

**PESTİSİT TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL
NANOSENSÖRLERİN HAZIRLANMASI VE
UYGULAMALARI**

**FABRICATION OF ELECTROCHEMICAL NANOSENSORS
FOR DETERMINATION OF PESTICIDES AND
APPLICATIONS**

GÜLÇİN BOLAT

PROF. DR. SERDAR ABACI

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2016

GÜLÇİN BOLAT' in hazırladığı “**Pestisit Tayini İçin Elektrokimyasal Nanosensörlerin Hazırlanması Ve Uygulamaları**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Başkan

Prof. Dr. Serdar ABACI

Danışman

Prof. Dr. F. Sema BEKTAŞ

Üye

Doç. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM

Üye

Doç. Dr. Filiz KURALAY

Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA tezi olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Salih Bülent ALTEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

22/04/2016

GÜLÇİN BOLAT



Kendime ve Aileme

ÖZET

PESTİSİT TAYİNİ İÇİN ELEKTROKİMYASAL NANOSENSÖRLERİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI

GÜLÇİN BOLAT

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ABACI

Nisan 2016, 162 Sayfa

Pestisitler, tarım zararlılarının önlenmesi veya kontrolü için kullanılan kimyasal ve biyolojik bileşiklerdir. Artan nüfus, beraberinde tarım ürünleri için talebi de arttırmıştır. Pestisit kullanımının tarımsal faaliyetlerde verimliliğin artması üzerine önemli bir etkisi vardır.

Pestisitlerin tarımsal ürünlere güvenilir bir şekilde uygulanmasının izlenmesi gereklidir. Çünkü aşırı veya bilinçsizce kullanımları ve pestisit ile metabolitlerinin toprak ve sularda birikimi, önemli ölçüde çevre sorunlarına neden olmuştur. Ayrıca, gıda ve içme suyunda bulunmaları ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Pestisit analizi için çoğunlukla kromatografik yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler, hassas ve kesin olmalarına rağmen, kompleks numune ön-muamelesi, pahalı ve zaman alıcı karmaşık bir donanım gerektirirler. Bu nedenle, gıdalarda ve çevrede pestisit kalıntılarının hızlı ve kolay tayini için yeni analitik stratejilerin ve izleme sistemlerinin geliştirilmesi gereklidir.

Alternatif olarak, elektrokimyasal biyosensörler çevre analizinde çok güçlü araçlardır. Elektrokimyasal biyosensörler kapsamında, pestisitlerin doğrudan izlenmesi için enzim kullanımı gerektirmeyen nanosensörler önerilmiştir.

Nanoyapılı elektrokimyasal biyosensörlerin; elektrokatalitik özellikleri, geniş yüzey hacim oranları, biyouyumlulukları, elektrot yüzeyi kirliliği olmadan elektron transfer hızını arttırmaları gibi avantajlara sahip olmaları nedeniyle analitik performansları yüksek duyarlılık ve özgüllüğe sahiptir.

Bu çalışmanın amacı, voltametrik teknikler kullanarak beş farklı pestisit için modifiye kalem grafit elektrotlara dayanan hızlı, taşınabilir ve basit nanosensör platformları geliştirmektir. Üç farklı organofosforlu (OP) pestisit türü; metil-parathion (MP), fenitrothion (FT) ve malathion (MLT), bir dikarboksiimid türü pestisit; vinklozolin (VZ) ve bir triazin türü pestisit; atrazin (ATZ) model olarak kullanılmıştır. Metil-parathion tayini için tek duvarlı karbon nanotüp-polianilin/kalem grafit elektrot (SWCNT-PANI/PGE) geliştirilmiştir. Fenitrothionun tayini için (peptit nanotüp/kalem grafit elektrot) PNT/PGE hazırlanmıştır. Altın nanopartikül-kitosan-iyonik sıvı/kalem grafit elektrot (AuNP-CS-IL/PGE) kullanılarak bir malathion sensörü hazırlanmıştır. Vinklozolinin elektrokimyasal davranışı susuz (metilen klorür (CH_2Cl_2) veya asetonitril (ACN)) ve sulu ortamda sırasıyla kalem grafit elektrot (PGE), altın elektrot (Au), altın elektrot/merkaptoundekanoik asit/polianilin (Au/MUA/PANI) ve indirgenmiş grafen oksit-kitosan/kalem grafit elektrot (rGO-CS/PGE) üzerinde incelenmiştir. Son olarak, atrazinin elektrokimyasal cevabı PNT/PGE ile izlenmiştir. Önerilen sensörler, bu pestisitlerin tayini için gerçek örneklerde tatmin edici geri kazanım değerleri ile başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal nanobiyosensör, pestisit, nanomalzemeler, modifiye kalem grafit elektrot, çevre ve sağlık güvenliği.

ABSTRACT

FABRICATION OF ELECTROCHEMICAL NANOSENSORS FOR DETERMINATION OF PESTICIDES AND APPLICATIONS

GÜLÇİN BOLAT

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Serdar ABACI

April 2016, 162 pages

Pesticides are chemical and biological compounds to prevent or control pests. Due to the increasing population, demand for agricultural products have also been increased. The usage of pesticides have a significant impact on the expansion of productivity in agricultural activities.

The application of pesticides in agricultural products must be monitored for safe consumption. Because, their excessive use or misuse and accumulation of their metabolites in soils and water have significantly contributed to the environmental problems. Also, their occurrence in food and drinking water results in serious health problems. Chromatographic methods have been mostly employed for the analysis of pesticides. Despite the precision and accuracy of these methods, they require complex sample pre-treatment methods and sophisticated equipment which is expensive and time consuming. For this reason, new analytical strategies and monitoring systems of pesticide residues in food and environment must be developed for the rapid and simple detection of these compounds.

As an alternative, electrochemical biosensors are very powerful tools in environmental analysis. Among the electrochemical biosensors, nanosensors

without using enzymes have been proposed to directly monitor pesticides. Analytical performances of the nanostructured electrochemical biosensors have the advantage of high sensitivity and specificity due to their electrocatalytical properties, large surface to volume ratio, biocompatibility, their action as electron transfer mediators and enhancement of the electron transfer rate with no electrode surface fouling.

In this work, the goal is to develop fast, portable, and simple nanosensor platforms based on modified pencil graphite electrodes for the determination of five different pesticides using voltammetric techniques. Three different types of OP pesticides; methyl-parathion (MP), fenitrothion (FT), and malathion (MLT), a dicarboximide type pesticide; vinclozolin (VZ) and a triazine pesticide; atrazine (ATZ) were used as models. For the determination of methyl-parathion, single walled carbon nanotubes-polyaniline/pencil graphite electrode (SWCNT-PANI/PGE) was developed. Peptide nanotubes/pencil graphite electrode (PNT/PGE) was prepared for the determination of fenitrothion. A malathion sensor was prepared with gold nanoparticles-chitosan-ionic liquid/pencil graphite electrode (AuNP-CS-IL/PGE). Electrochemical response of vinclozolin in non-aqueous (methylene chloride(CH_2Cl_2) or acetonitrile (ACN)) and aqueous media was examined on pencil graphite electrode (PGE), gold electrode (Au), gold electrode/mercaptoundecanoic acid/polyaniline (Au/MUA/PANI) and reduced graphene oxide-chitosan/pencil graphite electrode (rGO-CS/PGE), respectively. Finally, the electrochemical response of atrazine was monitored by PNT/PGE. The proposed sensors were successfully applied for the determination of these pesticides in spiked real samples with satisfactory recoveries.

Keywords: Electrochemical nanobiosensor, pesticide, nanomaterials, modified pencil graphite electrode, environmental and health safety.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans, doktora eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan danışmanım **Prof. Dr. Serdar Abacı**'ya,

Tez çalışmalarım ve akademik hayatım boyunca bana her zaman yardımcı olan **Doç. Dr. Filiz Kuralay**'a ve **Doç. Dr. Lokman Uzun**'a

Birlikte çalıştığım **Yüzey Elektrokimyası Araştırma Grubu** üyelerine,

Sevgi ve desteklerini benden esirgemeyen başta **Dr. Dt. Özge Özütürk, Çağla Derse, Arş Gör. Zeliha Ertekin, Özge Sürücü** olmak üzere çok sevdiğim **arkadaşlarıma**,

Yardımlarından dolayı **Arş. Gör. Tayfun Vural**' a

Tüm hayatım boyunca bana inanan ve her zaman yanımda olan çok sevdiğim **aileme**,

Tez çalışmalarım sırasında desteklediğim "2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı" kapsamında **TÜBİTAK**'a,

TAGEM/12/AR-GE/09 nolu projeye tez çalışmalarımın yürütülmesi için sağladığı maddi desteğinden dolayı Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, **TAGEM**'e

sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Pestisitler	6
2.2. Pestisit türleri	6
2.3. Toksikite Mekanizmaları.....	8
2.4. Çevre, Gıda ve Suda Pestisit Kalıntılarının Tayini için Analitik Yöntemler ...	11
2.4.1. Pestisit Tayini için Elektroanalitik Yöntemler	11
2.4.1.1. Elektroanalitik Kimya.....	12
2.4.1.2. Pestisit Tayini için Kimyasal Modifiye Elektrotlar.....	13
2.5. Pestisit Sınıfları, Özellikleri ve Elektrokimyasal Tayinleri	14
2.5.1. Organofosforlu Pestisitler	14
2.5.1.1. Yapı – İnhibisyon Etki ilişkileri	15
2.5.1.2. OP'lerin Toksikite Mekanizmaları	16
2.5.1.3. OP'lerin Nörotoksitesisi	17
2.5.1.4. OP Pestisitlerin Analizi için Analitik Yöntemler	18
2.5.1.5. OP pestisitlerin Analizi için Elektrokimyasal Yöntemler	19
2.5.1.6. Elektrokimyasal Biyosensörler ile Organofosforlu Pestisitlerin Tayini	21
2.5.2. Nitro Pestisitler	24
2.5.3. Triazin Pestisitler.....	25
2.5.4. Organoklorürlü Pestisitler.....	26
2.5.5. Sülfonilürealar	27
2.5.6. Bipiridinyum Pestisitler	28
2.5.7. Karbamat ve Tiyokarbamat Pestisitler.....	29
2.5.8. Dikarboksiimidler.....	29
2.6. Katı elektrotlar	30
2.7. Kalem Grafit Elektrotların (PGE) Elektrokimyasal Çalışmalar İçin Önemi	31

2.8.	Elektrokimyasal Biyosensörler	32
2.8.1.	Elektrokimyasal Nanobiyosensörler	33
2.8.2.	Nanobiyosensör ve Nanobiyolojide Nanomalzemeler	33
2.8.2.1.	Yüzey modifikasyonu	34
2.8.2.2.	Yüzey Modifikasyonunda Nanomalzemeler	35
2.8.3.	Nanoyapıda İletken Polimer Bazlı Biyosensörler	35
2.8.3.1.	İletken Polimerler ve Çevresel İzlemede Sensör Uygulamaları.....	35
2.8.3.2.	Polianilin (PANI).....	37
2.8.3.3.	Karbon Nanotüp-İletken Polimer Nanokompozitleri.....	38
2.8.3.4.	Polianilin/Karbon Nanotüp Nanokompozitler	38
2.8.4.	Grafen (GR)	39
2.8.5.	Altın Nanopartiküller.....	41
2.8.5.1.	AuNP Sentezi.....	42
2.8.5.2.	Altın Nanopartikül Bazlı Elektrokimyasal Biyosensörler	42
2.8.6.	İyonik Sıvılar Tanım, Sentez ve Sınıflandırma	43
2.8.6.1.	RTIL'lerin Elektrokimyasal Uygulamaları.....	44
2.8.6.2.	Nanopartikül Sentezi için IL önemi	45
2.8.7.	Kitosan (CS).....	45
2.8.8.	Peptit Protein Nanotüpler (PNT'ler).....	46
2.8.8.1.	Difenilalanin (FF) Peptit Nanotüpler	47
2.8.8.2.	Peptit Nanotüplerin Uygulamaları	48
2.8.8.3.	PNT'lerin Elektrokimyasal Biyosensör Uygulamaları.....	48
2.9.	İncelenen Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler	49
2.9.1.	Metil Parathionun (MP) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini	49
2.9.2.	Fenitrothionun (FT) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini	52
2.9.3.	Malathionun (MLT) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini.....	55
2.9.4.	Vinklozolinin (VZ) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini.....	58
2.9.5.	Atrazinin (ATZ) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini.....	61
3.	MATERYAL VE METOT	65
3.1.	Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar.....	65
3.2.	Elektronik Cihazlar	65
3.3.	Kimyasal Malzemeler ve Çözeltiler	65
3.4.	Metot	66
3.4.1.	Difenilalanin Peptit Nanotüplerin Hazırlanması	66
3.4.2.	Peptit Nanotüp (PNT) Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması	67

3.4.3. Tek duvarlı karbon nanotüp-polianilin (SWCNT-PANI) Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması	67
3.4.4. Altın Nanopartikül-Kitosan-İyonik Sıvı (AuNP-CS-IL) Kaplı PG Elektrotların Hazırlanması	67
3.4.5. Altın/Merkaptoundekanoik asit/polianilin(Au/MUA/PANI) Mikroelektrotların Hazırlanması	67
3.4.6. İndirgenmiş Grafen Oksit-Kitosan (rGO-CS) Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması	68
3.5. Kullanılan Deneysel Yöntemler	68
3.5.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	68
3.5.2. Diferansiyel Puls Voltametri.....	69
3.5.3. Kare Dalga Voltametri	70
3.5.4. Potansiyostatik Kulometri (Sabit Potansiyelde Elektroliz)	71
3.5.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	72
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	74
4.1. Tek duvarlı karbon nanotüp-polianilin (SWCNT-PANI) Film Kaplı PGE Üzerinde Metil Parathionun (MP) Elektrokimyasal Tayini.....	74
4.1.1. SWCNT-PANI Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması, Morfolojik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	74
4.1.1.1. Morfolojik Karakterizasyon	74
4.1.1.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon	76
4.1.2. SWCNT-PANI/PGE Üzerinde Metil Parathionun Elektrokimyasal Davranışı.....	77
4.1.3. MP Tayini için Optimizasyon Çalışmaları	82
4.1.3.1. Film kalınlığı Etkisi	82
4.1.3.2. pH Etkisi.....	83
4.1.4. SWCNT-PANI/PG Elektrodun MP Tayini için Analitik Performansı	85
4.2. Peptit Nanotüp Film Kaplı PGE (PNT/PGE) Üzerinde Fenitrothionun (FT) Elektrokimyasal Tayini.....	88
4.2.1. PNT Modifiye PG Elektrotların Morfolojik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	88
4.2.1.1. Morfolojik Karakterizasyon	88
4.2.1.2. Elektrokimyasal Karakterizasyonu	89
4.2.2. Fenitrothionun PNT/PGE Üzerinde Elektrokimyasal Davranışı	91
4.2.3. PNT/PGE'de FT Tayini İçin Kare Dalga Voltametri.....	96
4.2.3.1. pH Etkisi.....	96
4.2.4. PNT/PG Elektrodun FT Tayini İçin Analitik Performansı	98

4.3.	Altın Nanopartikül-Kitosan-İyonik Sıvı Kaplı PGE (AuNP-CS-IL/PGE) Üzerinde Malathion (MLT) Tayini	101
4.3.1.	AuNP-CS-IL/PGE'nin Morfolojik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	101
4.3.1.1.	Morfolojik karakterizasyon.....	101
4.3.1.2.	Elektrokimyasal Karakterizasyon	104
4.3.2.	AuNP-CS-IL/PGE ile Malathionun Elektrokimyasal Davranışı	107
4.3.2.1.	Tarama Hızı Çalışması	109
4.3.3.	AuNP-CS-IL/PGE'de MLT Tayini için Kare Dalga Voltametri	111
4.3.3.1.	pH Etkisi.....	112
4.3.4.	AuNP-CS-IL/PGE'NİN MLT Tayini İçin Analitik Performansı.....	113
4.4.	Vinklozolinin (VZ) Çeşitli Ortamlarda ve Elektrotlardaki Davranışının İncelenmesi	116
4.4.1.	Kalem Grafit Elektrotta (PGE) VZ'nin Metilen Klorür İçindeki Elektrokimyasal Davranışı	117
4.4.2.	Au elektrotta VZ'nin Metilen Klorür İçerisindeki Elektrokimyasal Davranışı	118
4.4.3.	Altın/Merkaptoundekanoik asit/polianilin (Au/MUA/PANI) Elektrotta VZ'nin Elektrokimyasal Davranışı	120
4.4.3.1.	Au/MUA/PANI Mikroelektrotlarının Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması ve Karakterizasyonu	120
4.4.3.2.	Au/MUA/PANI mikroelektrotta Vinklozolinin Elektrokimyasal Davranışı.....	122
4.4.4.	GCE'de VZ'nin Asetonitril İçerisindeki Elektrokimyasal Davranışı	123
4.4.5.	İndirgenmiş GO-kitosan Modifiye PGE Üzerinde VZ'nin Sulu Ortamda Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....	124
4.4.5.1.	rGO-kitosan Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	124
4.4.5.2.	rGO-CS/PGE'nin Morfolojik Karakterizasyonu	126
4.4.5.3.	rGO-CS/PGE ile VZ'nin Elektrokimyasal Davranışının Sulu Sistemde İncelenmesi	127
4.5.	PNT kaplı PGE (PNT/PGE) Üzerinde Atrazin (ATZ) Tayini.....	132
4.5.1.	pH Çalışması	135
4.5.2.	Kare dalga voltametri ile PNT/PGE ile Atrazin'in İncelenmesi.....	135
5.	SONUÇLAR	139
6.	KAYNAKLAR	143
	ÖZGEÇMİŞ	161

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Organofosfor pestisitlerine maruz kalınma yolları [47].....	15
Şekil 2.2. Organofosfatların genel yapısı. X ayrılan grubu temsil eder, R1 ve R2 yan grup, (genellikle alkoksi grupları) [48].	16
Şekil 2.3. OP pestisit analizi için uygulanan teknikler (2005-2011).	18
Şekil 2.4. Altı farklı organofosfor grubu pestisitine ait yapılar.....	20
Şekil 2.5. Triazinlerin yapıları a) s-triazinler b) asimetric triazinler; guthion ve c) metamitron. (R1=Cl; OCH ₃ ; SCH ₃ , R ₂ , R ₃ = Alkil grupları).....	25
Şekil 2.6. s-Triazinlerin protonlanması [70].	26
Şekil 2.7. Dieldrin, heptaklor ve endosülfana ait genel yapı.....	27
Şekil 2.8. Klorsülfuronun kimyasal yapısı.....	28
Şekil 2.9. Dikarboksiimid grubuna dahil a) Vinklozolin b) İprodion c) Prosimidon pestisitlerinin kimyasal yapıları.	29
Şekil 2.10. Elektrokimyasal dönüştürücüye sahip biyosensörün şematik gösterimi. ..	32
Şekil 2.11. Polianilin farklı formları.	37
Şekil 2.12. (A) ve (B) GR-CS kompozit elektrodepozit edilmiş GCE yüzeyin SEM ve TEM görüntüleri [108].	40
Şekil 2.13. Grafitten Grafen nanomateryallerin (GO ve Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafen) hazırlanmasında çeşitli basamakları içeren şematik gösterim [112].	41
Şekil 2.14. İyonik sıvıların üç ayrı jenerasyonu.	43
Şekil 2.15. Kitosanın yapısı.....	45
Şekil 2.16. Farklı Peptit Nanotüp Örnekleri [130].	46
Şekil 2.17. Basit aromatik dipeptit ile düzenli nanoyapıların oluşturulması. Alzheimer hastalığının β amiloidi difenilalanin çekirdek motifi birbirinden ayrık ve belirgin rijitlikte ve kimyasal kararlılığa sahip peptit nanotüplere düzenlenir.....	48
Şekil 2.18. Metil Parathionun kimyasal yapısı.....	50
Şekil 2.19. Fenitrothionun kimyasal yapısı.....	53
Şekil. 2.20. Malathionun kimyasal yapısı.	55
Şekil 2.21. a. Düşük doz malathion grubuna ait böbrek dokusunun morfolojik görünümü. Glomerüller ve tübüllerde yapısal düzensizlik dikkat çekmekte. X40 PAS. b. Yüksek doz malathion grubuna ait böbrek dokusunun morfolojik görünümü. X10 PAS. c. Kontrol grubuna ait böbrek dokusunun genel morfolojik görünümü. Sıçan böbrek korteksinde normal görünüme sahip glomerulus, proksimal ve distal tübül. d. Kontrol grubundaki sıçanların böbreğinde normal glomerular yapı görünmekte. X100 PAS [166].	57
Şekil 2.22. Vinklozolinin kimyasal yapısı.....	59

Şekil 2.23. a) 0,1 M TBAPF içeren asetonitril içerisinde 3 mM vinkzolinin durgun civa elektrotta 0,5 V.s ⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram. b) 0,1 M TBAPF içeren asetonitril içerisinde 3 mM vinkzolinin 10 mm çapında Altın mikroelektrotta alınan dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 1000 V.s ⁻¹ [79].	59
Şekil 2.24. CTAB yüzey aktif maddesinin yapısı.	60
Şekil 2.25. Atrazinin (2-klor-4-(etilamin)-6-izopropilamin)-s-triazin) kimyasal yapısı.	61
Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre ve giriş-çıkışlar.	65
Şekil 3.2. 1-Butil-3-metilimidazolyum hegzafloforofosfat.	67
Şekil 3.3. Dönüşümlü voltametrde gerilimin zamanla değişimi.	68
Şekil 3.4. Tipik bir dönüşümlü voltamogram.	69
Şekil 3.5. DPV de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.	70
Şekil 3.6. Kare-Dalga voltametrise tarama programı ve voltamogramı.	71
Şekil 3.7. Tipik bir Nyquist grafiği.	72
Şekil 4.1. a) PGE b) PANI/PGE c) SWCNT-PANI/PGE'nin SEM görüntüleri (15000 büyütme).	75
Şekil 4.2. 0,1 M KCl içeren 5 mM [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} çözeltisinde a) PGE b) PANI/PGE c) SWCNT-PANI/PGE ile alınan dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 mV.s ⁻¹).	76
Şekil 4.3. 0,1 M KCl içeren 5 mM [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} çözeltisinde a) PGE b) PANI/PGE c) SWCNT-PANI/PGE ile 100 kHz ile 0,01 Hz arasında alınan elektrokimyasal spektrumları.	77
Şekil 4.4 11,5 µg.mL ⁻¹ MP pH 7,0 BR tampon çözeltisinde a) çıplak PGE b) SWCNT-PANI/PGE ile (ilk döngü) c) SWCNT-PANI/PGE ile (ikinci döngü) alınan voltamogramlar. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹ .	78
Şekil. 4.5. SWCNT-PANI/PGE üzerinde Metil parathionun elektrokimyasal reaksiyon mekanizması [149].	79
Şekil. 4.6. a) MP varlığında çıplak PGE (pembe) b) MP varlığında PANI/PGE (kırmızı) c) MP yokluğunda SWCNT-PANI/PGE (gri) d) MP varlığında SWCNT-PANI/PGE (mavi) ile pH 7,0 BR tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹ .	80
Şekil 4.7. a) SWCNT-PANI/PGE ile 5,1 µg mL ⁻¹ MP ile pH 7,0 BR tampon çözeltisi içinde 10, 25, 40, 50, 60, 75, 100, 125 mV.s ⁻¹ (içten dışa doğru) tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar. b) Tarama hızına karşı ölçülen pik akımları (I _p) grafiği.	81
Şekil. 4.8. pH 7,0 BR tampon çözeltisi içinde a) MP yokluğunda SWCNT-PANI/PGE b) 11,5 µg mL ⁻¹ MP varlığında çıplak PGE c) 11,5 µg mL ⁻¹ MP varlığında SWCNT-PANI/PGE ile pH 7,0 BR tampon çözeltisinde alınan DPV eğrileri.	82
Şekil 4.9. MP sinyaline a) SWCNT-PANI film kalınlığının etkisi b) pH etkisi. c) Pik potansiyeli üzerine pH etkisi.	84
Şekil 4.10. Artan MP derişimine karşı SWCNT-PANI/PG elektrot ile Diferansiyel Puls Voltamogramları (a'den h'a doğru sırasıyla, 0,0, 0,32, 0,75, 1,84, 2,93, 9,4,	

11,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ MP derişimi, pH 7,0 B-R tamponu, DPV Puls genliği: 50 mV; Puls genişliği: 50 ms; Puls periyot: 0,2 s.	85
Şekil 4.11. MP için kalibrasyon grafiği.	86
Şekil 4.12. SEM görüntüleri a) modifiye edilmemiş PGE (500-kat büyütölmüş) b) modifiye edilmemiş PGE (5000-kat büyütölmüş) c) PNT/PGE (500-kat büyütölmüş) d) PNT/PGE (5000-kat büyütölmüş).	89
Şekil 4.13. a) Peptit nanotüp modifiye PGE b) Modifiye edilmemiş PGE'nin 5 mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ 0,1 M KCl içeren çözeltide dönüşümlü voltamogram davranışları (Tarama hızı: 50mV/s).....	90
Şekil 4.14. a) PNT/PGE ve b) Modifiye edilmemiş PGE ile 0,1 M KCl/ 5 mM $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ içinde 100 kHz ile 0,1 Hz arası ac frekansında alınan Elektrokimyasal Empedans Spektrumu.	91
Şekil 4.15. A) 1. 2. ve 3. döngülerde PNT/PGE'nin $4,36 \times 10^{-6}$ M FT BR (pH 2,0)'de CV davranışı, B) BR (pH 2,0)'de a) PNT/PGE'nin $4,36 \times 10^{-6}$ M FT b) FT yokken, CV davranışı, C) $4,36 \times 10^{-6}$ M FT içeren BR (pH 2,0)'de a) PNT/PGE'nin $4,36 \times 10^{-6}$ M FT b) Çıplak PGE'nin CV davranışı. Tarama Hızı :100mV.s ⁻¹	93
Şekil 4.16. Tersinmez indirgenme pikine (1. Reaksiyon) ve tersinir redoks piklerine denk gelen (2. ve 3. Reaksiyon) reaksiyonlar [199].	94
Şekil 4.17. a) 8×10^{-6} M FT içeren BR (pH:2,0)'de PNT/PGE ile farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları (a-i) : 10; 20; 40; 50; 70 ; 90; 100; 120; 150 mV.s ⁻¹ . b) Tarama hızının kareköküne karşı indirgenme pik akımlarını grafiği.	95
Şekil 4.18. SWV $7,5 \times 10^{-8}$ M fenitrothion içeren pH 2,0 BR tamponunda a) PNT/PGE b) Çıplak PGE ile elde edilen SW Voltamogramları. c) Fenitrothion içermeyen pH 2,0 BR tamponunda PNT/PGE elde edilen SW Voltamogramı.....	96
Şekil 4.19. FT'nin pik akımı üzerine etkisi a) PNT/PGE ve çıplak PGE'de pH-pik akımı ilişkisi. b) PNT/ PGE'de BR çözeltisinin pH'sına karşı pik potansiyeli grafiği. ...	97
Şekil 4.20. a) Artan derişimde Fenitrothionun PNT/PGE ile alınan kare dalga voltamogramları. FT derişimleri: 0,114; 0,195; 0,285; 0,38; 0,475; 0,571; 0,952; 1,332; 1,712 μM . b) A) PNT/PGE B) PGE üzerinde FT'nin Kalibrasyon Grafiği.	99
Şekil 4.21. a-b) çıplak PGE, c-d) CS-IL/PGE e-f) AuNP-CS-IL/PGE yüzeyler ile farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri (30000 ve 60000 kat büyütme oranlarında).	102
Şekil 4.22. a) Çıplak PGE b) AuNP-CS-IL/PGE yüzeylerinin Enerji Dağılımlı X-ışını, EDS Spektrumu.	104
Şekil 4.23. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde (a) çıplak Au disk elektrot (b) CS-IL-AuNP/PGE (c) çıplak PGE ile alınan dönüşümlü voltametri davranışları. Tarama hızı: 50 mV.s ⁻¹	105
Şekil 4.24. a) Çıplak PGE b) CS-IL/PGE c) AuNP-CS-IL/PGE yüzeyleri ile 5 mM $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-/3-}$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramlar. Tarama hızı:50 mV.s ⁻¹	106
Şekil 4.25. a) Çıplak PGE b) CS-IL/PGE c) AuNP-CS-IL/PGE yüzeyleri ile $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-/3-}$ çözeltisinde alınan Nyquist eğrilerini gösteren empedans spektrumları (Frekans aralığı 0,1-100000 Hz).	107

Şekil 4.26. 20,8 nM MLT varlığında a) Çıplak PGE b) AuNP-CS-IL/PGE ile pH 7,08 BR tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹	108
Şekil 4.27. a) MLT yokken AuNP-CS-IL/PGE b) 20,8 nM MLT varlığında AuNP-CS-IL/PGE ile pH 7,08 BR tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı:100 mV.s ⁻¹	109
Şekil 4.28. a) AuNP-CS-IL/PGE ile 30 nM MLT, pH 7,0 BR tampon çözeltisi içinde 10, 30, 40, 60, 80,100,150 mV.s ⁻¹ (okla gösterildiği gibi) tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar. b) Tarama hızına karşı pik akımı değişimini gösteren grafik.	110
Şekil 4.29. AuNP-CS-IL/PGE ile a) Boş pH 7,0 BR tampon çözeltisinde b) 3 nM MLT içeren pH 7,0 BR tampon çözeltisinde alınan kare dalga voltamogramlar.	111
Şekil 4.30. a) çıplak PGE b) çıplak Au disk elektrot c) AuNP-CS-IL/PGE ile pH 7,0 BR tampon çözeltisinde MLT 3 nM varlığında alınan kare dalga voltamogramlar.....	112
Şekil 4.31. AuNP-CS-IL-PGE'de elde edilen MLT sinyaline pH etkisi.....	112
Şekil 4.32. a) Artan derişimde Malathionun AuNP-CS-IL/PGE ile alınan kare dalga voltamogramları. MLT derişimleri: 0,0; 2,97; 8,9; 14,9; 20,8; 44,5 nM. b) MLT için AuNP-CS-IL/PGE'nin Kalibrasyon Grafiği.	114
Şekil 4.33. PGE ile -2,5 V ile +0,6 V SCE'ye karşı dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH ₂ Cl ₂ içerisinde a) VZ:0 mg.mL ⁻¹ b) VZ:3 mg.mL ⁻¹ (Tarama hızı: 25mV/s).	117
Şekil 4.34. PGE ile -2,5 V ile +0,6 V SCE'ye karşı dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH ₂ Cl ₂ içerisinde a) VZ: 0 mg.mL ⁻¹ b) VZ: 3 mg.mL ⁻¹ (Tarama hızı: 500 mV/s).....	118
Şekil 4.35. Au elektrot ile -2,5 V ile +0,6 V arasında SCE'ye karşı alınan dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH ₂ Cl ₂ içerisinde a) VZ:0 mg.mL ⁻¹ b) VZ:1,4 mg.mL ⁻¹ Tarama hızı: 25 mV/s.	119
Şekil 4.36. Au elektrot ile -2,5 V ile +0,6 V SCE'ye karşı dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH ₂ Cl ₂ içerisinde a) VZ: 0 mg.mL ⁻¹ b) VZ: 0,6 mg.mL ⁻¹ (Tarama hızı: 500 mV.s ⁻¹).....	119
Şekil 4.37. Au elektrot ile -1,8 V ile +0,2 V SCE ye karşı dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH ₂ Cl ₂ içerisinde a) VZ: 0 mg.mL ⁻¹ b) VZ: 1,4 mg.mL ⁻¹ (Tarama hızı: 25 mV.s ⁻¹).....	120
Şekil 4.38. 0,1 M anilin monomeri içeren 0,1 M HClO ₄ çözeltisinde Au/MUA elektrotta alınan 20 döngü dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 50 mV.s ⁻¹).	121
Şekil 4.39. 0,1 M KCl içeren 5 mM [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} redoks probu içerisinde Au/MUA/PANI elektrodun elektrokimyasal davranışı (Tarama hızı: 50 mV.s ⁻¹).	121
Şekil 4.40. a) MUA/PANI kaplanmış Au b) Boş Au yüzeyin SEM görüntüsü.	122
Şekil 4.41. 0,1 M TBAP/CH ₂ Cl ₂ içerisinde VZ:1,2 mg.mL ⁻¹ , -1,8 V ile +0,2 V aralığında a) Au/MUA/PANI b) Au elektrot ile SCE'ye karşı alınan dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı:100 mV.s ⁻¹).	123
Şekil 4.42. 0,1 M TBAPF ₆ içeren asetonitril (ACN), VZ: 3 mg.mL ⁻¹ , çözeltisinde -1,5 V ile -2,7 V aralığında GCE ile alınan CV (Tarama hızı: 100 mV.s ⁻¹).	124

Şekil 4. 43. 1 mg.mL ⁻¹ GO-CS çözeltisine daldırılan PGE ile alınan a) ilk döngü b) 5 döngü kaplamaya ait dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: 50 mV.s ⁻¹	126
Şekil 4.44. a) PGE b) rGO-CS/PGE yüzeylere ait SEM görüntüleri.....	127
Şekil 4.45. rGO-CS/PGE ile a) Boş b) 30 µM VZ, 2,5×10 ⁻³ mol.L ⁻¹ CTAB içeren BR pH 7,5 dönüşümlü voltamogramlar. Tarama Hızı 100 mV.s ⁻¹	128
Şekil 4.46. Vinklozolinin indirgenmesine ait elektrot mekanizması [79, 207].	129
Şekil 4.47. a) rGO-CS/PGE b) PGE ile 30 µM VZ, 2,5×10 ⁻³ mol.L ⁻¹ CTAB içeren BR pH 7,5 dönüşümlü voltamogramlar. Tarama Hızı 100 mV.s ⁻¹	129
Şekil 4.48. rGO-CS/PGE ile SWV voltamogramlar a) 5,5 µM VZ b) 0 M VZ içeren 2×10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ CTAB içinde BR pH 7,5.	130
Şekil 4.49. rGO-CS/PGE ile SWV voltamogramlar a) 1,396×10 ⁻⁶ M b) 2,79×10 ⁻⁶ M c) 8,38×10 ⁻⁶ M d) 1,12×10 ⁻⁵ M e) 1,68×10 ⁻⁵ M f) 2,79×10 ⁻⁵ M VZ içeren 2×10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ CTAB içinde BR pH 7,5.	131
Şekil 4.50. VZ derişimine karşı pik akımı grafiği.	131
Şekil 4.51. PNT/PGE'nin 2,5×10 ⁻⁴ M ATZ içeren pH 4,05 BR çözeltisindeki CV davranışı. Tarama hızı : 100mV.s ⁻¹	132
Şekil 4.52. Atrazinin elektrokimyasal indirgenme mekanizması [182]......	133
Şekil 4.53. a) PNT/PGE ile boş pH 4 BR çözeltisindeki b) PGE ile c) PNT/PGE ile 2,5×10 ⁻⁴ M ATZ içeren pH 4 BR çözeltisindeki CV davranışları. Tarama hızı: 0,1 V/s.....	134
Şekil 4.54. a) 2,5×10 ⁻⁴ M ATZ içeren pH 4,05 BR'de PNT-PGE farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlar (a-i):10; 20; 40; 50; 70; 80; 90;100; 120 mV.s ⁻¹ . b) Tarama hızının kareköküne karşı indirgenme pik akımlarının grafiği.	135
Şekil 4.55. PNT/PGE ile a) boş pH 4,05 BR b) 2,5×10 ⁻⁵ M ATZ içeren pH 4,05 BR'de alınan kare dalga voltamogramlar.	136
Şekil 4.56. a) PGE b) PNT/PGE ile 2,5×10 ⁻⁵ M ATZ içeren pH 4,05 BR'de alınan kare dalga voltamogramlar.	137
Şekil 4.57. a) GCE b) PNT-PGE ile 2,5×10 ⁻⁵ M ATZ içeren pH 4,05 BR'de alınan voltamogramlar.....	137
Şekil 4.58. ATZ derişimine (100 µM, 140 µM, 180 µM, 200 µM, 240 µM, 260 µM, 300 µM, 360 µM) karşı ölçülen pik akım değerlerini gösteren kalibrasyon grafiği. ...	138

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Pestisit çeşitlerinin dünyada ve Türkiye’de kullanım yüzdeleri [19].... 7 Türkiye’de en çok kullanılan pestisit grubu insektisitler, dünya genelinde ise herbisitlerdir..... 7	7
Çizelge 2.2. Pestisit bileşiklerinin yapısal grupları. 8	8
Çizelge 2.3. Dünya Sağlık Örgütüne göre zirai mücadele ilaçlarının akut toksisite yönünden sınıflandırılması [Sıçanlarda LD ₅₀ (mg/kg)] [20]. 9	9
Çizelge 2.4. Pestisitlerin toprakta kalıcılık durumları [23]..... 10	10
Çizelge 2.5. Başlıca elektroanalitik teknikler ve tayin aralıkları [31-33]..... 13	13
Çizelge 2.6. Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyon ile Elde Edilen İletken Polimerlerin kıyaslanması..... 36	36
Çizelge 4.1. Metil parathion tayini için literatürde yapılan bazı çalışmalar. 86	86
Çizelge 4.2. Portakal ve salatalık örneklerinde metil parathionun geri kazanım çalışması (n=3)..... 87	87
Çizelge 4.3. Girişim yapan türlerin MP sinyaline etkisi..... 87	87
Çizelge 4.4. FT tayini için literatürde yapılan bazı elektrokimyasal çalışmalar..... 99	99
Çizelge 4.4. Girişim yapan türlerin FT sinyaline etkisi..... 100	100
Çizelge 4.5. Fenitrothionun çeşme suyunda geri kazanım çalışması. 100	100
Çizelge 4.6. a) Çıplak PGE b) AuNP-CS-IL/PGE EDS spektrum sonuçlarını gösteren tablo..... 104	104
Çizelge 4.7. MLT için literatürde yapılan elektrokimyasal çalışmalar. 115	115
Çizelge 4.8. Girişim yapan türlerin MLT sinyaline etkisi. ^a Akım oranı = I_{H+1} / I_H . I_{H+1} , Girişim yapan türlerin varlığında MLT’den alınan sinyal. I_H , MLT (15 nM)’den alınan sinyal. 115	115
Çizelge 4.9. Domates ve elma örneklerinde malathionun geri kazanım çalışması (n=3)..... 116	116
Çizelge 4.10. ATZ tayini için literatürde yapılan bazı çalışmalar. 138	138

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AChE	Asetilkolinesteraz
ACN	Asetonitril
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür Referans Elektrot
ATZ	Atrazin
Au/MUA/PANI	Altın Elektrot/Merkaptoundekanoik asit/Polianilin
AuNP	Altın Nanopartikül
AuNP-CS-IL/PGE	Altın Nanopartikül-Kitosan-İyonik Sıvı kaplı Kalem Grafit Elektrot
BDDE	Boron Katkılanmış Elmas Elektrotlar
BiFE	Bizmut Film Elektrot
BOİ	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BR	Britton - Robinson Tampon Çözeltisi
BuChE	Butirilkolinesteraz
C₆₀	Fuleren
CD	Siklodekstrin
CH₂Cl₂	Metilenklorür
CNT	Karbon nanotüp
CPs	İletken polimerler
CS	Kitosan
CTAB	Hegzadesiltrimetilamonyum bromür
CuONWs-SWCNT	Bakır Oksit Nanotel-Tek Duvar Karbon Nanotüp
CV	Dönüşümlü Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DME	Damlayan Cıva Elektrot
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DPV	Diferansiyel Puls Voltametri
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
Epa	Anodik Pik Potansiyeli

Epc	Katodik Pik Potansiyeli
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FDA	Birleşik Devletler Gıda ve İlaç İdaresi
FF	Difenilalanin
FT	Fenitrothion
GCE	Camsı Karbon Elektrot
GC-MS	Gaz Kromatografisi- Kütlesi Spektroskopisi
GO	Grafen Oksit
GR	Grafen
GR-CS	Grafen-Kitosan Kompozit
HMDE	Asılı Cıva Damla Elektrot
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
IARC	International Agency For Research On Cancer
IL	İyonik Sıvı
ISFET	İyon Seçici Alan Etkili Transistör
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
İTO	İndiyum Kalay Oksit
LC₅₀	% 50 Öldürücü Konsantrasyon
LD₅₀	% 50 Öldürücü Doz
LOD	Gözlenebilme Sınırı
MIP	Moleküler Baskılanmış Polimer
MLT	Malathion
MP	Metil Parathion
MUA	Meraptoundekanoik asit
MWCNT	Çok duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT-PAAM	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp-Poliakrilamid
NP	Nanopartikül
OGWDW	İçme Suyu EPA Ofisi
OP	Organofosforlu Pestisitler
PANI	Polianilin
PEB	Poli (emeraldin bazı)
PG	Kalem Grafit

PGE	Kalem Grafit Elektrotlar
PLB	Poli(lökomeraldin bazı)
PNT	Peptit Protein Nanotüp
PNT/PGE	Peptit Nanotüp Modifiye Kalem Grafit Elektrot
PPY	Polipirol
PTH	Politiyofen
QDs	Kuantum noktaları
RAFT	Tersinir Parçalanma Zincir Transferi
Rct	Yük Transfer Direnci
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
rGO-CS/PGE	İndirgenmiş Grafen Oksit Kitosan Modifiye Kalem Grafit Elektrot
RSD	Bağıl Standart Sapma
RTIL	Oda Sıcaklığında İyonik Sıvı
SAM	Kendiliğinden Düzenlenen Tek Tabaka
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SMDE	Statik Cıva Damla Elektrot
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
SWCNT-PANI/PGE	Karbon Nanotüp-Polianilin kaplı Kalem Grafit Elektrot
SWV	Kare Dalga Voltametri
TBAP	Tetrabütilamonyum Perklorat
TBAPF₆	Tetrabütilamonyum heksaflorofosfat
TiO₂	Titanyum Dioksit
USDA	ABD Tarım Bakanlığı
VZ	Vinklozolin
WHO	World Health Organization
Z	Empedans
ZrO₂	Zirkonyum Dioksit

1. GİRİŞ

Pestisitler; böcek, mantar, bakteri, kemirgen, yabancı otların ve diğer zararlıların kontrolü için kullanılan sentetik veya doğal kimyasal maddelerdir. Bu bileşikler ve bunların metabolizma ve bozunma ürünleri yüzey, yer altı suları ve topraktan çevreye yayılarak tarım ve gıda ürünleri için ciddi kirleticiler olarak davranır. Tarımsal üretim, pestisitlerin kullanımına gittikçe daha da çok bağımlı hale gelmektedir. Tarım ilacı kullanıldığı durumlarda ürün kayıpları % 45 ila % 65 oranında azalmaktadır. Kimyasal mücadele, tüm dünyada araştırma-geliştirme (ARGE) faaliyetlerine en yüksek payın ayrıldığı sektörler arasında yer almaktadır.

Ülkemizdeki pestisit tüketimi, AB ülkelerinininki ile kıyaslandığında, oldukça düşüktür. Örneğin, Yunanistan ve Hollanda'nın pestisit tüketiminin Türkiye'den 35 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir [1]. Ancak modern tarım yöntemlerinin kullanıldığı, en fazla sebze ve meyvenin yetiştirildiği Akdeniz, Ege ve Marmara Bölgelerimizdeki pestisit kullanımının Türkiye ortalamasının üzerinde olduğu ve gelişmiş ülkeler düzeyine yaklaştığı görülmektedir. Bu ürünlerimiz üzerindeki pestisit kalıntıları, çevre ve insan sağlığı için önemli riskler taşıdığı gibi, ülkemiz ihracatına da önemli engeller çıkartmaktadır. TÜİK ve Yaş Meyve Sebze İhracatçıları Birliği verilerine göre Türkiye'nin yaş meyve ve sebze üretiminin yaklaşık % 7,2'si ihraç edilmektedir [2]. Türkiye'den en fazla ihraç edilen ürün domates olup en fazla ihracat yapılan ülkeler Rusya, Irak ve AB ülkeleridir. Türkiye'den ihraç edilen yaş meyve ve sebzelerde toksin ya da pestisit kalıntısı tespit edildiği gerekçesiyle başta Rusya olmak üzere Almanya, İsviçre ve bazı AB ülkelerinden geri gönderilen ürünler içerisinde en fazla domates, kayısı, biber, kiraz ve armut yer almaktadır. Türkiye, tarım ürünleri ihracatında AB'den birçok ürün için uyarı alan ülkeler arasında Çin'den sonra ikinci sırada yer almaktadır.

Gıda Kontrol Otoriteleri tarafından analiz edilen ürünler içerdikleri pestisit miktarına göre; güvenilir, tavsiye edilmez ve tüketilmelerinin ciddi sağlık riskleri oluşturabileceği ürünler olarak çeşitli sınıflandırmalara tabi tutulmaktadır. Pestisitlerin, insanlara ve çevredeki diğer canlılara olan zehirliliklerinin (özellikle akut zehirliliklerin) belirlenmesi için Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından sınıflandırma yapılmaktadır. Öte yandan, pestisit kalıntıları açısından yapılan çalışmalar, gelişmiş ülkelere oranla Türkiye'de oldukça azdır.

Pestisitler uygulandıklarında doğrudan veya dolaylı olarak havaya, suya, toprağa, gıdalara bulaşmakta oradan yağmur suları ile yıkanarak yer altı sularına, akarsulara, göl ve deniz sularına ulaşmaktadır. Buradan da besin zinciri yoluyla insana ulaşmakta; insan sağlığı ve doğal dengeyi olumsuz yönde etkilemektedir [3]. Bu yolla, hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisitler, kalıntı ve toksisiteye neden olabilir. Pestisit yapısındaki etkili maddeler hava yoluyla buharlaşabilen maddeler olup püskürtülerek uygulanmaları sırasında bir kısmının evaporasyon ve dağılma nedeniyle solunması, yenmesi veya deriye teması insan sağlığı üzerinde akut veya kronik etkilere neden olmaktadır. Pestisitlerin bazıları toksikolojik açıdan bir zarar oluşturmazken, bazılarının kanserojen, sinir sistemini etkileyici ve hatta mutasyon oluşturuıcı etkileri saptanmıştır [4]. Gıda maddelerindeki pestisit kalıntı miktarlarının bilinmesi, insan sağlığı ve tarımsal ürünlerin ithalat ve ihracatı açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu nedenle nanomolar-pikomolar aralığında pestisit tayinine imkan sağlayacak yeni ve hassas yöntemlerin geliştirilmesi önem teşkil etmiştir. Çevresel örneklerde pestisit izlenmesinde analitik yöntemlerin geniş bir yelpazesi kullanılmaktadır. Pestisit tayinlerinde en çok kullanılan analitik yöntemler genellikle yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC) ve kütle spektroskopisi (MS) yöntemleridir. Elektroanalitik teknikler, yüksek hassasiyet, operasyonel prosedürün basitliği ve uygun ekipman maliyeti gibi sağladığı avantajlar sayesinde şu anda uygulanan pahalı, zaman alıcı ve sofistike kromatografik tekniklere alternatif olarak ve çevreye ait düzenlemelerle uyumlu tayin seviyelerine ulaşabilmesi bakımından büyük önem taşımaktadırlar [5]. Elektroanalitik metotlar ile pestisit tayini genellikle cıva yüzeylerin (damlayan cıva elektrot) kullanımına dayanan prosesler içerir. Cıvanın yüksek toksik özelliği alternatif elektrot materyallerinin arayışını gerekli kılmıştır [6]. Yüksek tekrarlanabilirlik ve duyarlılığa sahip olmaları nedeniyle geçen birkaç yılda, enzim bazlı elektrokimyasal biyosensörler pestisitlerin algılanması için yaygın şekilde kullanılmıştır [7,8]. Ancak, bunların uygulamaları enzim denatürasyonu ile sınırlıdır. Bu durumda, enzimatik olmayan bir elektrokimyasal sensör daha ideal görünmektedir, çünkü elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu yolu ile duyarlılık ve seçicilik artmaktadır [9]. Nanoyapılı elektrokimyasal biyosensörler istenen analitik performansları sunar [10]. Elektrokimyasal biyosensörlerde

nanoteknolojik yaklaşım; nanoyapıların elektrokatalitik özellikleri, elektron transfer mediyatör tipi davranışları, geniş yüzey- hacim oranları, yapısal sağlamlık ve biyo-uyumlulukları sayesinde elektrot potansiyelini düşürmeleri, hassasiyeti arttırmaları, elektrot yüzeyinde kirlilik oluşturmamaları ve kararlılığı iyileştirmeleri açısından önemlidir.

Karbon nanotüpler (CNT) ve iletken polimerler (CPs) kendilerine özgü ilginç elektrokimyasal özellikler gösterirler. CNT'lerin birçok çözücü içerisinde işlenmesi ve çözünmeleri zordur. Bu dezavantajı aşmak için, CNT'lerin polimerler ile işlevsellik kazanarak çözünür kompozit malzemeler hazırlanmasında kullanımı etkin bir çözümdür. İletken polimerler, konjuge elektronik yapılardan oluşan malzemelerin önemli bir sınıfıdır ve elektronik ve kimyasal sensör uygulamalarında önemli yer tutar. Tüm iletken polimerler arasında, polianilin (PANI), iyi çevresel kararlılık, kontrol edilebilir elektriksel iletkenlik, ilginç redoks özellikleri ve çeşitli boyut ve şekilde kolay sentez gibi eşsiz özelliklere sahiptir. Sensör nanoyapıları, CNT gibi nanoyapılı malzeme kullanılarak iletken polimer film kalınlığının kontrol edilmesiyle üretilir. Modifiye elektrot oluşturmak üzere CNT'ler ve iletken polimerlerin birleştirilerek oluşturduğu kompozitlerde ayrı ayrı bileşenlerin sahip olduğu özelliklerde sinerjistik bir etki gösterilmiştir [11].

CNT'ler biyosensör uygulamalarında birçok avantaja sahip olmalarına rağmen üretimlerinde hala aşılması gereken sorunlar vardır. CNT'ler genellikle kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi pahalı teknikler tarafından üretilir. Bu tür malzemeler genellikle büyük ölçekli su tüketimi ve daha yüksek üretim maliyetleri gerektirir. Bu noktada peptit protein nanotüpler (PNT'ler) küçük boyutu ve yüksek en-boy oranı olarak CNT'ler ile karşılaştırıldığında benzer özelliklere sahiptir [12]. PNT'ler, difenilalanin (FF) dipeptidin kendiliğinden düzenlenmesiyle oluşan altıgen kristal yapılı aromatik dipeptitlerdir. CNT'ler organik ve inorganik maddelerle modifiye edildiği halde, PNT'ler zaten kendi yüzeylerinde varolan fonksiyonel gruplar ile kolayca modifiye edilebilirler. Bu boru şekilli yapılar, karboksilik asit grubu ve amid grupları arasında moleküller arası hidrojen bağları yoluyla monte edilir. Buna ek olarak, PNT'ler laboratuvarında daha ılımlı koşullarda üretilebilir.

Kitosan (CS), kitinin deasetilasyonu ile elde edilen doğrusal hidrofilik polisakkarit yapıya sahip, mükemmel film oluşturma kabiliyeti sergileyen, biyo-uyumlu,

biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan doğal bir biyopolimerdir. CS, nanomalzemelerin dağılması, enzim immobilizasyonu ve sensörler oluşturmak için iyi bir biyo-uyumlu mikro-ortam sağlaması nedeniyle yaygın şekilde kullanılmıştır [13].

İyonik sıvılar (IL'ler), tamamen anyon ve katyonlardan oluşan, düşük buhar basıncı, geniş bir potansiyel pencere, yüksek termal stabilite ve viskozite, iyi iletkenlik ve çözünürlük gibi benzersiz elektrokimyasal özelliklere sahiptir [14]. IL bazlı kompozit malzemeler içsel mekanik, elektrik ve termal özelliklerini muhafaza etmesi, iyi çözücü ve iletkenlik özelliklerine sahip olması ve karbon bazlı elektrotlar ile IL'ler arasında uygun bir etkileşim olması nedenleriyle oldukça avantajlıdır. IL ve CS kombinasyonu elektrokimya, biyosensör, biyokataliz ve katı hal elektrokimyasal cihazları için eşsiz özellikte materyaller oluşturur.

Altın nanopartiküller (AuNP'ler), immobilizasyon platformu olarak uygun malzemelerdir. AuNP'lerin yüksek yüzey serbest enerjileri ve biyouyumlulukları, AuNP yüzeylerine biyomoleküllerin adsorpsiyonu, biyoaktivite ve kararlılığını devam ettirmelerini sağlar [15]. Düz altın yüzeyler ile kıyaslandığında daha geniş yüzey alanına sahip olmaları, daha çok biyomolekülün yüzeye immobilize olmasını sağlar. AuNP'ler ile kitosan gibi biyopolimerlerin oluşturduğu nanokompozitler yeni biyosensörlerin fabrikasyonu için mükemmel bir matriks oluştururlar.

Grafen nanotabakaları (GN), deneysel olarak sp^2 melezleşmiş karbon atomlu bir tek tabaka şeklinde 2004 yılında üretildiğinden bu yana yükselen bir malzeme olarak büyük ilgi çekmiştir [16]. Grafen, geniş potansiyel pencere, geniş spesifik yüzey alanı, mükemmel elektrokatalitik özellikleri ve nispeten inert elektrokimyası sayesinde birçok uygulamada sıklıkla kullanılmaktadır. Karbon nanotüpler (CNT) ile karşılaştırıldığında grafen; elektrokimyasal sinyallerin örtülmesine sebep olan metalik safsızlıkları içermemesi ve çok daha ucuz yöntemler ile üretilebilmeleri nedeniyle üstün avantajlara sahiptir. Grafenin en önemli uygulaması elektrokimyasal algılamadır. Elektrot modifikasyonu için kullanılan grafen; grafen oksitin (GO) kimyasal indirgenmesi ile hazırlanır. Büyük ölçekli üretim için kullanılabilen bu prosedür, nanotabaka kalınlığı kontrolünün zorluğu ve uzun hazırlama süresi gibi sınırlamalara sahiptir. Son zamanlarda, GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrot yüzeyinde GN filmin basit, verimli, düşük

maliyetli, hızlı ve çevre dostu sentezi için geliştirilmiştir. Elektriksel olarak iletken nanokompozitler elde etmek için kimyasal işlevselleştirilmiş grafen çözelti içinde kolaylıkla polimer ile karıştırılabilir. Grafen tabanlı polimer nanokompozitler grafen tabakalarının yüksek iletkenlik ve en-boy oranı sayesinde olağanüstü avantajlar sağlar [17].

Kalem ucu kullanılarak geliştirilen el yapımı kalem grafit elektrotlar (PGE) elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Tek kullanımlık şekilde dizayn edilen bu elektrotların elektrokimyasal modifikasyonu diğer modifikasyon işlemlerine göre daha basit ve az zaman alan strateji olarak görünmektedir. Bu şekilde, yüzey alanı artırılmış ve daha hızlı elektron transfer oranları elde edilmiştir.

Bu çalışmada, pestisitlerin tayini için nanomalzeme tabanlı elektrokimyasal biyosensörler gelişiminde son trendler sunulmuştur. Çeşitli nanomalzeme ve kompozitlerle kimyasal olarak modifiye edilmiş PGE, çalışma elektrodu olarak seçilmiştir. Böylece elektrokimyasal cevabı etkileyen parametreler, duyarlılık ve doğrusal aralık gibi performans özellikleri tartışılmıştır. Organofosforlu pestisitler sınıfından farklı kimyasal yapılara sahip metil-parathion, fenitrothion ve malathion tayini için sırasıyla SWCNT-PANI/PGE, PNT/PGE ve AuNP-CS-IL/PGE olarak adlandırılmış nanosensörler geliştirilmiş ve analitik performansları incelenerek gerçek numunelerde geri kazanım özellikleri incelenmiştir. Önerilen sensörler pestisitlerin hassas tespiti için uygun, düşük maliyetli ve etiket içermeyen bir yöntem sağlamıştır. Dikarboksiimid yapıda, vinklozolinin elektrokimyasal davranışı susuz (CH_2Cl_2 veya ACN) ve sulu ortamda sırasıyla PGE, Au, Au/MUA/PANI ve rGO-CS/PGE üzerinde incelenmiştir. Son olarak triazin grubuna dahil yüksek toksik özellik gösteren atrazinin PNT/PGE üzerindeki elektrokimyasal cevabı incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

Bitki hastalıkları, zararlı böcekler, yabancı otlar gibi tarımsal ürünlerin azalmasına neden olabilecek çeşitli etmenlere karşı kullanılan kimyasal maddelerin hepsine birden pestisit adı verilir [18]. Pestisitler; istenmeyen bitki ve canlıları denetim altında tutmak ve önlemek dışında ayrıca bitki büyümesine yardımcı olmak, yaprak dökülmesini ve bitkinin nem almasını sağlamak amacıyla da kullanılmaktadır.

Pestisitler, istenmeyen zararlılara olduğu kadar yaşayan diğer canlılar ve insanlar için de zehirli olabilmektedir. Bazı pestisitlerin oldukça yavaş parçalanmaları, çevrede birikmelerine neden olmaktadır, dolayısıyla pestisitlerin kullanıldığı o bölgelerde çevreyle ilgili sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Yeraltı ve atıksu kaynaklarında kontrol edilmeleri ve giderilmeleri gerekli hale gelmektedir. Ülkemiz insanının gıda güvenilirliğinin sağlanması için, çevreyi ve dış ticaretimizi koruyabilmek amacıyla pestisit kullanımı çok bilinçli ve kontrollü yapılmalıdır. AB ve ABD'de çevreyi ve sağlığı olabildiğince az etkileme potansiyelindeki düşük riskli ya da çevre dostu pestisitlere öncelik verilmektedir. Ülkemizde ise hem ruhsatlandırmada hem de tüketimlerinin desteklenmesinde, çevre dostu pestisitlere öncelik verilmemektedir. Tarım ilaçlarının sahip olması beklenen özellikler:

- Tüketiciler, besi hayvanları açısından güvenilir olmalı,
- Biyolojik olarak aktif ve etkili olmalı,
- Kullanıcıların sağlığına mümkün olduğunca zarar vermemeli,
- Faydalı organizmalara zararı olmamalı,
- Yeteri kadar kalıcı olmalı, zararsız yan ürünlere dönüşmelidir.

2.2. Pestisit türleri

Pestisitler, kullanım alanlarına, formülasyon şekillerine, kullandıkları zararlılara, etken maddenin kimyasal yapı ve grubuna ve toksisite derecelerine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar.

Bunlardan en çok kullanılan sınıflandırma şekilleri ise kullandıkları zararlı gruplarına ve yapısındaki aktif madde grubuna göre yapılan sınıflandırmalardır.

Kullanıldıkları zararlı gruplarına ya da hedef alınan organizmaya göre yapılan sınıflandırmada; en önemli pestisit grupları, fungusit, insektisit, rodentisit ve herbisitlerdir [19].

Zararlı bitki ve hayvan grubuna göre sınıflandırıldığında;

- Zararlı böceklere karşı kullanılan pestisitler: İsektisitler
- Zararlı mantarlara karşı kullanılan pestisitler: Fungisitler
- Yabani otlara karşı kullanılan pestisitler: Herbisitler
- Kemiricilere karşı kullanılan pestisitler: Rodentisitler

Pestisit sınıfı	Dünyada kullanımı (%)	Türkiye’de kullanımı (%)
İsektisitler	29	47
Herbisitler	47	24
Fungisitler	19	16

Çizelge 2.1. Pestisit çeşitlerinin dünyada ve Türkiye’de kullanım yüzdeleri [19].

Türkiye’de en çok kullanılan pestisit grubu insektisitler, dünya genelinde ise herbisitlerdir.

Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmalarında en önemlileri, organoklorlu pestisitler, organofosforular, karbamatlar, doğal ve sentetik pretroidlerdir. Çizelge 2.2’de yapısal gruplarına göre pestisitler sınıflandırılmıştır.

Sınıf	Yapısal grup
I	Organofosforlar
II	Triazinler
III	Nitropestisitler

IV	Karbamatlar ve tiyokarbamatlar
V	Organoklorür
VI	Sülfonilürez
VII	Bipiridinyum pestisitler
VIII	Diğerleri

Çizelge 2.2. Pestisit bileşiklerinin yapısal grupları.

Pestisitler formülasyon şekillerine göre sınıflandırıldığında ise; toz, granül ve aerosol şeklinde sınıflandırılır.

Pestisitler ayrıca kullanıldıklarında gösterecekleri etki şekline göre; sistemik ve kontakt (yüzey pestisiti) etkili olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Sistemik pestisitler bitki dokusuna nüfuz eder ve doku içinde meyveye, yaprağa ve bitki köküne taşınıp yerleşerek etki gösterirler. Böylece korumaları ve etkinlikleri daha uzun sürer. Kontakt pestisitler ise atıldıklarında bitki yüzeyinde kalırlar ve temas ettikleri canlıları öldürürler. Yağmur, rüzgar ve güneş ışığında uzun süre kalıcılıklarını koruyamadıkları için etki süreleri kısadır bu nedenle göreceli olarak daha az tehlikelidirler.

2.3. Toksikite Mekanizmaları

Pestisitler hedef organizmalarda son derece kompleks biyokimyasal süreç ile farklı şekillerde etkili olmaktadır. Zehirlenme; kronik ve akut toksisite olmak üzere iki yolla gerçekleşir.

- Kronik toksisite; uzun bir süreçte, öldürücü doz altındaki tekrarlı alımlarda ortaya çıkan toksisite etkisidir.
- Akut toksisite; tek bir dozda alındığında kısa sürede ortaya çıkan ve belirtileriyle tanımlanabilen zehirlenme gücüdür. Vücuda giren maddenin dozu ve özelliğine göre belirtiler değişiklik gösterebilir. Akut toksisitenin ölçüsü, popülasyonda % 50 oranında ölüm oluşturan doz olarak tanımlanan, LD₅₀ değeridir. Tarım ilaçları LD₅₀ değerlerine göre çok zehirli, zehirli, zehirsiz gibi gruplara ayrılırlar. Bu değer ne kadar düşükse o bileşiğin toksisitesi o ölçüde yüksektir.

TOKSİKOLOJİK SINIFI	AKUT LD ₅₀ DEĞERİ (mg/kg)				SINIF İŞARETİ
	Ağız		Deri		
	Katı	Sıvı	Katı	Sıvı	
1- Çok zehirli	<5	<20	<10	<40	ÇOK ZEHİRLİ
2- Zehirli	5-50	20-200	10-100	40-400	ÇOK ZEHİRLİ
3-Orta derecede zehirli	50-500	200-1000	100-1000	400-4000	ZEHİRLİ
4- Az zehirli	>500	>2000	>1000	>4000	DİKKAT

Çizelge 2.3. Dünya Sağlık Örgütüne göre zirai mücadele ilaçlarının akut toksisite yönünden sınıflandırılması [Sıçanlarda LD₅₀ (mg/kg)] [20].

Diğer insan yapımı kimyasalların aksine, pestisitler, ev kullanımı yoluyla maruziyet, tarımsal faaliyet bölgelerine yakınlık ve kontamine yiyecek ve su tüketiminin bir sonucu olarak, insan nüfusunun büyük bir bölümünü etkileyebilir [21]. Pestisitlerin yarattıkları en büyük sorunlardan biri de kullanılan pestisitlerin zamanla yok olmamaları ve kalıcılıklarıdır (Çizelge 2.4). Örneğin, organofosforlu pestisitler hidrofobik ve kalıcılık özellikleri nedeniyle toprakta yıllar boyunca

muhafaza edilirler [22]. Özellikle kalıcı pestisitler toprak mikroorganizmalarının kısmen ya da tamamen yok olmasına yol açarlar.

Kalıcılık Durumu	Süre	Pestisit Grubu
Kalıcı değil	1-12 hafta	Organik fosforular, Karbamatlar
Orta derece	1-18 ay	2,4-D, Atrazin vb.
Kalıcı	2-5 yıl	Klorlandırılmış hidrokarbonlar
Devamlı kalıcı	Hiç bozulmadan devamlı	Cıva, Arsenik, Kurşun Bileşikleri

Çizelge 2.4. Pestisitlerin toprakta kalıcılık durumları [23].

Maksimum Kalıntı Limiti (Maximum Residue Limit - MRL), gıda ürünlerinde yasal olarak bulunmasına izin verilen maksimum pestisit kalıntısı miktarını ifade eder ve gıda ürünündeki pestisit kalıntısının bu sınır değeri aşmaması gerekir. Ülkemizde üretilen gıda ürünlerinde hangi pestisit ne miktarda kullanılacağı, Türk Gıda Kodeksi'ne, ("Gıda Maddelerinde Bulunmasına İzin Verilen Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Tebliği") göre belirlenmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), Codex Alimentarius Komisyonu, AB Komisyonu ve ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), gıda, içme suyu ve çevre örneklerinde izin verilen pestisit kalıntı seviyelerini yasalaştırılması için çalışan uluslararası kuruluşlardır. Örneğin; Avrupa Konseyi Direktifi 98/83/EC insan tüketimine yönelik suyun kalitesi için (Konsey Direktifi 98/83/CE), içme suyunda tek bir pestisit sınır değerini $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ve toplam pestisit sınır değerini ise $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ olarak ayarlamıştır [24].

2.4. Çevre, Gıda ve Suda Pestisit Kalıntılarının Tayini için Analitik Yöntemler

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi, yaygın olarak pestisit ve ağır metal gibi kirleticilerin tayini için sıklıkla kullanılmıştır. Buna ek olarak, gazlar, patlayıcılar ve böcek ilaçları gibi hava kirleticilerin seçici ve hassas tespiti için piezoelektrik kristal kaplanmış maddeler de çevre kimyacılarının dikkatini çekmiştir [25,26].

Pestisit analizleri genellikle; uygun bir örnek hazırlama basamağının ardından, kütle spektrometresi (MS, MS/MS) veya seçici dedektör (ECD, elektron yakalama dedektörü; NPD, nitrojen fosfor dedektörü; FPD, alev fotometrik dedektörü; UV, ultraviyole dedektör; ve FLD, florometrik dedektör) ile birleştirilmiş gaz kromatografisi (GC) veya sıvı kromatografisi (LC) gibi kromatografik yöntemler kullanılarak yapılır. Çevresel izleme için kullanılan bu analitik teknikler bir takım sınırlamalara sahiptir. Uygulanan kromatografik yöntemin tipinden bağımsız olarak yasal olarak izin verilen düşük değerler ve hedef moleküllerin matriks içindeki düşük miktarından dolayı istenen performans parametrelerine uygun örnek hazırlama kısmı sınırlayıcı basamak olarak öne çıkar. Bu yöntemler sadece karmaşık ve pahalı değil, aynı zamanda özel enstrümantasyonun çalıştırılması için eğitilmiş personel gerektirir. Pestisit ekstraktının kromatografik olarak analiz edilebilmesi için hedef analitin uygun bir ekstraksiyon tekniği ile ekstraksiyon/izolasyonunun ardından saflaştırma ve deriştirme işlemleri gereklidir. Klasik prosedürler oldukça zaman alıcıdır, ayrıca büyük hacimlerde çözücüler gerektirdiğinden laboratuvar ve çevre dostu değildir. Gaz-sıvı kromatografisinde çeşitli duyarlı ve seçici dedektörler kullanılmış olmasına rağmen, bu teknikler, uçucu bileşikler ile sınırlıdır. Uçucu olmayan bileşikler ise gaz kromatografik analizden önce uçuculuğun arttırılması için yaygın olarak türevlendirilirler. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) uçucu olmayan örnekler için yararlı olmakla birlikte, ticari olarak temin edilebilen dedektörler duyarlılık ve/veya seçicilikte sınırlıdır.

2.4.1. Pestisit Tayini için Elektroanalitik Yöntemler

Pestisit kontrolü için çoğu kimyasal analizde yüksek hassasiyet ile yeterli seçicilik ve doğruluğa sahip metotlar seçilir. Ayrıca yöntemi seçerken enstrümantasyon maliyeti, kolay örnek ön-muamelesi içeren ve hızlı analitik prosedürler tercih edilir.

Elektrokimyasal yöntemlerin yüksek hassasiyet, seçicilik, düşük maliyet gibi avantajları pestisitlerin hızlı ve doğru tayini için bu gereklilikleri sağlamaktadır [27,28].

Pestisit olarak kullanılan pek çok organik bileşik, elektro-aktif grup içerdiğinden analitik çalışmalar için voltametri başta olmak üzere elektro analitik yöntemler kullanılabilir.

Özellikle organik kirleticiler ve toksik gazların tayini için çevresel izlemede arzulanan özelliklere sahip olmamaları nedeniyle elektrokimyasal tekniklerin uygulanması giderek daha popüler hale gelmektedir [29,30].

Pestisitlerin tayini için geliştirilen elektrokimyasal yöntemlerde, algılama performansı çalışma elektrodu malzemesine bağlıdır. Çalışma elektrodu, ilgili reaksiyonun gerçekleştiği yerdir. Çalışma elektrodunun seçimi ise öncelikle hedef analitin redoks davranışına ve uygulanan potansiyel aralığındaki zemin akımına bağlıdır.

Voltametik yöntemlerin seçicilikleri nedeniyle çeşitli pestisitlerin kantitatif tayini için oldukça kullanışlı olduğu gösterilmiştir. Voltametride yaygın olarak kullanılan sensörlerin yanı sıra (Hg, Pt, Au, camsi karbon ve karbon pasta elektrotlar, çeşitli modifiye elektrot türleri) ve 10 µm'den daha küçük boyutlara sahip ultramikroelektrotlar umut vericidir. Bu küçük elektrotlarda, klasik elektrotlardakinin aksine yüksek tarama hızlarında bile voltametik dalgalar elde edilir. Çünkü düşük akım nedeniyle, çözelti içindeki gerilim düşmesi ihmal edilebilir düzeydedir ve çözeltide destek elektrolit gerekli değildir. Mikroelektrot kullanımı çevre ile ilgili çalışmalar için bir çok yol açmaktadır.

2.4.1.1. Elektroanalitik Kimya

Elektrokimyasal teknikler; bir elektrik miktarı ile analitin yığın konsantrasyonu arasında nicel ilişkiyi gösterir. Elektroanalitik yöntemler statik veya dinamik olarak kategorize edilir. Statik yöntemler (örn. potansiyometri) elektrot-çözelti ara yüzeyinde Nernst dengesi değişmeksizin sıfır akımda potansiyel farkın ölçümlerini içerir. Dinamik tekniklerde (örneğin: voltametri, amperometri) ise sistem akım veya potansiyel gibi çeşitli program elektriksel sinyalleri ile uyarılır ve elde edilen yanıt ölçülür. Elektroanalitik yöntemler, hassaslığı ve seçiciliği sayesinde çevre analizleri alanında da sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, kullanılan enstrümanlar basit ve

nispeten potansiyel olarak taşınabilir özelliktedir. Birçok elektroanalitik teknik su, atmosfer ve katı ve gıda maddelerinin analizi için kullanılmıştır. Çizelge 2.5 elektroanalitik teknikler ve bunların tayin sınırlarını özetlemektedir [31-33]. Ancak, yöntemin seçimi ve kesin tayin sınırı analitin doğasına ve örneğin niteliğine bağlıdır.

Metot	Derişim (mol.dm ⁻³)
Potansiyometri	10 ⁻² - 10 ⁻⁴
İletkenlik	10 ⁻³ - 10 ⁻⁵
Polarografi	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁶
Dönüşümlü voltametri	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁶
Amperometri	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁷
Kare dalga voltametri ve diferansiyel puls voltametri	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁸
Anodik sıyırma voltametrisi (katı elektrotla)	10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹⁰
Anodik sıyırma voltametrisi (damlayan cıva elektrotla)	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁹
Sıvı kromatografi ile çifleşmiş Elektrokimya (LCEC)	10 ⁻⁹ - 10 ⁻¹²

Çizelge 2.5. Başlıca elektroanalitik teknikler ve tayin aralıkları [31-33].

2.4.1.2. Pestisit Tayini için Kimyasal Modifiye Elektrotlar

Başta belirli tarım ilaçları olmak üzere organik ve organometalik kirleticilerin modifiye elektrot bazlı tayini 1980'lerin sonuna kadar sınırlı kalmıştır, ancak, birkaç doğrudan tayin yöntemi bildirilmiştir [34].

Bunlar arasında, metal içeren ditiyokarbomat pestisitlerin ve içeren organo-kalay mantar ilaçların elektrokimyasal yöntemlerle tayini için polarografik yöntemlerin kullanılmasının uygulanabilirliği incelenmiştir [35].

Uzun bir süre önceleri damlayan cıva elektrot elektrot (DME) daha sonra statik cıva damla elektrot (SMDE) ve asılı cıva damla elektrot (HMDE) en popüler çalışma elektrotları idi. Literatürde, cıva elektrotlar ile pestisitlerin elektrokimyasal davranışı ve bunların toprak, su ve tarım ürünleri gibi çeşitli matrislerde belirlenmesine yönelik birçok çalışma mevcuttur. Cıva elektrotlar yüksek tekrarlanabilirlik ve duyarlılığa sahip olmaları, düşük tayin limitleri nedeniyle

sıyırma analizleri için sıklıkla tercih edilir. Ancak, cıva toksisitesi özellikle gıda teması içeren belirli biyosensör uygulamaları için istenmeyen bir özelliktir [36,37].

Ağır metal içeren çevre kirleticilerin kullanımının çevre ve sağlık problemlerine sebebiyet vermesi nedeniyle son on yılda oldukça azalmıştır. Dolayısıyla çalışmalar organometalik pestisitlerin tayini için alternatif elektrot malzemeleri bulmaya yönelmiştir. Çevre bilimciler tarafından benzersiz avantajlara sahip modifiye elektrotların çeşitli elektrokimyasal modlarla kullanımı özel dikkat çekmiştir [38,39].

Modifiye elektrotlar konusu öne atılmadan daha önce, Brand ve Fleet, 1960'ın sonlarında ditiyokarbomat pestisitlerin tayini için voltametrik sensör olarak cıva kaplı platin tel kullanımını bildirmişlerdir [40]. Ardından, cıva kaplanmış GCE ile sülfonil ürea ve s-triazin grubuna dahil atrazin, prometrin ve simazin gibi herbisitlerin tayini rapor edilmiştir [41,42]. Ayrıca, cıva film elektrotlar haricinde, kolayca modifiye edilebilmeleri nedeniyle karbon pasta elektrotların kullanımı çekici hale gelmiştir [43]. Son zamanlarda, pestisit tayini için herhangi bir enzim içermeyen ve çeşitli polimer, nanomalzemeler veya nanokompozit kaplı elektrot yüzeyleri (örneğin altın nanopartikül/nafyon, ZrO₂ nanopartiküller, nanometrik titanyum, Pd/MWCNT nanokompozit vb. bazı) ile elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir [44].

2.5. Pestisit Sınıfları, Özellikleri ve Elektrokimyasal Tayinleri

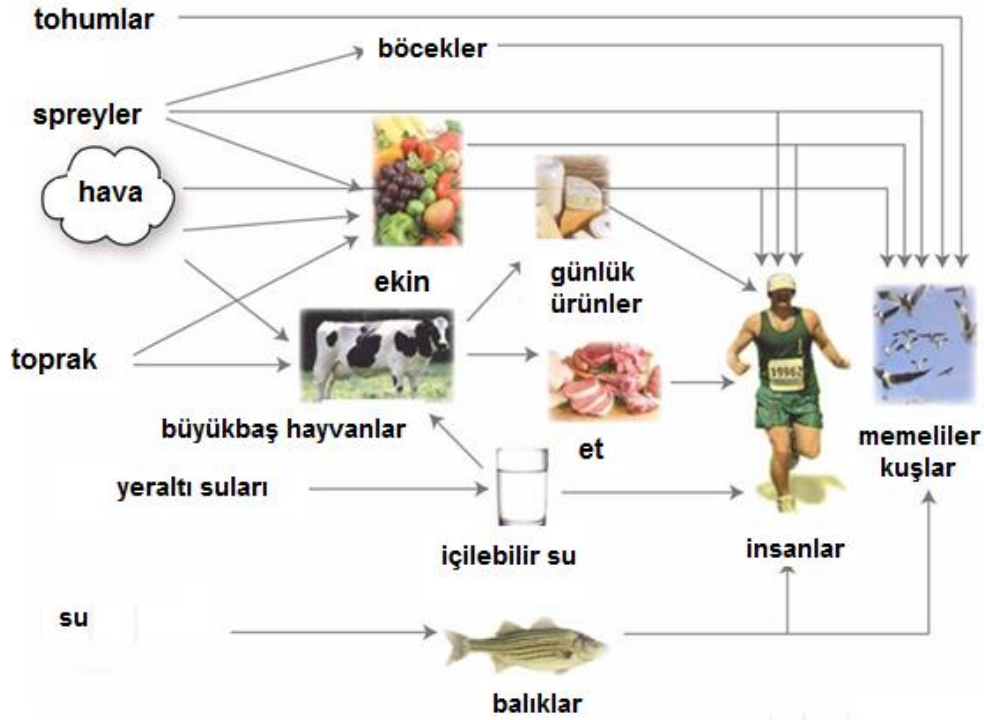
2.5.1. Organofosforlu Pestisitler

OP'ler ilk olarak 19. yüzyılda sentezlenmiştir ancak 1930'lu yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Alman kimyager Gerhard Schrader, ticari OP olan parathionu sentezlemiştir. İkinci Dünya Savaşı'nın başında OP maddeler gelişirken son derece toksik bileşikler haline gelmiş ve sarin, soman ve tabun gibi kimyasallar sınırlı savaş ajanları olarak kullanılmaya başlanmıştır. Savaştan sonra 1940 ve 1950'lerde, OP'lere yönelik çalışmalar daha az toksik bileşiklerin geliştirilmesi için sürdürülmüştür. Bu çalışmalar, 1970'lerde DDT gibi organoklorürlü pestisitlerin doğada uzun süre kalması nedeniyle kullanımının yasaklanmasının ardından hızlı bir şekilde artmıştır.

OP'ler ve metabolitleri farklı popülasyonlar için dünya genelinde en yaygın kullanılan pestisitlerdir. Bu kimyasallara kısa dönem maruz kalmanın, birincil

hedef olan sinir sistemi üzerine ters etkileri çoğunlukla çalışılmıştır [45]. Ancak hedef olmayan dokularda olası toksik etkileri ve (uzun süreli) kronik etkileri üzerine detaylı bir çalışma yapılmamıştır. Sürekli düşük OP konsantrasyonlarına maruz kalmanın etkisi üzerine yapılan uzun vadeli epidemiyolojik çalışmalar yüksek kanser gelişimi riski ile bağlantıyı ortaya çıkarmıştır [46]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verilerine göre, her yıl 3 milyon kişinin akut OP zehirlenme yaşadığı ve yaklaşık 200.000 kişinin de ölümcül derecede tehlikede olduğu tahmin edilmiştir.

OP pestisitlerine maruz kalma yolları temel olarak Şekil 2.1’de gösterilmiştir. İnsanlar yiyecek ve içecek yoluyla ve kirli havanın solunması yoluyla OP'lere maruz kalırlar [47]. Bu sızıntı özellikle kapalı alanlarda çalışanlar, tarım işçilerinin veya yakınındaki çiftliklerde yaşayan ve maruz kalan insanlar için önemlidir.

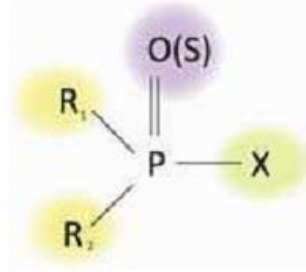


Şekil 2.1. Organofosfor pestisitlerine maruz kalınma yolları [47].

2.5.1.1. Yapı – İnhibisyon Etki ilişkileri

Organofosfatlar, fosforik asit esterleri veya onun türevlerinden oluşur. Organofosfatların genel yapısı Şekil 2.2’de gösterildiği gibi, merkezi bir fosfor atomu (P) ve karakteristik fosforik (P = O) ya da tiyofosforik (P = S) bağı içerir. X sembolü asetilkolinesterazın (AChE) aktif bölgesindeki serinin oksijeniyle

(nükleofilik yerdeğiştirerek) ayrılan grubu temsil eder. AChE'nin inhibisyon hızı ayrılan gruba bağlıdır; daha yüksek ayrılma eğilimi, inhibitörün enzime daha yüksek afinitesi ile sonuçlanır.



Şekil 2.2. Organofosfatların genel yapısı. X ayrılan grubu temsil eder, R₁ ve R₂ yan grup, (genellikle alkoksi grupları) [48].

Yüksek oranda zehirli savaş ajanları, ayrılan grup olarak hidroliz eğilimi yüksek ve böylece son derece yüksek AChE inhibisyonuna sahip flor atomu içerir. Daha az toksik OP'ler ise, genellikle alkil veya aril gruplarına sahip ayrılan grup içerir. R₁ ve R₂, yan grupları genellikle alkoksi gruplarıdır. OP'nin aktif konfigürasyonu, oksijen atomuna bağlı olan merkezi fosfor ile AChE'nin aktif bölgesine bağlanan bir oksono yapıdır. OP pestisitlerin çoğu ise, metil parathionda olduğu gibi tiyon, (P = S), bağlantıya sahiptir. Bu durumda, CYP enzimleri (sitokrom P450) ile metabolik aktivasyon öncesi tiyon grubunun metabolizması ile oksono grubuna dönüşmesi ve böylece AChE inhibitörü olarak davranması gerekir.

2.5.1.2. OP'lerin Toksikite Mekanizmaları

OP'lerin toksisitesi, kimyasal yapılarına, hedef organizma metabolizmasına, konsantrasyona (doza), uygulama moduna, ayrışma derecesine ve organizmaya giriş moduna bağlıdır.

OP'lerin birincil toksisite mekanizması incelendiğinde asetilkolinesteraz enzim inhibitörü olarak işlev gördüğü anlaşılmıştır. Bu enzim, sinir sisteminde asetilkolini, asetik asit ve koline parçalar. Düşük OP derişimleri bile enzim aktivitesini güçlü ve spesifik olarak etkiler. AChE inhibisyonunun sonucu akut zehirlenme sonrası nörolojik belirtilerdir. Ancak, potansiyel ikincil hedefler ve sinir sistemi dışında toksik etkiler incelenmemiştir. Enzim inhibisyonu, asetilkolinin sinir sistemini

etkileyerek sinir dokularında ve organlarda birikmesine yol açar. Sinir uçlarında, asetilkolin (Ach) salınımı kas liflerinde daralma oluşturur, aynı zamanda, otonom sinir sisteminin bazı bölümlerini harekete geçirir. Uzun süreli etkisini önlemek için sinir uçlarında bulunan asetilkolinesteraz enzimi asetilkolini mevcut inaktif asetik asit ve koline ayırır. Bu nedenle, enzim varlığı ve yokluğunda inhibitörlerin aktivitesi ölçülerek inhibitör bileşiklerin konsantrasyonu analiz edilebilir. İnsanların OP maruziyeti en sık AChE aktivitesindeki azalma ölçülerek değerlendirilir. Bu yöntem, vücuda giren ilgili OP konsantrasyonların nispeten yüksek olduğunda anlamlı olur. Ancak, sürekli ve düşük OP konsantrasyonları AChE aktivitesinde önemli bir düşüşe neden olmaz. Organofosforlu bileşikler organoklorürlülerin aksine daha yüksek akut toksisiteye sahiptir.

Parathion, sulu çözeltiler içindeki kararlılığı ve geniş insektisit aktiviteye sahip olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte memelilerde yüksek toksisitesi, daha az tehlikeli bileşiklerin geliştirilmesine yol açmıştır. Malation [dietyl (dimetoksitiofosforiltio) süksinat], özellikle memelilerde karboksilesteraz gibi belirli enzimlerin karboksiester bağını hidroliz etmesi nedeniyle, düşük toksisite gösterir. Böceklerde ise aksine, bu esterın hidrolizi kolay değildir dolayısıyla malation insektisit seçici olarak kullanılır.

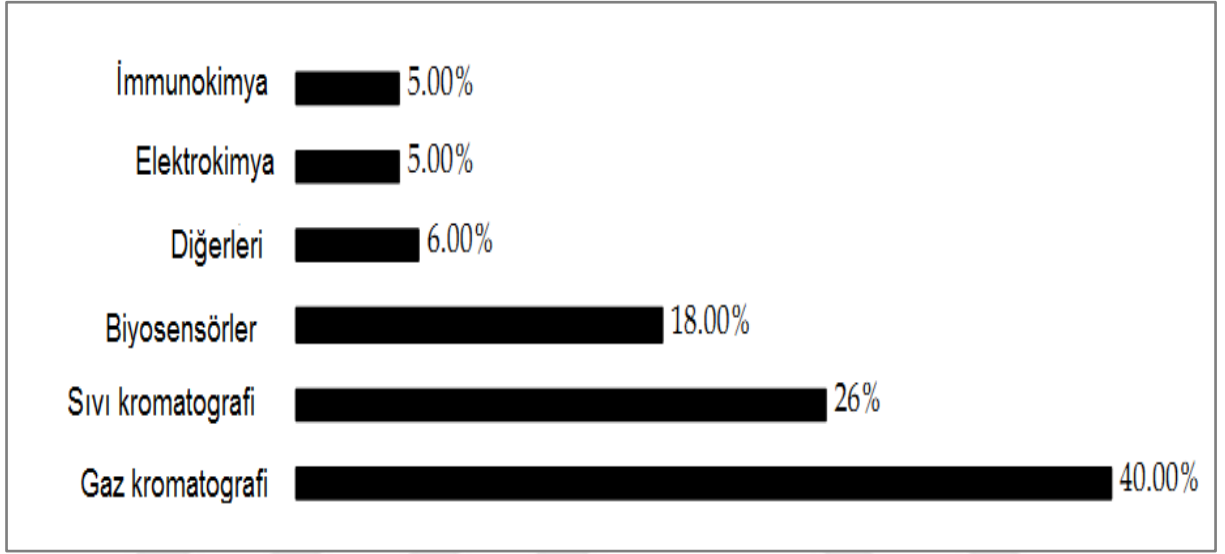
2.5.1.3. OP'lerin Nörotoksitesisi

OP'lerin birincil toksisite mekanizması; bulantı, baş ağrısı, konfüzyon, depresyon, hafıza kaybı ve kronik yorgunluk sendromu gibi kısa vadeli ve kronik etkiler ortaya çıkaran merkezi ve periferik sinir sisteminde asetilkolinesteraz (AChE) enziminin inhibisyonudur. Buna göre, OP pestisitlerin güvenlik değerlendirmesi akut ve kronik toksisitelerinin başlıca nedeninin genellikle AChE inhibisyonunun olmasına dayanır. Son çalışmalar, OP'lerde kolinerjik sistem ile bağlantılı olmayan ve immunitoksik, endokrin bozucu, genotoksik ve potansiyel kanserojen etkilere yol açan bir dizi ikincil hedefler olduğunu ortaya çıkarmıştır. OP'lerin genotoksisite ve potansiyel kanserojen özellikleri ile ilgili de endişeler bulunmaktadır. Ticari pestisit formülasyonları, akut nörotoksitesisi oksono formlarından daha düşük olan tiyono formlarını içerir. Bilimsel kanıtlar göstermiştir ki; OP'lere kronik maruziyet, kanser de dahil olmak üzere hastalıklara yakalanma riski ile ilişkilidir. EPA Yeraltı Suyu ve İçme Suyu EPA Ofisine (OGWDW) göre içme suyundaki OP pestisitlerin sağlık

için tavsiye edilen seviyeleri: diazinon için $3 \mu\text{g L}^{-1}$, parathion-metil için $2 \mu\text{g L}^{-1}$, disülfoton için $1 \mu\text{g L}^{-1}$, fenamifos için $2 \mu\text{g L}^{-1}$, fenitrothion için ise $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir.

Gıda Kalite Koruma Kanunu (FQPA, 1996) tarafından kurulan güvenlik standardını sağlamak için gıda pestisit kalıntı limitleri yeniden değerlendirilmektedir.

2.5.1.4. OP Pestisitlerin Analizi için Analitik Yöntemler



Şekil 2.3. OP pestisit analizi için uygulanan teknikler (2005-2011).

Gıda kalitesini izlemek ve muamele edilen herhangi bir suyun kontrolü için kullanılan analitik metotlar OP pestisit kalıntılarının tayini için de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. OP pestisitlerin analizi için uygulanan teknikler çoğunlukla kromatografik (gaz kromatografisi ve sıvı kromatografi), elektrokimyasal, immunokimyasal ve biyosensör bazlı olanlardır (Şekil 2.3).

En çok kullanılan laboratuvar bazlı metotlar; gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve kapiler elektroforez kabul edilebilir. Biyoanalitik yöntemler ise esas olarak enzim inhibisyon ve immünotestleri içerir. Enzim bağlanmış immünosorbant testleri (ELISA) metil parathion ya da fenitrothion gibi belirli bileşikler için oldukça duyarlıdır ancak birçok immünotest gibi çoklu inkubasyon gerektirir ve fazla kirlenmiş tüp açığa çıkmasına neden olur. Ayrıca bunlar oldukça pahalı ve zaman alıcı yöntemlerdir ve çok sayıda eğitimli insan gücü gerektirir.

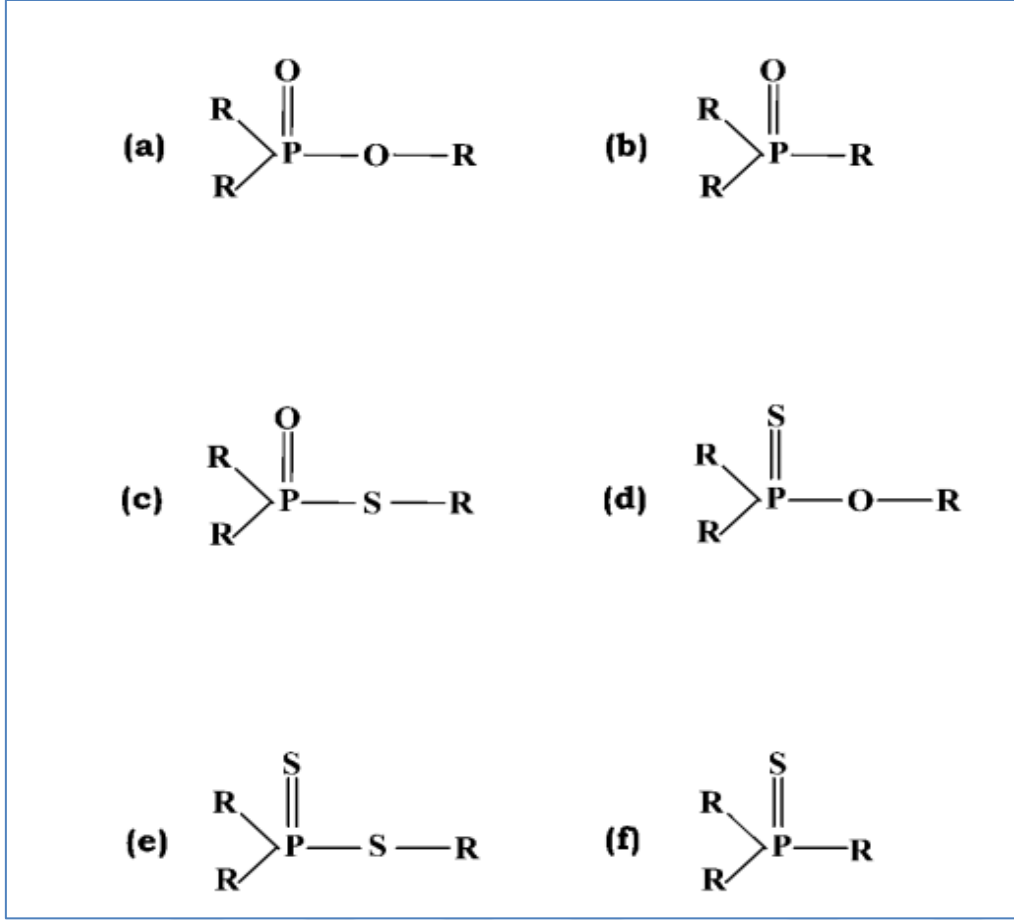
Kromatografi, karmaşık matrislerin analizi için güçlü bir analitik teknik olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bu yöntem, toplam analiz süresinin 60%'ını kapsayan örnek ön-muamelesi işlemi gerektirir. Bu nedenle, zaman tasarrufu sağlayan ve aynı zamanda etkili ve ekonomik prosedürler geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bazı yeni çalışmalar umut verici teknikler sağlamıştır: Bunlar, katı-faz ekstraksiyon, katı faz mikroekstraksiyon, matris katı faz dağılım, solvent ekstraksiyon, sıvı-faz mikroekstraksiyon, süper kritik akışkan ekstraksiyonu, mikrodalga-hızlandırılmış ekstraksiyon ve membran destekli yöntemlerdir [49-51].

2.5.1.5. OP pestisitlerin Analizi için Elektrokimyasal Yöntemler

Organofosfor pestisitler, yüksek toksisite, hızlı biyodegradasyon, düşük biyoakümülyasyon ve geniş hedef spektrumu nedeniyle tarım ve veterinerlik uygulamalarında yoğun bir şekilde kullanılır. Ancak yoğun ve gelişigüzel uygulamaları, yüksek akut toksisiteleri nedeniyle hem çevre hem insanlara yönelik risk oluştururlar. Bu nedenle OP'lerin "hızlı ve yerinde" tayini için güvenilir, hassas, basit ve düşük maliyetli yöntemlerinin geliştirilmesi için bir talep yaratmıştır.

Bu gruba ait pestisitler şematik olarak Şekil 2.4'de temsil edildiği üzere altı gruba ayrılır. Bir bileşiğin elektrokimyasal aktivitesinin, kimyasal yapısı ile yakından ilişkili olduğu bilinmektedir. Organofosfor esterlerin osilopolarografik davranışı, bu gerçeği desteklemektedir. Bu nedenle, bu gruba ait ve -P=S- ve -S-P= türü bağa sahip bileşiklerin [grup (c), (d), (e) ve (f)], 1mM'dan daha düşük derişimlerde tahminini mümkün kılan yoğun adsorpsiyon pikleri mevcuttur.

Başka bir çalışma Şekil 2.4'de R olarak temsil edilen kimyasal grubunda -C=C- bağı olan, diklorvos, dikrotofos, klorfenvinfos, krotoksifos gibi bazı pestisitler cıva elektrotlarda elektroaktivite göstermiştir [52]. Bu bileşiklerin elektrokimyasal davranışı pH 2,0-12,0 aralığında incelenmiş ve her biri için bir tane iyi-tanımlanmış pik bulunmuştur. Bu pik, karbon-karbon çift bağının iki-elektronla indirgenme prosesini ifade eder [53]. Malathion ve glifosat örneklerinde olduğu gibi pestisit stabil olmadığında veya cıva elektrotta inaktif olduğunda dolaylı olarak tayin yapılır [54,55]. Malathion için kararlı hidroliz ürünü, örneğin fumarik asit belirlenmesine dayanır. Glifosat içinse, nitrozlama ile polarografik olarak aktif glifosat türevi elde edilir.



Şekil 2.4. Altı farklı organofosfor grubu pestisitine ait yapılar.

Organofosforlu pestisit analizi için 2005-2011 periyodunda uygulanan en yaygın elektrokimyasal yöntem; kare dalga voltametridir [56,57]. Yüksek hassasiyeti nedeniyle organik moleküllerin tayini için kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal yöntemler kolaylık, hassasiyet, kısa analiz süresi, taşınabilirlik ve düşük maliyetleri nedeniyle OP algılamak için bir etkili bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Geçen birkaç yılda, enzim bazlı elektrokimyasal biyosensörler ile OP algılamak için yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Elektrokimyasal yöntemler arasında, asetilkolinesteraz enziminin inhibisyonuna ve OP'lerin enzim hidrolizine dayanan elektrokimyasal biyosensörler OP pestisitlerin izlemesi için gelişmiştir [58,59] .

Yukarıda belirtilen çalışmalarda, enzim biyosensörün temel bir elemanıdır ve pestisitlerin tespiti enzim etkinliğinin geri dönüşümsüz inaktivasyonuna dayanmaktadır. Bu nedenle enzim elektrotlar tek-kullanımlık elektrotlar olarak kullanılır. Buna ek olarak, sert işlem şartları (pH, sıcaklık, organik çözücüler vb.) ve

enzimin son derece kararsız özelliği bu tip sensörlerin uygulanma koşullarını etkiler. Ayrıca, çevresel örneklerde ağır metaller gibi birçok kirlilik enzimi inhibe ederek seçiciliğin azalmasına neden olur ve organofosforlu pestisitlerin doğrudan belirlenmesini zorlaştırır, çoğu zaman ise yanıltıcı cevaplar alınmasına neden olur.

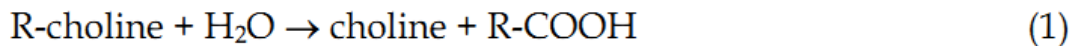
Dolayısıyla, son çalışmaların çoğu pestisitlerin enzimatik olmayan direkt elektrokimyasal tayinine odaklanmıştır. Alternatif olarak, enzim antikor etkileşimine dayanan immuno-teknikler organofosfor bileşiklerin tayini için kullanılmıştır [60, 61]. ELISA gibi antijen-antikor etkileşimine dayalı immunokimyasal teknikler, hassas, seçici, ucuz ve minimum ön işleme birden çok sulu örneğin mikrolitre bazında analizi için uygulanabilir. İmmuno işlemlerin dezavantajları ise, söz konusu antijen veya hapten-antikor etkileşiminin dolaylı olarak izlenmesi için bir enzim, florofor veya radyoaktif izotop etiketlerinin kullanılması gerekliliği ve bazı matrislerde beklenen yanıtı verememesidir. Buna ek olarak, uzun bekletme sürelerinde etiketin yanıtında değişkenlik olabilir.

Bu nedenle son zamanlarda, OP'lerin tespiti için enzimatik olmayan elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir. Bu elektrokimyasal yöntemler sadece deneysel süreci kolaylaştırmakla kalmaz, aynı zamanda tayin verimliliğini de artırır.

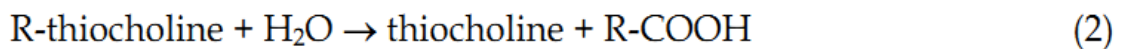
2.5.1.6. Elektrokimyasal Biyosensörler ile Organofosforlu Pestisitlerin Tayini

2.5.1.6.1 OP tayini için Asilkolinesteraz Tabanlı Sensörler

Asilkolinesterazlar (asetilkolinesteraz ve bütirilkolinesteraz), hidrolaz sınıfına ait enzimlerdir. Asilkolinesteraz tabanlı sensörler aşağıdaki reaksiyonları katalizleme yeteneğine sahiptir. Burada R, genellikle, bir asetil veya bütiril kısımdır.



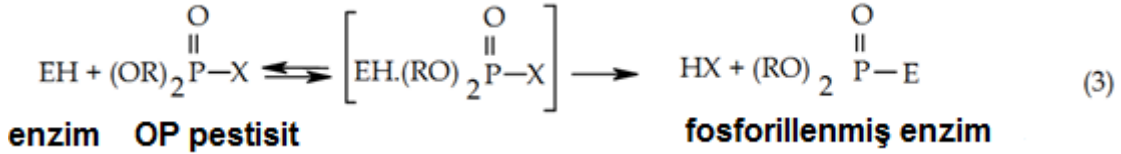
veya



Asetilkolinesteraz (AChE), asetilkoline yüksek spesifik özellik gösterirken bütirilkolinesteraz (BuChE), daha az spesifiktir ve asetilkolin dahil birçok kolin

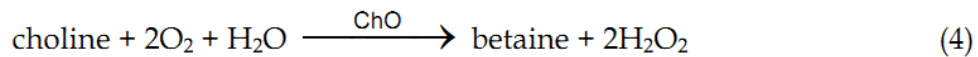
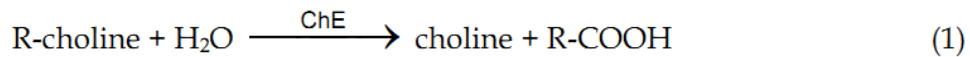
esterini (R-choline) hidroliz eder. Asilkolinesterazlar, sentetik tiyokolin esterlerinin (R- thiocholine) de hidrolizini katalizler (reaksiyon 2).

Bunlardan en temel olanları potansiyometrik ve amperometrik dönüştürme moduna sahip elektrokimyasal metotlardır. Asetilkolinesteraz kullanılarak OP tayini için sensörler aşağıdaki mekanizmaya göre (reaksiyon 3), enzim inhibisyonu içerir [62]:



Reaktiflerin harcanması ve ürünlerin açığa çıkması sırasındaki indirgenme, elektrokimyasal teknikler uygulanarak saptanır ve OP pestisit konsantrasyonu ile ilişkilendirilir. OP miktar tayini için asilkolinesteraz bazlı inhibisyon sensörü birçok çalışmada kullanılmıştır [63-65]. Potansiyometrik sensörler, OP pestisitler varlığında kolin esterlerinin (R-choline) enzim katalizli hidrolizi sırasında açığa çıkan asitteki (reaksiyon 1) azalma sonucu pH'daki kaymayı pH-duyarlı bir dönüştürücü (cam elektrot veya iyon seçici alan etkili transistör (ISFET)) kullanarak tek bir basamakta algılar.

Amperometrik asilkolinesteraz bazlı birinci nesil sensörler sırasıyla gösterildiği gibi aşağıdaki reaksiyonlara göre avantaj sağlar:



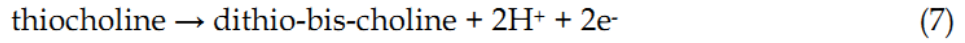
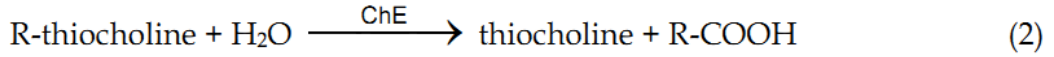
veya



Burada ChE; asilkolinesteraz ve ChO; ise kolin oksidazdır. Asilkolinesterazlar tarafından katalizlenen R-kolinin hidrolizi (Reaksiyon 1) elektro-aktif türler içermez. Dolayısıyla bu proses, kolin oksidazın betainin oksidasyonunu (Reaksiyon 4)

katalizlemesi ile birleşmiştir. Üretilen H₂O₂'nin yükseltgenmesi (Reaksiyon 5) ya da tüketilen O₂ (reaksiyon 6)'nin indirgenme akımı sensör cevabı olarak kaydedilir. Birinci nesil sensörlerin dezavantajları şunlardır: (i) iki enzim entegre olmak zorunda olduğu için sofistike tasarımı, (ii) analit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak biyosensör yanıtında doğrusallığın sağlanması için deneysel koşullar ve sürecin kinetiğinin optimizasyonu ihtiyacı; (iii) H₂O₂ yükseltgenme potansiyeline (SCE'ye karşı +0,6 V'da) olan girişimler; (iv) oksijen konsantrasyonundaki dalgalanmalar.

İkinci nesil amperometrik asilkolinesteraz bazlı sensörler ile analitik sinyal oluşumu aşağıdaki biyokimyasal ve elektro-kimyasal reaksiyonların kombinasyonu ile gerçekleşir:



Tiyokolin esterlerin enzimatik hidrolizi (reaksiyon 2) kolayca yükseltgenebilen ürünler üretir. Tiyokolin yükseltgenmesindeki akım (Reaksiyon 7) sensör cevabı olarak kaydedilir. İkinci nesil amperometrik biyosensörlerin avantajları şunlardır: (i) doğrudan tiyokolin yükseltgenmesine dayanan basit algılama prensibi ve tek bir enzimin kullanılması ilkesi; (ii) monoenzimatik sistem oluşu basit biyosensör yapımı. Ana problemlerin sebebi ise: (i) anodik akım cevabının fazla değerlendirilmesine yol açan tiyokolin esterlerinin kendiliğinden hidrolizi; (ii) sülfür içeren bileşikler tarafından platin anotların pasifleştirilmesi; (iii) geleneksel metal ve grafit dönüştürücülerde tiyokolinin yüksek yükseltgenme potansiyeline (SCE'ye karşı +0,8 V), olası girişimler.

İnhibisyona dayalı asilkolinesteraz sensörlerin OP pestisitlerin miktar tayininde sunduğu en büyük avantaj hassasiyetidir. Önemli dezavantajları ise, doğrudan tayin yapılamaması, seçiciliğinin düşük olması ve enzimin tekrar etkinleştirilmesi/yenilenmesi ihtiyacıdır.

2.5.1.6.2 OP Tayini için Elektrokimyasal Biyosensörlerin Gelişiminde Son Trendler

Son yıllarda elektrokimyasal biyosensörlerin performanslarının geliştirilmesi için için iki ana strateji ortaya konmuştur:

- transduserlerin nanomalzemelerle modifikasyonu ve
- biyolojik tanıma elemanının genetik mühendisliği.

Elektrokimyasal biyosensörlerin gelişmesinde nanoteknolojik yaklaşımda nanoyapıların elektrokatalitik özelliklerinden, elektron transfer mediyatörleri veya elektriksel teller olarak görev yapmalarından, geniş yüzey/hacim oranı, sağlamlık ve biyolojik uyumluluk özelliklerinden yararlanılır [66,67]. Bu yaklaşım, aşağıdaki sonuçları ortaya çıkartmıştır:

- elektrot potansiyelinin düşürülmesi,
- elektrot yüzeyinde hiçbir kirlilik oluşmadan elektron transfer hızının artışı,
- duyarlılık artışı,
- kararlılığın iyileşmesi,
- arayüzeyin fonksiyonelleştirilebilmesi.

Nanomateryaller ile transduser modifikasyonu biyosensörlere uzun saklama stabilitesi kazandırır ve organofosforlu pestisitlerin nanomolar-pikomolar aralığında algılanmasını sağlar.

2.5.2. Nitro Pestisitler

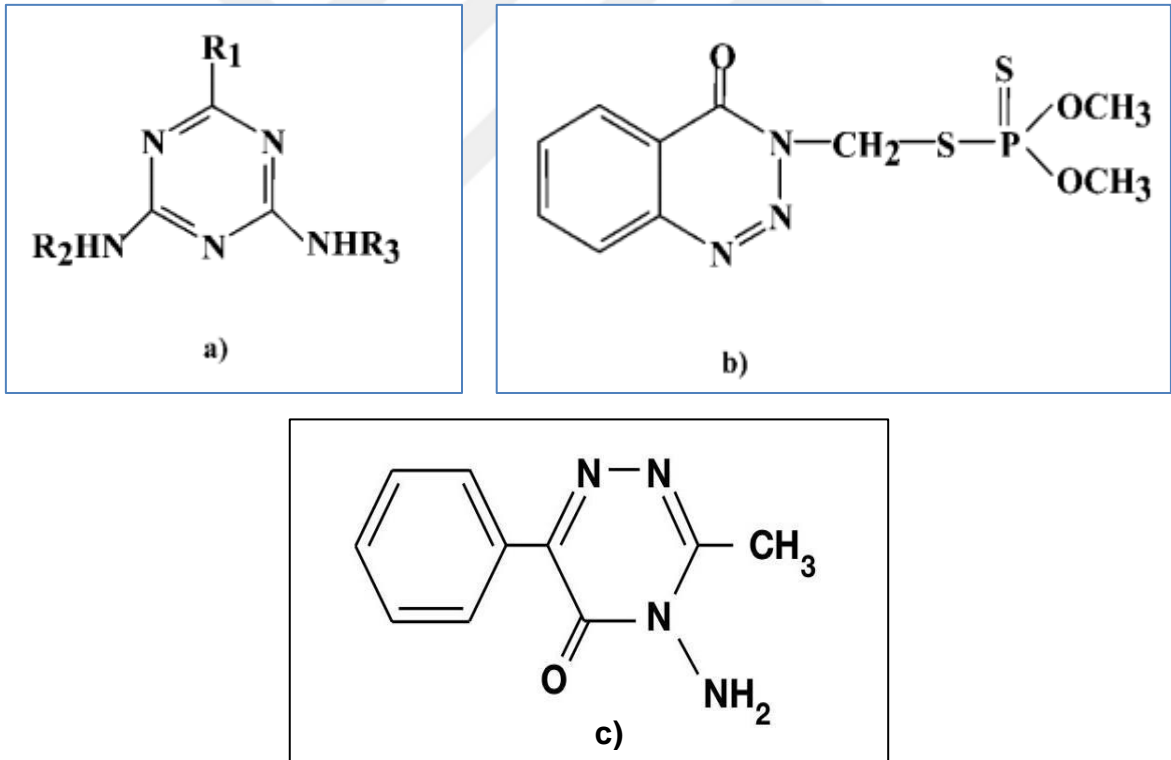
Nitro içeren yapısal gruplara sahip pestisitler daha etkili olmasına rağmen, çok zehirli özelliklere sahiptir ve bu nedenle, bunların çevresel ürünlerdeki doğru ve güvenilir yöntemlerle tayini son derece önemlidir. Pestisitlerin bu grubu ayrıca; organofosfor yapıya sahip pestisit sınıfına dahil edilmiştir. Nitro grup içeren aromatik bileşiklerin indirgenme mekanizmasında, hidroksilamin oluşumu veya ona karşılık gelen amin oluşumu iyi tanımlanmış bir prosestir [68].

Pestisitlerin bu grubu, temel olarak dört grup içerir, bunlar; nitroorganofosfatlar, nitrofenol grupları, dinitroanilin türevleri ve nitro organoklorürlerdir. Parathion, nitro organofosfat grubuna dahil ve metabolitleri olan paraokson ve p-nitrofenol varlığında bile belirlenebilen bir pestisittir. Parathion ve p-nitrofenol sırasıyla -0,39 V ve -0,68 V'luk (SCE'ye karşı) farklı indirgenme potansiyelleri gösterir ve bu nedenle birbirleri ile girişim göstermez.

2.5.3. Triazin Pestisitler

Triazin grubu pestisitler, tarımda geniş yapraklıların ve çimenlerin kontrolü için ve ormancılık faaliyetlerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu pestisitlerin su ve toprakta birikmesi ve uzun süre kalması, çevre ve insan sağlığı açısından tehlike teşkil etmektedir.

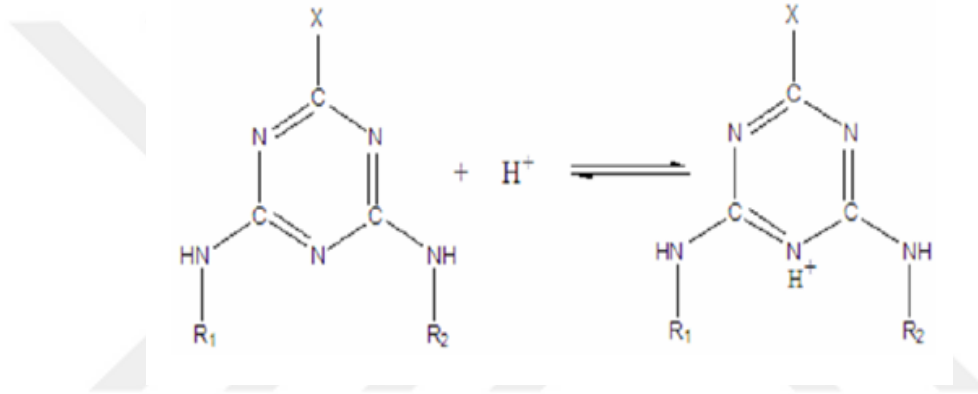
Triazin molekülü, altılı halkada üç azot atomuna sahip heterosiklik bileşikler olarak önemli herbisit, fungusit ve antibakteriyel özellik gösteren biyolojik aktiviteye sahiptir. Son zamanlarda anti HIV ve kanser tedavisinde kullanılmaları ise sentezlerine ilişkin çalışmaların artmasına yol açmıştır [69]. Triazin halkası hem hidrofilik hem de hidrofobik özellik gösterecek fonksiyonel gruplara sahiptir. Halkalarında bulunan azot atomunun (özellikle amino zincirleri arasındaki 5-konumundaki azot) elektron çiftini vermesinden dolayı Lewis bazı olarak davranır [70].



Şekil 2.5. Triazinlerin yapıları **a)** s-triazinler **b)** asimetrik triazinler; guthion ve **c)** metamiton. (R₁=Cl; OCH₃; SCH₃, R₂, R₃= Alkil grupları).

Triazinler ve bunların türevleri, tarımda herbisit olarak kullanılmaktadır. Temelde iki gruba ayrılırlar: s-triazin ve asimetrik triazinler. Yapısal formülleri Şekil 2.5'te

gösterilmiştir. s-Triazinler (simetrik triazinler) bir benzen halkasındaki üç karbonla azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan aromatik heterosiklik bileşiklerdir ve özellikleri, temelde, R_1 ile temsil edilen bir kimyasal grup ile tanımlanır [71]. Polarografi ile elde edilen sonuçlar s-triazin indirgenmesinin, heterosiklik halkada -C=N- bağında meydana geldiğini göstermiştir. Atrazin, simazin ve ametrinin elektrokimyasal indirgenme mekanizması, yüksek ihtimalle karbon ile orto konumundaki azot üzerine bir kloro ya da metiltiyu grubu bağlanarak s-triazin molekülünün protonlanması ile başlar. s-Triazinlerin protonlanması şekil 2.6'da verilmiştir. Protonlanma, ek bir proton katılımıyla halkadaki bir çift bağın indirgenmesini mümkün kılar.

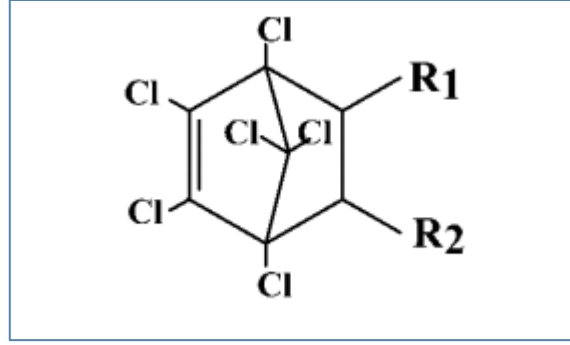


Şekil 2.6. s-Triazinlerin protonlanması [70].

Asimetrik triazinlerin indirgenme mekanizması ise molekülün yapısına bağlıdır. Örneğin; metamitronun indirgenmesi; yapısındaki -C=N- ile N-NH₂'lerin fonksiyonunu içerirken, guthionun indirgenmesinin, heterosiklik halkadaki -N=N- bağının indirgenmesiyle ilgili olduğu gösterilmiştir [72].

2.5.4. Organoklorürlü Pestisitler

Bu gruba ait pestisit üyeleri, biyo-birikme kapasitesi nedeniyle sahip oldukları toksisite ile oldukça kötü bir üne sahiptir. Çeşitli elektrokimyasal çalışmalarda, indirgenme mekanizmasının bir adet klor atomu ayrılmasını içeren bir reaksiyon ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır [73]. Birçok çalışmada; Şekil 2.7'de gösterilen yapıya sahip sikloalken içeren bu gruba ait bileşiklerin (dieldrin, heptaklor, endosülfan ve endosülfan-sülfat) elektrokimyasal davranışı incelenmiştir [74,75].



Şekil 2.7. Dieldrin, heptaklor ve endosülfana ait genel yapı.

Bu çalışmaların hepsi su içinde düşük çözünürlük gösteren bu pestisitlerin bir organik çözücü ile ekstraksiyon gerekliliği ve organik çözücülerde elektroanalizin zor olması nedeniyle misel çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Organoklorürlü pestisitlerin elektrokimyasal davranışı üzerine çözeltilere birkaç yüzey aktif madde ilavesinin etkisi sinyal/gürültü oranını daha iyi bir şekilde elde etmek için polarografik olarak incelenmiştir. Seçilen karışım Hyamine (katyonik yüzey aktif madde) ve Triton X-405 (nötr yüzey aktif madde) maddelerinden oluşmuştur [73]. Bu pestisit grubunda, indirgenme reaksiyonu ile negatif yüklü türler oluşur. Katyonik yüzey aktif madde elektrot yüzeyinde elektrostatik bir etki oluşturarak örneğin; alaklorun indirgenmesini kolaylaştırır. Benzer şekilde, nötr yüzey aktif madde inhibitor etkiye sahip diğer pestisitlerin veya reaksiyon ürünlerinin adsorpsiyonunu önleyici bir etkiye neden olur. Anyonik yüzey aktif maddeler olması durumunda ise, pestisit indirgenmesi için uygulanan negatif potansiyelde neredeyse desorbe edilir ve süreç üzerinde bir etkisi yoktur.

2.5.5. Sülfonilürealar

Sülfonilürealar pestisitlerin daha az tehlikeli grubunu oluştururlar. Memelilerde düşük toksisiteye sahip ve kendilerine özgü pestisitlere karşı seçicidirler. Uygulamalarda etkili olabilmeleri için düşük dozlar yeterlidir. Sülfonilüreaların genel yapısı bir adet aril grubu, sülfonilürea köprüsü ve azotlu heterosiklik halka içeren üç kısımdan oluşur. Herbisit sülfonilürea ailesinin bir örneği olarak, Şekil 2.8'de klorosülfüronun yapısal formülü sunulmuştur.

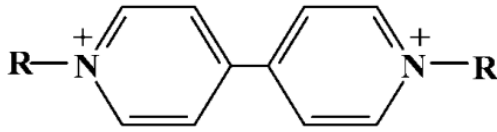


Şekil 2.8. Klorosülfüronun kimyasal yapısı.

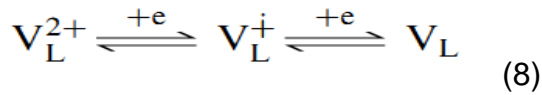
Literatürde, elektrokimyasal olarak sülfonilüreaların belirlenmesine dayalı birkaç çalışma vardır. Bunlar; DPV tekniği kullanılarak klorosülfüron, metil-metsülfüron, DPX-M6316 belirlenmesidir [76].

2.5.6. Bipiridinyum Pestisitler

Bipiridinyum pestisitler "violojenler," VL olarak bilinmektedir. Genel yapısal formül Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Violojenin yapısı.



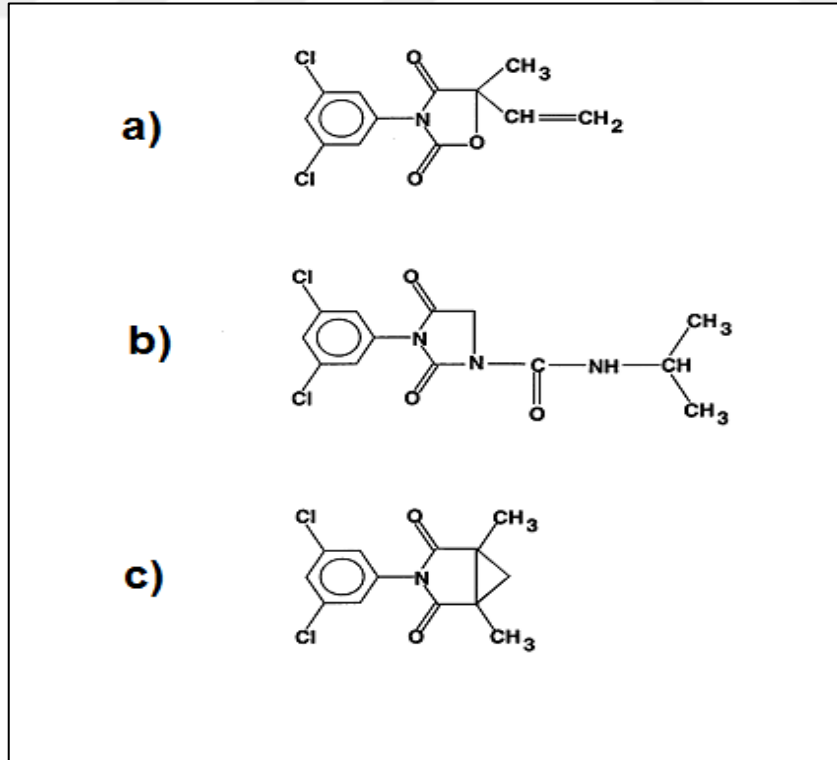
Voltametik çalışmalarda indirgenme mekanizması Eşitlik (8)'de gösterildiği biçimde önerilmiştir [77]. Bu çalışmalar, hem iki elektron transferine hem de elektrot yüzeyinde adsorbe olan katyonların, (V_L^{2+} ve V_L^+) indirgenmesine karşılık gelen ikişer pik olduğunu göstermiştir. Bu ailedeki tüm pestisitler cıva elektrotta elektroaktif değildir. Bu bileşiklerin elektroaktivitesi için gerekli olan; fakat yetersiz koşul oluşturan sebep, iki heterosiklik çekirdeğin aynı düzlemde olmasıdır. Bu durum, tek elektronla tersinir serbest-radikal katyonu oluşumundan sonra, bir geri oluşum sağlar. Parakuat ve dikuat, bu ailede en sık kullanılan kontakt seçici herbisitlerdir. Bu iki bileşik, indirgemelerinde, stabil, mavi veya mor radikallerin oluşumuna sebebiyet vermeleriyle genellikle "metilviolojen" olarak adlandırılır.

2.5.7. Karbamat ve Tiyokarbamat Pestisitler

Ditiyokarbamatların metalik kompleksleri sıklıkla kullanılan pestisitlerdir. Bazı pestisitlerin tayini için geliştirilmiş elektrokimyasal metodolojiler bir ön-muamele, hidroliz, nitrolama ya da türevlendirme içerir. Karbaril, cıva elektrotta elektro-aktif olmadığı için başka bir yöntem, bir kolorimetrik oksidasyon reaksiyonu kullanılarak dolaylı olarak belirlenmesine aittir [78].

2.5.8. Dikarboksiimidler

Dikarboksiimidler, dikloro substitüye aromatik halkaya sahiptir. Şekil 2.9. a,b,c'de sırasıyla dikarboksiimid grubuna dahil vinklozolin, iprodion ve prosimidonun kimyasal yapıları gösterilmiştir. 3,5-diklorofenilimid kısmı substitüye beş-üyel hetero halkaya bağlıdır. Vinklozolinde bir oksazolidin halka, iprodionda bir imidazol halkası ve prosimidonda ise bir pirol halkası bulunur. Bu grup bileşikler Botrytis, Cochliobolus, Helminthosporium, Monilia, Sclerotinia türlerine ve diğer çeşitli mantarlara karşı önleyici ve mantar öldürücü olarak saha bitkileri, meyve, sebze ve özellikle üzüm bağları üzerine uygulanır. Ayrıca, bu mantar ilaçlarının suda çözünürlüklerinin çok düşük olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.9. Dikarboksiimid grubuna dahil **a)** Vinklozolin **b)** İprodion **c)** Prosimidon pestisitlerinin kimyasal yapıları.

Dikarboksiimidlerin redoks mekanizması hala net olarak anlaşılamamakla beraber, susuz ortamda indirgenme süreçleri araştırılmıştır. Bu bileşikler, elektron transfer reaksiyonları için uygun çeşitli grupları içerir. Bu gruba dahil bileşiklerin elektrokimyasal analitik tayini diferansiyel puls polarografi vasıtasıyla çalışılmıştır. İndirgenmeleri oldukça negatif potansiyellerde temelde, bir ya da iki klor atomunun ayrılması, karbonil fonksiyonlarının indirgenmesi ya da bir hetero-halkanın açılmasını içerir [79].

2.6. Katı elektrotlar

Katı elektrotların yapımında sıklıkla kullanılan malzemeler arasında, karbon, platin, altın ve gümüş yer alır. Az sayıda çalışmada, pestisitlerin doğrudan elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için katı elektrot yüzeyi kullanılmıştır. Bir çok çalışmada ise camsı karbon elektrotlar kullanılmıştır.

Son zamanlarda, adsorpsiyon, kaplama veya yüzeye spesifik moleküllerin bağlanması ile elektrotların çok amaçlı modifikasyonu elektrokimyacılar arasında oldukça ilgi uyandırmıştır. Elektrot yüzeylerinin bu kontrollü modifikasyonu elektrokimya da yeni uygulamaların temelini oluşturabilir ve yeni cihazların geliştirilmesine olanak sağlayacak yeni ve ilginç özelliklere sahip elektrotların üretilmesine neden olur. Diğer metot ise elektrot yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilip ardından üzerine pestisite spesifik biyolojik bir materyalin immobilize edilmesi ile biyosensör kullanımınıdır. Elektrokimyasal biyosensörler üç gruba ayrılabilir: immunosensörler, hücre bazlı sensörler ve enzim bazlı sensörler.

İmmunosensörler antijen–antikor (Ab–Ag) reaksiyonuna dayanan antikor veya antijen haptenin immobilizasyonu ile oluşturulan sensörlerdir. Genellikle antijen haptent-antikor etkileşimi, özellikle küçük moleküller (1000Da) için, analitik olarak doğrudan ölçülebilir sinyal haline dönüştürülemez. Bu nedenle, analit-antikor reaksiyonunun dolaylı olarak belirlenebilmesi için etiketli moleküller gerekli olur.

Enzimlerinin aksine, antikorlar katalitik aktivite göstermezler ve analit-antikor reaksiyonu özellikle yüksek afinite antikorları ile birlikte, ölçüm yapılması güç ve çok aşamalı prosedürleri içermesi nedeniyle yenilenmesi zahmetlidir.

Hücre bazlı sensörler bir aljinat veya agar jel içine tutuklanarak veya selüloz asetat, selüloz nitrat zarlar ile geleneksel bir oksijen (Clark) elektrot yüzeyine

hücrelerin immobilizasyonu ile oluşturulurlar. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) veya fotosenteze dayalı ölçümler gerçekleştirilir.

Enzim immobilizasyonu ile enzim sensörlerinin fabrikasyonu çeşitli numunelerde pestisit tayini için biosensörlerin geliştirilmesine katkı sağlamıştır. Biosensörler genellikle kolinesterazlar, tirozinaz, alkali ve asit fosfataz, askorbat oksidaz, asetolaktat sintaz ve aldehit dehidrojenaz gibi seçilmiş bir enzim immobilizasyonu ile oluşturulmuştur.

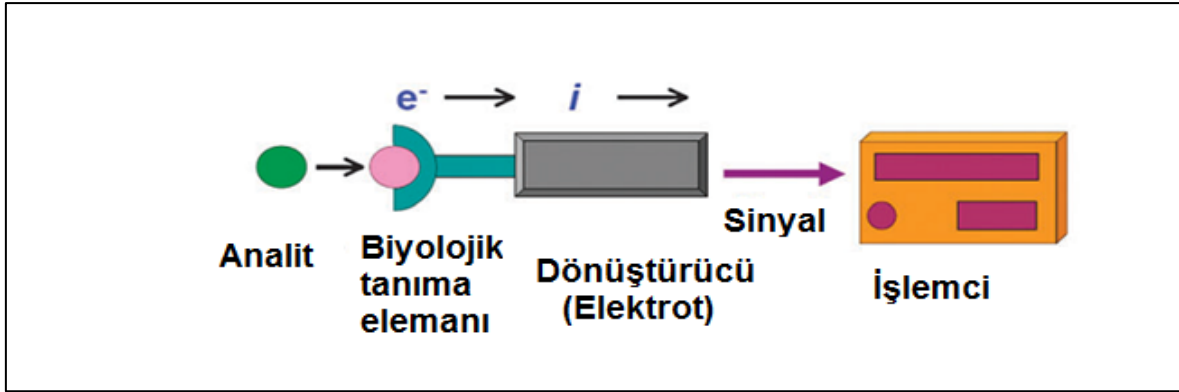
2.7. Kalem Grafit Elektrotların (PGE) Elektrokimyasal Çalışmalar İçin Önemi

Elektrokimyasal çalışmalarda ticari olarak üretilmiş ancak oldukça pahalı olan altın, platin veya camı karbon elektrotlar kullanılmaktadır. Kalem ucu, yapısındaki grafit bileşimi sayesinde iletken bir materyaldir; bu yüzden kalem ucu kullanılarak geliştirilen el yapımı çalışma elektrotları da bu elektrotlara alternatif olarak çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Tek kullanımlık kalem grafit elektrotlar (PGE); elektrokimyasal reaktivitesi, mekanik rijitliği, geniş bir potansiyel aralığı sağlama, düşük maliyet ve teknolojiye sahip olma ve modifikasyonda kolaylık sağlama üstünlüğüyle katodik ve anodik voltametrde başarılı bir şekilde uygulama alanı bulmuştur [80]. Maliyet açısından incelendiğinde düşük teknoloji kalem grafit elektrotlar diğer tip karbon elektrot türlerine göre oldukça ucuzdur. Diğer elektrot yüzeylerinin modifikasyon prosedürleri ile kıyaslandığında PGE'lerin elektrokimyasal önışlem basamakları basit, daha az zaman gerektiren ve daha uygulanabilir stratejiye sahiptir. Diferansiyel puls voltametri gibi daha hassas ve doğru bir voltametrik teknik ile birleştirildiğinde ise eser analiz için daha cazip bir hale gelirler [81]. Bu tip elektrotlar elektroanalitik kimyada oldukça sık kullanım alanı bulmuşlardır. Literatür incelendiğinde; PGE'ler eser elementlerin anodik sıyırma ölçümlerinde [82], nükleik asitlerin adsorptif sıyırılmasında [83], aminoasit tayini [84], DNA immobilizasyonu ve hibridizasyonu [85], çalışmalarında kullanılmışlardır.

Elektrot yüzeyine adsorpsiyon ya da yükseltgenmiş moleküllerin polimerizasyonu ile ortaya çıkan yüzey pasivasyonu, modifiye elektrotların en önemli dezavantajlarından biridir. Tek kullanımlık elektrotların kullanılması bu handikapın çözümlerinden biridir. Bu doğrultuda, kalem ucu düşük maliyeti ve ticari olarak

kolay temin edilebilirliği sebebiyle tek kullanımlık elektrot olarak önemli bir aday olarak kabul edilebilir. Bu nedenle, bu çalışmada kalem ucu çalışma elektrodu olarak seçilmiştir.

2.8. Elektrokimyasal Biyosensörler



Şekil 2.10. Elektrokimyasal dönüştürücüye sahip biyosensörün şematik gösterimi.

Biyosensörler "sinyal dönüştürücüye ara yüzle bağlanmış olan direk olarak hedefle analitin konsantrasyonunu ölçülebilir cevap ile ilişkilendiren bir biyolojik tanıma elemanından oluşan analitik cihazlardır" olarak tanımlanır. Biyosensörler, genellikle tanıma sağlayan molekülün tipine ve/veya kullanılan transdüser (dönüştürücüye) göre sınıflandırılır; optik, immunosensör, elektrokimyasal biyosensörler vb.

Kullanılan malzemenin iletkenlik özelliklerinin elektrokimyasal sensör duyarlılığı için belirleyici faktör olduğu bildirilmiştir. Elektrokimyasal tekniklerin, düşük maliyet ve kısa analiz süresi gibi bir dizi avantajı vardır.

Tüm elektrokimyasal dönüştürme sistemleri içinde en çok gelişme, enzimatik reaksiyonlar sonrası ortaya çıkan amperometrik sinyalin kaydedilmesine dayanan elektrokimyasal dönüştürme sistemlerde kaydedilmiştir. Ancak; impedimetrik cihazlar veya elektrokimyasal sinyalin elde edilmesi ve artırılması için nanopartiküllerin yerleştirilmesi gibi enzim etiketleri kullanmadan direkt biyomoleküler tanıma yönelik bir takım yeni yaklaşımlar da ortaya atılmıştır.

2.8.1. Elektrokimyasal Nanobiyosensörler

Nanoteknoloji; atomik veya moleküler düzeyde malzemelerin manipulasyonudur. “100 nm'den daha düşük boyutlar ve toleranslarıyla özellikle atomların ve moleküllerin manipülasyonunu içeren teknoloji dalıdır” şeklinde yorumlanmıştır [86]. Nanomateryallerin, elektrokimyasal biyosensörlerin gelişimi üzerine büyük bir etkisi vardır. Nano ölçekli malzemeler, biyomoleküllerin elektrot yüzeyine tutturulması için ve biyotanıma sinyalinin artırılması için kullanılmıştır. Elektrokimyasal nanobiyosensörler, kanser teşhisi ve enfeksiyon organizmalarının tespiti alanlarında da uygulanmıştır [87,88].

Nanobiyoalgılama ve nanobiyoanaliz, küçük, genellikle entegre ve çok katmanlı, nano-boyutlu algılama cihazların kullanılarak, seçici ve hassas tayin limitleri ile hedef moleküllerin tespiti ve analizidir. Nano cihaz fabrikasyonu istenen seçicilik üzerinde morfolojik özelliklerin etkisi kullanılarak, yeni malzemelerin keşfi, sentezi ve kullanımı ile mümkün olmuştur.

Literatürde elektrokimyasal biyoanalizler için nanomalzemelerin kullanıldığı amperometrik veya voltametrik elektrokimyasal nanobiyosensörler, karbon nanotüp tabanlı sensörler ve diğer nanopartiküllere dayalı sensörler için birçok çalışma mevcuttur. Biyoalgılama için nano malzemelerin kullanımı, Wang ve arkadaşları tarafından karbon nanotüp-modifiye elektrot üzerinde NADH'ın düşük potansiyelde tespitinin keşfi [89] ve Limoges ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal immunosensörler için ilk defa altın nanopartiküllerin etiket olarak kullanılmasından beri son on yıl içinde hızlı büyüme görülmüştür [90].

Elektrokimyasal nanobiyosensörler tıp ve güvenlik uygulamaları için seçici, birkaç hedef moleküle hassas biyotanıma cihazı gelişimine yönelik önemli bir adım sunmaktadır.

2.8.2. Nanobiyosensör ve Nanobiyoanalizde Nanomalzemeler

Nanomalzemeler, metrenin milyarda bir ölçeğinde (10^{-9} m) sentezlenmiş kimyasal maddeler veya malzemelerdir. Büyüklükleri 1 ila 100 nm arasında değişir. Nanobiyosensör ve nanobiyoanalizde kullanılan nanomalzemeler dört ana kategoriye ayrılabilir: (1) Kuantum noktaları (QDs), nanoteller, nanoçubuklar, oksit nanopartiküller ve soy metal içeren metal bazlı nanopartiküller, (2) karbon bazlı nanopartiküller (NPIler); (karbon nanotüpler, grafen, fulleren ve karbon nokta), (3)

dendrimerler: dallı birimlerden oluşmuş nanoyapıda polimerler, (4) nano kompozitler/nano boyutlu hibrit polimerler veya en azından bir nanomateryal ile kombinasyon.

Soy metal (Au ve Ag) NP'ler; birçok nanobiyosensör çeşidinde kullanılmalarına neden olan benzersiz ısı, elektrik ve optik özelliklere sahiptir. Optik özellikleri, biyosensör gelişiminde dikkat çekmektedir. Genellikle iyi iletkenlik ve katalitik özellikleri onların elektrot yüzeyleri ve protein redoks merkezleri arasında elektron transferini geliştirmek ve elektrokimyasal reaksiyonlar için katalizörler olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Nanokristal yapıya sahip kuantum noktalar gibi yarı iletken malzemeler nanobiyolojide ilginç özelliklere sahip yarı iletkenlerdir. Yarı iletken QD'ler üzerine ışık düşürüldüğünde, farklı renkte ve daha uzun dalga boylarında floresans yaparak hızlı bir şekilde ışık yayar. Nanokristallerin şekli ve boyutu değiştirilerek ışığın dalga boyu kontrol edilebilir.

Dendrimerler ortalama bir protein boyutunda ve dallanma şekline sahip, insan yapımı yapılan moleküllerdir. Sahip oldukları yapı, dendrimerin terapötik ajanlar veya diğer biyolojik olarak aktif moleküllerin tutturulabileceği geniş bir yüzey alanı verir.

Karbon bazlı nanomalzemeler ise grafitten sentezlenmiş, en çok kullanılan ve en eski doğal malzemelerden biridir. Yüksek mekanik mukavemet, termal, elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. Nanobiyolojide ve nanobiyolojide dahil olmak üzere çeşitli uygulama alanlarına dahil edilmişlerdir. İlk defa Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler (CNT'ler) şimdiye kadar en yaygın kullanılan karbon bazlı nanomalzemelerin başında gelmektedir [91]. Grafen ise, 2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından grafitten sentezlenmiş olan, en son karbon bazlı nano malzemedir [92]. Grafenin oksidatif ürünü olan grafen oksit (GO), sulu ortamlarda kolayca dağılabilir, biyomoleküllerle basit ve kovalent olarak birleşerek minyatür nanobiyosensörlerin geliştirilmesi için fonksiyonelleştirilebilirler [93].

2.8.2.1. Yüzey modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu, hazırlanan sensörün hassasiyet ve seçiciliğini arttırmak için gereklidir. Yüzey modifikasyon türü, hedef ve biyolojik tanıma elemanına bağlıdır. Bunların çoğu, kendi kendine düzenlenen tek tabaka, hidrojen bağları, elektriksel

güçler, Van der Waals güçleriyle (dağılma güçleri) ya da hidrofobik etkiler tarafından stabilize edilmiş bir katı substrat ile ilgili moleküllerin tayinini içerir.

2.8.2.2. Yüzey Modifikasyonunda Nanomalzemeler

Nanoteknoloji alanında önemli gelişmeler, elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan biyokatalitik olaylardaki elektrokimyasal sinyalleri artırmak için metal nanopartiküller, oksit nanopartiküller, manyetik nanomalzemeler, karbon malzemeler ve kuantum noktalar gibi nanomateryallerin kullanımına yol açmıştır. Biyolojik moleküllerin (örneğin, peptitler, proteinler, nükleik asitler) bağlandığı fonksiyonel nanopartiküller biyosensör kullanımında tayin ve çeşitli sinyalleri yükseltmek üzere geliştirilmiştir.

2.8.3. Nanoyapıda İletken Polimer Bazlı Biyosensörler

Nanoteknoloji, iletken polimer malzemelerin incelenmesi ve yeni bir kimyasal algılamanın uygulamasını sağlar. İletken polimer malzemelerin iletken yapısı ve morfolojisi nano ölçekte kontrol edilerek geleneksel olarak hazırlanmış polimerlerde mümkün olmayan gelişmiş özellikler sağlar. Nanoyapılı iletken polimerlerin yığın halde oluşturulmuş iletken polimerlere karşı bazı potansiyel avantajları vardır: (1) Malzeme davranışında düzen ve tekrarlanabilir yapısal düzey öngörülebilir. (2) Gelişmiş yüzey alanı/hacim ve özellikleri sayesinde kimyasal etkileşimler ve elektron taşıma işlemleri için arayüz alanını artırır. (3) Gelişmiş katalitik ve elektrokatalitik özellikleri sergileyebilirler. (4) Nanofabrikasyon ve sensör üretiminde ayrı bir kontrol sağlar.

2.8.3.1. İletken Polimerler ve Çevresel İzlemede Sensör Uygulamaları

İletken polimerlerin (CP'ler) ortaya çıkması modern analitik biliminde önemli bir mihenk taşı olmuştur. Tipik CP'ler; polianilin (PANI), polipirol (PPY), politiyofen (PTH) ve bunların türevlerini içerir. İletken polimerler, en genel nötr durumlarında yalıtıkandırlar ve konjuge polimerler olarak adlandırılırlar. Konjüge polimerler, kimyasal veya elektro-kimyasal redoks reaksiyonları yoluyla yarı iletken ya da iletken hallere dönüştürülebilir. Bu polimerlerin fonksiyonlarını veya performanslarını artırmak için, CP'ler diğer fonksiyonel malzemeler ile katkılanarak kompozit malzemeler oluşturulur. Benzersiz iletken özellikleri nedeniyle, genellikle kimya, fizik, elektronik, optik, malzeme bilimi ve biyomedikal gibi önemli uygulamalarda kullanılmaktadır.

İletken polimerler ve kompozitleri elektrot modifikasyonu için kullanılan uygun malzemelerdir ve moleküllerin (örneğin, formik asit, hidrazin vb.) elektro-yükseltgenmesine karşı elektrokatalitik aktivite gösterebilir [95]. İletken polimer-tabanlı sensörlerin duyarlılık ve seçiciliği, çevresel izlemede birçok uygulama alanı bulmuştur [96].

İletken polimerlerin hazırlanması için bir çok metot bulunmaktadır. En yaygın olarak kullanılan teknikler; kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerdir [97]. Genel olarak, bu yöntemler, Çizelge 2.6'da özetlenen avantaj ve özelliklere sahiptir [98].

Bu polimerler elektrokimyasal yöntemler kullanılarak, üçlü elektrot sisteminde (çalışma, karşıt ve referans elektrotlar) uygun bir elektrolit içinde sabit bir potansiyelde, sabit bir akım veya potansiyel taraması ile monomerlerin anodik yükseltgenmesi ile sentezlenebilir. Buna ek olarak, karşıt iyonların doğası ve büyüklüğü ileten polimer kaplamalarının fiziksel özellikleri (örneğin, morfoloji, gözeneklilik, mekanik özellik ve termal kararlılık) üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

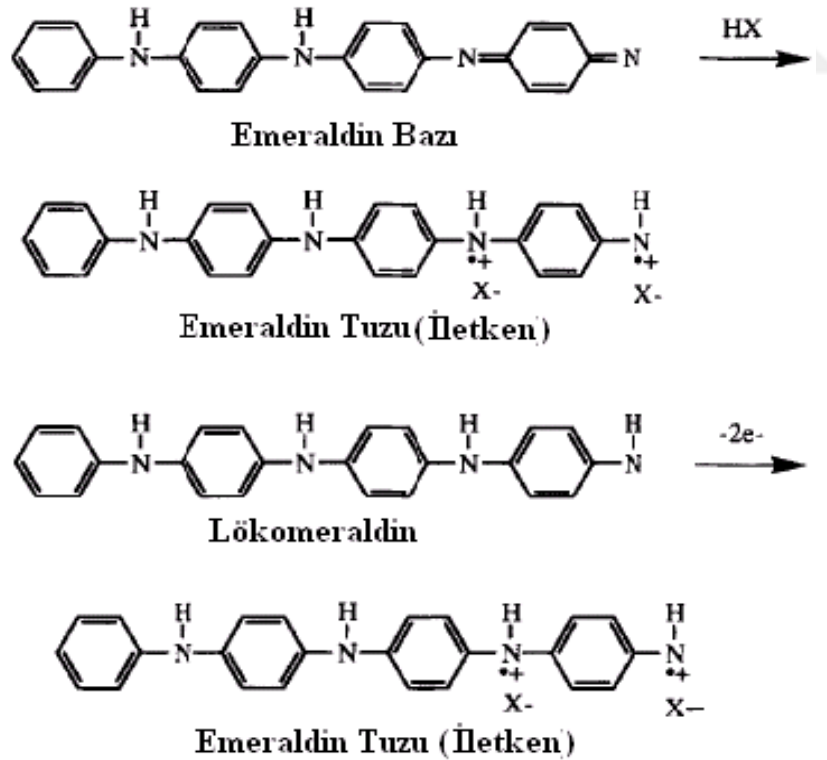
Polimerizasyon tipi	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal polimerizasyon	<ul style="list-style-type: none"> • Büyük ölçekli üretim mümkündür. • Yığın polimerde polimerizasyon sonrası kovalent modifikasyon mümkündür. • Polimer omurgasını modifiye etmek için birçok seçenek vardır. 	<ul style="list-style-type: none"> • İnce film sentezi yapılmaz. • Sentez daha komplikedir.
Elektrokimyasal polimerizasyon	<ul style="list-style-type: none"> • İnce film sentezi mümkündür. • Sentezi kolaydır. • İletken polimer içine moleküller tutuklanabilir. • Katkılama eşzamanlı gerçekleşir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elektrot yüzeyinden polimer filmin uzaklaştırılması zordur. • Yığın polimerde polimerizasyon sonrası kovalent modifikasyon güçtür.

Çizelge 2.6. Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyon ile Elde Edilen İletken Polimerlerin kıyaslanması.

2.8.3.2. Polianilin (PANI)

Metallerin toksik özellikleri ve çevreye zararlı etkilerinden dolayı, iletken polimerler üstün özellikleri sayesinde birçok potansiyel uygulamada metallerin yerini almaktadır. PANI; yüksek iletkenlik, kolay sentez ve çevresel kararlılık gibi avantajlar sağlaması nedeniyle şarj edilebilir piller, antikorozyon kaplamalar, aktuatorler, elektrokromik malzemeler ve sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır [99].

Polianilin (PANI); yüksek redoks aktivitesi, yükseltgenmiş haline göre değişen iletkenlik ve renk özellikleri, havada ve nem varlığında oldukça kararlı bir yapı gösterme gibi özellikleri sayesinde oldukça çalışılan bir iletken polimerdir. Polianilinin yapısında; tümüyle indirgenmiş benzenoid halkaların tekrarlandığı lökomeraldin türü; nötral veya kısmen yükseltgenmiş ve kısmen indirgenmiş emeraldin türü ve tamamen yükseltgenmiş pernigranilin türleri tek başlarına veya bu türlerin değişen oranlarda karışımı halinde bulunmaktadır [100]. Polianilinin yükseltgenme haline göre farklı formları Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Polianilinin farklı formları.

PANI, elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal metot ile polimerizasyon sırasında kontrol edilebilir fiziksel ve kimyasal özellikte PANI sentezlenebilir. Ortamın pH'sına göre anilinin yükseltgenme ürünü değişmektedir. Hafif asidik ortamda yüksek iletkenlik değerine sahip polianilin elde edilebilir.

2.8.3.3. Karbon Nanotüp-İletken Polimer Nanokompozitleri

Pestisit tayini için yeni geliştirilen nano elektrokimyasal biyosensörlerde iletken polimer nanomalzemelerin, başta tek duvarlı (SWCNT) ya da çok duvarlı (MWCNT) karbon nanotüpler olmak üzere çeşitli karbon nanoyapılar ile birleşimi oldukça ilgi çekmiştir. Bu; her iki malzemenin yararlı özelliklerini birleştirerek yeni özelliklere sahip kombinasyonlar oluşturmak için yararlı bir yöntemdir. CNT'lerin yüksek iletkenlik ve yüksek en boy oranları; düşük süzülme eşikleri nanoboyutlarda yapısal düzen sağlar. Bununla birlikte, CNT tabanlı cihaz üretimi zordur; ancak CNT'lerin iletken bir polimerik matris içindeki dispersiyonu bu sorunu çözebilir. Fabrikasyon için; kimyasal, elektrokimyasal, fotopolimerizasyon dahil geleneksel polimerizasyon yöntemleri veya buhar biriktirme ile CNT'lerin yığın polimer içine gömülmesi odak nokta haline gelmiştir. Böylece CNT'lerin nanokompozit özelliklerine artış getirmesi beklenir. Tek başına iletken polimer ile kıyaslandığında, kompozit film iletkenliğinde artış gözlenirken, CNT'ler varlığında polimerizasyonda kalıp ve büyüme yönelimine neden olacak şekilde polimerizasyon işleminin değişebileceği önerilmiştir [100]. İletken polimer/CNT kompozitlerinde, yük aktarma işlemi iki bileşen arasında meydana gelir. İletken polimer/CNT içindeki elektron akışı, tutuklanmış CNT'lerin artan delokalizasyon derecesine bağlı olarak ve CNT köprüsü nedeniyle artar.

2.8.3.4. Polianilin/Karbon Nanotüp Nanokompozitler

Karbon nanotüp ile nanokompozitler oluşturmak için PANI; kolay sentezi, düşük maliyeti ve ve mükemmel çevresel stabilitesi gibi iyi özellikleri nedeniyle diğer iletken polimerlere kıyasla yaygın olarak tercih edilmiştir. PANI/CNT kompoziti ilk olarak 1999'da hazırlanmış ve o zamandan beri yoğun araştırma konusu olmuştur. PANI/SWCNT kompozitlerin sentezine yönelik ilk çalışmalar 2003 yılına aittir [101,102]. Bu nanokompozitlerin saf polimerlere göre gerilme mukavemeti, gerilme modülü, camsı geçiş sıcaklığı, ısı iletkenliği, elektrik iletkenliği, çözücü madde

dayanıklılığı ve optik özellikleri oldukça gelişmiştir. CNT'ler karboksilik asit grupları ile fonksiyonelleştirilebilir ve polimer matrisi içinde dağıtılabilir. Daha sonra in situ polimerizasyon işleminde monomerlerle biraraya gelir ve aynı zamanda CNT'lerin çökmesini önler.

İletken polimer/karbon nanotüp bazlı kompozit oluşumunda sentez yöntemine bağlı olarak, iki bileşen arasında farklı arayüz reaksiyonları öne sürülmüştür. İletken polimer/CNT kompozitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan sentez yöntemleri: (i) CNT'ler ile iletken polimerin direkt karıştırılması; (ii) CNT varlığında monomerin kimyasal polimerizasyonu; ve (iii) CNT kaplı elektrotta iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi.

PANI ve SWCNT bazlı kompozit hazırlanması için kimyasal sentez dışında başka bir yol ise elektrokimyasal sentezdir [103]. Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılır. Sulu asidik ortam olarak HCl, H₂SO₄ ya da HClO₄ sıklıkla kullanılır. Asidik ortamda polianilinin dönüşümlü voltamogramında genellikle lökomeradinin emeraldine (ilk çift) ve emeraldinin pernigraniline (ikinci çift) ara dönüşümü ile bağlantılı iki redoks çifti gösterdiği bilinmektedir.

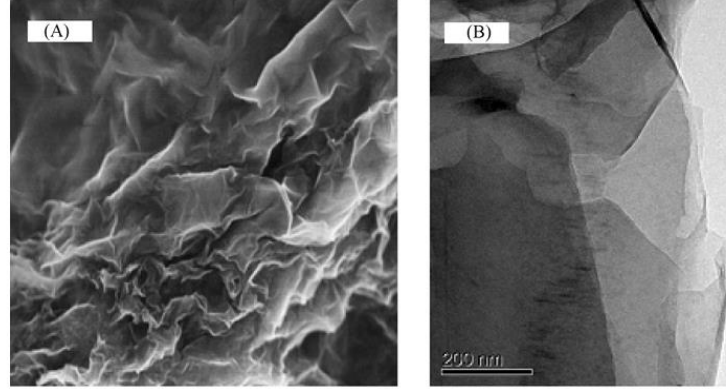
2.8.4. Grafen (GR)

Grafen, son yıllarda üstün fiziksel, kimyasal özellikleri ve mükemmel elektrokatalitik özellikleriyle dikkat çeken iki boyutlu bir karbon malzemedir [104]. Geniş yüzey alanı sayesinde özellikle OP pestisitlerin yüzeye yüklenmesini geliştirmek için yararlı bir sorbent malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır [105].

Grafenin mükemmel iletkenliği ve düşük bant aralığı elektronların iletimi için elverişlidir. Ancak grafen nanotabakaları π - π istiflenme ve Van der Waals etkileşimleri yoluyla tersinmez aglomeratlar (yığılmalar) oluşturma eğilimindedir ve bu da grafenin uygulamalarını sınırlandırır [106]. Bu sorunu çözmek amacıyla, hidrofobik omurga ve hidrofilik yan zincirlerinden oluşan kimyasal yapıya sahip perflorosulfolanmış polimer nasyonun, grafen nanotabakalar için etkili bir çözücü madde olarak işlev gördüğü bildirilmiştir [107].

Diğer yandan grafen-kitosan kompozitin OP'lerin yakalanması için kullanılabilirliği araştırılmıştır. GR-CS kompozit filmlerin, organofosforlu pestisitlerin tayininde

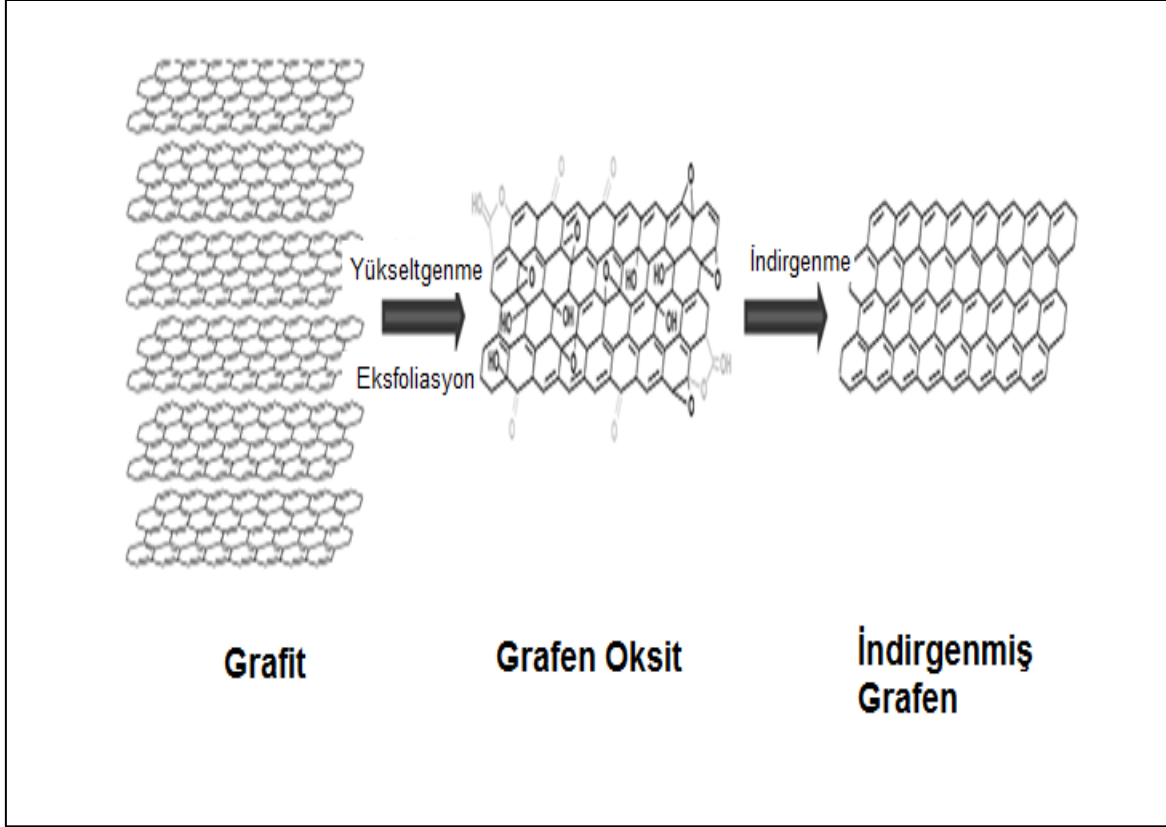
elektrot malzemesi olarak kullanıldığında yüzeyde pestisitlerin biriktirilmesini kolaylaştırdığı, kirlenme etkisinin hafiflediği ve düşük gürültü ve yüksek hassasiyet gibi gelişmiş sensör cevabı verdiği bildirilmiştir [108]. GCE yüzeyinde elektro-biriktirilmiş GR-CS kompozitin SEM ve TEM görüntülerinde CS filmin pürüzlü yüzeyinde tipik buruşuk ve kırışık GR levha yapısı ortaya çıkmıştır (Şekil 2.12 A ve B).



Şekil 2.12. (A) ve (B) GR–CS kompozit elektrodepozit edilmiş GCE yüzeyin SEM ve TEM görüntüleri [108].

Grafen; metal nanopartiküller (NP'ler), metalik oksit NP'ler veya kitosan ile birlikte çeşitli GR-tabanlı kompozitler oluşturmak üzere biraraya getirilmiş ve gelişmiş elektrokimyasal algılama platformları oluşturulmuştur [109,110].

Biyosensör uygulamaları için, elektrotlar üzerinde aktif maddelerin biriktirilme yöntemleri büyük önem taşımaktadır. Grafen oksit (GO) tabakalarının kimyasal indirgenmesi ile elde edilen GR filmleri elektrotlar üzerine genellikle damlatma-kurutma tekniği ile biriktirilmiştir. Bu şekilde, kimyasal indirgenme ile elde edilen film kalınlığının kontrolü ve sensör fabrikasyonu için tekrarlanabilirliği oldukça güçlüdür. Elektrot yüzeylerine GR nanotabakaları, grafen oksitin dönüşümlü voltametri ile veya potansiyel kontrollü indirgenmesi yoluyla (yaklaşık -1,0 V civarında) kararlı bir şekilde ve tek adımda biriktirebilmiştir [111]. Grafen oksit (GO), epoksi ve hidrosil grubu gibi bol işlevsel gruplara sahip bir grafit oksit tek tabakasıdır. Bu nedenle, GO fonksiyonel grupları ile başka gruplar arasında kolayca bir reaksiyon gerçekleşebilir.



Şekil 2.13. Grafitten Grafen nanomateryallerin (GO ve Elektrokimyasal İndirgenmiş Grafen) hazırlanmasında çeşitli basamakları içeren şematik gösterim [112].

Elektrot modifikasyonu için kullanılan grafen genel olarak, Hummer's yöntemi ile grafitin yükseltgenerek oluşturduğu grafen oksitin (GO), kimyasal indirgenmesi ile hazırlanır. Büyük ölçekli üretim için kullanılabilen bu prosedür, nanotabaka kalınlığı kontrolünün zorluğu, zehirli kimyasallar kullanımı ve uzun hazırlama süresi gibi sınırlamalara sahiptir. GO indirgenmesi için fotokatalitik indirgeme, termal indirgeme ya da hidrotermal indirgeme gibi yöntemler kullanılmıştır. Son zamanlarda, GO elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrot yüzeyinde GR filmin basit, verimli, düşük maliyetli, hızlı ve çevre dostu sentezi için geliştirilmiştir [112].

2.8.5. Altın Nanopartiküller

Altın nanopartiküller (AuNP'ler), yığın altından önemli ölçüde farklı özelliklere sahiptir. Hazırlanma ve karakterizasyonları sıklıkla kullanılmış ve çeşitli modifiye elektrot ve biyosensör uygulamalarında potansiyel kullanıma sahiptirler. Biyosensör uygulamalarında, AuNP'lerin camsı karbon elektrot veya indiyum kalay oksit (İTO) elektrot üzerine etkili bir şekilde immobilize edilmesi veya biriktirilmesi

hedeflenmiştir. Elektrokimyasal biyosensörlerin özellikleri altın nanopartiküllerin boyut, şekil, yoğunluk ve morfolojisine bağlıdır. Elektrot yüzeyindeki AuNP kaplanmasının artması elektrokimyasal özellikleri artırır.

2.8.5.1. AuNP Sentezi

Altın nanopartiküller, bir elektron demeti veya optik maruz bırakma ile hazırlanabilir. Ancak, elektrokimyasal biyosensör yapımı için iki basit mod, genel olarak, tercih edilir. İlk metotta, kaynamakta olan H_{AuCl}₄ sulu çözeltisine sodyum sitrat çözeltisi eklenerek koloidal altın parçacıklar belli aralıkta çapta ve nispeten yüksek monodispersitede hazırlanır [113]. İkinci metot ise, altın nanopartiküllerin H_{AuCl}₄ çözeltisinden elektrot yüzeyine yığın olarak elektrokimyasal biriktirilmesine dayanır. Burada, deneysel değişkenler (örneğin, uygulanan potansiyel ve biriktirme süresi gibi), oluşan nanopartiküllerin boyutunu ve morfolojisini yönetir. [114].

2.8.5.2. Altın Nanopartikül Bazlı Elektrokimyasal Biyosensörler

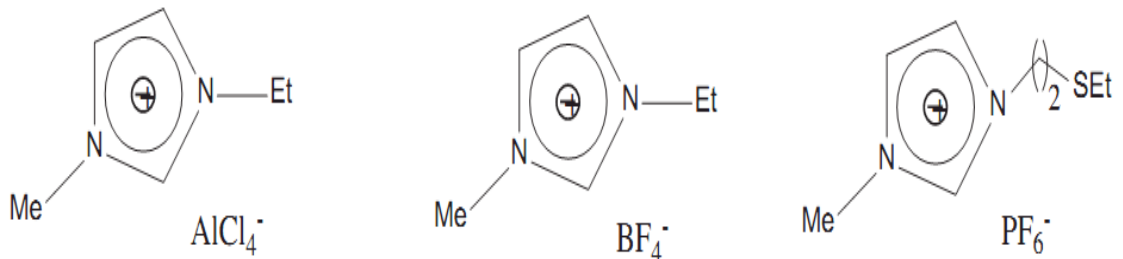
Altın nanopartikül tabanlı elektrokimyasal biyosensörler; enzim elektrotları, immunosensörler ve DNA sensörlerinin gelişimine katkıda bulunur. AuNP'ler ile biyopolimer (kitosan veya poli (*p*-aminobenzen sülfonik asit) gibi) nanokompozitleri yeni biyosensörlerin fabrikasyonu için mükemmel bir matriks oluştururlar. Örneğin, Xu ve arkadaşları hidrojen peroksitin elektrokimyasal tayini için karboksimetil kitosan ve AuNP'lerden oluşan bir nanokompozit hazırlamışlardır [115].

Elektrot üzerine immobilize edilmiş biyolojik tanıma elemanlarının kararlılığı ve miktarı biyoelektrokimyada önemli konulardır. Genellikle, çıplak elektrot yüzeyleri üzerine biyomoleküllerin doğrudan adsorpsiyonu, denatürasyona ve biyo-aktivite kaybına neden olabilir. AuNP'ler immobilizasyon platformu için mükemmel malzemelerdir. AuNP içeren yüzeyler üzerine adsorplanan biyomoleküller AuNP'lerin yüksek yüzey serbest enerjileri ve biyoyumlulukları nedeniyle biyoaktivite ve biyoyumluluklarını muhafaza edebilirler [116]. Düz altın yüzeyleri ile kıyaslandığında AuNP'ler daha çok proteinin bağlanmasını ve hassaslığın artmasını mümkün kılan daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle AuNP'lerin biyomoleküler immobilizasyona katkısı sıklıkla çalışılmıştır. Nanoboyutlu AuNP'ler ayrıca elektrokimyasal biosensörlerde olağanüstü katalitik

aktivite sergiler. AuNP'lerin katalitik etkisi, AuNP'lerin çok düşük potansiyelerde olağandışı yükseltgenmesi ile yüzey oksitlerin oksidasyon etkisi ile açıklanabilir.

2.8.6. İyonik Sıvılar Tanım, Sentez ve Sınıflandırma

Oda sıcaklığında iyonik sıvılar (RTILs), oda sıcaklığı civarında sadece iyonlardan oluşan bileşiklerdir. Herhangi bir ölçülebilir buhar basınç değerine sahip olmamaları, iyi termal ve kimyasal kararlılıkları, yüksek iletkenlikleri ve düşük toksisiteye sahip olma gibi avantajlarından dolayı yeşil reaksiyon ortamı olarak büyük potansiyele sahiptirler [117]. İyonik sıvılar (IL'ler), tamamen iyonlardan oluşan sıvı elektrolitler olarak tanımlanır. Bununla birlikte, eriyik tuzlarla iyonik sıvıları ($EN < 100^{\circ}\text{C}$) ayırtmak için genellikle erime noktası (EN) ayırma kriteri olarak önerilmiştir. Hem eriyik tuzlar hem iyonik sıvılar iyonik kovalent kristalin yapı gösteren sıvı bileşikler olarak tarif edilmişlerdir [118]. 1-alkil-3-methylimidazolium tuzlara dayalı oda sıcaklığında IL'ler (RTIL'ler) ilk olarak Wilkes ve arkadaşları tarafından 1982 yılında bildirilen (birinci nesil) tetrakloroaluminatlardır. Bu, nemeduarlı anyonun 1992 yılında tetrafloroborat iyonu ve diğer anyonlarla yer değiştirmesiyle havada kararlı suya dirençli ve çeşitli organik reaksiyonlar için ortam oluşturan (ikinci nesil) IL'ler ortaya çıkmıştır. 2004 yılında ise, göreve özgü (üçüncü nesil) IL'ler kavramı Davis tarafından tanıtılmıştır [119]. Bu bileşiklerde anyon, katyon ya da her ikisi iyonik yapının bir parçası olan kovalent bir fonksiyonel grup (fiziksel, kimyasal veya reaktivite açısından) içerir. IL'lerin sentezi kısaca iki yoldan oluşur: İstenilen katyonun oluşumu ve gerektiğinde istenen ürün oluşturulması için anyon değişimi.



Şekil 2.14. İyonik sıvıların üç ayrı jenerasyonu.

2.8.6.1. RTIL'lerin Elektrokimyasal Uygulamaları

RTIL'ler çözücüler, katalizörler ve elektrolitler gibi sürdürülebilir işlemlerde kullanım için potansiyeli olan yeni bir teknolojiyi temsil etmektedir. İletken doğaları sonucunda elektrokimyasal teknolojilerde (örneğin, elektrolitik kapasitörler ve fotovoltajik hücreler) kullanılmak üzere tercih edilen malzemelerdir.

İmidazolyum bazlı veya sulfonyum bazlı katyonlar ve kompleks halojenür anyonlar (örn; $AlCl_4^-$, BF_4^- , $CF_3SO_3^-$) iyi çalışma iletkenliğine sahiptir. Elektrokimyasal pencere bakımından katyon bazlı aromatik heterosiklik türlerle kıyaslandığında tetraalkilamonyum, dialkilpirolidinyum ve dialkil piperidinyum bazlı IL'ler indirgenmeye karşı gelişmiş direnç gösterir.

Gelişmiş immobilizasyon malzemeleri olarak RTIL'ler biyosensörlerin sert koşullarda bile işlev görmesini sağlar. Genellikle, elektrokimyasal-biyolojik tabakaları hazırlanırken RTIL bazlı kompozit malzemeler aşağıdaki nedenlerle avantajlıdır:

- (1) IL'lerin mezo gözenekli malzemeler ve CNT'ler ile içsel mekanik, elektrik ve termal özelliklerini muhafaza etmesi;
- (2) IL'lerin iyi çözücü ve iletkenlik özelliklere sahip olması (örneğin, geniş bir potansiyel pencerede ve iyon iletkenliği); ve
- (3) karbon bazlı elektrotlar ile ve RTIL'ler arasında uygun bir etkileşim olması.

IL'ler analitik amaçlar için elektrokimyasal yollarla biyosensörler elde etmede sıkça kullanılmışlardır. Örneğin, askorbik asit, ürik asit, fenoller, dopamin, hidrojen peroksit ve glukoz gibi farklı türlerin tespiti için kullanılmışlardır [120,121].

Ayrıca, son yıllarda RTIL merkezli elektro-algılama tabakalarının potansiyometrik, voltametrik, amperometrik tekniklerle uygulamasına yönelik çalışmalar olmuştur ve RTIL tabanlı algılama katmanlarına tutturulmuş hemeprotein ve enzimlerin direkt elektrokimyası incelenmiştir [122,123].

Elektrot yüzeyinde IL'nin varlığı elektrokimyasal kaplama için uygun reaksiyon ara yüzeyi sağlar. IL'ler üzerlerinde altın nanopartikül biriktirilmesi için yüzey alanını artırır ve iletkenlikte artış sağlanır. Literatürde iyonik sıvılar kullanılarak geliştirilmiş pestisit biyosensörlerine ait bir kaç çalışma mevcuttur: Metil-parathionun doğrudan tayini 1-bütül-3-metil-imidazolyum heksa florofosfat-tek

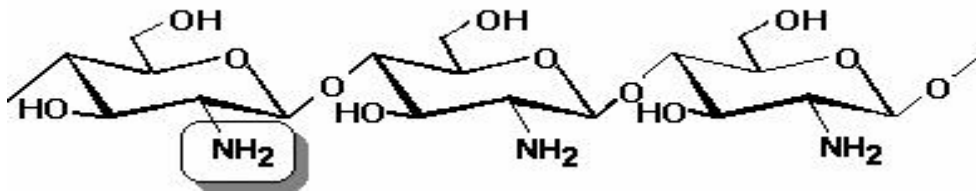
duvarlı karbon nanotüp macunu kaplı camı karbon elektrot ile gerçekleştirilmiştir[123]. Başka bir çalışmada ise paraokson tespit etmek için MWCNT/IL ile modifiye edilmiş Au elektrotlar üzerine organofosfat hidrolaz enzimi immobilize edilerek bir biyosensör geliştirilmiştir [124]. Wei ve Wang tarafından, OP pestisit tayini için IL/AuNP/poröz karbon kompozit boron katkılanmış elmas elektrot bazlı asetilkolinesteraz (AChE) biyosensörü hazırlanmış ve klorfiros tayini için kullanılmıştır [125].

2.8.6.2. Nanopartikül Sentezi için IL önemi

Son yıllarda, iyonik sıvılar metalik nanopartiküllerin hazırlanması için stabilize edici ve yeşil ortam olarak kabul edilmiştir [126]. Geleneksel sulu veya organik çözücüler ile karşılaştırıldığında, IL'lerin metal nanopartikül sentezi için kontrol edilebilir boyut/morfolojide, iyi bir termal stabilitede, yüksek iyonik iletkenliğe sahip, geniş bir elektrokimyasal potansiyel aralığında, yüksek esneklik ve ihmal edilebilir buhar basınçlarından kaynaklanan çevre faydası gibi bir çok farklı avantajları vardır. Ayrıca, metal nanopartikül sentezi sırasında IL'lerin kullanılmasının geleneksel işlemler ile mümkün olmayan yeni özelliklerle donanmış nanopartiküllerin sentezi yollarını sunabilir olduğu görülmüştür.

2.8.7. Kitosan (CS)

Kitosan, β (1 \rightarrow 4) bağlı glukozamin birimlerinin N-asetilglukozamin birimlerine orantılı bağlanması ile oluşan doğrusal bir hidrofilik polisakkarittir.



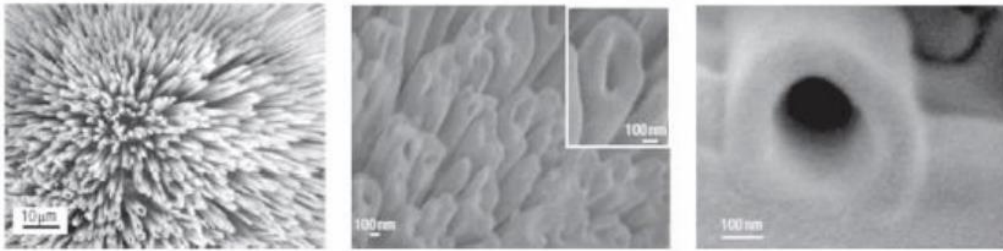
Şekil 2.15. Kitosanın yapısı.

Kitosan, film oluşturma yeteneği, biyoyumluluğu, toksik olmaması, iyi su geçirgenliğine sahip olması ve yüksek mekanik kuvveti ile bol bulunan doğal bir biyopolimerdir [127]. Ayrıca şelasyon, elektrostatik çekim, iyon değişimi gibi bir çok mekanizma ve metal iyonunun doğasına ve çözelti pH'sına bağlı olarak metal iyonlarını biriktirebilir. CS, nanomalzemeleri dağıtmak için ve sensör fabrikasyonunda biyo-uyumlu bir mikro-ortam sunmak için kullanılmaktadır. Bu

yüzden CS, biyosensörler ve biyokataliz için immobilizasyon matrisi olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Nispeten zayıf iletkenliği nedeniyle, karbon nanotüpler, redoks mediyatörleri, metal nanopartiküller ile karıştırılarak elektrokimyasal biy algılama platformu olarak kullanılırlar. Kitosanın özelliklerini geliştirmek için etilen diamin karbon nanotüp ve fonksiyonlaşmış iyonik sıvılar gibi diğer materyallerle kombinasyonu gerçekleştirilmiştir [128].

2.8.8. Peptit Protein Nanotüpler (PNT'ler)

Nanoyapıların fabrikasyonu için moleküler kendiliğinden düzenlenme, "bottom up" (aşağıdan yukarıya) yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Bottom-up proseste basit yapıtaşları birbiri ile kordine bir şekilde etkileşerek büyük ve daha karmaşık supramoleküler düzenlenmeler oluştururlar. Bu şekilde basit yapıtaşlarının birbirini tanıması ve birleşerek tek-boyutlu, iki-boyutlu ve üç-boyutlu nano ölçekte yapıların oluşumuna başlıca moleküler tanıma ve kendiliğinden düzenlenme prosesleri direkt olarak yol açar [129]. Moleküler kendiliğinden düzenlenme (self-assembly); aşağıdan yukarıya yaklaşımla hidrojen bağı, hidrofobik güçler, elektrostatik, metal ligand, π - π istiflenmesi, Van der Waals ve dipol-dipol etkileşimleri gibi kovalent olmayan moleküler birimlerin etkileşimlerini içerir.



Şekil 2.16. Farklı Peptit Nanotüp Örnekleri [130].

Nanotüpler, nanometre boyutunda çapa ve yüksek uzunluk/çap oranına sahip eşsiz tübüler yapılardır. Nanotüpler birçok organik ve inorganik malzemeden sentezlenebilmektedir. Organik nanotüpler karbonhidrat, lipid, nükleik asit ve protein gibi organik moleküllerden veya bunların birkaçının karışımından oluşmaktadır. Doğada moleküllerin bir araya gelerek supramoleküler düzenlenmelerine en iyi örneği proteinler oluşturur. Proteinlerdeki çok sayıda etkileşim α -heliks yada β - katman ikincil peptit proteinlerden oluşur. Amiloid plaklar

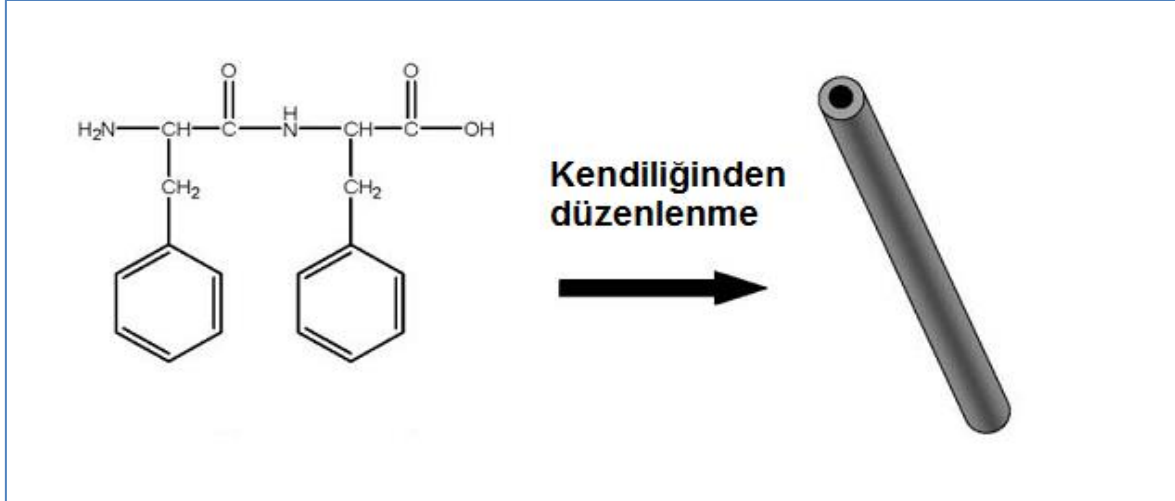
çok kararlı peptit ve protein kompleksleri tarafından oluşturulmuş farklı bir yapıya sahiptir.

Peptit nanotüpler; uygun şekilde dizayn edilmiş dairesel peptit altbirimlerinin istiflenmesi ile kendiliğinden düzenlenmiş içi boş, ucu açık ve boru şeklinde yapılardır. Bu yapılar ayarlanabilir yüzey karakteristikleri ve iç çapları ile eşsiz bir kendiliğinden düzenlenmiş biyomateryal sınıfını oluşturur. Aminoasit türü, sayısı ve dizilimi elde edilen tüplerin düzenlenme oluşumunu, iç çap ve dış yüzey özelliklerini etkiler.

2.8.8.1. Difenilalanin (FF) Peptit Nanotüpler

Difenilalanin ($\text{NH}_2\text{-Phe-Phe-COOH}$ (FF)), β -amiloid amino asit dizisinin peptit fragmanıdır ve nanofabrikasyon için önemli yapıtaşlarından biri olarak kabul edilir. Bu boru şeklinde yapılar, Alzheimer hastalığıyla ilgili α -amiloid polipeptitin minimal amiloidojenik kendiliğinden düzenlenen fragmanının aranması sırasında keşfedilmiştir. Geometrik olarak sınırlı aromatik etkileşimler düzenlenme ve yönlenebilir katkıda bulunarak bu yapıların düzenli oluşumuna aracılık ederler. Amin grubunun N atomu ile su molekülünün O atomu yada çözücü molekülündeki elektronegatif atom arasındaki intermoleküler hidrojen bağından başka FF molekülleri kendi aralarında $-\text{NH}_2\text{-H}\cdots\text{OOC}-$ şeklinde kafadan kuyruğa doğru intramoleküler hidrojen bağı oluşturmaktadır.

Difenil alanin tabanlı peptit nano düzenlenmeler bir çok nanoteknolojik uygulama için çekici özelliklere sahiptir. İşlevsellik ve moleküler tanıma yeteneği gibi esnek özellikleri PNT'leri diğer nanotüplerden ayırır. Çözünebilir nano yapılar içinde kendinden düzenlenebilmesi, biyoyumluluğu, biyolojik ve kimyasal olarak kolayca modifiye edilebilir olması, en-boy oranı ve morfolojik bakımdan karbon nanotüpler ile benzerlikler gösterir. Son birkaç yılda, CNT'lerin elektrik özellikleri üzerine nem, oksijen, N_2O ve NH_3 'e maruz kalmanın etkisi belirgin hale gelmiştir. Ayrıca, CNT'nin kimyasal yapısı; biyolojik ve kimyasal kovalent modifikasyonunu sınırlar [131]. CNT'ler genellikle kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi pahalı teknikler tarafından üretilir. PNT'ler; CNT'lerin aksine kimyasal olarak reaktiftir ve bu nedenle nanoteknolojik uygulamalar için daha az spesifik fonksiyonelleştirme gerektirir. Dolayısıyla, PNT ve protein nanotüpler bu yönüyle CNT'lere alternatif olarak görülmüşlerdir.



Şekil 2.17. Basit aromatik dipeptit ile düzenli nanoyapıların oluşturulması. Alzheimer hastalığının β amiloidi difenilalanin çekirdek motifi birbirinden ayrık, belirgin rijitlikte ve kimyasal kararlılığa sahip peptit nanotüplere düzenlenir.

2.8.8.2. Peptit Nanotüplerin Uygulamaları

Peptit nanotüpler, eşsiz özelliklerinden dolayı 1993 yılında ilk kez sentezlenmelerinin ardından birçok uygulama ve araştırma alanında kullanılmışlardır. Peptit ve proteinler, moleküler tanıma işlevinden dolayı "akıllı işlevsel maddeler" olarak adlandırılırlar.

Biyomoleküller ile arasındaki özgül etkileşimler nedeniyle, PNT'ler katalitik ve moleküler tanıma işlemlerinde kullanılır [12]. PNT'lerin biyolojik uygulamaları üzerine ilk rapor onların antibakteriyel etkileri üzerine bildirilmiştir [132]. PNT'lerin umut verici uygulamalarından biri de, kontrollü ilaç salım ve taşıyıcılar olarak kullanılmasıdır [133]. Tıbbi ve çevresel çalışmaların yanısıra peptit nanotüpler enerji ve madde depolama alanlarında, güneş pili ve yakıt hücrelerin dizaynında da önemli avantajlar sunar [134].

2.8.8.3. PNT'lerin Elektrokimyasal Biyosensör Uygulamaları

Peptit nanotüpler, sağlam yapısı ve yönlendirilmiş kendiliğinden düzenlenmeleri sayesinde aşağıdan-yukarı bir süreçle biyosensörlerin geliştirilmesi için üstün yapı taşlarıdır. Peptit nanotüpler uygun dönüştürücüler ile birleştiği zaman elde edilen hibrid-biyoanorganik cihazlar, sensörün sinyal-gürültü oranı ve özgülüğünü artırabilir.

Yemini ve grubu tarafından geliştirilen FF-PNT temelli biyosensörde, voltametrik ve amperometrik teknikler kullanılarak peptit nanotüp modifikasyonunun grafit elektrodun elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisi ve analitik performansı incelenmiştir [131]. Aynı araştırmacılar tarafından geliştirilen altın yüzeyi üzerine tutturulmuş PNT'lere dayalı amperometrik enzim (Glukoz oksidaz (GOx) ve etanol dehidrojenaz (ADH)) biyosensörü ile hassas glukoz tayini gerçekleştirilmiştir [135].

Cipriano ve grubu, FF-PNT'den elde edilen hibrit nanomateryal ile kaplı elektrot yüzeyi kullanarak biyosensör geliştirmiştir [136]. Bu modifiye elektrot, hidrojen peroksitin indirgenmesi için katalitik etki göstermiştir.

Başka bir çalışmada, PNT bazlı elektrokimyasal immunosensör geliştirilmesi için karbon pasta elektrot üzerine PNT'ler sol-jel metodu ile biriktirilmiştir. Escherichia coli'ye karşı antikolar ise peptit nanotüpler üzerine tutturulmuştur ve antijen-antikor etkileşimine bağlı olarak E. coli O157:H7 tayini yapılmıştır [137].

Çok yakın bir zamanda, FF nano-orman bazlı biyosensör geliştirilmiştir ve bu modifiye elektrodun kaplanmamış ekran baskılı kontrol elektroda göre 17-kat daha yüksek hassasiyet gösterdiği tespit edilmiştir [138].

Matos ve Alves tarafından bildirilen bir çalışmada, camı karbon elektrot üzerine kaplı nasyon içinde tetranukleer bakır (II) kompleksi ile modifiye edilmiş PNT'ler dopamin tayini için kullanılmıştır [139].

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada ise; peptit nanotüp modifiye kalem grafit elektrotlar ile voltametrik yöntemler kullanılarak ilk defa Vitamin B₁₂ tayini hassas, hızlı ve seçici bir şekilde gerçekleştirilmiştir [140].

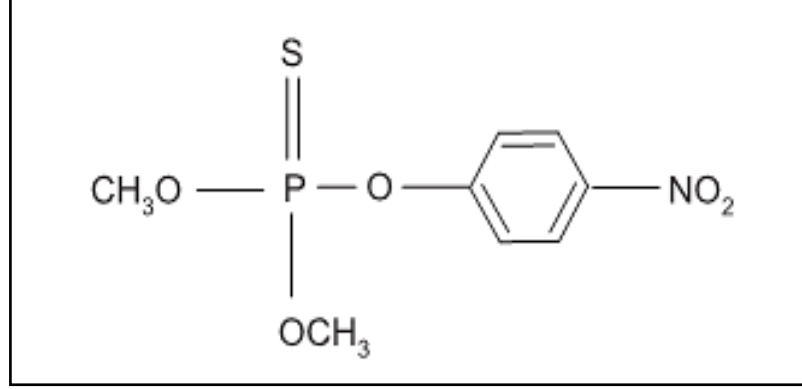
2.9. İncelenen Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler

Bu tez kapsamında çalışılan metil-parathion, fenitrothion, malathion, vinklozolin ve atrazin pestisitlerine ait genel bilgiler ve bu pestisitlerin kimyasal/elektrokimyasal tayini ile ilgili literatürde yapılmış çalışmalara ait özet aşağıda sunulmuştur.

2.9.1. Metil Parathionun (MP) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini

Parathion-metil (C₈H₁₀NO₅PS), beyaz renkli ve kristal haldedir. IUPAC ismi O,O-dimethyl O-4-nitrophenyl phosphorothioate'dır. Kimyasal yapısı Şekil 2.18'de

gösterilmiştir. Sudaki çözünürlüğü 25 °C sıcaklıkta, 60 µg.L⁻¹'dir. Temas ve gaz etkilidir. Bal arıları, parazitoit, böcekler, balıklar ve av hayvanları için çok zehirlidir. Günlük alınabilir zararsız miktarı ise 0,002 mg.kg⁻¹ 'dir [141].



Şekil 2.18. Metil Parathionun kimyasal yapısı.

İkinci Dünya Savaşından sonra zararlılara karşı kullanılmaya başlayan bu bileşikler kimyasal savaşta günümüzde en çok kullanılan insektisitlerdir. Asetil kolinesteraz enzimi üzerine inhibisyonu indirekt bir şekilde etkili olur. Böcek veya insan vücuduna (istenmeyen durumda) alındığında, oksidazlar tarafından yükseltgenir ve çift bağlı sülfür, oksijen ile yer değiştirerek paraokson haline dönüşür. Bu durumda oluşan fosfor esteri, fosfor atomunun daha elektropozitif olması nedeniyle organizmalarda fosforotolat esterinden daha reaktiftir. Sinir sisteminde asetilkolini, asetik asit ve koline parçalayan esteraz enziminin etkisini gösteremediği durumda, asetilkolinin sinirlerdeki etkisi sürekli olur, kaslar sürekli çalışır ve sonuçta ölüm meydana gelir.

Metil parathion, oral (LD₅₀ = 4 mg/kg vücut ağırlığı) veya soluma yoluyla (LC₅₀ = 0,13 mg/litre) alındığında düşük dozlarda akut toksik özellik gösterir. Metil parathion, methamidophos, dichlorvos, endosülfan ve azinphos-metil ile birlikte çok zehirli pestisitler grubuna girmektedirler ve EPA'ya göre tehlikeli hava ve yer altı sularını kirleticilerdendir [142]. Ülkemizde ruhsatlı pestisitler grubunda olmasına rağmen parathion-metil'in kullanımı ABD'de 2002 yılında yasaklanmış, AB'de ise 2003'de durdurulmuştur. Literatürde metil parathionun modifiye elektrotlarla tayinini kapsayan birkaç çalışma örnek verilecek olursa;

Zhang ve çalışma grubu tarafından parathion-metil tayini için vinil grup fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) kullanılarak

moleküler baskılanmış polimer kompozitler hazırlanmıştır. Böylece fonksiyonel monomer, hedef molekül ve matriks arasında oluşturulan π - π ve hidrojen bağı etkileşimleri ile özel moleküler tanıma bölgeleri sayesinde MP'ye duyarlı bir elektrokimyasal biyosensör oluşturulmuştur. Metil parathion için DPV ile $2,0 \times 10^{-7}$ mol.L⁻¹ ile $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ derişimleri arasında doğrusallık gözlenmiş olup gözlenebilme sınırı $6,7 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ olarak bulunmuştur [143].

Ma ve Zhang, MP'nin elektrokimyasal tayini için tantalyum substrat üzerine çok duvarlı karbon nanotüpleri manyetik püskürtme ile biriktirerek altın nanopartikül elde etmiştir. AuNP-MWCNT kompozit, XRD ve SEM ile karakterize edilmiş ve CV ve DPV yöntemleri ile MP tayini için incelenmiştir. Elektrottan elde edilen akım cevabı, $0,050 \mu\text{g.mL}^{-1}$ gözlenebilme sınırı ile $0,50$ - $16,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ aralığında doğrusallık göstermiştir [144].

Du ve çalışma arkadaşları, grafen-zirkonyum dioksit (ZrO₂) nanokompozit hazırlanması ve karakterizasyonunu içeren çalışmada, hazırlanan bu nanokompozitlerin metil parathion tayininde kullanılmasını araştırmışlardır. Sarımsak örneklerinde MP'nin hızlı, hassas ve seçici tayini için katı faz ekstraksiyon ile birleştirilmiş voltametrik sıyırma analizini kullanmışlar. Grafen-ZrO₂ nanokompozit bazlı sensör yüzeyi MP tayini için, $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$ gözlenebilme sınırı ile 5 ng.mL^{-1} ile 100 ng.mL^{-1} derişimleri arasında doğrusallık göstermiştir [145].

Huang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) üzerine tutturulmuş paladyum nanopartikül (Pd/MWCNTs) modifiye camı karbon elektrot yüzeyleri hazırlanarak diferansiyel puls voltametri tekniği ile MP tayini gerçekleştirilmiştir. $0,1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ile $14 \mu\text{g.mL}^{-1}$ MP derişimleri arasında lineerlik gözlenmiş olup gözlenebilme sınırı $0,05 \mu\text{g.mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [146].

Qu ve grubu, altın-titanyum dioksit (TiO₂) nanokompozit ve kitosani bağlayıcı olarak kullanarak Au-TiO₂/CS film hazırlamışlar ve elde edilen yüzeyleri elektrokimyasal ve spektroskopik metotlarla karakterize etmişlerdir. Au-TiO₂/CS modifiye elektrotla $1,0 \text{ ng.mL}^{-1}$ ile $7,0 \times 10^3 \text{ ng.mL}^{-1}$ parathion derişimi aralığında (DPV) ölçümlerinden elde edilen akım lineerlik göstermiş ve gözlenebilme sınırı $0,5 \text{ ng.mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [147].

Yang ve grubu, kontrollü potansiyel altında GCE üzerine doğrudan elektrokimyasal olarak grafen-kitosan (GR-CS) kompozitini sentezlenmiştir. GR-tabanlı kompozit OP'lu pestisitlerin adsorpsiyonu için biyouyumlu ve hassas yüzey olarak düşünülmüştür. Model analit olarak metil parathion (MP) kullanılarak GR-CS/GCE üzerindeki redoks davranışı incelenmiştir. MP için doğrusal çalışma aralığı 4,0 ng.mL⁻¹ ile 400 ng.mL⁻¹, gözlenebilme sınırı 0,8 ng.mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır [148].

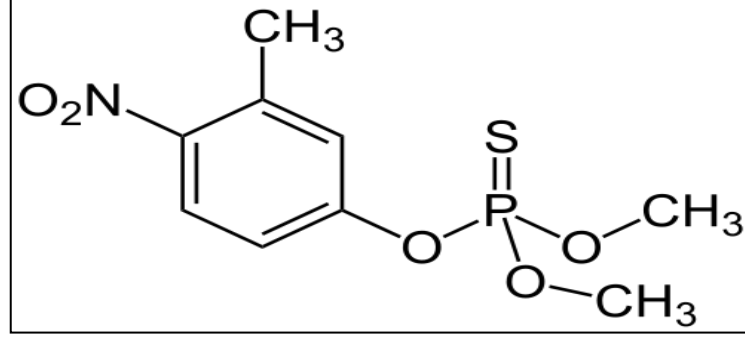
Zeng ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise, diferansiyel puls voltametri yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüp-poliakrilamid (MWCNT-PAAM) nanokompozit film modifiye GCE, metil parathionun hassas tayini için geliştirilmiştir. Yüksek oranda amid gruplarını içeren yeni MWCNTs-PAAM nanokompozit, serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak vinil grubu ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'ler ile yüzeyde polimerize PAAM ile sentezlenmiştir. Metil parathionun elektrokimyasal davranışı MWCNTs-PAAM/GCE ile incelenmiş ve girişim çalışmaları yapılmıştır. MP için lineer kalibrasyon eğrisi 5,0×10⁻⁹ ile 1,0×10⁻⁵ mol.L⁻¹ derişimleri arasında belirlenmiş ve 2,0×10⁻⁹ mol.L⁻¹ gözlenebilme sınırı elde edilmiştir [149].

Metil parathion ve klorpirifos pestisitlerinin belirlenmesi için elektrokimyasal biyosensör oluşturmak için altın üzerine tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar tarafından sarılmış tek sarmal oligonükleotid (ssDNA) kullanılarak, nanoboyutlu PANI matriksi üzerine AChE enziminin immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Pestisitler AChE-asetilkolin enzim reaksiyonunun inhibisyonuna dayalı olarak incelenmiştir. MP için doğrusallık 1,0×10⁻¹¹ - 1,0×10⁻⁶ mol. L⁻¹ aralığında elde edilmiştir [150].

2.9.2. Fenitrothionun (FT) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini

Orta derecede zehirli pestisitler sınıfında olan fenitrothion (O, O-dimetil O-4-nitro-m-toli phosphorothionate–IUPAC], organofosfat ailesinden temas insektisit (böcek öldürücü) ve seçici bir akarisit (kene öldürücü). Şekil 2.19'da kimyasal yapısı verilmiştir. Geniş spektrumlu özelliğinden dolayı yaygın olarak pirinç, tahıl, meyve, sebze, depolanmış buğday ve pamuk bitkisinin böcek kontrolünde kullanılmaktadır. Ayrıca çiftliklerde ve kamu sağlık programları için sinek, sivrisinek ve hamamböceği artıkları için kontak spreyi olarak kullanılır. Ev

böceklerine ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından listelenmiş tüm zararlılara karşı etkilidir [150]. Ayrıca sucul ekosisteme toksik kirletici olarak bulaşabilmektedir.



Şekil 2.19. Fenitrothionun kimyasal yapısı.

Fenitrothion, sistemik olmayan ve kalıcı olmayan bir pestisitir. Ayrıca, bir dizi insektisidal aktivitesinin benzediği parathiona göre çok daha az toksik özellik gösterir. Fenitrothion; üretimindeki kimyasal öncülerin farklı oluşu yüzünden biraz daha pahalı olsa da, Japonya gibi parathionun yasaklandığı ülkelerde sıklıkla kullanılmaktadır. Kullanım miktarı, sıklığı ve yöntemleri (direkt, havaya spreyleme) pest türüne göre değişim göstermektedir. Toz, akışkan, sis konsantre, granüler, yağ bazlı sıvı sprey ve ıslatılabilir toz formülasyonlarında satılmaktadır.

Fenitrothion, asetilkolinesteraz aktivitesini inhibe eden böylece sinir sistemini bozan bir kontakt etkili organofosfor ilaçtır. Asetilkolinesteraz inhibisyonunu hızlandırdığı için insan sağlığı için tehlikeli etkiler gösterir. Hayvanlarda fenitrothion molekülü oksitlenerek tiyofosfatın kendisinden daha güçlü kolinesteraz inhibitörü olan P = O grupları içeren türevlere dönüşür [150]. Fenitrothion; bal arısı, örümcek ve Daphnia gibi su invertebratları gibi hedef olmayan türler için de oldukça toksiktir [152].

Balıklar üzerine yapılan çalışmalarda bu maddenin bazı balık türlerindeki LC₅₀ (% 50 öldürücü doz) değerinin tespiti gerçekleştirilmiştir. Avrupa yılan balıklarında 0,02 ppm fenitrothion konsantrasyonunun plazma glukoz ve laktat düzeylerini kontrol grubuna göre arttırırken, protein düzeylerini azalttığını saptamışlardır [153].

Fenitrothionun sudaki davranışın incelenmiş ve suda kısmen çözünür olmadığı ayrıca düşük buhar basıncı nedeniyle düşük bir uçuculuk eğilimi gösterdiği açıklanmıştır. Çamur, toprak ve suda bulunan mikroorganizmalar tarafından dealkilasyon, hidroliz, oksidasyon ve indirgeme yoluyla kolaylıkla parçalanır.

Fenitrothion gibi fenitrookson, fenitrothionun S-metil izomeri gibi farklı bozunma türleri de farklı biyolojik aktivite ve daha fazla toksik özellik gösterebilir [154].

Bu nedenle tarımsal ürünlerde ve doğada fenitrothion kalıntısı ve ayrıca teknik ürünlerde ve formülasyonlardaki miktarının tayini oldukça önemlidir. Bu zamana kadar fenitrothionun tayini için HPLC, GC-MS, LC-MS gibi farklı metotlar uygulanmıştır [155-157].

Bu metotların yanısıra, literatürde elektrokimyasal yöntemlerin de kullanıldığı anlaşılmaktadır:

Damlayan cıva elektrotta (HMDE) diferansiyel puls sıyırma voltametri metodu ile fenitrothion, metil parathion ve parathionun karışım içerisinde tek tek tayini kemometri ve matematiksel analiz metotlarıyla çalışılmıştır [158].

Sreedhar ve çalışma grubu, PANI modifiye GCE ile adsorptive sıyırma tekniği kullanarak idrar numunelerinde FT tayini gerçekleştirmişlerdir. pH 5,0 BR tampon çözeltisinde fenitrothionun $1,0 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ ile $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ derişimleri arasında elde edilen pik akımında ile doğrusallık gözlenmiş olup gözlenebilme sınırı $0,72 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ olarak hesaplanmıştır [159].

Geremedhin ve arkadaşları, elektrokimyasal ön muamele edilmiş camı karbon elektrot ile çeşme sularında ve idrarda fenitrothionun basit ve hassas tayinini gerçekleştirmişler. Ayrıca ön muamele edilmemiş GCE ile kıyaslandığında fenitrothion indirgenmesinde belirgin şekilde gelişmiş katalitik aktivite gösterdiği anlaşılmıştır. Lineer regresyon denklemi $I_{pc} (A) = 0,796 C(\mu M) - 0,043$, $R^2 = 0,9972$ ve gözlenebilme sınırı, $7,8 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ olarak bulunmuştur [160].

Kumaravel ile Chandrasekaran, biyoyumlu nano-TiO₂/Nafyon kompozit modifiye camı karbon elektrot ile fenitrothion tayini gerçekleştirmişlerdir. DPV yöntemi kullanılarak pik akımı ile FT derişimi 0,2 ile 4 μ mol.L⁻¹ arasında doğrusallık göstermiş, LOD ise 0,0866 μ mol.L⁻¹ olarak hesaplanmıştır [161].

Bu elektrotlar kolay hazırlama ve kararlılık avantajları sunsa da düşük seçicilik göstermişlerdir. Pelicier ve arkadaşları ise, moleküler baskılanmış poli-Ni(II)phthalosiyanın kompozit film bazlı elektrokimyasal sensör hazırlamışlar ve iyi seçicilik, fakat düşük hassasiyette fenitrothion tayini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen modifiye elektrodun SWV kullanılarak fenitrothiona cevabı $3 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$

mol. L⁻¹ aralığında lineerlik göstermiş ve LOD 3×10⁻⁷ mol.L⁻¹ olarak tespit edilmiştir [162].

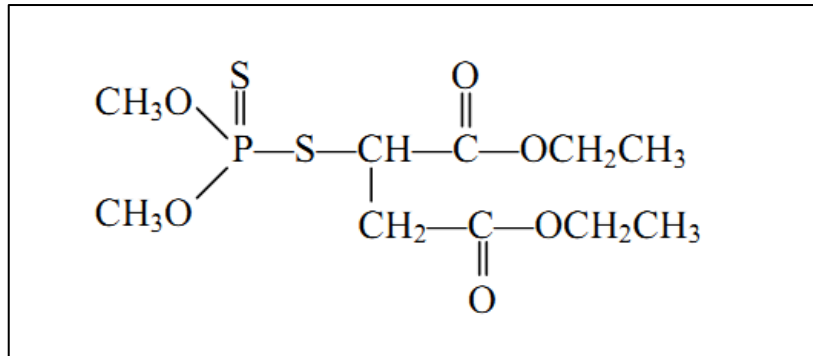
Galeano-Diaz ve arkadaşları, adsorptif kare dalga sıyırma voltametri ile ikinci derece çok değişkenli kalibrasyon metodu ile ırmak sularında fenitrothionun tayinini gerçekleştirmiştir [163].

Zhao ve grubu ise, altın nanopartiküller üzerine tersinir parçalanma zincir transfer (RAFT) reaksiyonu ile fenitrothion baskılanmış polimer hazırlamışlardır. Elde edilen moleküler baskılanmış malzeme, sulu ortamda fenitrothion için geliştirilmiş erişilebilirlik ve tanıma özelliği göstermiştir. Malzeme, iyonik sıvı fonksiyonelleştirilmiş grafen kaplanmış camsı karbon elektrot üzerine immobilize edildiğinde, fenitrothionun elektrokimyasal tayini için 0,01-5 µmol.L⁻¹ aralığında lineer cevap göstermiştir. LOD ise 8 nmol.L⁻¹ olarak bulunmuştur [164].

2.9.3. Malathionun (MLT) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini

Malathion, MLT, (S-bis (etoxycarbonyl) ethyl O,O-dimetyl phosphorodithioate) (Şekil 2.20), tarım alanlarında zararlıların gelişmesini engellemek için yaygın olarak kullanılan organofosfor sınıfına ait geniş spektrumlu bir böcek öldürücüdür. Sarmısak benzeri kokuya sahip renksiz bir sıvıdır. Moleküler ağırlığı, 330,4 g.mol⁻¹ ve suda çözünürlüğü 145 mg.L⁻¹'dir.

Gıda, yem ve süs bitkilerinde, ambarlanmış hububat ve mamülleri zararlılarında, sivrisinek, pamuk kurdu, meyve sineği ve bit ile mücadele programlarında kullanılmak üzere tescil edilmiştir. Ayrıca, saç bitlenmesini kontrol etmek için Birleşik Devletler Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından düzenlenen şampuanlarda kullanılan bir bileşendir.



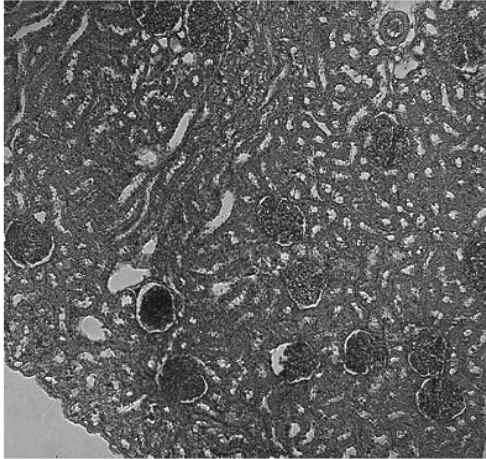
Şekil. 2.20. Malathionun kimyasal yapısı.

Malathion, ilk defa 1956 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmak üzere ABD Tarım Bakanlığı (USDA) tarafından tescil edilmiştir ve günümüzde Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından düzenlenmektedir.

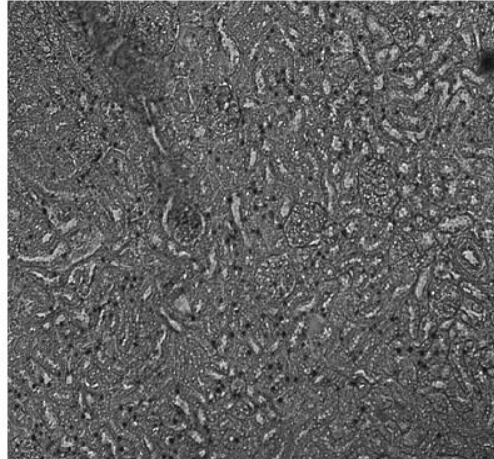
Malathion; ciltle temas, yutma veya inhalasyon yoluyla maruz kalındığında toksik etki gösterir. Malathion ve diğer organofosfat insektisitler, böcekler ve diğer organizmaların organları boyunca sinir uçlarında enzim asetilkolinesteraza (AChE) bağlanır. Normal koşullar altında, AChE, bir sonraki nöron uyarılmasını sonlandırarak sinir bağlantılarında nörotransmitter asetilkoline bağlanır. AChE, malathion metaboliti olan malaoksona bağlandığında, ACh sinir birleşme hızının artması ve sinir sisteminin aşırı uyarılması ile sonuçlanır. Malathionun toksik etkisini göstermesi için biyoaktivasyonu gereklidir. Bioaktivasyona aktif metabolit olan malaoksonu oluşturmak için birincil olarak karaciğerde sitokrom P450 enzimleri oksidatif kükürtleme yoluyla aracılık eder.

Çok sayıdaki çalışmada malathionun canlılar üzerinde akut, subakut ve kronik toksikolojik etkileri araştırılmıştır. Farklı dozlarda endosulfan ve malathionun sıçanların böbrek dokusunda neden olduğu doku hasarları ve kronik etkileri histolojik yöntemlerle araştırılmıştır [166]. Endosulfan ve malathionun farklı dozlarında böbrek dokusunda doza bağlı olarak doku hasarı gözlenmiş ve histolojik yönden en çok etkinin böbrek dokusunda olduğu görülmüştür (Şekil 2.21).

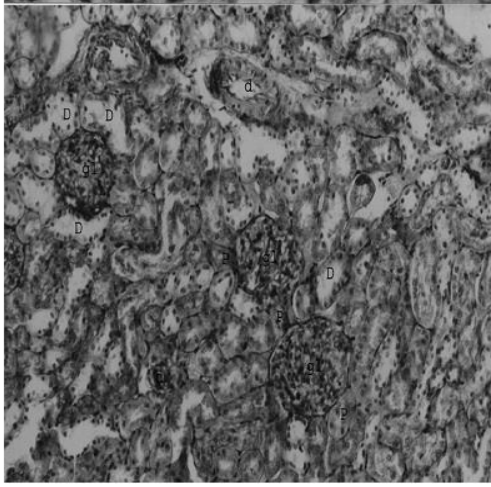
a)



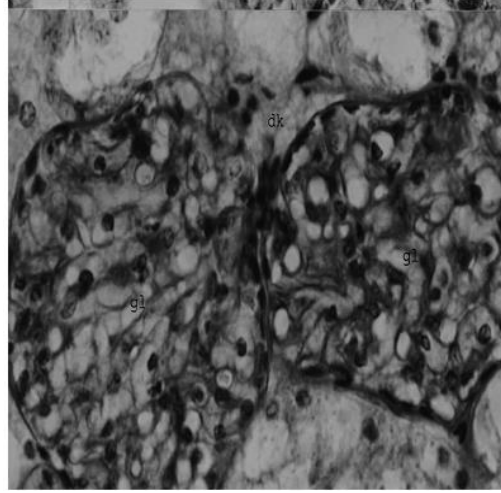
b)



c)



d)



Şekil 2.21. a. Düşük doz malathion grubuna ait böbrek dokusunun morfolojik görünümü. Glomerüller ve tübüllerde yapısal düzensizlik dikkat çekmekte. X40 PAS. b. Yüksek doz malathion grubuna ait böbrek dokusunun morfolojik görünümü. X10 PAS. c. Kontrol grubuna ait böbrek dokusunun genel morfolojik görünümü. Sıçan böbrek korteksinde normal görünüme sahip glomerulus, proksimal ve distal tübül. d. Kontrol grubundaki sıçanların böbreğinde normal glomerular yapı görünmekte. X100 PAS [166].

Elektrokimyasal Malathion tayini için literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde ise;

Pawlak tarafından yapılan bir çalışmada, MLT tayini için damlayan cıva elektrot kullanılarak katodik adsorptif sıyırma diferansiyel puls voltametrik metodu geliştirilmiştir. 1×10^{-7} – 8×10^{-7} mol.L⁻¹ MLT derişimi ile pik akımı arasında doğrusallık elde edilmiştir [166].

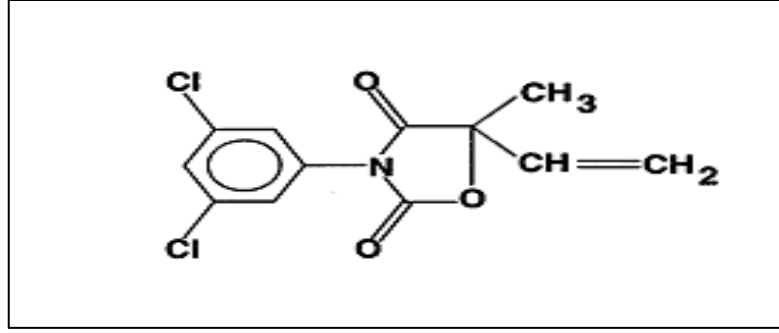
Shaker ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, malathionun tayini kimyasal oksidatif polimerizasyon ile hazırlanmış polianilin nanofiber ve tek duvarlı karbon nanotüp kompozit kaplı grafit elektrot kullanılarak diferansiyel puls voltametri tekniği ile incelenmiştir. Modifiye elektrotlar ile malathionun indirgenmesi için pH 7,0 fosfat tampon çözeltisi içinde $2,0 \times 10^{-7}$ M ile $14,0 \times 10^{-7}$ M aralığında doğrusallık elde edilmiştir. Pik akımındaki artış, MLT'un yükseltgenme prosesinde üretilen elektronların polianilin indirgenme prosesini hızlandırması ve sonuç olarak polianilin indirgenme pikinin yükselmesine sebep olması ile açıklanmıştır. Bu pik malathion derişimindeki artış veya azalış için indikatör olarak kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı $2,0 \times 10^{-7}$ M malathion derişimi olarak rapor edilmiştir [167].

Huo ve grubu tarafından yapılan çalışmada, malathion tayini için bakır oksit nanotel-tek duvar karbon nanotüp (CuONWs–SWCNTs) hibrit nanokompozit temelli elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Bakırın veya bakır içeren bileşiklerin malathion gibi tiyo–bileşiklerine iyi bir afinite göstermesi özelliğinden yararlanılmıştır. Hibrit nanokompozit, sülfür içeren malathion için güçlü adsorpsiyon ve afinite göstermiştir. Adsorplanan MLT'un $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ indirgenmesine ait piki azaltması takip edilerek CuO NWs–SWCNTs modifiye elektrotta tayini CV, EIS, ve DPV kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan elektrokimyasal sensör optimize çalışma koşullarında 0,3-1,2 nM malathion derişimi arasında doğrusallık elde edilmiş olup gözlenebilme sınırı 0,3 nM olarak hesaplanmıştır [168].

Raghu ve çalışma grubu, malathion ve aseptat pesitistlerinin tayini için sol jel-silika (SiSG) üzerine asetilkolinesteraz (AChE) immobilize edilmiş karbon pasta elektrot kullanarak AChE biyosensörü geliştirmiştir. 0,1 M KCl içeren pH 7,0 fosfat tampon çözeltisi içinde gerçekleştirilen deneylerde, AChE, asetilkolin klorür substratının tiyokoline bölünmesini katalizlemiş ve doygun kalomel elektroda karşı 0,60 V'da dimerizasyon ile disülfid bileşiğine yükseltgenmesine ait pik gözlenmiştir. MLT için LOD, 0,058 ppm ve doğrusal aralık 0,07–1,3 ppm olarak bulunmuştur [169].

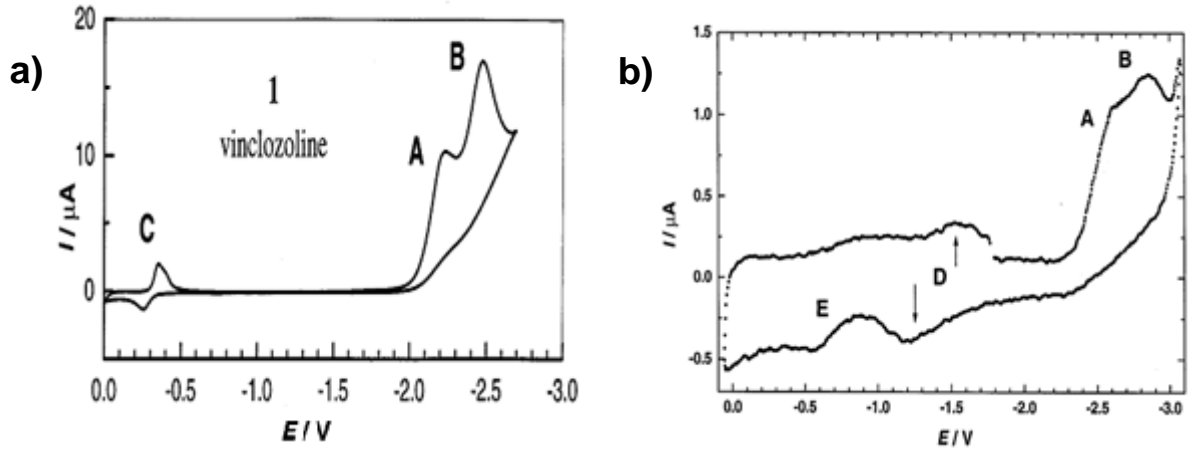
2.9.4. Vinklozolinin (VZ) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini

Vinklozolin (VZ); ekinlerde, üzüm, çilek gibi meyvelerde ve çeşitli sebzelerde mantarsı spor filizlenmeyi kontrol etmek için özellikle Amerika ve Avrupa Birliği'nde (50,000 kg/yıl) yaygın olarak kullanılan tarımsal bir fungusit türüdür [170]. Etkili olduğu mantar türleri: Botrytis, Cochliobolus, Helminthosporium, Sclerotiniaspp ve Monilia'dır. Vinklozolinin kimyasal yapısı Şekil 2.22'de gösterilmiştir. Vinklozolinin IUPAC isimlendirilmesi 3-(3,5-diklorofenil)-5-metil-5-vinil-1,3-okzazolidin-2,4-dion)'dir. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_3$ molekül formülüne sahiptir. VZ pestisitinin molekül ağırlığı 286,11 g.mol^{-1} 'dir. Kimyasal olarak dikarboksiimid yapısına sahip olan VZ; fungal hücrelerde nükleer fonksiyonları, hücre duvarı sentezi ve çeşitli biyosentez olaylarını etkilemektedir. Memelilerde ve kuşlarda androjen oluşumunu yavaşlatıcı anti-androjenik endokrin disröptör olarak tanımlanmıştır. Memelilerde erkek steroid profilini azaltır ve ayrıca dişilerde yumurtalık durumunu değiştirir [171].



Şekil 2.22. Vinklozolinin kimyasal yapısı.

Vinklozolinin tayini için de genellikle yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC) ve kütle spektroskopisi (MS) gibi yöntemler kullanılmıştır [172].



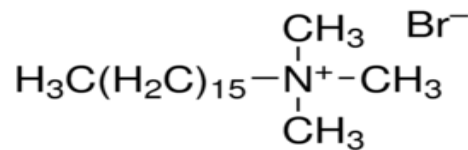
Şekil 2.23. a) 0,1 M TBAPF içeren asetonitril içerisinde 3 mM vinkzolinin durgun cıva elektrotta $0,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram. **b)** 0,1 M TBAPF içeren asetonitril içerisinde 3 mM vinkzolinin 10 mm çapında Altın mikroelektrotta alınan dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: $1000 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ [79].

Vinklozolinin sahip olduğu gruplar çeşitli elektron transfer reaksiyonlarına girmektedir. İndirgenme prosesinin, yapısına elektron kabul etmesinin ardından C=N bağının ayrılması ve hetero halkanın eliminasyonu veya C=O grubunun indirgenmesine bağlı C-Cl bağının ayrılmasını içeren iki basamaklı bir süreç olduğu anlatılmıştır. Buna karşılık dikarboksiimidlerin analitik olarak tayinlerinin gerçekleştirilebilmesi için redoks davranışları hala net olarak açıklanamamıştır. Literatürde vinklozolinin elektrokimyasal olarak incelendiği ancak birkaç çalışmaya rastlanabilmektedir. Dikarboksiimid türü pestisitlerin indirgenme

mekanizmaları, GC/MS teknikleri ile birleştirilmiş elektrokimyasal metotlar kullanılarak Pospíšil ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. VZ, asetonitril çözeltisi içinde DME kullanılarak tetrabütil amonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) destek elektrolit varlığında dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. -2,2 V'da (katodik pik A), iki elektron transferine denk gelen tersinmez indirgenme piki ve ardından az belirgin ikinci bir pik gözlenmiştir. Pik akımı tarama hızının karekökü ile artması difüzyon kontrollü prosesi göstermiştir. Geri döngüde -0,2 V ile -0,5 V aralığında ise, maddenin yapısına bağlı bozunma ürünlerine denk gelen bir çift tersinir pik gözlenmiştir (Şekil 2.23.a). Altın ultramikroelektrotta alınan voltamogramda -1,2 V ve -0,6 V'da (pik D ve E) kısa ömürlü yükseltgenme pikleri gözlenmiştir (Şekil 2.23.b).

Pospíšil ve çalışma grubu 2001 yılında yaptıkları çalışmada, redoks aktif vinklozolinin β-siklodekstrin (β-CD) ile oluşturduğu konuk-konak etkileşimine dayanan kompleksi (1:1) varlığında elektron transfer prosesinin, kompleks oluşmamış serbest haline göre değiştiğini ve geliştiğini rapor etmişlerdir. Dimetil sülfoksit (DMSO) ortamında β-CD varlığındaki moleküler çukurların oluşturduğu ortam vinklozolinin indirgenmesi sonucu 3,5-dikloroanilin oluşumu yerine dekloranmış ürünlerin baskın olduğu açıklanmıştır [173]. Aynı çalışma grubu tarafında yürütülen başka bir çalışmada, vinklozolinin ve dikarboksiimid yapıya sahip üç pesititin üç farklı türden (α, β, γ) siklodekstrin (CD) ile yaptığı kompleks yapılar spektral metotlar yerine elektrokimyasal metotlar ile tayin edilmiş ve kararlılık sabitleri hesaplanmıştır [174].

Fungusitlerin suda düşük çözünürlüğü, yüzey aktif sistemde çalışmalarını çekici kılmıştır. Rather ve De Wael tarafından yapılan çalışmada, VZ'nin sulu ortamda çözünürlüğünün katyonik bir yüzey aktif madde, hegzadesiltrimetilamonyum bromür, (CTAB), ilavesiyle oldukça artmış olduğu gözlenmiştir.

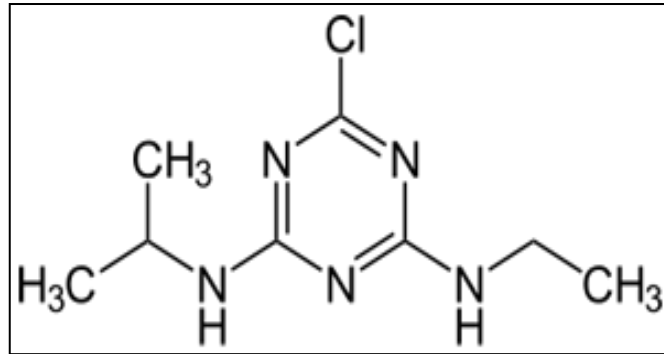


Şekil 2.24. CTAB yüzey aktif maddesinin yapısı.

Bir çözünmüş sistemdeki polar yüzey aktif maddeler amfifilik moleküller olarak elektrot ile çözelti arayüzeyine adsorplanak elektrot davranışına yeni boyut getirir. Redoks potansiyeli, yük transfer katsayısı, difüzyon kaysayısında önemli değişime yol açar dolayısıyla elektroanalitik cevabı artırır ve tayin sınırı düşürür [175]. Katyonik yüzey aktif madde, CTAB çözünmüş sistemindeki küçük miktarlarda Br⁻ iyonlarının VZ'nin hidrolizini hızlandırdığı, CTAB misellerin yüzeyindeki karakteristik iyon değişimi (OH⁻ ve Br⁻ arasındaki) ile gerçekleştiği ve Br⁻ sayısı arttıkça reaksiyon hızının azaldığı açıklanmıştır. Ayrıca anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin ise VZ hidrolizini azalttığı belirtilmiştir. Fuleren (C₆₀) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile fonksiyonelleşmiş camsı karbon elektrot kullanılarak yüzey aktif maddeler ile CTAB ilavesiyle suda çözümlenmiş vinklozolinin tayini gerçekleştirilmiştir. C₆₀-MWCNT-GCE'nin vinklozolin indirgenmesi için elektrokatalitik aktivitesinin modifiye olmamış camsı karbon elektroda göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.

2.9.5. Atrazinin (ATZ) Kimyasal Yapısı, Özellikleri ve Tayini

Atrazin (ATZ), 2-klor-4-(etilamin)-6-izopropilamin)-s-triazin Amerika Birleşik Devletlerinde ve dünya genelinde (Avrupa Birliği dışında) en çok kullanılan triazin pestisit grubuna dahil herbisit türüdür. Kimyasal yapısı Şekil 2.25'de gösterilmiştir. Atrazin; kuşkonmaz, mısır, şekerkamışı, ananas, gül ve yeni dikilen orman arazilerinde geniş yapraklı ve çimenli otlarla mücadele için kullanılan bir herbisittir. Atrazin molekülünün aktivitesi fotosistem II de elektron transferini inhibe etmesidir. Atrazin, insan ve hayvanlara karşı toksiktir.



Şekil 2.25. Atrazin (2-klor-4-(etilamin)-6-izopropilamin)-s-triazin) kimyasal yapısı.

Düşük kimyasal reaktivite ve suda çözünürlük (33 mg.L^{-1} , $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de), polaritesi ve yavaş degradasyona uğraması nedeniyle, ATZ (20 ve 100 gün arasında değişen yarılanma ömrü) doğada uzun bir dönem boyunca kalıcıdır. Laboratuvar çalışmaları sonucu atrazinin yer altı sularında oldukça kararlı olduğu saptanmıştır [176]. Bozunma ürünü olan dietilatrazin ise, ABD'de yeraltı sularında en çok bulunan kirleticilerdendir. Dünya Sağlık Örgütü, içme sularında izin verilen ATZ limitini $2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, yiyeceklerde ise 0,02-15 ppm olarak sınırlamıştır. IARC (International Agency For Research On Cancer) ATZ'yi 3a-kanser yapıcı olarak sınıflandırmıştır. Çok küçük miktarları bile, C tipi kanserojen ve hormon sisteminde endokrin bozucu olarak davranabilir. Zehirli özellik gösterdiğinden dolayı bütün atrazin içeren ürünler Alman Hükümeti tarafından 1991 yılında yasaklanmıştır. ATZ, AB mevzuatına göre ise tarımda kullanımı yasaklanan öncelikli kirletici olarak sınıflandırılmıştır [177]. Yer altı sularına karışarak, suda yaşayan canlılar ve bu suyu kullanan insanlarda ciddi sağlık problemlerine yol açtığı tespit edilen atrazin aktif maddesi, AB'de 2003 yılından bu yana yasaklıdır. Sonuç olarak AB'de, atrazinin yerini içme suyunda daha az birikme yaptığı bilinen terbütiazin herbisiti almıştır. Türkiye'de ise 31.8.2009 tarihinde yasaklanmıştır. Ülkemizde yasaklanan atrazin aktif maddesi içeren zirai ilaçların yasa dışı üretim ve kullanımına karşı alınabilecek önlemler için atrazin tayini büyük önem taşımaktadır. Kanserojen ve endokrin sistem bozucu etkilerinin kanıtlanmasıyla yeraltı sularının denetlenmesi, çevre ve sağlık güvenliği açısından hassas ve seçici tayini önemli bir hale gelmiştir.

Su ve toprakta Atrazin tayini için analitik metotlar genellikle iki basamak içerir içerir: 1) Katı-faz ekstraksiyon, ardından; 2) HPLC veya GC-MS analizleri. Ancak literatürde, çevredeki pestisit kalıntılarının gerçek zamanlı tayini için daha hızlı ve yeni tekniklerin geliştirilmesi gerekliliği ortaya atılmıştır [178]. Atrazinin elektrokimyasal tayini için başta damlayan cıva elektrot olmak üzere moleküler baskılanmış polimerler, katı amalgam elektrot, boron katkılanmış elmas elektrot, ve bizmut film elektrotlar kullanılmıştır.

Elektroanalitik yöntemlerde HDME'ye ihtiyaç duyulması cıvanın zararlı özellikleri nedeniyle dezavantaj yaşatır. Ancak, triazin sınıfı gibi bazı pestisit moleküllerinin, sadece cıva yüzey üzerinde elektro-aktif özellik gösterdiği belirtilmiştir [179]. Bunun sonucunda, bu analizlerde cıva kullanımının önüne geçmek için elektrot

yüzeylerinin çeşitli modifikasyonları önerilmiştir. Enzim bazlı biyosensörler ile amperometrik veya voltametrik modları uygulanmıştır.

Corry ve araştırma grubu, altın biriktirilmiş kuvars kristal üzerine bağlanmış anti-atrazin IgG monoklonal antikolar ile atrazin ilişkisini, antijen antikor bağlanması üzerinden değişen kapasitans ve yüzey direncinin ölçümüne dayanan EIS ile karakterize etmiştir [180].

Santos ve grubu, atrazinin ticari formülasyonu ve nehir sularındaki tayini için HDME kullanarak SWV ile pH 1,9 Britton Robinson tamponunda gerçekleştirilen deneylerde çalışma aralığını $10\text{--}250\ \mu\text{g.L}^{-1}$, gözlenebilirlik sınırı da $2,0\ \mu\text{g.L}^{-1}$ olarak hesaplamıştır. Brezilya'nın Sao Paulo bölgesindeki dört farklı nehirden alınan su örneklerine eklenen $10\ \mu\text{g.L}^{-1}$ atrazin için geri kazanım değerleri ise %92 - %116 olarak bulunmuştur [181].

De Souza ve grubu ise, katı bakır amalgam elektrot ve asılı cıva damla elektrotlarda atrazin ve ametrin herbisitlerinin elektrokimyasal ve HPLC yöntemleri ile tayinini karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda atrazin için gözlenebilirlik sınırı; katı bakır amalgam elektrot, asılı cıva damla elektrot ve kromatografik yöntem için sırası ile 3,06; 4,54 ve $3,19\ \mu\text{g.L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [182].

Shoji ve grubu tarafından atrazin için seçici, moleküler baskılanmış polimer (MIP) bazlı sensör sistemi, altın elektrot üzerine metakrilik asit ve etilen glikolün polimerizasyonu ile hazırlanmıştır ve atrazinin indirgenmesi dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Burada, moleküler baskılanmış polimer, kimyasal sensöre atrazin için seçici bir molekül tanıma elemanı olarak uygulanmıştır. MIP içine LiCl eklenmesi ile atrazine ait $-800\ \text{mV}$ 'daki (Ag/AgCl'e karşı) katodik akım, pH 3'te, $1\text{--}10\ \mu\text{M}$ derişimleri arasında doğrusallık göstermiştir [183].

Figueiredo-Filho ve grubu tarafından, doğal su örneklerinde atrazin tayini, toksik özellik gösteren cıva elektrotlara alternatif geliştirilen ve elektrokimyasal özellikleri cıva elektrotlara benzeyen bizmut film elektrot (BiFE) ile diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri tekniği kullanılarak incelenmiştir. Kalibrasyon eğrisi $6,7 \times 10^{-7}\ \text{mol.L}^{-1}$ ile $2,0 \times 10^{-5}\ \text{mol.L}^{-1}$ atrazin derişimi aralığında doğrusallık göstermiş ve gözlenebilirlik sınırı $1,4 \times 10^{-7}\ \text{mol.L}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir [184].

Švorc ve grubu, karbon bazlı ve toksik cıva elektrotlara bir diğer alternatif olarak geliştirilen boron katkılanmış elmas elektrotları (BDDE) kullanarak hazırlanan biyosensörün kare dalga voltametri ile atrazin tayinindeki analitik performansını incelemiştir. Atrazinin pH 3,0 BR tampon çözeltisinde -1,1 V'da (Ag/AgCl'ye karşı) indirgenme piki gözlenmiş ve optimum deney koşulları altında, 10 nM gözlenebilme sınırı ile 0,05 - 40 µM derişimleri aralığında doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir [185].

Giannetto ve çalışma grubunun yaptığı çalışmada ise, poliamido aminik dendrimerlerde ile modifiye nanoyapılı altın tabaka üzerine konjuge, atrazin-sığır serum albumin immobilizasyonuna dayalı atrazin için seçici voltametrik immunosensör geliştirilmiştir. İmmunosensör cevabı karmaşık matrislerde eser miktarda atrazin için oldukça seçici ve yüksek hassasiyette 10^{-2} - 10^3 ng.mL⁻¹ çalışma aralığı ve 1,2 ng.mL⁻¹ gözlenebilme sınırı göstermiştir [186].

Liu ve grubu, atrazin tespiti için, AuNP immobilize altın elektrot yüzeyinde seçici, basit, hassas ve etiketsiz elektrokimyasal immunosensör geliştirmiştir. Yüksek duyarlılık, yüzeydeki anti-atrazin monoklonal antikorlarına atrazin yakalaması ile ilgilidir. Modifiye elektrodun (Atrazin/BSA/anti-atrazin/GNPs/altın) iyi bir elektrokimyasal aktivite sergilediği tespit edilmiştir. Anti-atrazin monoklonal antikor ve atrazin arasındaki etkileşim DPV ile incelenmiş, 0,016 ng.mL⁻¹ gözlenebilme sınırı ile 0,05 ng.mL⁻¹- 0,5 ng.mL⁻¹ doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir [187].

3. MATERYAL VE METOT

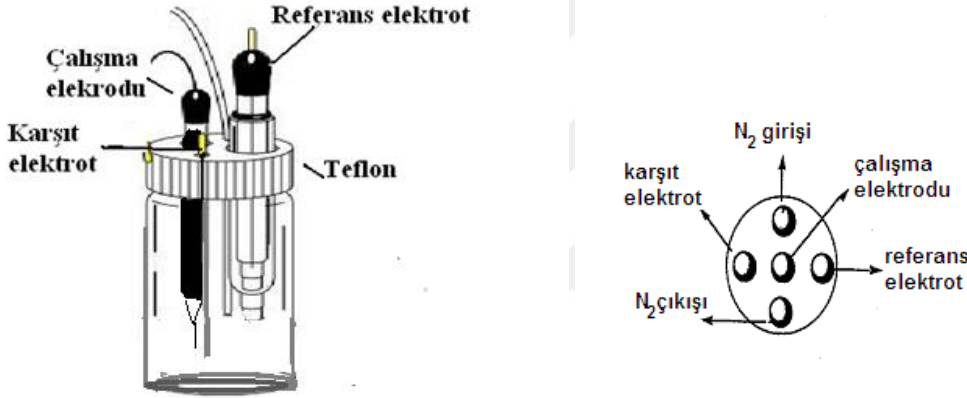
3.1. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar

Çalışmalarda referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrotten oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.

Çalışma elektrodu: Tek kullanımlık kalem grafit elektrot (PGE) olarak Tombo marka 0,5 mm HB kurşun kalem ucu kullanılmıştır. Kalem uçları pestisit tayini için çeşitli şekillerde (PNT, SWCNT-PANI, AuNP-CS-IL, rGO-CS ile) modifiye edilerek kullanılmıştır.

Karşıt elektrot: Platin tel elektrot kullanılmıştır.

Referans elektrot: Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre ve giriş-çıkışlar.

3.2. Elektronik Cihazlar

Dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve kare dalga voltametri çalışmaları CH Instruments CHI660C model potansiyostat ile yapılmıştır. Elde edilen fimlerin morfolojileri Zeiss Evo 60 EP-SEM ve Quanta 200 FEG model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınmıştır. Manyetik karıştırıcı olarak Termal marka karıştırıcı kullanılmıştır.

3.3. Kimyasal Malzemeler ve Çözeltiler

Bu çalışmada incelenen pestisitler (Metil Parathion, Fenitrothion, Malathion, Vinklozolin ve Atrazin) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Pestisitler etanol içerisinde çözülerek stok çözeltileri hazırlanmış ve buzdolabında

saklanmıştır. İstenen derişimde pestisit çözeltileri bu stok çözeltiden BR tampon çözeltisi ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

HAuCl₄.3H₂O, K₃Fe(CN)₆, K₄Fe(CN)₆, 1-Butil-3-metilimidazolyum hegzaflorofosfat ≥97,0% (HPLC), etanol, dietil eter (99,9%) karboksilik asit (89-90%) fonksiyonelleştirilmiş SWCNT'ler (4-5 nm çapında; 500-1500 nm uzunluğunda demetler) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Anilin (99,9%) ve HClO₄ Merck firmasından; Grafen oksit Nanograf firmasından temin edilmiştir. Peptit nanotüp hazırlamak için kullanılan zwitteriyonik difenilalanin (NH₂-L-Phe-L-Phe-COOH, Cat. No: G-2925) dipeptidi Bachem firmasından temin edilmiştir. Çözücü olarak kullanılan 1,1,1,3,3,3-hekzafloro-2-propanol Merck firmasından temin edilmiştir. Yapılan çalışmaların tamamında kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup herhangi bir ilave saflaştırma işlemine tabi tutulmamışlardır.

Çeşitli pH'larda tampon çözeltiler hazırlamak için pH 1,81–11,98 arasında çalışılabilen Britton ve Robinson (BR) tamponu kullanılmıştır. Bu tampon çözelti borik asit (Merck), asetik asit (Merck) ve fosforik asit (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır. 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL % 85'lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp deiyonize su ile hacmi 1,0 litreye tamamlanmış ve üzerine belirli hacimlerde 0,2 M NaOH ilave edilerek çeşitli pH'larda çözeltiler hazırlanmıştır. 5 mM K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (1:1)'lik çözeltisi 0,1 M KCl varlığında hazırlanmıştır. 0,1 M Anilin çözeltisi 0,1 M HClO₄ çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Karbon nanotüp içeren anilin çözeltisi, 1 mg.mL⁻¹ SWCNT içerecek şekilde karbon nanotüplerin anilin çözeltisi içerisinde dispers edilmesi ve sonikatörde karıştırılması ile hazırlanmıştır. % 0,5 (w/v)'lik kitosan çözeltisi %1(v/v)'lik asetik asitte çözülerek ve ultrasonikatörde 15 dakika çözülerek elde edilmiştir. Kullanılmadan önce filtre edilmiştir.

3.4. Metot

3.4.1. Difenilalanin Peptit Nanotüplerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda Han ve grubunun farklı çözücülerde peptit nanotüp hazırlamak için kullandıkları yöntem temel alınmıştır [188]. Liyofilize toz formdaki dipeptit, çözücü içerisinde ilk olarak 20 dk sonikasyon yapılmış, sonra 60°C'de

çözeltinin rengi şeffaflaşınca kadar bekletilmiştir. Oda sıcaklığında soğumaya bırakıldığında çözelti içerisinde nanoyapılar kendiliğinden düzenlenmektedir.

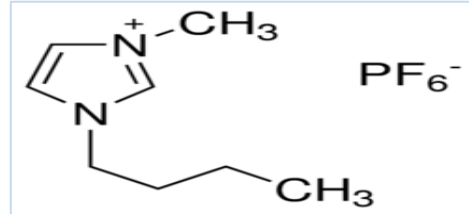
3.4.2. Peptit Nanotüp (PNT) Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması

Kalem uçlarının 0,5 cm'lik kısmı, nanotüp çözeltilerine daldırılıp farklı sürelerde bekletilerek nanotüplerin elektrot yüzeyine pasif adsorbsiyonu sağlanmıştır. Daha sonra elektrotlar tampon çözelti içinde yıkanarak adsorbe olmayan nanotüplerin uzaklaştırılması sağlanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır ve PNT/PGE olarak adlandırılmıştır.

3.4.3. Tek duvarlı karbon nanotüp-polianilin (SWCNT-PANI) Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması

Tek kullanımlık kalem grafit elektrot (PGE) olarak Tombo marka 0,5 mm HB kurşun kalem uçlarının 0,5 cm'lik kısmı, 0,1 mg mL⁻¹ SWCNT içeren 0,1 M anilin/HClO₄ çözeltisine daldırılarak sabit potansiyelde elektroliz yöntemiyle çözeltilerden belirli miktarda yük geçirilerek SWCNT-polianilin kompoziti ile kaplanmıştır. Elde edilen elektrot, SWCNT-PANI/PGE olarak adlandırılmıştır.

3.4.4. Altın Nanopartikül-Kitosan-İyonik Sıvı (AuNP-CS-IL) Kaplı PG Elektrotların Hazırlanması



Şekil 3.2. 1-Butil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat.

Kalem uçlarının 0,5 cm'lik kısmı, IL, 1-Butil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat ve % 0,5 (w/v)'lik CS çözeltisine daldırılıp kurutulmuştur. Ardından 0,5 mM HAuCl₄.3H₂O çözeltisinde dönüşümlü voltamogram kullanılarak AuNP'ler kaplanmıştır. Elde edilen yüzey AuNP-CS-IL/PGE olarak adlandırılmıştır.

3.4.5. Altın/Merkaptoundekanoik asit/polianilin (Au/MUA/PANI)

Mikroelektrotların Hazırlanması

Au substrat üzerine tiyol tek tabakaları 20 dakika boyunca MUA içeren etanol çözeltisine daldırılmış ve ardından etanol ile yıkanmıştır. Au/MUA yüzeyler üzerine

anilinin elektropolimerizasyonu, 0,1 M anilin içeren 0,1 M HClO₄ çözeltisinde elektrokimyasal olarak 0 V ile +1,4 V potansiyel aralığında Ag/AgCl'ye karşı dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiş olup elde edilen elektrotlar Au/MUA/PANI elektrot olarak adlandırılmıştır [189].

3.4.6. İndirgenmiş Grafen Oksit-Kitosan (rGO-CS) Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması

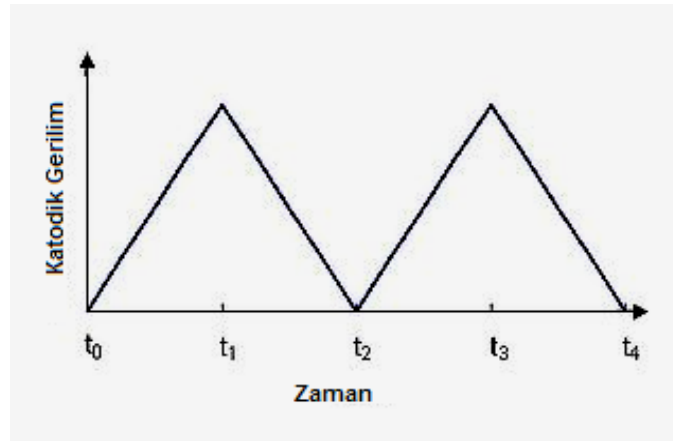
1 mg.mL⁻¹ GO-kitosan çözeltisi oluşturmak için, 5 mg GO, 5 mL 0,5 % (w/v) kitosan çözeltisi içinde dağıtılmış ve ultrasonikatörde bekletilmiştir. PGE, GO-CS çözeltisine daldırılarak 100 saniye -1,0 V'da edilmiştir. Elde edilen elektrot rGO-CS/PGE olarak adlandırılmıştır.

Voltametik ölçümlerden önce çözeltilerden oksijeni uzaklaştırmak için 5 dakika boyunca N₂ geçirildi.

3.5. Kullanılan Deneysel Yöntemler

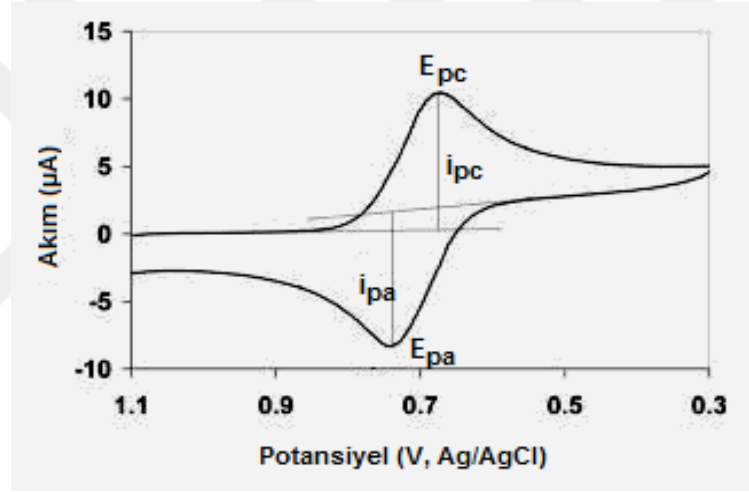
3.5.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltide bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim uygulandığında, karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasında bir akım meydana gelir. Uygulanan gerilim ve ölçülen akım değerlerinin grafiğine voltamogram denir. Gerilim taraması ile ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri olur. Dönüşümlü voltametri de çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı ve elde edilen cevap Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Dönüşümlü voltametri gerilimin zamanla değişimi.

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim, elektroaktif maddenin yükseltgenme (veya indirgenme) gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi, akımda hızlı bir artışa sebep olur. Bunun sonucunda çözüldüden elektrot yüzeyine doğru bir kütle aktarımı başlar. Difüzyon kütle aktarımının hızı, elektron akımının hızıyla yarışamadığından tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürünün yeniden yükseltgenmesi veya indirgenmesi sonucunda bir geri pik gözlenir. Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri; katodik pik potansiyeli E_{pc} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pc} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır (Şekil 3.4).



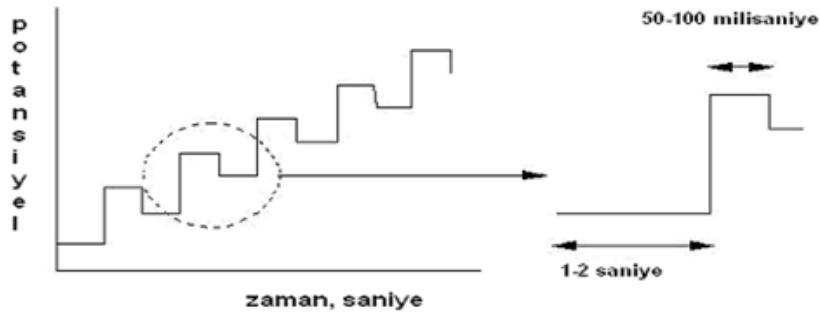
Şekil 3.4. Tipik bir dönüşümlü voltamogram.

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip-yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözüldü tepkimesi olup olmadığını ve oluşan ürünlerin kararlı olup olmadıklarını anlamak mümkündür.

3.5.2. Diferansiyel Puls Voltametri

Diferansiyel puls voltametrisinde, DPV, doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar (dE/dt), çalışma elektroduna belli bir süre uygulanır. İki kez akım ölçülür. Birincisi, puls uygulanmadan önce yani tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan, ikincisi, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark, ΔI_{puls} olarak verilir. Sonunda,

uygulanen potansiyele karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı elde edilir. Potansiyel zaman ayarlaması ve akım ölçme düzeneğinin kapasitif akımın etkisini en aza indirmesiyle faradayik ve faradayik olmayan akım arasındaki oran artırılarak, tayin sınırları 10^{-8} M'a kadar düşürülmüştür. Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, ilgili analitin derişimiyle doğru orantılıdır. DPV olarak gösterilen diferansiyel puls voltametri, organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı elektroanalitik yöntemlerden biridir. Normal puls voltametriyle karşılaştırıldığında iki üstünlüğü vardır. Birincisi, her bir analitin analitik pikleri birbirinden kolayca ayrılabilirdiği için tek bir voltamogramda pek çok analitin belirlenebilmesini sağlamaktadır. İkinci üstünlüğü ise, diferansiyel akımla çalışılması ve böylece voltametrik bir pikin elde edilmesiyle analitik duyarlılığın artırılmasıdır.

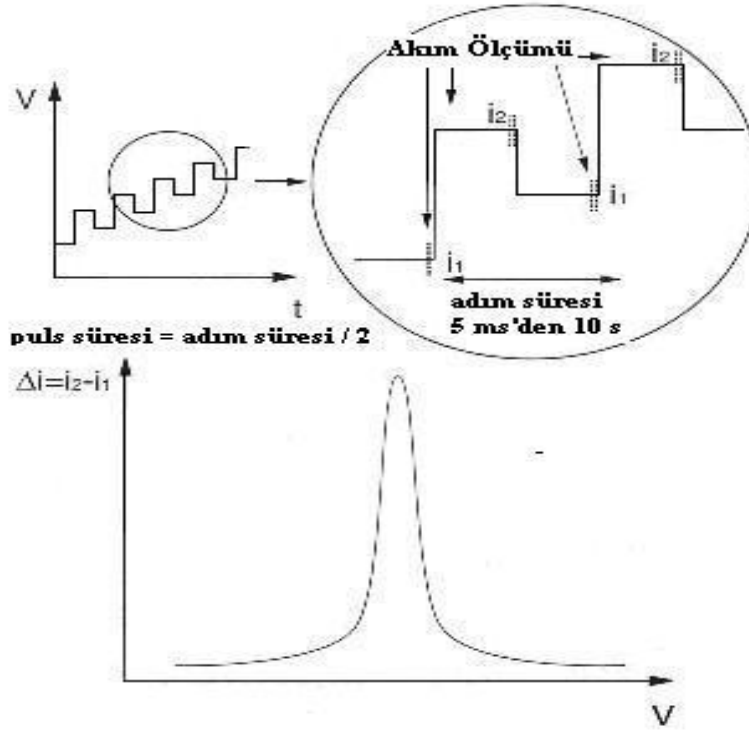


Şekil 3.5. DPV de uygulanan potansiyeelin zamanla değişimi.

3.5.3. Kare Dalga Voltametri

Kare dalga voltametri, SWV, diferansiyel pulsdan daha sık tercih edilen son derece hızlı ve duyarlı, diğer yöntemlere göre üstünlük sağlayan elektroanalitik bir yöntemdir. DPV yönteminde olduğu gibi bu yöntemde de her bir puls döngüsünde iki defa akım ölçülür. DPV yönteminden temel farkı ise geri yönde de puls uygulanmasıdır. Her bir kare dalga döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birincisi, ileri yöndeki pulsun sonunda (t_1), ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonundadır (t_2). Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyeelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir. Bu durumda hesaplanan net akım hem ileri yönde uygulanan pulsun akımından hem de geri yönde uygulanan pulsun akımından daha büyük olacaktır. Çünkü ileri yönde

uygulanan pulsun akımı pozitif, geri yönlü pulsun akımı ise negatiftir. Bu durumda elde edilen voltamogram yarı pik potansiyeline göre simetrik ve akımı elektro aktif türün derişimi ile doğrusal değişen bir grafikdir. Kare dalga voltametri DPV'den daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır. SWV'nin en büyük üstünlüğü oldukça hızlı bir teknik olmasıdır. SWV yönteminin ikinci büyük üstünlüğü de, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmiş olmasıdır. Böylece, tarama hızı çarpıcı bir şekilde artırılabilir. Son zamanlarda herbisitlerin tayininde sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır .



Şekil 3.6. Kare-Dalga voltametri tarama programı ve voltamogramı.

3.5.4. Potansiyostatik Kulometri (Sabit Potansiyelde Elektroliz)

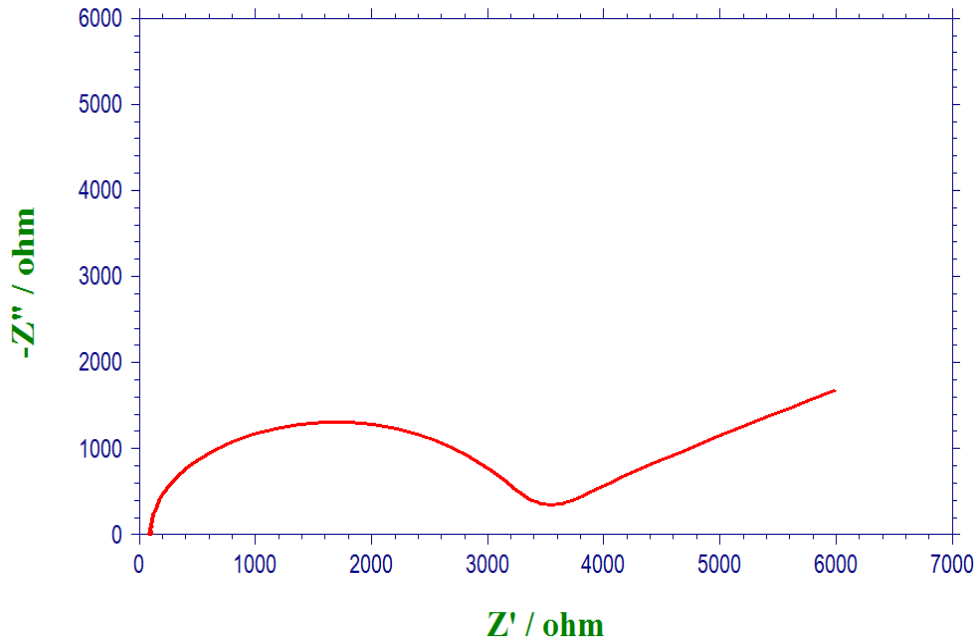
Üçlü elektrot sistemine sahip bir potansiyostatta gerçekleştirilen bir yöntemdir. Bu yöntemde numunedeki diğer bileşenler olaya katılmadan çalışma elektrodunun potansiyeli analitin akımla kantitatif olarak reaksiyona girmesine yetecek bir seviyede sabit tutulur ve zamanla oluşan akım kaydedilir.

Potansiyostatik kulometride, analitin kantitatif ve seçimli olarak indirgenip yükseltgenmesi için çalışma elektrodunun potansiyeli sabit tutulur. Akım başlangıçta büyüktür, fakat çözeltideki analitin derişimi azaldıkça akım hızla düşer

ve sifira yaklaşıır. Kulometrik yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de temel gereklilik, elektrik yükünün tamamının o maddenin elektrolizinde harcanmış, yani elektrolizin söz konusu madde için % 100 akım verimiyle yürütölmüş olmasıdır. Bu gereklilik, bir faradaylık elektriğin analitte bir mol elektron değişimi yapması demektir. Elektroliz süresince karıştıırma hızının artması difüzyon tabakasını incelttiğinden, elektroliz hızı artar. Tek elektrot tepkimesinin gerçekteştiği durumlarda elektroliz boyunca zamanla üstel biçimde azalmaktadır. Bu yöntem; dönüştümlü voltametrizde çoklu tabaka filmlerin direnç etkilerinin büyük bir problem oluşturduğu hallerde başvuruılan bir yöntemdir.

3.5.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), modifikasyon sırasında elektrot yüzeyi üzerinde gerçekteşen empedans değişimleri hakkında bilgi veren bir tekniktir. Empedans (Z); kompleks bir sistemde alternatif akıma karşı oluşturulan akım ve gerilim arasındaki vektörel ilişkiyi açıklayan bir terimdir. Empedans ölçümünde, empedans köprüsü yaklaşımı kullanılır. Üç elektrotlu bir sistemin bilinmeyen empedansı oluşturduğu devrede, bunu dengeleyen diğer kolda ise direnç (R) ve kapasitans (C) bulunur. Devredeki toplam gerilim düşmesi, E olarak ifade edilirse, alternatif akım kaynağı frekansının fonksiyonu olarak empedans ölçölür.



Şekil 3.7. Tipik bir Nyquist grafiği.

$$E = i (R + C) \quad (3.1)$$

$$E = i (R + jX_C) \quad (3.2)$$

$$E = i Z \quad (3.3)$$

Elektrokimyasal empedans spektrumu, empedansın rezistif bileşenine (Z_{lm} veya Z') karşı kapasitif (Z_{Re} veya Z'') bileşenin büyüklüğünü ifade eden Nyquist grafiği ile gösterilir. Tipik bir Nyquist grafiği Şekil 3.7'de gösterilmektedir.

Yarım daire şeklinde yüksek frekans bölgesi elektron transfer prosesini, lineer olan düşük frekans kısmı ise difüzyon prosesini temsil eder. EIS'de gözlenen yarım daire, çözelti arayüzeyindeki yük transfer direncini (R_{ct}), ifade eder.

EIS, son yıllarda geniş bir alanda özellikle de biyomoleküler etkileşim ve elektrokimyasal sensör sistemleri, korozyon çalışmaları, yakıt hücresi testleri gibi birçok bilimsel çalışmada yararlanılan önemli bir tekniktir [190].

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Tek duvarlı karbon nanotüp-polianilin (SWCNT-PANI) Film Kaplı PGE Üzerinde Metil Parathionun (MP) Elektrokimyasal Tayini

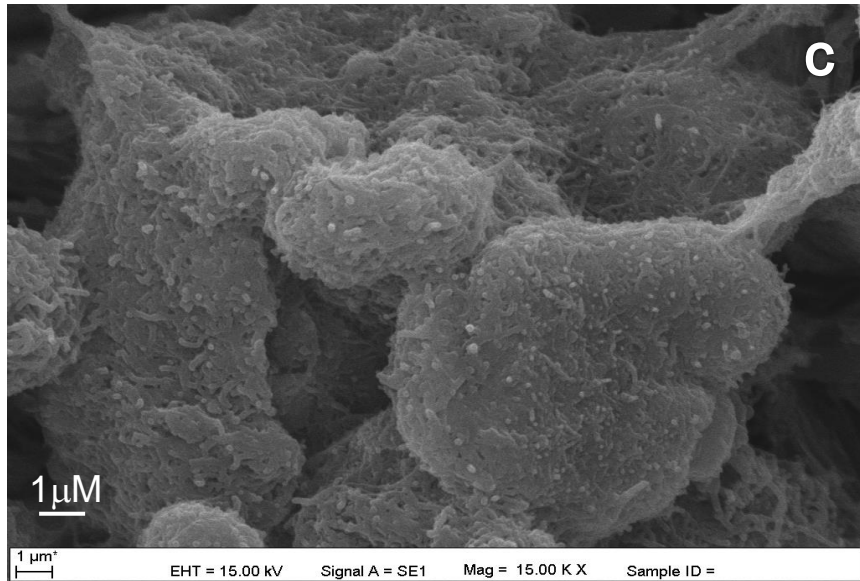
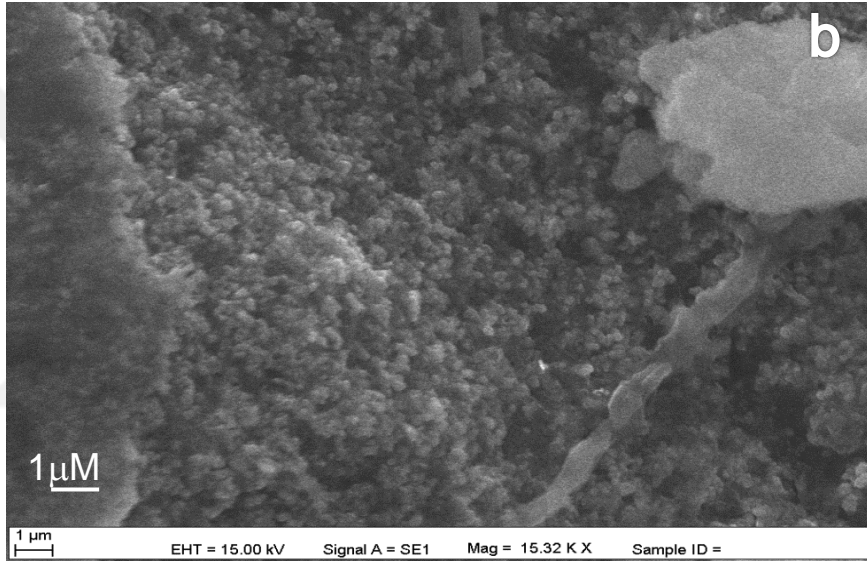
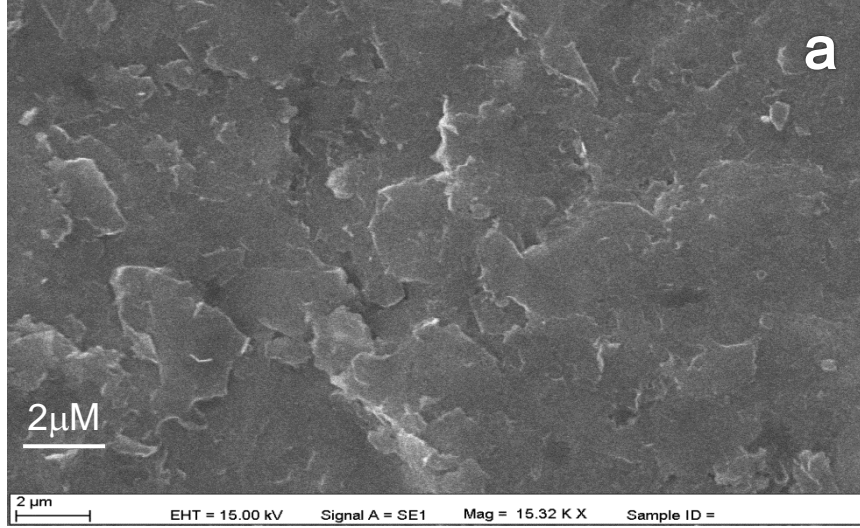
Organofosforlu pestisitler içerisinde MP gibi nitro aromatik organofosforlu pestisitler elektrot yüzeyinde iyi redoks davranışı sergilerler. Pestisitler, büyük organik moleküller olmaları sebebiyle elektrokimyasal reaksiyonlarının çoğu, elektrot kirlenmesi ile sonuçlanan yavaş elektrot kinetiği sergiler. Bu, elektrokimyasal ölçümler sırasında elektrot performansını oldukça etkiler. Bu nedenle OP tayininde performansın geliştirilmesi için uygun elektrot materyallerinin keşfedilmesi gereklidir. Bu kısımda, SWCNT-PANI modifiye elektrot hazırlanmış ve MP tayini için ilk defa kullanımı araştırılmıştır.

4.1.1. SWCNT-PANI Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması, Morfolojik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Fonksiyonelleştirilmiş SWCNT'ler kullanılarak katkılanmış polianilin filmin elektropolimerizasyonu, tek kullanımlık kalem grafit elektrotların (PGE) üzerine, $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ SWCNT içeren $0,1 \text{ M}$ anilin/ HClO_4 çözeltisinde bileşenlerin sulu çözeltiden eş zamanlı olarak elektrokimyasal biriktirilmesi ile, sabit potansiyelde elektroliz yöntemiyle, çözeltiden 5 mC yük geçirilerek elde edilmiştir. Elde edilen elektrot SWCNT-PANI/PGE olarak adlandırılmıştır. Burada negatif yüklü fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler; polianilin-SWCNT kompozit film sentezi için elektropolimerizasyon esnasında anyonik dopant olarak görev yapmıştır.

4.1.1.1. Morfolojik Karakterizasyon

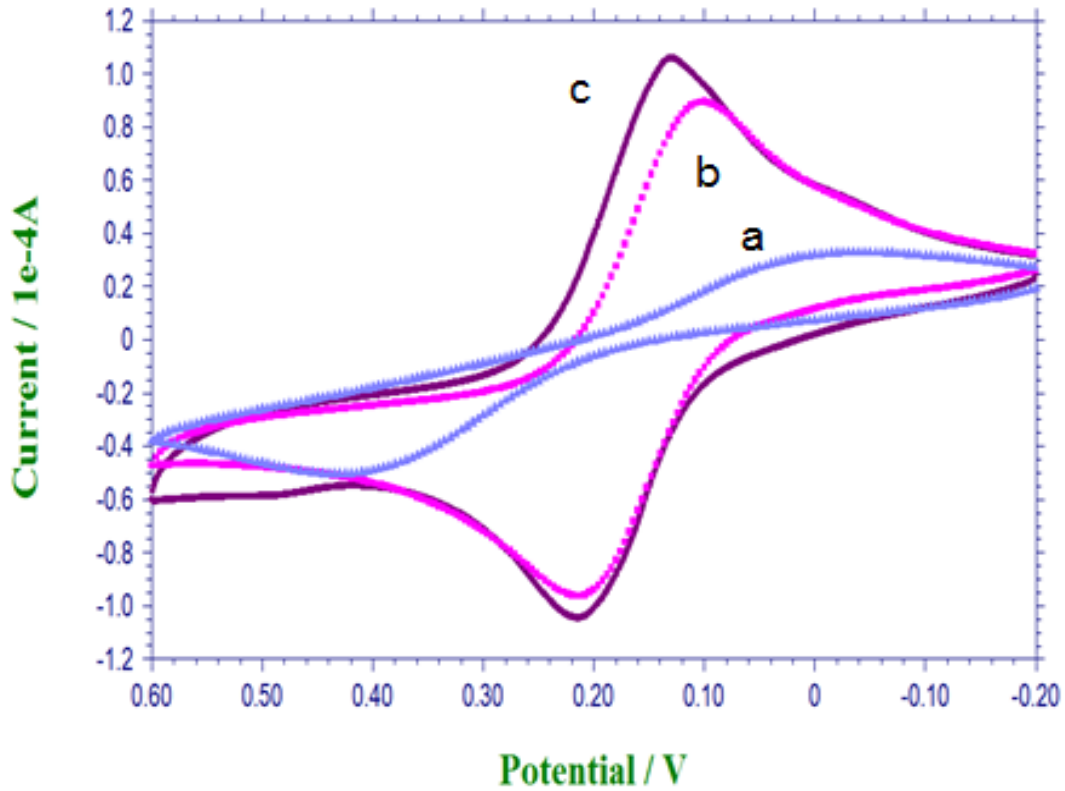
Şekil 4.1.a, b, c'de sırasıyla gösterildiği gibi elde edilen nanokompozit filmin ve PGE'nin modifikasyonu sırasındaki (PGE, PANI/PGE ve SWCNT-PANI/PGE) yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntüleri incelenmiştir. Kaplanmamış PGE, pürüzsüz ve özelliksiz bir morfoloji göstermiştir. Saf PANI polimerik filminin SEM görüntüsünde ise PGE yüzeyi üzerinde dağıtılmış polimer filmin gözenekli ve homojen yapıya sahip olduğu ortaya koymuştur. SWCNT-PANI kompozit film ise polimerik film ile kaplı tek duvarlı karbon nano tüplerin nano-gözenekli ağ yapısı oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Bu yönüyle PANI filminden belirgin şekilde morfolojik yapısal değişim sergilemiştir.



Şekil 4.1. a) PGE b) PANI/PGE c) SWCNT-PANI/PGE'nin SEM görüntüleri (15000 büyütme).

4.1.1.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Şekil 4.2'de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çözeltisi içinde farklı şekillerde modifiye edilmiş PGE'lerin (SWCNT-PANI/PGE, PANI/PGE ve çıplak PGE) dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Çıplak kalem grafit elektrotta elde edilen akım değerleri düşükken, yüzeye iletken polimer olan PANI'nın kaplanmasıyla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks pik akımları yükselmiştir. PGE yüzeyine PANI ile birlikte karbon nanotüplerin kodepozisyonu ise yüzeyin iletkenliğini artırarak elektron transfer hızını kolaylaştırmış ve akım yoğunluğu artmıştır.

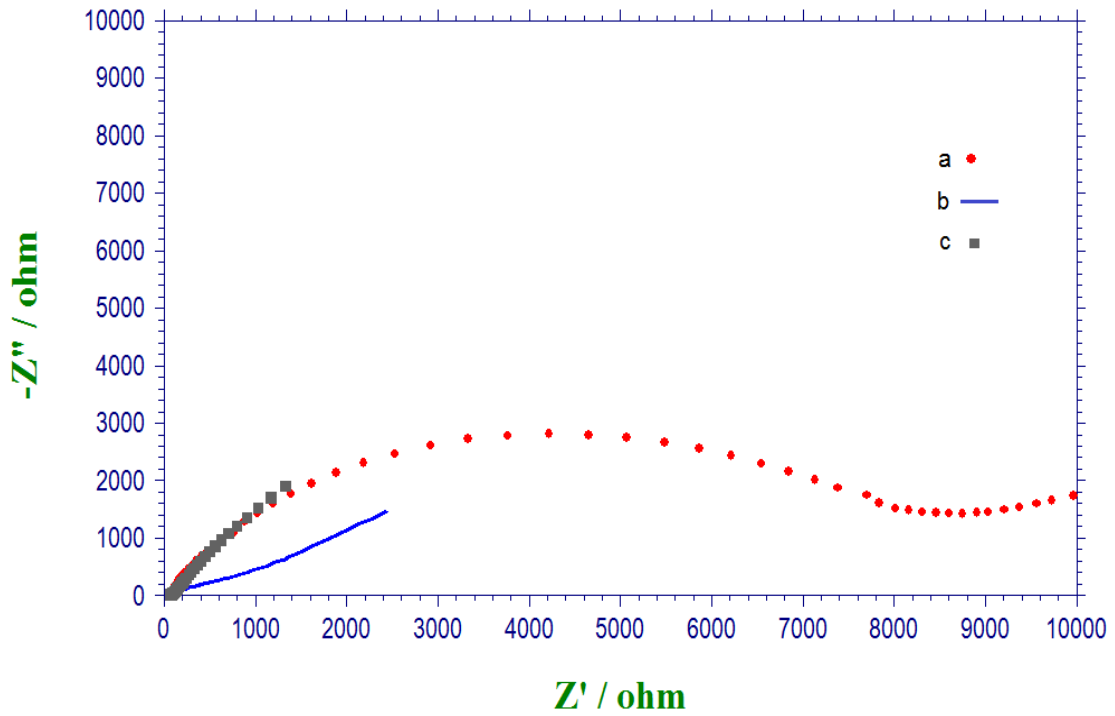


Şekil 4.2. 0,1 M KCl içeren 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ çözeltisinde **a)** PGE **b)** PANI/PGE **c)** SWCNT-PANI/PGE ile alınan dönüşümlü voltamogramlar. (Tarama hızı: 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrot materyallerinin kapasitans ve direnci hakkında bilgi verir. Elektrolit ve elektrot yüzeyi arasında elektron transferinin incelenmesi için de etkili bir yöntemdir. Elektron transfer direncinin değeri (R_{et}), elektrot yüzeyindeki elektron transfer kinetiğini kontrol eden ve arayüzeydeki elektron transfer yeteneğini yansıtan Nyquist eğrisindeki yarım dairenin çapı kullanılarak tahmin edilebilir. Şekil 4.3'de ve sırasıyla çıplak PGE,

PANI/PGE, SWCNT-PANI/PGE'ye ait $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks çözeltisi içinde alınan empedans spektrumları görülmektedir. SWCNT-PANI/PGE, PANI/PGE'ye ait Nyquist eğrilerindeki düz çizgi kısmı elektrottaki elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kısıtlı olduğunun göstergesidir. SWCNT-PANI/PGE'nin yük transfer direncinin PANI/PGE'den daha düşük olması, SWCNT-PANI/PGE yüzeyindeki elektron transfer hızının ve iletkenliğinin daha yüksek olduğunu açıklamaktadır.

Dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları; bu kompozit filmlerin saf polimerik filmlere benzer elektrokimyasal yanıt gösterdikleri ancak daha düşük bir film direncine sahip ve gelişmiş mekanik özellikte olduğunu göstermiştir.

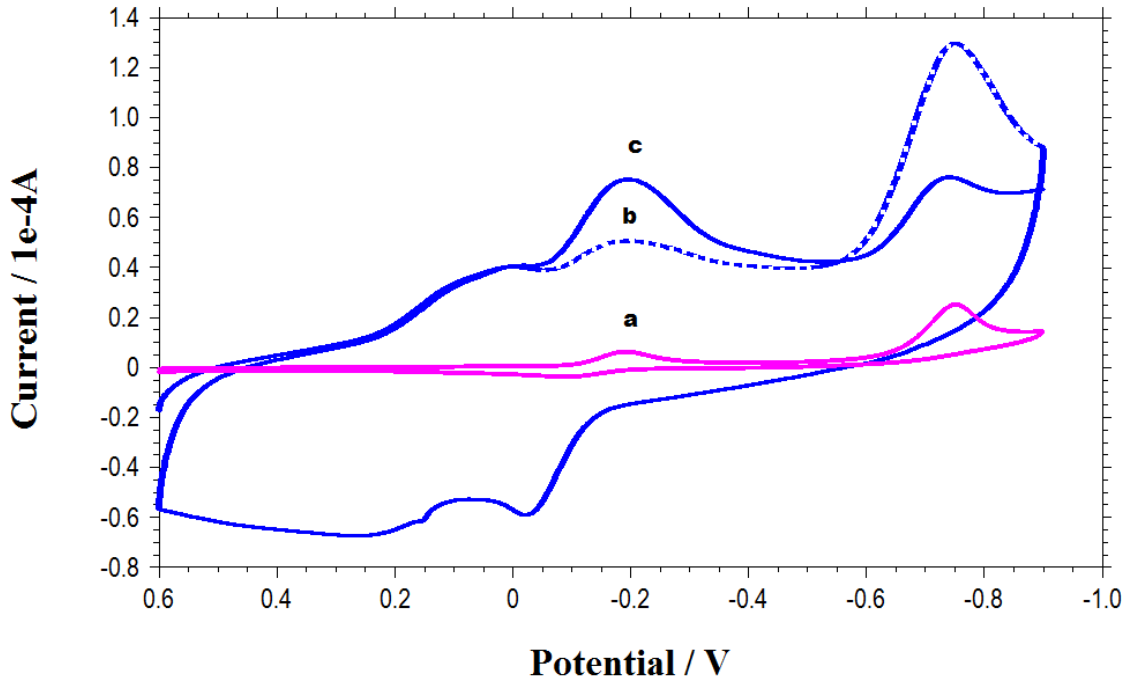


Şekil 4.3. 0,1 M KCl içeren 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ çözeltisinde a) PGE b) PANI/PGE c) SWCNT-PANI/PGE ile 100 kHz ile 0,01 Hz arasında alınan elektrokimyasal spektrumları.

4.1.2. SWCNT-PANI/PGE Üzerinde Metil Parathionun Elektrokimyasal Davranışı

Polianilin'in farklı yükseltgenme halleri vardır. Asit katkılanmış kısmen yükseltgenmiş hali (emeraldin tuz formu) iletken dir (Şekil 2.11). Tamamen yükseltgenmiş ve indirgenmiş halleri, nötral ve bazik formları ise iletken özellik göstermez. Organofosfor bileşiklerdeki gibi, yapılarında elektron eksikliği

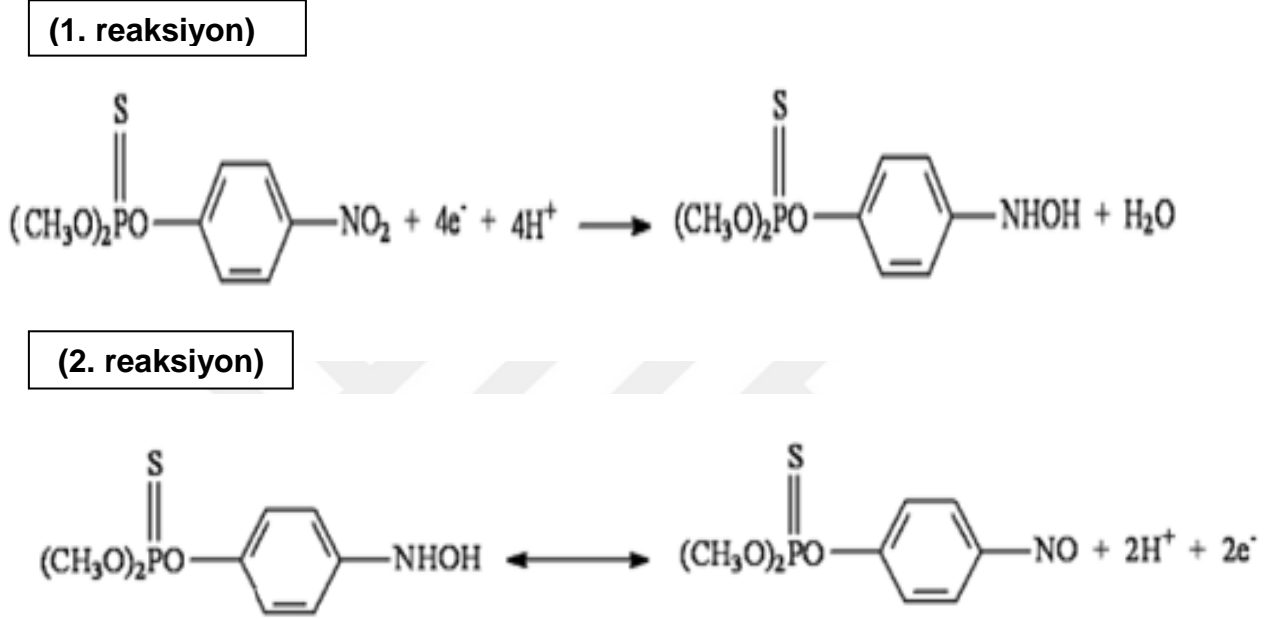
merkezleri bulunan kimyasalların, polimerin yükseltgenme halini ve elektriksel özelliklerini etkilemesi beklenir. Bu pestisitlerdeki oksijen veya sülfür atomlarının 2 p orbitalleri ile $p\pi-d\pi$ bağı oluşumu ve atomların elektronegativiteleri nedeniyle fosfor atomu küçük pozitif yüke sahiptir. Dolayısıyla, organofosfor yapıdaki MP'de olduğu gibi birçok bu tip bağa sahip bileşiklerin, PGE üzerindeki SWCNT-PANI'deki PANI filmleri ile etkileşmesi beklenir [192]. Ayrıca bazı tehlikeli organik moleküllerin adsorpsiyonuna yönelik önceki çalışmalarda CNT'lerin nitroaromatik OP'lerdeki fosforik gruplara güçlü adsorpsiyonuna bağlı olarak CNT yüzeylerine kuvvetli bir şekilde bağlandığı belirtilmiştir [193].



Şekil 4.4 $11,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ MP pH 7,0 BR tampon çözeltisinde **a)** çıplak PGE **b)** SWCNT-PANI/PGE ile (ilk döngü) **c)** SWCNT-PANI/PGE ile (ikinci döngü) alınan voltamogramlar. Tarama hızı: 100 mV.s^{-1} .

MP'nin ($11,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$) BR tampon çözeltisinde (pH 7,0), SWCNT-PANI kaplı PG elektrot ile +0,6 V ile -0,8 V arasında alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.4' te gösterilmiştir. İlk döngüde, (Ag/AgCl'ye karşı), -0,752 V'da (E_{pc1}) göze çarpan keskin tersinmez indirgenme piki (Şekil 4.4.b), Metil Parathion'un yapısında bulunan nitrofenil grubunun hidroksilamine indirgenmesini ifade etmektedir (Reaksiyon 1.) [149]. Potansiyel daha anodik yönde tarandığında, -0,020 V (E_{pa1}) civarında iki- elektron transfer reaksiyonu (Reaksiyon 2) üzerinden hidroksilaminin

nitrozoya yükseltgenmesine ait bir pik ortaya çıkmıştır. İkinci döngüde ise, bu reaksiyonun tersi prosesi gösteren nitrozo ve hidroksilamin arasındaki dönüşüme ait indirgenme piki $-0,207\text{ V}$ (E_{pc2}) civarında gözlenmiştir (Şekil 4.4.c). Metil parathionun SWCNT-PANI/PGE yüzeyinde tükenmesi sebebiyle E_{pc1} piki ikinci döngüde azalmıştır. Bahsedilen reaksiyonlar Şekil 4.5’de gösterildiği gibidir :

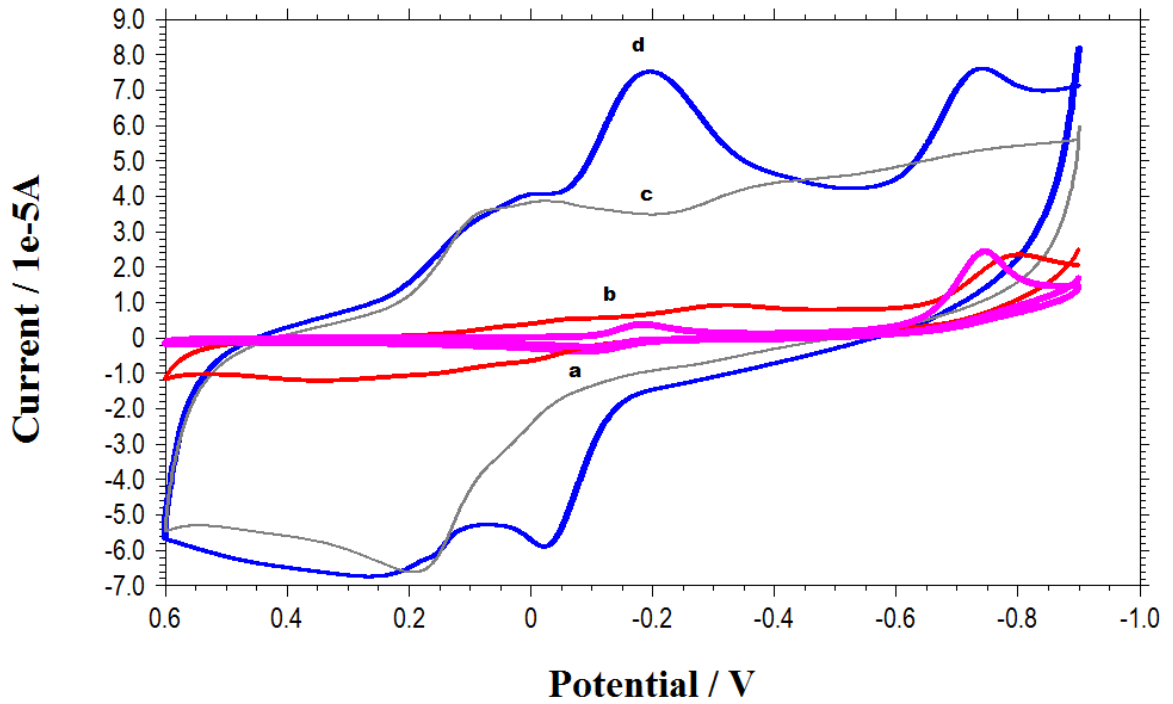


Şekil. 4.5. SWCNT-PANI/PGE üzerinde Metil parathionun elektrokimyasal reaksiyon mekanizması [149].

Aynı çözültide çıplak PGE ile alınan voltamogramda ise metil parathiona ait redoks pikleri gözlenmiş ancak modifiye elektrotta (SWCNT-PANI /PGE) alınandan daha düşük sinyal değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.4.a). Bu sonuca göre, SWCNT-PANI yüzey, MP’den alınan elektrokimyasal cevabın daha yüksek akım değerlerine ulaşmasına sebep olmuştur.

Şekil 4.6’dan açıkça görüldüğü gibi boş pH 7,0 BR tampon çözültisinde (MP yokluğunda) alınan voltamogramda MP’ye ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmemiştir. Ayrıca PANI kaplı PGE’de MP’nin indirgenmesine ait pikler SWCNT-PANI’den elde edilen piklere göre daha zayıf ortaya çıkmıştır.

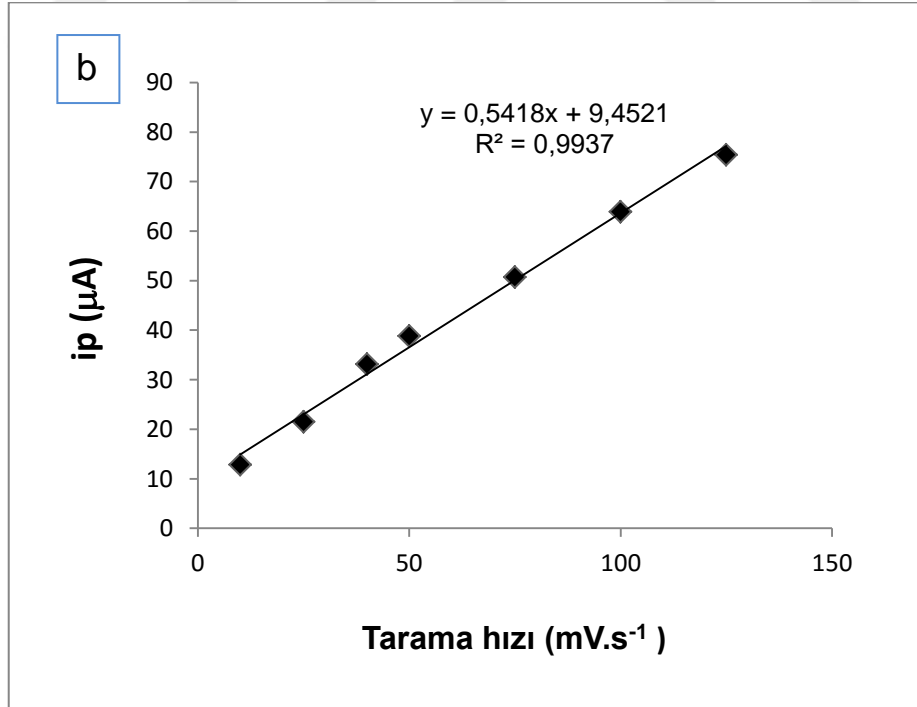
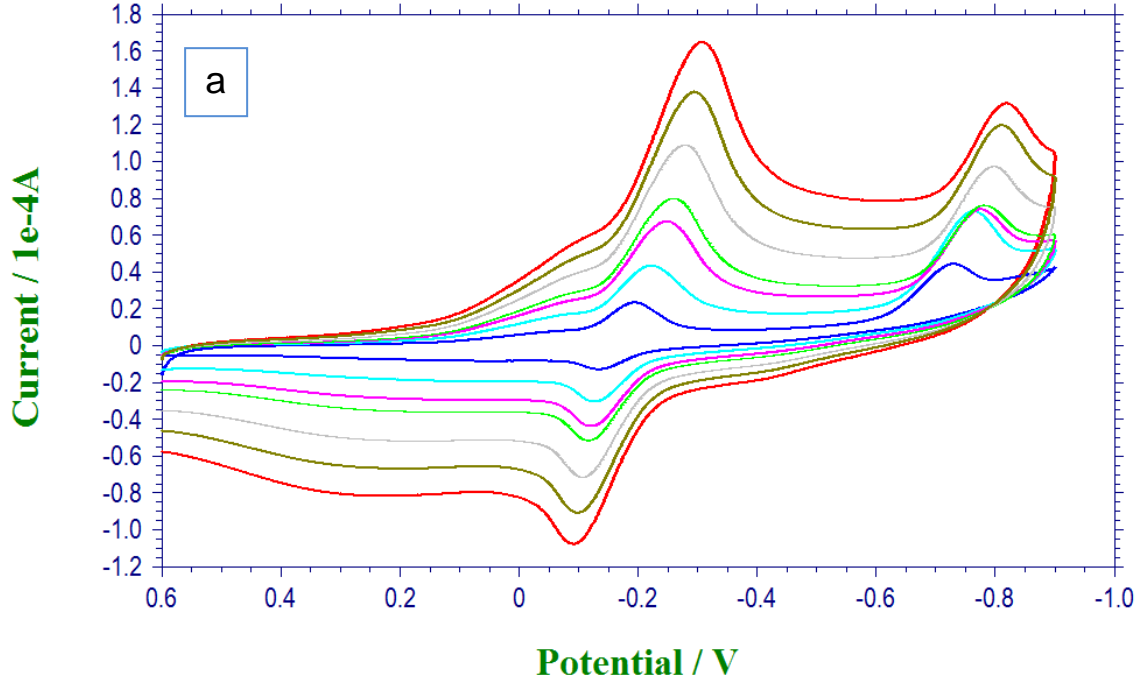
Bu durum, yüzeyde karbon nanotüp ve iletken bir polimer olan PANI kompozit film varlığının π - π hidrofobik etkileşimleri veya hidrojen bağı sayesinde metil parathionun adsorpsiyonu ve indirgenmesi için uygun bir yüzey alanı sağladığını gösterir. Ayrıca, SWCNT-PANI'nin mükemmel iletkenliği elektron transfer hızında önemli bir rol oynamıştır ve indirgenme prosesinde önemli olan H^+ iyonlarının yüzeye adsorplanması için görev yapmıştır.



Şekil. 4.6. a) MP varlığında çıplak PGE (pembe) b) MP varlığında PANI/PGE (kırmızı) c) MP yokluğunda SWCNT-PANI/PGE (gri) d) MP varlığında SWCNT-PANI/PGE (mavi) ile pH 7,0 BR tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı: 100 mV.s^{-1} .

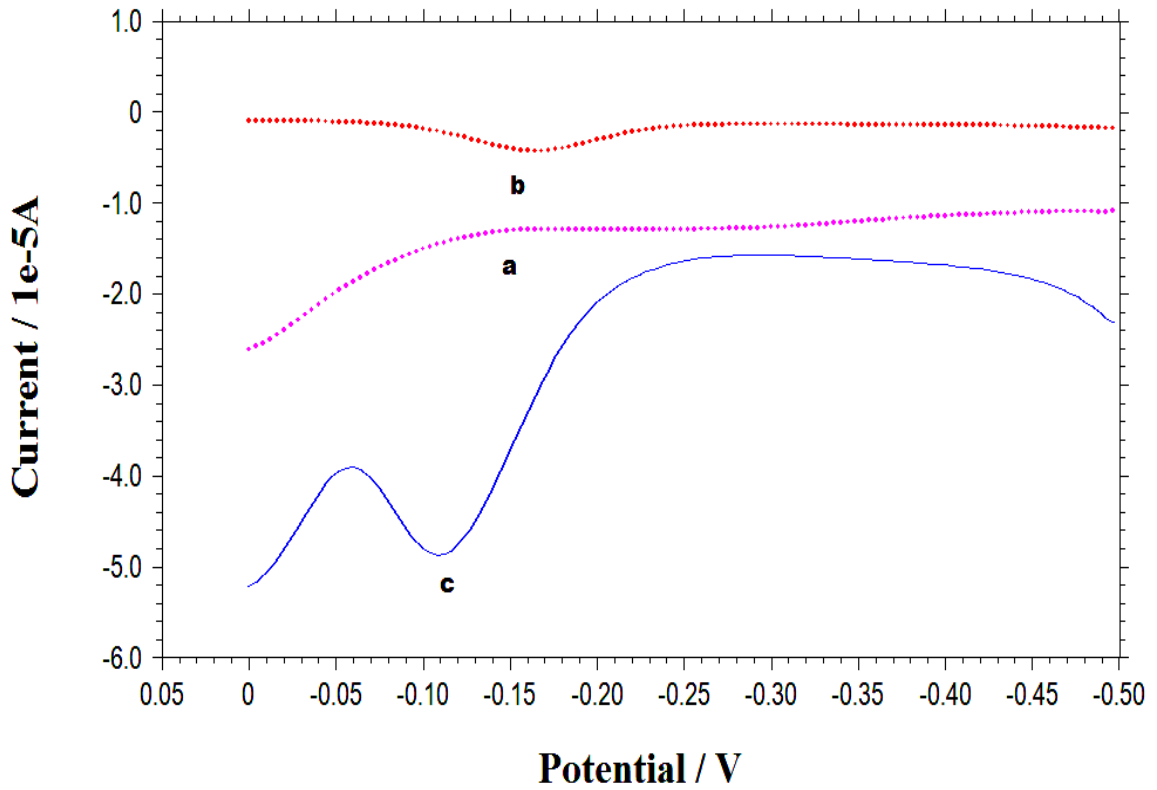
CV ölçümleri ile tarama hızı ile pik akımı arasındaki ilişki incelenerek elektrokimyasal mekanizmalar hakkında bilgi elde edilebilir. Şekil 4.7.a'da gösterilen voltamogramlarda tarama hızının artmasıyla I_{pa} ve I_{pc} artmış ve pikler genişlemiştir. SWCNT-PANI/PGE ile MP çözeltisi içinde ölçülen anodik ve katodik pik akımları, 10 mV.s^{-1} ile 125 mV.s^{-1} aralığındaki tarama hızıyla orantılı doğrusal bir şekilde artmıştır: $i_p (\mu A) = 0,5418v(mV.s^{-1}) + 9,4521$ ($R^2 = 0,9937$) (Şekil 4.7.b).

Bu sonuç elektrotta gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin MP'nin immobilizasyonuna dayalı yüzey kontrollü olduğunu göstermektedir [144].



Şekil 4.7. a) SWCNT-PANI/PGE ile $5,1 \mu g.mL^{-1}$ MP ile pH 7,0 BR tampon çözeltisi içinde 10, 25, 40, 50, 60, 75, 100, 125 $mV.s^{-1}$ (içten dışa doğru) tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar. **b)** Tarama hızına karşı ölçülen pik akımları (I_p) grafiği.

CV yöntemiyle alınan sonuçlar ayrıca, elektrokimyasal çalışmalarda daha gelişmiş sinyaller veren diferansiyel puls voltametri yöntemi (DPV) kullanılarak da gözlemlenebilir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, SWCNT-PANI/PGE'de MP'nin yükseltgenmesine ait pik akımı, (Ag/AgCl'ye karşı) -0,120 V civarında gözlenmiş ve boş kalem elektrot yüzeyi ile alınan DPV pik akım değerinden oldukça yüksek ve kesin bir cevap vermiş, CV yöntemiyle alınan sonuçları desteklemiştir. Bu nedenle MP tayinine DPV yöntemi ile devam edilmiştir.



Şekil. 4.8. pH 7,0 BR tampon çözeltisi içinde a) MP yokluğunda SWCNT-PANI/PGE b) $11,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ MP varlığında çıplak PGE c) $11,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ MP varlığında SWCNT-PANI/PGE ile pH 7,0 BR tampon çözeltisinde alınan DPV eğrileri.

4.1.3. MP Tayini için Optimizasyon Çalışmaları

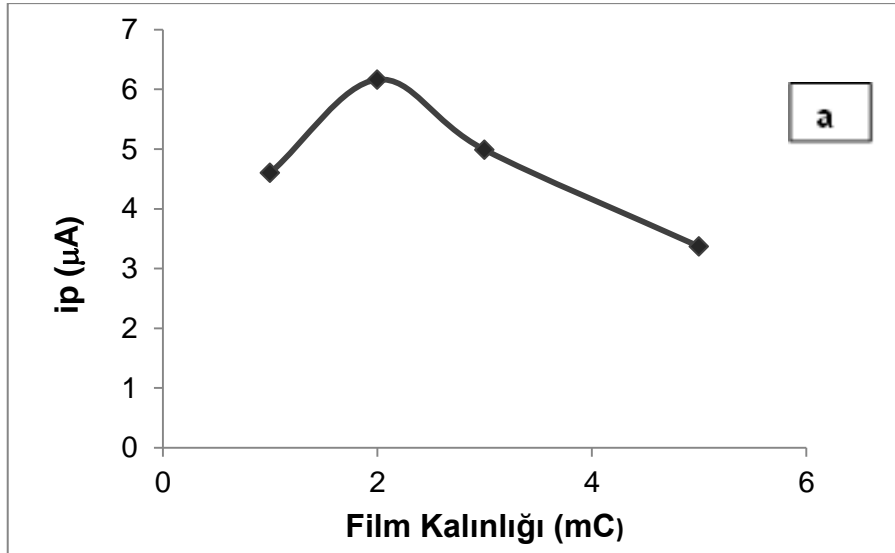
4.1.3.1. Film kalınlığı Etkisi

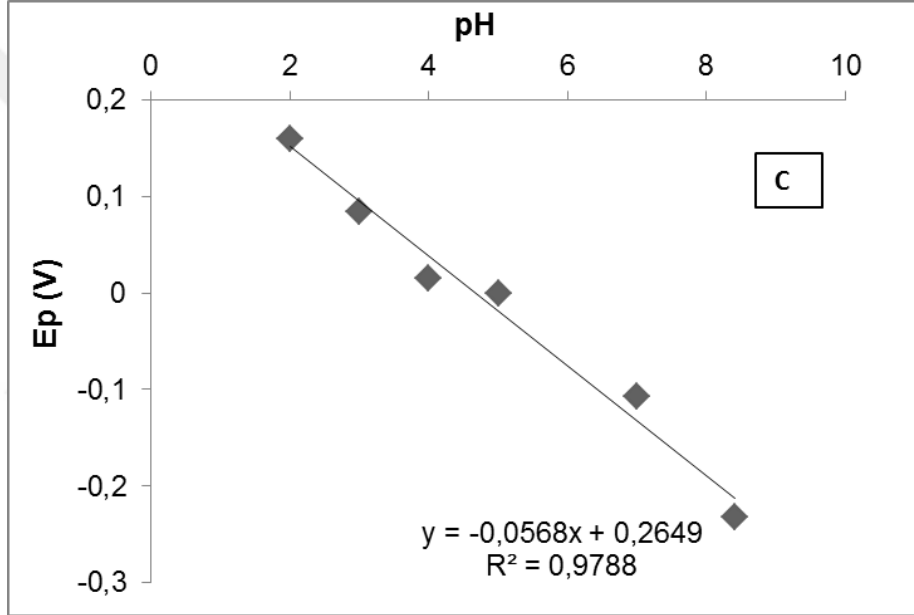
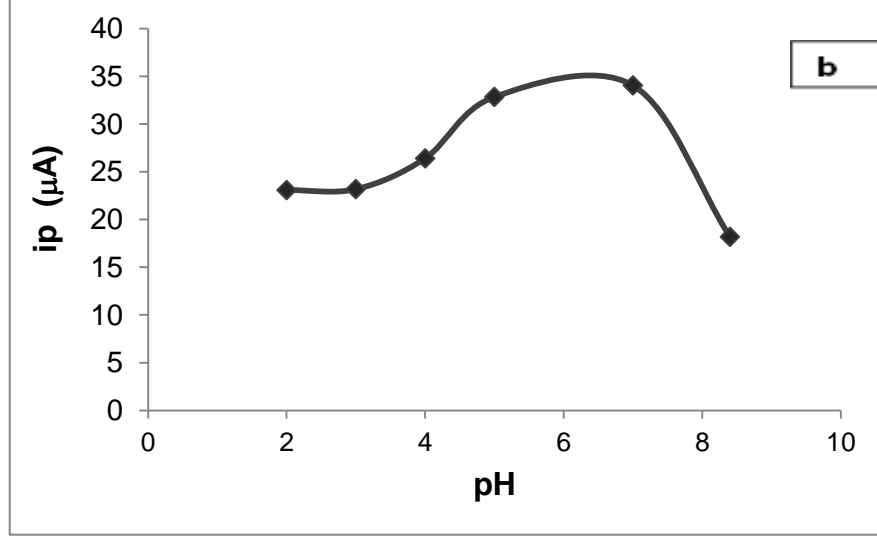
PGE üzerine kaplanan SWCNT-PANI kompozit film kalınlığının elektrot cevabına etkisi, kaplama sırasında $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ karbon nanotüp içeren 0,1 M anilin

çözeltisinden +0,8 V'da sistemden farklı yükler geçirilerek (1,0 mC, 2,0 mC, 3,0 mC ve 5,0 mC) kontrol edilmiştir. En yüksek akım değeri, MP'nin elektrot yüzeyinde tutuklanmasını sağlayan gelişmiş yüzey alanı sayesinde 2,0 mC film kalınlığı değerinde elde edilmiş olup bu kalınlık değerinden sonra adsorpsiyonun kısıtlanmasına bağlı olarak akım değerlerinde düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.9.a). Bu nedenle PGE üzerine SWCNT-PANI kaplanması için optimum kompozit film kalınlığı olarak 2,0 mC yük geçişine denk gelen film kalınlığı seçilmiştir.

4.1.3.2. pH Etkisi

İçerisinde tayin gerçekleştirilen çözelti pH'sı, voltametrik cevabın ölçülmesinde dikkate alınması gereken bir diğer parametredir. SWCNT-PANI/PGE kullanılarak farklı pH'larda BR tampon çözeltileri içinde metil parathiona ait sinyaller incelenmiştir. pH'nın artmasıyla, elde edilen sinyal artmış olup pH 7,0'den daha yüksek pH değerlerinde ortam bazikliğinin MP'yi degradasyona uğratması ve düşük pH değerlerinde ise, aşırı miktarda H⁺ iyonlarının katyonik MP'nin adsorpsiyonunu engellemesi nedeniyle pik akımlarında azalma gözlenmiştir (Şekil 4.9.b) [146]. Bu sonuçlara göre optimum pH değeri olarak pH 7,0 seçilmiştir.



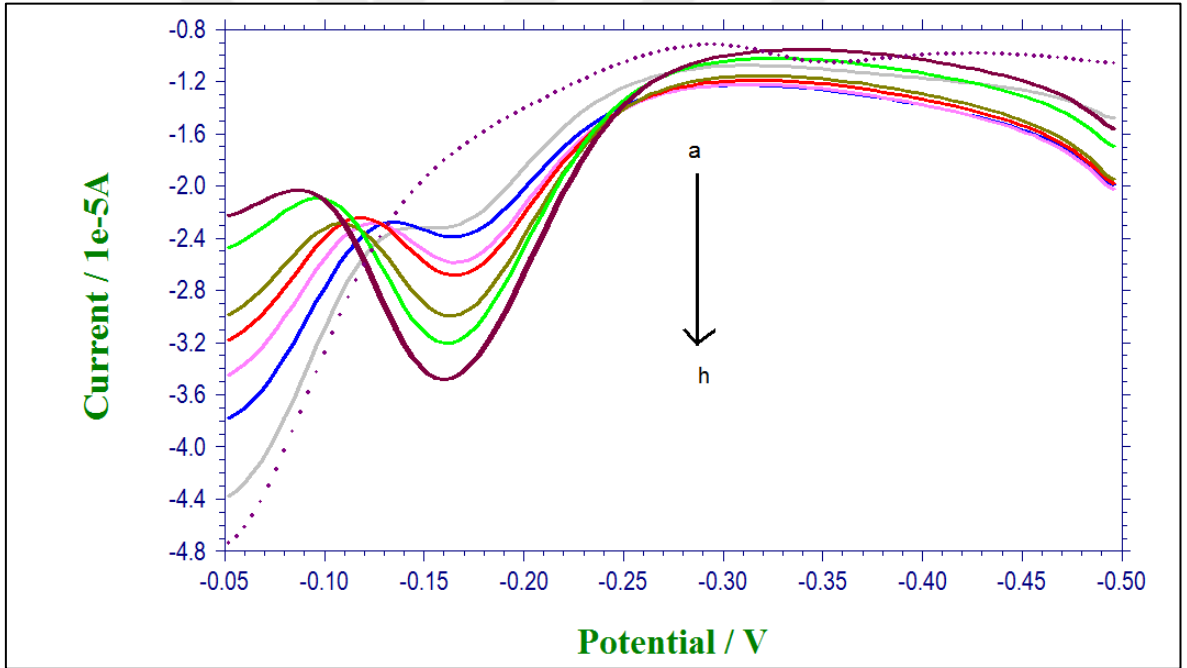


Şekil 4.9. MP sinyaline a) SWCNT-PANI film kalınlığının etkisi b) pH etkisi. c) Pik potansiyeli üzerine pH etkisi.

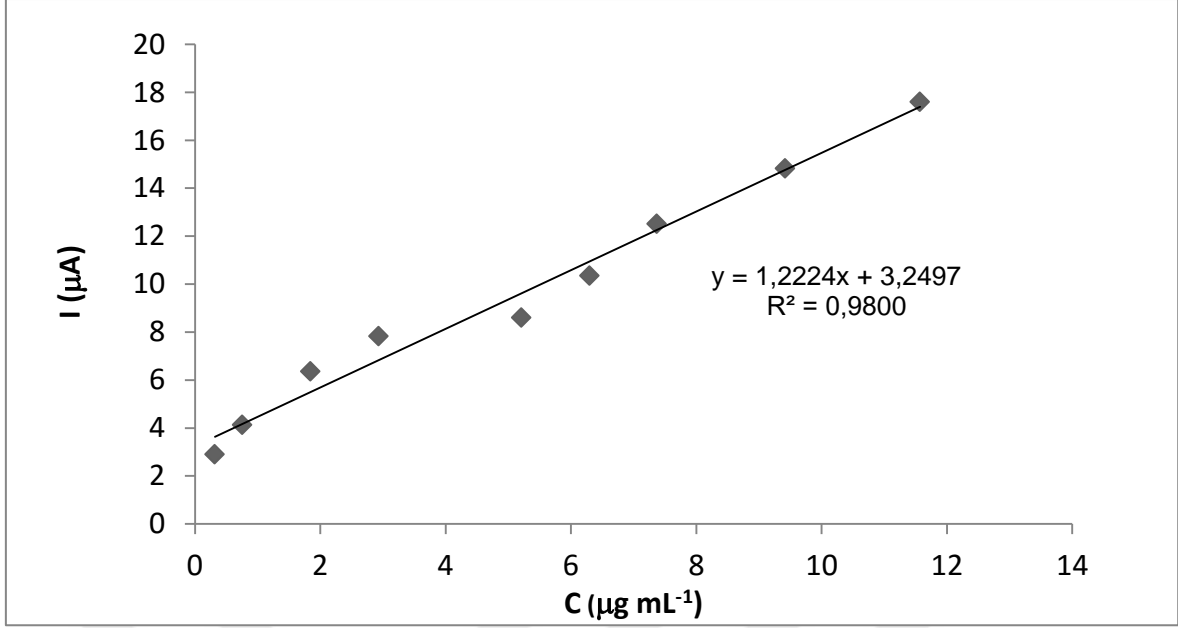
pH'nın pik potansiyeli üzerine etkisi ise Şekil 4.9.c'de verilmiştir. pH arttıkça, yükseltgenme pikine ait potansiyel değeri doğrusal olarak azalmaktadır. $56,8 \text{ mV.pH}^{-1}$ değerindeki eğim, şekil 4.5'te verilen 2. reaksiyonda gösterildiği gibi önerilen mekanizma ile reaksiyona giren proton ve elektron sayılarının eşit olduğunu gösterir [194]. Bu sonuç ayrıca, 2. reaksiyondaki iki-elektron transferini ifade eder. Proton transferi içeren bu elektrokimyasal reaksiyonda H^+ konsantrasyonu arttıkça MP yükseltgenmesi için potansiyelin pozitif kaymasını sağlar.

4.1.4. SWCNT-PANI/PG Elektrodun MP Tayini için Analitik Performansı

SWCNT-PANI modifiye PGE ile MP tayini için pH 7,0 B-R tampon çözeltisinde metil parathionun farklı derişimleri için elde edilen DPV cevapları kaydedilmiş ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Artan MP derişimiyle beraber (Ag/AgCl'ye karşı) -0,150 V civarında gözlenen DPV sinyali 11,6 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ derişimine kadar artış göstermiştir ve sonraki artan derişimlerde çok fazla değişiklik gözlenmemiştir. Buna göre, 0,32 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ile 11,6 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ MP derişimi arasında SWCNT-PANI/PGE ile ölçülen akım değerleri doğrusallık göstermiştir. Lineer regresyon denklemi; $(\mu\text{A})=1,2224c (\mu\text{g.mL}^{-1}) +3,2497$ ($R^2=0,9800$) (Şekil 4.11). Gözlenebilme sınırı 0,0192 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (19,2 ng.mL^{-1}) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. Artan MP derişimine karşı SWCNT-PANI/PG elektrot ile Diferansiyel Puls Voltamogramları (a'den h'a doğru sırasıyla, 0,0, 0,32, 0,75, 1,84, 2,93, 9,4, 11,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ MP derişimi, pH 7,0 B-R tamponu, DPV Puls genliği: 50 mV; Puls genliği: 50 ms; Puls periyot: 0,2 s.



Şekil. 4.11. MP için kalibrasyon grafiği.

Bu özelliğiyle elde edilen SWCNT-PANI/PG elektrot, metil parathion tayini için daha önce kullanılmış olan Au-TiO₂/CS modifiye sensör [147] ile yarışabilecek düzeyde; Au/CNT/GCE [144], poli-nikel(II) tetrasulfolanmış ftalosiyanın (poli-NiTSPc)-nafyon film modifiye karbon fiber mikroeletrot [195] ve Pd/MWCNT modifiye elektrotlarda [146] elde edilen gözlenebilir sınırlarından ise daha düşüktür.

Çizelge 4.1. Metil parathion tayini için literatürde yapılan bazı çalışmalar.

Elektrot	MP (Doğrusal Aralık)	Elektrokim. Teknik	LOD	Referans
Poli-NiTSPc-Nafyon film modifiye karbon fiber mikroeletrot	1-50 µg.L ⁻¹	DPV	0,1 mg.L ⁻¹	Sbaï et al. (2007)
Pd/MWCNT/GCE	0,1 - 14 µg.mL ⁻¹	DPV	0,05 µg.mL ⁻¹	Huang et al. (2010)
AuNP-MWCNT	0,50 - 16,0 µg.mL ⁻¹	DPV	0,050 µg.mL ⁻¹	Ma ve Zhang (2011)
GR-CS/GCE	4,0 - 400 ng.mL ⁻¹	SWV	0,8 ng.mL ⁻¹	Yang et al. (2012)
MWCNTs-PAAM/GCE	5,0×10 ⁻⁹ - 1,0×10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	DPV	2,0×10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹	Zeng et al. (2012)
ssDNA-SWCNT SAM kaplanmış PANI film/Au elektrot	1,0×10 ⁻¹¹ - 1,0×10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹	SWV	1×10 ⁻¹² mol.L ⁻¹	Viswanathan et al. (2009)
Bizmut film/GCE	3,0 - 100 ng.mL ⁻¹	SWV	1,2 ng.mL ⁻¹	Du et al. (2008)
SWCNT-PANI/PGE	0,32 - 11,6 µg.mL ⁻¹	DPV	19,2 ng.mL ⁻¹	Bu çalışma

Çizelge 4.2. Portakal ve salatalık örneklerinde metil parathionun geri kazanım çalışması (n=3)

Örnek	Metil parathion Eklenen ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Metil parathion Bulunan ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Geri Kazanım (%)	RSD (% , n=3)
Portakal	1,842	1,760	95,5	3,8
	5,098	5,162	101,2	8,3
Salatalık	3,654	3,925	107,4	6,8
	9,420	9,154	97,2	6,1

SWCNT-PANI/PGE'nin metil parathiona cevabının gerçek örneklerde değerlendirilmesi için portakal ve salatalık örneklerinde metil parathionun geri kazanım çalışması gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi geri kazanım değerleri % 95,5 - 107,4 aralığında hesaplanmıştır.

Aynı şekilde modifiye edilmiş 5 elektrodun $5,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ çözeltisinde elde edilen akım cevapları, % 5,5 bağıl standart sapma (RSD) ile kabul edilebilir tekrarlanabilirlik sergilemiştir. SWCNT-PANI modifiye PGE'nin kararlılığının incelenmesi için 4°C 'de saklanmıştır. 20 gün saklanma sonrası sensörün MP'ye olan baştaki cevabının % 88'ini korumuştur. pH 7,0 B-R tampon çözeltisinde $8,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ MP'nin sırasıyla, 1000 kat fazla derişimde NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ve nitrofenol içeren ve içermeyen çözeltilerde alınan cevapları incelendiğinde; girişim yapabilecek türlerin pik akımlarına etkisi ise Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Girişim yapan türlerin MP sinyaline etkisi.

Girişim yapan tür	Akım oranı ^a
PO_4^{3-}	1,001
SO_4^{2-}	1,101
NO_3^-	1,070
CO_3^{2-}	0,783
Nitrofenol	0,923

^aAkım oranı = $I_{\text{H}+1} / I_{\text{H}}$. $I_{\text{H}+1}$, Girişim yapan türlerin varlığında MP'den alınan sinyal. I_{H} , MP ($8,45 \mu\text{g.mL}^{-1}$) alınan sinyal.

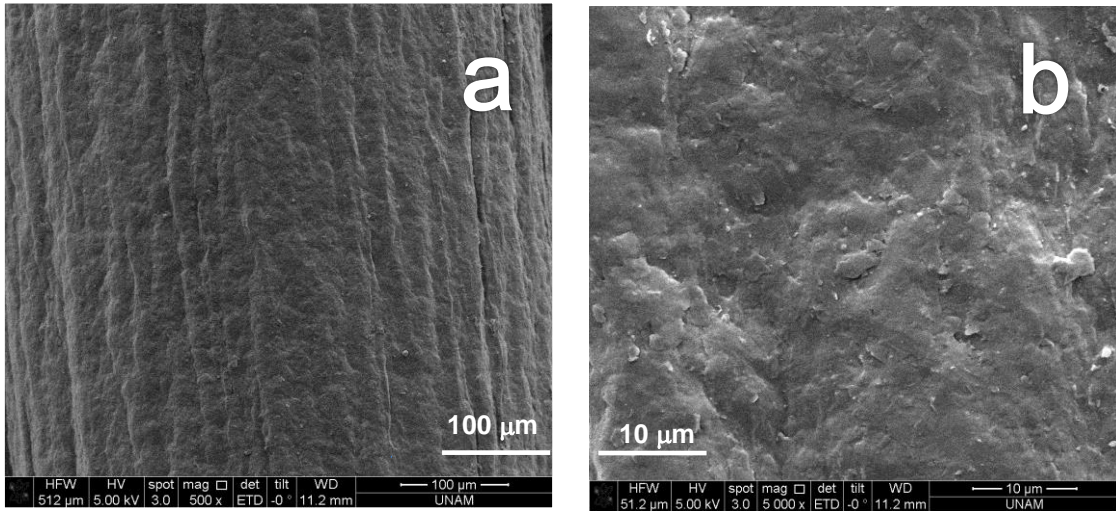
4.2. Peptit Nanotüp Film Kaplı PGE (PNT/PGE) Üzerinde Fenitrothionun (FT) Elektrokimyasal Tayini

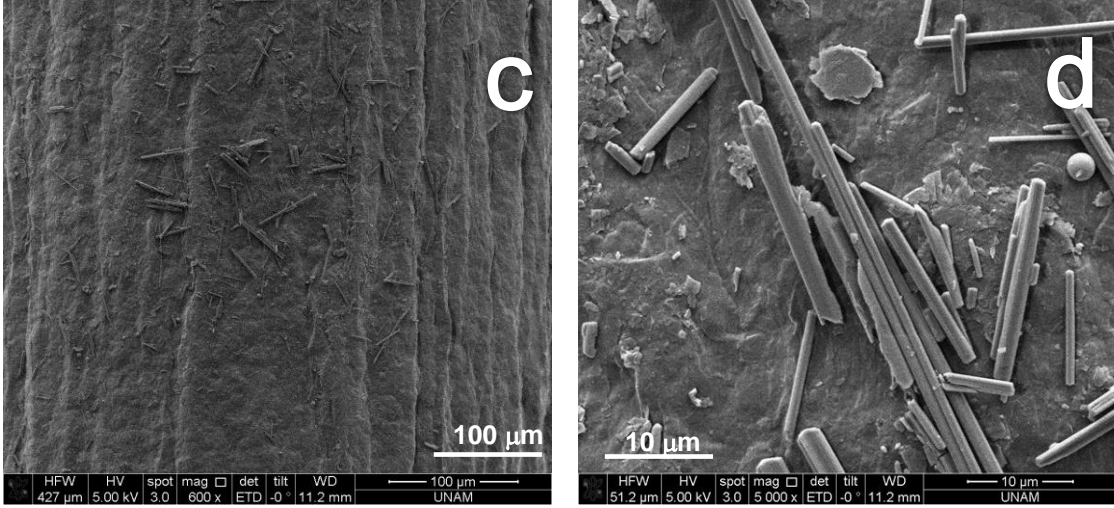
Nitro güçlü bir elektron çekici gruptur. Organik fosforlu pestisit olan FT'nin yapısındaki (-NO₂) sayesinde indirgenmesi oldukça kolaydır. PNT'lerin fonksiyonlarındaki esneklik ve moleküler tanıma özelliklerinden dolayı PGE üzerine kaplanarak elde edilen sensör yüzeyinin ilk defa FT tayininde kullanılması amaçlanmıştır.

4.2.1. PNT Modifiye PG Elektrotların Morfolojik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.2.1.1. Morfolojik Karakterizasyon

Şekil 4.12'de modifiye edilmemiş ve PNT modifiye PGE'ye ait taramalı elektron mikroskopu görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.11.c ve 4.11.d'de açıkça görüldüğü gibi çıplak PGE'ye göre, PNT modifiye PGE yüzeyi tübüler (yaklaşık olarak 50 nm çapa ve birkaç mikron uzunluğunda ayrıık bir şekilde düzenlenen nanotüp yapıları halinde) bir morfoloji göstermiştir.

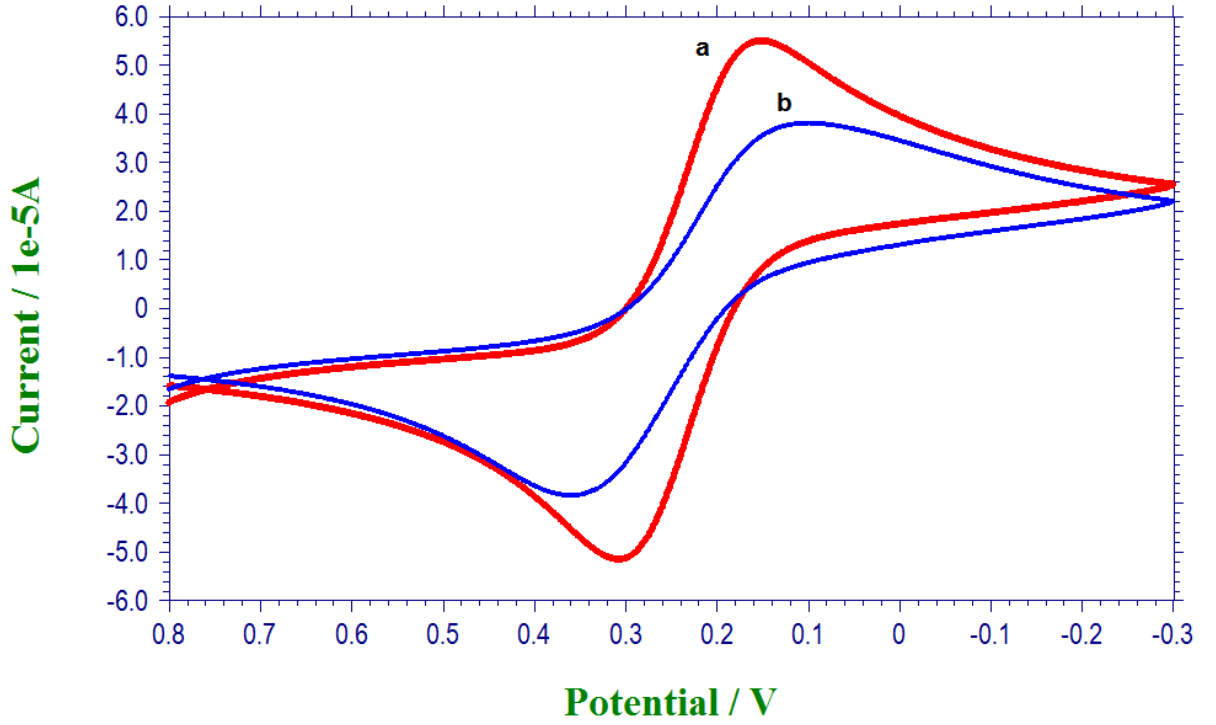




Şekil 4.12. SEM görüntüleri **a)** modifiye edilmemiş PGE (500-kat büyütülmüş) **b)** modifiye edilmemiş PGE (5000-kat büyütülmüş) **c)** PNT/PGE (500-kat büyütülmüş) **d)** PNT/PGE (5000-kat büyütülmüş).

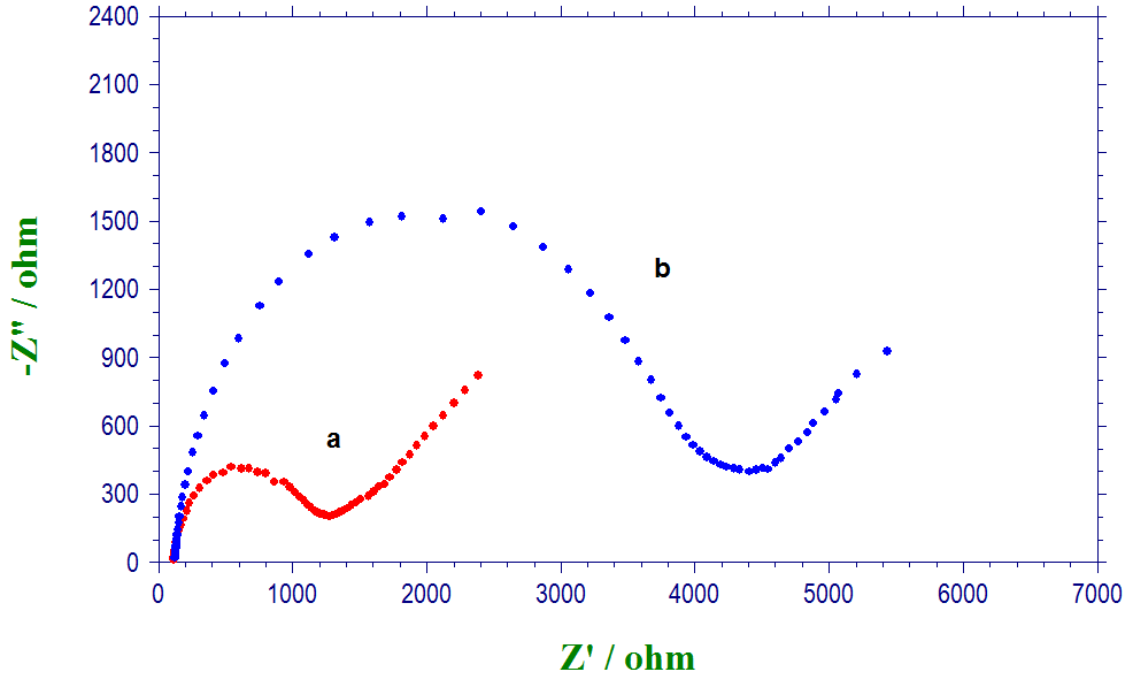
4.2.1.2. Elektrokimyasal Karakterizasyonu

PNT-modifiye elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonu için genellikle, hegzasiyanoferratlar redoks çözeltisi olarak kullanılmıştır [196]. Modifiye edilmemiş ve peptit nanotüp modifiye PGE'nin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3/4-}$ redoks çözeltisindeki elektrokimyasal davranışında bir çift redoks pik gözlenmiştir (Şekil 4.13 a ve b). CV'de çıplak PGE için Ag/AgCl'ye karşı karakteristik anodik pik, E_{pa} , 0,35 V, PNT/PGE'de ise 0,30 V'da ve buna denk gelen katodik pikler sırasıyla çıplak elektrotta E_{pc} , 0,10 V ve modifiye elektrotta 0,20 V'da gözlenmiştir. Ayrıca, E_{pa} ve E_{pc} arasındaki fark 0,25 V değerinden 0,10 V değerine azalmıştır. Boş PGE ile kıyaslandığında, yüzeydeki PNT'ler elektron transfer prosesini hızlandırmış ve elektroaktif yüzey alanının artmasına sebep olmuştur. Buna bağlı olarak da pik akımları artmış ve pikler arası uzaklık azalmıştır.



Şekil 4.13. a) Peptit nanotüp modifiye PGE **b)** Modifiye edilmemiş PGE'nin 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 0,1 M KCl içeren çözeltide dönüşümlü voltamogram davranışları (Tarama hızı: 50mV/s).

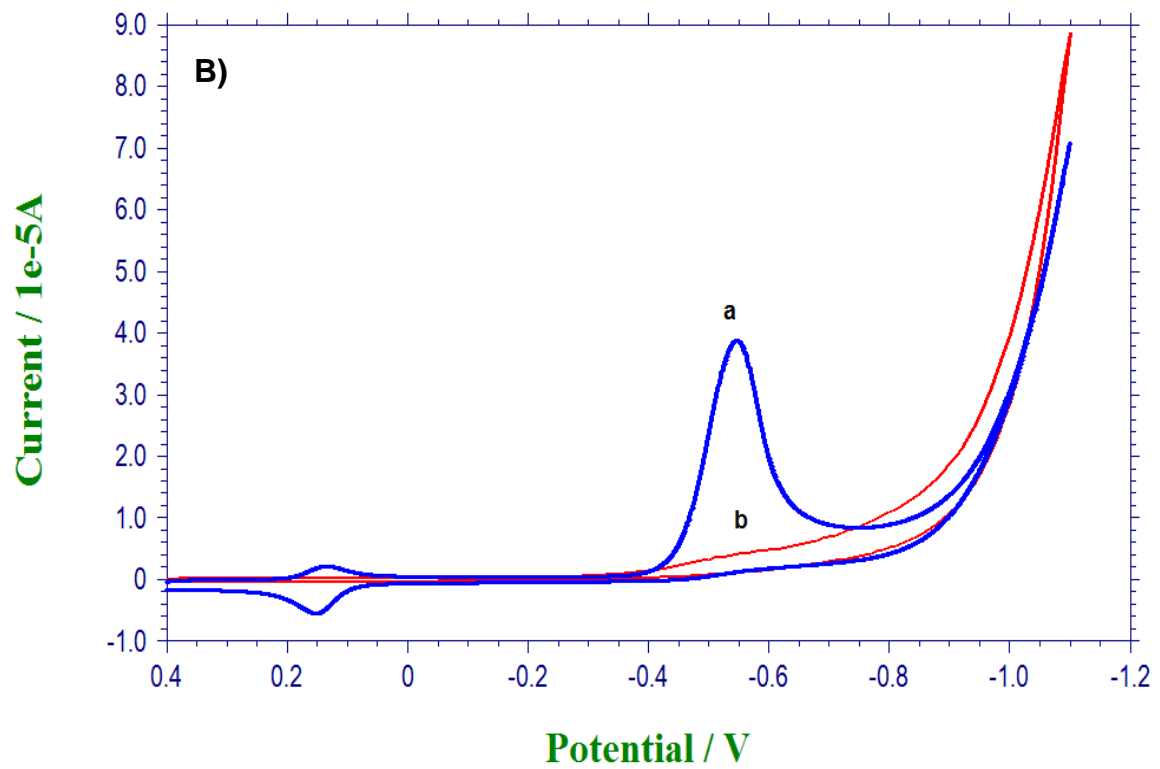
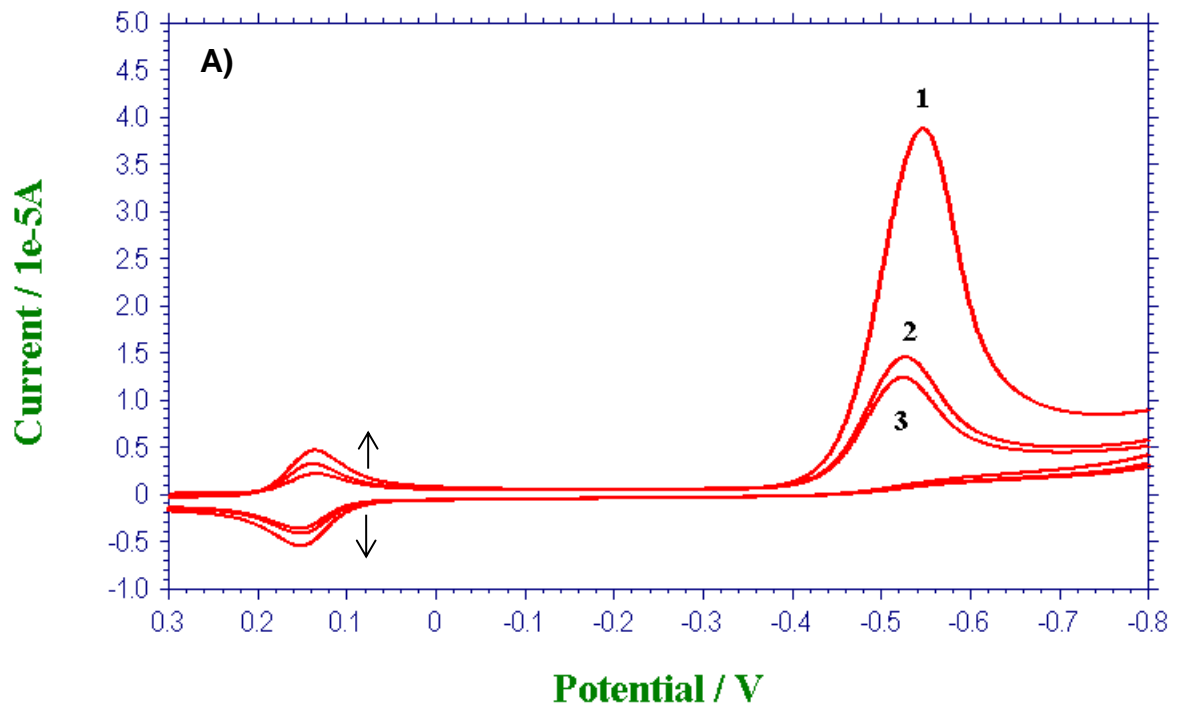
Çıplak ve peptit nanotüp modifiye PGE'nin elektrokimyasal empedans spektrumları incelendiğinde ise, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 'nin difüzyon kısıtlı basamağına bağlı olarak bir yarım daire ve düz çizgi gözlenmiştir (Şekil 4.14 a ve b). Ancak, PNT/PGE yüzeyine ait yarım dairenin çapı, PNT'lerin yük transfer direncini azaltmasıyla beraber azalmıştır (Şekil 4.14 a). Bu sonuçlar, literatürle uyumlu bir şekilde PNT varlığının PGE'nin elektrokimyasal cevabını arttırdığını göstermiştir [137]. CV cevabı üzerine nanotüp kaplanmasının etkisinin, daha önce CNT için önerildiği gibi fonksiyonel elektrot yüzeyinin artmasına bağlı olduğu tahmin edilmiştir [131,197]. Ardından, yük transfer hızını arttıran PNT modifiye elektrot, fenitrothion tayini için sensör geliştirilmesinde kullanılmıştır.

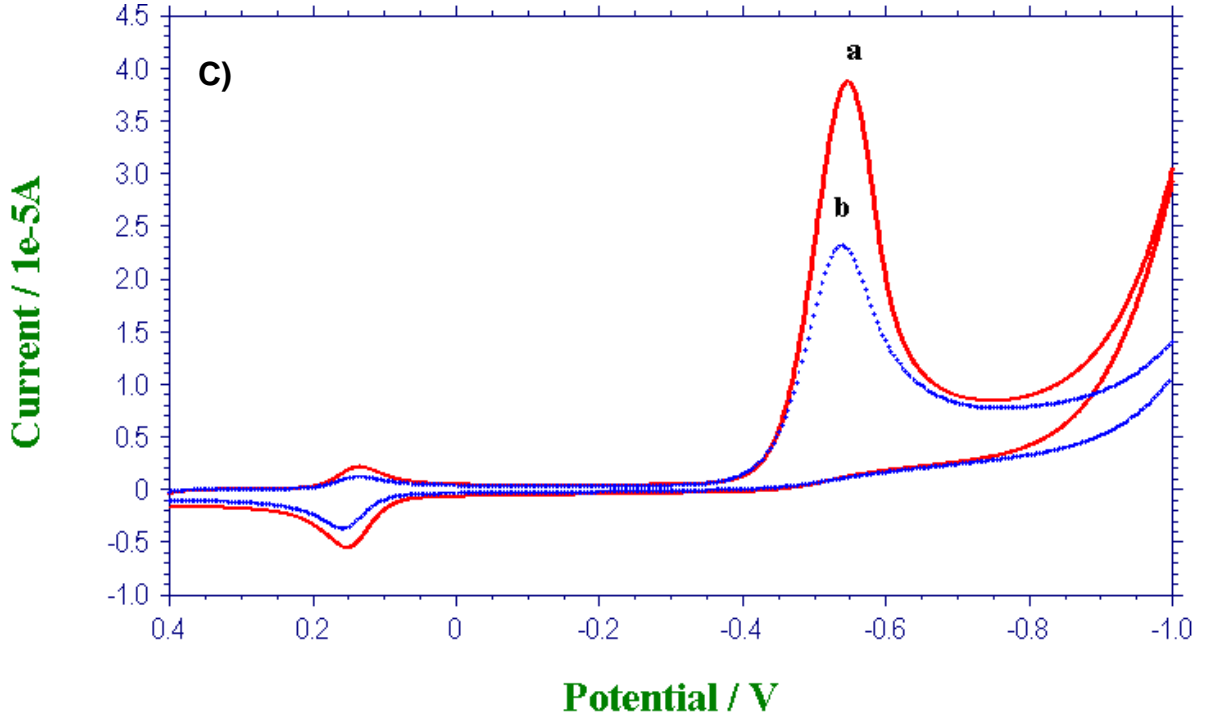


Şekil 4.14. a) PNT/PGE ve b) Modifiye edilmemiş PGE ile 0,1 M KCl/ 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ içinde 100 kHz ile 0,1 Hz arası ac frekansında alınan Elektrokimyasal Empedans Spektrumu.

4.2.2. Fenitrothionun PNT/PGE Üzerinde Elektrokimyasal Davranışı

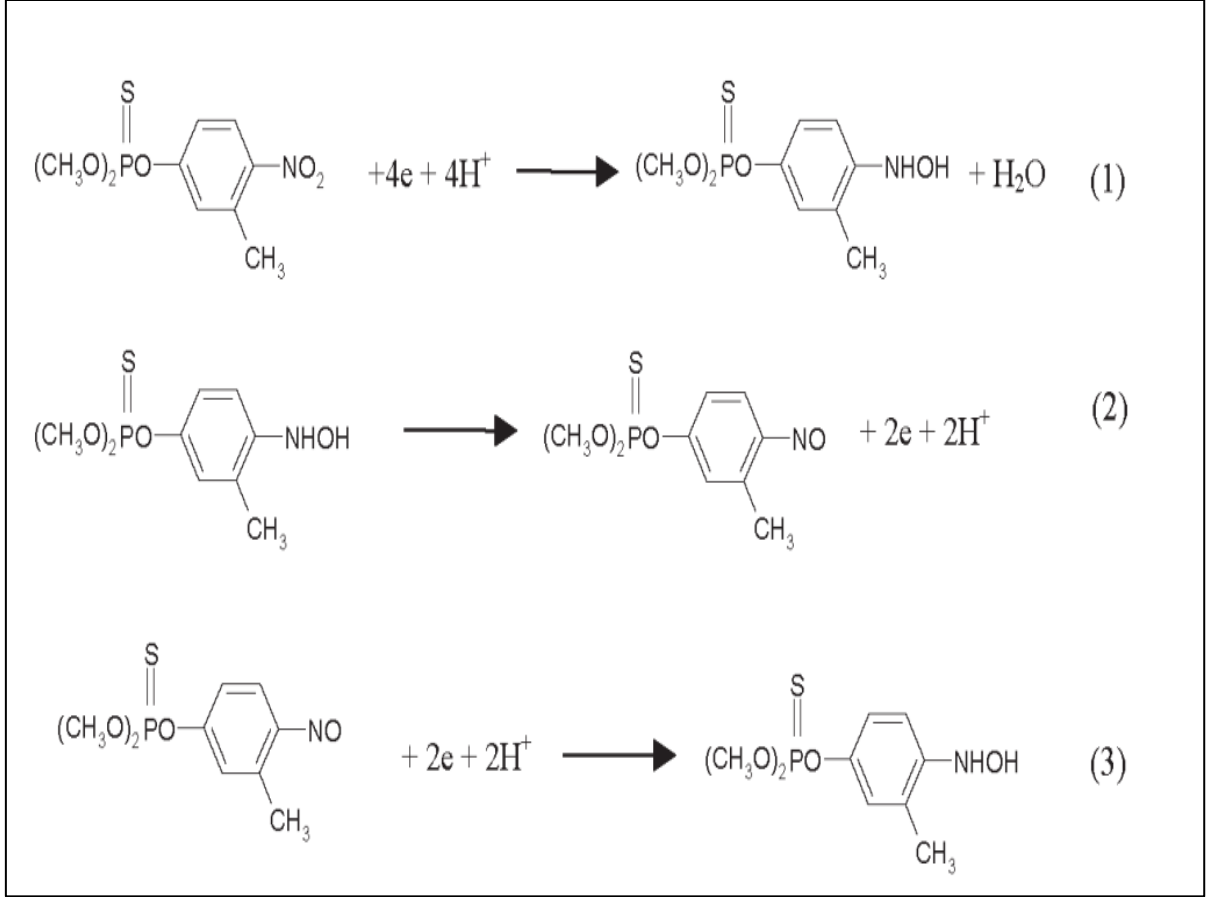
Fenitrothionun elektrokimyasal davranışı PNT modifiye kalem grafit elektrot kullanılarak dönüşümlü voltamogram ile incelenmiştir. Şekil 4.15 A'da gösterildiği gibi 4,36 μM fenitrothion içeren Britton Robinson tampon çözeltisi içinde (pH 2,0) PNT/PGE'de elde edilen voltamogramın ilk 3 döngüsü incelendiğinde (Ag/AgCl'ye karşı) -0,546 V (1)'da tersinmez 4 elektronlu indirgenme piki ve +0,133 V ve +0,149 V'da yarı tersinir indirgenme ve yükseltgenme pikleri görülmüştür. -0,546 V'da gözlenen katodik pik akımı, FT'nin yüzeyde harcanmasıyla, sonraki döngülerde azalmıştır. FT yokluğunda ise bu bölgede herhangi bir indirgenme ve yükseltgenme piki gözlenmemiştir (Şekil 4.15 B). Elde edilen bu voltametik davranış, diğer nitroaromatik bileşiklerin ve metil parathionun 4 elektronlu indirgenme prosesine benzer bir davranış sergilemektedir (Şekil 4.16) [198].





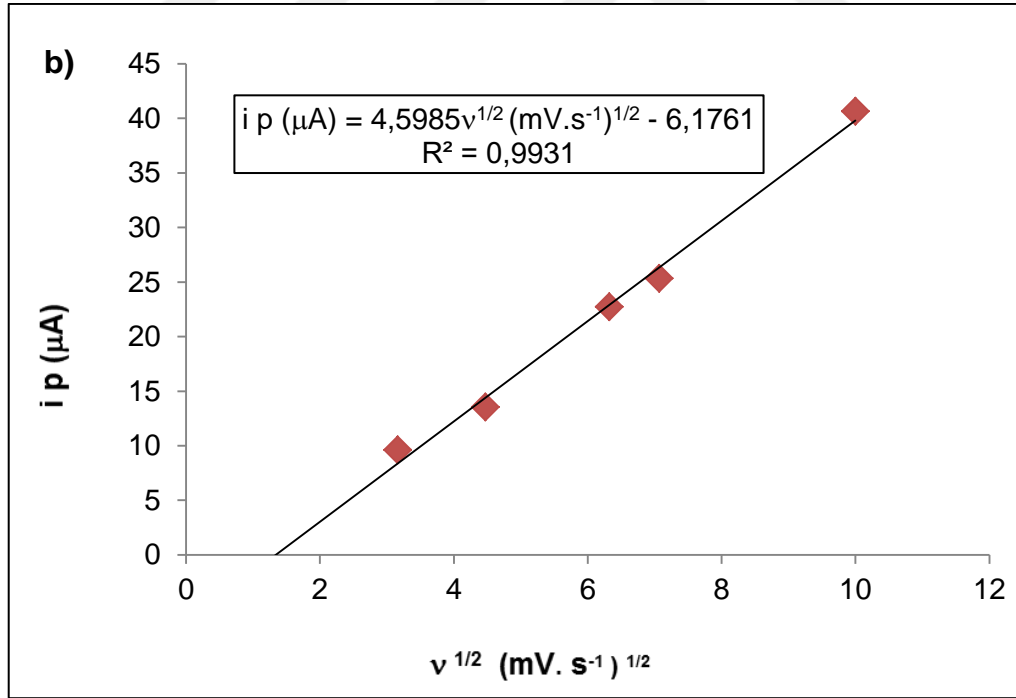
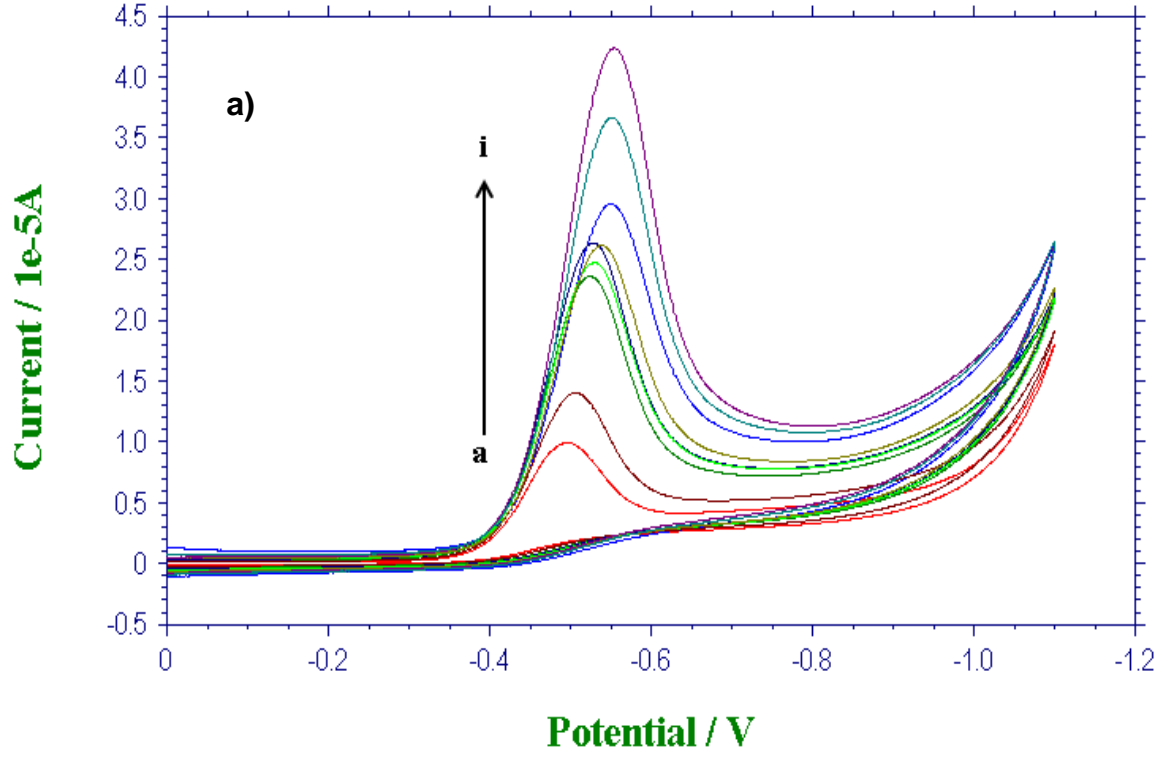
Şekil 4.14. **A)** 1. 2. ve 3. döngülerde PNT/PGE'nin $4,36 \times 10^{-6}$ M FT BR (pH 2,0)'de CV davranışı, **B)** BR (pH 2,0)'de **a)** PNT/PGE'nin $4,36 \times 10^{-6}$ M FT **b)** FT yokken, CV davranışı, **C)** $4,36 \times 10^{-6}$ M FT içeren BR (pH 2,0)'de **a)** PNT/PGE'nin $4,36 \times 10^{-6}$ M FT **b)** Çıplak PGE'nin CV davranışı. Tarama Hızı : $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Çıplak PGE ile kıyaslandığında PNT/PGE elektrottan elde edilen pik akımlarında, yüzey modifikasyonuna bağlı belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir (Şekil 4.15 C). Bu durum peptit nanotüplerin küçük boyutları ve OP ile modifiye edici arasındaki 'π-π' istiflenme etkileşimlerine ek olarak hidrojen bağı sayesinde FT'nin modifiye elektrot yüzeyine adsorpsiyonu için uygun platform sağladığını açıklamıştır. Ayrıca, düşük pH değerlerinde, protonlanmış difenilalaninin $-\text{NH}_3^+$ grupları ile negatif yüklü FT arasında elektrostatik çekim kuvveti oluşması ile de açıklanabilir.



Şekil 4.16. Tersinmez indirgenme pikine (1. Reaksiyon) ve tersinir redoks piklerine denk gelen (2. ve 3. Reaksiyon) reaksiyonlar [199].

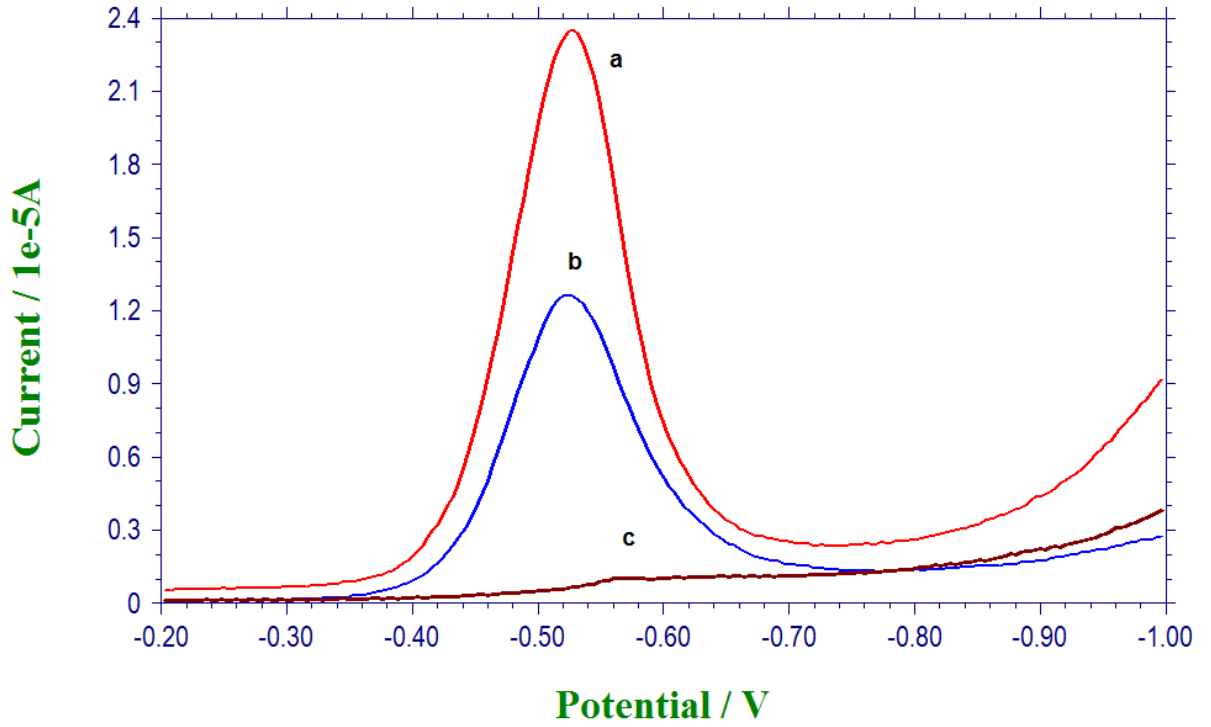
Fenitrothionun indirgenme prosesinin elektrokinetiğini incelemek için, 8 μM FT içeren pH 2,0 BR'de PNT/PGE ile farklı tarama hızlarında alınan ölçümler ($10\text{-}150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) gösterilmiştir (Şekil 4.17). Dönüşümlü voltamogramlarda tarama hızının artmasıyla elde edilen indirgenme akım değerlerinin arttığı görülmüştür. Pik yüksekliği değerlerinin tarama hızının kareköküyle doğrusal artması ($R^2 = 0,98$), indirgenme prosesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermiştir [160]. Ayrıca tarama hızı arttıkça pik potansiyellerinin kayması, indirgenme prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu gösterir.



Şekil 4.17. a) 8×10^{-6} M FT içeren BR (pH:2,0)'de PNT/PGE ile farklı tarama hızlarında alınan voltamogramları (a-i) : 10; 20; 40; 50; 70 ; 90; 100; 120; 150 mV.s^{-1} . **b)** Tarama hızının kareköküne karşı indirgenme pik akımlarını grafiği.

4.2.3. PNT/PGE'de FT Tayini İçin Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga modu, gelişmiş sinyal/gürültü karakteristiği nedeniyle doğadaki birçok organik maddenin tayini için kullanılmıştır. Şekil 4.18'de pH 2,0 BR tampon çözeltisinde fenitrothionun tipik SWV cevabı gösterilmiştir. PNT/PGE'de -0,2 V ile -1,0 V potansiyel aralığında indirgenmeye ait pik (Ag/AgCl'ye karşı) -0,550 V'da keskin bir şekilde gözlenmiştir ve çıplak PGE ile kıyaslandığında FT için iki kat fazla cevap vermiştir. Boş tampon çözeltide ise bu bölgede pik gözlenmemiştir.

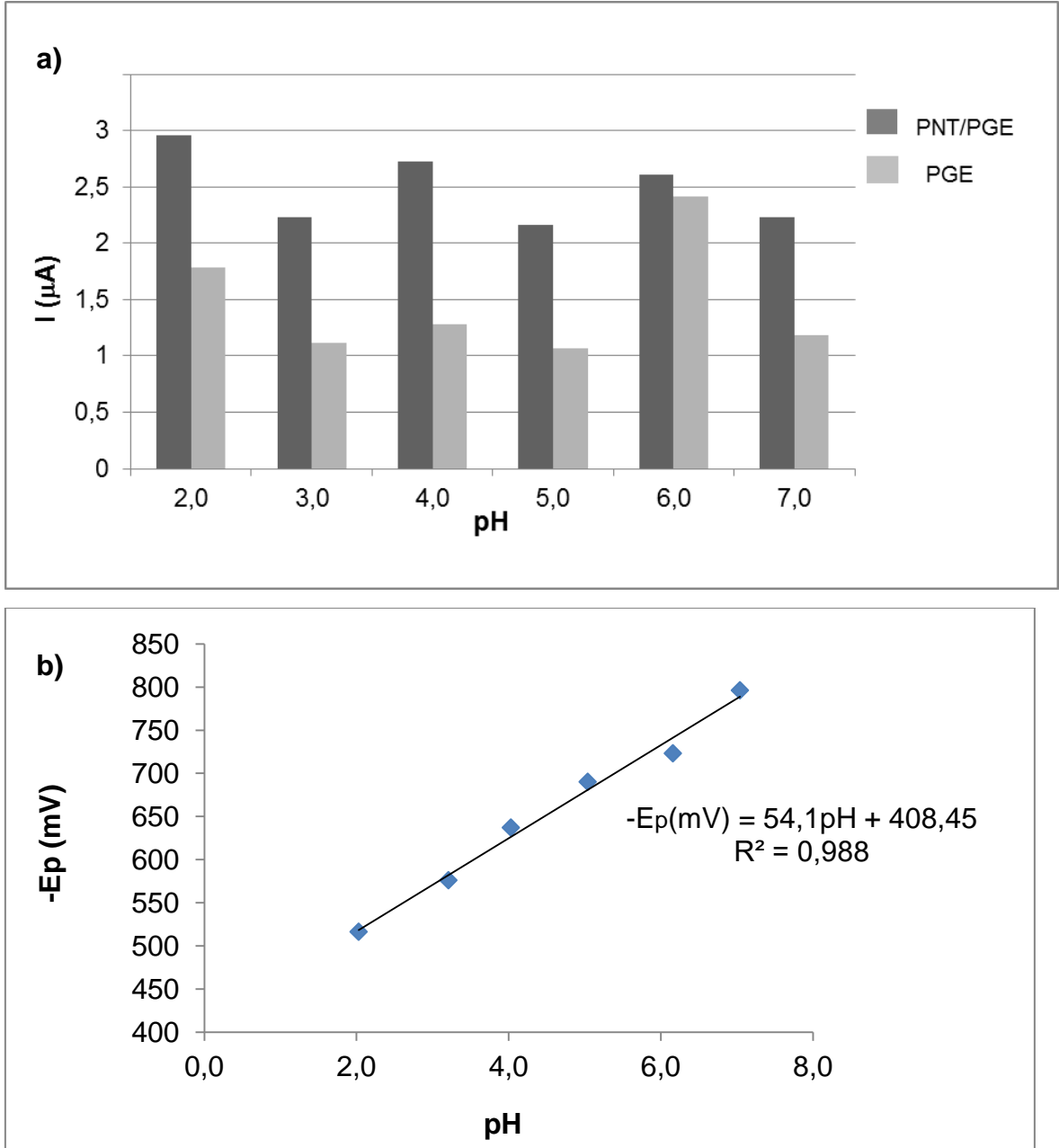


Şekil 4.18. SWV $7,5 \times 10^{-8}$ M fenitrothion içeren pH 2,0 BR tamponunda **a)** PNT/PGE **b)** Çıplak PGE ile elde edilen SW Voltamogramları. **c)** Fenitrothion içermeyen pH 2,0 BR tamponunda PNT/PGE ile elde edilen SW Voltamogramı.

4.2.3.1. pH Etkisi

Fenitrothionun elektro-indirgenmesi, pH değişimi ile değişmiştir. Ayrıca, pH'nın artması ile pik potansiyeli negatif değerlere kaymıştır. FT'nin pik akımı pH 2,0 – 7,0 aralığında incelenmiştir. En yüksek akım cevabı pH 2,0'de elde edilmiştir (Şekil 4.19.a). FT'nin nitro grubunun indirgenmesi için asidik çözelti ortamı daha uygun bulunmuştur. Bu sonuç, literatürde FT için elde edilen sonuçlarla uyuşmaktadır [160,162]. Bu nedenle, bundan sonraki analizler için optimum destek elektrolit olarak pH 2,0 BR seçilmiştir.

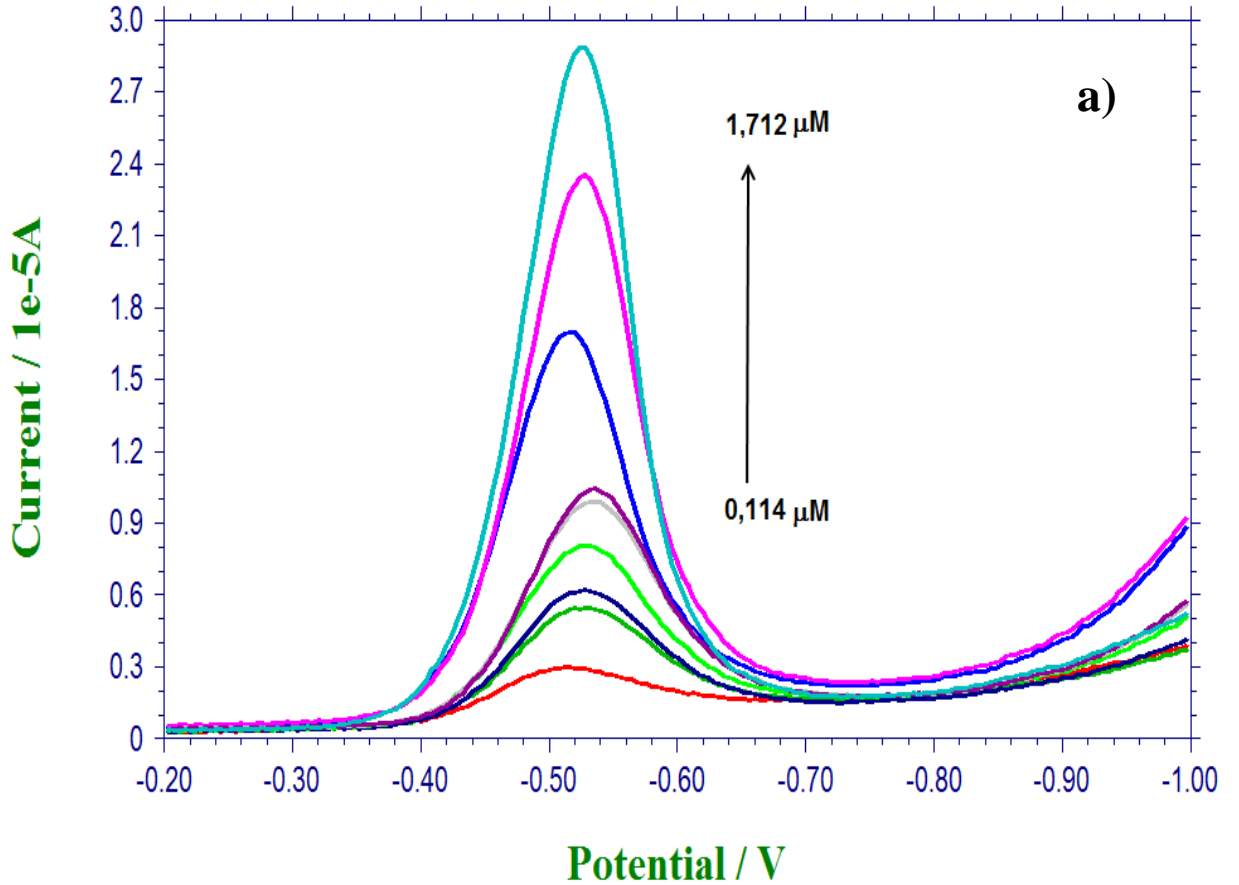
pH'nin artması ile pik potansiyelinin (E_p) negatif değerlere kayması, FT'nin indirgenmesinde protonların (hidrojen iyonunun) yer aldığını gösterir. Pik potansiyel değeri pH 2,0-7,0 aralığında 54,1 mV/pH eğim ile doğrusallık göstermiştir (Şekil 4.18.b). Bu değer, Nernst denkleminde göre proton ve elektronların aynı sayıda katıldığını ve 2 elektron katılımını gösterir [199].

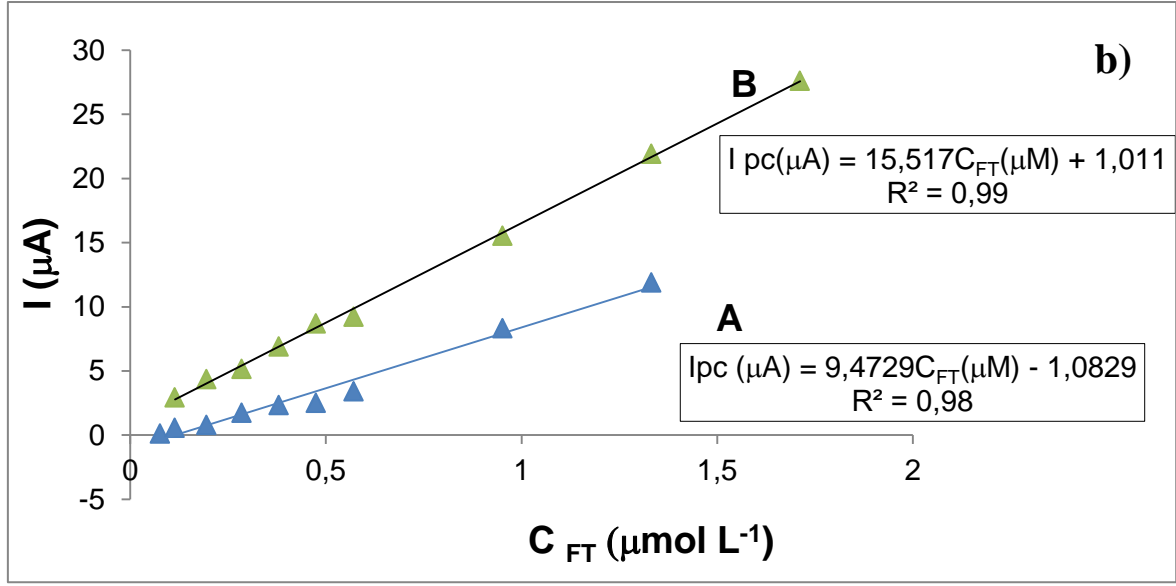


Şekil 4.19. FT'nin pik akımı üzerine etkisi **a)** PNT/PGE ve çıplak PGE'de pH-pik akımı ilişkisi. **b)** PNT/ PGE'de BR çözeltisinin pH'sına karşı pik potansiyeli grafiği.

4.2.4. PNT/PG Elektrodun FT Tayini İçin Analitik Performansı

Fenitrothionun PNT/PGE kullanılarak SWV ile tayininin uygulanması için, pik akımlarının artan FT derişimi ile değişimine ait elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 4.20'de gösterilmiştir. FT derişimine denk gelen iyi tanımlanmış pik akımları, 0,114 μM ile 1,712 μM derişimleri aralığında doğrusallık göstermiştir. Elde edilen doğru denklemi; $I_{pc} (\mu\text{A}) = 15,517 C_{FT}(\mu\text{M}) + 1,011$ ($R^2=0,9988$) (Şekil 4.20.b), gözlenebilme sınırı ise literatürde bahsedilen bazı biyosensörlerden [160,161,162] daha düşük bir şekilde 0,0196 μM olarak elde edilmiştir. Ayrıca çıplak PGE (Şekil 4.20.b.A), PNT/PGE ile kıyaslandığında daha düşük doğrusal aralık ve hassasiyet göstermiştir.





Şekil 4.20. a) Artan derişimde Fenitrothionun PNT/PGE ile alınan kare dalga voltamogramları. FT derişimleri: 0,114; 0,195; 0,285; 0,38; 0,475; 0,571; 0,952; 1,332; 1,712 μM . b) **A)** PNT/PGE **B)** PGE üzerinde FT'nin Kalibrasyon Grafiği.

Çizelge 4.4. FT tayini için literatürde yapılan bazı elektrokimyasal çalışmalar.

Elektrot	FT (Doğrusal Aralık)	Elektrokimyasal Teknik	LOD	Referans
SPCE-MIP (screen-printed carbon-based electrodes) (SPCEs)poly Ni(II)-phthalocyanine	3- 100 μM	SWV	0,8 μM	Pellicier et al. (2010)
Nano TiO_2 /nafyon/GCE	0,2 - 4 μM	DPV, Amperometri	0,086 μM	Kumaravel ve Chandrasekaran (2011)
Ön işlem görmüş GCE (Pretreated GCE)	0,4 – 50 μM	SWV	0,072 μM	Geremedhin (2013)
AuNP at GMIP-GR-IL/GCE	0,01 - 5 μM	DPV	8 nM	Zhao et al. (2014)
Nano- TiO_2 Polimer film elektrot	0,025 - 10 μM	SWV	0,01 μM	Li et al. (2004)
PANI/GCE	0,01 - 100 μM	Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV)	7,2 nM	Sreedhar et al. (2012)
PNT/ PGE	0,114- 1,712 μM	SWV	19,6 nM	Bu Çalışma

Modifiye elektrot oda sıcaklığında beş gün boyunca, saklandıktan sonra pik akımında önemli herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Aynı şekilde modifiye edilmiş 5 elektrodun FT çözeltilinde elde edilen akım cevapları, % 6,7 RSD ile kabul edilebilir tekrarlanabilirlik sergilemiştir. PNT/PGE'de 1 μM fenitrothionun elektrokimyasal cevabı, girişim yapabilecek çeşitli inorganik iyonların (PO_4^{3-} ,

SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , Na^+ , Fe^{3+}) 1000 kat fazla bulunduğu BR tampon çözeltisinde incelenmiştir. PO_4^{3-} iyonu dışında bütün bu türlerin, FT tayininde çok düşük bir etkisi olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.4). 1 μM FT tayinine 10 kat fazla derişimde başka bir OP'lu pestisit olan metil parathion varlığında akım sinyalinin sadece % 5 oranında arttığı gözlemlendi. 1000 kat derişimde glukozun FT' den elde edilen pik akımında sadece % 5,2'lik hata ile girişim etkisi göstermezken, FT çözeltisine eklenen 500-kat p-nitrofenol fenitrothion cevabını arttırarak girişim etkisi göstermiş ancak elde edilen pik 0,180 V daha negatif potansiyel değerine (Ag/AgCl'ye karşı -0,680 V'da) kaymıştır.

Çizelge 4.4. Girişim yapan türlerin FT sinyaline etkisi.

Girişim yapan tür	Akım oranı ^a
PO_4^{3-}	0,73
SO_4^{2-}	0,90
NO_3^-	1,05
CO_3^{2-}	0,94
Cl^- , Na^+	0,93
Metil Parathion	1,01
Glukoz	0,92

^aAkım oranı = I_{H+1} / I_H . I_{H+1} , Girişim yapan türlerin varlığında FT'den alınan sinyal. I_H , FT (1 μM) alınan sinyal.

Çizelge 4.5. Fenitrothionun çeşme suyunda geri kazanım çalışması.

Örnek no	Fenitrothion eklenen (μM)	Fenitrothion bulunan (μM)	Geri Kazanım (%)	RSD (% , n=3)
1	0,076	0,072	94,9	8,3
2	0,114	0,118	103,6	4,9
3	1,712	1,708	99,7	0,19

Önerilen elektrokimyasal sensörün fenitrothion için geri kazanım özelliği, musluk suyu örneklerinde incelenmiş ve farklı miktarlarda standart fenitrothion, musluk suyu içeren BR (pH 2,0) numunelerine ilave edilerek yapılmıştır. Çizelge 4.5'de özetlendiği gibi, FT geri kazanımları % 94,9-103,6 aralığında bulunmuştur.

4.3. Altın Nanopartikül-Kitosan-İyonik Sıvı Kaplı PGE (AuNP-CS-IL/PGE) Üzerinde Malathion (MLT) Tayini

Malathionun elektrokimyasal tayini üzerine yapılan çalışmalarda; yalnızca damlayan cıva elektrotta veya asetilkolinesteraz enzimi immobilize edilmiş elektrotlarda asetilkolin klorür substratının yükseltgenmesinin inhibisyonu üzerinden direkt olarak tayininin gerçekleştiği anlaşılmıştır [166,169]. Bunların haricinde, malathionun varlığı, polianilin nanofiber-SWCNT kompozit elektrotta olduğu gibi PANI'nın indirgenme pikinin indikatör olarak kullanıldığı veya bakır oksit nanotel-SWCNT hibrit nanokompozitte olduğu gibi Cu(II)'nin indirgenmesine ait pikin MLT adsorplanmasına bağlı azaltılması üzerinden dolaylı olarak (indirekt) izlenmiştir [167,168].

Dolayısıyla, çalışmanın bu kısmında, MLT için seçici, hassas ve cıva elektrot veya enzim kullanımına gerek kalmadan direkt tayinini gerçekleştirmek üzere sensör yüzeyi geliştirmek amaçlanmıştır.

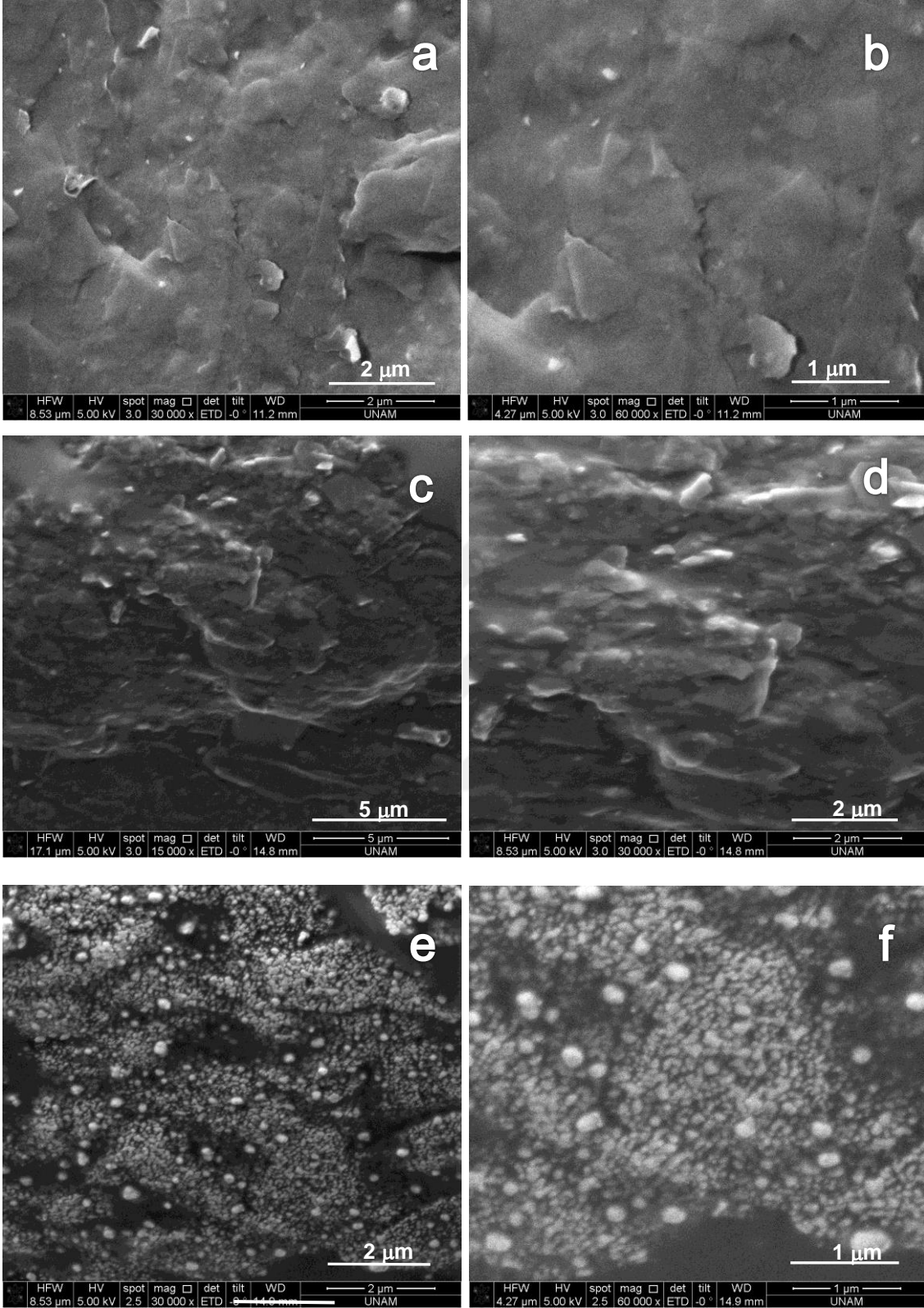
AuNP'lerin CS-IL ile modifiye edilmiş grafit elektrot üzerine elektrokimyasal kaplanması materyal-metot kısmında anlatılmıştı. Sülfür içeren bileşikler, geçiş metallerine karşı güçlü bir afiniteye sahiptir [200]. Altın, tiyo gruplarına kuvvetli bir afinite ile bağlanır ve onlarla olağan dışı herhangi bir tepkimeye girmez. Altın nanopartiküller (AuNP'ler) üstün fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle, biyosensör uygulamaları için mükemmel bir arabulucu görevi yapar. Organofosfor grubuna sahip malathion da kükürt içeren bileşik olarak, altın yüzeye yüksek bir afiniteye sahiptir.

Çalışmanın bu kısmında, PGE üzerine CS-IL ve AuNP'den oluşan hibrit nanokompozit, sülfür içeren OP pestisit modeli olan malathion tayini için ilk defa tasarlanmıştır. Hazırlanan elektrodun karakterizasyonu ve spesifik adsorpsiyona dayalı malathion tayini, CV ve SWV kullanılarak uygulanmıştır.

4.3.1. AuNP-CS-IL/PGE'nin Morfolojik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.3.1.1. Morfolojik karakterizasyon

Farklı şekillerde modifiye edilmiş elektrotların morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir (Şekil 4.21).

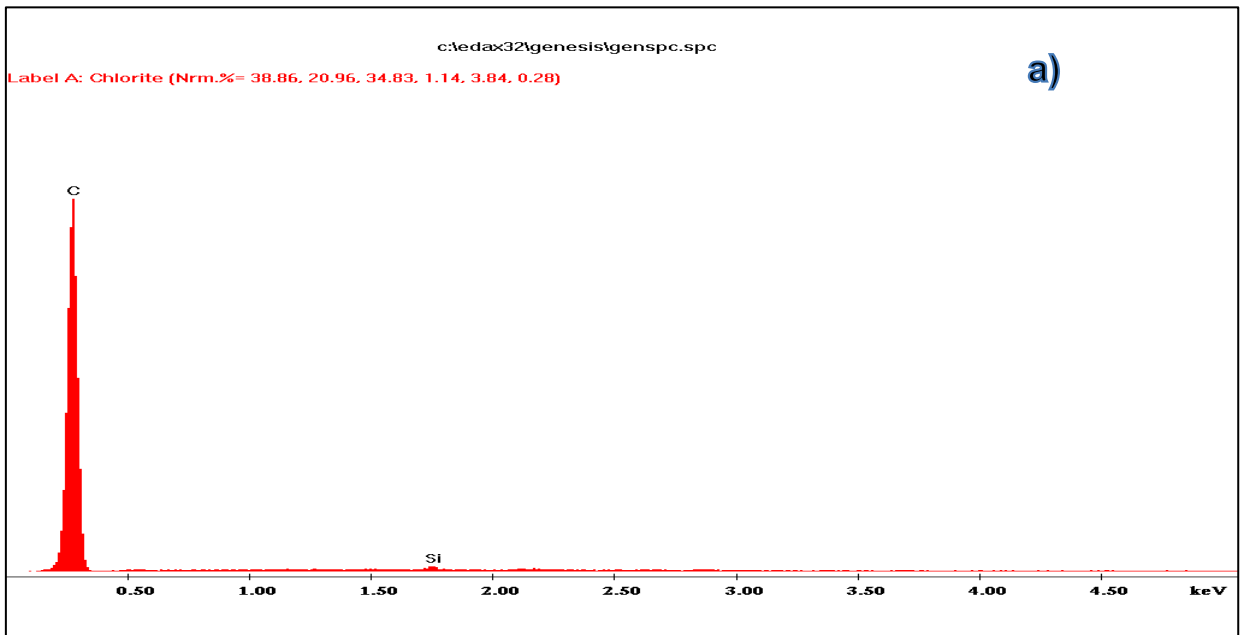


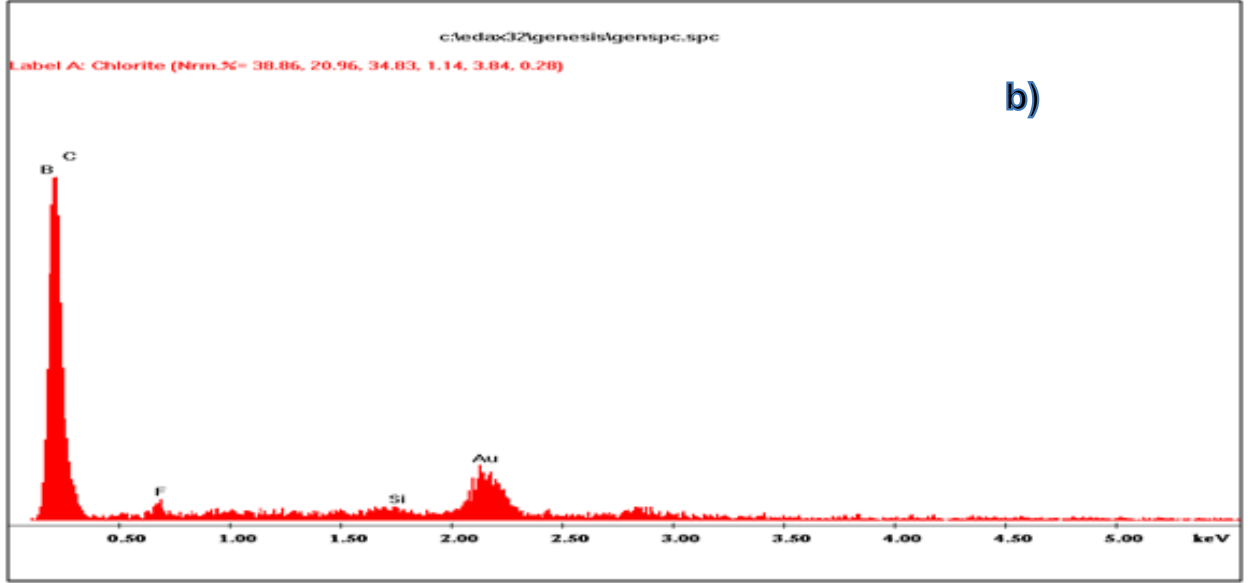
Şekil 4.20. a-b) Çıplak PGE, c-d) CS-IL/PGE e-f) AuNP-CS-IL/PGE yüzeyler ile farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri (30000 ve 60000 kat büyütme oranlarında).

Şekil 4.21.a ve Şekil 4.21.b'de gözlendiği gibi çıplak elektrot (PGE) yüzeyi az pürüzlü bir görüntüye sahiptir. PGE yüzeyine CS-IL kaplanmasından sonra, polimer ve IL'nin jel yapısı ve iyonik sıvının yüksek viskozitesi nedeniyle grafit yüzeyindeki boşluklara sızmış bir biçimde düzenli ve pürüzlü bir yüzey (Şekil 4.21.c ve 4.21.d) elde edilmiştir. Ayrıca yapıdaki IL'nin iletken bir birleşik olması, yüzeyin daha parlak görünmesine neden olmuştur. Şekil 4.21.a ve 4.21.b ile kıyaslandığında, kalem grafit elektrot yüzeyine küresel yapıda AuNP'lerin elektrokimyasal olarak kaplandığı net bir biçimde görülmektedir (Şekil 4.21.e ve 4.21.f). Ortalama partikül boyutu 50 nm'dir. PGE yüzeyindeki pozitif yüklü kitosan, negatif yüklü $AuCl_4^-$ iyonlarına bağlanmış ve kitosanın amin grupları nanopartiküllerle etkileşerek nanopartiküllerin yığılmasını engellemiştir [201]. Sonuç olarak da, CS-IL kaplı kompozit yüzey üzerine dağılmış şekilde altın nanopartiküller elde edilmiştir. Burada yüzeye kaplanan IL'nin de önemli bir rol oynadığı literatürde daha önce yapılan çalışmalarda açıklanmıştır. İyonik sıvıların sahip olduğu düşük yüzey gerilimi nedeniyle çekirdeklenme hızını artırarak daha küçük boyutta AuNP'lerin oluşumuna katkı sağladıkları bildirilmiştir [202].

Ayrıca, Enerji Dağılımlı X-Işını (EDS) analizinde de CS-IL/PGE üzerine AuNP kaplandığı açıklanmıştır (Şekil 4.22 ve Çizelge 4.6).

Bu şekilde üç boyutlu yapıya sahip ve yüzey alanı artırılmış biçimde elde edilmiş yüzey, malathion pestisitinin tayininde kullanılmak üzere tasarlanmıştır.





Şekil 4.22. a) Çıplak PGE b) AuNP-CS-IL/PGE yüzeylerinin Enerji Dağılımlı X-İşını, EDS Spektrumu.

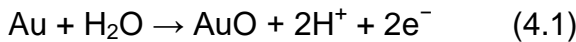
Çizelge 4.6. a) Çıplak PGE b) AuNP-CS-IL/PGE EDS spektrum sonuçlarını gösteren tablolar.

Element	Ağırlıkça %
C	99,61
Si	0,39

Element	Ağırlıkça %
B	60,71
C	99,61
F	0,61
Si	0,39
Au	2,31

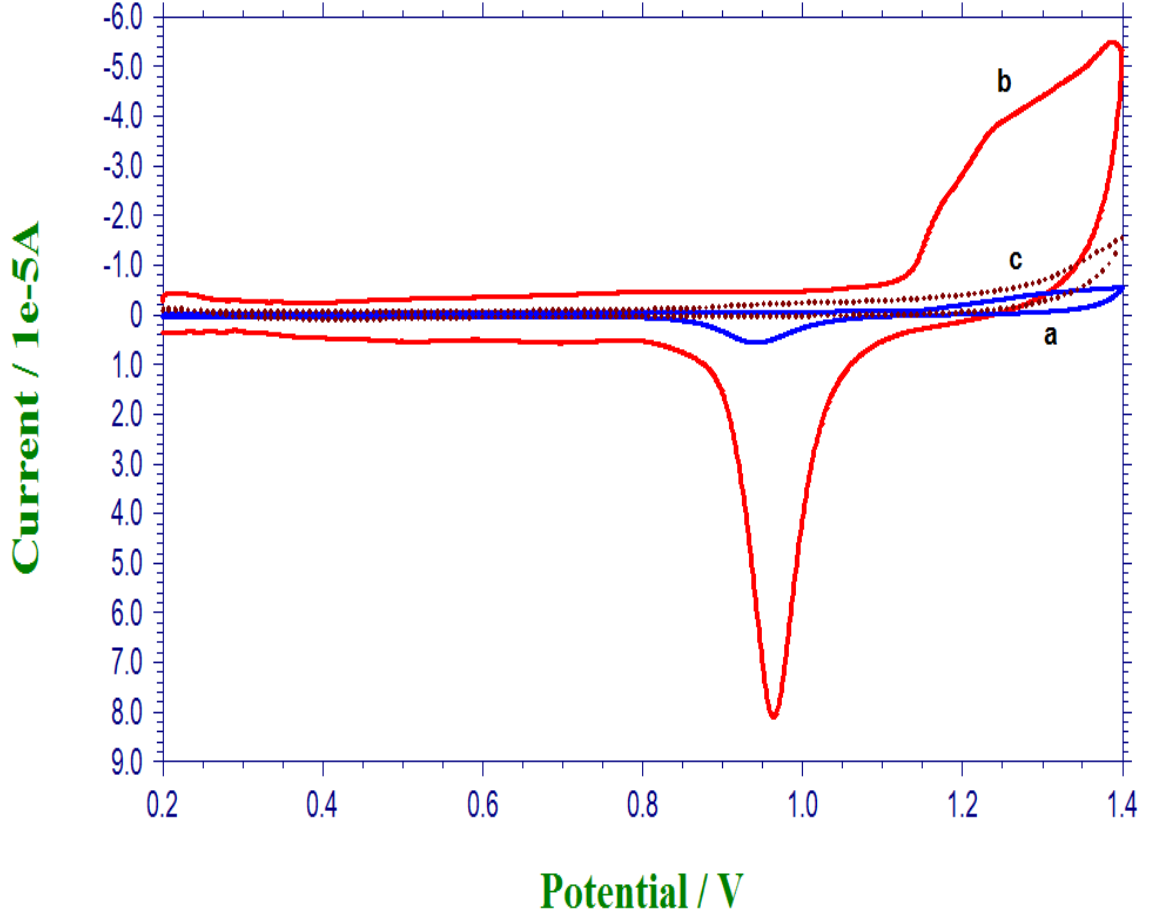
4.3.1.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

CS-IL/PGE üzerine kaplanan AuNP'ler N₂ gazı ile doygun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 0,20 V ile 1,40 V potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogram ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.23'de gösterilen voltamogramlarda, farklı Au oksit çeşitlerinin (temel olarak AuO'nun) oluşumuna bağlı olarak aşağıdaki reaksiyona göre, 1,10 V ve 1,35 V aralığında anodik omuzlar gözlenmiştir [203]:



Geri döngüde 0,95 V'da ise ileri döngüde oluşan oksitlerin indirgenmesine bağlı olarak bir indirgenme piki gözlenmiştir. Şekil 4.23'de 0,0314 cm² yüzey alanına sahip Au disk elektrotta alınan voltamogram ile kıyaslandığında, PGE üzerinde üç

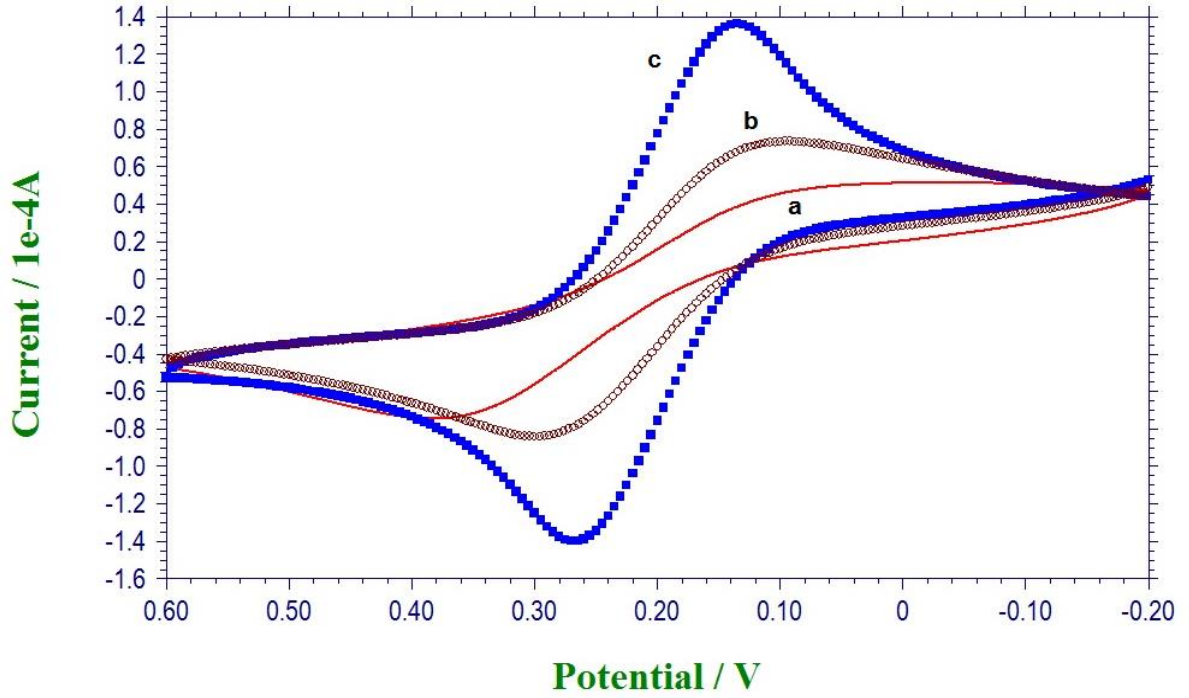
boyutlu kristal oluşumunun göstergesi olarak elektroaktif yüzey alanının oldukça arttığı gözlenmiştir. Modifiye edilmemiş PGE için de aynı şekilde alınan voltamogramda ise ufak bir artık akım kaydedilmiştir.



Şekil 4.23. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde (a) çıplak Au disk elektrot (b) CS-IL-AuNP/PGE (c) çıplak PGE ile alınan dönüşümlü voltametri davranışları. Tarama hızı: 50 mV.s⁻¹.

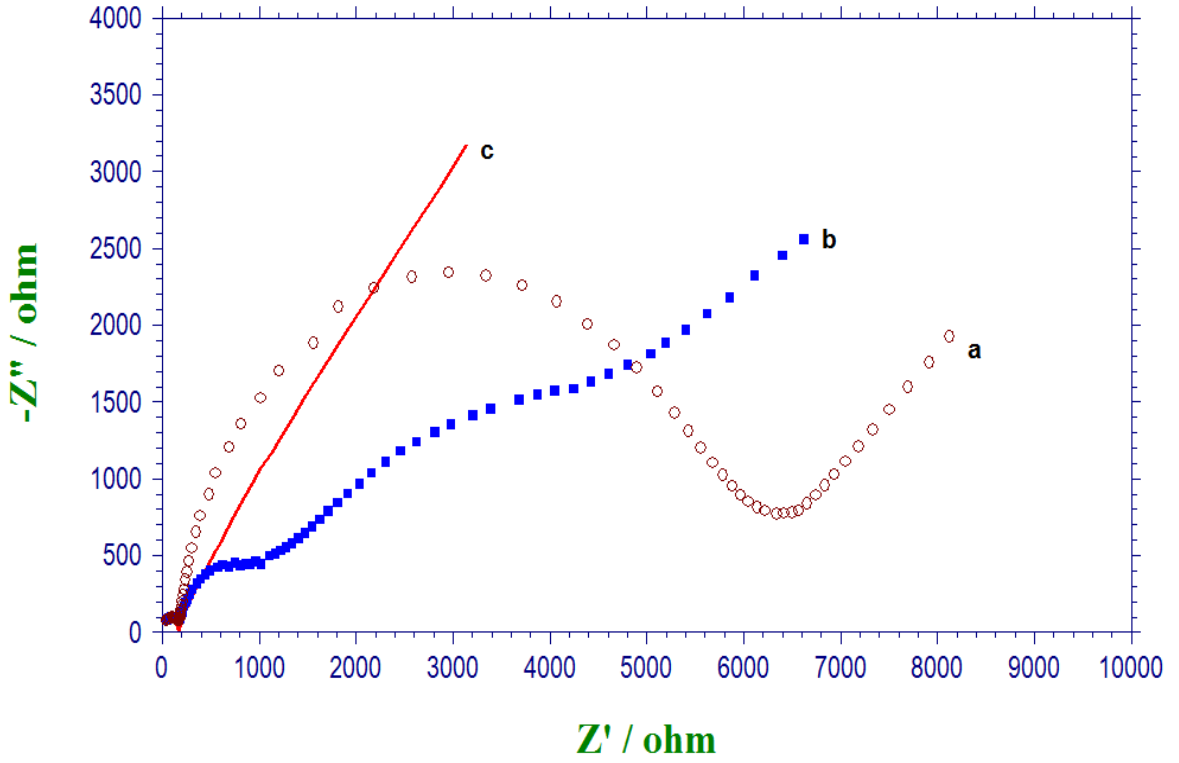
Farklı şekilde modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için 5,0 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ve 0,1 M KCl çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogram sonuçları incelenmiştir. Şekil 4.24.a, b, c'de sırasıyla çıplak PGE, CS-IL/PGE, AuNP-CS-IL/PGE yüzeyleri ile alınan voltamogramlar gösterilmiştir. PGE üzerine yapılan modifikasyonlar sırasında elde edilen akım değerleri artmıştır. Çıplak PGE'de bir çift yarı tersinir pik gözlenmiştir (eğri a) ve redoks pikleri CS-IL kaplı PGE'den elde edilen pik akım değerlerinden oldukça düşüktür (eğri b). Bunun nedeni, yüksek iletkenliğe sahip IL'nin yüzeyde bulunması ve iletkenliği artırmasıyla ilgilidir. CS-IL kaplı PGE yüzeye elektrokimyasal olarak biriktirilen ve yüksek iletkenliğe sahip metal nano altın partikülleri (eğri c), redoks

pik akımlarında yüksek bir artış gözlenmesine neden olmuştur. Yüze elektrokimyasal olarak kaplanan altın nanopartiküller (AuNP) elektrot cevabını 6-kat kadar arttırmış ve elde edilen pik potansiyel değerlerini pozitif kaydırarak katalitik etki göstermiştir.



Şekil 4.24. a) Çıplak PGE b) CS-IL/PGE c) AuNP-CS-IL/PGE yüzeyleri ile 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ve 0,1 M KCl çözeltisinde alınan voltamogramlar. Tarama hızı: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

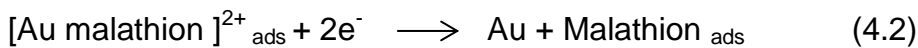
$5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ve $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl çözeltisinde 10^5 ile $0,1 \text{ Hz}$ aralığında frekans değerlerinde alınan empedans spektrumlarına ait Nyquist eğrileri (Şekil 4.25)'de gösterilmiştir. Çıplak PGE, yüksek frekanslarda yarım daire davranışı göstermiştir (Şekil 4.25.a), yüzeye kitosan-IL bağlandığında, IL'nin iletken özelliği nedeniyle elektron transfer direnci azalmış ve empedans spektrumunda gözlenen yarım dairenin çapı da azalmıştır (Şekil 4.25.b). CS/IL-PGE yüzeyine iletken AuNP'lerin elektrodepozit edilmesi ise yüzeyin iletkenliğini artırarak elektrokimyasal cevabın düz çizgiye yakın çıkmasına neden olmuştur (Şekil 4.25.c).

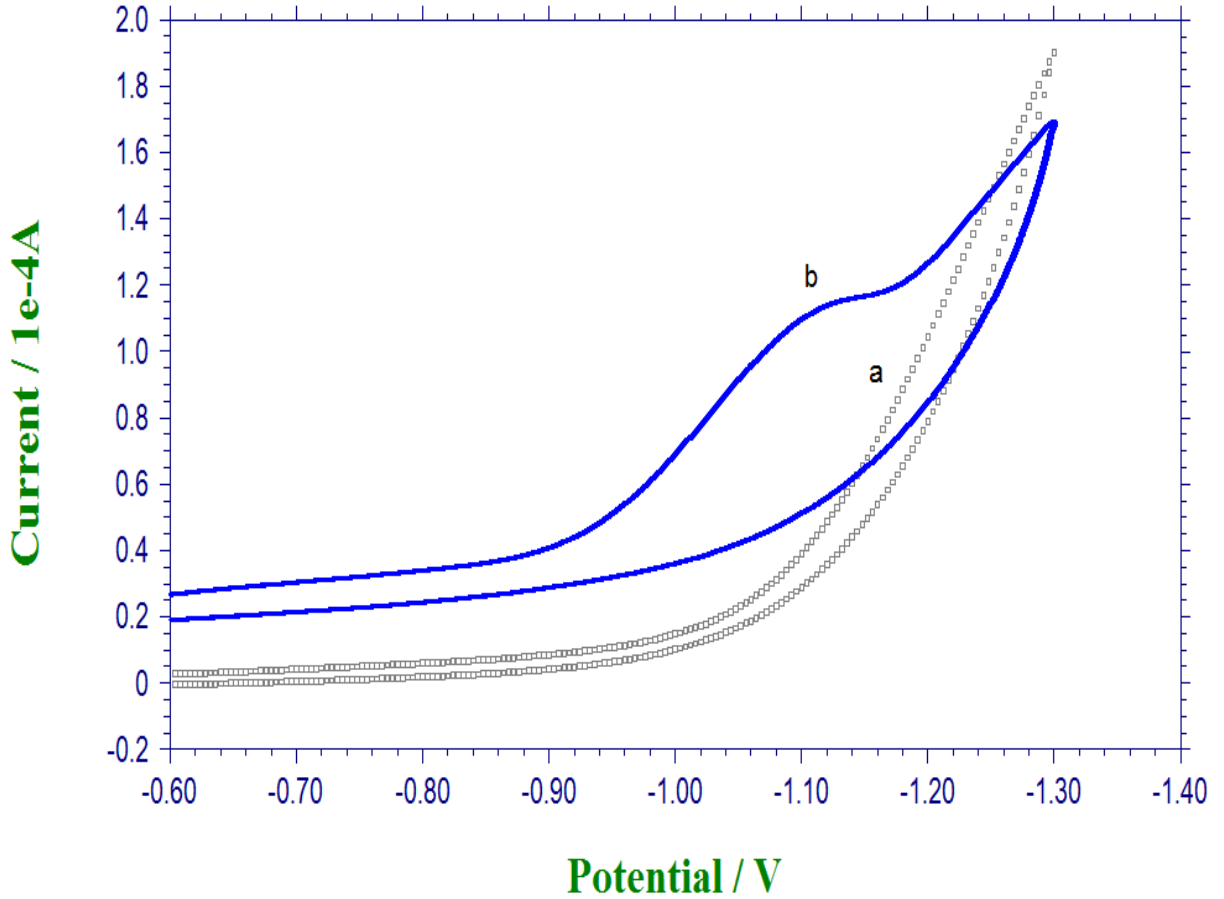


Şekil 4.25. a) Çıplak PGE b) CS-IL/PGE c) AuNP-CS-IL/PGE yüzeyleri ile $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ çözeltisinde alınan Nyquist eğrilerini gösteren empedans spektrumları (Frekans aralığı 0,1-100000 Hz).

4.3.2. AuNP-CS-IL/PGE ile Malathionun Elektrokimyasal Davranışı

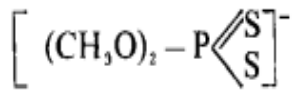
PGE üzerine CS-IL ve AuNP'den oluşan hibrit nanokompozit, sülfür içeren bir OP pestisit olan malathionun elektrokimyasal davranışının incelenmesi için kullanılmıştır. Şekil 4.26' da pH 7,08 BR Tampon çözeltisinde $2,08 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ malathion varlığında, -0,6 V ile -1,4 V aralığında, çıplak PGE ve AuNP-CS-IL/PGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar gösterilmiştir. Çıplak PGE'de herhangi bir pik gözlenmezken, AuNP-CS-IL/PGE'de -1,01 V'da (Ag/AgCl'ye karşı) malathiona ait bir indirgenme piki gözlenmiştir. Malathiona ait bu indirgenme piki ortamda çözünmüş oksijen miktarına oldukça duyarlıdır. Bu yüzden oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması, MLT'un voltametrik ölçümleri sırasında oldukça önemlidir. Geri döngüde ise anodik pik gözlenmemiştir. Tersinmez indirgenme piki, malathionun Au ile oluşturduğu komplekse ait CS-IL-AuNP/PGE üzerindeki 2-elektron transferine dayanır. Elektrot yüzeyinde oluşan bu bileşik, malathion yapısındaki sülfür atomu ile AuNP arasındaki etkileşim sonucu olmuştur:



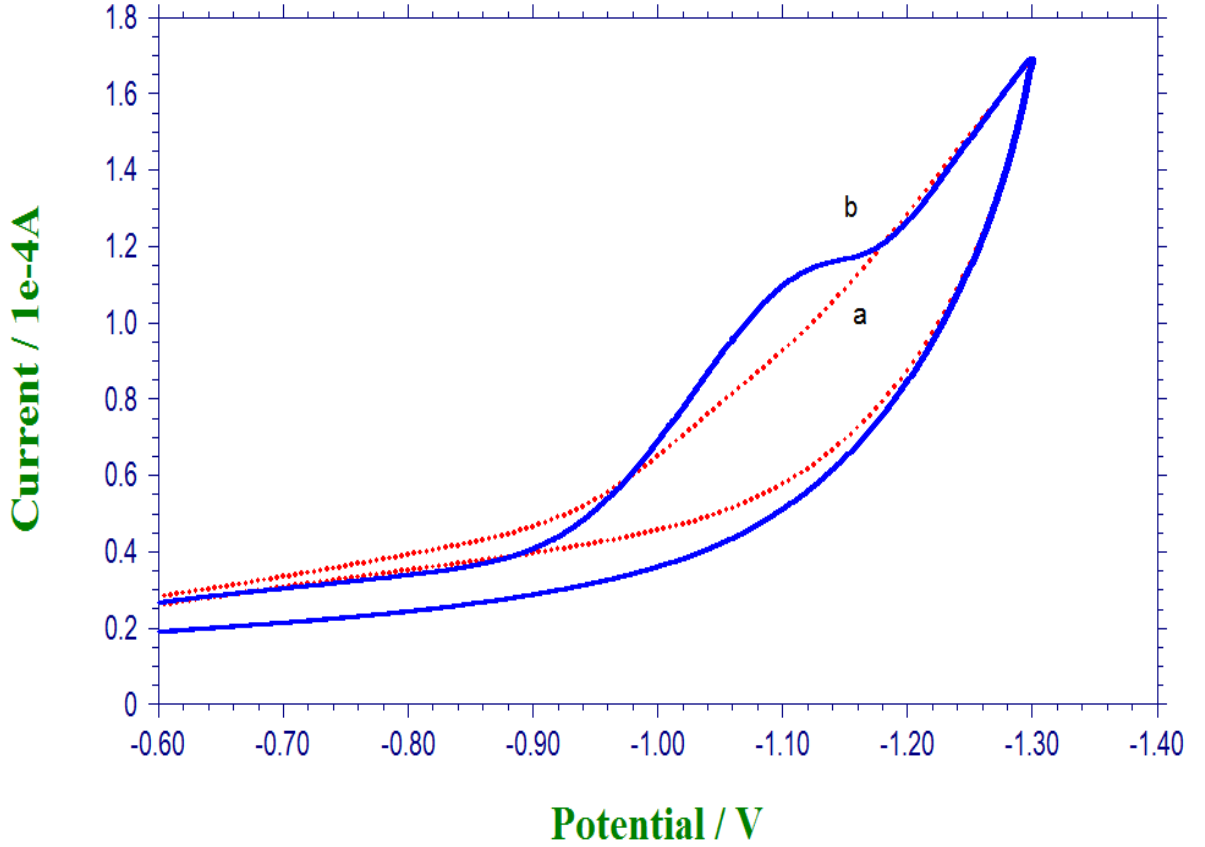


Şekil 4.26. 20,8 nM MLT varlığında **a)** Çıplak PGE **b)** AuNP-CS-IL/PGE ile pH 7,08 BR tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı: 100 mV.s⁻¹.

Başka bir çalışmada ise, bu elektrokimyasal davranışın, malathionun çözeltide



grubunu oluşturmasıyla da ilişkilendirilmiştir. Yang ve Zang, oluşan bu grubun elektrokimyasal özelliklerinin S²⁻ ile benzer özellikler gösterdiği ve malathionun tayini için uygun bir yöntem olduğunu açıklamıştır [205]. Bu davranış, Çekirdek ve arkadaşları tarafından ditiyofosfonatların ve -P=S- içeren yapıların bakır kaplı GCE üzerindeki davranışlarının incelendiği çalışmada da bildirilmiştir [204]. Boş pH 7,08 BR tampon çözeltisinde CS-IL-AuNP/PGE ile alınan voltamogramda ise bu pik gözlenmemiştir (Şekil 4.27.a). CV voltamogramında anodik pik gözlenmediğinden, elektrot reaksiyonu tersinmez karakter göstermiştir.

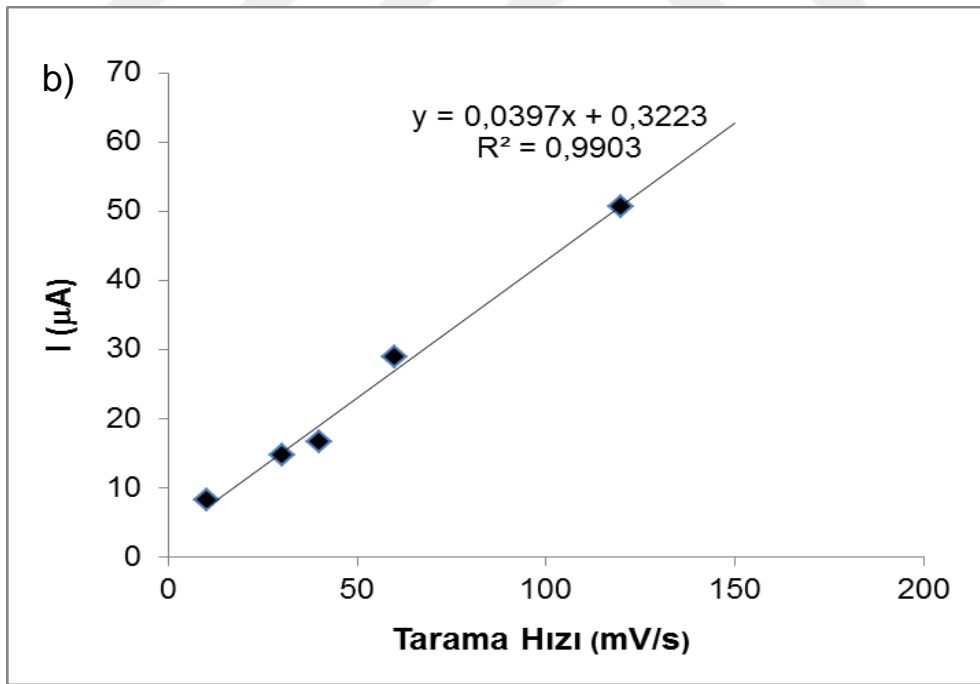
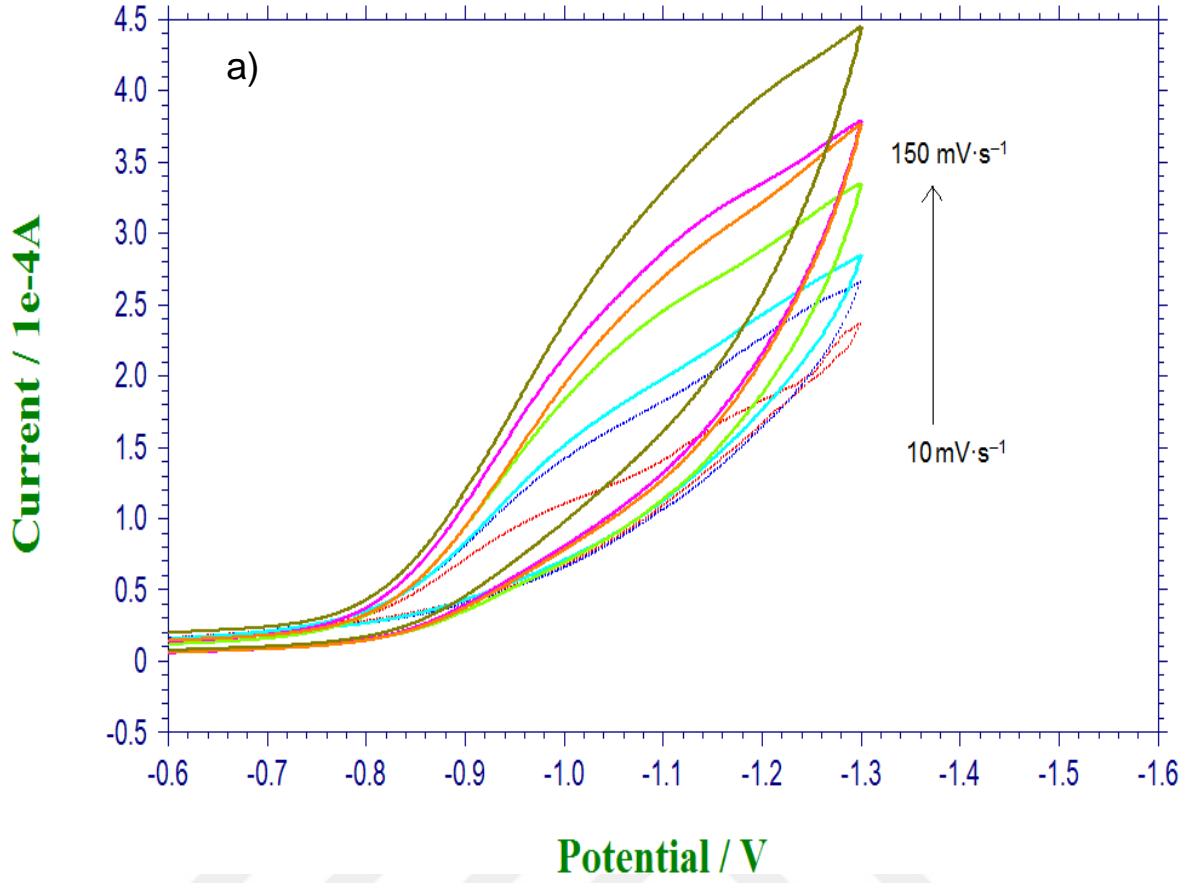


Şekil 4.27. a) MLT yokken AuNP-CS-IL/PGE **b)** 20,8 nM MLT varlığında AuNP-CS-IL/PGE ile pH 7,08 BR tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramlar. Tarama hızı:100 mV.s⁻¹.

PGE yüzeyinde CS-IL ve AuNP'nin varlığı malathion tayini için uygun bir platform olarak görev yapmıştır ve nanokompozit elektrot yüzeyindeki elektron transfer hızını arttırmıştır. Bu mükemmel algılama performansı, AuNP-CS-IL kompozit filmi ile malathion arasındaki yüksek afiniteye bağlıdır. AuNP-CS-IL'nin sülfür grubu (-S- veya P=S) içeren organofosfor ile kompleks oluşturabilmesi üzerine hipotez geliştirilmiştir.

4.3.2.1. Tarama Hızı Çalışması

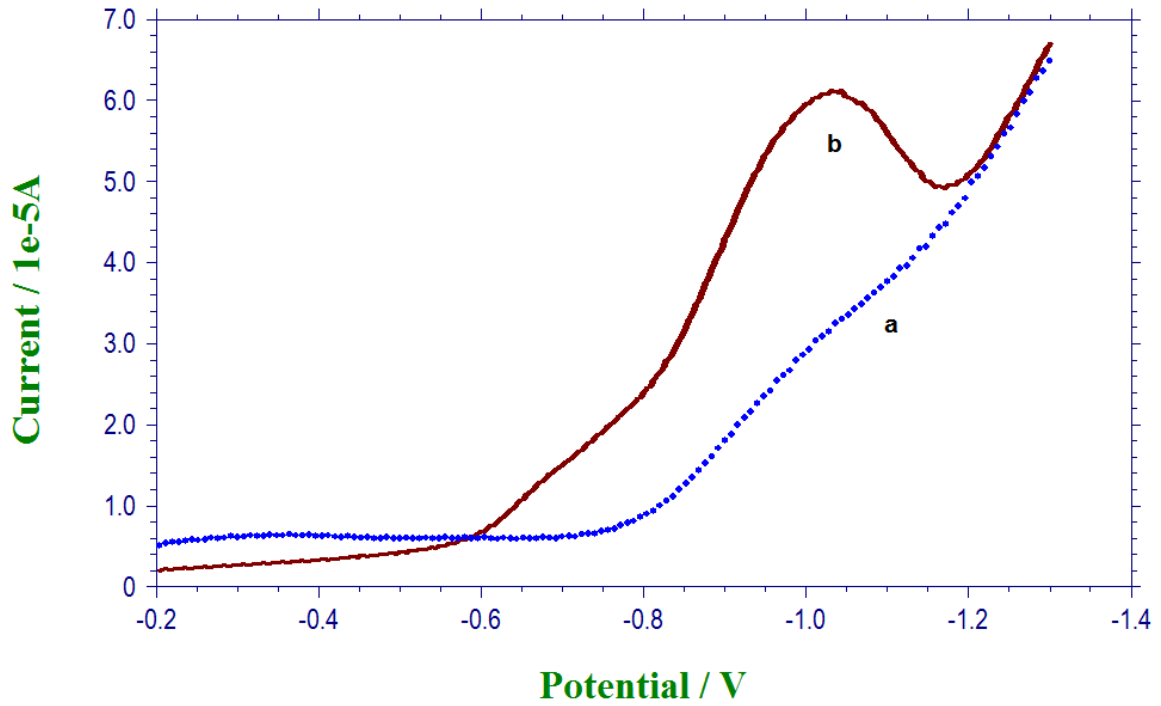
AuNP-CS-IL/PGE'de MLT redoks sürecinin incelenmesi için, dönüşümlü voltametri tarama hızı ile pik akımları arasındaki ilişki araştırılmıştır (Şekil 4.28.a). Tarama hızı 10 mV.s⁻¹ ile 150 mV.s⁻¹ arasında değiştirildiğinde, indirgenme pik potansiyeli negatif değerlere kaymıştır ve pik akımı tarama hızıyla doğru orantılı olarak artmıştır (Şek. 4.28.b). Bu sonuç, elektrotta meydana gelen MLT indirgenmesinin yüzey (adsorpsiyon) kontrollü bir işlem olarak gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.



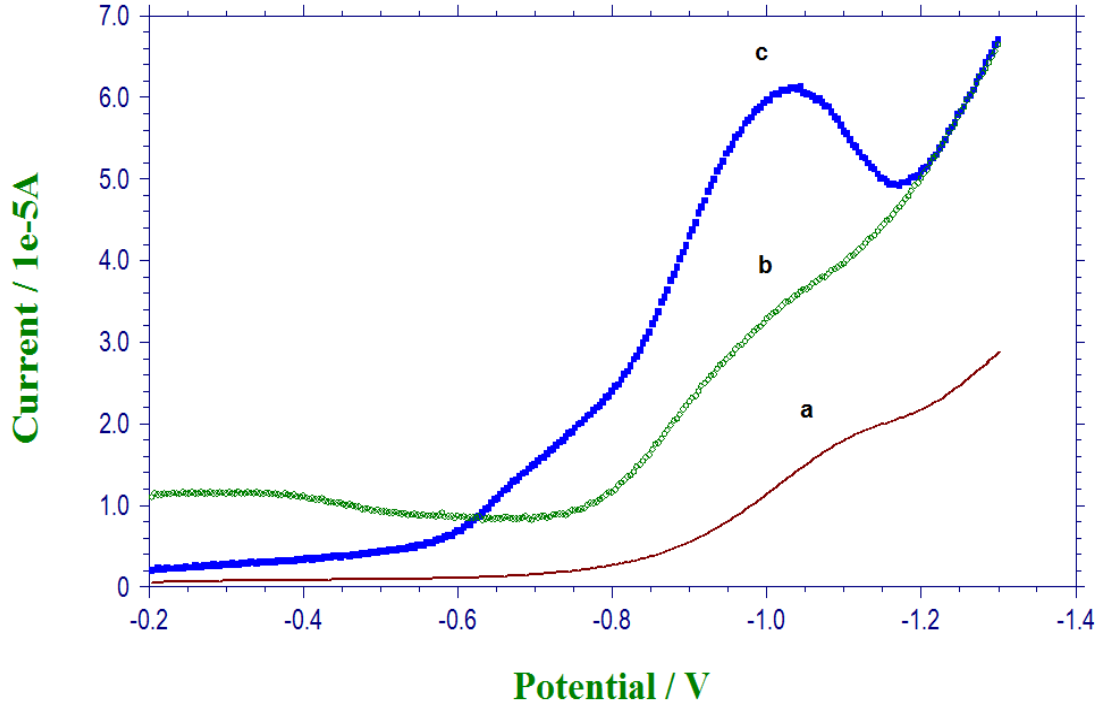
Şekil 4.28. a) AuNP-CS-IL/PGE ile 30 nM MLT, pH 7,0 BR tampon çözeltisi içinde 10, 30, 40, 60, 80, 100, 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (okla gösterildiği gibi) tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlar. **b)** Tarama hızına karşı pik akımı değişimini gösteren grafik.

4.3.3. AuNP-CS-IL/PGE'de MLT Tayini için Kare Dalga Voltametri

Modifikasyonun malathion tayinine etkisi, ölçümlerde daha hassas sinyaller veren kare dalga voltametri (SWV) metodu ile de incelenmiştir (Şekil 4.29). 3 nM MLT içeren pH 7,0 BR tampon çözeltisinde AuNP-CS-IL/PGE ile alınan SWV'de -1,0 V civarında (Ag/AgCl'ye karşı), malathiona ait indirgenmeye denk gelen sinyal gözlenmiş, Au disk elektrotta ve boş grafit elektrot üzerinde ise bu sinyal gözlenmemiştir (Şekil 4.30). Burada da AuNP-CS-IL/PGE'nin, MLT'un elektrokimyasal cevabının elde edilmesinde ve tayininde katalitik etkiye sebep olduğu anlaşılmaktadır. Malathion ile AuNP-CS-IL/PGE arasındaki etkileşim oldukça kuvvetli olduğundan sensör yüzeyinin rejenerasyonu mümkün değildir. Dolayısıyla elektrot yüzeyi tek kullanımlık şekilde dizayn edilmiştir.



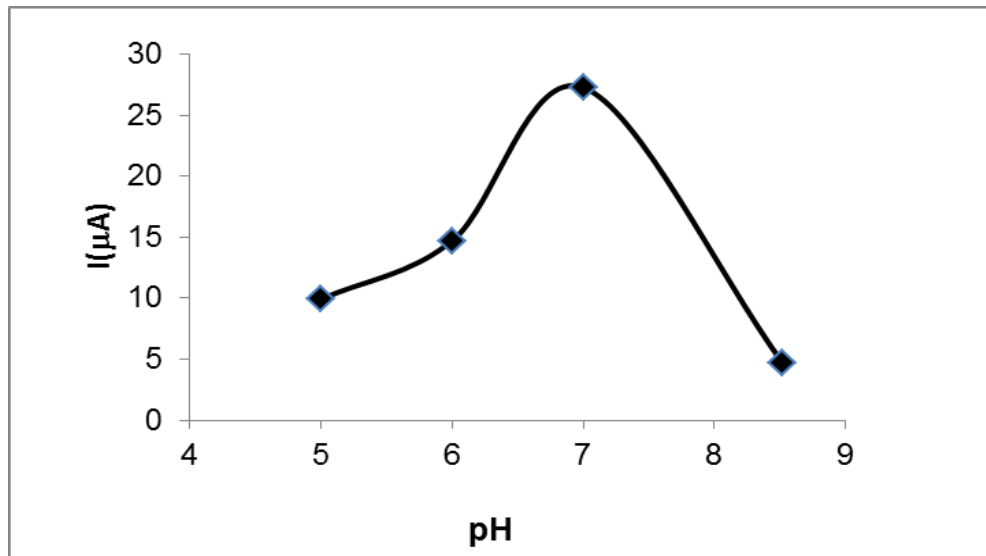
Şekil 4.29. AuNP-CS-IL/PGE ile **a)** Boş pH 7,0 BR tampon çözeltisinde **b)** 3 nM MLT içeren pH 7,0 BR tampon çözeltisinde alınan kare dalga voltamogramlar.



Şekil 4.30. a) çıplak PGE b) çıplak Au disk elektrot c) AuNP-CS-IL/PGE ile pH 7,0 BR tampon çözeltisinde MLT 3 nM varlığında alınan kare dalga voltamogramlar.

4.3.3.1. pH Etkisi

Malathion pik akımı, I_p , pH 5 ile 8,5 arasında gözlenmiştir. Pik potansiyeli $E_p = -1,01$ V civarında gözlenmiştir ve pH ile önemli ölçüde değişmemiştir. Maksimum pik akımı ise pH 7 civarında gözlenmiştir (Şekil 4.31).



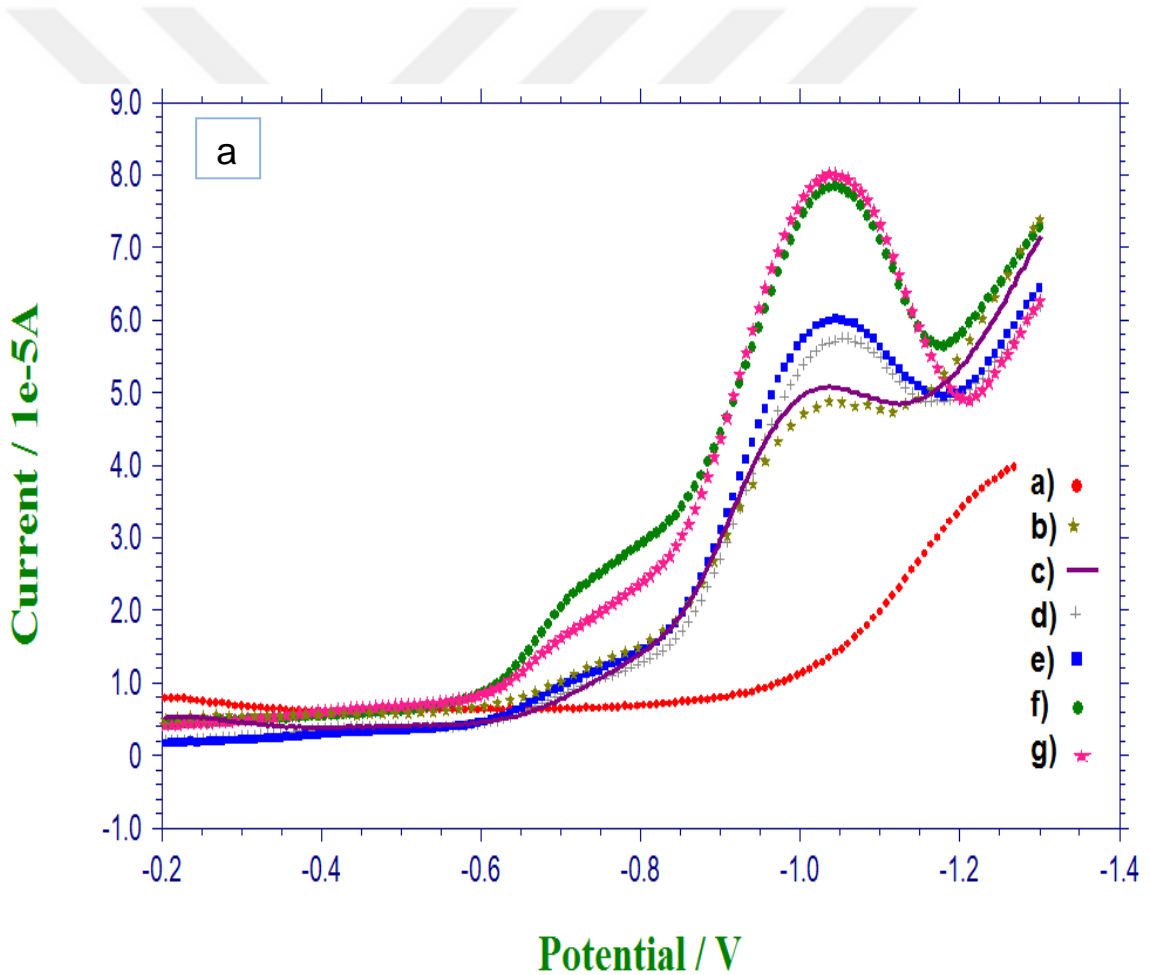
Şekil 4.31. AuNP-CS-IL-PGE'de elde edilen MLT sinyaline pH etkisi.

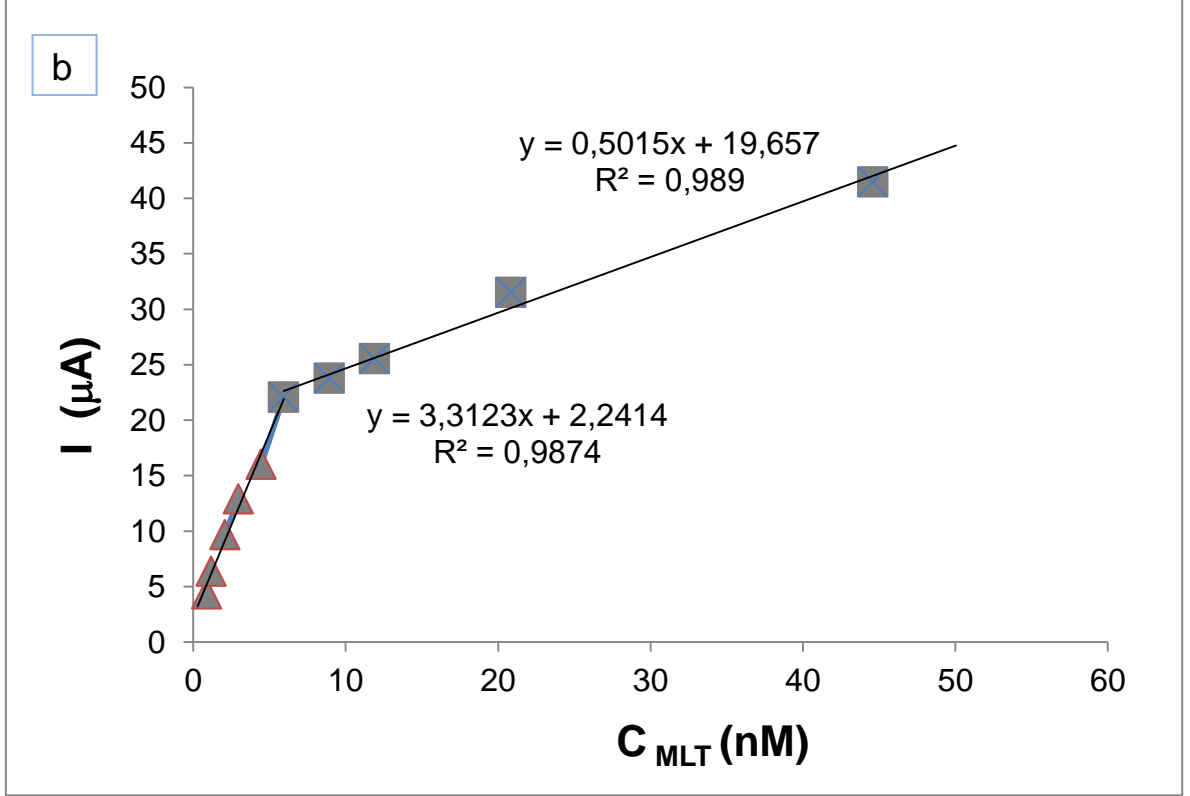
4.3.4. AuNP-CS-IL/PGE'NİN MLT Tayini İçin Analitik Performansı

Kare dalga voltametri (SWV) metodu ile AuNP-CS-IL/PGE üzerinde Malathionun SWV pikleri derişim ile doğru orantılı olarak artmıştır (Şekil 4.32.a). Kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.32.b'de verilmiştir. Hazırlanan elektrot ile iki doğrusal çalışma aralığı 0,8935-5,936 nM ve 5,936-44,59 nM (yüksek ve düşük afiniteye bağlı olarak) ve gözlenebilme sınırı ise 0,68 nM (S/N=3) olarak belirlenmiştir. Lineer regresyon denklemleri ise aşığıdaki gibidir:

$$I_{pc} (\mu A) = 3,3123 C (nM) + 2,414, R^2 = 0,987 \text{ ve}$$

$$I_{pc} (\mu A) = 0,5017 C (nM)+19,657, R^2 = 0,990.$$





Şekil 4.32. a) Artan derişimde Malathionun AuNP-CS-IL/PGE ile alınan kare dalga voltamogramları. MLT derişimleri: 0,0; 2,97; 8,9; 14,9; 20,8; 44,5 nM. **b)** MLT için AuNP-CS-IL/PGE'nin Kalibrasyon Grafiği.

Aynı deneysel koşullarda, elde edilen gözlenebilme sınırı literatürde MLT için Pawlak'ın HDME'de elde ettiği (100 nM) [166], Yang ve Zang'ın cıva film elektrotta elde ettiği (5 nM) [205] ve Shaker ve grubunun PANI/SWCNT kompozit filmde elde ettiği (200 nM) [167] değerlerinden daha gelişmiştir. Huo ve grubunun, CuO nanoteller-SWCNT hibrit nanokompozit ile elde ettiği (0,3 nM) [168] değerle hemen hemen uyumlu ve Raghu ve grubunun AChE bazlı elektrotta elde ettiği (0,0174 nM) [169] değerden ise yüksektir (Çizelge 4.7).

Malathion pik akımına organofosforlu gruba dahil fenitrothion ve suda bulunan farklı inorganik iyonların girişimleri incelenmiş ve elde edilen sensörün seçicilik özelliği değerlendirilmiştir. 7,0 BR tampon çözeltisinde bulunan MLT derişiminin (15 nM), 1000 kat fazlası derişimdeki FT ve 2 mM derişimdeki iyonların, MLT sinyaline etkisi çok düşüktür (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.7. MLT için literatürde yapılan elektrokimyasal çalışmalar.

Elektrot	MLT (Doğrusal Aralık)	Elektrokimyasal Teknik	LOD	Referans
Cıva Film Elektrot	$5 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	Katodik Sıyırma Voltametrisi	1 nM	Yang ve Zang (1989)
AChE–AuNPs–CaCO ₃ –Au–SiSG	0,1-100 nM	CV (10 dak)	0,1 nM	Chauhan et al. (2011)
AChE-Fe ₃ O ₄ NP - MWCNTs/Au	0,1-40 nM	Amperometri (10 dak)	0,1 nM	Chauhan ve Pundir (2011)
AChE–SiSG–CPE	0,07–1,3 ppm	DPV (4 dak)	0,058 ppm (0,0174 nM)	Raghu et al. (2014)
CuO NWs–SWCNTs/GCE	0,3-1,4 nM	DPV	0,3 nM	Huo et al. (2014)
PANI- Nanofiber SWCNTs Grafit Elektrot	$2 \times 10^{-7} - 14 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	DPV	$2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	Ebrahim et al. (2014)
Asılı cıva damla Elektrot (HDME)	$1 \times 10^{-7} - 8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	Katodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi	$1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	Pawlak (2004)
AuNP-CS-IL/PGE	0,89-5,94 nM ve 5,94-44,6 nM	SWV	0,68 nM	Bu çalışma

Çizelge 4.8. Girişim yapan türlerin MLT sinyaline etkisi.

Girişim yapan tür	Akım oranı ^a
K ⁺	1,020
Na ⁺	0,990
Bi ³⁺	0,900
SO ₄ ²⁻	1,101
NO ₃ ⁻	0,900
Cl ⁻	0,950
Fenitrothion	0,986

^aAkım oranı = I_{H+1} / I_H . I_{H+1} , Girişim yapan türlerin varlığında MLT'dan alınan sinyal. I_H , MLT (15 nM)'dan alınan sinyal.

AuNP-CS-IL/PGE sensörün malathion için geri kazanım özelliği, domates ve elma örneklerinde incelenmiş ve farklı miktarlarda standart MLT, BR (pH 7,0) domates ve elma numunelerine ilave edilerek yapılmıştır. Çizelge 4.9'da özetlendiği gibi MLT geri kazanımları % 91,7-126 aralığında bulunmuştur. Böylece elde edilen AuNP-CS-IL/PGE sensörün, MLT tayini için uygulaması başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.9. Domates ve elma örneklerinde malathionun geri kazanım çalışması (n=3).

Örnek	Malathion eklenen (nM)	Malathion bulunan (nM)	Geri kazanım (%)	RSD (% , n=3)
Domates	0,893	0,765	116,7	7,9
	11,01	10,1	91,7	10,5
Elma	0,893	0,706	126,4	2,3
	1,488	1,570	95	10,4

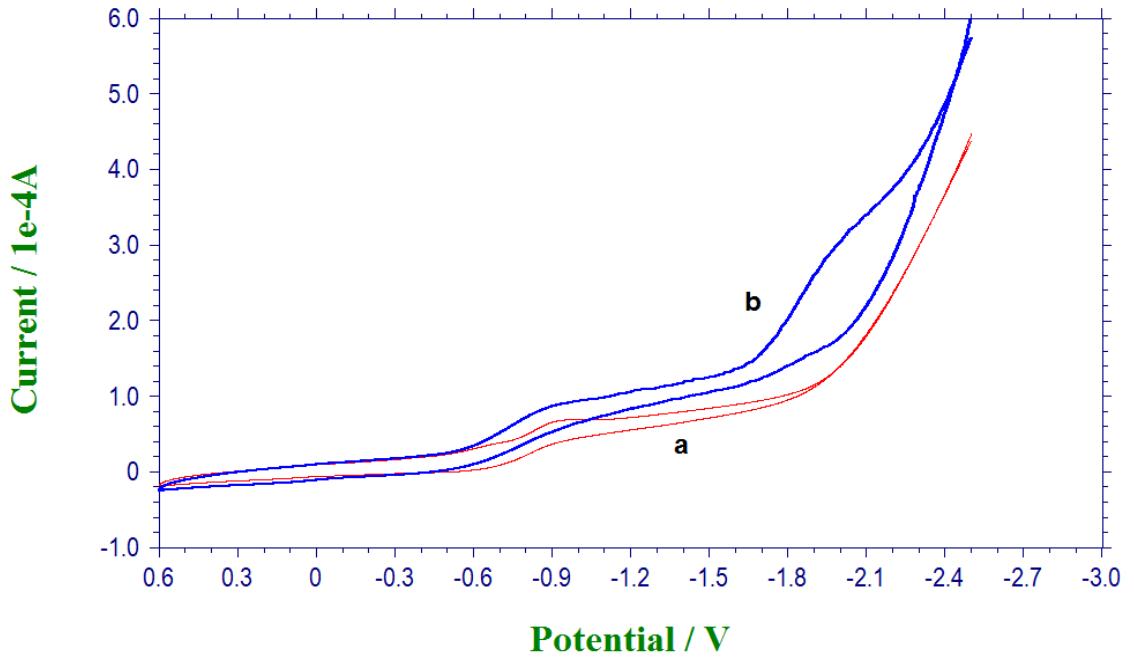
4.4. Vinklozolinin (VZ) Çeşitli Ortamlarda ve Elektrotlardaki Davranışının İncelenmesi

Vinklozolin ile ilgili elektrokimyasal çalışmalar literatürde sadece cıva elektrotlar ile asetonitril çözücüsü içerisinde elektron transfer reaksiyonları, indirgenme mekanizmaları ve indirgenme ürünlerinin GC/MS ile beraber incelenmesini içermiştir. Asetonitril çözeltilerinde alınan DC polarografisi sonucu indirgenme dalgası çok negatif potansiyelerde gözlenmiştir [79]. Bunun dışında, VZ'nin sudaki düşük çözünürlüğü ve oldukça negatif potansiyel değerlerinde indirgenmesi nedeniyle sulu ortamda VZ tayinine yönelik ancak bir tane biyosensör geliştirilmiştir.

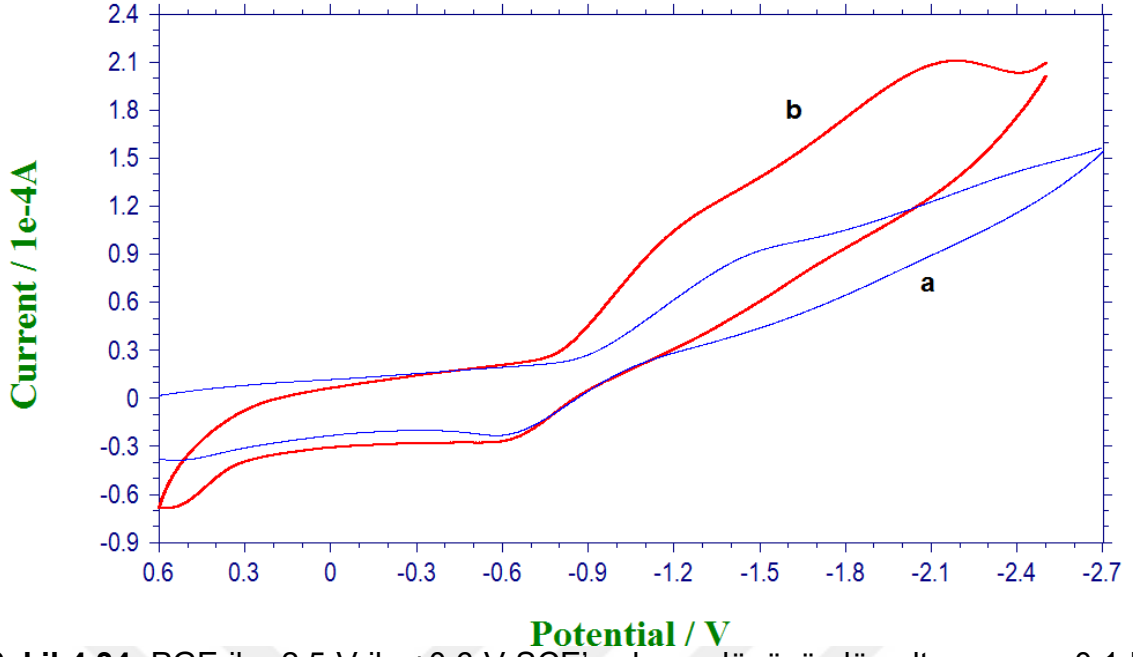
Çalışmanın bu kısmı, cıva kökenli olmayan çıplak ve belirli şekillerde modifiye edilmiş elektrotlarla susuz ve sulu çözeltilerde VZ'nin elektrokimyasal davranışının incelenmesini içermektedir.

4.4.1. Kalem Grafit Elektrotta (PGE) VZ'nin Metilen Klorür İçindeki Elektrokimyasal Davranışı

Vinklozolinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi için öncelikle çıplak PGE kullanılarak 3 mg.mL^{-1} VZ içeren N_2 gazı geçirilmiş $0,1 \text{ M}$ tetrabütülamonyum perklorat (TBAP)/metilenklorür (CH_2Cl_2) ortamında $-2,5 \text{ V}$ ile $+0,6 \text{ V}$ arasında alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.33'de gösterilmiştir. Düşük tarama hızında (25 mV.s^{-1}) indirgenme pikleri net olarak gözlenememiştir. Daha yüksek tarama hızında (500 mV.s^{-1}) ise, $-2,1 \text{ V}$ 'da indirgenmeye ait bir omuz gözlenmiştir (Şekil 4.34).



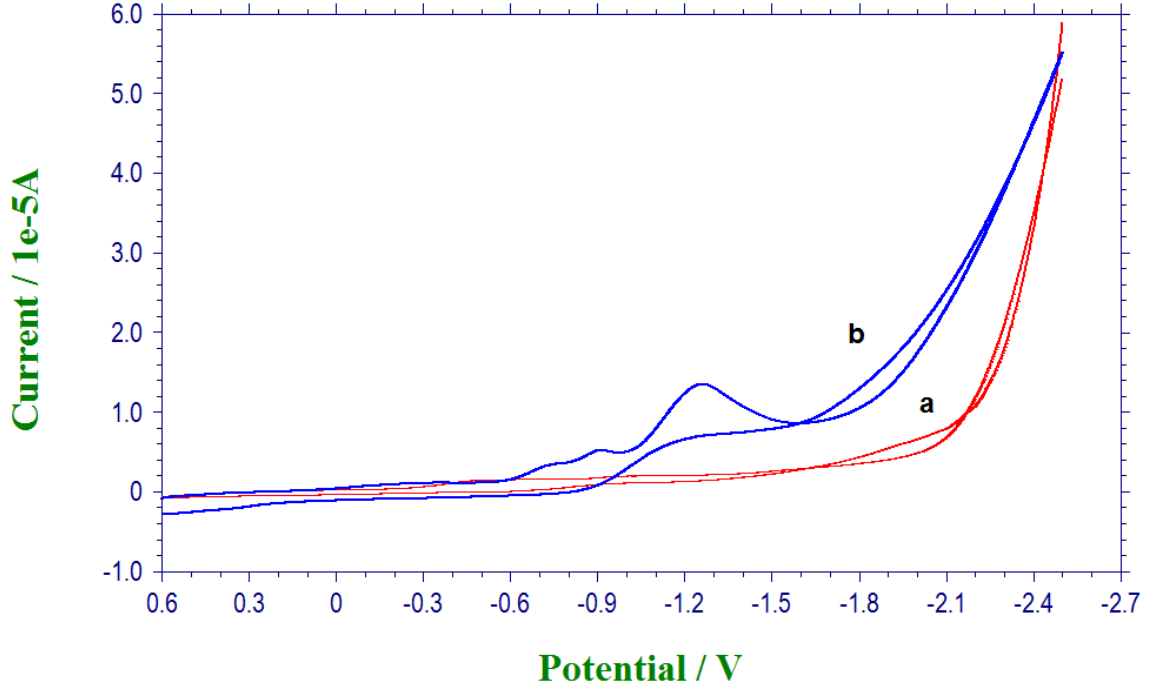
Şekil 4.33. PGE ile $-2,5 \text{ V}$ ile $+0,6 \text{ V}$ SCE'ye karşı dönüşümlü voltamogram $0,1 \text{ M}$ TBAP/ CH_2Cl_2 içerisinde **a)** VZ: 0 mg.mL^{-1} **b)** VZ: 3 mg.mL^{-1} (Tarama hızı: 25 mV/s).



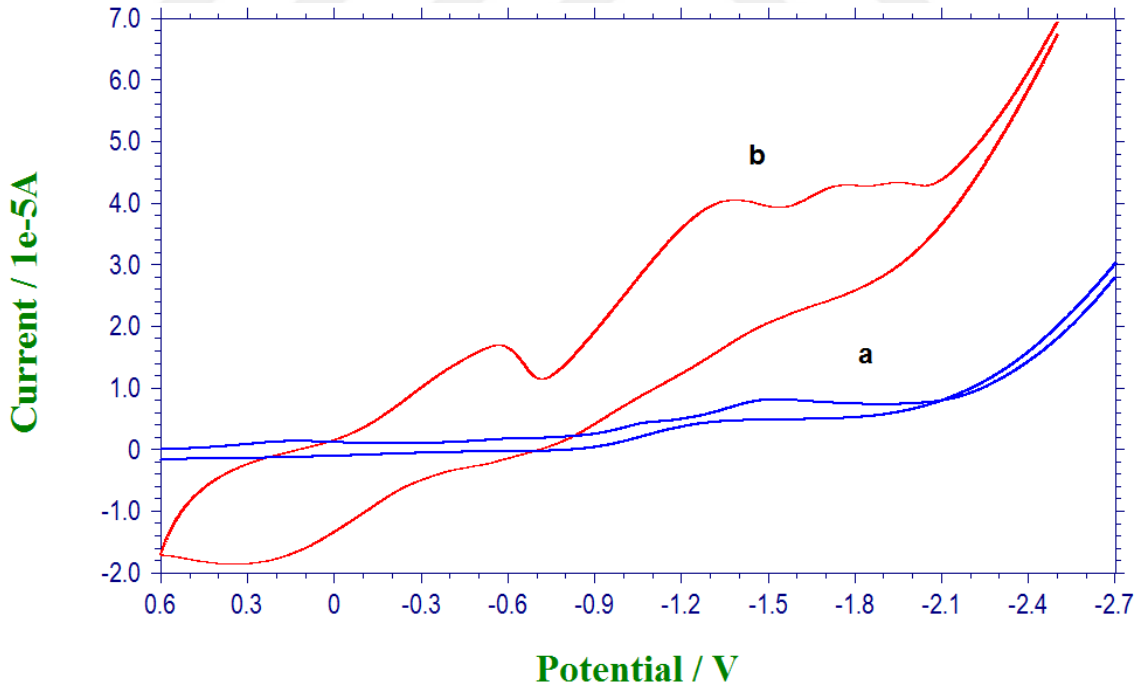
Şekil 4.34. PGE ile -2,5 V ile +0,6 V SCE'ye karşı dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH₂Cl₂ içerisinde **a)** VZ: 0 mg.mL⁻¹ **b)** VZ: 3 mg.mL⁻¹ (Tarama hızı: 500 mV/s).

4.4.2. Au elektrotta VZ'nin Metilen Klorür İçerisindeki Elektrokimyasal Davranışı

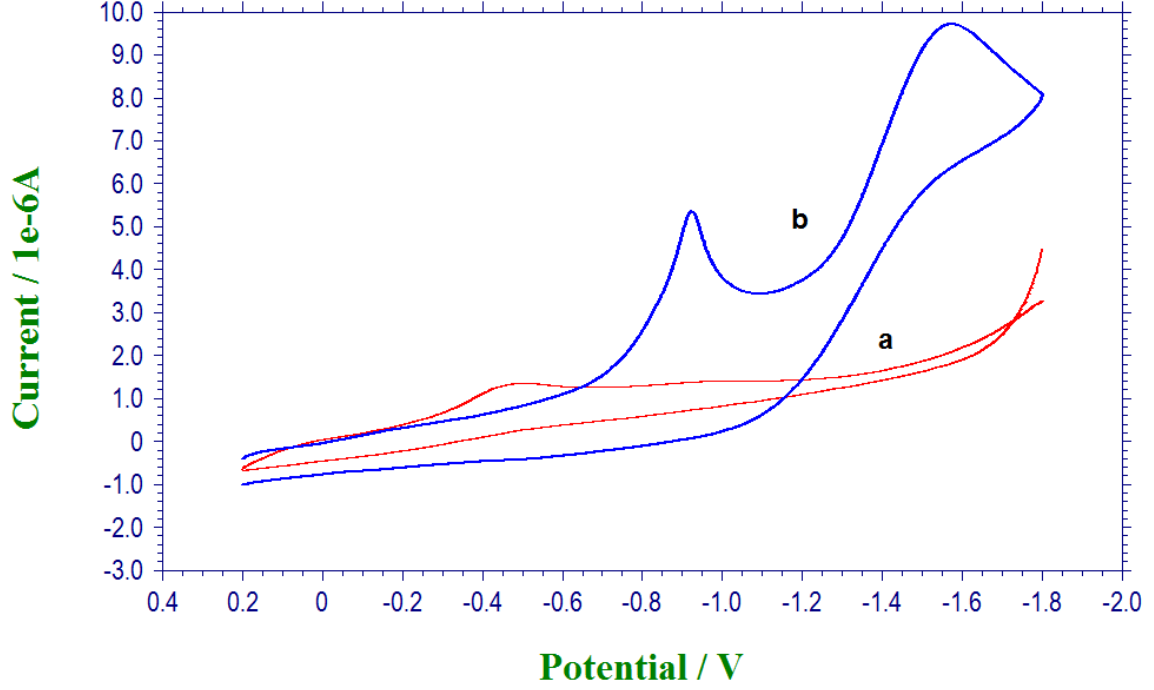
Vinklozolinin elektrokimyasal davranışı çıplak altın (Au) elektrotta farklı potansiyel aralıklarında ve farklı tarama hızlarında çalışılmıştır. 1,4 mg.mL⁻¹ VZ içeren N₂ gazı geçirilmiş 0,1 M TBAP/(CH₂Cl₂) ortamında -2,5 V ile +0,6 V arasında Au elektrot ile alınan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Düşük tarama hızında (25 mV/s) indirgenme pikleri (-0,9 V ve -1,3 V) net olarak gözlenememiştir (Şekil 4.35.b). Daha yüksek tarama hızında (500 mV.s⁻¹), potansiyel aralığı tarandığında, -0,6 V ve -1,7 V potansiyellerinde iki adet indirgenme, +0,3 V civarında bir yükseltgenme piki gözlenmiştir (Şekil 4.36). Dikarboksiimid yapıya sahip VZ'nin tipik indirgenmesi, Pospíšil ve arkadaşları tarafından da açıklandığı gibi; negatif potansiyellerde ve iki basamakta gerçekleşmiştir. Bunlardan ilkinin hetero-halkanın eliminasyonu (kloroanilin ve diketon yapıları oluşturarak) ikincisinin ise klor atomlarının ayrılmasına karşılık geldiği açıklanmıştır [173].



Şekil 4.35. Au elektrot ile -2,5 V ile +0,6 V arasında SCE'ye karşı alınan dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH₂Cl₂ içerisinde a) VZ:0 mg.mL⁻¹ b) VZ:1,4 mg.mL⁻¹ Tarama hızı: 25 mV/s.



Şekil 4.36. Au elektrot ile -2,5 V ile +0,6 V SCE'ye karşı dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH₂Cl₂ içerisinde a) VZ: 0 mg.mL⁻¹ b) VZ: 0,6 mg.mL⁻¹ (Tarama hızı: 500 mV.s⁻¹).



Şekil 4.37. Au elektrot ile -1,8 V ile +0,2 V SCE ye karşı dönüşümlü voltamogram 0,1 M TBAP/CH₂Cl₂ içerisinde **a)** VZ: 0 mg.mL⁻¹ **b)** VZ: 1,4 mg.mL⁻¹ (Tarama hızı: 25 mV.s⁻¹).

Vinklozolinin negatif potansiyelerde indirgendiği belirlendikten sonra, potansiyel taraması bu kez -1,8 V ile +0,2 V arasında gerçekleştirildiğinde, Au elektrot ile anodik bölgede, -0,8 V ve -1,5 V'da indirgenme pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.37).

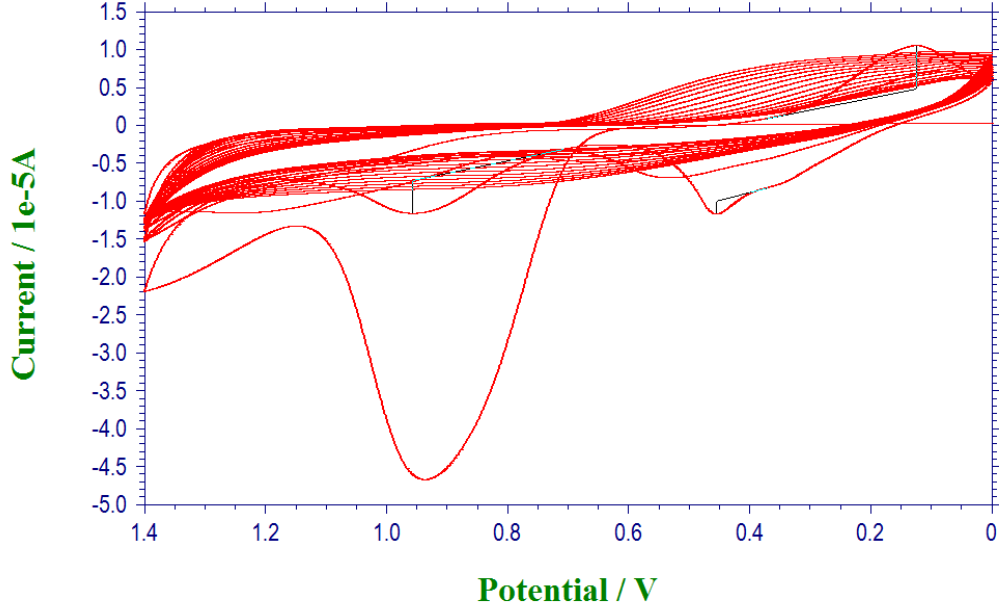
4.4.3. Altın/Merkaptoundekanoik asit/polianilin (Au/MUA/PANI) Elektrotta VZ'nin Elektrokimyasal Davranışı

4.4.3.1. Au/MUA/PANI Mikroelektrotlarının Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması ve Karakterizasyonu

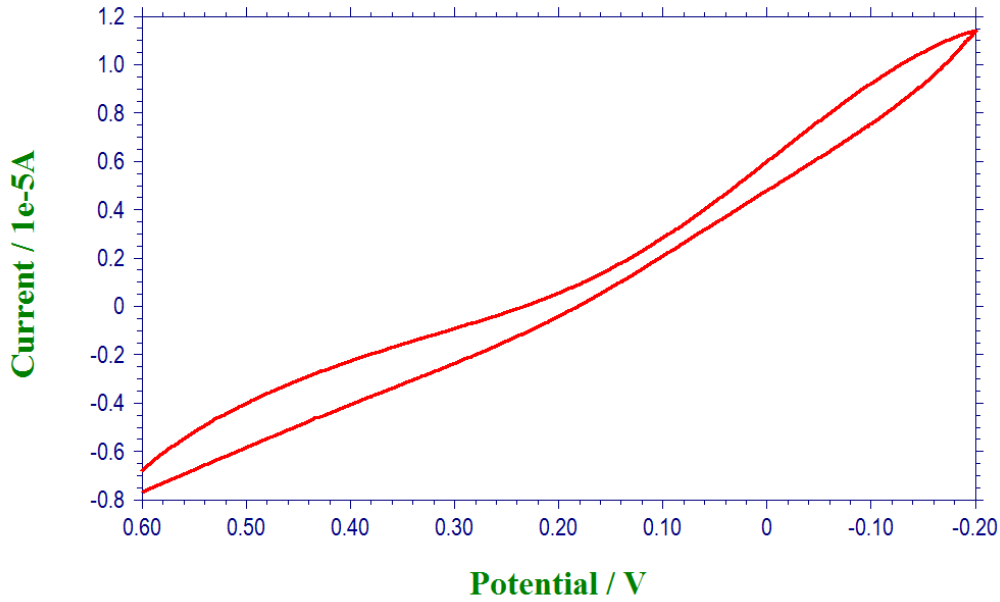
VZ'nin farklı bir substratta indirgenmesini incelemek için merkaptoundekanoik asit çözeltisi ile tiyol modifiye Au elektrotlar üzerinde depozit edilmiş polianilinle ultramikroelektrotlar hazırlanmıştır. Au/MUA yüzey üzerine anilin elektropolimerizasyonu 0 V ile +1,4 V potansiyel aralığında Ag/AgCl'ye karşı alınan dönüşümlü voltamogram ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.38) [206].

Au/MUA/PANI elektrodun ultramikroelektrot davranışının araştırılması için 0,1 M KCl içeren 5 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redoks probu içerisinde voltametrik davranışı incelenmiştir. Şekil 4.39'da açıkça görüldüğü gibi, redoks çözeltisi içerisinde

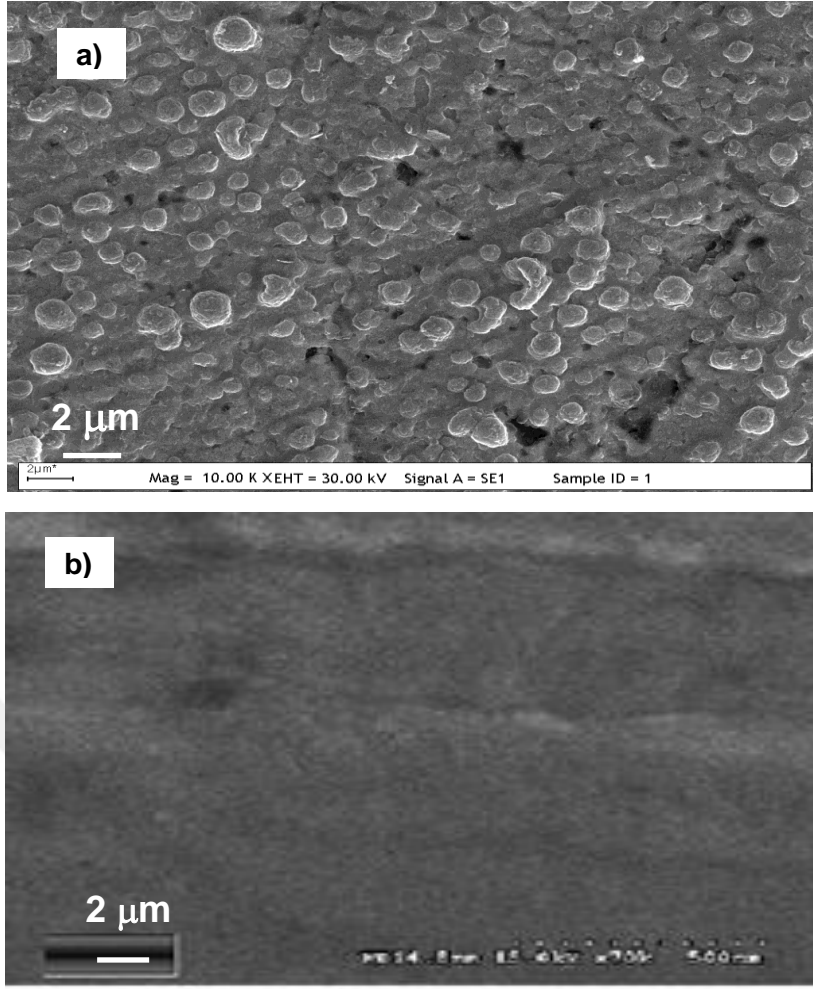
kararlı-hal sigmoidal voltamogramın elde edilmesi; literatürde önceki çalışmalarda belirtilmiş olan ultramikroelektrot davranışının bir göstergesidir [206].



Şekil 4.38. 0,1 M anilin monomeri içeren 0,1 M HClO₄ çözeltisinde Au/MUA elektrotta alınan 20 döngü dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 50 mV.s⁻¹).



Şekil 4.39. 0,1 M KCl içeren 5 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} redoks probu içerisinde Au/MUA/PANI elektrodun elektrokimyasal davranışı (Tarama hızı: 50 mV.s⁻¹).



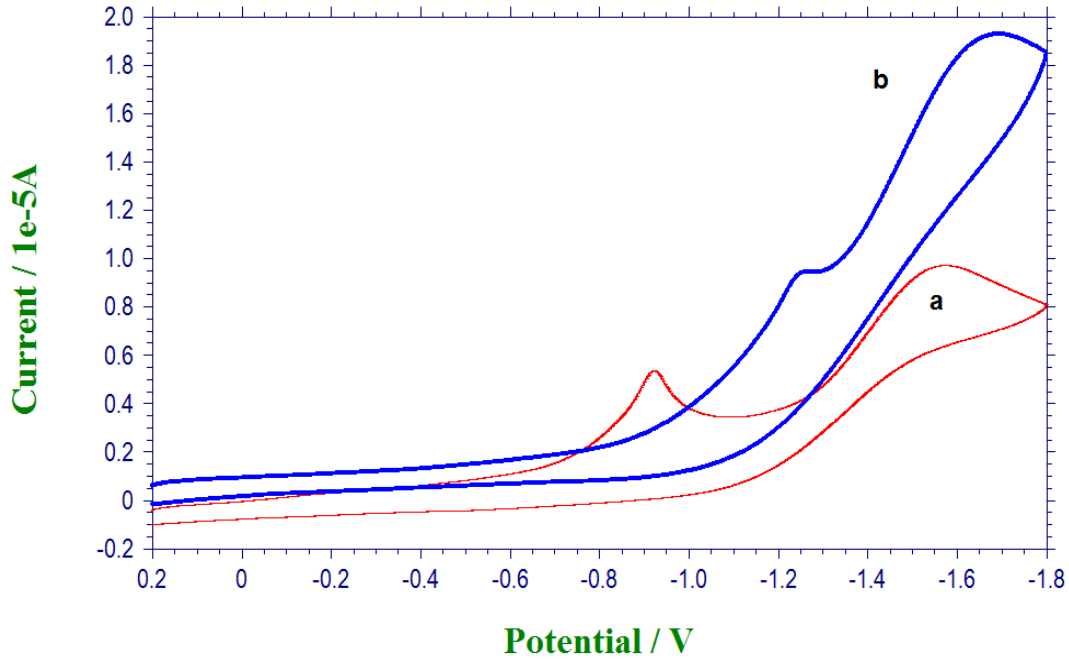
Şekil 4.40. a) MUA/PANI kaplanmış Au b) Boş Au yüzeyin SEM görüntüsü.

Au/MUA/PANI ve boş Au yüzeylerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendiğinde, tiyol tabakası kaplı yüzeyde PANI filminin homojen gözenekli nano yapı gösterdiği anlaşılmıştır (Şekil 4.40. a ve b).

4.4.3.2. Au/MUA/PANI mikroelektrotta Vinklozolinin Elektrokimyasal Davranışı

Au/MUA/PANI mikroelektrot ile -1,8 V +0,2 V aralığında $1,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ vinklozolin içeren 0,1 M TBAP/ CH_2Cl_2 çözeltisinde alınan voltamogramda -1,2 V ve -1,6 V'da öne çıkan indirgenme piklerinin varlığı göze çarpmaktadır (Şekil 4.41.b). Boş Au elektrottan alınan voltamograma göre çok fark gözlenmemiştir (Şekil 4.41.a). Bu piklerin oluşumu ve indirgenme prosesi, daha önce bahsedildiği gibi, VZ'ye ait hetero-halkanın (okzazolidin halkası) ayrılması ve klor atomlarının ayrılmasıyla

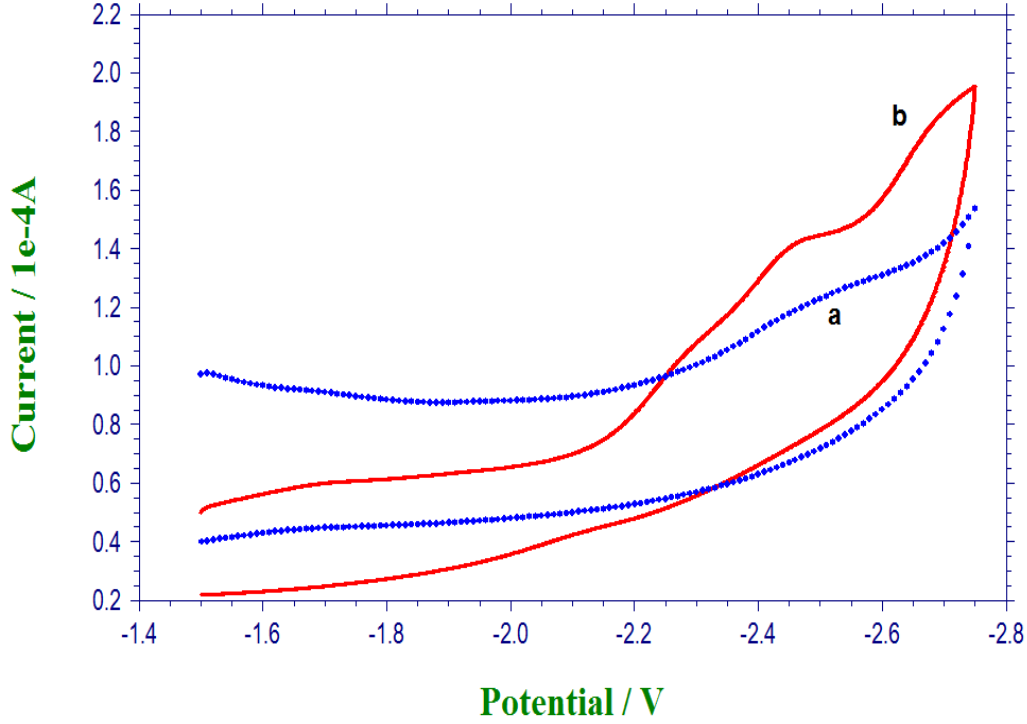
beraber C=O bağının indirgenmesini içeren iki basamaklı redoks olayını ifade etmektedir.



Şekil 4.41. 0,1 M TBAP/CH₂Cl₂ içerisinde VZ:1,2 mg.mL⁻¹, -1,8 V ile +0,2 V aralığında **a)** Au/MUA/PANI **b)** Au elektrot ile SCE'ye karşı alınan dönüşümlü voltamogramlar (Tarama hızı:100 mV.s⁻¹).

4.4.4. GCE'de VZ'nin Asetonitril İçerisindeki Elektrokimyasal Davranışı

3 mg.mL⁻¹ VZ içeren 0,1 M tetrabütülamonyum hegzaflozofosfat (TBAPF₆)/asetonitril (ACN) çözeltisinde GCE ile -1,5 V ile -2,7 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramda -2,5 V civarında indirgenme piki gözlenmiştir (Şekil 4.42). Literatürde, 0,1 M TBAPF₆/ACN ortamında, statik cıva damla elektrotta -2,0 V'da gözlenmiş olan indirgenme piki ise burada gözlenmemiştir. Ayrıca, -2,5 V'daki indirgenme piki, ancak VZ derişiminin çok yüksek olduğu çözelti ortamında gözlenebilmiştir.



Şekil 4.42. 0,1 M TBAPF₆ içeren asetonitril (ACN), **a)** VZ: 0 mg.mL⁻¹, **b)** VZ: 3 mg.mL⁻¹, çözeltisinde -1,5 V ile -2,7 V aralığında GCE ile alınan CV (Tarama hızı: 200 mV.s⁻¹).

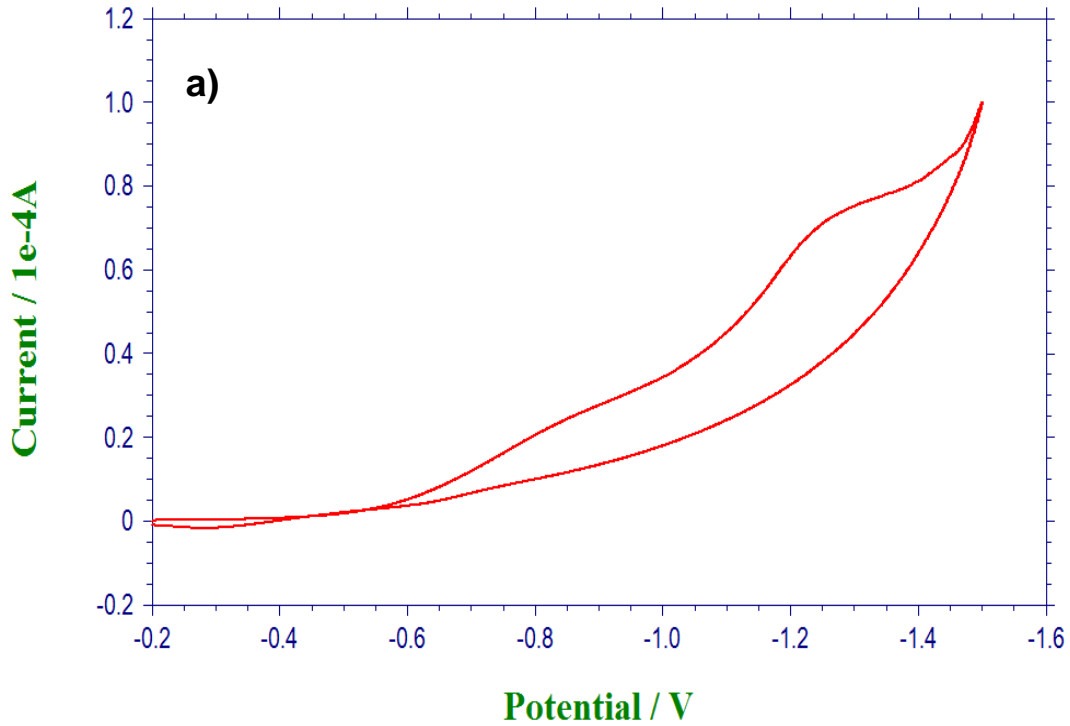
4.4.5. İndirgenmiş GO-kitosan Modifiye PGE Üzerinde VZ'nin Sulu Ortamda Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

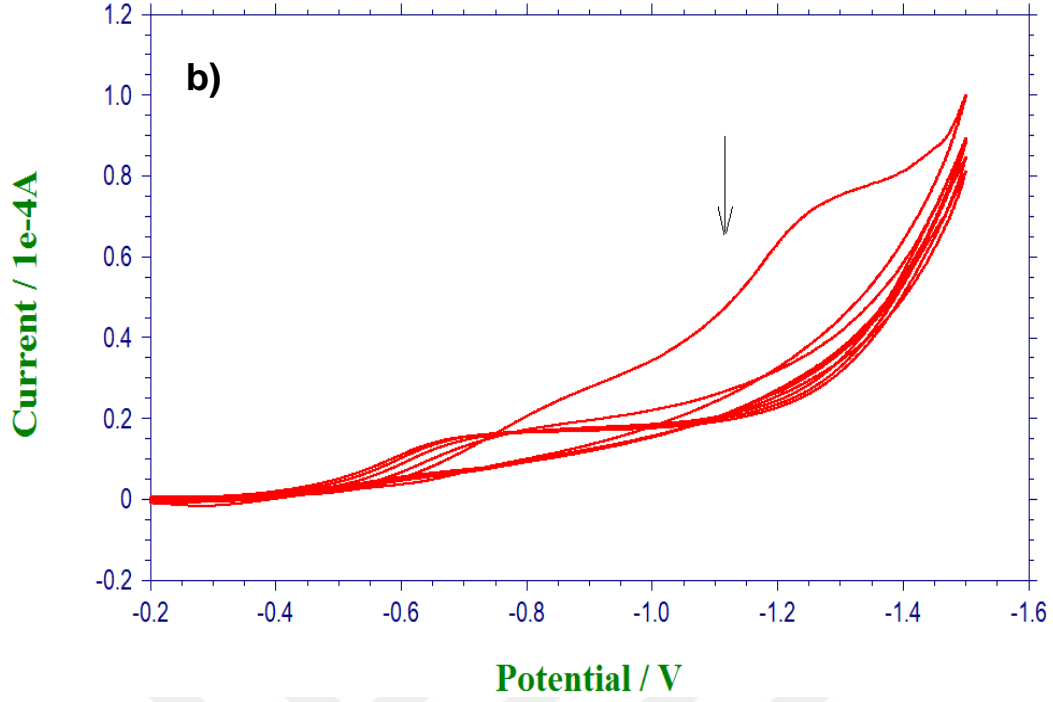
4.4.5.1. rGO-kitosan Modifiye PG Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

GO tabakaların sulu çözeltilerinde kimyasal indirgememesinin tersinmez agglomeratlar oluşturduğu bilinmektedir [148]. Bir elektrot ile temas halinde bulunan GO tabakaları, elektron alarak elektrokimyasal olarak indirgenir ve doğrudan elektrot yüzeyinde çözünmez GR tabakaları oluşturabilir. Diğer yandan kitosanın da film oluşturma yeteneği bulunmaktadır [148,110].

GO'nun oksijen içeren kısımlarının (düzlemsel kısımda -OH, C-O-C üzerinden ve kenar kısımlarda -COOH'ların) etkin bir şekilde indirgenmesi için elektrokimyasal indirgenmenin sunduğu avantajlardan yararlanarak modifiye elektrot elde edilmiştir. Kitosan çözeltisi içerisinde grafen oksit tabakalarının sonike edilerek dağıtılmasıyla elde edilen GO dispersiyonunun (1mg.mL⁻¹) PGE üzerinde

elektrokimyasal indirgenmesine ait ilk döngü şekil 4.43.a'da verilmiştir. Elektrokimyasal indirgenme için -0,2 V ile -1,5 V potansiyel aralığında, elde edilen dönüşümlü voltamogramda, -1,0 V'dan başlayan ve -1,3 V değerinde (Ag/AgCl'ye karşı) büyük bir katodik pik gözlenmiştir. Bu büyük indirgenme akımı, GO'nun yapısındaki oksijen gruplarının indirgenmesi nedeniyle gözlenmiştir. İkinci döngüde ise, negatif potansiyellerdeki indirgenme akımı önemli ölçüde azalmış ve tarama sayısı arttıkça kaybolmuştur (Şekil 4.43.b). Bu sonuç, elektrokimyasal indirgenmenin hızlı, tersinmez şekilde ve negatif potansiyellerde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu şekilde elektrokimyasal sentez ile tek adımda ve çevre dostu olarak hazırlanan rGO-CS bazlı kompozit modifiye elektrot, rGO-CS/PGE olarak adlandırılmıştır.

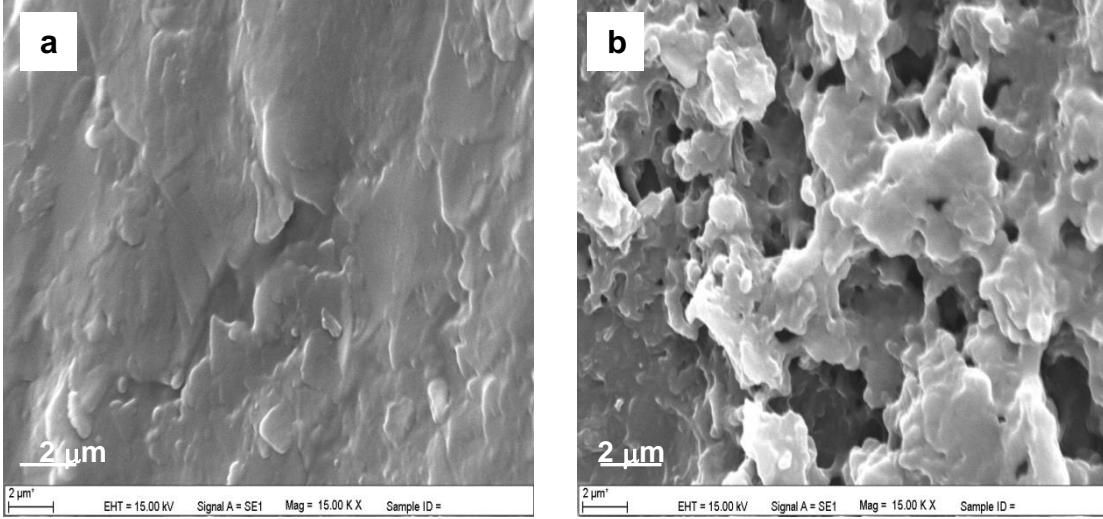




Şekil 4.43. 1 mg.mL⁻¹ GO-CS çözeltisine daldırılan PGE ile alınan **a)** ilk döngü **b)** 5 döngü kaplamaya ait dönüşümlü voltamogram. Tarama hızı: 50 mV.s⁻¹.

4.4.5.2. rGO-CS/PGE'nin Morfolojik Karakterizasyonu

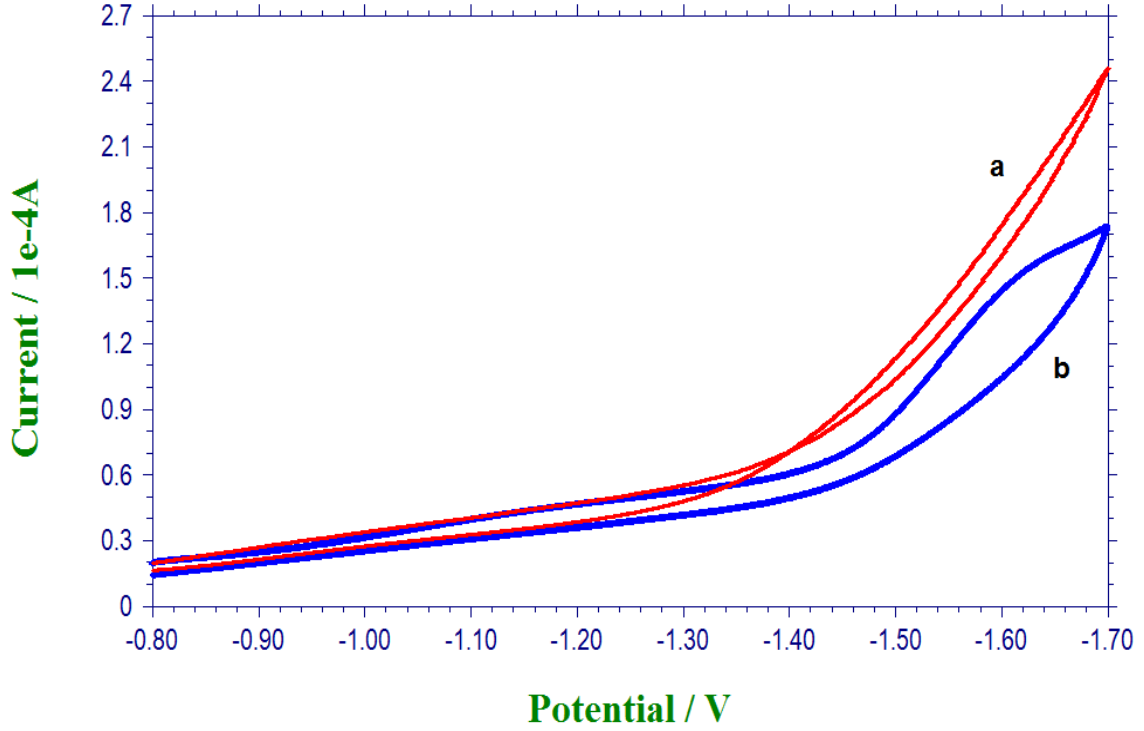
Şekil 4.44.b'de verilen rGO-CS kompozit filmin SEM görüntüsü, boş PGE yüzeyi (Şekil 4.44.a) ile kıyaslandığında buruşuk ve kırışık grafen film yapısını göstermektedir. Kitosan molekülü, grafen tabakaları arasında yerleşerek hem dağılma ortamı olarak hem de stabilizör olarak görev yapmıştır. Bu yapıdaki gelişmiş yüzey-hacim oranına sahip filmin, yüksek verimde VZ'nin yakalanması ve elektrokimyasal olarak incelenmesi için uygun bir yüzey olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.44. a) PGE b) rGO-CS/PGE yüzeylere ait SEM görüntüleri.

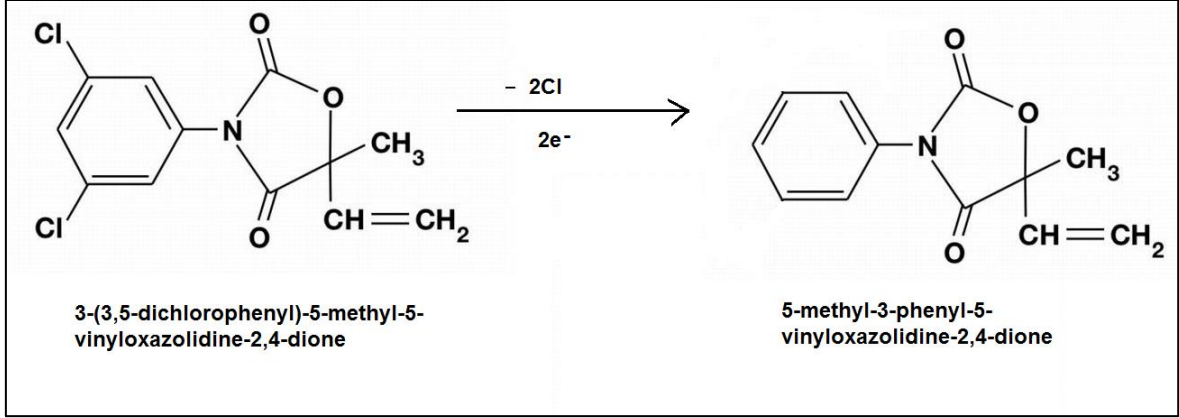
4.4.5.3. rGO-CS/PGE ile VZ'nin Elektrokimyasal Davranışının Sulu Sistemde İncelenmesi

Doğal sistemlerde, mantar ilaçlarının suda ve diğer çözücüler içindeki çözünürlüğü, pestisit davranışı üzerine önemli bir rol oynamaktadır. Suda düşük çözünürlük gösteren VZ'nin sulu ortamdaki çözünürlüğünün katyonik bir yüzey aktif madde, Hegzadesil trimetil amonyum bromür (CTAB), ilavesiyle oldukça artmış olduğu literatürdeki Rather ve grubunun yaptığı bir çalışmada belirtilmiştir. [175]. Katyonik yüzey aktif madde, CTAB'ın çözünmüş sistemindeki küçük miktarlarda Br^- iyonlarının VZ'nin hidrolizini hızlandırdığı, CTAB misellerin yüzeyindeki karakteristik iyon değişimi (OH^- ve Br^- arasındaki) ile gerçekleştiği açıklanmıştır.



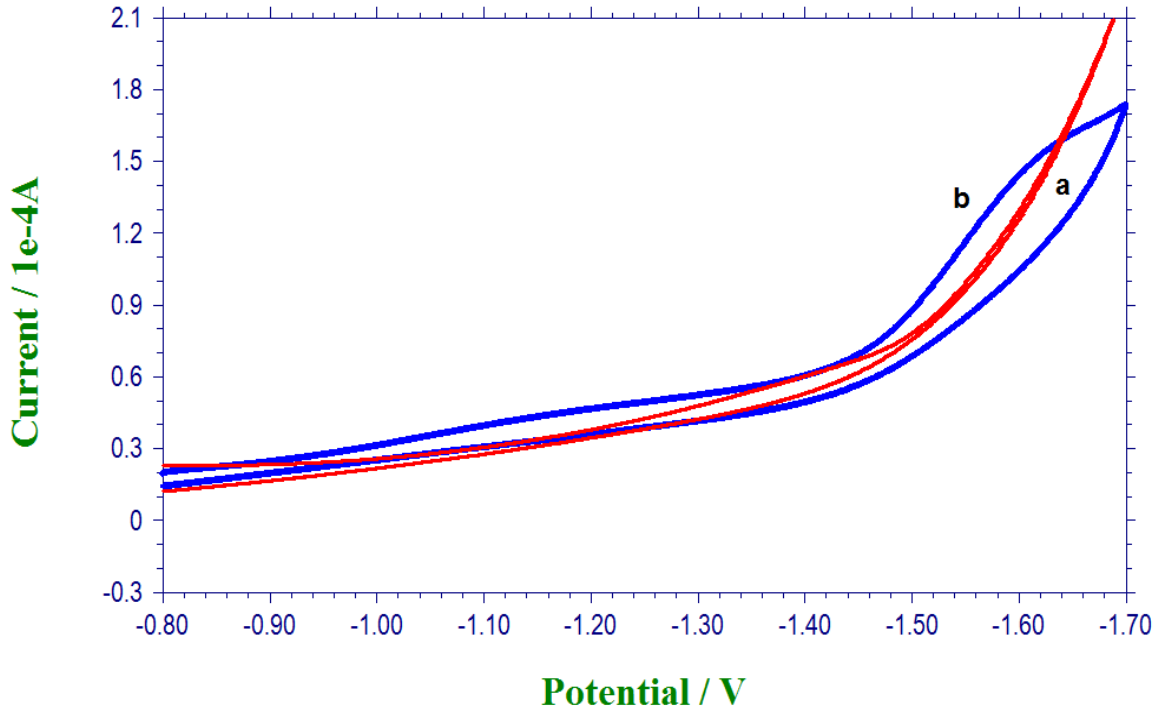
Şekil 4.45. rGO-CS/PGE ile **a)** Boş **b)** 30 μM VZ, $2,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ CTAB içeren BR pH 7,5 dönüşümlü voltamogramlar. Tarama Hızı 100 mV.s⁻¹.

Şekil 4.45' de gösterilen dönüşümlü voltamogramda, vinklozolin, rGO-CS/PGE ile $2,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ CTAB içeren pH 7,5 BR tamponunda -1,6 V potansiyel değerinde (Ag/AgCl'ye karşı) geniş bir katodik pik sergilemiştir. Bu katodik pikin, C-Cl bağının ayrılarak yapıdaki iki klor atomuna indirgenmesine denk geldiği belirtilmiştir [79,173]. Geri döngüde ise, anodik bölgede yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Bu tersinmez davranışa ait vinklozolinin başlangıç indirgenme prosesi, Şekil 4.46' da, Pospisil ve grubu tarafından literatürde voltametri ile DME, HMDE, SMDE ve altın mikroelektrotlarda mümkün indirgenme yolları ve kararlı ve hipotetik ürünlerinin anlatıldığı elektrokimyasal çalışmalar da temel alınarak özetlenmiştir [79,207].



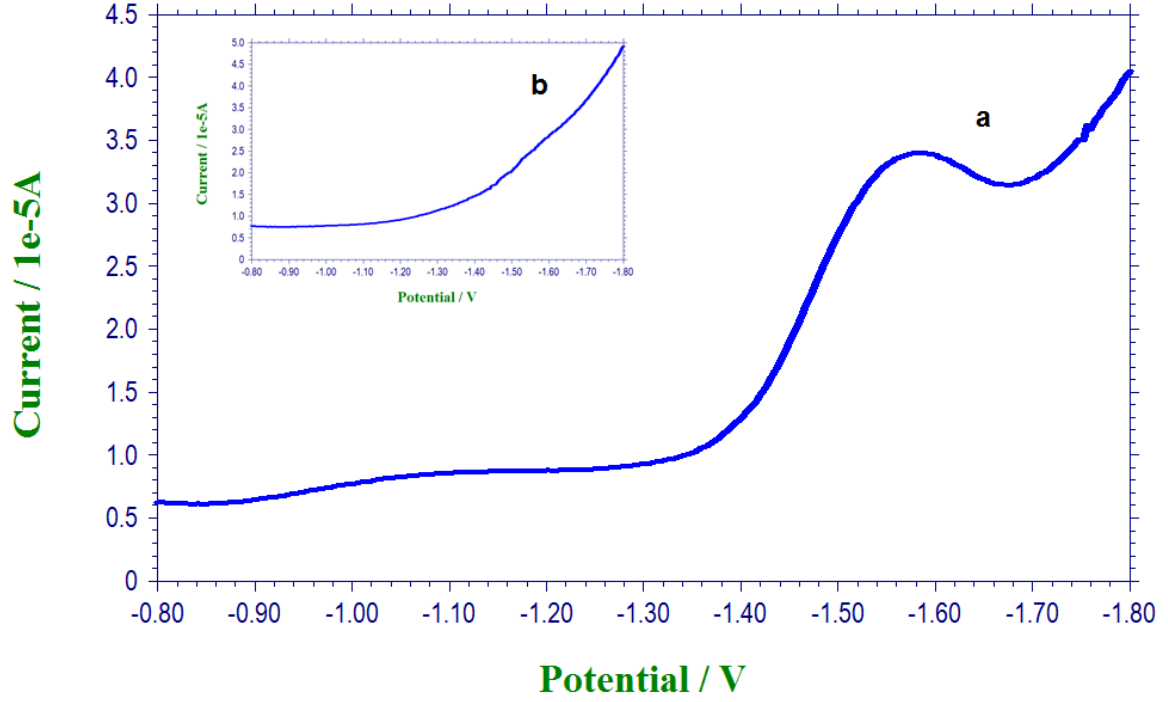
Şekil 4.46. Vinklozolinin indirgenmesine ait elektrot mekanizması [79, 207].

Ayrıca şekil 4.47'de görüldüğü gibi, çıplak kalem grafit elektrot ile karşılaştırıldığında -1,6 V'daki katodik pik belirgin bir şekilde elde edilmiştir. Bu gözlemlere dayanarak, yüzeyde bulunan rGO'nun pik akımının geliştirilmesi ve aşırı potansiyelin azalmasına yol açtığı söylenebilir.



Şekil 4.47. a) rGO-CS/PGE b) PGE ile $30 \mu\text{M}$ VZ, $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ CTAB içeren BR pH 7,5 dönüşümlü voltamogramlar. Tarama Hızı 100 mV.s^{-1} .

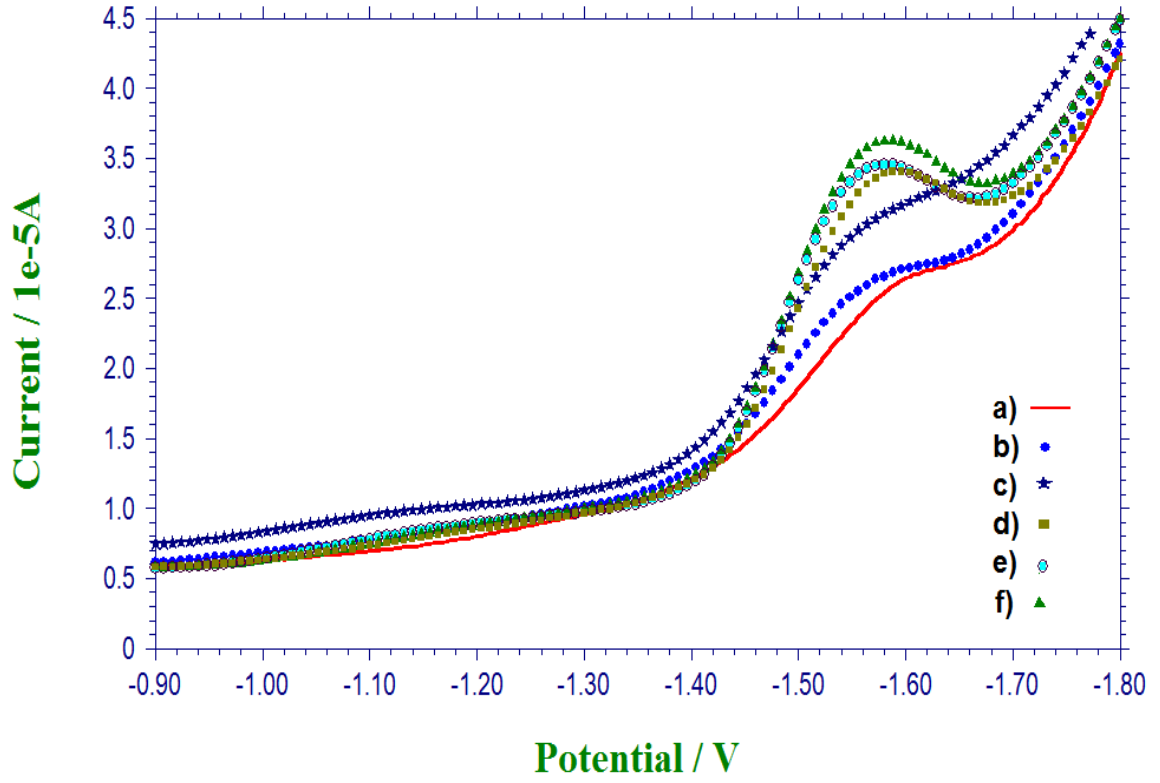
Aynı koşullarda rGO-CS/PGE ile alınan kare dalga voltamogram incelendiğinde ise -1,6 V'da iyi tanımlanmış bir indirgenme piki CV'de elde edilen pike göre daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır (Şekil 4.48).



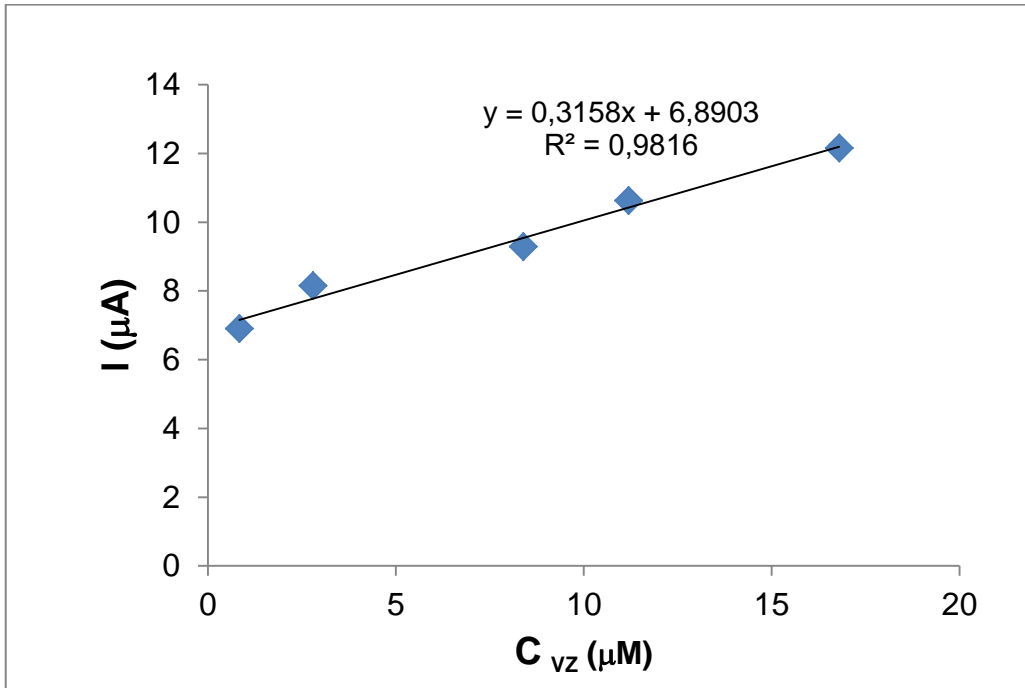
Şekil 4.48. rGO-CS/PGE ile SWV voltamogramlar **a)** 5,5 μM VZ **b)** 0 M VZ içeren $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ CTAB içinde BR pH 7,5.

Düşük VZ derişimlerinde daha iyi pikler vermesi ve daha düşük zemin akımı oluşturması nedeniyle kare dalga voltametrik modu, artan derişimlerdeki VZ cevabının izlenmesi için kullanılmıştır (Şekil 4.49). rGO-CS/PGE'den elde edilen kare dalga pik akımı $1,39 \times 10^{-6} \text{ M} - 2,79 \times 10^{-5} \text{ M}$ VZ derişimleri arasında doğrusallık göstermiştir (Şekil 4.50) ($R^2 = 0,98$). Gözlenebilme sınırı ise $1,07 \mu\text{M}$ olarak tespit edilmiştir.

Bu şekilde, grafen-kitosan bazlı kompozit film, VZ'nin CTAB içeren tampon çözeltide kalem grafit elektrot üzerinde elektrokimyasal davranışının elde edilmesinde rol oynamıştır.



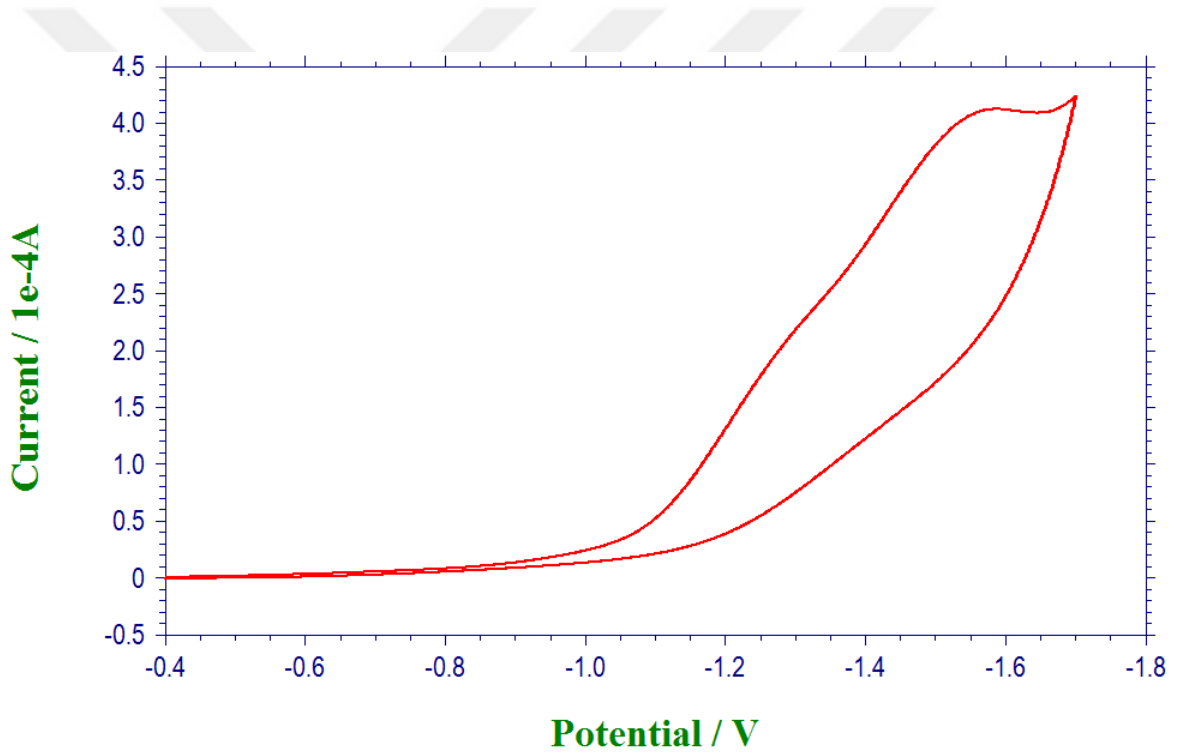
Şekil 4.49. rGO-CS/PGE ile SWV voltamogramlar a) $1,396 \times 10^{-6}$ M b) $2,79 \times 10^{-6}$ M c) $8,38 \times 10^{-6}$ M d) $1,12 \times 10^{-5}$ M e) $1,68 \times 10^{-5}$ M f) $2,79 \times 10^{-5}$ M VZ içeren 2×10^{-4} mol.L⁻¹ CTAB içinde BR pH 7,5.



Şekil 4.50. VZ derişimine karşı pik akımı grafiği.

4.5. PNT kaplı PGE (PNT/PGE) Üzerinde Atrazin (ATZ) Tayini

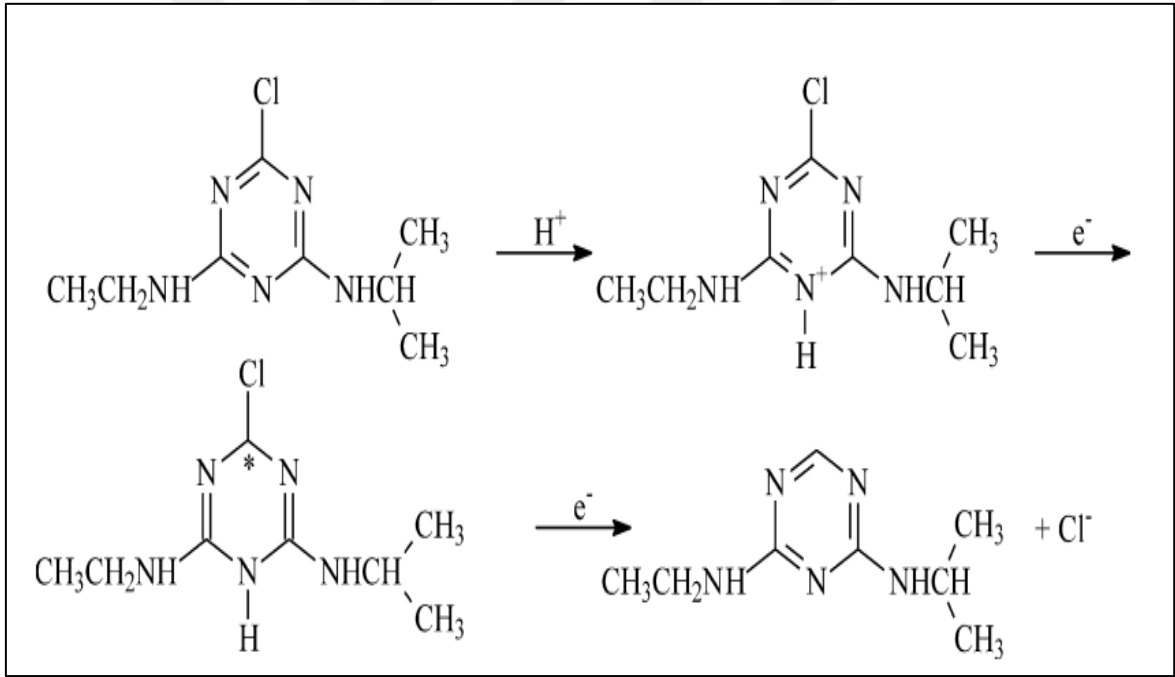
Atrazin pestisiti, oldukça negatif potansiyel değerlerinde pik maksimumu gösteren elektroaktif bir bileşiktir. Literatürde bahsedilen önceki çalışmalarda atrazinin, damlayan cıva elektrotta (HDME) asidik ortamda -900 mV civarında bir veya iki adet pik göstererek tersinmez şekilde indirgendiği [181], altın ve camısı karbon elektrotta ise indirgenmenin gözlenmediği açıklanmıştır [208]. Ayrıca, ATZ'ye ait elektrokimyasal cevap alınması için çeşitli modifiye elektrotlar ve enzim bazlı sensörler de kullanılmıştır [182-186]. Bu çalışma kapsamında, peptit nanotüp modifiye kalem uçların (PNT/PGE), ATZ varlığındaki cevapları ilk defa incelenmiştir.



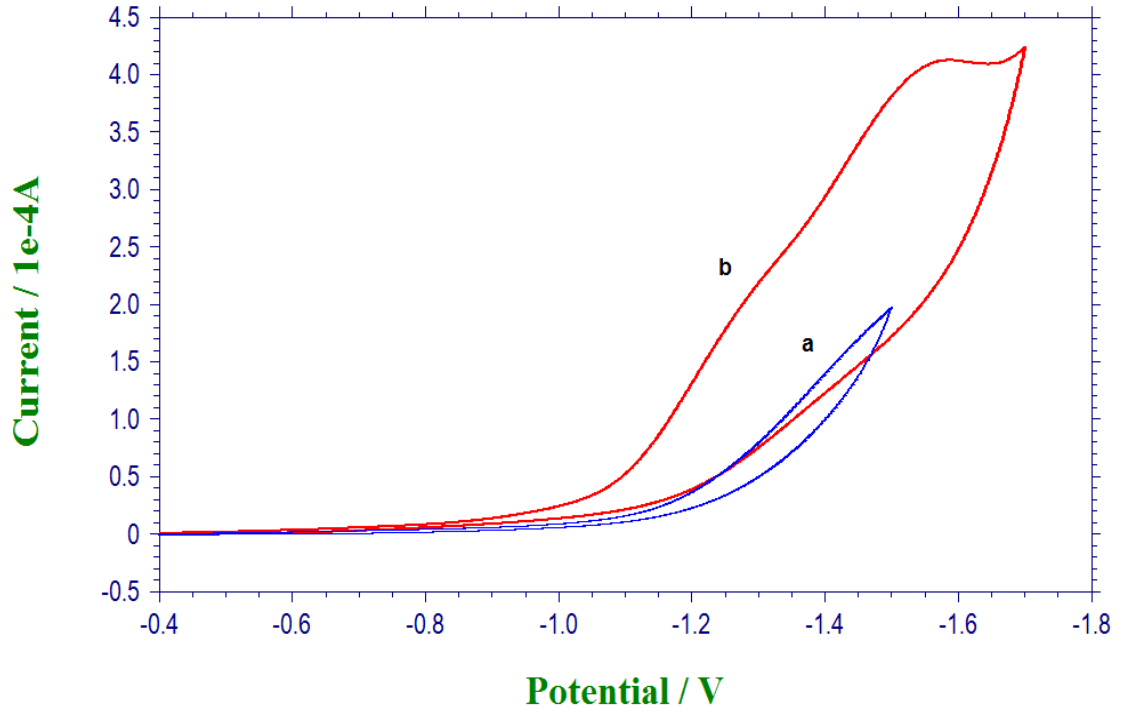
Şekil 4.51. PNT/PGE'nin $2,5 \times 10^{-4}$ M ATZ içeren pH 4,05 BR çözeltisindeki CV davranışı. Tarama hızı : $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

PNT modifiye PG elektrodun hazırlanması 4.2 kısmında anlatılmıştı. Öncelikle, dönüşümlü voltametri tekniği ile, 0 V ile -1,7 V aralığında PNT/PGE kullanılarak N_2 gazı geçirilmiş $2,5 \times 10^{-4}$ M ATZ içeren pH 4,05 BR tampon çözeltisinde potansiyel taraması yapılmış ve katodik bölgede -1,5 V'da (AgAgCl'ye karşı) indirgenmeye ait bir pik gözlenmiştir (Şekil 4.51). Bu pik, şekil 4.52'de gösterildiği gibi; De Souza ve grubu tarafından önerilen, atrazinin protonlanma dengesinin ardından triazin

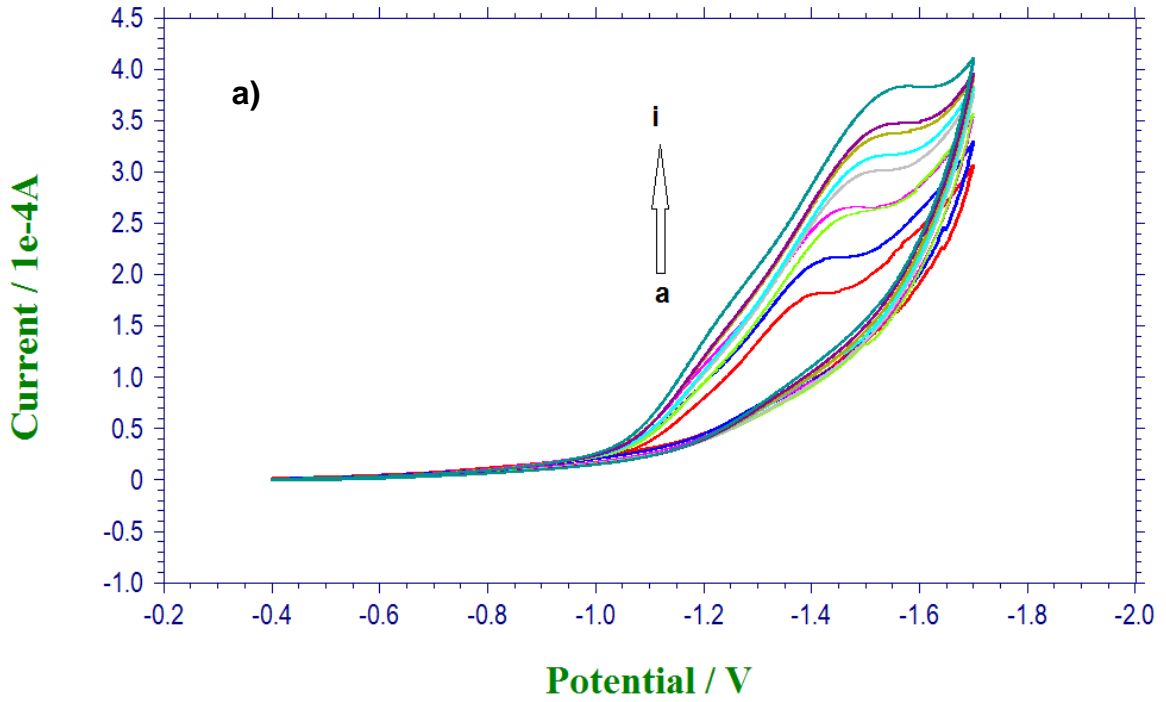
halkasındaki C-Cl bağıının indirgenmesi ve ayrılmasına denk gelir [182]. Aşağıdaki mekanizmaya göre, ilk basamakta, asidik ortamda triazin halkasında bulunan 5 konumundaki azot, yüksek elektron yoğunluğundan dolayı protonlanmaktadır. Ardından; 2 elektron transferi ile yapıdaki Cl atomu ayrılarak HCl oluşturmaktadır. Geri döngüde, buna karşılık gelen yükseltgenme pikinin olmayışı, ATZ'nin elektrot yüzeyinde tersinmez elektrot prosesini işaret eder. Atrazin içeren çözeltide çıplak PGE (Şekil 4.53.a) ile karşılaştırıldığında, PNT/PGE (Şekil 4.53.b) ile elde edilen indirgenme dalgası daha yüksektir. ATZ'ye ait bu elektrokimyasal cevap, literatürde toksik olan cıva elektrotlar, toksik olmayan katı amalgam elektrotlar ve boron katkılanmış elmas elektrotlarda elde edilen cevaplarla uyumludur [181,182,184].

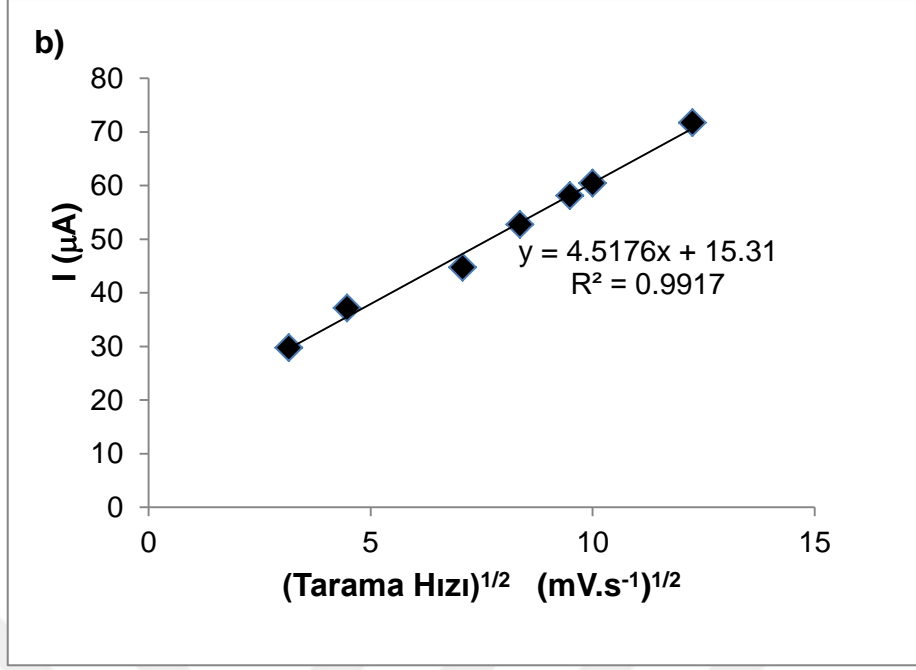


Şekil 4.52. Atrazin'in elektrokimyasal indirgenme mekanizması [182].



Şekil 4.53. a) PNT/PGE ile boş pH 4 BR çözeltisindeki b) PGE ile c) PNT/PGE ile $2,5 \times 10^{-4}$ M ATZ içeren pH 4 BR çözeltisindeki CV davranışları. Tarama hızı: 0,1 V/s.





Şekil 4.54. a) 2.5×10^{-4} M ATZ içeren pH 4,05 BR'de PNT-PGE farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlar (a-i):10; 20; 40; 50; 70; 80; 90;100; 120 mV.s^{-1} . **b)** Tarama hızının kareköküne karşı indirgenme pik akımlarının grafiği.

İndirgenme akımının üzerine, CV tarama hızının etkisi incelendiğinde ise, tarama hızının kareköküne karşı pik akım değerleri doğrusallık göstermiş ve atrazinin indirgenme prosesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermiştir (Şekil 4.54.a ve b) [182, 185].

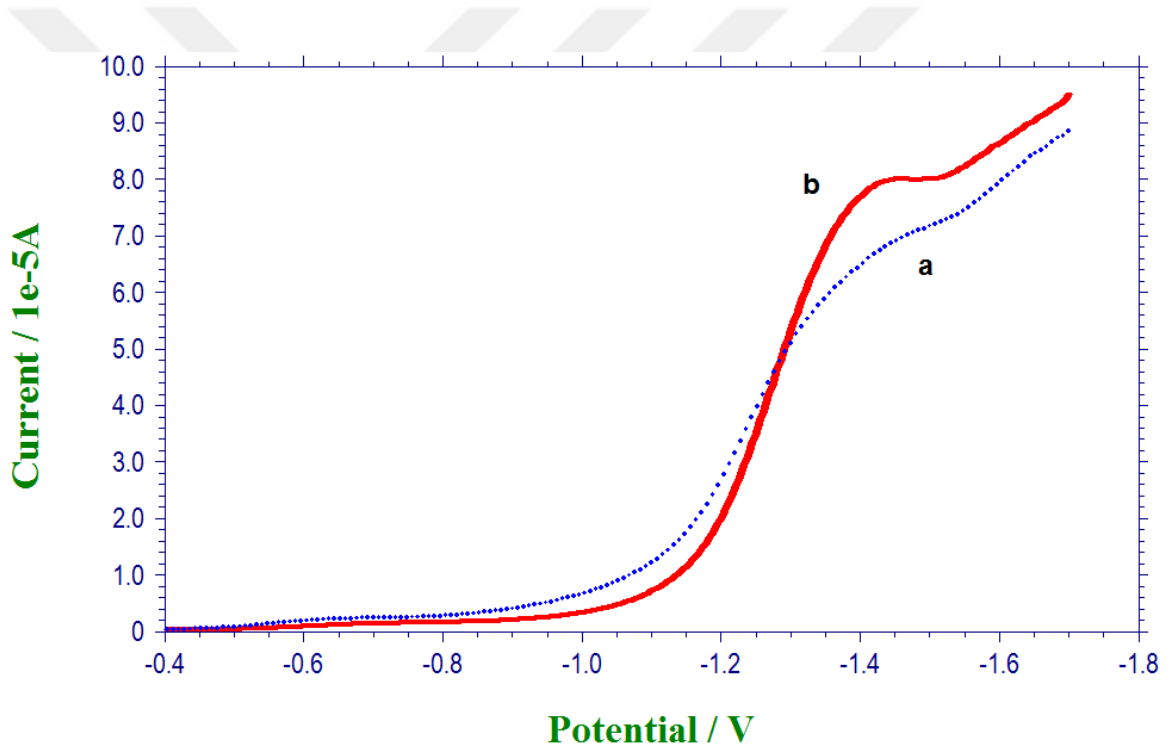
4.5.1. pH Çalışması

Atrazinin indirgenme potansiyeli protonlanmış azot tarafından kontrol edildiği için, atrazin, asidik çözeltilerde elektroaktiftir. Hız belirleyen basamakta bir adet proton bulunur [209]. Maksimum pik akımı pH 4'de elde edilmiştir.

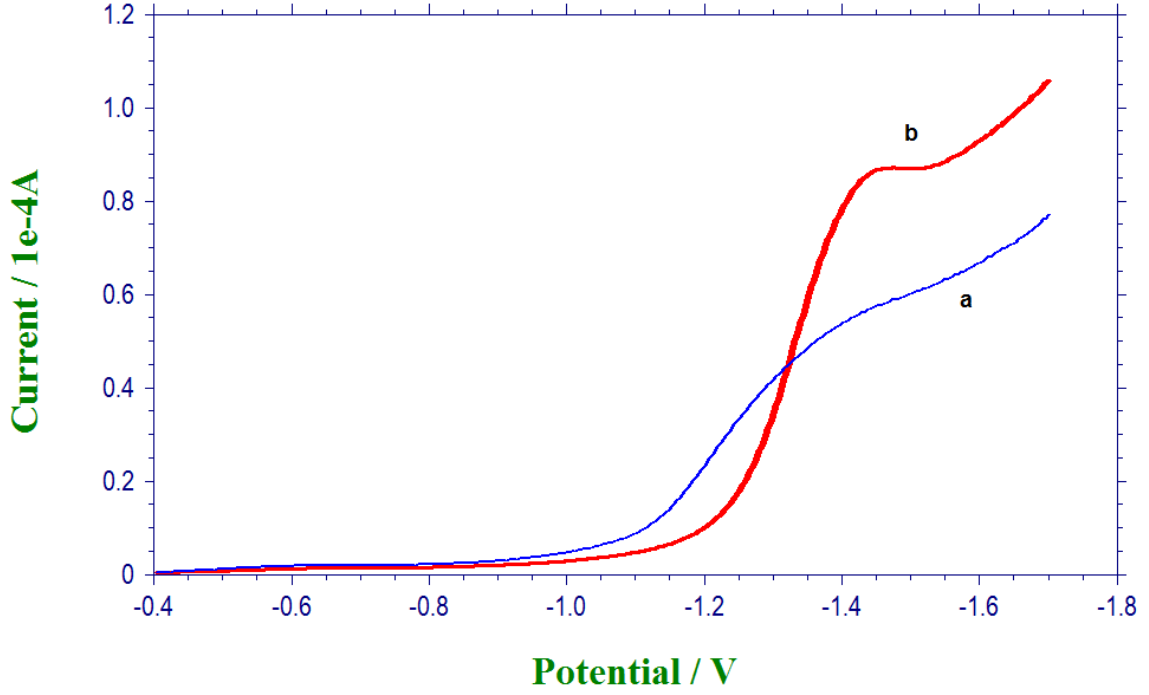
4.5.2. Kare dalga voltametri ile PNT/PGE ile Atrazinin İncelenmesi

Kare dalga voltametri (SWV), yükleme akımlarından bağımsız olarak hassas ve hızlı analiz imkanı sağlayan puls voltametrik tekniği olarak atrazin tayininde sıkça kullanılmıştır. PNT modifiye PGE ile boş pH 4,05 tampon çözeltisinde ve atrazin

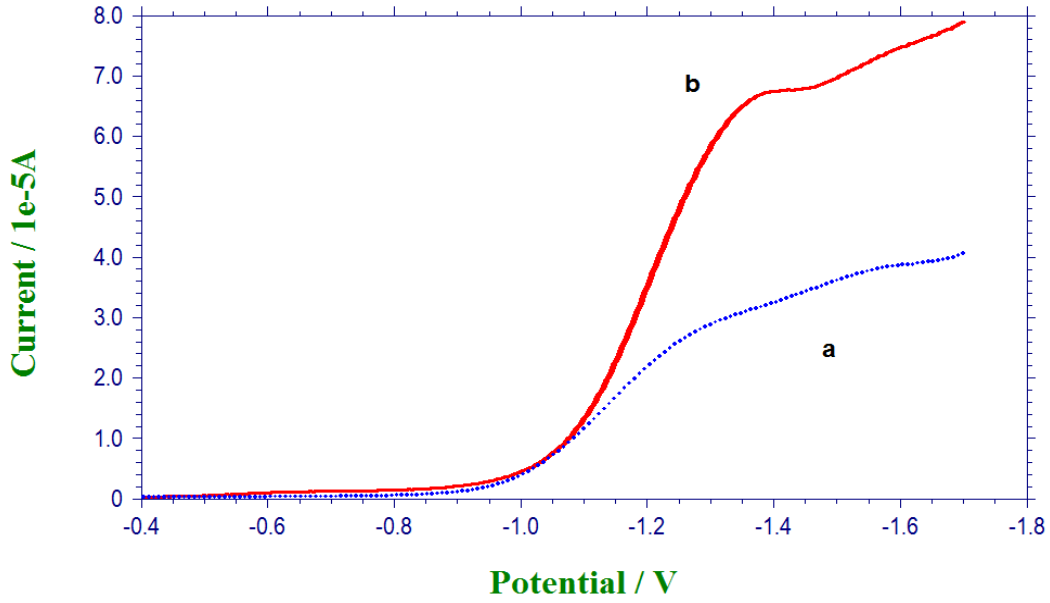
içeren pH 4,05 tampon çözeltisinde alınan kare dalga voltamogramları incelendiğinde ise (Şekil 4.55); -1,4 V civarında (Ag/AgCl'ye karşı) ATZ'ye ait indirgenme piki literatürle uyumlu olarak elde edilmiştir. Ayrıca, çıplak PGE ve GCE ile kıyaslandığında PNT/PGE ile atrazin varlığında elde edilen pik akımının daha yüksek olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.56 ve Şekil 4.57). Bu artışın, atrazinin amino grupları ve hetero halkadaki azot grupları ile PNT'nin difenilalaninde bulunan oksijen atomları arasında kurulan hidrojen bağları sayesinde olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.55. PNT/PGE ile **a)** boş pH 4,05 BR **b)** $2,5 \times 10^{-5}$ M ATZ içeren pH 4,05 BR'de alınan kare dalga voltamogramlar.

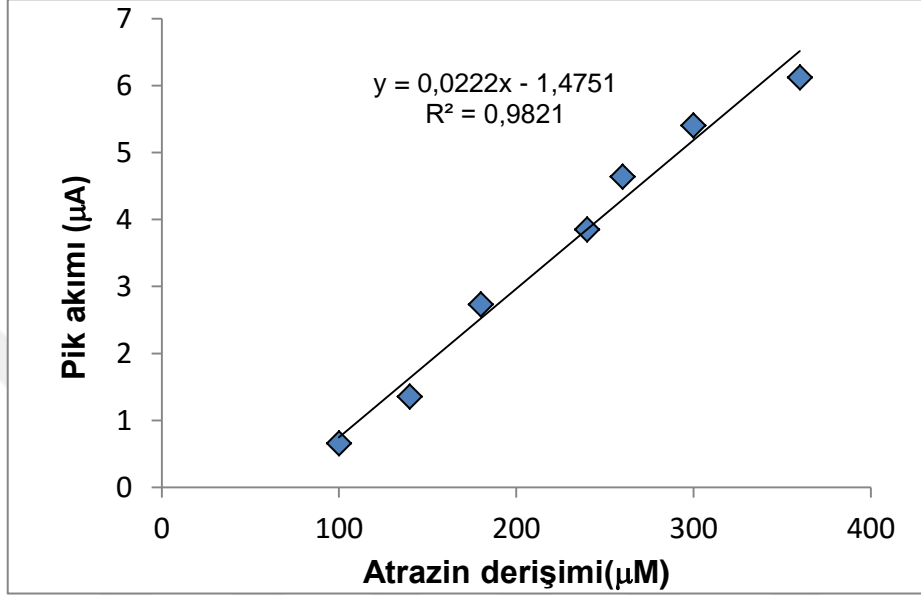


Şekil 4.56. a) PGE b) PNT/PGE ile $2,5 \times 10^{-5}$ M ATZ içeren pH 4,05 BR'de alınan kare dalga voltamogramlar.



Şekil 4.57. a) GCE b) PNT-PGE ile $2,5 \times 10^{-5}$ M ATZ içeren pH 4,05 BR'de alınan voltamogramlar.

Artan ATZ derişimiyle kare dalga voltamogramlarından elde edilen indirgenme pik akım değerleri artmıştır. PGE/PNT ile ATZ için 100 μM – 360 μM derişim değerleri aralığında doğrusallık elde edilmiş olup gözlenenbilme sınırı 24,32 μM değerinde literatürde elde edilen sonuçlardan yüksek bir şekilde hesaplanmıştır (şekil 4.58).



şekil 4.58. PNT/PGE ile ATZ derişimine (100 μM , 140 μM , 180 μM , 200 μM , 240 μM , 260 μM , 300 μM , 360 μM) karşı ölçülen pik akım değerlerini gösteren kalibrasyon grafiği.

Çizelge 4.10. ATZ tayini için literatürde yapılan bazı çalışmalar.

Elektrot	FT (Doğrusal Aralık)	Elektrokim. Teknik	LOD	Referans
Bizmut Film Elektrot	$6,7 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-5}$ mol.L ⁻¹	Diferensiyal Puls Adsorptif Sıyırma Voltametri	$1,4 \times 10^{-7}$ mol.L ⁻¹	Figueiredo-Filho et al. (2011)
Boron-katkılanmış Elmas Elektrot	0,05 - 40 μM	SWV	10 nM	Svorc et al. (2013)
Asılı Cıva Damla Elektrot (HMDE)	10 - 250 $\mu\text{g.L}^{-1}$	SWV	2 $\mu\text{g.L}^{-1}$	dos Santos et al. (2004)
Cıva Film Elektrot	0,5-60 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Adsorptif Sıyırma Voltametri	0,024 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Maleki et al. (2007)
Moleküler Baskılanmış Polimer (MIP)-modifiye elektrot	1 - 10 μM	CV	Bildirilmemiş	Shoji et al. (2003)
(MPCP) (Moleküler Baskılanmış Poli(EDOT-co-3-tiyofen asetik asit))	$10^{-8} - 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	SWV	10^{-9} mol.L ⁻¹	Lattach et al. (2012)
Katı bakır amalgam elektrot	0,71 - 11,05 μM	SWV	0,0142 μM	De Souza et al. (2005)
PNT/PGE	100-360 μM	SWV	24,32 μM	Bu çalışma

5. SONUÇLAR

Pestisitlerin çoğu toksikolojik açıdan zararlıdır. Ayrıca bazıları kanserojen, sinir sistemini etkileyici ve hatta mutasyon oluşturucu etkiye sahiptir. Gıdalarda bulunan pestisit kalıntı miktarlarının bilinmesi; insan sağlığı ve tarımsal ürünlerin ithalat ve ihracatı açısından önem taşımaktadır. Çevresel örneklerde pestisit izlenmesinde elektroanalitik teknikler, yüksek hassasiyet, basitlik ve ucuzluk gibi sağladığı avantajlar sayesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Pestisitlerin enzimatik olmayan veya toksik cıva bazlı elektrotlar kullanımına gerek kalmadan direkt elektrokimyasal tayini oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, farklı nano malzemelerle modifiye elektrotlar ile bazı pestisitlerin analizleri için voltametrik teknikler kullanılarak yeni elektroanalitik yöntemlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. İncelenen pestisitler sırasıyla, organofosforlu yapıya sahip üç farklı pestisit türü; metil-parathion, fenitrothion ve malathion, bir dikarboksiimid türü pestisit; vinklozolin ve bir triazin türü pestisit; atrazindir. Aktif maddelerin seçiminde, kimyasal yapıları, dahil oldukları yapısal grup, tarımda kullanım sıklığı ve çevre ve insan sağlığına riskleri gibi maddeler göz önünde bulundurulmuştur.

Pestisitler, büyük organik moleküller olmaları sebebiyle elektrokimyasal reaksiyonlarının çoğu, elektrot kirlenmesi ile sonuçlanan yavaş elektrot kinetiği sergiler. Bu durum, pestisitlerin elektrokimyasal tayinlerinde kullanılacak biyosensör performansının geliştirilmesi amacıyla, elektrot yüzeylerinin uygun elektrot materyalleri ile modifikasyonunu gerekli kılmıştır.

İlk olarak organofosforlu bir pestisit olan metil parathionun elektrokimyasal tayini polianilin/karbon nanotüp kompozit modifiye kalem elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. SWCNT-PANI/PG elektrotlar hazırlanmış ve elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Ardından oluşturulan nano yüzey üzerinde ilk defa metil parathion (MP) pestisitinin elektrokimyasal cevabı elde edilmeye çalışılmış ve bunun için optimize koşullar belirlenmiştir (pH 7,0 BR tampon çözeltisi, 2 mC polimer-karbon nanotüp kompozit film kalınlığı). Tarama hızı çalışmalarında MP'nin SWCNT-PANI/PGE ile gerçekleşen prosesinin adsorpsiyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır. Pik potansiyeli üzerine pH etkisi incelendiğinde yükseltgenme indirgenme prosesinin aynı sayıda proton ve

elektron içeren iki-elektron transferli olduğu anlaşılmıştır. SWCNT-PANI yüzeyin daha fazla elektrokimyasal etkin yüzey alanına sahip olması MP'den iyi tanımlanmış ve son derece duyarlı elektrokimyasal cevap alınmasına sebep olmuştur. MP'nin yapısındaki fenil grubu ile polianilin yapısındaki fenil grubu metil parathionun SWCNT-PANI film ile elektrot yüzeyinde "π-π" hidrofobik etkileşimi ile ve/veya hidrojen bağı ile akım cevabının yükselmesine neden olmuştur. Ardından MP için DPV yöntemiyle derişim çalışması gerçekleştirilmiş ve $0,32 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ile $11,6 \mu\text{g.mL}^{-1}$ MP derişimi arasında SWCNT-PANI/PGE ile $-0,150$ V civarında ölçülen akım değerlerinin lineerlik gösterdiği ($R^2=0,9887$) anlaşılmıştır. Gözlenebilme sınırı $19,2 \text{ ng.mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Portakal ve salatalık örneklerinde MP için % 95,5 -107,4 geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sensör, MP için iyi elektronik özellikler sergilemiştir.

PNT modifiye kalem grafit elektrot, ilk defa fenitrothion tayini için sensör geliştirilmesinde kullanılmıştır. PNT/PGE yüzeyi tübüler bir morfoloji göstermiştir ve yüzeydeki PNT'ler elektron transfer prosesini oldukça hızlandırmıştır. FT'nin elektrokimyasal davranışı düşük pH değerlerinde daha iyi elde edilmiş olup, optimum pH değerinde (pH 2,0 BR'de) PNT/PGE'de tarama hızının artmasıyla elde edilen indirgenme akım değerleri tarama hızının kareköküyle doğrusal olarak artmış ve indirgenme prosesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiği anlaşılmıştır. İndirgenme prosesinin iki elektron katılımıyla gerçekleştiği hesaplanmıştır. Miktar tayini için yapılan çalışmalarda, artan fenitrothion derişimiyle elde edilen indirgenme pik akımları $0,04 \mu\text{M}$ ile $1,70 \mu\text{M}$ aralığında doğrusallık göstermiştir. Gözlenebilme sınırı, $19,6 \text{ nM}$ ve hassasiyet $15,5 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ hesaplanmış olup literatürde yapılan benzer çalışmalardan daha iyidir. Fenitrothion için geri kazanım özelliği, musluk suyu örneklerinde incelenmiş ve FT, % 94,9-103,6 aralığında bulunmuştur. Akıllı malzeme olarak peptit nanotüpler kendi yüzeylerinde bulunan biyoaktif fonksiyonel gruplar sayesinde FT'nin tutunması için biyoaktif bir platform olarak görev yapmıştır. Önerilen elektrokimyasal sensör, FT'nin hassas tespiti için uygun, düşük maliyetli ve etiket içermeyen bir yöntem sağlamıştır.

Bir diğer OP'li pestisit türü malathion tayini için, AuNP-CS-IL kompozit film kaplı PGE hazırlanmıştır. Her bir modifikasyon basamağı $5 \text{ mM K}_3\text{Fe(CN)}_6/ \text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ içeren $0,1 \text{ M KCl}$ çözeltisinde CV ve EIS uygulanarak izlenmiştir. CS-IL/PGE üzerinde oluşturulan AuNP'ler yüksek oranda düzenli, ortalama 50 nm çapa sahip

ara yüzey olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca, EDS analizinde de CS-IL/PGE üzerine AuNP kaplandığı açıklanmıştır. Bu şekilde üç boyutlu yapıya sahip ve yüzey alanı arttırılmış biçimde elde edilmiş yüzey, ilk defa malathion pestisitinin tayininde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. pH 7,08 BR tampon çözeltisinde, AuNP-CS-IL/PGE ile -1,01 V civarında MLT indirgenmesi dönüşümlü voltamogram ve SWV yöntemleri ile izlenmiştir. AuNP-CS-IL'nin yüzeyindeki AuNP'ler malathion tayini için elektrokatalitik etkiye neden olmuştur. MLT çözeltisi içinde, indirgenme pikinin değişen tarama hızı ile doğrusal orantılı arttığı ve indirgenme prosesinin adsorpsiyon kontrollü gerçekleştiği anlaşılmıştır. Modifiye elektrot ile iki doğrusal çalışma aralığı 0,8935-5,936 nM ve 5,936-44,59 nM tespit edilmiştir. Gözlenebilir sınıırı ise 0,68 nM olarak belirlenmiştir. Önerilen sensörün malathion için geri kazanım özelliği, elma ve domates örneklerinde incelenmiş ve % 91,7-126 aralığında bulunmuştur. PGE yüzeyinde CS-IL ve AuNP'nin varlığı malathion tayini için uygun bir platform olarak görev yapmıştır ve nanokompozit elektrot yüzeyindeki elektron transfer hızını arttırmıştır. Bu mükemmel algılama performansı CS-IL-AuNP kompozit filmi ile malathion arasındaki yüksek afiniteye bağlı olarak ortaya çıkmıştır. Malathion ile algılama materyeli arasındaki etkileşim oldukça kuvvetli ve tersinmezdir. MLT için seçici, hassas ve cıva elektrot veya enzim kullanımına gerek kalmadan direkt tayinini gerçekleştirmek oldukça düşük maliyetli sensör yüzeyi tek kullanımlık şekilde geliştirilmiştir.

Dikarboksiimid yapıya sahip vinklozolinin elektrokimyasal davranışında, öncelikle çıplak PGE ile metilen klorür içerisinde 500 mV.s⁻¹ tarama hızında -2,1 V'da indirgenmeye ait bir omuz gözlenmiştir. Daha sonra, çıplak altın (Au) elektrot kullanılarak yine CH₂Cl₂ ortamında 500 mV.s⁻¹ tarama hızında, VZ'nin tipik indirgenmesi negatif potansiyellerde (-0,6 V ve -1,7 V) ve iki basamakta gerçekleşmiştir. VZ'nin farklı bir substratta indirgenmesini incelemek için Au/MUA/PANI ultramikroelektrotta CH₂Cl₂ çözeltisinde alınan voltamogramda -1,2 V ve -1,6 V'da indirgenme piklerinin öne çıkmıştır. Ancak, boş Au elektrottan alınan voltamograma göre çok fark gözlenmemiştir. Camsı karbon elektrotta VZ'nin asetonitril içerisindeki elektrokimyasal davranışı incelendiğinde ise, -2,5 V civarında indirgenme piki gözlenmiştir. VZ'nin elektrokimyasal davranışının sulu sistemde incelenmesi ise rGO-CS/PGE ile gerçekleştirilmiştir. rGO-CS kompoziti GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi ile tek adımda hazırlanmış ve yüzeyde

kitosan polimeri ile birlikte kırışık grafen film yapısı gözlenmiştir. VZ molekülü, katyonik bir yüzey aktif madde, CTAB, ilave edilmiş pH 7,5 BR tamponunda -1,6 V potansiyel değerinde geniş bir katodik pik sergilemiştir. Böylece grafen ve kitosanın avantajları birleştirilerek VZ'ye güçlü bir şekilde adsorpsiyonu sağlanmıştır. rGO-CS/PGE'den elde edilen kare dalga pik akımı 1,39 μM ile 27,9 μM VZ derişimleri arasında doğrusallık göstermiştir.

Son olarak, atrazinin elektrokimyasal davranışı PNT/PGE ile incelenmiştir. pH 4,05 BR tampon çözeltisinde katodik bölgede -1,5 V'da indirgenmeye ait bir pik gözlenmiştir. CV tarama hızının indirgenme pik akımının üzerine etkisi, atrazinin indirgenme prosesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermiştir. Artan ATZ derişimiyle SWV voltamogramlarından elde edilen indirgenme pik akım değerleri 100 μM –360 μM derişimleri arasında doğrusallık göstermiş ve gözlenebilme sınırı 24,32 μM değerinde hesaplanmıştır.

Hazırlanan farklı yüzeyler seçilen pestisitlerin hassas tespiti için uygun, düşük maliyetli ve etiket içermeyen yöntem sağlamıştır. Bu çevre dostu elektrot materyalleri kolay hazırlanabilmeleri, hızlı ve hassas cevap vermeleri nedeniyle çevresel izlemede yüksek toksisiteye sahip cıva elektrotlar veya kompleks, pahalı kromatografik yöntemlere alternatif olarak kullanılabilir. Çalışmalar ayrıca diğer toksik maddelerin tayini için de geliştirilebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Oskam, A.J., R. N. A. Vijftines, C. Graveland, 1997. Additinal E. U. Policy Instrumens for Plant Protection, Wageningen Agricultural University, Wageningen, the Netherlands.
- [2] TÜİK ve Yaş Meyve Sebze İhracatçıları Birliği verileri.
- [3] Smith A.G., Gangolli S.D., Organochlorine chemicals in seafood: occurrence and health concerns, *Food and Chemical Toxicology*, 40, 767–779, **2002**.
- [4] Aktar W., Sengupta, D., Chowdhury A., Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards, *Interdisciplinary Toxicology*, 2, 1-12, **2009**.
- [5] Valdés-Ramírez G., Fournier D., Ramirez-Silva M.T., Marty J.L., Sensitive amperometric biosensor for dichlorovos quantification: Application to detection of residues on apple skin, *Talanta*, 74, 741–746, **2008**.
- [6] Wu H.P., Nature and stability of mercury thin films on glassy carbon electrodes under fast-scan anodic stripping voltammetry, *Analytical Chemistry*, 66, 3151–3157, **1994**.
- [7] Sadik O. A., Land W. H., Wang J., Targeting Chemical and Biological Warfare Agents at the Molecular Level, *Electroanalysis* 15, 1149–1159, **2003**.
- [8] Sotiropoulou S., Fournier D., Chaniotakis. N.A., Genetically engineered acetylcholinesterase-based biosensor for attomolar detection of dichlorvos *Biosensors and Bioelectronics*, 20, 2347–2352, **2005**.
- [9] Liu G.D., Lin Y.H., Electrochemical sensor for organophosphate pesticides and nerve agents using zirconia nanoparticles as selective sorbents, *Analytical Chemistry*, 77, 5894–5901, **2005**.
- [10] Du D., Ding J., Tao Y., Lia, H, Chen, X., CdTe nanocrystal-based electrochemical biosensor for the recognition of neutravidin by anodic stripping voltammetry at electrodeposited bismuth film, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 863–868, **2008**.
- [11] Ajayan P. M., Stephan O., Colliex C., Trauth D., Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite, *Science*, 265, 1212-1214, **1994**.
- [12] Scanlon, S., Aggeli, A., Self-assembling peptide nanotubes, *Nano Today*, 3, 22-30, **2008**.

- [13] Gong J., Liu T., Song D., Zhang X., Zhang L., One-step fabrication of three-dimensional porous calcium carbonate–chitosan composite film as the immobilization matrix of acetylcholinesterase and its biosensing on pesticide, *Electrochemistry Communications*, 11, 1873–1876, **2009**.
- [14] Armand M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H., Scrosati, B., Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nature Materials*, 8, 621–629, **2009**.
- [15] Daniel M.C., Astruc D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology, *Chemical Reviews*, 104, 293–346, **2004**.
- [16] Supren E., Evtugyn G., Budnikov H., Ricci F., Moscone D., Palleschi G., Acetylcholinesterase sensor based on screen-printed carbon electrode modified with prussian blue, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 383, 597-604, **2005**.
- [17] Fowler J.D., Allen J.M., Tung V.C., Yang Y., Weiller B.H., Practical chemical sensors from chemically derived graphene, *ACS Nano*, 3, 301–306, **2009**.
- [18] Environmental Protection Agency (EPA), USA. (2006). <http://www.epa.gov/pesticides/about/> erişim 19 Nisan 2014.
- [19] Tiryaki O., Canhilal R., Horuz S., Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26, 154-169, **2010**.
- [20] Anonymous,. Zirai Mücadele İlaçlarının Toksikolojik Sınıflandırılmasına Ait Yönerge. *Resmi Gazete*, 01.09.1983-18152, **1983**.
- [21] Maroni, M.; Colosio, C.; Ferioli, A., Fait, A. Chapter 1 – Organophosphorous pesticides, *Toxicology*, 143, 5-37, **2000**.
- [22] FAO/WHO (World Health Organization), 1989. Guidelines for Predicting Dietary Intake of Pesticide Residues, 24. Geneva.
- [23] Öztürk S. 1997 Tarım İlaçları 2. Baskı Ak Basımevi 127-132 İstanbul
- [24] OJ L 230, 19.8.1991, s.1. Direktif son olarak 96/68/EC sayılı Komisyon Direktifi ile (OJ L 277, 30.10.1996, s.25) değiştirilmiştir.
- [25] Guilbault, G.G., Analysis of environmental pollutants using a piezoelectric crystal detector, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 10, 89-98, **1981**.
- [26] Suleiman, A.A.; Guilbault, G.G. in Handbook of Chemical and Biological Sensors; Schultz, J.S; Taylor, R.F. Eds; Taylor and Francis Group, **1996**, Chapter 19.

- [27] Garrido E.M., Delerue-Matos C., Lima J.L.F.C, Brett, A.M.O., Electrochemical Methods in Pesticides Control, *Analytical Letters*, 37, 1755–1791, **2004**.
- [28] Liu G.D., Lin Y.H. () Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents. *Electrochemistry Communications*, 7, 339, 2005
- [29] Epstein, B.D., *Electrochemical Methods of Pollution Analysis, Electrochemistry in Cleaner Environments*; Springer, New York, **1972**; 165-206.
- [30] Nurnberg, H.W., in *Electrochemistry in Research and Development*; Kalvoda, R., Parsons, R., Eds.; Springer, New York, **1985**, 121-149.
- [31] Kissinger, P.T., Heinemann, W.R., *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Dekker: New York, 1984.
- [32] Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980.
- [33] Ruzika, J., *Flow Injection Analysis*, 2nd edition; Wiley: New York, 1988.
- [34] Smyth, W.F., Smyth, M.R., Electrochemical analysis of organic pollutants, *Pure Applied Chemistry*, 59, 245- 256, **1987**.
- [35] Smyth, W.F., Electroanalysis of selected organic and organometallic molecules and their metabolites in clinical and environmental chemistry, *Analytical Proceedings*, 19, 82-86, **1982**.
- [36] Kotoucek M., Opravilova´ M., Voltammetric behaviour of some nitropesticides at the mercury drop electrode, *Analytica chimica acta*, 329, 73- 81, **1996**.
- [37] Oudou H.C., Alonso R. M., Bruun Hansen H. C., Voltammetric behaviour of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin and its determination in soil and well water, *Analytica Chimica Acta*, 523, 69-74, **2004**.
- [38] Liu, K.Z., Wu, Q.G., Liu, H.L., Application of a nafion-Schiff base modified electrode in anodic stripping voltammetry for the determination of trace amounts of mercury, *Analyst*, 115, 835-837, **1990**.
- [39] Moller, A., Scholz, F., Advantages and limitations of combining separation techniques with voltammetry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356, 160-168, **1996**.
- [40] Brand, M.J.D., Fleet, B., The application of polarography and related electroanalytical techniques to the determination of sodium diethyldithiocarbamate, *Analyst*, 93, 498-506, **1968**.

- [41] Concialini, V., Lippolis, M.T., Galletti, G.C., Preliminary studies for the differential-pulse polarographic determination of a new class of herbicides: sulfonyleureas, *Analyst*, 114, 1617-1619, **1989**.
- [42] Lippolis, M.T., Concialini, V., Differential pulse polarographic determination of the herbicides atrazine, prometryne and simazine, *Talanta*, 35, 235-236, **1988**.
- [43] Kalcher, K. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis, *Electroanalysis*, 2, 419-433, **1990**.
- [44] Zeng, Y., Yu, D., Yu, Y., Zhou, T., Shi, G., Differential pulse voltammetric determination of methyl parathion based on multiwalled carbon nanotubes–poly(acrylamide) nanocomposite film modified electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 315–322, **2012**.
- [45] Gupta, S., Stravitz, R.T., Dent, P., Hylemon, P.B., Down-regulation of cholesterol 7 α -hydroxylase (CYP7A1) gene expression by bile acids in primary rat hepatocytes is mediated by the c-Jun N-terminal kinase pathway, *Journal of Biological Chemistry*, 276, 15816-15822, **2001**.
- [46] Brown, L.M., Blair, A., Gibson, R., Everett, G.D., Cantor, K.P., Schuman, L.M., Burmeister, L.F., Van Lier, S.F., Dick, F., Pesticide exposures and other agricultural risk factors for leukemia among men in Iowa and Minnesota. *Cancer Res* 50 (20): 6585-91, **1990**.
- [47] WHO (2001) Organophosphorous pesticides in the environment Integrated Risk Assessment, Geneva: WHO.
- [48] Hrejac, I., Genotoxic, cogenotoxic and potential carcinogenic activity of model organophosphorous pesticides, Doctoral thesis, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia, **2009**.
- [49] Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F., Molina-Díaz, A., Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: A review. *Talanta*, 79, 109–128, **2009**.
- [50] Pinto, M. I., Sontag, G., Bernardino, R. J., Noronha, J.P., Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques. A review. *Microchemical Journal*, 96, 225–237, **2010**.
- [51] Pinho, G. P., Neves, A. A., Queiroz, M. E., Silvério, F. O., Optimization of the liquid–liquid extraction method and low temperature purification (LLE–LTP) for pesticide residue analysis in honey samples by gas chromatography. *Food Control*, 21, 1307–1311, **2010**.
- [52] Sreedhar, N.Y., Reddy, P.R.K., Reddy, G.V.S., Reddy, S.J., Differential pulse polarographic determination of dicrotophos, crotoxyphos and chlorfenvinphos in grains and soils, *Talanta*, 44, 1859-1863, **1997**.

- [53] Subbalakshamma, M., Reddy, S.J., Electrochemical reduction behavior and analysis of some organophosphorous pesticides, *Electroanalysis*, 6, 521-526, **1994**.
- [54] Jura, W.H., Polarographic determination of S-(1,2-dicarbethoxyethyl)-O,O-dimethyl dithiophosphate (Malathion), *Analytical Chemistry*, 27, 525-528, **1955**.
- [55] Bronstad, J.O., Friestad, H.O., Method for determination of glyphosate residues in natural waters based on polarography of the N-Nitroso derivative, *Analyst*, 101, 820-824, **1976**.
- [56] Parham, H., Rahbar, N., Square wave voltammetric determination of methyl parathion using ZrO₂-nanoparticles modified carbon paste electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 1077-1084, **2010**.
- [57] Li, C., Wang, Z., Zhana, G., Electrochemical investigation of methyl parathion at gold-sodium dodecylbenzene sulfonate nanoparticles modified glassy carbon electrode, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82, 40-45, **2011**.
- [58] Kok F.N., Hasirci V., Determination of binary pesticide mixtures by an acetylcholinesterase-choline oxidase biosensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 19, 661-665, **2004**.
- [59] Deo R.P., Wang, J., Block I., Mulchandani A., Joshi K.A., Trojanowicz M., F. Scholz, W. Chen, Y.H. Lin, Determination of organophosphate pesticides at a carbon nanotube/organophosphorus hydrolase electrochemical biosensor, *Analytica Chimica Acta*, 53, 185-189, **2005**.
- [60] Du, D., Wang, J., Smith, J. N., Timchalk, C., Lin, Y., Biomonitoring of organophosphorus agent exposure by reactivation of cholinesterase enzyme based on carbon nanotube-enhanced flow-injection amperometric detection, *Analytical Chemistry*, 81, 9314-9320, **2009**.
- [61] Wang, C., Li, X., Liu, Y., Guo, Y., Xie, R., Gui, W., Zhu, G., Development of a Mab-based heterologous immunoassay for the broad-selective determination of organophosphorus pesticides, *Journal of agricultural and food chemistry*, 58, 5658-5663, **2010**.
- [62] Aldridge W.N., Some properties of specific cholinesterase with particular reference to the mechanism of inhibition by diethyl p-nitrophenyl thiophosphate (E605) and analogies, *Biochemical Journal*, 46, 451-460, **1950**.
- [63] Andreescu S., Marty J.L., Twenty years research in cholinesterase biosensors: from basic research to practical applications, *Biomolecular Engineering*, 23, 1-15, **2006**.

- [64] Jaffrezic-Renault N., New trends in biosensors for organophosphorus pesticides, *Sensors*, 1, 60-64, **2001**.
- [65] Solé S., Merkoçi A., Alegret S., Determination of toxic substances based on enzyme inhibition. Part I. Electrochemical biosensors for the determination of pesticides using batch procedures, *Critical reviews in analytical chemistry*, 33, 89-126, **2003**.
- [66] Guo S., Wang E., Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles, *Analytica Chimica Acta*, 598, 181-192, **2007**.
- [67] Merkoçi A., Alegret S., Toward nanoanalytical chemistry: case of nanomaterial integration into (bio)sensing systems, *Contributions to science*, 3, 57-66, **2005**.
- [68] Southwick L.M., Willis G.H., Dasgupta P.K., Keszthelyi C.P., The polarographic reduction of some dinitroaniline herbicides, *Analytica Chimica Acta*, 82, 29-35, **1976**.
- [69] Çelik İ., Bazı 1,2,4-triazin türevlerinin asitlik sabitlerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1, **2001**.
- [70] Mercan H., Triazin Grubu Pestisitlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayinleri Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 16, **2010**.
- [71] Ignjatovic L.M., Markovic D.A., Veselinovic D.S., Besic B.R., Polarographic behavior and determination of some s-Triazine Herbicides, *Electroanalysis*, 5, 529-533, **1993**
- [72] Olmedo C., Deban L., Vazquez D., Pardo R., Palmero S., Polarographic study of the herbicide metamidron, *Electroanalysis*, 6, 694-702, **1994**.
- [73] Garcia A.J.R., Barrio A.R., Carrazon J.M.P, Diez L.M.P., Polarographic study of organochlorine pesticides in micellar solutions, *Analytica Chimica Acta*, 246, 293- 300, **1991**.
- [74] Reviejo A.J., Pingarron J. M., Polo L.M., Differential pulse polarographic study of the hydrolysis of endosulfan and endosulfan sulphate in emulsified medium, Application to the determination of binary mixtures of organochlorine pesticides, *Talanta*, 39, 899-906, **1992**.
- [75] Reviejo A.J., Gonzalez A., Pingarron J.M., Polo L.M., Determination of organochlorine pesticides in apple samples by differential-pulse polarography in emulsified medium, *Analytica Chimica Acta*, 264, 141-147, **1992**.

- [76] Concialini V., Lippolis M.T., Galletti G.C., Preliminary studies for the differential-pulse polarographic determination of a new class of herbicides: sulphonylureas, *Analyst*, 114, 1617-1619, **1989**.
- [77] Pospisil L., Kuta J., Volke, J., Adsorption coupled electrode kinetics of bipyridylum-based herbicides, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 58, 21-227, **1975**.
- [78] Perez-Lopez J.A., Zapardiel A., Bermejo E., Arauzo E., Hernandez L., Electrochemical determination of carbaryl oxidation in natural water and soil samples. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 350, 620-625, **1994**.
- [79] Pospisil L., Sokolova R., Colombini M.P., Giannarelli S., Fuoco R., Electrochemical properties of three dicarboximide-type pesticides: vinclozoline, iprodione and procymidone, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472, 33–41, **1999**.
- [80] Gao W., Song J., Naiying W., Voltammetric behavior and square-wave voltammetric determination of trepibutone at a pencil graphite electrode *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576, 1-7, **2005**.
- [81] Özcan L., Şahin M., Şahin Y., Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid ,*Sensors*, 8, 5792- 5805, **2008**.
- [82] Bond A.M., Mason P.J., Schiewe J., Vicente-Beckett V., An inexpensive and renewable pencil electrode for use in field-based stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta* 345, 67-74, **1997**.
- [83] Wang J., Kawde A., Sahlin E., Renewable pencil electrodes for highly sensitive stripping potentiometric measurements of DNA and RNA." *Analyst*, 125, 5-7, **2000**.
- [84] Majidi M. R., Asadpour-Zeynali K., Hafezi B., Sensing L-cysteine in urine using a pencil graphite electrode modified with a copper hexacyanoferrate nanostructure, *Microchimica Acta* 169, 288- 283, **2010**.
- [85] Wang J., Kawde A.N., Pencil-based renewable biosensor for label-free electrochemical detection of DNA hybridization, *Analytica Chimica Acta* , 219-224, **2001**.
- [86] Whatmore R.W., Nanotechnology-what is it? Should we be worried? *Occupational Medicine* 56, 295-299, **2006**.
- [87] Pumera M., Sanchez S., Ichinose I., Tang J., Electrochemical nanobiosensors, *Sensors and Actuators B*, 123, 1195–1205, **2007**.
- [88] Vestergaard M.C., Tamiya E., Nanobiosensors and Nanobioanalyses: A Review , Springer Japan, **2015**.

- [89] Musameh M., Wang J., Merkoci A., Lin Y., Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes, *Electrochemistry Communications*, 4, 743–746, **2002**.
- [90] Dequaire M., Degrand C., Limoges B., An electrochemical metalloimmunoassay based on a colloidal gold label, *Analytical Chemistry*, 72, 5521–5528, **2000**.
- [91] Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56-58, **1991**.
- [92] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666-669, **2004**.
- [93] Cha C., Shin S.R., Annabi N., Carbon-based nanomaterials: multifunctional materials for biomedical engineering, *ACS Nano*, 7, 2891-2897, **2013**.
- [94] Klabunde, K.J., Introduction to nanotechnology. *Nanoscale Materials in Chemistry*, 1-13, **2001**, John Wiley and Sons, New York.
- [95] Philips M.F., Gopalan A.I., Lee K.P., Enhanced electrocatalytic performance of cyano groups containing conducting polymer supported catalyst for oxidation of formic acid, *Catalysis Communications*, 12, 1084-1087, **2011**.
- [96] Li X.G., Ma X.L., Huang M.R., Lead (II) ion-selective electrode based on polyaminoanthraquinone particles with intrinsic conductivity, *Talanta*, 78, 498-505, **2009**.
- [97] Long Y.Z., Li M.M., Gu C.Z., Wan M.X., Duvail J.L., Liu Z.W., Fan Z.Y., Conjugated polymer nanostructures for organic solar cell applications *Progress in Polymer Science*, 36, 1415-1422, **2011**.
- [98] Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E., Conducting polymers in biomedical engineering, *Progress in Polymer Science*, 32, 876-892, **2007**.
- [99] Gospodinova N., Terlemezyan, L., Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline, *Progress in Polymer Science*, 23, 1443-1484, **1998**.
- [100] Syed A.A., Dinesan M.K. Review: Polyaniline-A novel polymeric material, *Talanta*, 38, 815-837, **1991**.
- [101] Huang E., Li X. H., Xu J. C., Li H.L., Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films, *Carbon*, 41, 2731–2736, **2003**.
- [102] Maser W.K., Benito A.M., Callejas M.A., Seeger T., Martinez M.T., Schreiber J., Muszynski J., Chauvet O., Osvath Z., A.H. Koos, L.P. Biro, Synthesis and characterization of new polyaniline/nanotube composites, *Materials Science and Engineering: C*, 23, 87–91, **2003**.

- [103] Baibarac M., Baltog I., Godon C., Lefrant S., Chauvet O., Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes by aniline electrochemical polymerization, *Carbon*, 42, 3143–3152, **2004**.
- [104] Kuilla, T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H., Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 35, 1350–1375, **2010**.
- [105] Xue R., Kang T.F., Lu L.P., Cheng S.Y., Electrochemical Sensor Based on the Graphene-Nafion Matrix for Sensitive Determination of Organophosphorus Pesticides, *Analytical Letters*, 46, 131–141, **2013**.
- [106] Niyogi, S., Bekyarova E., Itkis M.E., McWilliams J.L., Hamon M. A., Haddon R. C., Solution properties of graphite and graphene, *Journal of American Chemical Society*, 128, 7720–7721, **2006**.
- [107] Choia, B.G., Im J., H.S. Kim, Park H., Flow-injection amperometric glucose biosensors based on graphene-Nafion hybrid electrodes. *Electrochimica Acta* 56, 9721–9726, **2011**.
- [108] Shao Y., Wang J., Wu H., Liu J., Aksay I.A., Lina Y.H., Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review, *Electroanalysis*, 22, 1027-1036, **2010**.
- [109] Wu J.F., Xu M.Q., Zhao G.C., Graphene-based modified electrode for the direct electron transfer of Cytochrome c and biosensing, *Electrochemistry Communications*, 12, 175-177, **2010**.
- [110] Pumera M., Ambrosi A., Chng E.L.K., Poh H.L., Graphene for electrochemical sensing and biosensing, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 954-965. **2010**.
- [111] Chen L.Y., Tang Y.H., Wang K., Liu C.B., Luo S.L., Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application, *Electrochemistry Communications*, 13, 133-137, **2011**.
- [112] Casero E., Alonso C., Vázquez L., Petit-Domínguez M.D., Parra-Alfambra A.M., Fuente M., Merino P., Álvarez-García S., Andrés A., Pariente F., Lorenzo E., Comparative response of biosensing platforms based on synthesized graphene oxide and electrochemically reduced graphene, *Electroanalysis*, 25, 154-165, **2013**.
- [113] Liu S., Leech D., Ju H., Application of Colloidal Gold in Protein Immobilization, Electron Transfer and Biosensing, *Analytical Letters*, 36, 1–19, **2003**.
- [114] Finot M.O., Braybrook G.D., McDermott M.T., Characterization of electrochemically deposited gold nanocrystals on glassy carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 466, 234–241, **1999**.

- [115] Xu, Q., Mao, C., Liu, N.N., Zhu, J.J., Sheng, J., Direct electrochemistry of horseradish peroxidase based on biocompatible carboxymethyl chitosan–gold nanoparticle nanocomposite, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 768-773, **2006**.
- [116] Gole A., Dash C., Ramakrishnan V., Sainkar S.R., Mandale A.B., Rao M., Sastry M., Pepsin–Gold Colloid Conjugates: Preparation, Characterization, and Enzymatic Activity, *Langmuir*, 17, 1674-1679, **2001**.
- [117] Welton T., Room-Temperature Ionic Liquids, Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chemical reviews*, 99, 2071-2083, **1999**.
- [118] Seddon K.R, Mamantov G., Marassi R., Molten Salt Chemistry, Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands, **1987**.
- [119] Davis J.H., Task-specific ionic liquids, *Chemistry Letters*, 33, 1072-1077, **2004**.
- [120] Ragupathy D., Gopalan A.I., Lee K.P., Synergistic contributions of multiwall carbon nanotubes and gold nanoparticles in a chitosan–ionic liquid matrix towards improved performance for a glucose sensor, *Electrochemistry Communucations*, 11, 397-401, **2009**.
- [121] Gao R., Zheng J., Amine-terminated ionic liquid functionalized carbon nanotube-gold nanoparticles for investigating the direct electron transfer of glucose oxidase, *Electrochemistry Communucations*, 11, 608.-611, **2009**.
- [122] Lu X.B., Hu J.Q., Yao X., Wang Z.P., Li J.H., Composite System Based on Chitosan and Room-Temperature Ionic Liquid: Direct Electrochemistry and Electrocatalysis of Hemoglobin, *Biomacromolecules*, 7, 975-980, **2006**.
- [123] Fan S., Xiao F., Liu L., Zhao F., Zeng B., Sensitive voltammetric response of methyl parathion on single-walled carbon nanotube paste coated electrodes using ionic liquid as binder, *Sensors and Actuators B: Chemistry*, 132, 34–39, **2008**.
- [124] Choi B.G., Park H., Park T.J., Kim D.H., Lee S.Y., Hong W.H., Development of the electrochemical biosensor for organophosphate chemicals using CNT/ionic liquid bucky gel electrode, *Electrochemistry Communucations* 11, 672–675, **2009**.
- [125] Wei M., Wang J., A novel acetylcholinesterase biosensor based on ionic liquids-AuNPs-porous carbon composite matrix for detection of organophosphate pesticides, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211, 290–296, **2015**.
- [126] Mudring A.V., Alammari T., Baecker T., Richter K., Nanoparticle synthesis in ionic liquids, *ACS Symposium Series*, 1030, 177–188, **2009**.

- [127] Zhang M., Smith A., Gorski W., Carbon Nanotube–Chitosan System for Electrochemical Sensing Based on Dehydrogenase Enzymes, *Analytical Chemistry*, 76, 5045–5050, **2004**.
- [128] Katarina R.K., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S., Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples, *Analytica Chimica Acta*, 558, 246–253, **2006**.
- [129] de la Rica R., Matsui H., Applications of peptide and protein-based materials in bionanotechnology, *Chemical Society Reviews*, 39, 3499–3509, **2010**.
- [130] Reches M., Gazit E. Controlled patterning of aligned self-assembled peptide nanotubes *Nature nanotechnology*, 1, 195-200, **2006**.
- [131] Yemini M., Reches M., Rishpon J., Gazit E., Novel Electrochemical Biosensing Platform Using Self-Assembled Peptide Nanotubes, *Nano Letters*, 5, 183-186, **2005**.
- [132] Ghadiri M.R., Granja J.R., Buehler L.K., Artificial transmembrane ion channels from self-assembling peptide nanotubes, *Nature*, 369, 301–304, **1994**.
- [133] Zhou Y., Patenting activity in synthesis of lipid nanotubes and peptide nano-tubes, *Recent Patents on Nanotechnology*, 1, 21–28, **2007**.
- [134] Santhanamoorthi N., Kolandaivel P., Adler-Abramovich L., Gazit E., Filipek S., Viswanathan S., Strzelczyk A., Renugopalakrishnan V., Diphenylalanine peptide nanotube: charge transport, band gap and its relevance to potential biomedical applications, *Advanced Materials Letters*, 2, 100-105, **2011**.
- [135] Yemini M., Reches M., Gazit E., Rishpon J., Peptide nanotube-modified electrodes for enzyme-biosensor applications, *Analytical Chemistry*, 77 5155–5159, **2005**.
- [136] Cipriano T.C., Takahashi P.M., de Lima D., Oliveira V.X., Souza J.A., Martinho H., Alves W.A., Spatial organization of peptide nanotubes for electrochemical devices, *Journal of Materials Science*, 45, 5101–5108, **2010**.
- [137] Cho E.C., Choi J.W., Lee M., Koo K.K., Fabrication of an electrochemical immunosensor with self-assembled peptide nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313–314 95–99, **2008**.
- [138] Abramovich L.A., Badihi-Mossberg M., Gazit E., Rishpon J., Characterization of peptide-nanostructure-modified electrodes and their application for ultrasensitive environmental monitoring, *Small*, 6, 825–831, **2010**.

- [139] Matos I.D.O., Alves W. A., Electrochemical Determination of Dopamine Based on Self-Assembled Peptide Nanostructure, *ACS Applied Materials Interfaces*, 3, 4437–4443, **2011**.
- [140] Pala B.B., Vural T., Kuralay F., Cırak T., Bolat G., Abacı S. , Denkbas E. B., Disposable pencil graphite electrode modified with peptide nanotubes for Vitamin B₁₂ analysis, *Applied Surface Science*, 303, 37–45, **2014**.
- [141] Öncüer, C., Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları, Ege Üniv. Basımevi, Bornova-İzmir, **1995**.
- [142] Ware G.W., The pesticide book, 4 th edition, Thomsan Publication, Colifornia. 386 ,**1994**.
- [143] Zhang, D., Yu, D., Zhao, W., Yang, Q., Kajiura, H., Li, Y., Shi, G., A molecularly imprinted polymer based on functionalized multiwalled carbon nanotubes for the electrochemical detection of parathion-methyl, *Analyst*, 137, 2629-2636, **2012**.
- [144] Ma J.C., Zhang W.D., Gold nanoparticle-coated multiwall carbon nanotube-modified electrode for electrochemical determination of methyl parathion *Microchimica Acta*, 175, 309–314, **2011**.
- [145] Du D., Liu J., Zhang X., Cui. X, Lin Y., One-step electrochemical deposition of a graphene-ZrO₂ nanocomposite: Preparation, characterization and application for detection of organophosphorus agents, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 8032-8037, **2011**.
- [146] Huang B., Zhang W. D., Chen C. H. , Yu Y. X. , Electrochemical determination of methyl parathion at a Pd/MWCNTs- modified electrode, *Microchim. Acta* , 2010, 171, 57-62.
- [147] Qu Y., Min H., Wei Y., Xiao F., Shi G., Li X., Jin L., Au–TiO₂/Chit modified sensor for electrochemical detection of trace organophosphates insecticides *Talanta*, 76, 758–762, **2008**.
- [148] Yang S., Luo S., Liu C., Wei W., Direct synthesis of graphene–chitosan composite and its application as an enzymeless methyl parathion sensor, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 96, 75–79, **2012**.
- [149] Zeng Y., Yu D., Yu Y., Zhou T., Shi G., Differential pulse voltammetric determination of methyl parathion based on multiwalled carbon nanotubes–poly(acrylamide) nanocomposite film modified electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 217– 218, 315– 322, **2012**.
- [150] Viswanathan S., Radecka H., Radecki J., Electrochemical biosensor for pesticides based on acetylcholinesterase immobilized on polyaniline deposited on vertically assembled carbon nanotubes wrapped with ssDNA, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 2772–2777, **2009**.

- [151] Melgar, L.Z., Machado S.A.S., Determination of fenitrothion in commercial formulations by square wave voltammetry and UV-Vis spectroscopy, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 4, 743-748, **2005**.
- [152] Fawell, J.K., Hedgecote, S., Derivation of acceptable concentrations for the protection of aquatic organisms, *Environmental toxicology and pharmacology*, 2, 115-120, **1996**.
- [153] Sancho E., Ferrando M.D., Andreu-Moliner E., Sublethal effects of an organophosphate insecticide on the European Eel., *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 36, 57-65, **1997**.
- [154] Eto, M. Organophosphorus Pesticides: Organic and Biological Chemistry; CRC Press, **1974**; 1-28.
- [155] Valencia, G.T., Llasera, M.P.G., Determination of organophosphorus pesticides in bovine tissue by an on-line coupled matrix solid-phase dispersion–solid phase extraction–high performance liquid chromatography with diode array detection method, *Journal of Chromatography A*, 1218, 6869–6877, **2011**.
- [156] Saito, T., Fukushima, T., Yui, Y., Miyazaki, S., Nakamoto, A., Namera, A., Inokuchi, S., Monolithic spin column extraction and GC-MS for the simultaneous assay of diquat, paraquat, and fenitrothion in human serum and urine, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400, 25–31, **2011**.
- [157] Inoue S., Saito Y., Miyazawa T., Mase H., Inokuchi S., A simple method for detecting fenitrothion, its metabolite 3-methyl-4-nitrophenol, and other organophosphorus pesticides in human urine by LC-MS, *Forensic Toxicology*, 27, 32–36, **2009**.
- [158] Yongnian N., Qiu P., Serge K., Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics, *Analytica chimica Acta*, 516, 7-17, **2004**.
- [159] Sreedhar N.Y., Reddy P., Reddy C.N., Prasad K.S., Electrochemical analysis of fenitrothion in human urine samples using polyaniline nanosensor based electrode, *Nanoscience and Nanotechnology: An International Journal*, 1, 6-11, **2011**.
- [160] Geremedhin W., Amare M., Admassie S., Electrochemically pretreated glassy carbon electrode for electrochemical detection of fenitrothion in tap water and human urine, *Electrochimica Acta*, 87, 749–755, **2013**.
- [161] Kumaravel, A., Chandrasekaran, M., A biocompatible nano TiO₂/nafion composite modified glassy carbon electrode for the detection of fenitrothion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650, 163-170, **2011**.
- [162] Pellicer C., Gomez-Caballero A., Unceta N., Goicolea M., Barrio R., Using a portable device based on a screen-printed sensor modified with a

molecularly imprinted polymer for the determination of the insecticide fenitrothion in forest samples, *Analytical Methods*, 2, 1280–1285, **2010**.

- [163] Galeano-Diaz T., Guiberteau-Cabanillas A., Espinosa-Mansilla A., Lopez-Soto M.D., Adsorptive stripping square wave voltammetry (Ad-SSWV) accomplished with second-order multivariate calibration: Determination of fenitrothion and its metabolites in river water samples, *Analytica Chimica Acta*, 618, 131- 139, **2008**.
- [164] Zhao L., Zhao F., Zeng B., Synthesis of water-compatible surface-imprinted polymer via click chemistry and RAFT precipitation polymerization for highly selective and sensitive electrochemical assay of fenitrothion, *Biosensors and Bioelectronics*, 62, 19-24, **2014**.
- [165] Kayhan F.E.B., Koç N.D., Contuk G., Muşlu M.N., Sesal N.C., Sıçan Böbrek Dokusunda Endosulfan ve Malathion'un Oluşturduğu Yapısal Değişiklikler Çankaya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, *Journal of Arts and Sciences* 12, 43-52, **2009**.
- [166] Pawlak, M. K. Voltammetric determination of malathion in water, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* ,11, 949-953, **2004**.
- [167] Shaker E., Radwa E.R., Ahmed H., Hesham I., Moataz S., Tarek M. A.F., Electrochemical sensor based on polyaniline nanofibers/single wall carbon nanotubes composite for detection of malathion, *Synthetic Metals*, 190, 13–19, **2014**.
- [168] Huo D., Li Q., Zhang Y., Hou C., Lei Y., A highly efficient organophosphorus pesticides sensor based on CuO nanowires-SWCNTs hybrid nanocomposite, *Sensors and Actuators B*, 199 410–417, **2014**.
- [169] Raghu P., Reddy T.M., Reddaiah K., Swamy B.K., Sreedhar M., Acetylcholinesterase based biosensor for monitoring of Malathion and Acephate in food samples: a voltammetric study, *Food Chemistry*, 142, 188-196, **2014**.
- [170] Kelce W.R., Monosson E., Gray L.E., An environmental antiandrogen, *Recent Progress in Hormone Research-Volume 50: Proceedings of the 1993 Laurentian Hormone Conference* (Vol. 50, p. 449). Academic Press.
- [171] Mc Gary S., Henry P.F., Ottinge, M.A., Impact of vinclozolin on reproductive behavior and endocrinology in Japanese quail, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 2487-2493, **2001**.
- [172] Will W., Determination of vinclozolin metabolites in human urine by high-performance liquid chromatography and electrochemical detection, *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 353, 215-218, **1995**.

- [173] Pospíšil, L., Sokolová, R., Hromadová, M., Giannarelli, S., Fuoco, R., Colombini, M.P., Inclusion complex of fungicide vinclozoline and β -cyclodextrin: The influence of host–guest interaction on the reduction mechanism, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 517, 28-36, **2001**.
- [174] Hromadová M., Pospíšil L., Záliš S., Fanelli N., Electrochemical Detection of Host–Guest Interactions of Dicarboximide Pesticides with Cyclodextrins *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 44, 373-380, **2002**.
- [175] Rather J.A., De Wael K., C60-functionalized MWCNT based sensor for sensitive detection of endocrine disruptor vinclozolin in solubilized system and wastewater, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 907-915, **2012**.
- [176] Kucka M., Pogrmic-Majkic K., Fa S., Stojilkovic S.S., Kovacevic R., Atrazine acts as an endocrine disrupter by inhibiting cAMP-specific phosphodiesterase-4, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 265, 19–26, **2012**.
- [177] Commission Decision of 10 March 2004 concerning the non-inclusion of atrazine in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing this active substance, Official Journal of the European Union 47 (2004) L 78/53.
- [178] Lattach Y., Garnier F., Gemita S., Influence of chemical and structural properties of functionalized polythiophene based layers on electrochemical sensing of atrazine, *ChemPhysChem*, 13, 281-290, **2012**.
- [179] Higuera M.J., Galvin R.M., Mellado J.M. R., M. R. Montoya, EC (EE) processes in the reduction of some 2-methylthio-4, 6-di (alkylamino)-1, 3, 5-triazines on mercury electrodes, *Electrochemistry communications*, 4, 30–35, **2002**.
- [180] Corry B., Uilk J., Crawley C., Probing direct binding affinity in electrochemical antibody-based sensors, *Analytica Chimica Acta*, 496, 103–116, **2003**.
- [181] Santos, L.B.O., Abate G., Masini J. C., Determination of atrazine using square wave voltammetry with Hanging Mercury Drop Electrode (HDME), *Talanta*, 62, 667-674, **2004**.
- [182] De Souza D., de Toledo R.A., Mazo L.H., Machado S.A.S, Utilization of a Copper Solid Amalgam Electrode for the Analytical Determination of Atrazine, *Electroanalysis*, 17, 2090-2094, **2005**.
- [183] Shoji R., Takeuchi T., Kubo I., Atrazine Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer-Modified Gold electrode, *Analytical Chemistry*, 75, 4882-4886, **2003**.

- [184] Figueiredo-Filho L.C.S., Azzi D.C., Janegitz C.B., Fatibello-Filho O., Determination of Atrazine in Natural Water Samples by Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry Using a Bismuth Film Electrode, *Electroanalysis*, 24, 303 -308, **2012**.
- [185] Švorc L., Rievaj M., Bustin D., Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 294–300, **2013**.
- [186] Giannetto M., Umiltà E., Careri M., New competitive dendrimer-based and highly selective immunosensor for determination of atrazine in environmental, feed and food samples: The importance of antibody selectivity for discrimination among related triazinic metabolites, *Analytica Chimica Acta*, 806, 197– 203, **2014**.
- [187] Liu X., Li W.J., Li L., Yang Y., Mao L.G., Peng Z., A label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles for direct detection of atrazine, *Sensors and Actuators B*, 191, 408–414, **2014**.
- [188] Han T.H., Park J.S., Oh J.K., Kim S.O., Morphology control of one-dimensional peptide nanostructures, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 5547-5550, **2008**.
- [189] Abaci, S., Shannon, C., The influence of decanethiol/4-aminothiophenol mixed monolayers on the electrodeposition of polyaniline thin films, *Electrochimica Acta* 50, 2967–2973, **2005**.
- [190] Bard A.J. Faulkner L.R., 2001, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Wiley, New York.
- [191] Kumaravel, A., Chandrasekaran, M., A novel nanosilver/nafion composite electrode for electrochemical sensing of methyl parathion and parathion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 638, 231-235, **2010**.
- [192] Hosseini S.H., Khalkhali L.R., Study of polyaniline conducting/electroactive polymer as sensor for some agricultural phosphorus pesticides, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 141,1049-1053, **2010**.
- [193] Du D., Wang M., Zhang J., Cai J., Tu H., Zhang A., Application of multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of organophosphate pesticides, *Electrochemistry Communications*, 10, 85-89, **2008**.
- [194] Vieira Da Cruz I., Fatibello-Filho O., Angnes L., Zucchini crude extract palladium modified carbon paste electrode for the determination of hydroquinone in photographic developers, *Analytica Chimica Acta*, 398, 145–151, **1999**.

- [195] Sbaï M., Essis-Tome H., Gombert U., Breton T., Pontié M. Electrochemical stripping analysis of methyl-parathion (MPT) using carbon fiber microelectrodes (CFME) modified with combinations of poly-NiTSPc and Nafion® films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124, 368-375., **2007**.
- [196] Markovich I., Mandler D., The effect of an alkylsilane monolayer on an indium-tin oxide surface on the electrochemistry of hexacyanoferrate, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 484, 194-202, **2000**.
- [197] Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer, W.A., Carbon nanotubes--the route toward applications, *Science*, 297,787-792, **2002**.
- [198] Liu G.D., Lin Y.H., Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents, *Electrochemistry Communucations*, 7, 339–343, **2005**.
- [199] Pan D., Ma S., Bo X., Guo L., Electrochemical behavior of methyl parathion and its sensitive determination at a glassy carbon electrode modified with ordered mesoporous carbon, *Microchimica Acta*, 173, 215–221, **2011**.
- [200] Lee T.R., Laibinis P.E., Folkers J.P., Whitesides G.M., Heterogeneous catalysis on platinum and self-assembled monolayers on metal and metal oxide surfaces, *Pure Applied Chemistry*, 63, 821-828, **1991**.
- [201] Sorlier P., Denuziere A., Viton C., Domard A., Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan, *Biomacromolecules*, 2, 765– 772, **2001**.
- [202] Xiao F., Zhao F., Zhang Y., Guo G., Zeng B., Ultrasonic electrodeposition of gold– platinum alloy nanoparticles on ionic liquid– chitosan composite film and their application in fabricating nonenzyme hydrogen peroxide sensors, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 849–855, **2008**.
- [203] Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Hamelin A., Stoicoviciu L., Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, *Electrochimica Acta*, 31, 1051-1061, **1986**.
- [204] Yang S., Zang S., Determination of residual malathion in natural water, *Acta Oceanologica Sinica*, 5, 530-536, **1986**.
- [205] Çekirdek P., Solak A.O., Aydın A., Yılmaz H., Reduction of some dithiophosphonates in aprotic media on freshly copper plated glassy carbon electrode, *Ankara University Fen Bilimleri Dergisi*, 12, 1-16, **2011**.
- [206] Bolat G., Kuralay F., Eroglu G., Abaci S., Fabrication of a Polyaniline Ultramicroelectrode via a Self Assembled Monolayer Modified Gold Electrode, *Sensors*, 13, 8079-8094, **2013**.

- [207] Sreedhar N.Y., Swarupa C.H., Sivaprasad M., Seenu Naik M., Dhananjalyulu M., Electrochemical Reduction Behaviour of Vinclozolin Fungicide at Platinum Electrode, *Chemical Science Transactions*, 2, 997-1003, **2013**.
- [208] Moreno M., Bermejo E., Chicharro M., Zapardiel A., Arribas A.S., Cathodic Electrochemical Determination of Herbicides in Acid Media Using a Bismuth Film Electrode, *Electroanalysis*, 21, 415 -421, **2009**.
- [209] Pospíšil, L., Trsková, R., Fuoco, R., Colombini, M.P. Electrochemistry of s-triazine herbicides: reduction of atrazine and terbutylazine in aqueous solutions, *Journal of electroanalytical chemistry*, 395, 189-193, **1995**.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Gülçin Bolat

Doğum Yeri : İskenderun

Medeni Hali : Bekâr

E-posta : gbolat@hacettepe.edu.tr

Adresi : Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Çankaya, Ankara

Eğitim

Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Doktora : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara

Yabancı Dil ve Düzeyi : İngilizce/ Çok iyi

: Almanca/ İyi

İş Deneyimi : Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi (2008- devam ediyor)

Deneyim Alanları : Elektrokimyasal biyosensörler, Yüzey elektrokimyası, Elektropolimerizasyon

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Zirai Ürünlerde Pestisitlerin Hızlı Tayini için Elektrokimyasal Nanosensör, (Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, (TAGEM)), 2012 – 2014. TAGEM/12/AR-GE/09 nolu proje. (Bütçe : 150.000 TL)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

1) Voltammetric Determination of Methyl Parathion Based on Single Walled Carbon Nanotubes–Polyaniline Nanocomposite Film Modified Electrode, Gulcin Bolat, Ozge Surucu, Serdar Abaci, 67th Annual ISE Meeting, Hague, Hollanda, 2016, Ağustos (Poster sunumu olarak kabul edildi).

2) Electrochemical sensing platform for Fenitrothion at Peptide Nanotube modified-pencil graphite electrode, Gulcin Bolat, Ozge Surucu, Serdar Abaci , 11th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT2016), Brüksel, Belçika,2016, Ağustos (Poster sunumu olarak kabul edildi).