



**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFEN VE NİYOBYUM NANOPARÇACIKLARI TEMELLİ
VOLTAMETRİK SENSÖR KULLANILARAK KLENBUTEROLÜN
ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ**

EDANUR KURTBEY

KİMYA

**Şanlıurfa
2026**



**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFEN VE NİYOBYUM NANOPARÇACIKLARI TEMELLİ
VOLTAMETRİK SENSÖR KULLANILARAK KLENBUTEROLÜN
ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ**

EDANUR KURTBEY

**KİMYA
Tez Danışmanı: Prof. Dr. MEHMET ASLANOĞLU**

**Şanlıurfa
2026**

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının ortaya çıkış sürecinde bilgi, deneyim ve destekleriyle bana yol gösteren, akademik gelişimime büyük katkı sağlayan değerli danışmanım Prof. Dr. Mehmet ASLANOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Bilimsel bakış açısını kazanmamda, araştırma disiplini öğrenmemde ve karşılaştığım her zorlukta çözüm odaklı yaklaşımıyla yanımda olmasında büyük emeği vardır.

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, laboratuvar olanaklarını kullanmamda destek veren Kimya Bölümündeki hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım sırasında birlikte çalışmaktan büyük memnuniyet duyduğum laboratuvar arkadaşlarım Dr. Tuğçe TEKER, Dr. Şehriban DÜZMEN, ve Ebru BEYYAVAŞ'a yardımları ve motivasyonları için minnettarım.

Bu süreçte moral ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme; sabırları, anlayışları ve sınırsız sevgileriyle beni daima güçlendirdikleri için en derin teşekkürlerimi sunarım. Onların desteği olmadan bu çalışmanın tamamlanması mümkün olmazdı.

Son olarak, bu tezin yürütülmesi sırasında maddi destek sağlayan Harran Üniversitesi Proje Birimine teşekkür ederim.

Bu çalışma, birçok kişinin doğrudan veya dolaylı katkısıyla tamamlanmıştır. Hepsine ayrı ayrı minnettarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
KISALTMALAR	v
1. GİRİŞ	1
1.1. Gıda Güvenliği	1
1.2. Elektrokimyasal Sensörler	2
1.3. Grafen Nanoplateletlerinin Elektrokatalizör Olarak Avantajları	5
1.4. Metal Nanoparçacıkların Elektrokatalizör Üstünlükleri	6
1.5. Niyobyum Nanoparçacıklarının Diğer Nanoparçacıklara Göre Üstünlükleri	8
1.6. Nanoyapılı Kompozit Malzemelerin Elektroanalizdeki Avantajları	9
1.7. Grafen Nanoplatelet–Nb Nanoparçacıkları Kompozitinin Avantajları	10
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	12
3. GEREÇ VE YÖNTEM	14
3.1. Gereçler	14
3.2. Önerilen Sensörün Hazırlanması	14
3.3. Voltametrik Ölçümler	15
3.4. Örneklerin Analize Hazırlanması	15
4. BULGULAR	17
4.1. Malzeme Karakterizasyonu	17
4.2. Sensör Parametrelerinin Optimizasyonu	21
4.2.1. Süspansiyon hacminin optimizasyonu	21
4.2.2. Birikim süresinin optimizasyonu	23
4.2.3. GNP:Nb oranının optimizasyonu	24
4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	26
4.4. Elektroaktif Yüzey Alanının Belirlenmesi	27
4.5. Klenbuterolun Voltametrik Davranışı	29
4.6. Elektrot Performansının Değerlendirilmesi	35
4.7. Lineer Aralık, Saptama Sınırı ve Sensitivite Tayini	39
4.8. Örnek Analizi	41
5. TARTIŞMA	45
6. SONUÇLAR	48
7. ÖNERİLER	50
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	58

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFEN VE NİYOBYUM NANOPARÇACIKLARI TEMELLİ VOLTAMETRİK SENSÖR KULLANILARAK KLENBUTEROLÜN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ

EDANUR KURTBEY

HARRAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA

Tez Danışman: Prof. Dr. MEHMET ASLANOĞLU
Yıl: 2026, Sayfa : 58

Gıda üreten hayvanlarda yasaklı bir β -agonist olan klenbuterolün hassas tayini için, grafen nanoplateletleri (GNP'ler) ile niyobyum (Nb) nanoparçacıklarından oluşan bir nanokompozit ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot (GCE) kullanılarak duyarlı bir elektrokimyasal platform geliştirilmiştir. Nb nanoparçacıkları GNP'lerle birleştirilerek GNP@Nb hibriti oluşturulmuştur. Bu malzemenin GCE üzerine damlatma yöntemiyle kaplanması sonucunda GCE/GNPs@Nb sensörü elde edilmiştir. Siklik voltametri ve empedans spektroskopisi ile yapılan elektrokimyasal incelemeler, daha büyük bir elektrokimyasal aktif yüzey alanı ($0,35 \text{ cm}^2$) ve daha düşük yük transfer direnci (211Ω) gibi önemli iyileşmeler ortaya koymuştur. Yalnız GCE, GCE/GNPs ve GCE/Nb elektrotlarıyla karşılaştırıldığında, GCE/GNPs@Nb sensörü belirgin bir şekilde üstün elektrokatalitik aktivite göstermiş ve klenbuterol için yaklaşık $0,78 \text{ V}$ 'da belirgin bir anod pikine sahip olmuştur. Sensör geniş bir lineer aralık ($4,0 \times 10^{-9} - 5,5 \times 10^{-6} \text{ M}$) sergilemiş ve $3,2 \times 10^{-10} \text{ M}$ tespit limitine (LOD) ulaşmıştır. Sensör, sucuk da dahil olmak üzere gerçek gıda örneklerinde yüksek tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve mükemmel geri kazanım oranları sunmuş, böylece gıda güvenliği izleme açısından güçlü potansiyelini doğrulamıştır. Sucuktaki klenbuterol miktarı, kare dalga voltametrisi ile doğrudan belirlenmiş ve $6,2 \pm 0,14 \mu\text{g/g}$ olarak tespit edilmiştir; bu sonuç, sensörün gıda kalitesini korumada pratik uygulanabilirliğini göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELE: Grafen, Elektrokimyasal sensör, Klenbuterol, Niyobyum nanoparçacıkları

ABSTRACT

MASTER THESIS

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CLENBUTEROL USING A VOLTAMMETRIC SENSOR BASED ON GRAPHENE AND NIOBIUM NANOPARTICLES

EDANUR KURTBEY

HARRAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE EDUCATION
CHEMISTRY

Thesis Supervisor: Prof. Dr. MEHMET ASLANOĞLU

Year: 2026, Page : 58

A sensitive electrochemical platform was constructed by modifying a glassy carbon electrode (GCE) with a nanocomposite of graphene nanoplatelets (GNPs) and niobium (Nb) nanoparticles for the sensitive detection of clenbuterol—a prohibited β -agonist in food-producing animals. Nb nanoparticles were synthesized by chemically reducing niobium(V) chloride with lithium granules and then combined with GNPs to form the GNP@Nb hybrid. Drop-casting this material onto the GCE yielded the GCE/GNPs@Nb sensor. Electrochemical studies using cyclic voltammetry and impedance spectroscopy confirmed significant improvements, such as a larger electrochemically active surface area ($0,35 \text{ cm}^2$) and lower charge transfer resistance (211Ω). Compared to bare GCE, GCE/GNPs and GCE/Nb, the GCE/GNPs@Nb sensor exhibited superior electrocatalytic activity, exhibiting a clear anodic peak for clenbuterol at about $0,78 \text{ V}$. The sensor exhibited a wide linear range ($4,0 \times 10^{-9}$ to $5,5 \times 10^{-6} \text{ M}$) and yielded a detection limit (LOD) of $3,2 \times 10^{-10} \text{ M}$. The sensor achieved high repeatability, reproducibility, and excellent recovery in real food samples, including sausage, confirming its strong potential for food safety monitoring. Clenbuterol content in sausage was directly determined by square wave voltammetry, with $6,2 \pm 0,14 \mu\text{g/g}$ detected, demonstrating the sensor's practical application in safeguarding food quality.

KEYWORDS: Graphene, Electrochemical sensor, Clenbuterol, Niobium nanoparticles

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Önerilen elektrotun hazırlanması ve analize uygulanması	15
Şekil 4.1.	GNP'nin SEM görüntüsü	17
Şekil 4.2.	Nb nanoparçacıkların SEM görüntüsü	18
Şekil 4.3.	GNP@Nb kompozit malzemesinin SEM görüntüsü	18
Şekil 4.4.	Kompozit malzemenin haritalama görüntüleri	19
Şekil 4.5.	Malzemenin EDX spektrumu	20
Şekil 4.6.	GNPs ve GNPs@Nb malzemelerine ait XRD spektrumları	21
Şekil 4.7.	Kompozit malzemenin farklı hacimlerinde elde edilen voltamogramlar	22
Şekil 4.8.	Hacim miktarına bağlı olarak elde edilen voltamogramlarda akım - hacim grafiği	22
Şekil 4.9.	Klenbuterolun farklı adsorpsiyon sürelerinde alınan voltamogramları	23
Şekil 4.10.	Farklı adsorpsiyon sürelerinde alınan voltamogramların akım-zaman grafiği	24
Şekil 4.11.	Farklı GNP:Nb oranlarında alınan voltamogramlar	25
Şekil 4.12.	GNP:Nb oranlarına ilişkin akım-hacim değerlerinin bar gösterimi	25
Şekil 4.13.	Çeşitli elektrotlarla alınan Nyquist grafikleri	26
Şekil 4.14.	Farklı elektrotlar ile alınan potasyum ferrisiyanüre ait voltamogramlar	28
Şekil 4.15.	Klenbuterolun farklı elektrotlar yüzeyindeki voltamogramları	29
Şekil 4.16.	Farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar	32
Şekil 4.17.	Akım-tarama hızı grafiği	32
Şekil 4.18.	logI-logv grafiği	33
Şekil 4.19.	Epa-lnv grafiği	33
Şekil 4.20.	Farklı pH değerlerinde alınan voltamogramlar	34
Şekil 4.21.	Epa-pH grafiği	34
Şekil 4.22.	Klenbuterolun olası elektrot reaksiyonu	35
Şekil 4.23.	Ardışık alınan klenbuterol voltamogramları	35
Şekil 4.24.	3 farklı elektrot için pik akımı değerleri	36
Şekil 4.25.	Salbutamol varlığında klenbuterolun voltamogramları	37
Şekil 4.26.	Çeşitli türlerin varlığında klenbuterolun voltamogramları	37
Şekil 4.27.	Çeşitli türlerin varlığında alınan voltamogramlara ilişkin akım değerleri	38
Şekil 4.28.	Farklı zamanlarda alınmış voltamogramlar	38
Şekil 4.29.	Farklı konsantrasyon değerlerinde klenbuterole ait voltamogramlar	39
Şekil 4.30.	Farklı konsantrasyonlar için akım-konsantrasyon grafiği	40
Şekil 4.31.	Sucuk örneğinin analizinden elde edilen voltamogramlar	42
Şekil 4.32.	Örnek analizine ilişkin akım-konsantrasyon grafiği	42
Şekil 4.33.	Örnek analizine ilişkin elde edilen spektrumlar	44
Şekil 4.34.	Spektrumlara ilişkin absorbans-akım-konsantrasyon grafiği	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Klenbuterol saptanmasında elde edilen analitik parametrelerin literatür verileri ile karşılaştırılması	41
Çizelge 4.2. Sucuk örneğinin analizi	41
Çizelge 4.3. Biyolojik örneklerin analizi	43

KISALTMALAR

BSS	Bağıl Standart Sapma
EDX	Enerji Dağılımlı X ışını Spektroskopisi
Ep	Pik Potansiyeli
Epa	Anodik Pik Potansiyeli
Epc	Katodik Pik Potansiyeli
GCE	Camsı Karbon Elektrotu
GNP	Grafen Nanoplatelets
Ip	Pik Akımı
Ipa	Anodik Pik Akımı
Ipc	Katodik Pik Akımı
LOD	Saptama Sınırı
logI	Pik Akımın Logaritması
n	Elektron Sayısı
Nb	Niyobyum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işınları Difraksiyonu

1. GİRİŞ

1.1. Gıda Güvenliği

Gıda güvenliği, halk sağlığının korunması, gıda kaynaklı hastalıkların önlenmesi ve tüketiciye sunulan ürünlerin kalite güvencesinin sağlanması açısından küresel düzeyde en kritik konulardan biridir. Gıda zincirinin herhangi bir aşamasında ortaya çıkan kimyasal, biyolojik veya fiziksel tehlikelerin kontrol altına alınması, yalnızca bireysel sağlık açısından değil, aynı zamanda ekonomik istikrar ve toplumsal refah açısından da büyük önem taşır. Bu kapsamda, hayvansal ürünlerde yasaklı büyütmeye ajanlarının kullanımı, özellikle de β 2-agonist sınıfına ait klenbuterol gibi kimyasal maddelerin tespit edilmesi, günümüzde en yoğun tartışılan gıda güvenliği sorunlarından biridir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

Klenbuterol, hayvanlarda solunum yolu hastalıklarının tedavisinde kullanılan sentetik bir β 2-adrenerjik agonisttir. Ancak yağ metabolizmasını hızlandırması ve kas gelişimini artırması nedeniyle, özellikle büyükbaş ve küçükbaş hayvancılıkta yasa dışı olarak büyütmeye amacıyla kullanılmaktadır (Tu vd., 2023). Bu durum, hayvansal gıdalarda klenbuterol kalıntılarının bulunmasına ve tüketiciler için ciddi toksikolojik risklerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Klenbuterol ile kontamine gıdaların tüketimi, baş dönmesi, taşikardi, ritim bozuklukları, titreme, bulantı, baş ağrısı, hipertansiyon ve uzun vadede kardiyovasküler komplikasyonlara neden olabilmektedir (Alahmad vd., 2023). Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Avrupa Birliği (EU) ve diğer düzenleyici kurumlar klenbuterol kullanımını kesin olarak yasaklamıştır; ancak denetim mekanizmalarının yetersiz olduğu bölgelerde kaçak kullanım hâlen önemli bir sorun olarak devam etmektedir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

Gıda güvenliğini tehdit eden en büyük problemlerden biri, klenbuterolün düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösterebilmesidir. Bu nedenle, çok düşük seviyelerde yapılan tespitlerin bile son derece hassas ve güvenilir olması gerekmektedir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

Bu noktada elektrokimyasal sensörler, gıda güvenliği alanında güçlü bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Voltametrik yöntemler; hızlı yanıt süresi, düşük tespit limitine ulaşabilme kapasitesi, yüksek seçicilik, minimal örnek hazırlama gereksinimi ve taşınabilir cihazlarla uyumluluk gibi avantajlara sahiptir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023). Klenbuterolün elektrokimyasal oksidasyonu, uygun elektrot yüzey modifikasyonlarıyla oldukça belirgin ve analiz edilebilir akım sinyalleri

vermekte, bu da yöntemin duyarlılığını arttırmaktadır. Ayrıca nanomalzemelerin elektrot yüzeyine dahil edilmesiyle elektrokimyasal transdüksiyon performansı dramatik biçimde iyileştirilebilmektedir. Karbon nanoyapılar, metal nanoparçacıklar ve hibrit kompozitler, elektron transfer kinetiğini hızlandırarak ve elektroaktif yüzey alanını arttırarak düşük seviyelerde klenbuterol tayinini mümkün kılmaktadır (Lei vd., 2014, Liu vd., 2021, Tang vd., 2022, Yan vd., 2016, Kaya vd., 2021, Regiart vd., 2013, Chen vd., 2024, Jing vd., 2022, Ge vd., 2019, Lin vd., 2017, Zhou vd., 2016, Zhan vd., 2021, Wang vd., 2019, Deng vd., 2017, Lin ve Li, 2023, Liao vd., 2025b).

Gıda güvenliği açısından sensörlerin önemini arttıran bir diğer unsur, çok çeşitli matrislerde uygulanabilir olmalarıdır. Et, iç organlar, süt ürünleri, işlenmiş et ürünleri, kan ve idrar gibi kompleks biyolojik ve gıda örneklerinde klenbuterolün güvenilir şekilde tespit edilmesi, geliştirilen platformun pratik değerini belirleyen başlıca kriterlerden biridir. Elektrokimyasal sensörler, örnek matrisindeki iyonik bileşenlerden ve biyomoleküllerden kaynaklanan girişimlere karşı genellikle daha dayanıklı olup, voltametrik tekniklerin diferansiyel yapısı sayesinde arka plan sinyallerini minimize etmektedir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

Gıda güvenliğinin sağlanmasında uluslararası stve artların geliştirilmesi ve uygulanması kadar, tespit teknolojilerinin yenilenmesi ve modern ihtiyaçlara cevap verebilmesi de kritik önemdedir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde hızlı ve ekonomik test sistemlerine duyulan ihtiyaç, elektrokimyasal sensörlerin önemini daha da arttırmaktadır. Klenbuterol gibi, düşük miktarlarda bile toksik etki gösterebilen maddeler için geliştirilen yüksek hassasiyetli voltametrik platformlar, sahada gerçek zamanlı kontrollerin yapılmasına olanak sağlayarak gıda güvenliğine büyük katkı sağlamaktadır (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

Sonuç olarak, gıda güvenliği bağlamında klenbuterol tespiti, hem halk sağlığı hem de gıda endüstrisinin sürdürülebilirliği açısından kritik bir konudur. Elektrokimyasal sensörler, bu alve a hızlı, güvenilir ve ekonomik bir alternatif sunarak, gıda zincirinin her aşamasında daha etkin bir izleme yapılmasına olanak tanımaktadır. Nanomalzeme tabanlı elektrot modifikasyonları ile birleştirilmiş voltametrik sensörlerin gelecekte gıda güvenliğinin sağlanmasında daha da yaygın bir şekilde kullanılacağı öngörülmektedir.

1.2. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörlerin önemli avantajı, geniş bir dinamik çalışma aralığına sahip olmalarıdır. Bu sensörler, çok düşük derişimlerdeki analitleri tespit

edebilirken aynı zamanda daha yüksek derişimlerde de doğrusal yanıt verebilmektedir. Bu durum, özellikle gıda güvenliği, çevresel analizler ve biyolojik sıvılarda ilaç kalıntılarının belirlenmesi gibi geniş konsantrasyon aralıklarının kritik olduğu uygulamalarda büyük kolaylık sağlar. Geleneksel analitik yöntemlerde konsantrasyon aralığının genişletilmesi için ön seyreltme, örnek hazırlama veya ek kimyasal işlemler gerekebilirken, elektrokimyasal sensörlerde doğrudan ölçüm çoğu zaman mümkündür (Wang vd., 2024, Liao vd., 2025a, Pimpilova, 2024, Wang vd., 2014, Wang vd., 2023, Yang vd., 2014, Yola ve Atar, 2019, Deng vd., 2017, Zhai ve Liu, 2025, Lv vd., 2017, Wu vd., 2012, Sun vd., 2022).

Ayrıca elektrokimyasal sensörler, yüksek özgülük sunabilmek için çeşitli yüzey modifikasyonlarına elverişlidir. Bu yüzey modifikasyonları, sensörün yalnızca hedef molekülle etkileşim kurmasını sağlayarak seçiciliği artırır. Örneğin, aptamer modifikasyonlu elektrotlar, β -agonistler gibi küçük molekülleri yüksek özgülükle tanıyabilmektedir. Bu da elektrokimyasal sensörleri özellikle kompleks matrislerde, yani gıda ürünleri, hayvansal dokular veya biyolojik sıvılar gibi çok bileşenli ortamlarda oldukça güvenilir hale getirir (Wang vd., 2024, Liao vd., 2025a, Pimpilova, 2024, Wang vd., 2014, Wang vd., 2023, Yang vd., 2014, Yola ve Atar, 2019).

Elektrokimyasal sensörlerin bir diğer avantajı da ekonomik ve sürdürülebilir olmalarıdır. Yüksek maliyetli laboratuvar ekipmanlarına kıyasla elektrokimyasal sensörler; düşük üretim maliyetleri, tekrarlanabilir yüzey modifikasyon süreçleri ve basit kullanım protokolleri sayesinde daha erişilebilir bir alternatif sunar. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde gıda güvenliği izleme sistemlerinin güçlendirilmesinde elektrokimyasal sensörlerin düşük maliyetli yapısı büyük önem taşımaktadır. (Kang vd., 2008, Liu ve Corma, 2018).

Bunun yanında elektrokimyasal sensörlerin portatif cihazlar ile uyumlu olması, sahada hızlı analiz yapılabilmesine olanak sağlar. Günümüzde taşınabilir potansiyostatların yaygınlaşması sayesinde, tarla, çiftlik, kesimhane veya gıda üretim tesislerinde anında sonuç alınabilmektedir. Bu durum özellikle clenbuterol gibi hızlı tarama gerektiren kalıntılarda kritiktir, çünkü pozitif değerin erken tespiti halk sağlığını korumada büyük rol oynar. Portatif elektrokimyasal sistemlerin küçük, hafif ve enerji açısından verimli olmaları, mobil laboratuvar konseptinin gelişmesini desteklemektedir (Deng vd., 2017, Kartika vd., 2021)..

Elektrokimyasal sensörlerin bir diğer öne çıkan özelliği elektrokatalitik

güçlendirme ile yüksek hızda ve düşük potansiyelde reaksiyonları gerçekleştirebilme kapasiteleridir. Yüzeylerine eklenen nanomalzemeler sayesinde, hedef analitlerin oksidasyon veya indirgenme potansiyelleri düşerken akım yoğunluğu artar. Bu iki olgu birlikte sensörün hassasiyetini, sinyal-gürültü oranını ve sınır değer tespit kabiliyetini artırır. Özellikle metal nanoparçacıklar, karbon nanomalzemeleri, ve iletken polimerler, elektrot yüzeyinde aktif bölge miktarını artırarak elektron aktarım hızını yükseltir (Wang vd., 2024, Liao vd., 2025a, Pimpilova, 2024, Wang vd., 2014, Wang vd., 2023, Yang vd., 2014, Yola ve Atar, 2019, Deng vd., 2017, Zhai ve Liu, 2025, Lv vd., 2017, Wu vd., 2012, Sun vd., 2022).

.Senseör tasarımında nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte elektrokimyasal sensörlerin performans parametreleri çok daha başarılı seviyelere ulaşmıştır. Örneğin karbon temelli nanoyapılar ve metal oksit nanoparçacıkları elektrotların aktif yüzey alanını önemli ölçüde artırmaktadır. Artan yüzey alanı, hedef moleküllerin elektrot yüzeyiyle temasını kolaylaştırırken, yüzeydeki yüksek yoğunluklu aktif bölgeler elektrokatalitik etkinliği önemli ölçüde yükseltmektedir. Bunun sonucunda elektrokimyasal sensörler, düşük tespit limitleri ve geniş lineer aralıklar sunarak analitik performansta üst düzey bir yetkinlik sağlamaktadır (Jiménez-Suárez ve Prolongo, 2020, Deng vd., 2017, Zhou vd., 2016).

Ek olarak, elektrokimyasal sensörler çevresel olarak sürdürülebilir bir yaklaşım sunar. Birçok sensör oda sıcaklığında ve düşük enerji tüketimiyle çalışır; kimyasal reaktiflere ihtiyaç duymaz, solvent tüketimini azaltır ve çevreye zararlı atık oluşumunu minimum düzeye indirir. Yeşil kimya prensipleriyle uyumlu olarak geliştirilebilmeleri, özellikle gıda güvenliği ve sağlık alanındaki uygulamalarda önemli bir avantajdır (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023)

Sonuç olarak elektrokimyasal sensörler, yüksek hassasiyet, seçicilik, düşük maliyet, hızlı yanıt, miniaturizasyon, geniş çalışma aralığı, sürdürülebilirlik ve fonksiyonelleştirme kolaylığı gibi özellikleri sayesinde modern analitik kimyanın en güçlü araçlarından biri haline gelmiştir. Clenbuterol gibi yasadışı β -agonistlerin tespitinde, nanomalzeme destekli elektrokimyasal platformlar geleneksel yöntemlere kıyasla hem daha hızlı hem daha ekonomik hem de daha hassas sonuçlar sunmaktadır. Bu üstünlükler, elektrokimyasal sensörleri özellikle gıda güvenliği izleme programları için vazgeçilmez bir teknoloji konumuna getirmiştir. Literatür, bu alve aki ilerlemenin önümüzdeki yıllarda daha da hızlanacağını ve nanoteknoloji destekli elektrokimyasal yaklaşımların çok daha yaygın hale geleceğini göstermektedir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

1.3. Grafen Nanoplateletlerinin Elektrokatalizör Olarak Avantajları

Grafen nanoplateletleri (GNP'ler), elektrokimyasal sensörlerde elektrokatalitik performansı geliştirmek amacıyla yaygın olarak kullanılan ileri karbon bazlı nanomalzemeler arasında öne çıkmaktadır. GNP'ler, çok katmanlı grafen yapısının küçük, yassı ve yüksek yüzey alanlı parçacıklarıdır ve bu özellikleri nedeniyle elektrotların elektronik özelliklerini büyük ölçüde iyileştirir (Kartika vd., 2021). GNP'lerin, özellikle hedef analitlerin oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarında elektron transfer kinetiğini hızlandırıldığı bilinmektedir. Bu yönüyle GNP'ler, elektrokimyasal sensörlerin hassasiyetini artırmada kritik bir elektrokatalizör rolü üstlenir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

GNP'lerin en önemli avantajlarından biri olağanüstü elektriksel iletkenlikleridir. Bal peteği yapısındaki sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının oluşturduğu π - π konjugasyon sistemi, hızlı elektron taşıma kapasitesi sunar. Bu yüksek iletkenlik, elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların daha düşük aşırı potansiyel ile gerçekleşmesine olanak tanır. Bu da hem sinyal gücünü artırır hem de sensörün enerji tüketimini azaltır. Bu nedenle GNP'lerle modifiye edilmiş elektrotlar, hedef analitlerin daha belirgin ve keskin piklerle tespit edilmesini sağlar (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

Ayrıca GNP'lerin yüksek özgül yüzey alanı, analit moleküllerinin elektrot yüzeyiyle etkileşim kurabileceği aktif bölgelerin sayısını artırır. Bu geniş aktif yüzey, özellikle düşük konsantrasyonlarda bulunan analitlerin adsorpsiyonunu kolaylaştırarak sinyal-gürültü oranını iyileştirir (Kartika vd., 2021). Böylece GNP tabanlı elektrotlar, çok düşük limitlerde analit tespiti için ideal bir altyapı sunar. Literatürde GNP'lerle modifiye edilmiş elektrotların, pek çok biyomolekül, toksik kimyasal ve farmasötik ajan için ultra düşük tespit limitleri sağladığı belirtilmektedir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

GNP'lerin bir diğer önemli özelliği yapısal kararlılığı ve kimyasal dayanıklılığıdır. Grafen temelli malzemeler oksidasyon, ve fiziksel deformasyonlara karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özellik, GNP'lerle modifiye edilmiş elektrotların uzun süreli kullanımda kararlılığını artırır. Sensörlerin tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik performanslarının yüksek olması, özellikle gıda güvenliği ve klinik analizler gibi hassas ölçümlerde kritik öneme sahiptir. GNP'lerin kararlı yapısı, bu güvenilirliği sağlamak adına önemli bir avantaj sunar (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

Bunlara ek olarak GNP'lerin yüzey fonksiyonelleştirmeye uygunluğu, onları çok yönlü elektrokatalizörler haline getirir. Oksijenli fonksiyonel gruplar içerebilen veya yüzeyi modifikasyona açık olan GNP'ler, metal nanoparçacıklar, polimerler, biyomoleküller ve diğer nanomalzemelerle kolaylıkla birleştirilebilir. Bu hibrit yapılar, sinerjik elektrokatalitik etkileşimler oluşturarak daha yüksek elektrokimyasal performans sergiler. Örneğin metal nanoparçacıklarla birleşen GNP'ler, hem elektron transfer hızını hem de aktif bölge sayısını artırarak çok daha güçlü sensörler oluşturur (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

GNP'lerin üretim kolaylığı ve maliyet açısından avantajları da uygulama alanlarını genişletmektedir. Grafen oksit indirgeme süreçleri, mekanik delaminasyon teknikleri veya kimyasal yöntemlerle büyük miktarlarda GNP elde etmek mümkündür. Bu da GNP tabanlı elektrotların ölçeklenebilirliğini artırır ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir hale getirir. Gıda analizlerinden çevresel kirlenmelerin ölçümüne, biyosensörlerden farmasötik ajanların tespitine kadar pek çok alve a GNP'ler yaygın bir nanomalzeme olarak kullanılmaktadır. Sonuç olarak grafen nanoplateletleri; yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı, kimyasal kararlılık, düşük maliyet, kolay fonksiyonelleştirme ve güçlü elektrokatalitik sinerji gibi özellikleri sayesinde elektrokimyasal sensörler için ideal bir elektrokatalizör ve yüzey modifikasyon malzemesidir. GNP tabanlı kompozit malzemeler, özellikle clenbuterol gibi farmasötik ajanların hassas ve seçici tespitinde geleneksel elektrotlara kıyasla belirgin bir üstünlük sunmaktadır. Literatür, GNP'lerin gelecekte elektrokimyasal sensör tasarımlarında daha da merkezi bir rol oynayacağını göstermektedir (Jiménez-Suárez ve Prolongo, 2020, Deng vd., 2017, Zhou vd., 2016).

1.4. Metal Nanoparçacıkların Elektrokatalizör Üstünlükleri

Metal nanoparçacıklar, elektrokimyasal sensör teknolojisinde en yaygın kullanılan elektrokatalitik malzemelerden biridir. Nano-boyut ölçeğinde yüksek yüzey/hacim oranları, etkileyici elektron transfer kapasiteleri ve yüzey enerjilerinin yüksekliği sayesinde, elektrot reaksiyonlarının hızını önemli ölçüde artırır. Bu özellikler, metal nanoparçacıkların özellikle gıda güvenliği, klinik tanı, çevre izleme ve farmasötik analiz gibi alanlarda yüksek performanslı elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesinde değerli kılar. Metal nanoparçacıkların elektrokatalitik etkisi, hem hedef analitlerin elektrot yüzeyine bağlanmasını kolaylaştıran kimyasal etkileşimlere hem de elektron transfer sürecini hızlandırarak fiziksel özelliklere dayanır (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

Metal nanoparçacıkların başlıca avantajlarından biri, yüksek özgül yüzey alanıdır. Nanometre ölçeğine küçülen metal parçacıkları, atomlarının büyük bir kısmını yüzeyde bulundurur, bu da aktif bölge sayısını artırır. Daha fazla aktif bölge ise daha çok analit molekülü ile etkileşime girilebilmesi anlamına gelir. Bu durum, analitin elektrot yüzeyinde daha kolay adsorplanmasına, elektrokimyasal reaksiyonların daha düşük enerji bariyerleriyle gerçekleşmesine ve daha güçlü pik akımlarının ortaya çıkmasına yol açar (Deng vd., 2017)

Buna ek olarak metal nanoparçacıklar olağanüstü elektron iletkenliği ile dikkat çeker. Çoğu metal, mükemmel iletkenlik gösterir; nanoparçacık ölçeğinde bu iletkenlik daha da belirginleşir. Çünkü küçük parçacık boyutu, elektron transferi için daha kısa yollar sunar. Bu durum, elektrokimyasal reaksiyonların hızını artırarak sensör sinyalinin yükselmesine katkı sağlar. Gümüş, bakır ve nikel nanoparçacıkları, özellikle hızlı kinetik gerektiren elektrokimyasal uygulamalarda bu özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir (Kang vd., 2008, Liu ve Corma, 2018, Deng vd., 2017, Kartika vd., 2021).

Metal parçacıkların bir diğer önemli üstünlüğü çevresel kararlılık ve kimyasal dayanıklılıktır. Birçok metal nanoparçacık, oksidasyona ve kimyasal aşınmaya karşı belirli düzeylerde dayanıklılık gösterir. Bu durum, modifiye edilmiş elektrotların uzun süre kullanılabilmesini sağlar. Sensörlerin tekrarlanabilirliği ve uzun vadeli kararlılığı, özellikle rutin analizlerde ve gerçek numune çalışmalarında önem taşır. Örneğin platin nanoparçacıklar, agresif ortamlarda bile yüksek elektrokatalitik kararlılıklarıyla bilinir.

Metal nanoparçacıklar aynı zamanda kolay fonksiyonelleştirilebilir. Yüzeylerine çeşitli organik ligandlar, biyomoleküller veya polimerler bağlanabilir. Bu sayede seçicilik artırılabilir, biyosensörlerde antikor-antijen etkileşimleri kolaylaştırılabilir veya belirli analitlere özgü kimyasal tanıma bölgeleri oluşturulabilir. Ayrıca metal nanoparçacıklar çok çeşitli nanomalzemelerle (karbon nanotüpler, grafen nanoplateletleri, oksit nanoparçacıklar vb.) kombine edilerek hibrit elektrokatalitik yapılar geliştirilebilir. Bu hibrit sistemlerde metal nanoparçacıkların aktif yüzeyleri karbon temelli malzemelerin yüksek iletkenliğiyle birleşerek güçlü sinerjik etkiler üretir (Kang vd., 2008, Liu ve Corma, 2018, Deng vd., 2017, Kartika vd., 2021).

Metal nanoparçacıkların sentez yöntemleri de sensör tasarımında önemli bir

avantaj sunar. Kimyasal indirgeme, fiziksel buhar biriktirme, elektrokimyasal biriktirme gibi çeşitli tekniklerle kolayca elde edilebilirler. Ayrıca boyut, morfoloji ve dağılım gibi özellikler kontrol edilebilir, bu da belirli elektrokatalitik davranışların hassas biçimde ayarlanmasını mümkün kılar. Örneğin küçük boyutlu ve küresel metal nanoparçacıklar hızlı elektron transferi sağlarken, çubuk veya çiçek şeklindeki morfolojiler daha geniş aktif yüzey sunarak analit erişimini kolaylaştırabilir (Kang vd., 2008, Liu ve Corma, 2018, Deng vd., 2017, Kartika vd., 2021).

Sonuç olarak metal nanoparçacıklar, yüksek yüzey alanı, güçlü iletkenlik, kimyasal kararlılık, hızlı elektron transfer kinetiği ve geniş fonksiyonelleştirme olanakları sayesinde elektrokimyasal sensörlerde son derece etkili elektrokatalizörlerdir. Gıda güvenliği kapsamında clenbuterol gibi yasaklı β -agonistlerin tespitinde, metal NP tabanlı kompozit elektrotlar sinyal gücünü artırarak daha düşük tespit limitleri ve geniş lineer aralıklar sağlar. Bu nedenle metal nanoparçacıkları gelecekte de yeni nesil sensör teknolojilerinin temel bileşenleri olmaya devam edecektir (Jigyasa ve Kaur Rajput, 2023).

1.5. Niyobyum Nanoparçacıklarının Diğer Nanoparçacıklara Göre Üstünlükleri

Niyobyum (Nb) nanoparçacıkları, son yıllarda elektrokimyasal sensör tasarımında giderek daha fazla ilgi gören yeni nesil elektrokatalitik nanomalzemeler arasında yer almaktadır. Nb'nin benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri, onu birçok geleneksel metal nanoparçacığa kıyasla üstün kılmakta ve hem elektrokatalitik performans hem de malzeme kararlılığı açısından dikkate değer avantajlar sunmaktadır. Yüksek erime noktası, kimyasal inertlik, korozyona dayanıklılık, biyouyumluluk ve çok yönlü yüzey kimyası; niyobyum nanoparçacıklarını gelişmiş elektrokimyasal algılama sistemlerinde kullanılmak üzere ideal bir malzeme hâline getirmektedir (de Oliveira vd., 2025).

Niyobyum nanoparçacıklarının en önemli avantajlarından biri elektron transfer kinetiklerini hızlandırma kapasitesidir. Nb, yüzeyinde çok sayıda aktif bölge barındıran ince bir oksit tabakası oluşturabilen bir geçiş metalidir. Bu oksit tabakası iletken özellik göstermekte ve elektrot yüzeyinde elektron alışverişini kolaylaştırmaktadır. Bu özellik, özellikle redoks mekanizması hızlı olmayan, kinetik olarak yavaş analitlerin tespitinde büyük avantaj sağlar. Nb nanoparçacıkları, grafen nanoplateletleri, karbon nanotüpler veya metal oksitler gibi iletken matrislerle birleştirildiğinde, sistemde sinerjik bir etki oluşarak elektron transfer hızı daha da artar (de Oliveira vd., 2025).

Nb nanoparçacıklarının bir diğer önemli özelliği yüksek kimyasal kararlılıktır. Altın, gümüş veya bakır nanoparçacıklar belirli koşullarda aglomerasyon veya yüzey pasivasyonu gösterebilirken, niyobyum nanoparçacıkları oksidatif ve yüksek iyonik güç içeren ortamlarda bile kararlılığını büyük ölçüde korur. Bu durum, elektrot yüzeyinin kullanım süresini uzatır ve sensörün uzun vadeli kararlılığını iyileştirir. Özellikle gıda güvenliği analizlerinde ve kompleks matrislerde—örneğin et ürünleri, kan veya idrar gibi protein bakımından zengin ortamlarda—niyobyumun yüksek kararlılığı sensör performansını doğrudan olumlu etkiler (de Oliveira vd., 2025).

Diğer metal nanoparçacıklara kıyasla Nb'nin önemli bir üstünlüğü de oksidasyon potansiyelini düşürme kapasitesidir. Niyobyum ile modifiye edilen elektrotlar, hedef analitlerin daha düşük potansiyellerde okside olmasını sağlayabilir. Bu durum hem daha düşük gürültü seviyelerine sahip bir sinyal hem de daha az girişim etkisi anlamına gelir. Örneğin Au veya Pt nanoparçacıkları güçlü elektrokatalitik özellik göstermesine rağmen, belirli organik moleküllerin oksidasyonunda niyobyumun sağladığı düşük potansiyel avantajını her zaman sağlayamayabilir (de Oliveira vd., 2025).

Sonuç olarak, niyobyum nanoparçacıkları yüksek kararlılık, güçlü elektrokatalitik aktivite, biyouyumluluk, hızlı elektron transfer kinetiği ve geniş yüzey fonksiyonelleştirme kapasitesi gibi özellikleriyle birçok geleneksel metal nanoparçacığa kıyasla belirgin üstünlük sunmaktadır. Clenbuterol gibi yasaklı β -agonistlerin tespitinde niyobyum tabanlı nanokompozit elektrotların sağladığı yüksek duyarlılık ve düşük tespit limitleri, Nb nanoparçacıklarının gelecekte elektrokimyasal sensör teknolojilerinde kritik bir rol oynayacağını göstermektedir (de Oliveira vd., 2025).

1.6. Nanoyapılı Kompozit Malzemelerin Elektroanalizdeki Avantajları

Nanoyapılı kompozit malzemeler ile modifiye edilen elektrotlar, elektroanalitik uygulamalarda geleneksel elektrotlara kıyasla önemli ölçüde üstün performans göstermektedir. Nanokompozitlerin sağladığı geniş aktif yüzey alanı, yüksek elektrokatalitik aktivite, hızlı yük transferi ve güçlü adsorptif özellikler, bu elektrotların hassas, güvenilir ve tekrarlanabilir ölçüm sonuçları üretmesini sağlar. Bu özellikler özellikle analitlerin düşük konsantrasyonlarda belirlenmesi gereken gıda analizleri, farmasötik kontroller ve çevresel izleme gibi alanlarda kritik bir avantaj sunmaktadır (Deng vd., 2017).

Nanokompozit tabanlı elektrotların en önemli üstünlüklerinden biri, lineer

çalışma aralığını anlamlı ölçüde genişletmeleridir. Geleneksel GCE gibi düz yüzeyli elektrotlarda, yüzeydeki aktif bölge sınırlı olduğundan yüksek analit konsantrasyonlarında yüzey doygunluğu oluşabilir ve lineerlik bozulabilir. Buna karşın, nanoyapılı kompozitlerdeki hiyerarşik yüzey morfolojisi, analit moleküllerinin yüzeye daha etkili tutunmasını ve elektron transferine daha fazla bölge oluşturulmasını sağlar. Bu sayede, çok düşük konsantrasyonlardan yüksek seviyelere kadar uzanan geniş bir lineer aralık elde edilir. Bu özellik, özellikle karmaşık matrislerde tarama çalışmalarında ve geniş konsantrasyon aralığı gerektiren rutin analizlerde değer taşır (Deng vd., 2017).

Bir diğer önemli avantaj ise saptama sınırının (LOD) önemli ölçüde düşmesidir. Nanokompozitler, analit ile elektrot yüzeyi arasındaki etkileşimi kuvvetlendirerek elektron transfer hızını artırır. Ayrıca, nanomalzemelerin yüksek yüzey-hacim oranı, sinyal-gürültü oranını iyileştirir ve çok küçük akım değişikliklerinin bile tespit edilmesine olanak sağlar. Bu durum, nanokompozit modifiye elektrotların özellikle toksik maddeler, ilaç kalıntıları ve biyobelirteçlerin ultra-düşük seviyelerde belirlenmesinde etkin şekilde kullanılmasını sağlar. Saptama sınırlarının 10^{-9} – 10^{-12} M düzeylerine kadar inebilmesi, bu elektrotları modern elektroanalitik kimyanın vazgeçilmez araçlarından biri hâline getirmiştir (Deng vd., 2017).

Nanokompozit elektrotların sensitivitesi (duyarlılığı) de belirgin biçimde artmıştır. Bu artışın temel sebebi, elektrot yüzeyindeki nanoyapıların elektrokimyasal reaksiyonları katalitik olarak hızlandırması ve analitin oksidasyon veya indirgenmesinde enerji bariyerini düşürmesidir. Aynı zamanda, nanomalzemelerin iletkenliği yüzey direncini düşürür, böylece elektrot daha hızlı yanıt verir ve akım sinyali daha yüksek olur. Sensitivite, örnek içerisinde analitin çok küçük miktarlarının bile güvenilir bir şekilde ayrılmasını ve ölçülmesini sağlar. Bu durum da özellikle farmasötik kontroller ve doping analizleri gibi yüksek doğruluk gerektiren uygulamalarda büyük avantaj sağlar (Deng vd., 2017).

1.7. Grafen Nanoplatelet–Nb Nanoparçacıkları Kompozitinin Avantajları

GNP ve Nb nanoparçacıkları ile bir araya getirilmesi, voltametrik sensörler için son derece güçlü bir nanokompozit oluşturmaktadır. GNP'lerin yüksek iletkenliği, geniş yüzey alanı ve bol miktarda kenar düzlemi kusurları, elektrokimyasal reaksiyonlarda hızlı elektron transferini teşvik eder. Buna karşılık Nb nanoparçacıkları, yüksek elektrokatalitik aktivite, kimyasal stabilite, oksidasyon–indirgenme süreçlerine karşı dayanıklılık ve geniş potansiyel

penceresinde kararlı performans gibi özellikler taşır. Bu iki malzemenin birleşimi, hem elektron iletimini hızla ve ıran hem de analit moleküllerinin bağlanması için çok sayıda aktif bölge sunan bir yapı ortaya çıkarır (Deng vd., 2017).

GNP@Nb kompozitinin bir voltametrik platformda sağlayabileceği avantajlar şunlardır:

(i) Belirgin ölçüde artırılmış elektrokimyasal aktif yüzey alanı, bu sayede daha yüksek pik akımları ve daha düşük LOD;

(ii) Daha düşük yük transfer direnci, böylece daha hızlı ve kararlı elektrokimyasal yanıt;

(iii) Nb'nin katalitik merkezleri sayesinde analitin oksidasyon potansiyelinin düşmesi ve pik şeklinin iyileşmesi;

(iv) GNP'nin mükemmel iletkenliği ile Nb nanoparçacıklarının redoks katalizi arasındaki sinerji, daha geniş lineer çalışma aralığı ve daha yüksek sensitivite;

(v) Kompozit yapının mekanik ve kimyasal kararlılığı sayesinde uzun vadeli sensör dayanımı.

Bu nedenlerle, GNP@Nb tabanlı bir voltametrik platformun, klenbuterol gibi düşük seviyede tespit gerektiren moleküllerin analizinde olağanüstü performans gösterecek güçlü bir aday olduğu rahatlıkla söylenebilir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Klenbuterol, hayvanlarda astım gibi solunum yolu hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılan sentetik bir β_2 -adrenerjik agonist ve semptomimetik amin yapısında bir bileşiktir (Peñuela-Pinto vd., 2017). Yağ metabolizmasını artırma ve kas büyümesini teşvik etme yeteneği nedeniyle, klenbuterol hayvancılıkta yağsız et verimini artırmak amacıyla yasa dışı olarak kullanılmaktadır (Wang vd., 2016). Ancak klenbuterol kalıntıları içeren etlerin tüketilmesi; baş dönmesi, aritmi, bulantı, titreme, ateş ve uzun vadeli kardiyovasküler komplikasyonlar gibi insan sağlığı için ciddi riskler oluşturmaktadır (Peñuela-Pinto vd., 2017). Dünya Sağlık Örgütü gibi düzenleyici kuruluşlar, klenbuterolün gıda amaçlı hayvanlarda kullanımını yasaklamış olsa da, kötüye kullanım dünya genelinde devam etmekte ve tekrarlayan gıda güvenliği olaylarına yol açmaktadır (Protti vd., 2025). Bu nedenle klenbuterolün doğru, hassas ve hızlı bir şekilde tespiti acil bir gereklilik hâline gelmiştir.

Klenbuterol tayini için; kütle spektrometrisi ile sıvı kromatografisi (LC-MS/MS) (Tu vd., 2023), yüzey artırılmış Raman saçılması (SERS) (Yu vd., 2017; Yao vd., 2020), karbon nokta temelli floresans tayini (Liu vd., 2017), amperometrik dedektörlü sıvı kromatografisi (Mentana vd., 2021), potansiyometri (Ozkutuk vd., 2021) ve enzim temelli immünosorbent test (ELISA) (Li vd., 2023) gibi birçok teknik kullanılmıştır. Bu yöntemler yüksek güvenilirlik sunsa da, genellikle kapsamlı örnek hazırlığı, pahalı cihazlar ve uzun analiz süreleri gerektirmektedir (Alahmad vd., 2023). ELISA nispeten daha hızlı olmasına rağmen sıcaklık, pH gibi çevresel faktörlere duyarlıdır ve çoğu zaman toksik reaktifler içerir (Alahmad vd., 2023). Buna karşılık elektrokimyasal yöntemler—özellikle voltametrik teknikler—basitlikleri, hızlı yanıt süreleri ve kolay miniaturizasyon imkânı nedeniyle cazip alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Son yıllarda fonksiyonel nanomalzemeler ve hibrit kompozitlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi, yüksek hassasiyet ve seçicilik sağlayarak elektrokimyasal sensörlerde önemli ilerlemeler yaratmıştır (Lei vd., 2014; Liu vd., 2021; Tang vd., 2022; Yan vd., 2016; Kaya vd., 2021; Regiart vd., 2013; Chen vd., 2024; Jing vd., 2022; Ge vd., 2019; Lin vd., 2017; Zhou vd., 2016; Zhan vd., 2021; Wang vd., 2019; Deng vd., 2017; Lin ve Li, 2023; Liao vd., 2025b). Voltametrik sensörlerin performansı, elektrot yüzeylerinin fonksiyonel nanomalzemelerle modifiye edilmesiyle önemli ölçüde artırılabilir (Wang vd., 2024; Liao vd., 2025a; Pimpilova, 2024; Wang vd., 2014; Wang vd., 2023; Yang vd., 2014; Yola ve Atar, 2019; Deng vd., 2017; Zhai ve Liu, 2025; Lv vd., 2017; Wu vd., 2012; Sun vd., 2022). Özellikle metal nanoparçacıklar, yüksek yüzey/hacim oranları, mükemmel iletkenlikleri ve katalitik aktiviteleri sayesinde

voltametrik uygulamalarda büyük bir potansiyel göstermektedir (Liu ve Corma, 2018; Islam vd., 2020; Chen vd., 2016; Man vd., 2023a; Shi vd., 2024). Au, Pt, Ag veya geçiş metallerine ait nanoparçacıkların elektrot matrislerine dahil edilmesi, elektron transferini hızlandırabilir, aşırı potansiyelleri azaltabilir ve algılama hassasiyetini artırabilir (Kang vd., 2008; Liu ve Corma, 2018; Deng vd., 2017; Kartika vd., 2021).

Bu nanomalzemeler arasında niyobyum (Nb) nanoparçacıkları, avantajlı elektrokatalitik özellikleri, kimyasal kararlılığı ve biyouyumluluğu sayesinde öne çıkmaktadır (de Oliveira vd., 2025). Nb-bazlı nanomalzemeler çeşitli sensör, kataliz ve biyomedikal uygulamalarda araştırılmıştır (de Oliveira vd., 2025). Kompozit sistemlere entegre edildiğinde Nb nanoparçacıkları, sensör arayüzünün yük transfer kinetiğini ve stabilitesini artırabilmektedir (de Oliveira vd., 2025).

Grafen nanoplateletleri (GNP'ler), çok katmanlı grafen tabakalarından oluşur ve geniş özgül yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım gibi dikkat çekici özellikler sunar (Kartika vd., 2021). İki boyutlu yapıları bol miktarda kenar düzlemi bölgesi içerir ve bu da elektrokimyasal reaksiyonlarda elektron transferini kolaylaştırır. GNP'ler ilaçlar, kirleticiler ve biyomoleküllerin tespitinde sensör malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Jiménez-Suárez ve Prolongo, 2020; Deng vd., 2017; Zhou vd., 2016).

GNP'ler ile Nb'nin hibrit bir nanokompozitte birleştirilmesi, geliştirilmiş elektrokimyasal performansla sahip sinerjik bir algılama yüzeyi oluşturulmasına olanak tanır. GNP matrisi yüksek iletkenlik ve kararlı bir destek sağlarken (Deng vd., 2017), Nb nanoparçacıkları katalitik işlevsellik ve analit oksidasyonu için aktif bölgeler sunar.

Bu çalışmada, klenbuterolün hassas tayini için GNPs@Nb nanokompoziti ile modifiye edilmiş camı karbon elektrota (GCE) dayanan hassas bir voltametrik platformun tasarlandığını bildiriyoruz. Sensör kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiş, optimize edilmiş ve klenbuterolün elektrokimyasal davranışı döngüsel voltametri kullanılarak araştırılmıştır. Önerilen kompozit yapı gelişmiş hassasiyet, daha düşük tespit limitleri ve daha iyi sinyal tekrarlanabilirliği sağlayarak klenbuterolün iz seviyelerinde tespiti için son derece uygun hâle gelmektedir. Platform; sucuk, kan ve idrar gibi gerçek örnek matrislerinde üstün analitik performans göstermiş ve gıda güvenliği izlemesi ile klinik tanı uygulamaları için büyük potansiyel sunduğunu ortaya koymuştur.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Gereçler

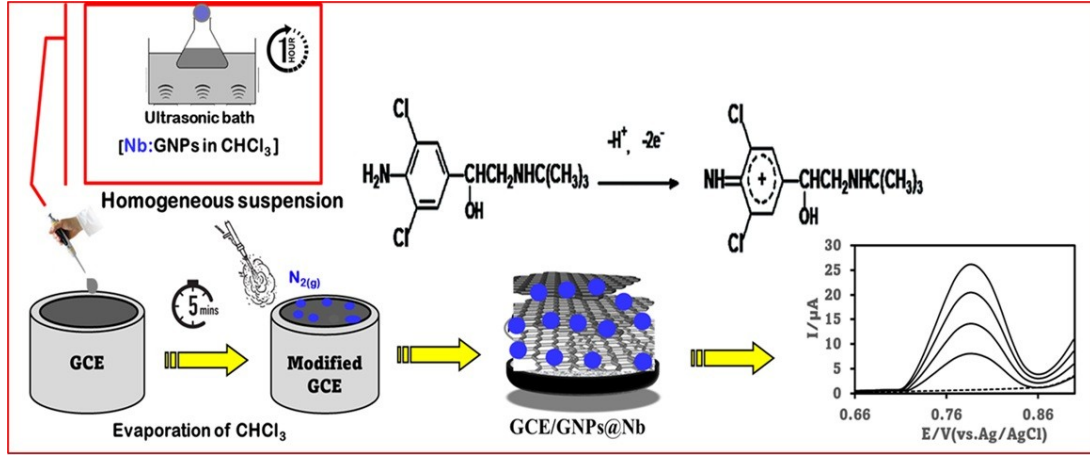
Klenbuterol hidroklorür Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiştir. Grafen nanoplateletleri (GNPs) de Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Diğer tüm reaktifler ve çözücüler analitik derecede olup, Sigma-Aldrich veya Merck firmalarından temin edilmiştir. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde destek elektrolit olarak taze hazırlanmış 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (PBS) kullanılmıştır. Her ölçümden önce, elektrokimyasal hücrede çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için yüksek saflıkta azot gazı uygulanmıştır.

Elektrokimyasal deneyler, GPES yazılımı ile entegre edilmiş Autolab potentiostat/galvanostat (Eco Chemie, Hollanda) kullanılarak yürütülmüştür. Standart üç elektrotlu konfigürasyon uygulanmış; çalışma elektrodu olarak GCE (Bioanalytical Systems, ABD), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) ve karşı elektrot olarak platin tel (Metrohm, İsviçre) kullanılmıştır. Tampon çözeltilerin pH değeri Metrohm 744 pH metre ile ölçülmüş ve ayarlanmıştır.

3.2. Önerilen Sensörün Hazırlanması

GCE, önce 0.3 μm alumina süspansiyonu kullanılarak ayna parlaklığında mekanik olarak parlatılmış, ardından deiyonize su ile iyice durulanmış ve kalan partikülleri uzaklaştırmak için sonikasyona tabi tutulmuştur. Parlatılmış elektrot daha sonra yüzey temizliğini artırmak ve baz çizgisini stabilize etmek için 0,1 M PBS içinde döngüsel voltametri ile elektrokimyasal olarak ön işlemden geçirilmiştir.

Kompozit süspansiyonun hazırlanması için GNP'ler (5 mg) ve Nb nanoparçacıkları (1 mg) 25 mL kloroform içine ilave edilmiş ve homojen bir dağılım elde etmek için 1 saat sonikasyona tabi tutulmuştur. Bu süspansiyondan 5 μL alınarak ön işlem görmüş GCE yüzeyine damlatılmış ve kuruması beklenmiştir. Elde edilen elektrot GCE/GNPs@Nb olarak adlandırılmıştır. Hazırlık ve ölçüm sürecinin şematik gösterimi Şekil 2.1'de sunulmuştur. Her ölçümden önce, elektrot 0,1 M PBS (pH 7,0) içinde potansiyel aralığı 0,0–+1,0 V arasında beş ardışık döngü ile CV kullanılarak elektrokimyasal olarak aktive edilmiştir. Bu aktivasyon adımı adsorbe olmuş safsızlıkları uzaklaştırmak, yüzeyin hidrofiliğini artırmak ve kompozit film içinde elektrolit penetrasyonunu eşit hâle getirmek amacıyla uygulanmıştır. Aktive edilmiş GCE/GNPs@Nb elektrot, aktive edilmemiş elektrota göre daha stabil bir baz çizgisi göstermiş, bu ön işlemin faydalı etkisini doğrulamıştır.



Şekil 3.1. Önerilen elektrotun hazırlanması ve analize uygulanması

3.3. Voltametrik Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler 0,1 M PBS, pH 7,0 ortamında yapılmıştır. Modifiye elektrot (GCE/GNPs@Nb) önce $-0,6$ V ile $+1,0$ V potansiyel aralığında CV ile baz akımını stabilize etmek amacıyla kondisyonlanmıştır. Ardından, klenbuterolün voltametrik davranışı ve özellikleri sistematik olarak CV kullanılarak incelenmiştir.

Karşılaştırmalı değerlendirme için, klenbuterolün voltametrik yanıtları GCE, GCE/GNPs, GCE/Nb ve GCE/GNPs@Nb elektrotları üzerinde aynı koşullarda kaydedilmiştir. Elektrokimyasal aktif yüzey alanını tahmin etmek ve yük transfer direncini (R_{ct}) belirlemek amacıyla CV ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ içeren 0,1 M KCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

Klenbuterol oksidasyonu üzerindeki tarama hızı etkisi CV kullanılarak incelenmiş ve reaksiyon mekanizmasını açıklamak için I_p-v ve $\log I_p-\log v$ grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca, farklı pH değerlerindeki PBS tamponları kullanılarak klenbuterolün pik potansiyeline çözeltinin pH etkisi SWV ile araştırılmıştır. Analitik performans, farklı klenbuterol konsantrasyon aralıklarında SWV ile kalibrasyon eğrisi oluşturularak değerlendirilmiş ve lineer dinamik aralık ile tespit limiti (LOD) hesaplanmıştır.

3.4. Örneklerin Analize Hazırlanması

Önerilen elektrokimyasal platformun pratik uygulanabilirliği, sucuk, yapay kan ve idrar gibi karmaşık matrislerde klenbuterol tayini ile değerlendirilmiştir.

Ticari olarak temin edilen pişmiş sucuk örnekleri yerel bir süpermarketten

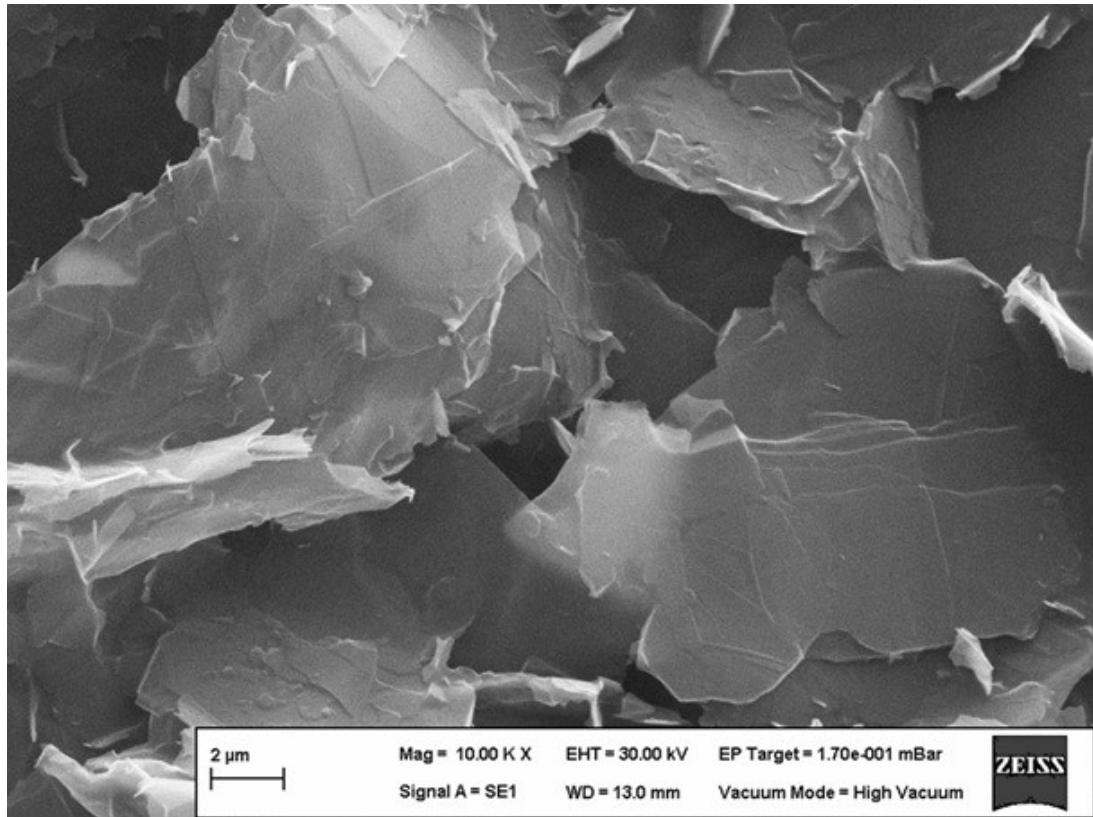
alınmıştır. Yaklaşık 2 g sucuk ince şekilde homojenize edilmiş ve PBS–metanol karışımı (1:1, v/v) kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ardından santrifüjleme (5000 rpm, 10 dk) ve Whatman No. 1 filtre kağıdı ile filtrasyon yapılmıştır. Elde edilen berrak süpernatant uygun şekilde PBS ile seyreltilerek elektrokimyasal ölçümler için hazırlanmıştır. Geri kazanım ve matris etkilerini değerlendirmek amacıyla homojenize edilen sucuk ekstraktlarına analiz öncesinde bilinen konsantrasyonlarda klenbuterol standart çözeltisi ilave edilmiştir.

Fizyolojik koşulları simüle etmek için hem kan hem de idrar için yapay örnekler kullanılmıştır. Kan örnekleri, 50 mL 0,1 M PBS içine 1 mL yapay matriks eklenerek seyreltilmiş, idrar örnekleri ise 25 mL PBS ile 1 mL yapay matriks kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler GCE/GNPs@Nb sensörü ile analiz edilmiş ve geri kazanım ile matris etkilerini kontrol etmek için klenbuterol standart çözeltisi standart ilave yöntemiyle uygulanmıştır.

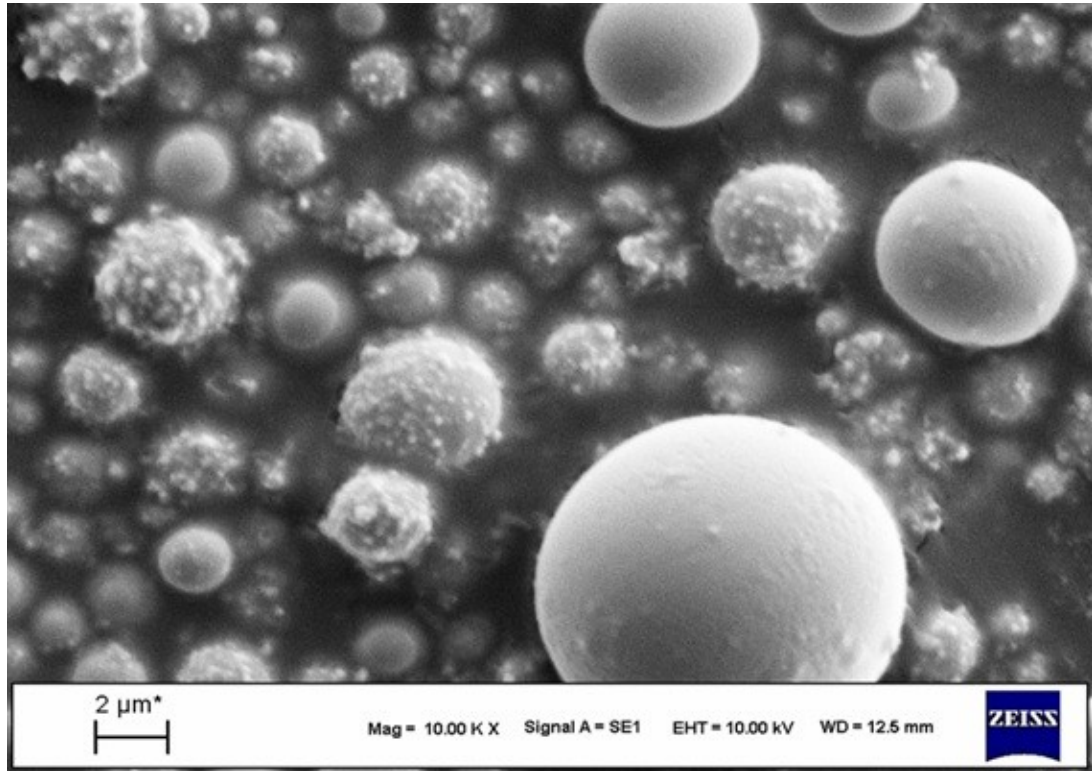
4. BULGULAR

4.1. Malzeme Karakterizasyonu

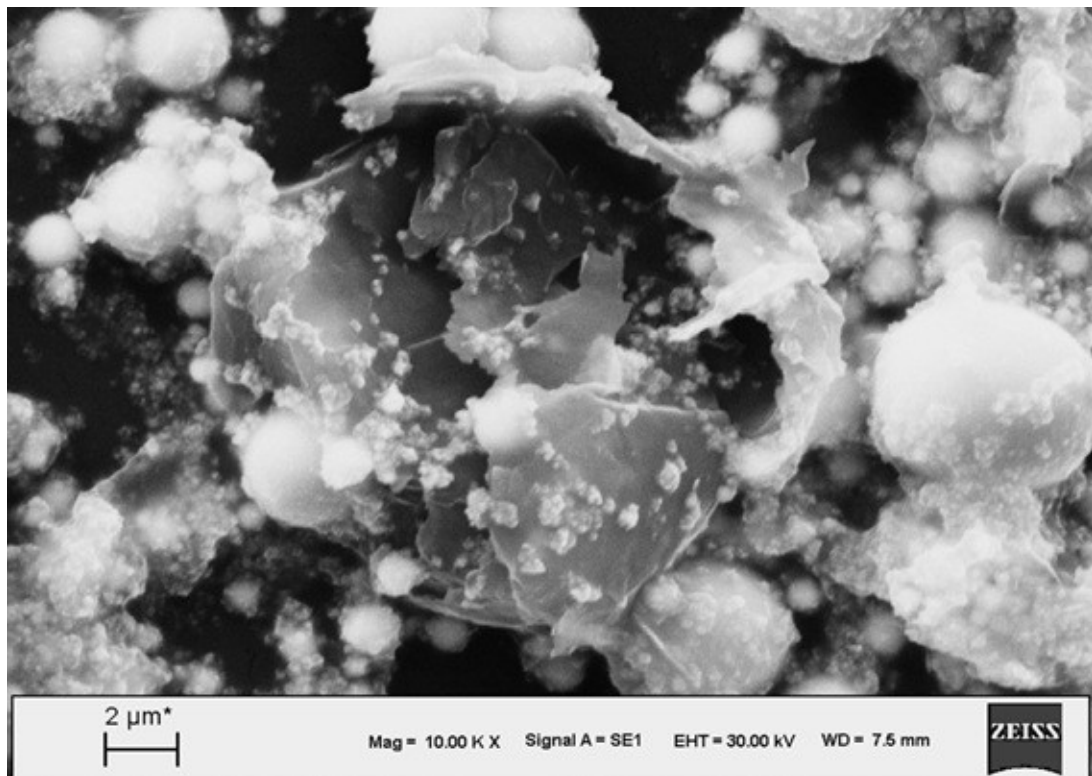
GNPs@Nb nanokompozitinin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan malzemelerin morfolojisi ve dağılımını araştırmak için SEM analizi yapılmıştır. GNPs'in SEM görüntüsü (Şekil 4.1), tipik istiflenmiş grafen yapılarıyla uyumlu kırışık ve katmanlı levha benzeri morfolojiyi ortaya koymakta olup, büyük bir yüzey alanı ve nanoparçacıkların tutunabileceği çok sayıda aktif bölge sunmaktadır. Nb nanoparçacıkları (Şekil 4.2) uniform küresel morfoloji göstermekte olup, iyi kristalliliği ve dar boyut dağılımını işaret etmektedir. GNPs@Nb kompozitinde (Şekil 4.3), Nb nanoparçacıkları grafen levhaları üzerinde homojen olarak dağılmış ve iyi bütünleşmiş bir hibrit yapı oluşturmaktadır. Nb nanoparçacıklarının eşit dağılımı ve minimal aglomerasyon, Nb ile GNPs arasındaki güçlü ara yüzey etkileşimini göstermektedir. Bu homojen dağılımın, GCE üzerinde elektrokimyasal olarak aktif alanı artırması ve elektroanaliz sırasında hızlı elektron transferini kolaylaştırması beklenmektedir.



Şekil 4.1. GNP'nin SEM görüntüsü

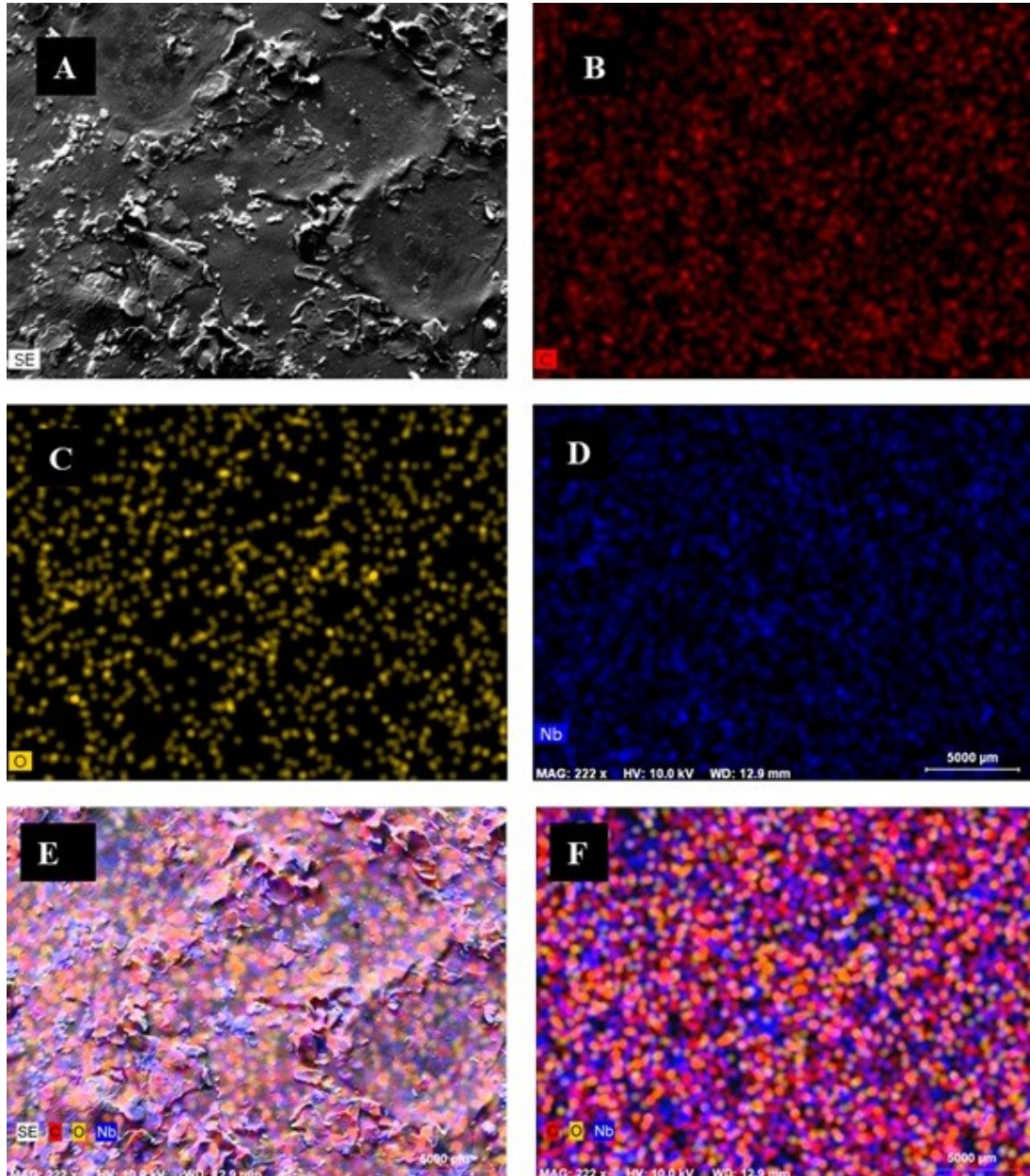


Şekil 4.2. Nb nanoparçacıkların SEM görüntüsü



Şekil 4.3. GNP@Nb kompozit malzemesinin SEM görüntüsü

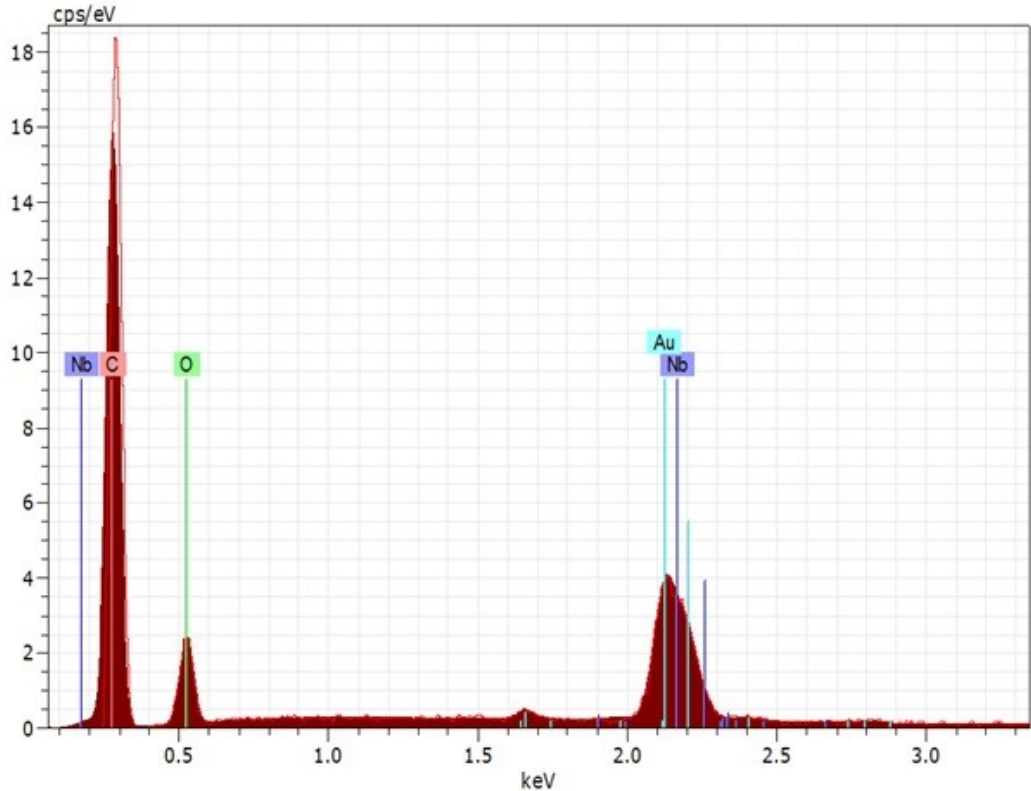
Element haritalama analizi, kompozitin bileşenlerinin uzaysal dağılımını daha da doğrulamaktadır. Kompozit malzemenin geri saçılmış elektron (BSE) görüntüsü Şekil 4.4A'da verilmiştir. Karbon haritası (Şekil 4.4B), GNPs tarafından oluşturulan geniş ağı vurgularken, oksijen haritası (Şekil 4.4C) kısmen oksitlenmiş GNPs ile ilişkili yüzey oksitlerinin varlığını yansıtmaktadır. Niyobyum haritası (Şekil 4.4D), Nb'nin kompozit tabaka boyunca uniform ve tutarlı dağılımını göstermektedir. Üzerine bindirilmiş element haritası (Şekil 4.4E ve 4.4F) Nb nanoparçacıklarının GNP iskeleti üzerine homojen entegrasyonunu toplu olarak doğrulamaktadır.



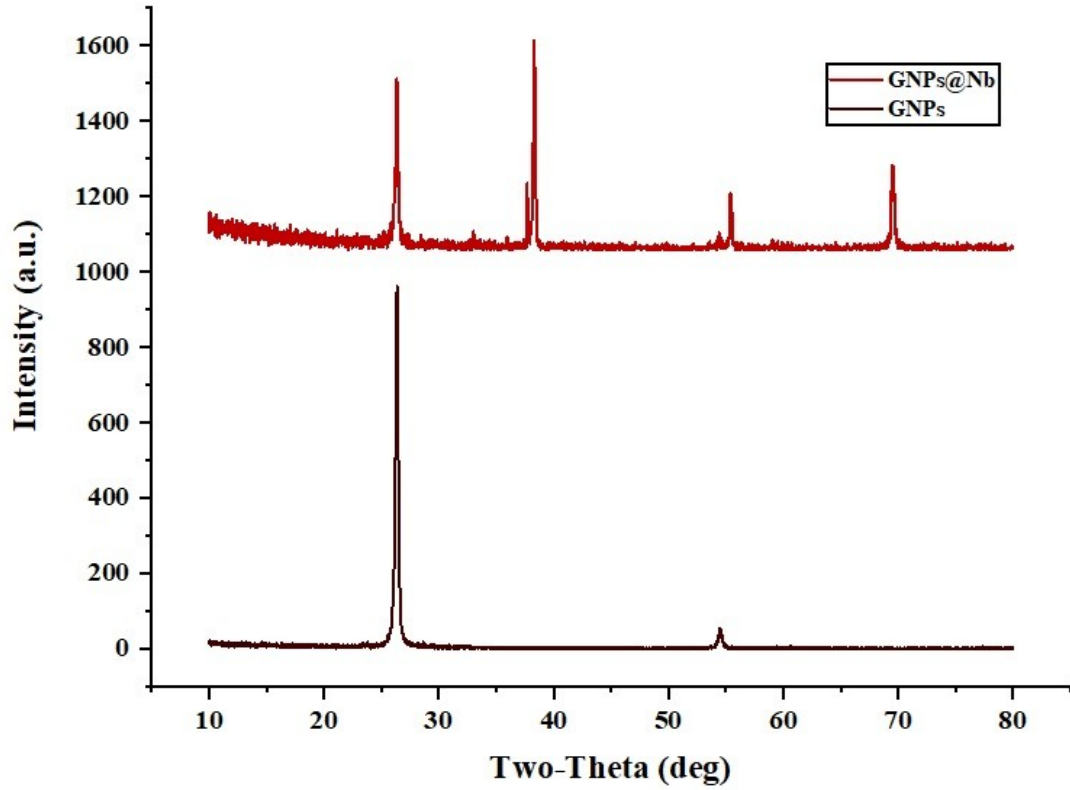
Şekil 4.4. Kompozit malzemenin haritalama görüntüleri

EDX spektrumu (Şekil 4.5), O, C ve Nb'nin varlığını doğrulayarak beklenen tüm elementlerin başarılı bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir. Ayrıca, GNPs ve GNPs@Nb kompozitlerinin XRD desenleri Şekil 4.6'da sunulmuştur. GNPs'in difraksiyon deseni (siyah eğri), grafitik karbon için (002) düzlemi ile ilişkili $2\theta \approx 26^\circ$ 'de belirgin bir pik ve (004) düzlemine atfedilen 54° civarında daha zayıf bir yansıma sergileyerek grafen nanoplateletlerinin karakteristik kristal yapısını doğrulamaktadır (JCPDS No. 00-041-1487). Buna karşılık, GNPs@Nb'in XRD deseni (kırmızı eğri), aynı grafitik pikleri göstermekte ve ayrıca $2\theta \approx 40,5^\circ, 58^\circ$ ve $71,5^\circ$ 'de birkaç keskin pik ortaya çıkarmaktadır; bunlar Nb'nin hacim merkezli kübik sistem (110), (200) ve (211) düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS No. 01-089-4760). Bu iyi tanımlanmış Nb difraksiyon piklerinin varlığı, GNP yüzeyinde kristal Nb nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermektedir.

Hem GNP hem de Nb difraksiyon özelliklerinin bir arada bulunması, GNPs@Nb nanokompozitinin başarılı sentezini ve yapısal bütünlüğünü doğrulamakta ve Nb nanoparçacıklarının grafen matrisine etkin bir şekilde tutunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. Malzemenin EDX spektrumu

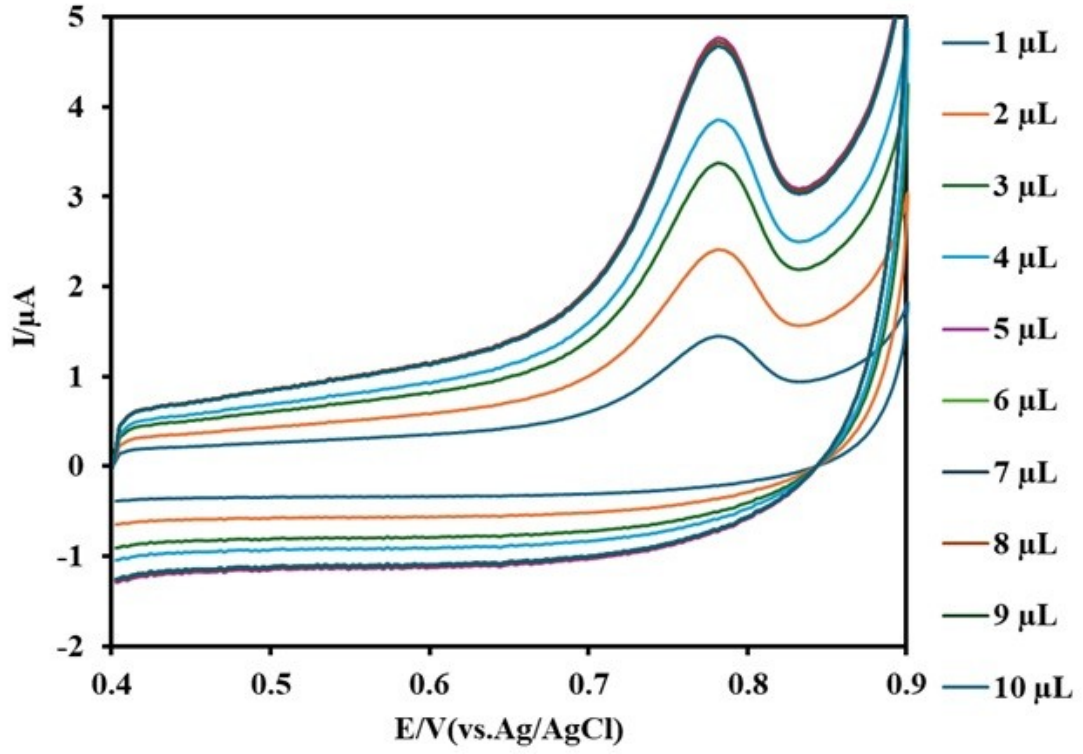


Şekil 4.6. GNPs ve GNPs@Nb malzemelerine ait XRD spektrumları

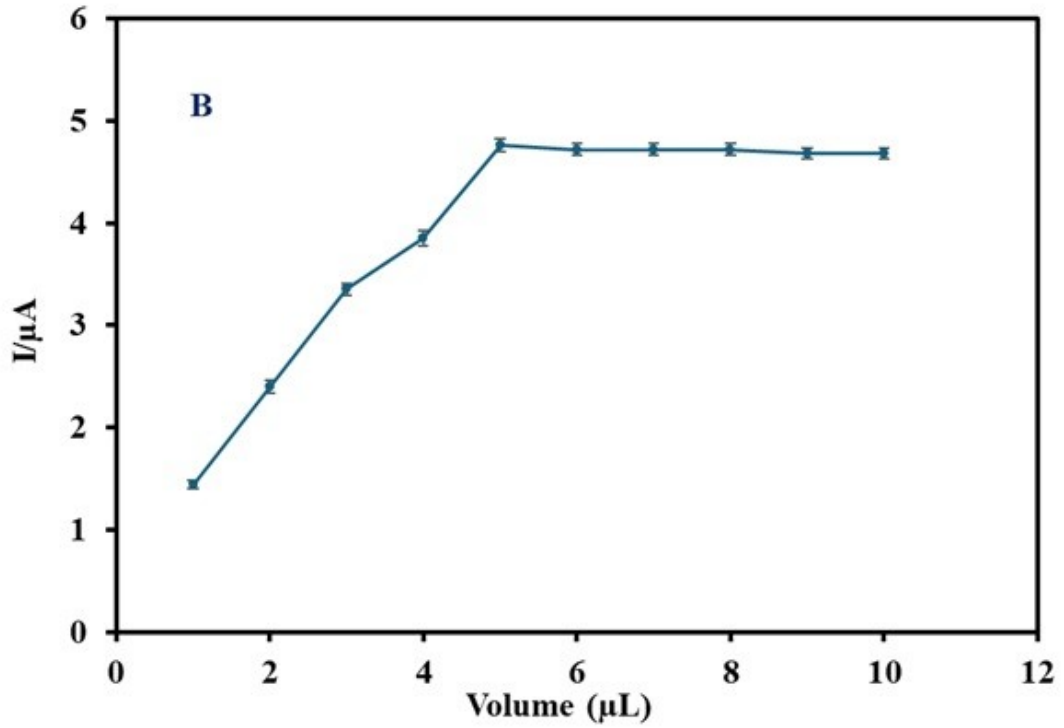
4.2. Sensör Parametrelerinin Optimizasyonu

4.2.1. Süspansiyon hacminin optimizasyonu

Sensörün yanıtı üzerine süspansiyon hacminin etkisi, GCE yüzeyinin 1–10 μL artan hacimlerde GNPs@Nb ile modifiye edilmesi ile incelenmiştir. 2,0 μM klenbuterolün döngüsel voltamogramları aynı koşullar altında kaydedilmiştir (Şekil 4.7). Akım–süspansiyon hacmi grafiğinde (Şekil 4.8) görüldüğü gibi, akım hacim arttıkça artmış ve 5 μL 'de maksimuma ulaşmıştır. Bu hacmin üzerine çıkıldığında yanıt plato yapmaya başlamış, muhtemelen doyumluk ve difüzyon engelinden kaynaklanmıştır. Bu nedenle, 5 μL tüm sonraki deneylerde elektrot modifikasyonu için optimal hacim olarak seçilmiştir.



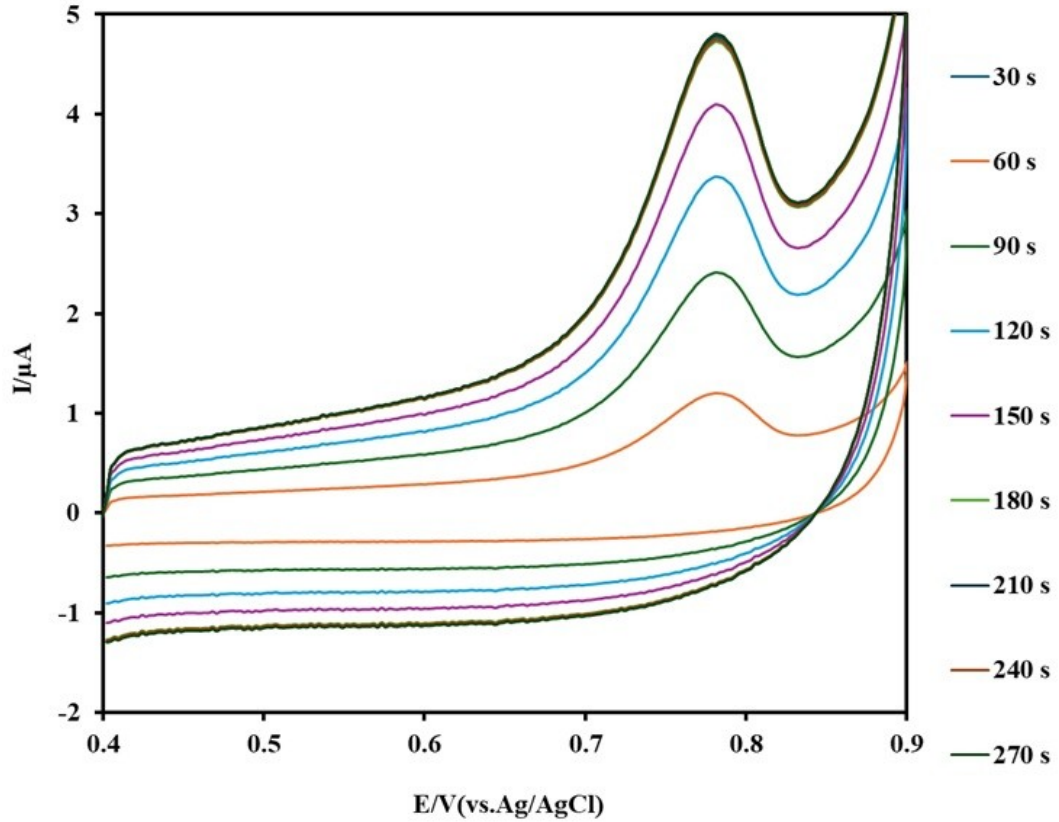
Şekil 4.7. Kompozit malzemenin farklı hacimlerinde elde edilen voltamogramlar



Şekil 4.8. Hacim miktarına bağlı olarak elde edilen voltamogramlarda akım - hacim grafiği

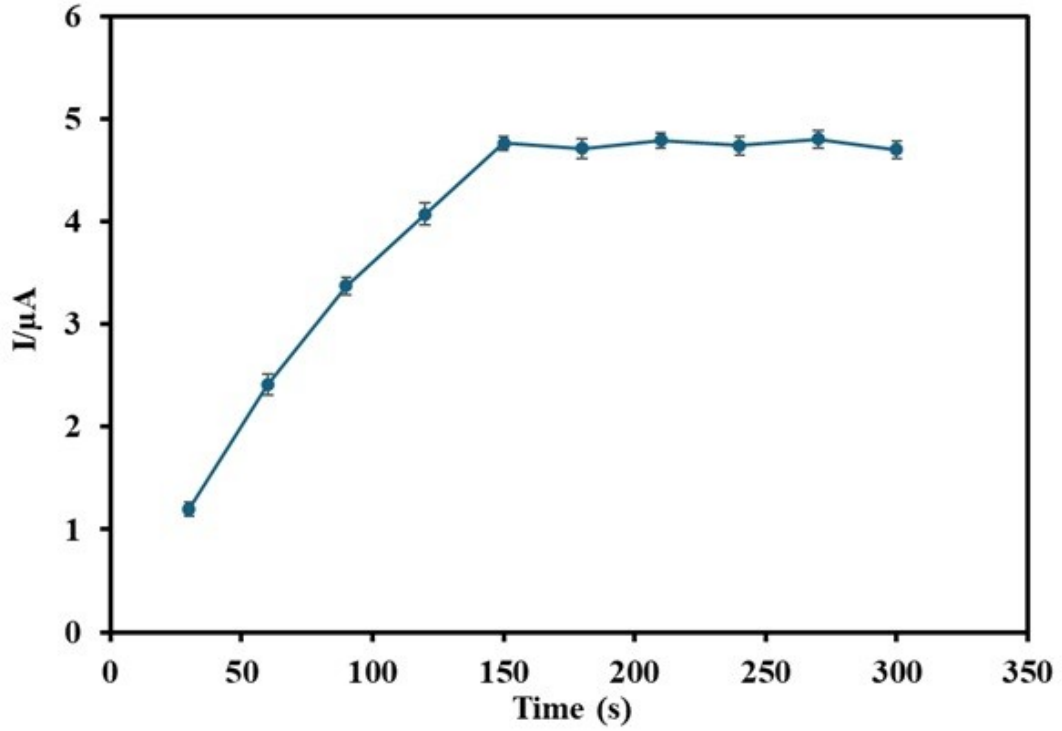
4.2.2. Birikim süresinin optimizasyonu

Klenbuterol, GNPs@Nb-modifiye elektrot üzerinde adsorpsiyon kontrollü bir elektrokimyasal davranış sergilediğinden, birikim süresinin akım yanıtı üzerine etkisi 30–300 s aralığında incelenmiştir. Elektrot birikim adımı sırasında klenbuterol çözeltisine daldırılmış ve voltamogramlar 50 mV/s tarama hızıyla kaydedilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Klenbuterolun farklı adsorpsiyon sürelerinde alınan voltamogramları

Şekil 4.10’da görüldüğü gibi oksidasyon yanıtı birikim süresi ile artmış ve 150 s’de maksimuma ulaşmıştır. Daha uzun birikim süreleri ek bir iyileşmeye yol açmamış, bazı durumlarda sinyali hafifçe azaltmıştır, muhtemelen yüzey doygunluğundan dolayı. Bu nedenle, her tarama öncesi ön konsantrasyon için optimal birikim süresi 150 s olarak belirlenmiştir. Birikim sonrası, elektrot analiz öncesi adsorbe olmayan türleri uzaklaştırmak için PBS ile durulanmıştır.

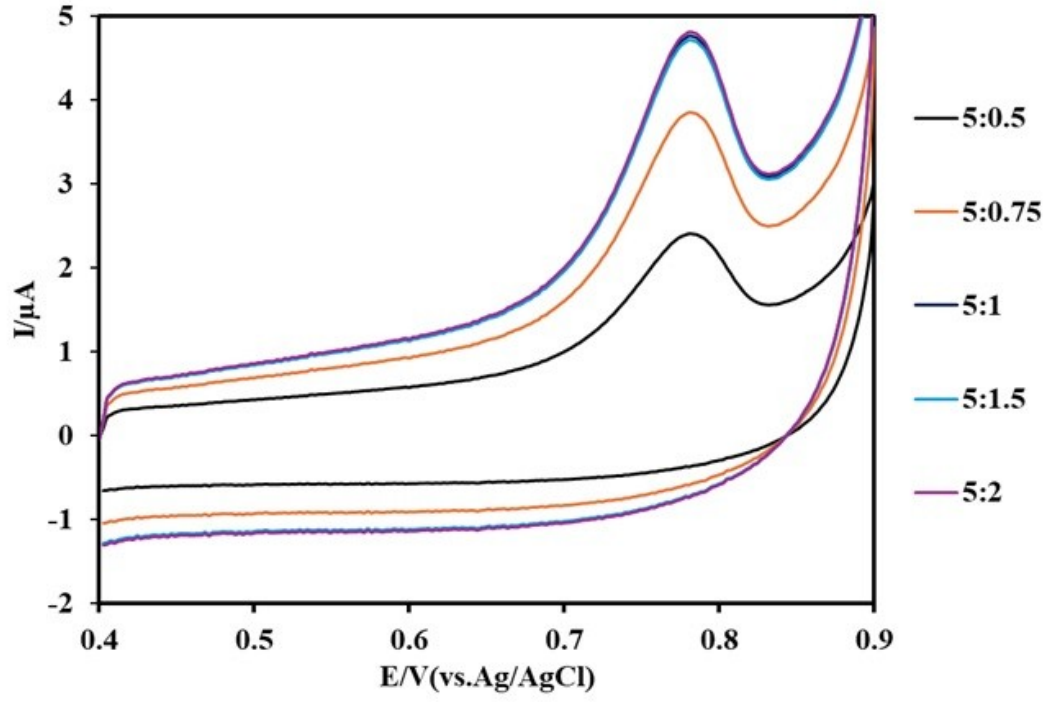


Şekil 4.10. Farklı adsorpsiyon sürelerinde alınan voltamogramların akım-zaman grafiği

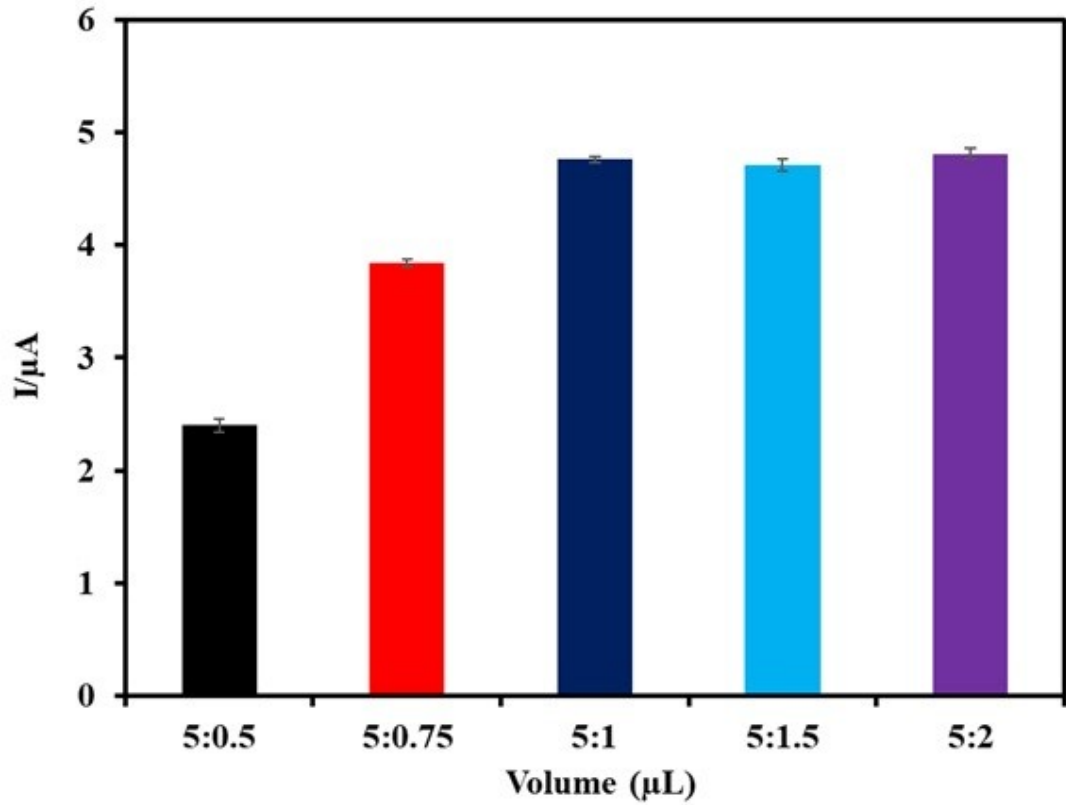
4.2.3. GNP:Nb oranının optimizasyonu

Sensör katmanının en etkili bileşimini belirlemek amacıyla, GNP:Nb kütle oranları 5:0,5, 5:0,75, 5:1, 5:1,5 ve 5:2,0 olarak test edilmiştir. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, farklı GNP:Nb oranlarına sahip kompozitlerle modifiye edilmiş GCE’lerde klenbuterolün voltametrik yanıtları kaydedilmiştir. Pik akım–bileşim grafiği (Şekil 4.12) 5:1 oranının en yoğun ve iyi tanımlanmış oksidasyon pikini verdiğini göstermiştir. Daha yüksek Nb oranları yanıtın azalmasına yol açmış, muhtemelen aglomerasyon veya aşırı yüzey tıkanmasından kaynaklanmıştır. Böylece, GNP:Nb kütle oranı 5:1 olarak belirlenmiş ve homojen, katalitik olarak aktif bir sensör filmi oluşturulması sağlanmıştır.

Bu optimizasyonlar, artırılmış hassasiyet, güvenilir sinyal elde etme ve tutarlı sensör performansı sağlayarak, klenbuterol tayini için platformun genel analitik kapasitesini artırmaktadır.



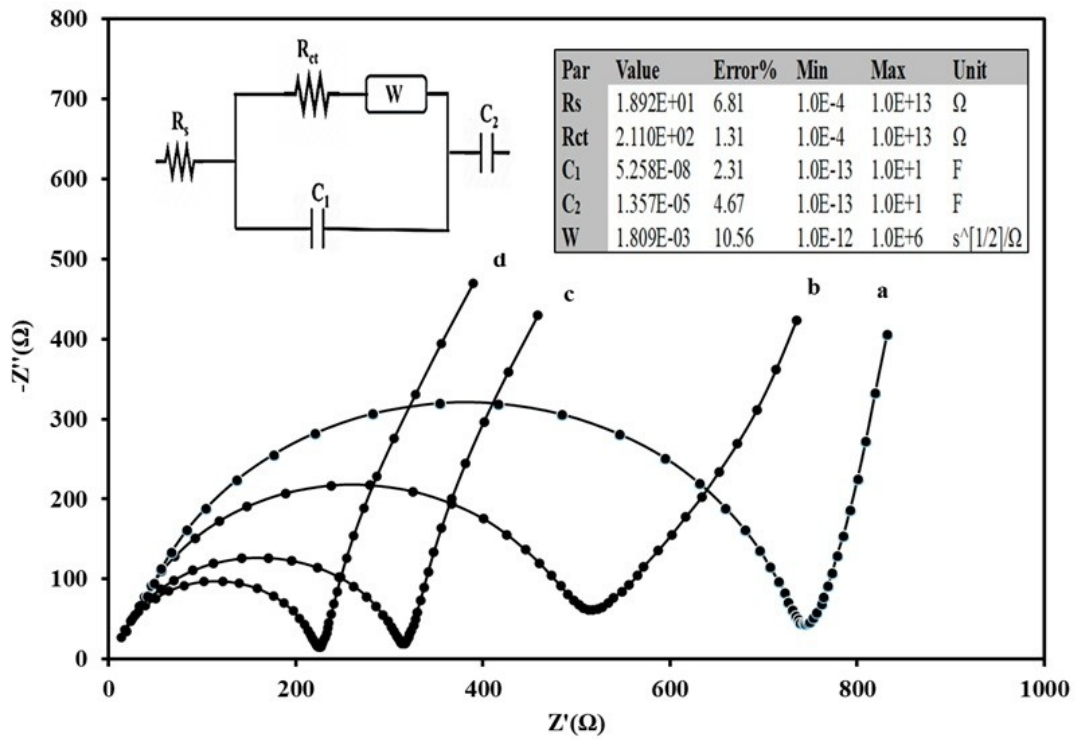
Şekil 4.11. Farklı GNP:Nb oranlarında alınan voltamogramlar



Şekil 4.12. GNP:Nb oranlarına ilişkin akım-hacim değerlerinin bar gösterimi

4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Farklı elektrot konfigürasyonlarının ara yüzey yük aktarım direncini (R_{ct}) incelemek ve belirlemek için EIS kullanıldı. İlgili Nyquist diyagramları, 0,1 M KCl içeren 1,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisinde kaydedildi ve Şekil 4.13'te sunulmuştur. Tüm spektrumlar, yüksek frekanslarda elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki yük transferi süreçlerini temsil eden karakteristik yarım dairesel bir bölge ve ardından düşük frekanslarda difüzyona bağlı lineer bir kuyruk göstermektedir.



Şekil 4.13. Çeşitli elektrotlarla alınan Nyquist grafikleri

Yalın GCE, 711,7 Ω 'luk büyük bir yarım daire gösterdi; bu, düşük iletkenlik ve daha küçük elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı nedeniyle yavaş elektron transferini yansıtmaktadır. GNP'lerle modifikasyon yapıldığında, yarım dairenin çapı azaldı ve R_{ct} 494,5 Ω oldu; bu, GNP'lerin iletken, katmanlı yapısının sağladığı geliştirilmiş yük hareketliliği ve artan elektrokimyasal aktif alanı göstermektedir. GNP'lerin yüksek elektrik iletkenliği ve bol kenar-düzlem kusurları, ara yüzey boyunca etkin elektron tünellemesini kolaylaştırır.

GCE/Nb sistemi, 296 Ω 'luk belirgin şekilde azaltılmış bir R_{ct} sergileyerek, yalnızca Nb nanopartiküllerinin ara yüzey iletkenliğini artırdığını ve elektron alışverişi için ek aktif bölgeler sağladığını doğruladı. Ancak en belirgin iyileşme,

GCE/GNPs@Nb kompozit elektrot ile elde edildi; bu elektrot, 211 Ω ile en düşük R_{ct} değerini gösterdi. Bu önemli azalma, iletken GNP tabakaları ile homojen dağılımlı Nb nanopartikülleri arasındaki sinerjik etkiyi yansıtarak etkili yük transfer kinetiği ve yüksek iletken ara yüzey oluşturur.

Ara yüzey davranışını daha iyi yorumlamak için GCE/GNPs@Nb'nin empedans verileri, eşdeğer devre modeli kullanılarak $R_s + (R_{ct} + (W|C_1)) + C_2$ şeklinde uyumlandı (Şekil 4.13-inset). Burada çözeltinin direnci (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}), çift tabaka kapasitansı (C_1), Warburg difüzyon elemanı (W) ve psödo kapasitans (C_2) dikkate alınmıştır (Manikandan vd., 2024). Elde edilen uyum parametreleri şunlardır: $R_s = 18,9 \Omega$, $R_{ct} = 211 \Omega$, $C_1 = 52,5 \text{ nF}$, $W = 1,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{1/2}/\Omega$ ve $C_2 = 13,5 \mu\text{F}$. Bu modelde R_s , elektrolit direncini temsil eder; R_{ct} , ara yüzey elektron transfer bariyerini ölçer; $W|C_1$, yarı-sınırsız difüzyon ve ara yüzey şarjlama süreçlerini yansıtır (Manikandan vd., 2024); C_2 ise gözenekli kompozitte iyon birikimine bağlı psödokapasitif katkıları temsil eder (Randviir ve Banks, 2013).

GCE/GNPs@Nb'nin Nyquist cevabı, dikey bir çizgiye geçiş yapan iyi tanımlanmış bir yarım daire gösterir; bu, karışık kinetik–difüzyon süreçlerinin karakteristiğidir ve geliştirilmiş iletkenlik ile üstün yük taşınım verimliliğini doğrular (Randviir ve Banks, 2013).

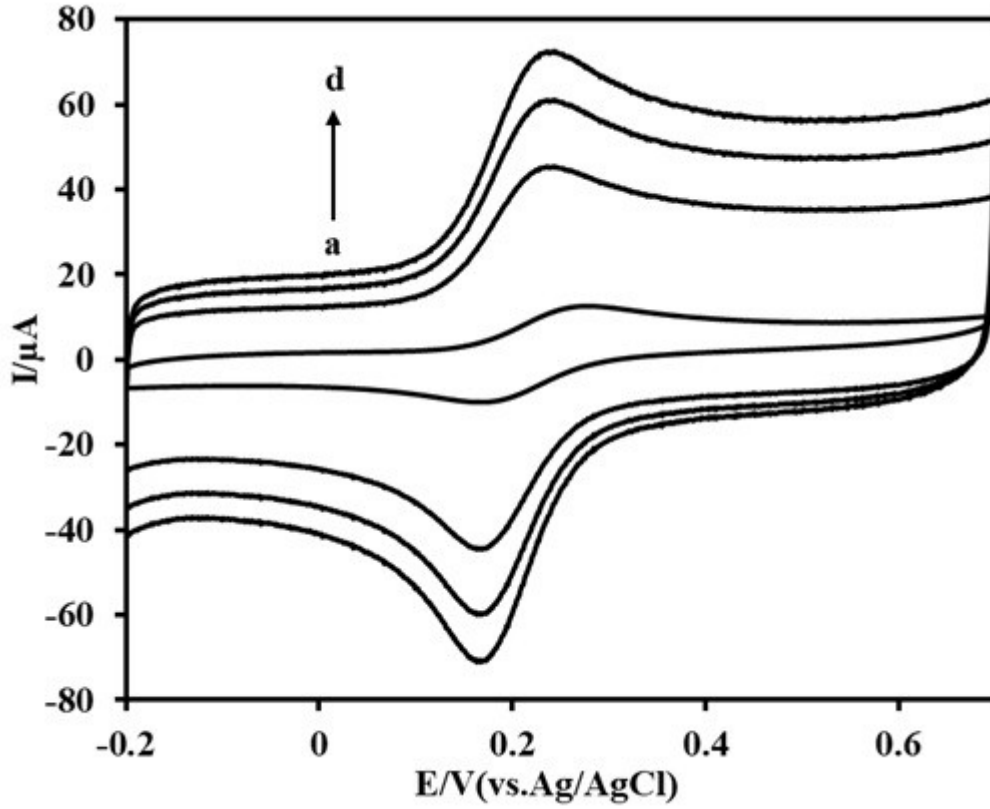
Genel olarak, R_{ct} değerleri trendi ($GCE > GCE/GNPs > GCE/Nb > GCE/GNPs@Nb$), elektrot modifikasyonu ile ara yüzey yük transfer özelliklerinin kademeli olarak iyileştiğini göstermektedir. GNP'lerin ve Nb nanopartiküllerinin sinerjik entegrasyonu, yüksek iletken ve elektrokimyasal olarak aktif bir ara yüzey oluşturarak geliştirilmiş voltametrik yanıtın temelini oluşturur.

4.4. Elektroaktif Yüzey Alanının Belirlenmesi

Her bir elektrodun elektroaktif yüzey alanı, 0,1 M KCl içeren 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisinde döngüsel voltametri (CV) kullanılarak tahmin edilmiştir. Ölçümler farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiş ve veriler Randles–Sevcik denklemi kullanılarak analiz edilmiştir: $I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$. Burada, $I_{p\text{tepe}}$ akımı (A), n elektron sayısı (1 olarak kabul edilmiştir), A elektroaktif yüzey alanı (cm^2), C redoks probunun konsantrasyonu ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$), D difüzyon katsayısı ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), ve v tarama hızıdır (V/s). Her elektrot için I_p ile $v^{1/2}$ arasındaki grafik çizilmiş ve eğimden ilgili yüzey alanı hesaplanmıştır.

Şekil 4.14'te, farklı elektrotlar için 50 mV/s tarama hızında 1 mM

$K_3[Fe(CN)_6]$ voltamogramları gösterilmektedir. Belirlenen değerler sırasıyla: GCE için $0,063 \text{ cm}^2$, GCE/GNPs için $0,20 \text{ cm}^2$, GCE/Nb için $0,28 \text{ cm}^2$ ve GCE/GNPs@Nb için $0,35 \text{ cm}^2$ olmuştur. Bu kademeli artış, kompozitteki her bir materyalin katkısını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.14. Farklı elektrotlar ile alınan potasyum ferrisiyanüre ait voltamogramlar

GCE/GNPs ile gözlemlenen iyileşme, grafen nanoplateletlerinin olağanüstü iletkenliği ve yüksek yüzey alanına bağlanmaktadır. Çok katmanlı, iki boyutlu yapıları geniş kenar-düzlem kusurları sunmakta ve hızlı elektron taşınımını kolaylaştırmaktadır; bu durum, elektroaktif arayüzün genişlemesine katkı sağlamaktadır.

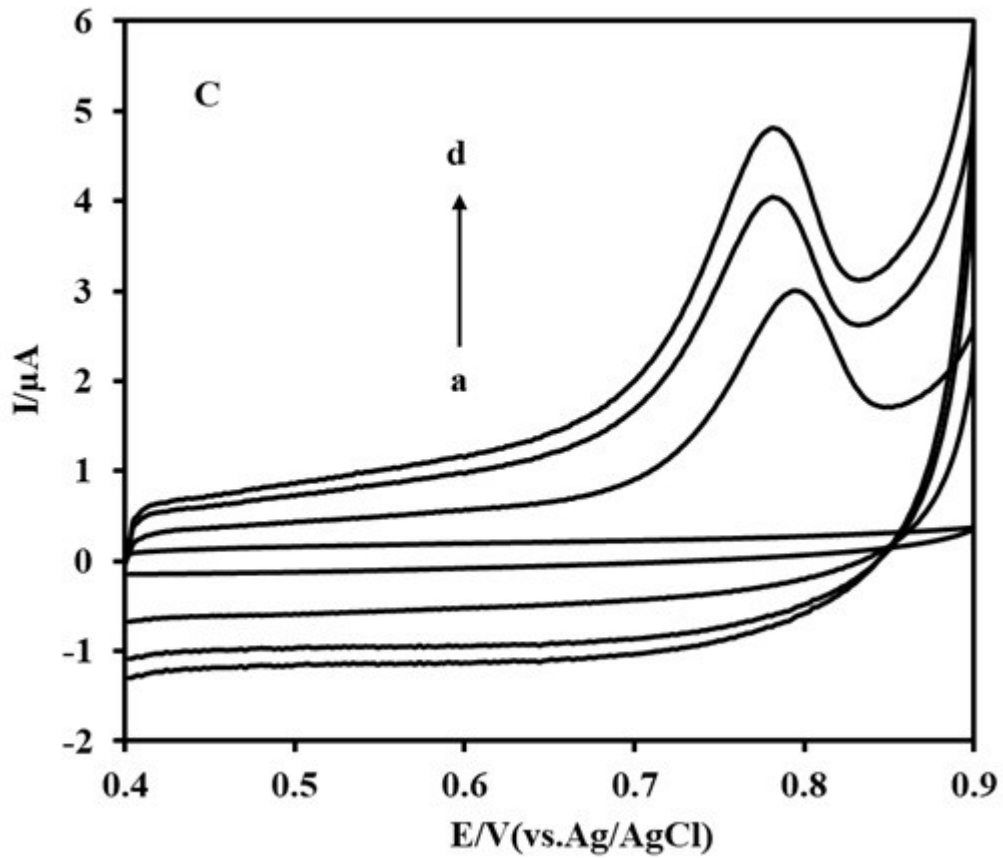
Nb nanoparçacıklarının kompozite dahil edilmesi, mevcut yüzey alanını daha da artırmakta ve redoks aktivitesini güçlendirmektedir. Nb nanoparçacıkları GNP matrisi üzerinde homojen bir şekilde dağılmış olup, ek katalitik aktif bölgeler sağlayarak arayüzdeki elektron kinetiğini iyileştirmektedir. Ayrıca, niobyumun doğal kimyasal kararlılığı ve elektrokatalitik özellikleri, önemli bir aglomerasyon veya pasivasyon olmaksızın uzun süreli performansı desteklemektedir.

GNP ve Nb arasındaki sinerji, üstün yük taşınımı, geliştirilmiş analit

erişilebilirliği ve anlamlı ölçüde genişletilmiş bir elektroaktif alan sunan bir kompozit malzeme oluşmasına yol açmaktadır. Bu özellik, voltametrik sensör uygulamalarında duyarlılığı ve sinyal yoğunluğunu artırmak için kritik öneme sahiptir.

4.5. Klenbuterolün Voltametrik Davranışı

$2,0 \times 10^{-6}$ M klenbuterol'ün oksidasyonu, 0,1 M PBS (pH 7,0) çözeltisinde ve 50 mV/s tarama hızında, dört farklı elektrot konfigürasyonu kullanılarak CV ile incelenmiştir: Yalın GCE, GCE/GNPs, GCE/Nb ve GCE/GNPs@Nb. Şekil 4.15'te görüldüğü gibi, yalın GCE'de belirgin bir pik gözlemlenmemiştir; bu durum, modifiye edilmemiş yüzeyde zayıf elektrokimyasal aktivite ve yavaş elektron transferini göstermektedir (voltamogram a).



Şekil 4.15. Klenbuterolün farklı elektrotlar yüzeyindeki voltamogramları

GCE'nin GNP'lerle modifikasyonu, klenbuterol'ün anod cevabını önemli ölçüde artırmış ve yaklaşık 0,793 V civarında geniş bir oksidasyon pik değeri vermiştir. Bu artış, GNP'lerin sağladığı yüksek iletkenlik ve geniş yüzey alanına bağlanabilir (voltamogram b). Yalnızca Nb nanoparçacıklarıyla modifiye edilmiş

GCE, 0,783 V civarında geliştirilmiş bir pik vermiştir (voltamogram c). Özellikle, GCE/GNPs@Nb elektrodu, 0,780 V civarında keskin ve iyi tanımlanmış bir oksidasyon pik değeri üretmiş ve akım cevabı belirgin biçimde daha yüksek olmuştur (voltamogram d), bu da üstün elektrokatalitik aktiviteyi göstermektedir. Bu artış birkaç sinerjik faktöre bağlanabilir. Grafen nanoplateletleri geniş bir elektroaktif yüzey ve üstün elektriksel iletkenlik sunar, bu da klenbuterol moleküllerinin etkin adsorpsiyonunu ve daha hızlı elektron transferini kolaylaştırır. Nb nanoparçacıkları, ek aktif bölgeler sağlayarak elektrokatalitik aktiviteyi artırır ve yük transfer kinetiğini geliştirir.

EIS ile gözlemlenen azalmış R_{ct} ve belirgin şekilde artmış elektroaktif yüzey alanı, her iki bileşenin birlikte redoks reaksiyonunu hızlandığını ve sinyal yoğunluğunu artırdığını doğrulamaktadır. Bu özellikler, GCE/GNPs@Nb konfigürasyonunu klenbuterol tespiti için oldukça etkili kılmaktadır.

Nb'nin dahil edilmesinden kaynaklanan fizikokimyasal ve elektronik faktörler, GNPs@Nb kompozitinin üstün performansını açıklamaktadır (Yan vd., 2016). Nb, birden fazla stabil oksidasyon durumuna sahiptir ($Nb^{5+}/Nb^{4+}/Nb^{3+}$), bu da hızlı redoks geçişlerini ve elektrot–elektrolit arayüzünde elektron iletimini kolaylaştırır (Patra vd., 2023; Yan vd., 2016). Bu redoks çok yönlülüğü, GNP yüzeyi ile hedef analit arasında etkin yük transferini destekler.

Ayrıca, Nb yüksek oksijen affinitesine sahiptir ve yüzey oksijen türleri ile güçlü bağlar oluşturur (Yan vd., 2016), bu da klenbuterol adsorpsiyonu ve sonraki oksidasyon için bol hidroksil ve oksit aktif bölgeler sağlar. Nb nanoparçacıklarının grafen nanoplateletleri üzerinde homojen dağılımı, elektroaktif yüzey alanını artırır ve aglomerasyonu minimize ederek erişilebilir katalitik bölgelerin sayısını çoğaltır. Ayrıca, iletken GNP matrisi ile Nb nanoparçacıkları arasındaki yakın π – π ve elektronik etkileşim, yük transfer direncini düşürür ve elektron tünelleme yollarını hızlandırır (Karthik vd., 2018; Rosati vd., 2015).

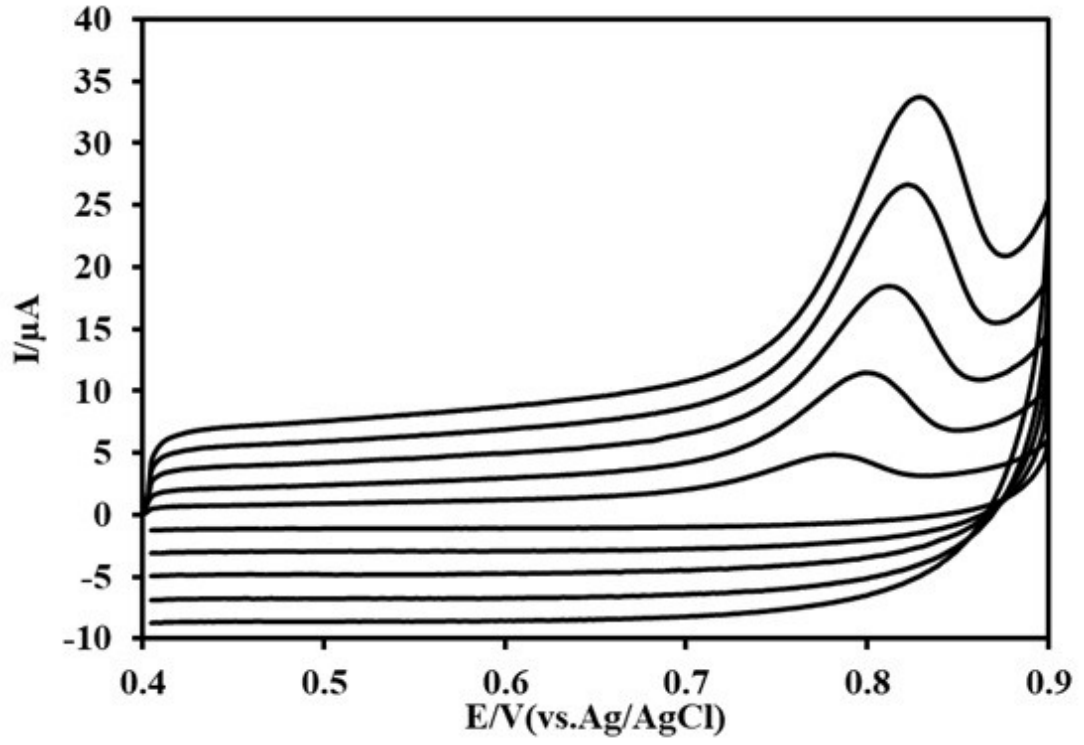
Diğer metal-dekorlu grafen sistemleriyle karşılaştırıldığında (Deng vd., 2017; Man vd., 2023b), Nb yüksek korozyon direnci, kimyasal kararlılık ve karbon destekleri ile güçlü etkileşim avantajlarını bir arada sunar; bu, dayanıklı ve tekrarlanabilir elektrokatalitik aktiviteyi mümkün kılar. Bu sinerjik etkiler, GNPs@Nb modifiye elektrotun klenbuterol oksidasyonuna karşı gösterdiği üstün voltametrik cevabı, yüksek tepe akımlarını ve düşük oksidasyon potansiyelini açıklar.

Klenbuterol oksidasyon sürecinin doğasını incelemek için, $2,0 \times 10^{-6}$ M klenbuterol için farklı tarama hızlarında CV'ler kaydedilmiştir (Şekil 4.16). Şekil 4.17'de görüldüğü gibi, akım cevabı (I_p) tarama hızı (v) ile doğru orantılıdır ve log-log grafiği (I_p vs v , Şekil 4.18) 1,20 eğimi vermiştir; Bu durum klenbuterol oksidasyonunun adsorpsiyon kontrollü bir mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir. Redoks kinetiğine dair daha fazla bilgi, tersinir olmayan reaksiyonlar için Laviron denklemi kullanılarak elde edilmiştir. Epa ile $\ln v$ grafiğinin eğimi 0,0308 V olarak belirlenmiş olup, Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Laviron eşitliğinde: ($E_p = E^\circ + RT/(\alpha nF) \ln \left[\frac{f_0}{1-f_0} \right] RTk^\circ/(\alpha nF) + RT\alpha nF \ln v$), R evrensel gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T mutlak sıcaklık (298 K), n elektrokimyasal süreçte yer alan elektron sayısı, F Faraday sabiti ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), E_p pik potansiyeli ve E° redoks çiftinin formal potansiyelidir. α , yük transfer katsayısını ve v tarama hızını ifade eder. Hesaplanan αn değeri yaklaşık 0,83'tür. Tipik $\alpha = 0,5$ kabul edilirse, klenbuterol sürecinde transfer edilen elektron sayısı yaklaşık 2 olarak tahmin edilmiştir.

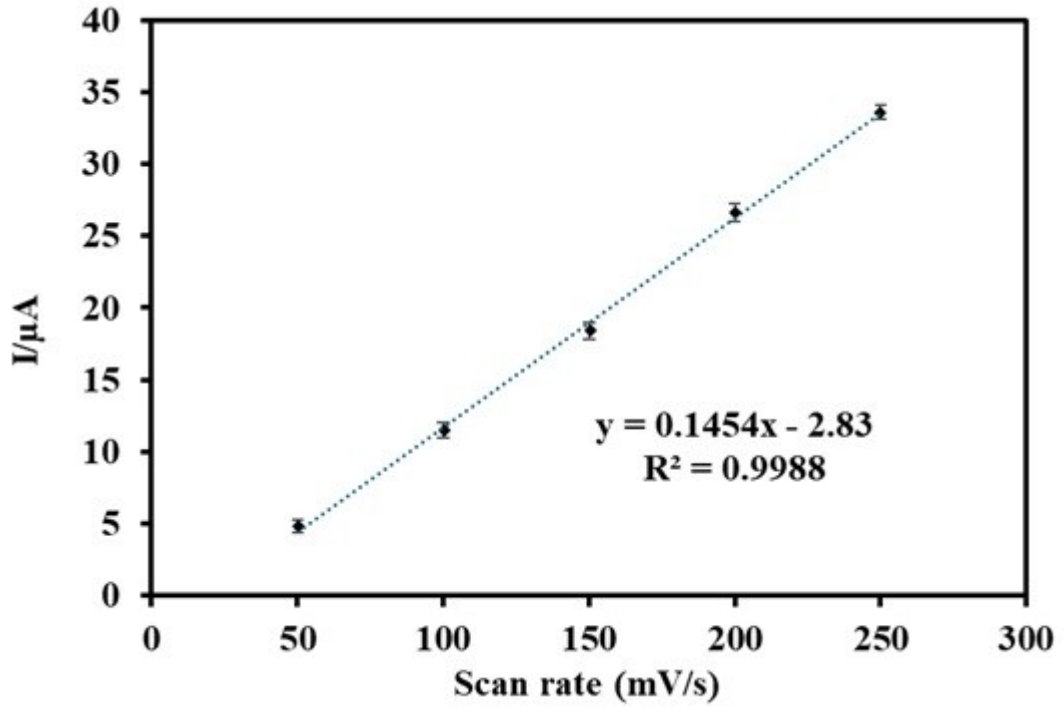
Bu bulgular, klenbuterol'ün GCE/GNPs@Nb yüzeyinde tersinmez, adsorpsiyon kontrollü bir oksidasyon reaksiyonuna uğradığını ve GNPs ile Nb arasındaki sinerjinin elektrokatalitik performansı artırdığını doğrulamaktadır.

Klenbuterol oksidasyon potansiyeline pH etkisi de, pH 4,0–10,0 arasında SWV kaydı yapılarak incelenmiştir. Şekil 4.20'de görüldüğü gibi, pik potansiyeli (E_p) pH arttıkça daha negatif değerlere kaymıştır; bu, redoks sürecinde protonların rol aldığını göstermektedir. Epa vs pH grafiği (Şekil 4.21) lineer olup şu ilişkiyi göstermektedir: $E_p(\text{V}) = -0,0167 \times \text{pH} + 0,9029$. Burada $-0,0167 \text{ V/pH}$ eğimi, yaklaşık 1:2 proton–elektron oranına karşılık gelir; bu da klenbuterol oksidasyonunun iki elektron ve bir proton içerdiğini gösterir (Lin vd., 2017).

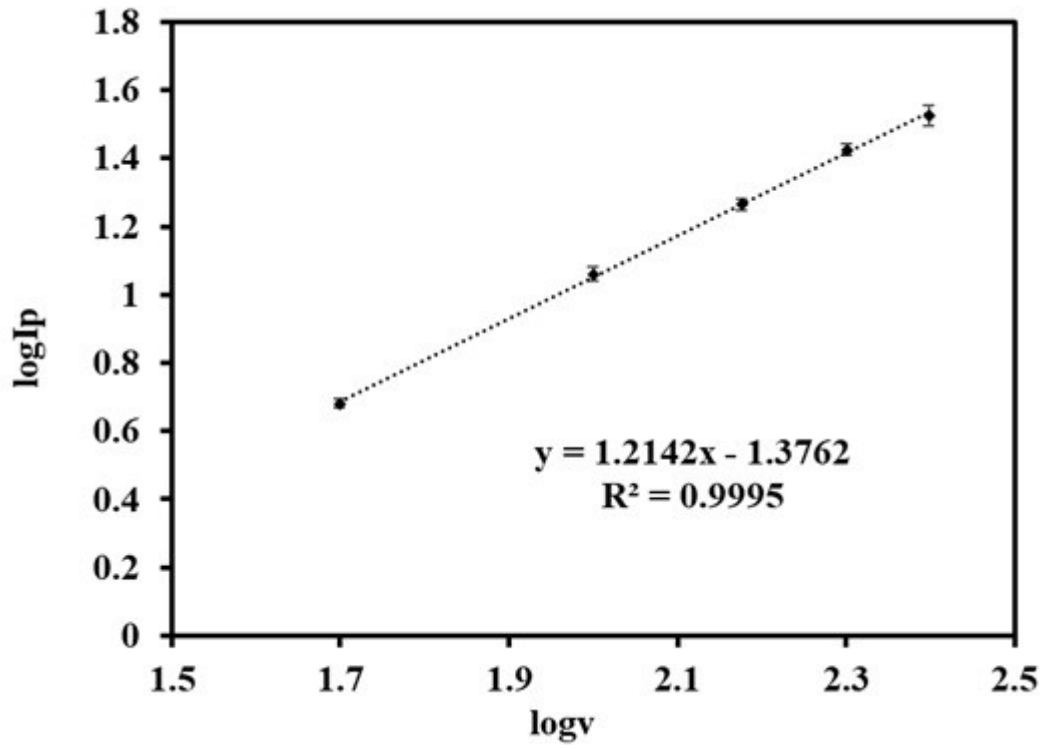
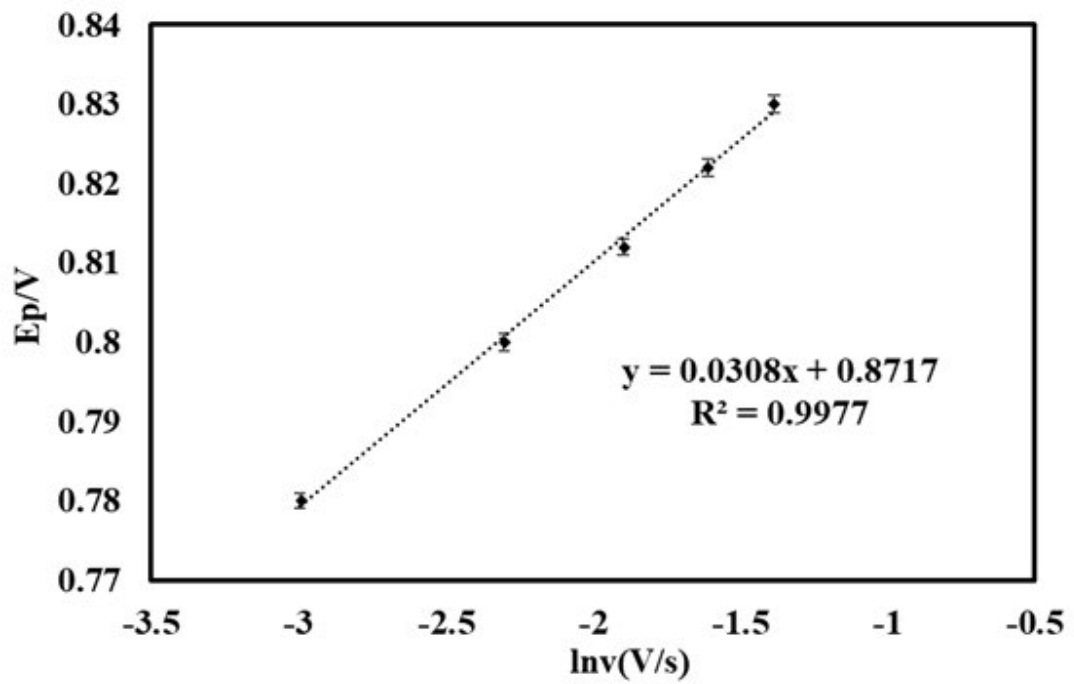
Test edilen pH değerlerinde voltametrik cevaplar neredeyse aynıdır, bu nedenle nötr ve biyolojik olarak uygun bir ortam sağladığı için pH 7,0 sonraki deneylerde seçilmiştir. Önerilen reaksiyon yolu Şekil 4.22'de gösterilmiştir.

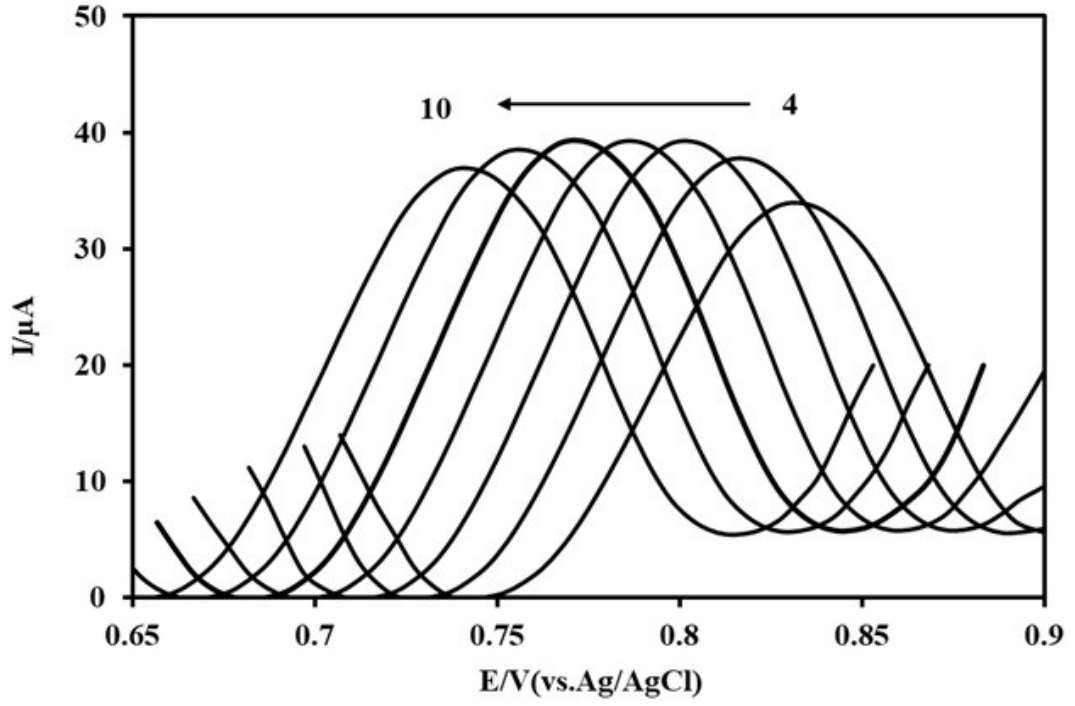


Şekil 4.16. Farklı tarama hızlarındaki voltamogramlar

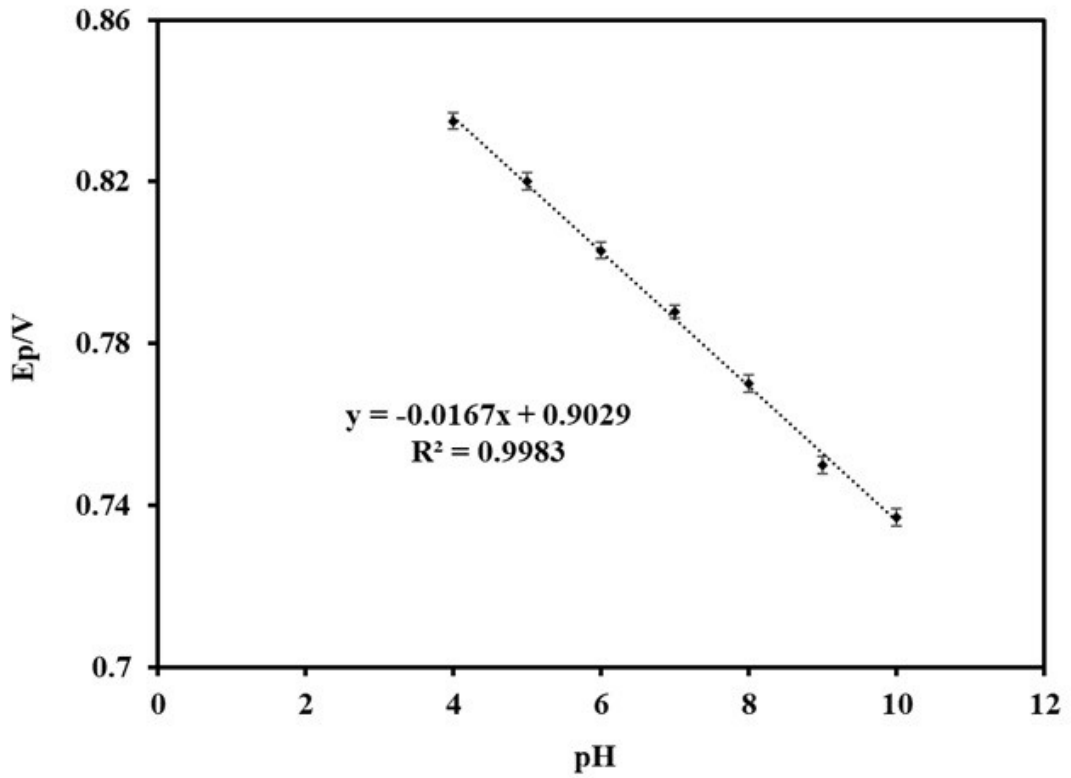


Şekil 4.17. Akım-tarama hızı grafiği

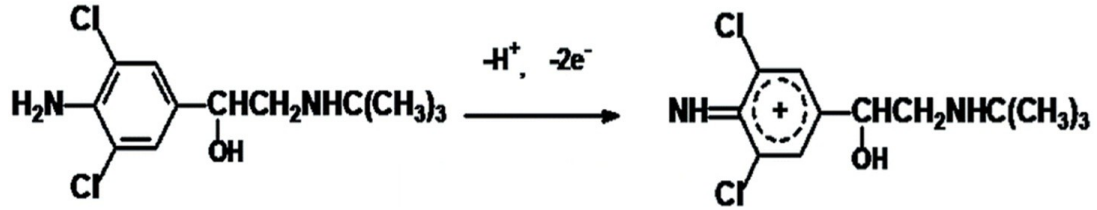
Şekil 4.18. $\log I$ - $\log v$ grafiğiŞekil 4.19. E_p - $\ln v$ grafiği



Şekil 4.20. Farklı pH değerlerinde alınan voltamogramlar



Şekil 4.21. Epa-pH grafiği

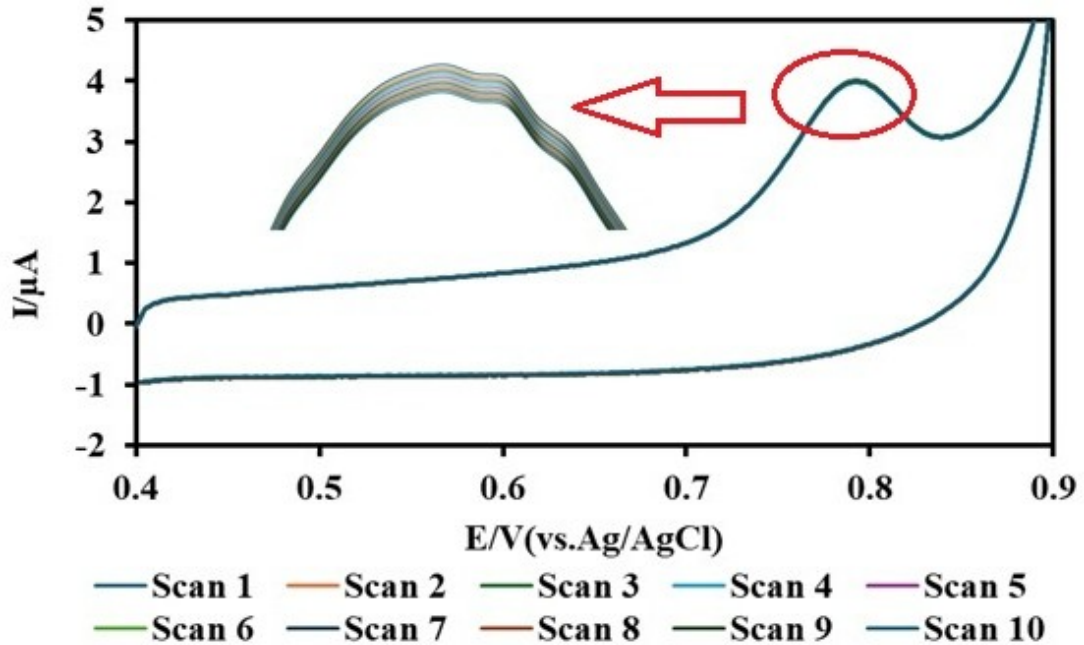


Şekil 4.22. Klenbuterolün olası elektrot reaksiyonu

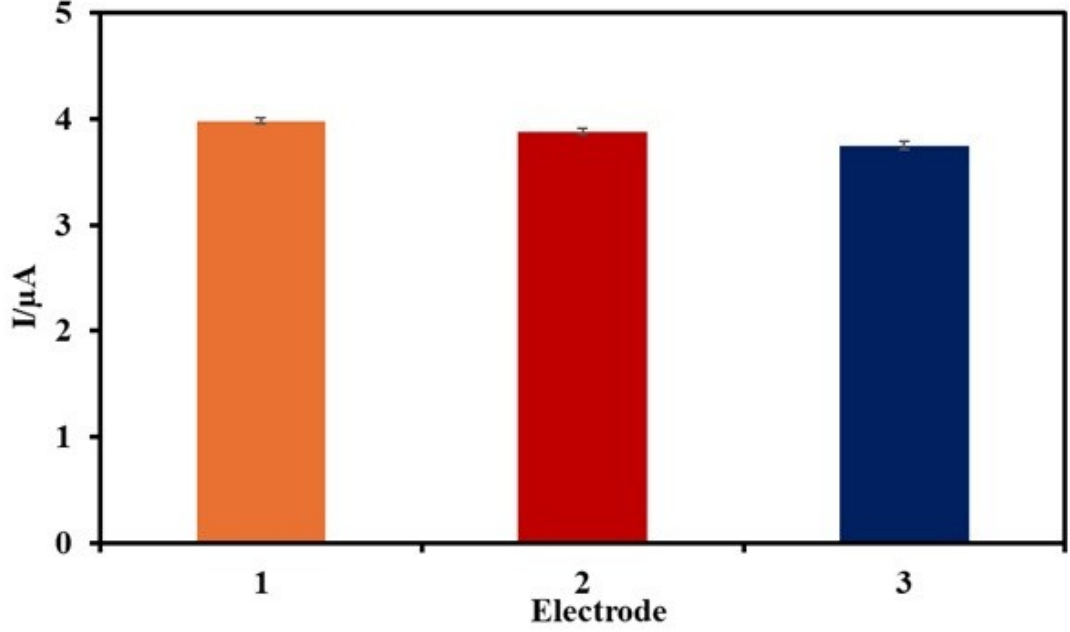
4.6. Elektrot Performansının Değerlendirilmesi

Klenbuterol tespiti için sensörün analitik performansı, tekrarlanabilirlik, üretilebilirlik, seçicilik ve uzun dönem stabilite açısından değerlendirilmiştir.

Tekrarlanabilirlik, aynı sensör kullanılarak 1,5 μ M klenbuterol için üst üste on tarama yapılmasıyla incelenmiştir (Şekil 4.23). Elde edilen bağıl standart sapma (BSS) yalnızca %0,5 olup, sensörün sinyal stabilitesinin ve kısa dönem tekrarlanabilirliğinin mükemmel olduğunu göstermektedir. Üretilebilirlik, üç bağımsız olarak hazırlanmış GCE/GNPs@Nb elektrodu kullanılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen BSS değeri %2,9 olup, elektrot üretim sürecinin güvenilirliğini ve birden fazla sensör arasında tutarlı performansı doğrulamaktadır (Şekil 4.24).



Şekil 4.23. Ardışık alınan klenbuterol voltamogramları

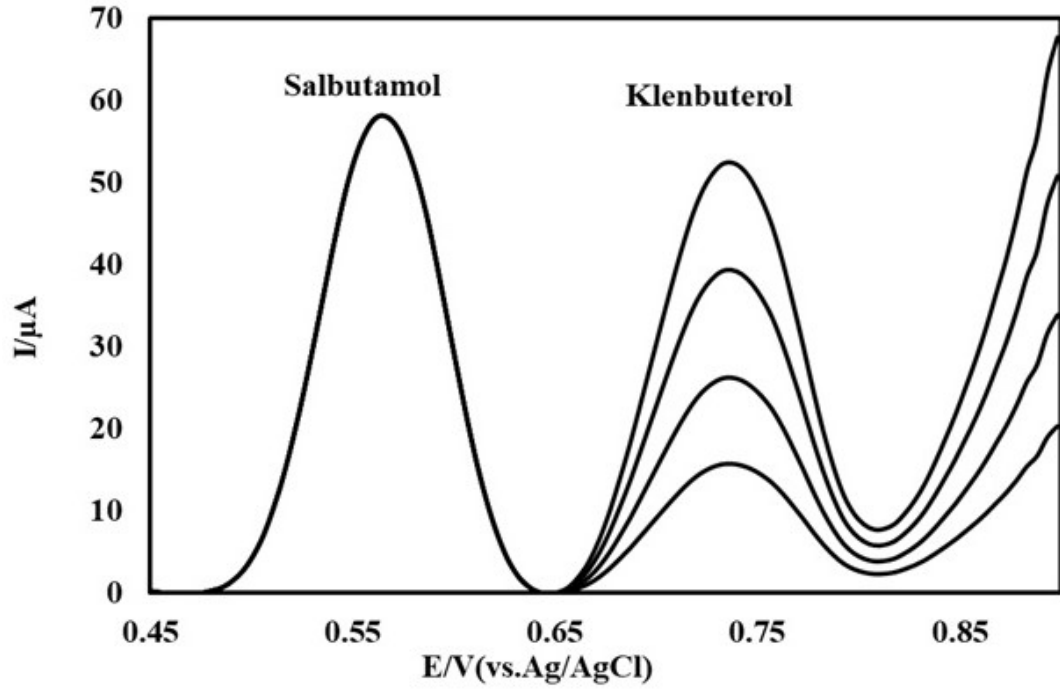


Şekil 4.24. 3 farklı elektrot için pik akımı değerleri

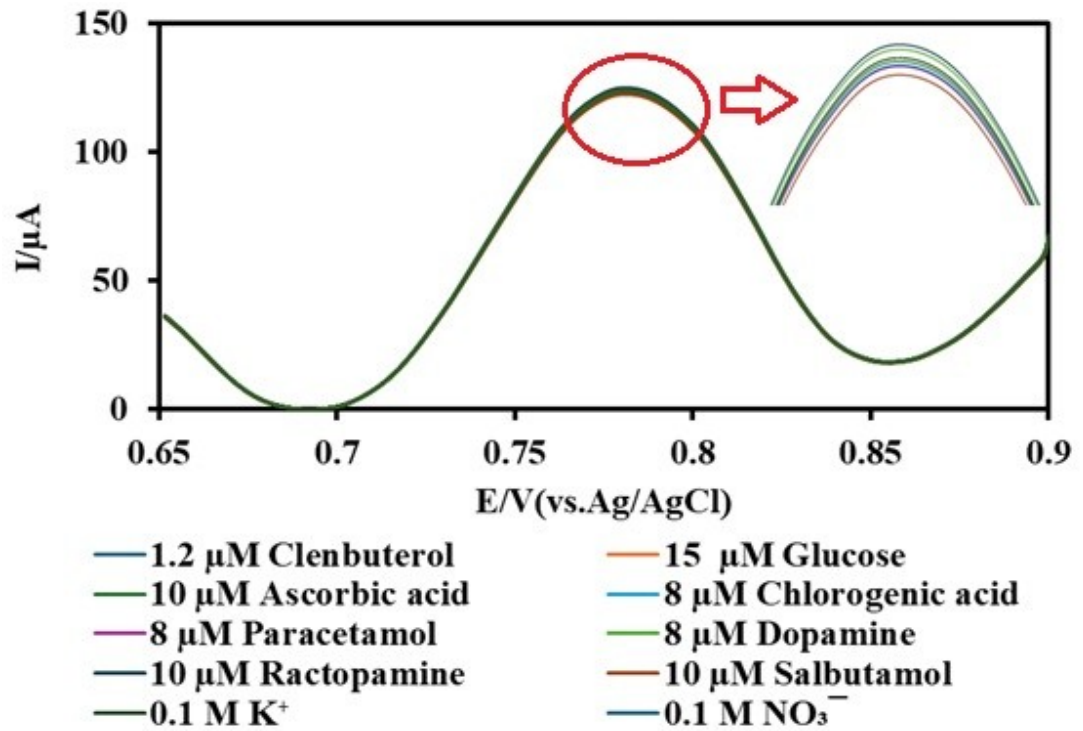
Seçicilik, yapısal ve elektrokimyasal olarak klenbuterol'e benzer bir bileşik olan salbutamol varlığında test edilmiştir. $1,3 \times 10^{-7}$ M, $2,2 \times 10^{-7}$ M, $3,5 \times 10^{-7}$ M ve $4,5 \times 10^{-7}$ M klenbuterol konsantrasyonları, $1,0 \times 10^{-5}$ M salbutamol varlığında SWV ile ölçülmüştür (Şekil 4.25). Ayrıca, sensörün cevabı, gıda ve biyolojik matrislerde yaygın olarak bulunan müdahaleci türlerin varlığında da test edilmiştir. Bu türler arasında glukoz, parasetamol, salbutamol, askorbik asit, dopamin, raktopamin, klorojenik asit, Na^+ , K^+ , Cl^- ve NO_3^- bulunmaktaydı (Şekil 4.26). Şekil 4.27'deki çubuk grafiklerde görüldüğü gibi, bu türlerin varlığı klenbuterol sinyalini önemli ölçüde etkilememiştir; bu, sensörün yüksek seçiciliğini ve müdahalelere karşı direncini doğrulamaktadır.

Stabilite, GCE/GNPs@Nb elektrodu 15 gün boyunca saklanarak ve $1,5 \mu\text{M}$ klenbuterol cevabı ölçülerek incelenmiştir (Şekil 4.28). Sensör, başlangıçtaki pik akımının %94'ünden fazlasını korumuş ve sinyal kaybı %6'dan az olmuştur. Bu durum, uzun dönem elektrokimyasal stabilitenin iyi olduğunu göstermektedir.

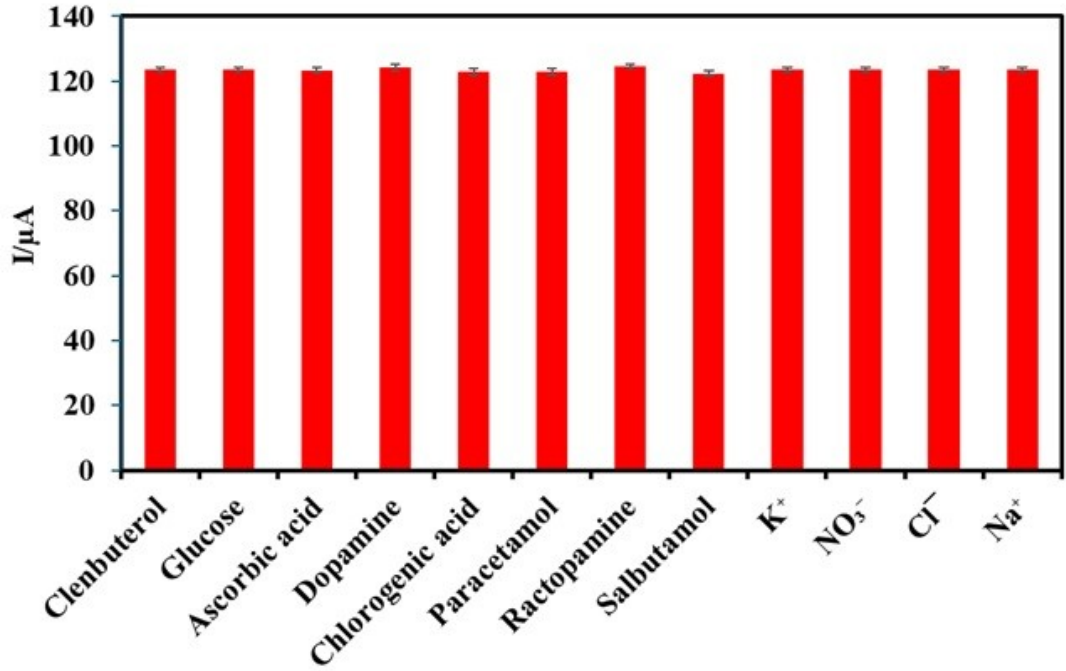
Bu olumlu performans özellikleri, GNP'ler ve Nb'nin entegre fonksiyonelliğine bağlanabilir. Grafen nanoplateletleri, geniş bir elektroaktif yüzey alanı, mükemmel elektriksel iletkenlik ve yüksek mekanik stabilite sağlar; Nb nanoparçacıkları ise katalitik bölgeler sağlayarak redoks aktivitesini artırır. Birlikte, sensör platformu, karmaşık örnek matrislerinde bile uzun süre boyunca hassas ve seçici tepkiler verebilecek sağlam ve güvenilir bir sensör oluşturur.



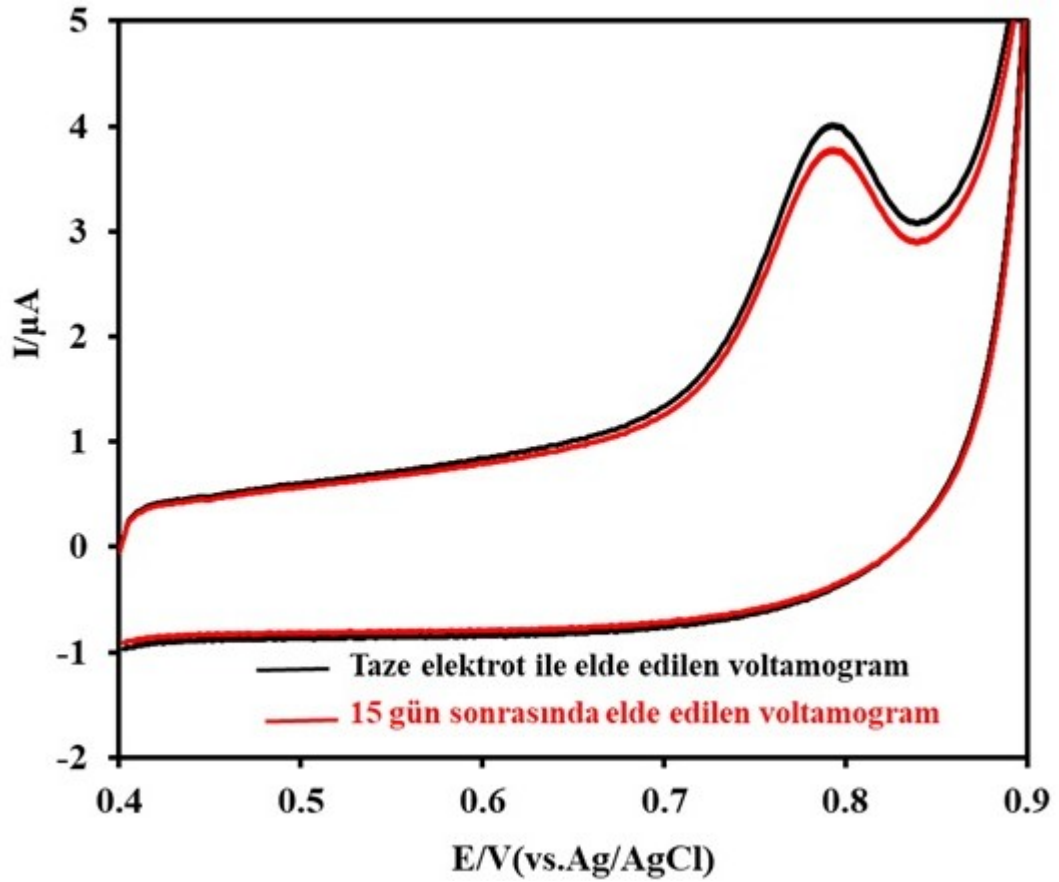
Şekil 4.25. Salbutamol varlığında klenbuterolün voltamogramları



Şekil 4.26. Çeşitli türlerin varlığında klenbuterolün voltamogramları



Şekil 4.27. Çeşitli türlerin varlığında alınan voltamogramlara ilişkin akım değerleri

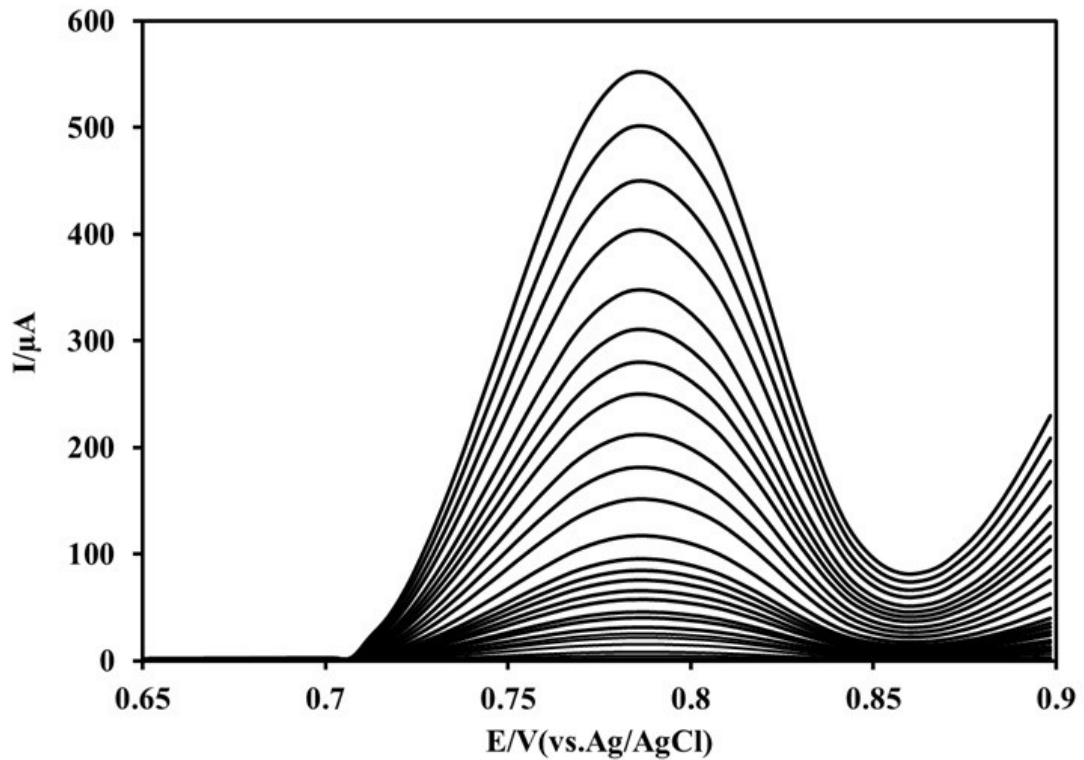


Şekil 4.28. Farklı zamanlarda alınmış voltamogramlar

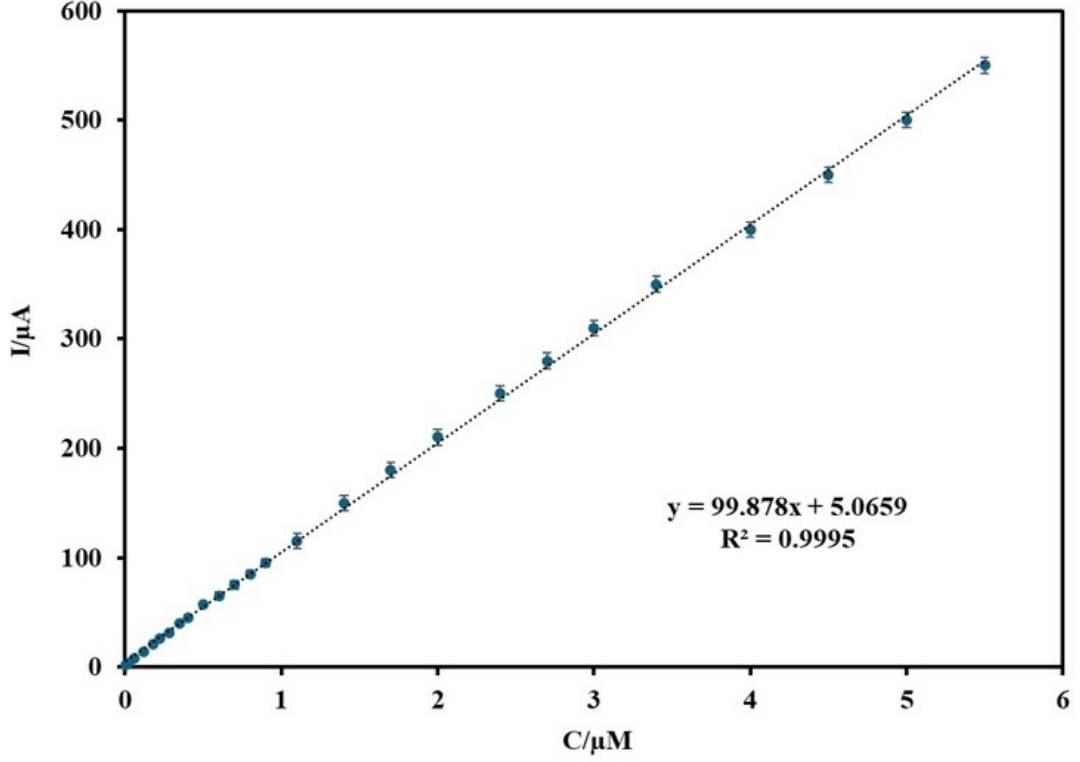
4.7. Lineer Aralık, Saptama Sınırı ve Sensitivite Tayini

Klenbuterol tayini için kare dalga voltaametrisi (SWV) yöntemi kullanılmıştır; bu yöntem üstün hassasiyeti, yüksek çözünürlüğü ve kapasitif akımın etkin şekilde bastırılmasını sağlar (Sanati vd., 2014). Geri dönüşsüz elektrot reaksiyonlarının olduğu durumlarda bile SWV, genellikle DPV veya LSV gibi diğer voltametrik yöntemlere kıyasla daha yüksek tepe akımı ve geliştirilmiş analitik performans sunar (Silva Mariano vd., 2024; Sarakhman vd., 2022). Bu avantajlar, GCE/GNPs@Nb sensörü ile düşük klenbuterol konsantrasyonlarının hassas tespiti için SWV'yi özellikle uygun hale getirir.

Şekil 4.29'da görüldüğü gibi, anodik akım klenbuterol konsantrasyonunun artmasıyla orantılı olarak artmıştır ve güçlü bir akım-konsantrasyon ilişkisi göstermektedir. Klenbuterol için kalibrasyon grafiği Şekil 4.30'da sunulmuştur. SWV ölçümlerinden elde edilen kalibrasyon eğrisi, $4,0 \times 10^{-9}$ M ile $5,5 \times 10^{-6}$ M arasında geniş bir lineer aralık göstermiştir. Bu aralık için regresyon denklemi: $I_p(\mu A) = 99,878 \times C(\mu M) + 5,0659$ ($R^2 = 0,9995$) LOD (saptama limiti), $3\sigma/m$ yöntemi kullanılarak $3,2 \times 10^{-10}$ M olarak hesaplanmıştır. Burada σ , boş örneğin standart sapmasını ve m ise kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade eder.



Şekil 4.29. Farklı konsantrasyon değerlerinde klenbuterole ait voltamogramlar



Şekil 4.30. Farklı konsantrasyonlar için akım-konsantrasyon grafiği

GCE/GNPs@Nb sensörünün hassasiyeti, SWV ile elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğiminden hesaplanmıştır. Pik akımı (μA), klenbuterol konsantrasyonuna (μM) karşı çizilmiş ve $99,878 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ eğimi elde edilmiştir; bu değer, sensör hassasiyetini temsil etmektedir. Bu sonuç, elektrot cevabının birim analit konsantrasyonuna karşılık geldiğini doğrular ve GNP@Nb modifiye platformun yüksek duyarlılık ve analitik doğruluğunu gösterir.

GNP'lerin yüksek yüzey alanı ve üstün iletkenliği ile Nb'nin elektrokatalitik katkısı, verimli elektron transferini kolaylaştırmış ve sinyal yoğunluğunu artırmıştır. Daha önce doğrulanan elektroaktif yüzey alanı artışı ve R_{ct} 'deki önemli azalma, sensörün üstün tespit yeteneğine katkıda bulunmuştur.

Bu malzeme özellikleri sayesinde sensör, olağanüstü geniş bir lineer çalışma aralığı ve düşük LOD göstermektedir; bu, önceki yöntemlerle karşılaştırıldığında önemli bir ilerlemedir (Liu vd., 2021; Lv vd., 2017; Man vd., 2023a; Zhan vd., 2021; Zhou vd., 2016; Ge vd., 2019; Wang vd., 2019; Lin ve Li, 2023; Xiao vd., 2022; The Huy vd., 2014; Zhai ve Liu, 2025) (Çizelge 4.1).

Bu sonuçlar, GCE/GNPs@Nb platformunun klenbuterol analizi için stabil ve

yüksek performanslı bir sensör olduğunu göstermektedir. Geniş lineer aralığı, düşük LOD ve güçlü sinyal yanıtı, sensörü gıda güvenliği ve biyomedikal analizde iz seviyesinde izlemede umut verici bir aday haline getirmektedir.

Çizelge 4.1. Klenbuterol saptanmasında elde edilen analitik parametrelerin literatür verileri ile karşılaştırılması

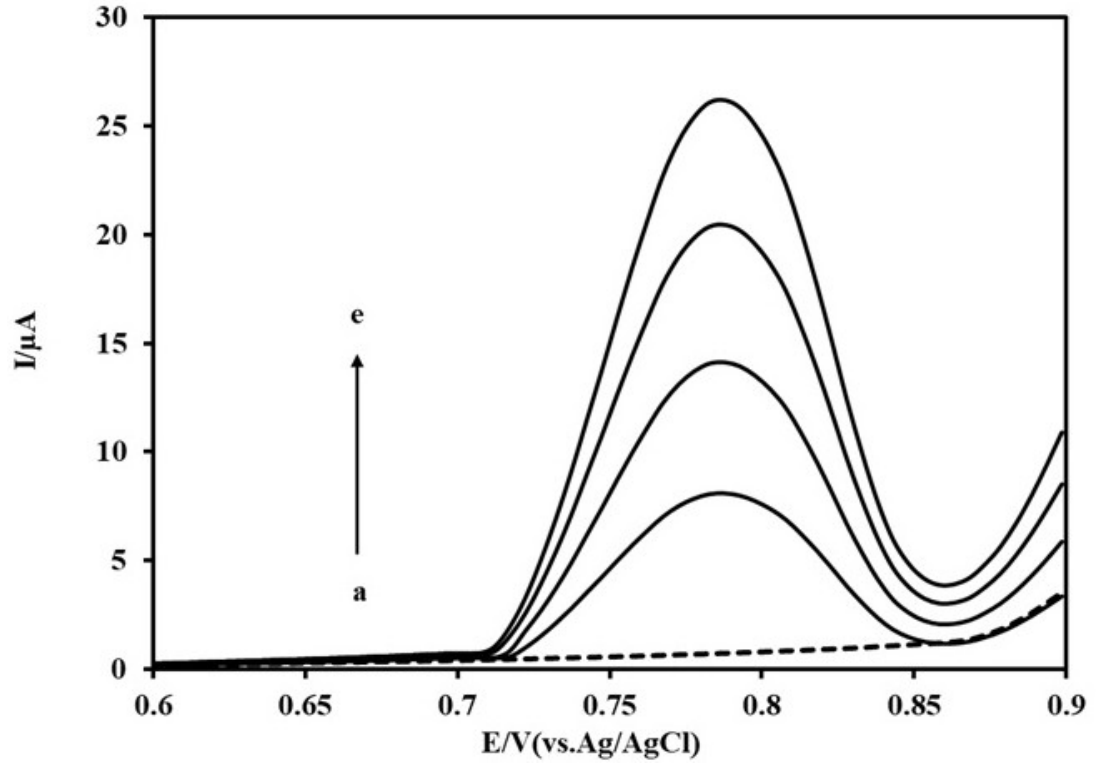
Malzeme	Lineer aralık (M)	LOD (M)	Kaynak
Phosphorene	$3,0 \times 10^{-7}$ - $9,0 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-7}$	(Ge vd., 2019)
Molecularly imprinted film	$2,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-8}$	(Liu vd., 2021)
GO/SWCNTs-Nafion polymer	$1,0 \times 10^{-8}$ - $6,0 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-9}$	(Lv vd., 2017)
Nickel-ferrite/graphene oxide	$9,9 \times 10^{-7}$ - $1,8 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-7}$	(Man vd., 2023)
HNbMoO ₆ /C	$1,0 \times 10^{-5}$ - $7,5 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-6}$	(Wang vd., 2019)
ZnO	$9,5 \times 10^{-10}$ - $3,1 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-10}$	(Zhan vd., 2021)
Graphene-nafion	$4,0 \times 10^{-7}$ - $3,0 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-7}$	(Zhou vd., 2016)
MIP/MnFe ₂ O ₄ -CQDs-CS	$1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-9}$	(Lin ve Li, 2023)
Graphene oxide/Rodamine B	$1,0 \times 10^{-7}$ - $7,0 \times 10^{-5}$	$9,6 \times 10^{-9}$	(Xiao vd., 2022)
MIP-CdTe QDs	Mevcut değil	$4,0 \times 10^{-7}$	(The Huy vd., 2014)
GNPs@Nb	$4,0 \times 10^{-9}$ - $5,5 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-10}$	Mevcut çalışma

4.8. Örnek Analizi

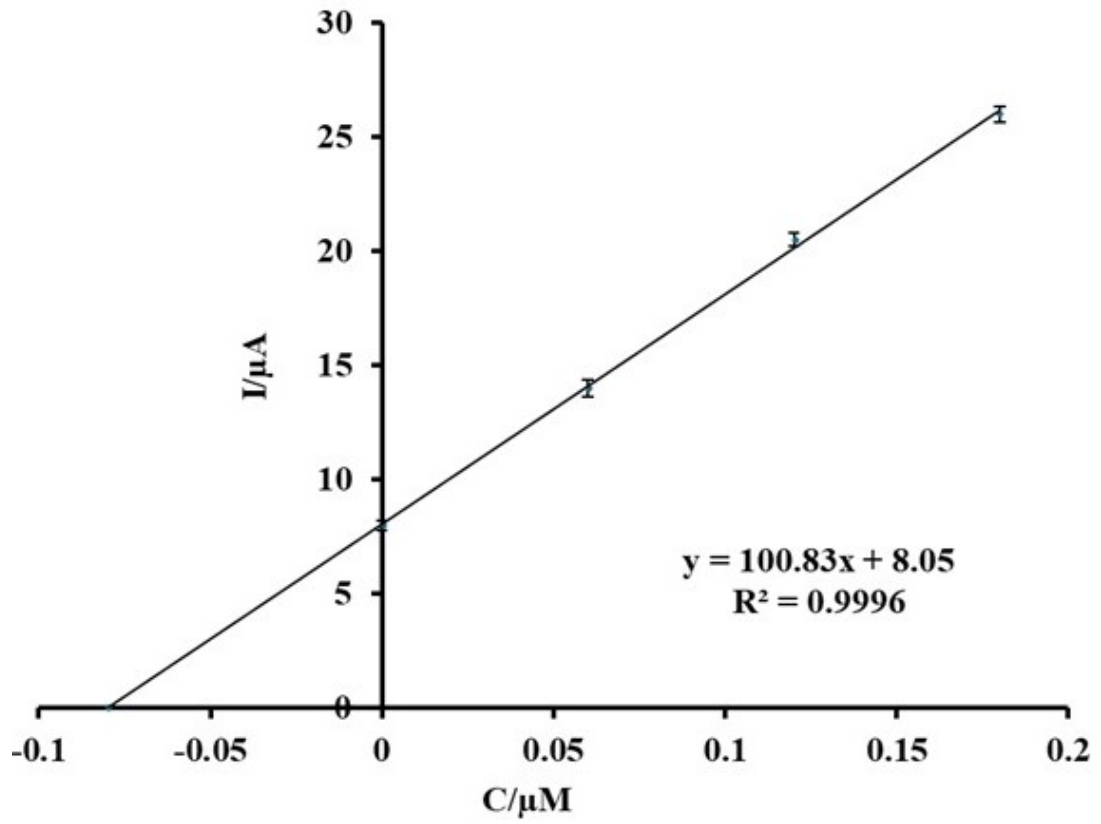
GCE/GNPs@Nb sensörünün uygulanabilirliğini göstermek amacıyla, klenbuterol sucuk, kan ve idrar gibi karmaşık gıda ve biyolojik matrislerde tespit edilmiştir. Sucuk örneğinde klenbuterol içeriği doğrudan SWV yöntemi ile miktarlandırılmış ve tespit edilen miktar $6,2 \pm 0,14$ µg/g olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Standart ilaveler, 0,06 µM, 0,12 µM ve 0,18 µM seviyelerinde gerçekleştirilmiştir. İlgili voltamgramlar ve akım cevabı ile klenbuterol konsantrasyonu arasındaki kalibrasyon grafiği Şekil 4.31 ve 4.32’de sunulmuştur. Elde edilen geri kazanım değerleri %99,2 ile %101,7 arasında değişmiş, yöntemin gıda örnekleri analizindeki yüksek doğruluğunu doğrulamıştır.

Çizelge 4.2. Sucuk örneğinin analizi

Yöntem	Miktar	Eklenen (µM)	Beklenen (µM)	Bulunan (µM)	Geri kazanım	BSS
Voltametri	6,2±0,14(ug/g)	-	-	0,079±0,0018	-	2,4
		0,06	0,139	0,138±0,0034	99,3	2,5
		0,12	0,199	0,203±0,0030	101,7	1,5
		0,18	1,259	0,257±0,0036	99,2	1,4
Spektroskopi	6,1±0,2(ug/g)	-	-	0,078±0,0025	-	3,2
		0,06	0,138	0,136±0,0036	98,6	2,7
		0,12	0,198	0,202±0,0056	102,0	2,8
		0,18	0,258	0,255±0,0048	99,2	1,9



Şekil 4.31. Sucuk örneğinin analizinden elde edilen voltamogramlar



Şekil 4.32. Örnek analizine ilişkin akım-konsantrasyon grafiği

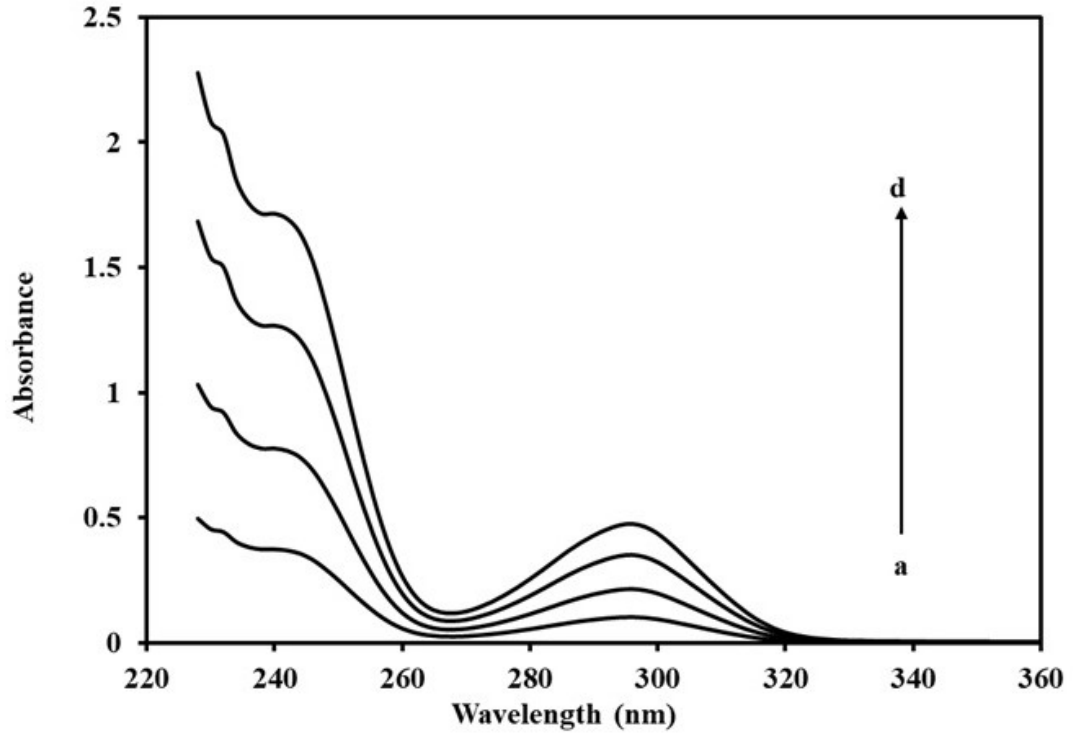
Önerilen voltametrik yöntemi doğrulamak için, aynı standart katma seviyeleri kullanılarak (0,06 μM , 0,12 μM ve 0,18 μM) UV-vis spektroskopisi ile de sosis örneklerinde klenbuterol tayini yapılmıştır. UV-vis analizi ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de listelenmiş, ilgili UV-vis spektrumları Şekil 4.33’te, absorbans-konsantrasyon kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.34’te gösterilmiştir. UV-vis yöntemi ile belirlenen clenbuterol miktarı $6,1 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$ olup, önerilen elektrot ile elde edilen sonuçlarla yakın uyum göstermektedir. İki yöntem arasındaki tutarlılığı değerlendirmek için t-testi uygulanmış, 2 serbestlik derecesi ile hesaplanan t-değeri 0,71 ve %95 güven aralığında karşılık gelen p-değeri 0,52 olarak bulunmuş, sonuçlar arasındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğunu göstermiştir (kritik t-değeri 4,3’ün oldukça altında).

Platformun biyolojik sistemlerdeki güvenilirliğini daha ileri değerlendirmek için, spiked kan ve idrar örneklerinde test edilmiştir. Her iki matris için de klenbuterol geri kazanımları sürekli olarak yüksek bulunmuş ve düşük RSD değerleri elde edilmiştir; bu da yüksek analitik doğruluk ve minimal matris etkisini göstermektedir. Ayrıntılı geri kazanım değerleri Çizelge 4.3’te sunulmuştur.

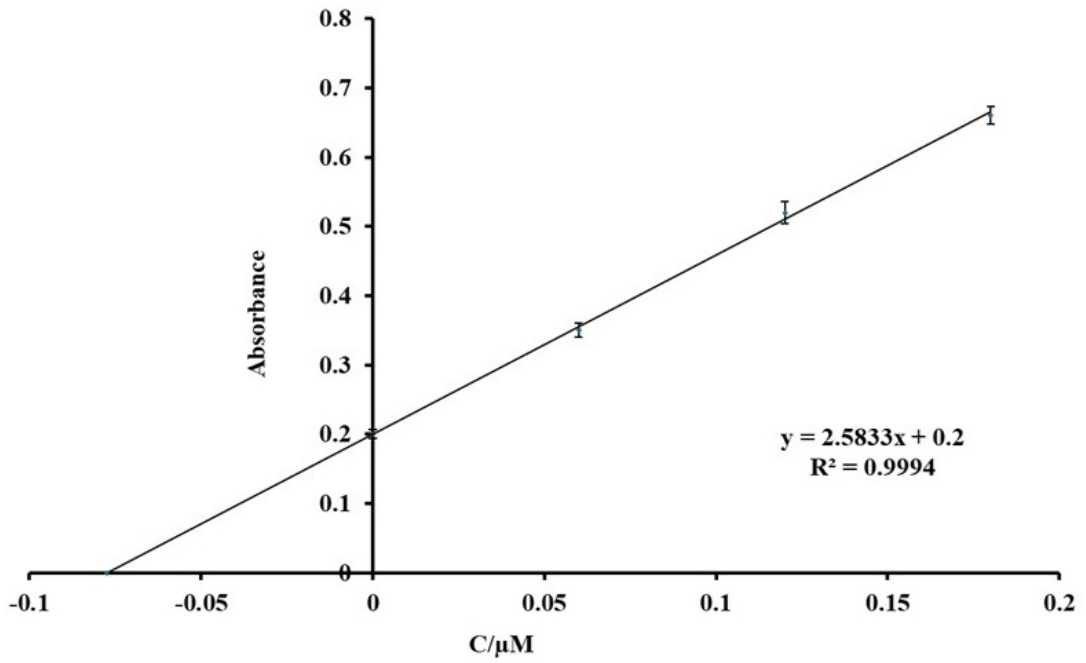
Tüm test edilen örneklerdeki mükemmel geri kazanımlar ve düşük RSD değerleri, sensörün sağlamlığını ve pratik kullanılabilirliğini vurgulamaktadır. GCE/GNPs@Nb platformunun gerçek matrislerdeki performansı, yüksek elektrokatalitik aktivite, yüzey kirlenmesine karşı direnç ve spesifik olmayan adsorpsiyonun etkin şekilde bastırılmasına bağlanmaktadır. Bu sonuçlar, sensörün gıda güvenliği izlemesi ve karmaşık ortamda klenbuterol tespiti gerektiren klinik teşhisler için güçlü potansiyelini göstermektedir.

Çizelge 4.3. Biyolojik örneklerin analizi

Numune	Eklenen (μM)	Bulunan (μM)	Geri kazanım	BSS
Yapay kan	0,060	$0,0590 \pm 0,0016$	99,0	2,7
	0,180	$0,1820 \pm 0,0022$	101,4	1,2
	0,280	$0,2830 \pm 0,0042$	100,5	1,5
Yapay idrar	0,120	$0,1215 \pm 0,0035$	101,3	2,9
	0,220	$0,2213 \pm 0,0035$	100,6	1,6
	0,350	$0,3556 \pm 0,0046$	101,6	1,3



Şekil 4.33. Örnek analizine ilişkin elde edilen spektrumlar



Şekil 4.34. Spektrumlara ilişkin absorbans-akım-konsantrasyon grafiği

5. TARTIŞMA

Bu çalışmada geliştirilen Nb nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş elektrot platformunun klenbuterolün voltametrik tayininde gösterdiği performans, hem analitik hem de elektrokimyasal açıdan kapsamlı bir şekilde değerlendirildi. Elde edilen bulgular, geliştirilen elektrot yüzeyinin klenbuterol oksidasyonu için son derece uygun bir mikroçevre sunduğunu ve geleneksel çıplak GCE'ye kıyasla belirgin bir iyileşme sağladığını göstermektedir. Bu iyileşmeler; elektrot yüzey morfolojisindeki artış, elektrokimyasal aktif yüzey alanındaki genişleme, yük transfer kinetiğinin hızlanması ve klenbuterolün modifiye yüzeye karşı geliştirdiği adsorptif etkileşimlerin güçlenmesi gibi bir dizi mekanizmanın birleşik etkisinden kaynaklanmaktadır.

Modifikasyonun elektrokimyasal aktivite üzerindeki etkisi öncelikle üzey morfolojisi ve bileşim analizleri ile desteklenmiştir. SEM görüntülerinde Nb nanoparçacıklarının elektrot yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığı, karbon bazlı iletken matrisle iyi bir bütünleşme sağladığı ve üç boyutlu bir yüzey topografisi oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu tür bir yüzey mimarisi, klenbuterolün elektrot yüzeyine difüzyonunu kolaylaştırmakta ve analit molekülleri için daha fazla aktif bölge oluşturarak akım tepkisini artırmaktadır. EDX analizleri ile Nb elementine ilişkin karakteristik sinyallerin doğrulanması, yüzey kompozisyonunun başarıyla elde edildiğini göstermiştir. XRD analizleri ise Nb fazına ilişkin belirgin difraksiyon piklerini ortaya koyarak nanoparçacıkların kristal niteliğini doğrulamıştır. Bu kristalin yapı, elektron transfer sürecini kolaylaştıran düzenli enerji bantlarına sahip materyallere özgü bir davranış göstermektedir.

Elektroaktif yüzey alanı ölçümleri, Nb modifikasyonunun elektrokimyasal performansı artırdığına dair güçlü kanıtlardan bir diğerini oluşturmaktadır. Çıplak GCE üzerinde sınırlı bir aktif alan mevcutken, Nb nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş elektrot üzerinde bu alanın belirgin ölçüde arttığı hesaplanmıştır. Aktif yüzey alanındaki artış, analit moleküllerinin daha fazla sayıda aktif bölgeyle etkileşime girmesini sağlayarak daha yüksek pik akımı elde edilmesine doğrudan katkıda bulunmuştur. Bu sonuç, yüzey modifikasyonunun elektrot kinetik parametreleri üzerindeki olumlu etkisini desteklemektedir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) verileri de bu bulgularla uyumludur. Elde edilen Nyquist diyagramlarında, çıplak GCE'nin yarım daire çapının oldukça geniş olduğu ve bu durumun yüksek yük transfer direncine (R_{ct}) işaret ettiği görülmüştür. Buna karşın Nb modifikasyonu sonrasında yarım daire

çapının keskin bir şekilde küçülmesi, R_{ct} değerinin düştüğünü ve elektrot–analit ara yüzeyinde elektron transferinin çok daha hızlı gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Bu durum elektrot yüzeyinin iletkenliğini artırdığı gibi, Nb nanoparçacıklarının elektron transferine aracılık eden katalitik davranışını da doğrulamaktadır. EIS sonuçları aynı zamanda Nb'nun elektrokimyasal sistemde yük transferini hızlandırıcı bir köprü görevi gördüğünü göstermektedir.

Klenbuterolün elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, modifiye edilmiş elektrot üzerinde belirgin bir oksidasyon pikinin elde edildiği ve pik şiddetinin yalın GCE'ye kıyasla önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Bu artışın yalnızca yüzey alanı genişlemesinden değil, aynı zamanda Nb nanoparçacıklarının benzersiz elektronik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Metal oksit yapılar, yüzeylerinde klenbuterol gibi organik moleküllerin adsorpsiyonunu kolaylaştıran Lewis asit–baz etkileşimlerine sahip olabilir. Klenbuterolün amin grupları ile Nb yüzeyi arasındaki olası koordinatif etkileşimler, analitin yüzeye yakın bölgedeki yoğunluğunu artırarak daha yüksek akım tepkisine yol açmaktadır. Bu bağlamda klenbuterol oksidasyonunun adsorptif bir süreçle desteklendiği yorumu yapılabilir.

Kinetik incelemeler, pik akımının tarama hızıyla olan ilişkisini ortaya koymuş ve klenbuterolün elektrot yüzeyinde adsorpsiyon kontrollü bir mekanizmayla oksitlendiği yönünde bulgular sunmuştur. Tarama hızına karşı akım grafikleri incelendiğinde hem difüzyon kontrollü bileşenlerin hem de yüzey adsorpsiyonunun süreçte rol oynadığı görülmüştür. Bu bulgu, Nb modifikasyonunun yalnızca difüzyon kolaylaştırıcı bir yüzey sağlamakla kalmadığını, aynı zamanda elektrot yüzeyinde klenbuterol tutulumunu artırarak analitik hassasiyeti desteklediğini göstermektedir.

Analitik performans açısından değerlendirildiğinde, hazırlanan voltametrik platformun oldukça geniş bir lineer çalışma aralığı sağladığı görülmüştür. Geliştirilen elektrot, düşük konsantrasyon seviyelerinde bile klenbuterol için net ve tekrarlanabilir bir oksidasyon piki üretebilmiştir. Hesaplanan azami duyarlılık, düşük LOD değeri, çalışmanın hedefi olan iz düzeylerinde klenbuterol belirlenmesine olanak tanımaktadır. Bu durum modifiye edilmiş elektrotun hem ultra-düşük konsantrasyonlarda hem de daha yüksek analit düzeylerinde güvenilir ölçümler sağlayabildiğini göstermektedir.

Gerçek numune analizleri, geliştirilen elektrokimyasal platformun pratik uygulamalardaki etkinliğini değerlendirmek açısından önemlidir. Hayvansal ürünlerden elde edilen numunelere uygulanan standart ilave yöntemiyle

gerçekleştirilen analizlerde, geri kazanım oranlarının kabul edilebilir düzeylerde olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, matris etkilerinin Nb modifiye yüzeyi anlamlı bir şekilde bozmadığını, tersine elektrotun karmaşık yapısal içeriklere sahip gıda numunelerinde bile güvenilir performans sunduğunu göstermektedir. Geliştirilen platformun hayvansal ürünlerde kalıntı klenbuterol tayini için uygun olduğu böylece ortaya konmuştur.

Tekrarlanabilirlik ve tekrarlanabilirlik sonuçları da elektrotun kararlılığı açısından önemli ipuçları vermektedir. Geliştirilen elektrot üzerinde yapılan sürekli ölçümlerde, pik akımının standart sapmasının düşük olması, yüzeyin kimyasal ve mekanik olarak stabil olduğunu göstermektedir. Aynı elektrotun farklı günlerde benzer sonuçlar vermesi ise platformun zaman içinde güvenilirliğini ortaya koymaktadır. Üç farklı elektrot üzerinde elde edilen sonuçlar, elektrot hazırlama sürecinin tekrarlanabilir olduğunu ve yüzey modifikasyonunun kontrollü şekilde yürütülebilir olduğunu göstermiştir.

İlave olarak, seçicilik çalışmaları klenbuterolün belirli potansiyel girişimciler karşısında kararlı bir elektrokimyasal sinyal ürettiğini göstermiştir. Olağan hayvansal matrislerde bulunabilecek moleküller, iyonlar veya yapısal olarak benzer bazı ilaç kalıntıları, klenbuterol sinyalini anlamlı şekilde etkilememiştir. Bu durum, Nb modifiye edilmiş yüzeyin analiti ayırt etme kabiliyetine sahip olduğunu ve klenbuterol belirlemede spesifik bir davranış sergilediğini göstermektedir.

Tüm bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, Nb nanoparçacıklarıyla modifiye edilmiş GCE'nin klenbuterolün elektrokimyasal tayininde yüksek hassasiyet, geniş doğrusal aralık, düşük algılama sınırı, güçlü seçicilik ve mükemmel tekrarlanabilirlik sunduğu açıkça ortaya konmuştur. Bu çalışma, klenbuterol gibi yasa dışı büyüme düzenleyicilerinin hızlı ve güvenilir bir şekilde tespit edilmesini sağlayacak pratik, düşük maliyetli ve etkili bir voltametrik platform sunmaktadır. Geleneksel kromatografik tekniklere kıyasla daha hızlı analiz süresi, düşük numune hazırlama gereksinimi ve taşınabilir ölçüm olanağı gibi avantajlar, elektrokimyasal yöntemleri bu tür uygulamalar için oldukça cazip hale getirmektedir.

Sonuç olarak, burada geliştirilen elektrokimyasal sensör, gıda güvenliği uygulamalarında klenbuterol iz miktarlarının tespiti için oldukça başarılı bir alternatif oluşturmaktadır. Nb nanoparçacıklarının elektrot performansını artırmadaki etkinliği net bir şekilde ortaya konmuş olup, bu yaklaşımın benzer farmakolojik ajanların tayininde de uygulanabilir olduğu düşünülmektedir.

6. SONUÇLAR

Sonuç olarak, GNP ve Nb nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş bir camy karbon elektrot (GCE/GNPs@Nb) kullanılarak, klenbuterolün hassas tespiti için etkili bir voltametrik sensör geliştirilmiştir. Kompozit platform, GNP ve Nb nanoparçacıklarının sinerjik kombinasyonu sayesinde önemli ölçüde genişletilmiş elektroaktif yüzey alanı ve azaltılmış yük transfer direnci gibi üstün elektrokimyasal özellikler göstermiştir.

Elektrokimyasal incelemeler, GCE/GNPs@Nb elektrodunun, sinyal şiddeti, tespit hassasiyeti ve genel elektrokatalitik etkinlik açısından GCE, GCE/GNPs, ve GCE/Nb'den önemli ölçüde üstün olduğunu doğrulamıştır. Sensör, geniş bir çalışma aralığı ($4,0 \times 10^{-9}$ M – $5,5 \times 10^{-6}$ M), düşük LOD ($3,2 \times 10^{-10}$ M) ve olağanüstü tekrar edilebilirlik, üretilebilirlik ve seçicilik göstermiştir; hatta yaygın moleküllerin varlığında dahi performansını korumuştur.

Önemle, sensör sosis, kan ve idrar gibi gıda ve biyolojik örneklerde klenbuterol analizi için başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen yüksek geri kazanım ve düşük BSS değerleri, karmaşık örnek matrislerinde doğruluk ve güvenilirliği kanıtlamıştır.

GNPs@Nb kompozitinin üstün performansı, Nb'nin güçlü elektronik etkileşimi ve çok değerlikli redoks aktivitesine bağlanabilir; bu özellikler, yük transfer kinetiğini, yüzey reaktivitesini ve genel katalitik dayanıklılığı artırarak, diğer metal dekorlu grafen sistemlerine kıyasla üstün elektrokatalitik etkinlik sağlar.

GCE/GNPs@Nb sensörü, basit ve çevre dostu bir yöntemle hazırlanmıştır. Nb nanoparçacıkları, minimal çözücü kullanımı ve tehlikeli reaktifler olmadan, ılımlı koşullarda sentezlenmiştir; bu yaklaşım yeşil kimya prensipleri ile uyumludur. Ardından elektrotun GNP ve Nb ile modifikasyonu, tekrarlanabilir, ölçeklenebilir ve düşük kaynak tüketimli bir işlemle gerçekleştirilmiştir; bu sayede birden fazla elektrot hazırlanabilir. Bu yöntem, sensör platformunun yüksek hassasiyetli ve seçici olmasının yanı sıra ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir olmasını sağlamaktadır ve gıda güvenliği, klinik ve adli uygulamalarda pratik kullanılabilirliğini artırmaktadır.

Bu sonuçlar, GCE/GNPs@Nb platformunun gıda güvenliği, klinik teşhis ve adli izleme için iz düzeyinde klenbuterol tespitinde yüksek potansiyele sahip olduğunu vurgulamaktadır. Çalışma, iletken karbon nanoyapıları ile katalitik olarak

aktif metal nanoparçacıkların entegrasyonunun, yüksek performanslı elektrokimyasal sensör tasarımında sağladığı avantajları ortaya koymaktadır.

7. ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında geliştirilen GCE/GNPs@Nb tabanlı voltametrik platform, klenbuterolün iz düzeyde tayini için yüksek hassasiyet, düşük tespit limiti ve geniş lineer aralık gibi önemli analitik avantajlar sunmuştur. Çalışmanın ortaya koyduğu bulgular doğrultusunda, sensör performansının daha da geliştirilmesi, uygulama alanlarının genişletilmesi ve sistematik optimizasyon stratejilerinin belirlenmesi için çeşitli öneriler sunulabilir.

İlk olarak, sensör yüzeyinde kullanılan GNPs@Nb kompozit yapısının farklı oranlarda optimize edilmesi, elektrokimyasal sinyallerin daha da güçlendirilmesine katkı sağlayabilir. GNP ve Nb nanoparçacıklarının ağırlık oranlarının sistematik olarak değiştirilmesi, elektrot ara yüzeyinde daha homojen bir dağılım ve daha fazla aktif bölge elde edilmesine yardımcı olabilir. Ayrıca, GNPs içerisinde farklı fonksiyonelleştirme gruplarının kullanılması (örneğin $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ gibi) analitin elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu artırarak duyarlılığı iyileştirebilir.

Bunun yanında, hazırlanan sensör platformunun farklı elektrot tipleriyle uyumluluğu incelenmelidir. Özellikle ekran baskılı karbon elektrotlar (SPCE) veya bor katkılı elmas elektrot (BDDE) gibi taşınabilir ve tek kullanımlık elektrot sistemleriyle entegrasyon, sahada hızlı ve ekonomik analizlerin yapılmasına olanak sağlayabilir. Taşınabilir bir potansiyostat ile birlikte kullanıldığında, geliştirilen yöntem gerçek zamanlı gıda güvenliği kontrolleri için pratik bir çözüme dönüşebilir.

Gerçek örnek analizlerinde sensörün başarıyla uygulanmasına rağmen, farklı gıda matrislerinde (örneğin et, karaciğer, tavuk ürünleri, süt türevleri) karşılaşılabilecek potansiyel girişimlerin sistematik bir şekilde incelenmesi gelecekteki çalışmalar açısından önemlidir. Matris etkilerini azaltmak amacıyla, örnek hazırlama protokollerinin (katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, dispersif SPE vb.) daha az zaman alacak şekilde optimize edilmesi önerilmektedir. Ayrıca, kompleks matrislerde daha kararlı bir sinyal elde etmek için polimer bazlı seçici membranlar veya moleküler baskılı polimerler (MIP) ile elektrot yüzeyinin modifiye edilmesi değerlendirilebilir.

Elektrokimyasal karakterizasyon açısından, farklı tekniklerin (diferansiyel puls voltametri, amperometri, potansiyometrik yöntemler) sensörün performansı üzerindeki etkilerinin araştırılması faydalı olacaktır. Özellikle amperometrik modda akım cevaplarının incelenmesi, gerçek zamanlı izleme uygulamaları için önemli veriler sağlayabilir. Ayrıca, uzun dönemli stabilitenin test edilmesi, sensörün raf

ömrü ve depolama koşullarının optimize edilmesi açısından kritik bir konudur.

Son olarak, geliştirilen sistemin yalnızca klenbuterol değil, yapısal olarak benzer diğer β -agonistlerin (örneğin salbutamol, raktopamin, zilpaterol) tayininde de uygulanabilirliği araştırılmalıdır. Bu kapsamda, çoklu analiz yapabilen bir elektrokimyasal platform geliştirmek, gıda güvenliği açısından geniş kapsamlı bir izleme stratejisi sunacaktır. Aynı zamanda, sensörün farmasötik preparatlarda ve klinik numunelerde uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi, biyomedikal kullanımlar için yeni kapılar açabilir.

Bu öneriler doğrultusunda yapılacak çalışmalar, geliştirilen GCE/GNPs@Nb platformunun akademik ve endüstriyel kullanım alanlarını genişletecek, yöntemin hem duyarlılığını artıracak hem de rutin analizler için daha uygulanabilir bir sensör sistemine dönüşmesine katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Alahmad, W., Kaya, S. I., Cetinkaya, A., Varanusupakul, P., & Ozkan, S. A. (2023). Green chemistry methods for food analysis: Overview of sample preparation and determination. *Advances in Sample Preparation*, 5, 100053.
- Chen, A., Wei, Y., Tuo, D., Zhou, C., Shi, S., Tang, N., He, Q., & Liu, J. (2024). Submicromolar electrochemical sensing platform for fast Fluoxetine quantification based on Nb₂CTx MXene and nitrogen-doped graphene oxide nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 970, 172557.
- Chen, X., Wu, R., Sun, L., Yao, Q., & Chen, X. (2016). A sensitive solid-state electrochemiluminescence sensor for clenbuterol relying on a PtNPs/RuSiNPs/Nafion composite modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 781, 310-314.
- de Oliveira, R. H., da Silva, M. M., de Carvalho, C. T., Goncalves, D. A., & Dos Reis, D. D. (2025). Niobium-Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes for Voltammetric Detection of Paracetamol. *ACS Omega*, 10(19), 19410-19421.
- Deng, Y., Wu, J., Tu, K., Xu, H., Ma, L., Chen, J., & Qian, S. (2017). Fabrication of an electrochemical sensor based on a graphene/Au composite for the determination of clenbuterol in beef samples. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(7), 6108-6117.
- Egeberg, A., Faden, L. P., Zimina, A., Grunwaldt, J. D., Gerthsen, D., & Feldmann, C. (2021). Liquid-phase synthesis of highly oxophilic zerovalent niobium and tantalum nanoparticles. *Chemical Communications*, 57(30), 3648-3651.
- Ge, Y., Qu, M., Xu, L., Wang, X., Xin, J., Liao, X., Li, M., Li, M., & Wen, Y. (2019). Phosphorene nanocomposite with high environmental stability and antifouling capability for simultaneous sensing of clenbuterol and ractopamine. *Microchimica Acta*, 186(12), 836.
- Islam, T., Hasan, M. M., Awal, A., Nurunnabi, M., & Ahammad, A. J. S. (2020). Metal Nanoparticles for Electrochemical Sensing: Progress and Challenges in the Clinical Transition of Point-of-Care Testing. *Molecules*, 25(24).
- Jigyasa, & Kaur Rajput, J. (2023). Nanosensors: A smart remedy for early detection of clenbuterol contamination in food. *Food Chem*, 426, 136569.
- Jiménez-Suárez, A., & Prolongo, S. G. (2020). Graphene Nanoplatelets. *Applied Sciences*, 10(5), 1753.
- Jing, H., Ouyang, H., Li, W., & Long, Y. (2022). Molten salt synthesis of BCNO nanosheets for the electrochemical detection of clenbuterol. *Microchemical Journal*, 178, 107359.
- Kang, Q., Yang, L., & Cai, Q. (2008). An electro-catalytic biosensor fabricated with Pt-Au nanoparticle-decorated titania nanotube array. *Bioelectrochemistry*, 74(1), 62-65.
- Karthik, P., Vinoth, R., Zhang, P., Choi, W., Balaraman, E., & Neppolian, B. (2018). π - π Interaction Between Metal–Organic Framework and Reduced Graphene

- Oxide for Visible-Light Photocatalytic H₂ Production. *ACS Applied Energy Materials*, 1(5), 1913-1923.
- Kartika, A. E., Setiyanto, H., Manurung, R. V., Jenie, S. N. A., & Saraswaty, V. (2021). Silver Nanoparticles Coupled with Graphene Nanoplatelets Modified Screen-Printed Carbon Electrodes for Rhodamine B Detection in Food Products. *ACS Omega*, 6(47), 31477-31484.
- Kaya, S. I., Yıldırım, S., Cetinkaya, A., Erkmen, C., Uslu, B., & Ozkan, S. A. (2021). Nanomaterial-based electroanalytical sensors for the selected prohibited anabolic agents, hormones and metabolic modulators and their sensitive assays. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 145, 116457.
- Lei, R., Guo, C., Xiong, H., Dong, C., Zhang, X., & Wang, S. (2014). A Novel Electrochemical Sensor for β 2-Agonists with High Sensitivity and Selectivity Based on Surface Molecularly Imprinted Sol-gel Doped with Antimony-Doped Tin Oxide. *Electroanalysis*, 26(5), 1004-1012.
- Li, Y., Zhang, H., Cui, Z., Liu, S., Xu, J., Jia, C., Chen, Y., Wang, L., Sun, J., Zhang, D., Zhu, M., & Wang, J. (2023). Chemical staining enhanced Enzyme-linked immunosorbent assay for sensitive determination of Clenbuterol in food. *Food Chem*, 400, 134012.
- Liao, H., Feng, H., Li, J., Wang, F., Long, R., Zhan, H., Zhu, J., Wang, Y., Liu, J., Qian, D., & Waterhouse, G. I. N. (2025). Four birds with one stone: A novel Mn₃Fe₂7C@C nanozyme for dual-mode colorimetric and electrochemical sensing of dopamine and H₂O₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 442, 138164.
- Liao, H., Li, J., Wang, F., Chen, Y., Deng, W., Li, B., Liu, J., Qian, D., & Waterhouse, G. I. N. (2025). Ion-imprinting strategy towards a novel two-in-one copper-based nanozyme for sensitive electrochemical-colorimetric dual-mode detection of paracetamol. *Biosens Bioelectron*, 280, 117454.
- Lin, C., & Li, Y. (2023). Detection of clenbuterol in meat samples using a molecularly imprinted electrochemical sensor with MnFe₂O₄-CQDs composite material. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(6), 100178.
- Lin, X., Ni, Y., Pei, X., & Kokot, S. (2017). Electrochemical detection of DNA damage induced by clenbuterol at a reduced graphene oxide-Nafion modified glassy carbon electrode. *Analytical Methods*, 9(7), 1105-1111.
- Liu, L., & Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem Rev*, 118(10), 4981-5079.
- Liu, L., Long, C., Wei, S., & Sun, Y. (2021). Electrochemical sensor based on molecularly imprinted film for high sensitivity detection of clenbuterol prepared using sol-gel method. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(4), 210411.

- Liu, Y., Lu, Q., Hu, X., Wang, H., Li, H., Zhang, Y., & Yao, S. (2017). A Nanosensor Based on Carbon Dots for Recovered Fluorescence Detection Clenbuterol in Pork Samples. *J Fluoresc*, 27(5), 1847-1853.
- Ly, C.-Z., Xun, Y., Cao, Z., Xie, J.-L., Li, D., Liu, G., Yu, L., Feng, Z.-M., Yin, Y.-L., & Tan, S.-Z. (2017). Sensitive Determination of Toxic Clenbuterol in Pig Meat and Pig Liver Based on a Carbon Nanopolymer Composite. *Food Analytical Methods*, 10(7), 2252-2261.
- Man, N. Q., Tu, N. T. T., Hoan, N. T. V., Vu, H. X. A., Son, L. L., Quyen, N. D. V., Nhiem, D. N., Phong, N. H., Nguyen, V. T., Tuyen, T. N., & Khieu, D. Q. (2023a). Electrochemical determination of clenbuterol with nickel-ferrite/reduced-graphene-oxide-modified electrode. *Journal of Nanoparticle Research*, 25(2), 25-31.
- Man, N. Q., Tu, N. T. T., Hoan, N. T. V., Vu, H. X. A., Son, L. L., Quyen, N. D. V., Nhiem, D. N., Phong, N. H., Nguyen, V. T., Tuyen, T. N., & Khieu, D. Q. (2023b). Electrochemical determination of clenbuterol with nickel-ferrite/reduced-graphene-oxide-modified electrode. *Journal of Nanoparticle Research*, 25(2).
- Manikandan, M., Manikandan, E., Swetha, V., Kurpaa, S., Vijay, S., & Kiruthika, V. (2024). Nickel-copper-cobalt mixed oxide electrode material for high performance asymmetric supercapacitor. *Sci Rep*, 14(1), 10821.
- Mentana, A., Palermo, C., & Centonze, D. (2021). Determination of β -Agonists in Urine Samples at Low $\mu\text{g/kg}$ Levels by Means of Pulsed Amperometric Detection at a Glassy Carbon Electrode Coupled with RP-LC. *Applied Sciences*, 11(23), 11302.
- Ozkutuk, E. B., Ersoz, A., Ugurag, D., Yilmaz, F., & Say, R. (2021). A new potentiometric platform: Antibody cross-linked graphene oxide potentiometric immunosensor for clenbuterol determination. *Biotechnol Appl Biochem*, 68(6), 1153-1158.
- Patra, B., Kumar, K., Deb, D., Ghosh, S., Gautam, G. S., & Senguttuvan, P. (2023). Unveiling a high capacity multi-redox ($\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$) NASICON- $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ anode for Li- and Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(15), 8173-8183.
- Peñuela-Pinto, O., Armenta, S., Esteve-Turrillas, F. A., & de la Guardia, M. (2017). Selective determination of clenbuterol residues in urine by molecular imprinted polymer—Ion mobility spectrometry. *Microchemical Journal*, 134, 62-67.
- Pimpilova, M. (2024). A brief review on methods and materials for electrode modification: electroanalytical applications towards biologically relevant compounds. *Discover Electrochemistry*, 1(1).
- Protti, M., Mandrioli, R., Di Lecce, R., Cartaxo Muniz, M. T., Taurino De Paula Junior, W., Sardella, R., & Micolini, L. (2025). Quantitative urine spot

- microsamples for the chiral analysis of clenbuterol by capillary electrokinetic chromatography. *Microchemical Journal*, 210, 112940.
- Randviir, E. P., & Banks, C. E. (2013). Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. *Analytical Methods*, 5(5), 1098.
- Regiart, M., Fernandez-Baldo, M. A., Spotorno, V. G., Bertolino, F. A., & Raba, J. (2013). Ultra sensitive microfluidic immunosensor for determination of clenbuterol in bovine hair samples using electrodeposited gold nanoparticles and magnetic micro particles as bio-affinity platform. *Biosens Bioelectron*, 41, 211-217.
- Rosati, R., Dolcini, F., & Rossi, F. (2015). Electron-phonon coupling in metallic carbon nanotubes: Dispersionless electron propagation despite dissipation. *Physical Review B*, 92(23), 235423.
- Sanati, A. L., Karimi-Maleh, H., Badiei, A., Biparva, P., & Ensafi, A. A. (2014). A voltammetric sensor based on NiO/CNTs ionic liquid carbon paste electrode for determination of morphine in the presence of diclofenac. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 35, 379-385.
- Sarakhman, O., Benková, A., & Švorc, L. (2022). A modern and powerful electrochemical sensing platform for purines determination: Voltammetric determination of uric acid and caffeine in biological samples on miniaturized thick-film boron-doped diamond electrode. *Microchemical Journal*, 175, 107132.
- Shi, M., Bai, K., Cao, Y., & Hu, W. (2024). Ultrasensitive assay for the sports banned stimulant clenbuterol enabled by polystyrene-gold nanocomposite platform. *Alexandria Engineering Journal*, 107, 683-689.
- Silva Mariano, R., Coldibeli, B., Scaliante Ceravolo, G., & Romão Sartori, E. (2024). Ultra-sensitive determination of serotonergic antidepressant vortioxetine in pharmaceutical and blood samples at the boron-doped diamond electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 952, 117962.
- Sun, Y., Wang, T., Chen, S., Wang, X., & Reynoso, L. C. (2022). Highly Sensitive Electrochemical Sensor Based on rGO/Fe₃O₄ Composite as Electrocatalyst for Clenbuterol Detection in Doping Analysis. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(1), 220128.
- Tang, H., Zhong, Y., Zeng, X., Sang, Y., Lin, F., Zhu, Y., Chen, Z., Xu, L., Huang, Z., & Zhou, P. (2022). Preparation of Platinum Decorated Laser-Induced Graphene Flexible Electrode and Its Application for Clenbuterol Detection. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(2), 220241.
- The Huy, B., Seo, M. H., Zhang, X., & Lee, Y. I. (2014). Selective optosensing of clenbuterol and melamine using molecularly imprinted polymer-capped CdTe quantum dots. *Biosens Bioelectron*, 57, 310-316.
- Tu, F., Yang, M., Tian, T., Wang, M., Xu, Q., Guan, Z., Lu, Y., Yang, Y., Wang, Y., & Jiang, X. (2023). Development and validation of a high performance liquid

- chromatography tandem mass spectrometry method for determination of clenproperol residue in milk, yogurt, sausage and livestock meat. *Journal of Food Composition and Analysis*, 117, 105145.
- Wang, F., Li, J., Chen, X., Feng, H., Liao, H., Liu, J., Qian, D., & Waterhouse, G. I. N. (2024). Atomically-dispersed manganese anchored on B,N co-doped carbon for the sensitive electrochemical detection of levodopa. *Chemical Engineering Journal*, 481, 148607.
- Wang, L., Yang, R., Chen, J., Li, J., Qu, L., & de, B. H. P. (2014). Sensitive voltammetric sensor based on isopropanol-Nafion-PSS-GR nanocomposite modified glassy carbon electrode for determination of clenbuterol in pork. *Food Chem*, 164, 113-118.
- Wang, M., Zhu, M., Wang, Y., Fan, Z., Wu, S., Zhang, X., & Tong, Z. (2019). In situ Preparation of HNbMoO(6)/C Nanocomposite for Sensitive Detection of Clenbuterol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 189, 960-971.
- Wang, Q., Wang, M., Zhang, N., Huang, X., Wang, X., & Wang, S. (2023). A novel electrochemical sensor based on MoS₂ electrospun nanofibers and polyoxometalate composite for the simultaneous detection of ractopamine and clenbuterol. *Microchemical Journal*, 189, 108434.
- Wang, W., Su, X., Ouyang, H., Wang, L., & Fu, Z. (2016). A novel immunochromatographic assay based on a time-resolved chemiluminescence strategy for the multiplexed detection of ractopamine and clenbuterol. *Anal Chim Acta*, 917, 79-84.
- Wu, C., Sun, D., Li, Q., & Wu, K. (2012). Electrochemical sensor for toxic ractopamine and clenbuterol based on the enhancement effect of graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 178-184.
- Xiao, S., Sun, L., Kang, M., & Dong, Z. (2022). A label-free aptasensor for clenbuterol detection based on fluorescence resonance energy transfer between graphene oxide and rhodamine B. *RSC Adv*, 12(50), 32737-32743.
- Yan, L., Rui, X., Chen, G., Xu, W., Zou, G., & Luo, H. (2016). Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage. *Nanoscale*, 8(16), 8443-8465.
- Yang, X., Wu, F., Chen, D.-Z., & Lin, H.-W. (2014). An electrochemical immunosensor for rapid determination of clenbuterol by using magnetic nanocomposites to modify screen printed carbon electrode based on competitive immunoassay mode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 529-535.
- Yao, D., Li, C., Wen, G., Liang, A., & Jiang, Z. (2020). A highly sensitive and accurate SERS/RRS dual-spectroscopic immunosensor for clenbuterol based on nitrogen/silver-codoped carbon dots catalytic amplification. *Talanta*, 209, 120529.
- Yola, M. L., & Atar, N. (2019). Simultaneous determination of beta-agonists on

hexagonal boron nitride nanosheets/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 96, 669-676.

- Yu, M., Hu, Y., & Liu, J. (2017). Simultaneous detection of clenbuterol and ractopamine based on multiplexed competitive surface enhanced Raman scattering (SERS) immunoassay. *New Journal of Chemistry*, 41(18), 10407-10414.
- Zhai, L., & Liu, Y. (2025). Development of an electrochemical immunosensor for sensitive detection of clenbuterol in food supplements. *International Journal of Electrochemical Science*, 20(7), 101047.
- Zhan, B., Zhang, Y., & Zhao, X. (2021). High sensitive sol-gel based electrochemical immunosensor for Clenbuterol Determination. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(11), 211124.
- Zhou, Y., Zhang, H., Chang, Z., Ye, B., & Xu, M. (2016). Simultaneous Determination of Clenbuterol and Salbutamol with a Graphene-Nafion Nanocomposite Modified Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(6), 5154-5164.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

İsim Soyisim : EDANUR KURTBEY
Doğum Tarihi : 1988-02-16
Doğum Yeri : BAKIRKÖY
Telefon : 0500 000 00 00
E-Posta : edanurkaya_52@hotmail.com