edilen grafen oksit farklı metal parçacıklarla modifiye edildiği gibi, bakır ftalosiyanın ile belirli oranlarda karıştırılarak kompozit özellikte elektrot malzemesi elde edilmiştir. CuPc-GO süspansiyonu hazırlanarak GCE yüzeyine kaplanmış ve CuPc-GO/GCE olarak tanımlanmıştır.

CuPc-GO/GCE yüzeyi Pt ve Au metal parçacıklar ile modifiye edilerek sülfid ve nitritin pH 7.5 fosfat tampon ortamında döngüsel voltammetrik davranışlarına olan etkileri incelenmiş ve yalın GCE, GO/GCE ve CuPc-GO/GCE ile elde edilen verilerle karşılaştırıldığında, her iki analite karşı da en yüksek etkinliğe Pt/CuPc-GO/GCE' un gösterdiği saptanmıştır. CuPc-GO/GCE' u oluşturan bileşenlerin kompozit yapıdaki oranları saptandıktan sonra, Pt nano parçacıkların CuPc-GO/GCE yüzeyine biriktirilme aşamasında, PtCl₆²⁻'nin derişimi 5.0x10⁻⁴ M en uygun derişimde, döngüsel voltammetri ile biriktirme döngü sayısının ise 10 döngü olduğu pH.7.5 fosfat tamponu ortamında sülfid ve nitrit voltammetrik davranışları izlenerek belirlenmiştir. Pt/CuPc-GO/GCE'nun en uygun bileşenlerle hazırlanma çalışmaları tamamlandıktan sonra, sülfid ve nitritin ayrı ayrı (tek başlarına) DPV ile derişime bağı kalibrasyon eğrisi çalışmaları yanında, birarada oldukları çözeltilerde eşzamanlı kalibrasyon eğrisi çalışmaları da yapılmıştır. Analitlerin bir arada olduğu DPV çalışmalarında, analitlerden birinin derişimi sabit tutulup diğerinin derişimi artırıldığında ya da her iki analitin de eşzamanlı derişimlerinin artırıldığı koşullarda yükseltgenme pik akımlarının değışimi izlenmiş ve iki türün derişimi ile pik akım yüksekliklerinin doğrusal değışim göstermesi ile geliştirilen yeni, Pt/CuPc-GO kompozit elektrodun sülfid ve nitritin farklı numunelerde tek tek ve birarada eşzamanlı tayinlerine uygulanabileceğı anlaşılmıştır. Geliştirilen Pt/CuPc-GO/GCE' da sülfid ve nitritin voltammetrik davranışına olası girişim yapabilecek inorganik ve organik türler çalışıldığında, genelde tüm olası girişimcilerde derişim oranları (analit/girişimci) 1:1 ve 1:10 olduğunda ±% 5' den daha düşük analitlerin pik akımlarında değışim saptanırken, oranlar 1:100' üstünde olduğunda % 10' dan

daha büyük değişimler ölçülmüştür. Pt/CuPc-GO/GCE'un sülfid ve nitrite olan etkinliği, %0.5' den (n=5) düşük tekrarlanabilirlik, %5,62 ve %5,08 (n=5) tekrar üretilebilirlik ve en az 7 gün için %99,5' ve %99,3 kararlılık çalışma sonuçları, geliştirilen Pt/CuPc-GO/GCE'un kullanım ve raf ömrünün uzun olduğunu göstermektedir. Gerçek numune uygulamalarında ise standart katma yöntemi kullanılarak, et ürünlerinden sosiste 32.499 mg/kg nitrit içeriği saptanırken, içeceklerden kırmızı şarapta sülfid miktarı sınır değerlerin altında olduğundan, geri kazanım değerleri % 97-103 aralığında bulunmuştur.

Geliştirilen Pt/CuPc-GO/GCE'un yüzey morfolojisi, bileşenlerini kimyası ve elektriksel özellikleri SEM, EDX, XPS ve EIS teknikleri ile aydınlatılmıştır. SEM görüntüleri Pt' nin yüzeye nano boyutlarda biriktirilebildiğini, EDX yüzeyde C, O, N, Cu ve Pt bileşenlerinin varlığını, XPS çalışmaları ise Cu(II) formunda olduğunu, Pt' nin ise metal nano parçacık şeklinde birikmesine karşın CuPc-GO kompozit yapısındaki N ve O içeren fonksiyonel gruplarla etkileşime girerek metalik yapı yanında Pt(II) ve Pt(IV) formlarında oluştuğu düşünülmektedir. EIS çalışmaları ise, yalın GCE yüzeyi farklı bileşenlerle modifiye edildikten sonra elektron/yük iletim direncinin azaldığı özellikle Pt/CuPc-GO/GCE' düşük direnç değerinin ölçümlenmesi, yeni geliştirilen elektrodun elektriksel özelliklerinin diğer elektrotlara göre daha iyi olduğunu göstermiştir.

Sonuçta bu tez çalışmasında, CuPc-GO kompoziti Pt nano parçacıkları ile modifiye edilerek geliştirilen yeni elektrot, sülfid ve nitritin voltammetrik ayrı ayrı ve birarada tayinlerinde kullanılabileceği aynı zamanda farklı numunelere uygulanabileceği gösterilmiştir.

5. KAYNAKLAR DİZİNİ

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

YAZICI, M., TİYEK, İ., ERSOY, M. S., ALMA, M. H., DÖNMEZ, U., YILDIRIM, B., ... & YILDIZ, K. (2016). Modifiye hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 4(2), 41-48.

Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., ... & Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *nature*, 442(7100), 282-286.

Botas, C., Álvarez, P., Blanco, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R., ... & Menéndez, R. (2013). Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon*, 65, 156-164.

Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.

Anuar, A. U., Bonnia, N. N., Jamil, N. M., & Affandi, N. D. N. (2023). Graphene oxide based regenerated carbon waste tyre (rCB): Synthesis by modified Hummers method and characterization. *Materials Today: Proceedings*.

Singh, S., Hasan, M. R., Sharma, P., & Narang, J. (2022). Graphene nanomaterials: The wondering material from synthesis to applications. *Sensors International*, 3, 100190.)

Barman, A., Kotal, A., & Das, M. (2023). Synthesis of Metal Based Nano particles from Moringa Olifera and its Biomedical Applications: A Review. *Inorganic Chemistry Communications*, 111438.

Chen, Y., Zhang, X., & Liu, W. (2022). Effect of metal and metal oxide engineered nano particles on nitrogen bio-conversion and its mechanism: A review. *Chemosphere*, 287, 132097.

Sudha, V., Kumar, S. M. S., & Thangamuthu, R. (2018). Simultaneous electrochemical sensing of sulphite and nitrite on acid-functionalized multi-walled

carbon nanotubes modified electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 990-999.

Koyun, O., & Sahin, Y. (2018). Voltammetric determination of nitrite with gold nanoparticles/poly (methylene blue)-modified pencil graphite electrode: application in food and water samples. *Ionics*, 24, 3187-3197.

Santos, W. J., Lima, P. R., Tanaka, A. A., Tanaka, S. M., & Kubota, L. T. (2009). Determination of nitrite in food samples by anodic voltammetry using a modified electrode. *Food Chemistry*, 113(4), 1206-1211.

Yalçınkaya, H. (2010). Tiyofen Grupları İçeren Ftalosiyaninlerin Sentezi (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Li, M., Hu, Q., Shan, H., Yu, W., & Xu, Z. X. (2021). Fabrication of copper phthalocyanine/reduced graphene oxide nanocomposites for efficient photocatalytic reduction of hexavalent chromium. *Chemosphere*, 263, 128250.

Ngamchuea, K., Moonla, C., Watwiangkham, A., Wannapaiboon, S., & Suthirakun, S. (2022). Electrochemical and structural investigation of copper phthalocyanine: Application in the analysis of kidney disease biomarker. *Electrochimica Acta*, 428, 140951.

Silva, E. M., Takeuchi, R. M., & Santos, A. L. (2015). Carbon nanotubes for voltammetric determination of sulphite in some beverages. *Food Chemistry*, 173, 763-769.

Manikandan, V. S., Liu, Z., & Chen, A. (2018). Simultaneous detection of hydrazine, sulfite, and nitrite based on a nanoporous gold microelectrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 819, 524-532.

Baciu, A., Ardelean, M., Pop, A., Pode, R., & Manea, F. (2015). Simultaneous voltammetric/amperometric determination of sulfide and nitrite in water at BDD electrode. *Sensors*, 15(6), 14526-14538.

Güneş, F. E. (2014). Sülfidler ve gıda katkı maddesi olarak kullanılması. *Akademik Gıda*, 12(2), 114-119.

Li, X. R., Liu, J., Kong, F. Y., Liu, X. C., Xu, J. J., & Chen, H. Y. (2012). Potassium-doped graphene for simultaneous determination of nitrite and sulfite in polluted water. *Electrochemistry communications*, 20, 109-112.

Dordevic, D., Capikova, J., Dordevic, S., Tremlová, B., Gajdács, M., & Kushkevych, I. (2023). Sulfur content in foods and beverages and its role in human and animal metabolism: A scoping review of recent studies. *Heliyon*.

Heflin, J.R., Ventra, M., Evoy, S., 2004, *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Kluwer Academic Publisher, Boston, 607p.

Miyoshi, K. (2004). Surface characterization techniques: An overview. *Mechanical Tribology*, 45-68.

Wells, O. C., & Joy, D. C. (2006). The early history and future of the SEM. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 38(12-13), 1738-1742.

Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania* (Vol. 2018, pp. 7-9).

Lisdat, F., & Schäfer, D. (2008). The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 391, 1555-1567.

Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I.(2023). *Electrochemical Impedance Spectroscopy— A Tutorial*. ACS Measurement Science Au.

Fadley, C. S. (2010). X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178, 2-32.

Konno, H. (2016). X-ray photoelectron spectroscopy. In *Materials science and engineering of carbon* (pp. 153-171). Butterworth-Heinemann.

Kounaves, S. P. (1997). Voltammetric techniques. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, 709-726.

Lubert, K. H., & Kalcher, K. (2010). History of electroanalytical methods. *Electroanalysis*, 22(17-18), 1937-1946.

Rusling, J. F., & Suib, S. L. (1994). Characterizing materials with cyclic voltammetry. *Advanced Materials*, 6(12), 922-930.

Denis, Y. W., Fietzek, C., Weydanz, W., Donoue, K., Inoue, T., Kurokawa, H., & Fujitani, S. (2007). Study of LiFePO₄ by cyclic voltammetry. *Journal of the electrochemical society*, 154(4), A253.

Costentin, C., Fortage, J., & Collomb, M. N. (2020). Electrophotocatalysis: cyclic voltammetry as an analytical tool. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(15), 6097-6104.

Bond, A. M. (2020). *Modern polarographic methods in analytical chemistry*. CRC press.

Arellano, M., Oturan, N., Oturan, M. A., Pazos, M., Sanromán, M. Á., & González-Romero, E. (2020). Differential pulse voltammetry as a powerful tool to monitor the electro-Fenton process. *Electrochimica Acta*, 354, 136740.

Paim, L. L., & Stradiotto, N. R. (2010). Electrooxidation of sulfide by cobalt pentacyanonitrosylferrate film on glassy carbon electrode by cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 55(13), 4144-4147.

Raof, J.B., Ojani, R. and Hosseini, S.R., Electrochemical synthesis of a novel platinum nanostructure on a glassy carbon electrode, and its application to the electrooxidation of methanol, *Microchimica Acta*, 180:879-886 pp.

M.L. Maya-Treviño*, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, A. Hernández-Ramírez Synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuPc for methylene blue and potassium cyanide degradation *Materials Science in Semiconductor Processing* 77 (2018) 74-82

TEŞEKKÜR

Tez çalışması süresince danışmanlığımı yapan, tez çalışmamın son safhasına kadar sürecin her anında imkanlarını seferber eden hem akademik hem de manevi yönden desteklerini hiç eksik etmeyen, insani ve mesleki ahlakını örnek aldığım sayın Prof. Dr. Zekerya DURSUN hocama,

Laboratuvar çalışmalarında ve tez sürecimde benden desteğini ve bilgisini hiç esirgemeyen Dr. Merve AKTÜRK, Dr. Şebnem Gül İLARSLAN, doktora öğrencileri Mürşide Ceren AFŞAR, Berkay Metin LEŞKERİ, Yük.Kim. Reyhan DİNÇER'e,

Yüksek lisans öğrenciliğim süresinde çalıştığım ve hala çalışmakta olduğum SİA Analiz Laboratuvarları Kimyasal Sanayi ve Ticaret A.Ş'den sayın Umut ÇAVUŞOĞLU ve Levent ÜSTÜNEL'e,

Hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyen ve her zaman her koşulda yanımda olan benimle gülüp benimle ağlayan annem Havva Fatma GİRGİNOĞLU, babam Mehmet GİRGİNOĞLU ve kardeşim Emre GİRGİNOĞLU'na,

Gerek laboratuvarda çalıştığım sürede gerekse tez yazma sürecimde beni yalnız bırakmayan Oğuzhan DİKAYAK'a ve bu süreçte yanımda olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

İsim: Merve Girginoğlu

Eğitim Durumu:

Ege Üniversitesi İzmir / Türkiye

Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya (Yüksek Lisans-Tezli)

2021-....

Ege Üniversitesi İzmir/Türkiye

Fen Fakültesi Kimya Bölümü (Lisans-Tezsiz)

2012-2020

İş Tecrübesi:

- Sia Analiz Laboratuvarları

Kalite Yönetim Temsilcisi Nisan 2023 - ...

- Molkim Endüstriyel Ürünler

Arge Personeli-Kalite Kontrol Sorumlusu Mart 2022 – Nisan 2023