

**KLOPİRALİT VE PROPAM TAYİNİNE YÖNELİK
MODİFİYE ELEKTROT TEMELLİ
ELEKTROKİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ**

**Mustafa GÜRBÜZ
Yüksek Lisans Tezi**

Eskişehir, 2017

**KLOPİRALİT VE PROPAM TAYİNİNE YÖNELİK MODİFİYE
ELEKTROT TEMELLİ ELEKTROKİMYASAL
SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ**

Mustafa GÜRBÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZCAN**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ekim 2017**

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1701F011.**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mustafa GÜRBÜZ'ün "Klopiralit ve Propam Tayinine Yönelik Modifiye Elektrot Temelli Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi" başlıklı tezi 06/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, **Kimya** Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Unvanı-Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Ali ÖZCAN

.....

Üye : Doç. Dr. Duygu YENİCELİ UĞUR

.....

Üye : Doç. Dr. Tufan GÜRAY

.....

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

KLOPİRALİT VE PROPAM TAYİNİNE YÖNELİK MODİFİYE ELEKTROT TEMELLİ ELEKTROKİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Mustafa GÜRBÜZ

Kimya Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim, 2017

Danışman: Doç. Dr. Ali ÖZCAN

Bu çalışmada, klopiralit ve propam pestisitlerinin tayinine yönelik modifiye elektrot temelli elektrokimyasal sensörler hazırlanmıştır. Tez çalışması hazırlanan modifiye elektrot türüne göre üç ana kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, klopiralit tayininde kullanılmak üzere asitle aktive edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve tütsülenmiş silikadan (TS) oluşan bir nanokompozit hazırlanmış ve camsı karbon elektrodun modifikasyonunda kullanılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrot kullanılarak klopiralit tayini için voltametrik bir yöntem geliştirilmiştir. Söz konusu yöntemle klopiralit için oldukça düşük gözlenebilme sınırına ulaşılmıştır (0,8 nM). Tez çalışmasının ikinci aşamasında karbon pasta (KP) elektrot ardışık iki basamakta modifiye edilmiştir. Bu kapsamda KP elektrodu önce TS ile modifiye edilmiş ardından ayrıca ilk kez sentezi gerçekleştirilerek hazırlanan magemit modifiye tütsülenmiş silika nanokompoziti ile tekrar modifiye edilmiştir. Hazırlanan elektrodun etkinliği propam tayininde incelenmiştir. Tez çalışmasının son aşamasında kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak politiyofen sentezlenmiş ve sentezlenen polimer aşırı yükseltgenmiştir. Elde edilen elektrot kullanılarak propam tayinine yönelik bir voltametrik yöntem geliştirilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrotların performansları nehir suyu, buğday, şeker pancarı, patates, tarım ilaçları ve idrar gibi gerçek örneklerde test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar her üç modifiye elektrodunda klopiralit ve propam tayininde güvenli bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Sensör, Nanokompozit, İletken polimer, Propam, Klopiralit.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSOR BASED ON MODIFIED ELECTRODE FOR THE DETERMINATION OF CLOPYRALID AND PROPHAM

Mustafa GÜRBÜZ

Chemistry Program

Anadolu University, Graduate School of Sciences, October, 2017

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali ÖZCAN

In this study, electrochemical sensors based on modified electrodes were prepared for the determination of clopyralid and propham pesticides. The thesis study is composed of three main stages based on the types of modified electrode. At the first stage, a nanocomposite consisting of acid-activated multi-walled carbon nanotube and fumed silica (FS) was prepared to use in the determination of clopyralid and the nanocomposite prepared in this study used for the modification of glassy carbon electrode. A voltammetric method was developed for the determination of clopyralid using the modified electrode. A very low detection limit (0,8 nM) for clopyralid was obtained with the propose method. In the second stage of the thesis study, the carbon paste (CP) electrode was modified in a double-step procedure. In this frame, the CP was firstly modified with FS after that the electrode was remodified with a maghemite modified fumed silica nanocomposite which was synthesized for the first time in this study. The efficiency of the prepared electrode was examined in the determination of propham. At the last stage, polythiophene was synthesized electrochemically on the surface of the pencil graphite electrode and the synthesized polymer was over-oxidized. A voltammetric method for the determination of propham was developed using the obtained electrode. The performances of the modified electrodes prepared in this study were tested on real samples such as river water, wheat, sugar beet, potato, pesticide formulations and urine. The results showed that all the modified electrodes can be used safely in the determination of clopyralid and propham.

Keywords: Sensor, Nanocomposite, Conducting polymer, Propham, Clopyralid.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgilerimi ve tecrübelerini benimle paylaşıp bana rehber olan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Ali ÖZCAN'a çok teşekkür ederim.

Tezimin değerlendirilmesinde jüri üyesi olarak yer alan Sayın Doç. Dr. Duygu YENİCELİ UĞUR ve Sayın Doç. Dr. Tufan GÜRAY'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam esnasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölümü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölümü Başkanlığına ve Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ülkü Dile UYSAL'a teşekkür ederim.

Yüksel lisans eğitimim boyunca fikirleriyle her zaman yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Ayça ATILIR ÖZCAN'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar süresince bilgi birikimlerini benimle paylaşan değerli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Metin Gençten ve Hakan Görçay'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana inanan, koşulsuz her zaman yanımda olan ve maddi manevi hiçbir desteklerini esirgemeyen Canım Annem Kevser GÜRBÜZ, Canım Babam Engün GÜRBÜZ ve Canım Ablam Prof. Dr. Aslıhan AVCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda gerçek örnek analizleri için yararlandığım tarım ilaçları için Eskişehir Keskin Köy halkına ve Seçkin Tarım şirketine teşekkür ederim.

Bu tez çalışması esnasında gerekli bütçeden yararlanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederim.
Proje No: 1701F011.

Mustafa GÜRBÜZ

06/10/2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait özgün bir çalışma olduğunu, çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Mustafa GÜRBÜZ

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Pestisitler	5
2.1.2. Pestisitlerin tarihçesi	5
2.1.3. Pestisitlerin genel özellikleri	5
2.1.4. Pestisitlerin sınıflandırılması	6
2.1.5. Pestisitlerin kullanım alanları	6
2.1.6. Pestisitlerin yayılımı	7
2.1.6.1. Hava yoluyla yayılımı.....	7
2.1.6.2. Su yoluyla yayılımı.....	7
2.1.6.3. Yiyecekler aracılığı ile yayılımı	7
2.1.6.4. Toprak yoluyla yayılımı	8
2.2. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Pestisitler	8
2.2.1. Klopıralit	8
2.2.1.2. Klopıralid tayininde kullanılan yöntemler.....	10
2.2.2. Propam	11
2.2.2.1. Propam tayininde kullanılan yöntemler.....	12
2.3. Sensörler	14
2.4. Sensör Bileşenleri.....	14
2.4.1. Tanıma birimi (Reseptör)	15
2.4.2. Çeviriciler	15
2.4.2.1. Elektrokimyasal Çeviriciler.....	16

2.5. Voltametri	16
2.5.1. Voltametrik hücre bileşenleri.....	17
2.5.1.1. Çalışma elektrodu.....	17
2.5.1.2. Karşıt elektrot.....	18
2.5.1.3. Referans elektrot.....	19
2.5.1.4. Destek elektrolit	19
2.6. Voltametrik Kütle Aktarım Mekanizmaları.....	20
2.7. Voltametrik Ölçümlerde Gözlenen Süreçler.....	21
2.7.1. Voltametrik ölçümlerde faradayik akım.....	21
2.7.2. Voltametrik ölçümlerde kapasitif akım.....	21
2.7.3. Voltametrik ölçümleri etkileyen değişkenler	22
2.7.3.1. Ortam pH'sı	22
2.7.3.2. Destek elektrolit	22
2.7.3.3. Çözücü	22
2.7.3.4. Çözeltinin karıştırılması ve birikim süresi.....	22
2.7.3.5. Sıcaklık.....	22
2.7.3.6. Çözünmüş oksijen.....	23
2.8. Voltametrizde Kullanılan Uyarma Sinyalleri.....	23
2.8.1. Diferansiyel puls voltametri (DPV).....	23
2.8.2. Döngüsel (üçgen dalga) voltametri (DV)	24
2.9. Modifiye Elektrotlar.....	26
2.10. Modifikasyon Ajanları	26
2.10.1. Karbon nanotüpler	26
2.10.1.1. Karbon nanotüp çeşitleri	27
2.10.2. Tütsülenmiş silika (TS)	30
2.10.3. Magemit (γ -Fe ₂ O ₃).....	31
2.10.4. İletken polimerler	33
2.10.5. İletken polimerlerin sentez yöntemleri.....	35
2.10.5.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	35
2.10.6. İletken polimerlerin kullanım alanları	36
2.10.6.1. Politiyofen p(TFN).....	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	38

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	38
3.3. Modifiye Elektrot Temelli Elektrokimyasal Sensörler Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar	39
3.3.1. Klopiralit tayini için modifiye elektrot geliştirilmesi	39
3.3.1.1. CK/A-ÇDKNT-TS modifiye camı karbon elektrodun hazırlanması.....	39
3.3.1.2. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun karakterizasyon çalışmaları..	40
3.3.1.3. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun hazırlama	
koşullarının optimizasyonu.....	41
3.3.1.4. Hazırlanan CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun klopiralit varlığında elektrokimyasal davranışının incelenmesi.....	41
3.3.1.5. Klopiralit tayini için ölçüm koşullarının optimizasyonu	42
3.3.1.6. Klopiralit tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi	42
3.3.1.7. Klopiralit tayinine yönelik girişim yapabilecek türlerin etkisinin incelenmesi.....	43
3.3.1.8. Klopiralidin gerçek örneklerde analizinin araştırılması.....	43
3.3.2. Propam tayini için elektrokimyasal sensör geliştirilmesi	44
3.3.2.1. Modifiye karbon pasta elektrodun hazırlanması.....	44
3.3.2.2. KP-12,5TS/MG@TS elektrodun karakterizasyon çalışmaları	45
3.3.2.3. KP-12,5TS/MG@TS elektrodunun hazırlama koşullarının optimizasyonu	46
3.3.2.4. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu kullanılarak propamın elektrokimyasal davranışının incelenmesi.....	46
3.3.2.5. Propam tayini için ölçüm koşullarının optimizasyonu.....	46
3.3.2.6. Propam tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi.....	47
3.3.2.7. Propam tayinine olası girişim yapabilecek türlerin etkilerinin incelenmesi.....	47
3.3.2.8. Propamın gerçek örneklerde analizinin araştırılması.....	47
3.3.3. Propam tayini için modifiye kalem ucu grafit elektrot geliştirilmesi .48	
3.3.3.1. KUG/p(TFN)-AY modifiye kalem ucu grafit elektrodun hazırlanması.....	48
3.3.3.2. KUG/p(TFN)-AY elektrodun karakterizasyonu	48

3.3.3.3. KUG/p(TFN)-AY elektrodun hazırlama koşullarının optimizasyonu	49
3.3.3.4. KUG/p(TFN)-AY elektrot ile propamın elektrokimyasal davranışının incelenmesi.....	51
3.3.3.5. Propam tayini için ölçüm koşullarının optimizasyonu.....	51
3.3.3.6. Propam tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi.....	51
3.3.3.7. Propam tayinine olası girişim yapabilecek türlerin etkilerinin incelenmesi.....	52
3.3.3.8. Propamın gerçek örneklerde analizinin araştırılması.....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Klopıralit Tayinine Yönelik Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi	53
4.1.1. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun hazırlanması ve karakterizasyonu	53
4.1.1.1. Döngüsel voltametri ölçüm sonuçları.....	53
4.1.1.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri.....	58
4.1.1.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ölçümleri	59
4.1.2 Klopıralidin elektrokimyasal davranışının incelenmesi	60
4.1.3. Klopıralit tayini için uygun modifikasyonun belirlenmesi	64
4.1.4. Modifiye elektrodun (CK/A-ÇDKNT-TS) hazırlama koşullarının optimizasyonu	65
4.1.5. Klopıralit tayini için modifiye elektrot (CK/A-ÇDKNT-TS) kullanılarak ölçüm koşullarının optimizasyonu	67
4.1.5.1. Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonu.....	67
4.1.5.2. Temas süresinin optimizasyonu.....	69
4.1.6. Girişim çalışmalarında elde edilen sonuçlar	70
4.1.7. Klopıralit tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi	74
4.1.8. Gerçek örneklerde klopıralit tayininin araştırılması	78
4.2. Propam Tayinine Yönelik Modifiye Karbon Pasta Elektrot Geliştirilmesi.	86
4.2.1. Propam tayini için uygun modifikasyonun belirlenmesi	86
4.2.2. Propamın elektrokimyasal davranışının incelenmesi	88
4.2.3. KP-12,5TS/MG@TS elektrodun hazırlanması ve karakterizasyonu .	93
4.2.3.1. Döngüsel voltametri ölçüm sonuçları.....	93
4.2.3.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçüm (EIS) sonuçları	95

4.2.3.3 Taramalı elektron mikroskopi (SEM) ölçüm sonuçları.....	96
4.2.3.4 X-ışını kırınım (XRD) ölçüm sonuçları.....	97
4.2.4. Modifiye elektrodun (KP-12,5TS/MG@TS) hazırlama koşullarının optimizasyonu	98
4.2.5. Propam tayini için modifiye elektrot (KP-12,5TS/MG@TS) ile ölçüm koşullarının optimizasyonu.....	100
4.2.5.1. Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonu.....	100
4.2.5.2. Temas süresinin optimizasyonu.....	102
4.2.6. Propam tayinine girişim yapması muhtemel türlerin etkilerinin incelenmesi	102
4.2.7. Propam tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi	107
4.2.8. Gerçek örneklerde propam tayini.....	110
4.3. Propam Tayinine Yönelik Modifiye Kalem Ucu Grafit Elektrot Geliştirilmesi	114
4.3.1. Propam tayinine yönelik uygun modifikasyonun bulunması.....	114
4.3.2. Propamın elektrokimyasal davranışının incelenmesi	115
4.3.3. KUG/p(TFN)-AY elektrodun hazırlanması ve karakterizasyonu	118
4.3.3.1. Döngüsel voltametri ölçüm sonuçları.....	119
4.3.3.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçüm sonuçları...	121
4.3.3.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ölçümleri	122
4.3.4. Modifiye elektrotlarının (KUG/p(TFN)-AY) hazırlama koşullarının optimizasyonu	126
4.3.4.1. KUG/p(TFN) elektrotlarının hazırlama koşullarının optimizasyonu	126
4.3.4.2. KUG/p(TFN) elektrotların aşırı yükseltgeme koşullarının optimizasyonu	129
4.3.5. Propam tayini için modifiye elektrot KUG/p(TFN)-AY ile ölçüm koşullarının optimizasyonu.....	132
4.3.5.1. Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonu.....	132
4.3.5.2. Temas süresinin optimizasyonu.....	134
4.3.6. Girişim çalışmalarında elde edilen sonuçlar	135
4.3.7. Propam tayini için modifiye elektrot (KUG/p(TFN)-AY) ile elde edilen analitik parametreler	140

4.3.8. Gerçek örneklerde propam tayini için elde edilen sonuçlar.....	144
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	148
KAYNAKÇA.....	151
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Sensör bileşenleri.....	15
Şekil 2.2. Voltametrik ölçümlerde kullanılan beş boyunlu üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre.....	17
Şekil 2.3. Voltametrik çalışmalarda kullanılan çeşitli çalışma elektrotları.....	18
Şekil 2.4. Voltametrik çalışmalarda kullanılan platin kaplı karşıt elektrot.....	19
Şekil 2.5. Voltametrik ölçümlerde kullanılan kalomel referans elektrot.....	19
Şekil 2.6. Elektrokimyasal hücrede gerçekleşen kütle aktarım türleri.....	21
Şekil 2.7. Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali ve karşılık gelen hipotetik bir voltamogram.....	24
Şekil 2.8. Döngüsel voltametri için uyarma sinyali ve hipotetik tersinir bir tepkime için voltamogram.....	25
Şekil 2.9. Tek katmanlı karbon nanotüplerin yapısal şekillerine göre çeşitleri.....	28
Şekil 2.10. Tek katmanlı ve çok katmanlı karbon nanotüpler.....	28
Şekil 2.11. Tütsülenmiş silika.....	30
Şekil 2.12. γ -Fe ₂ O ₃ yapısında kristal yapısı üzerine görüntüsü (a). Fe'nin eş değer olmayan yerlerinin γ -Fe ₂ O ₃ yapısında şematik gösterimi (b).....	32
Şekil 2.13. İletken polimerlerin iletkenliklerinin iletken, yarı iletken ve yalıtkanlar ile karşılaştırılması.....	35
Şekil 3.1. Bir EIS devresinin şematik gösterimi.....	41
Şekil 4.1. CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlar ile 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 5,0 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV s ⁻¹).....	54

Şekil 4.2. CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlarına ait 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV s^{-1}).....	55
Şekil 4.3. CK elektrodu ile 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl karışımı içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltamogramlar.....	57
Şekil 4.4. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl karışımı içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltamogramlar.....	58
Şekil 4.5. CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotların 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ içeren sulu çözeltide elde edilen nyquist diyagramları.....	59
Şekil 4.6. A-ÇDKNT-TS nanokompozitinin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri (A: 20000X, B: 100000X).....	60
Şekil 4.7. Modifiye edilmemiş CK ile 15 μM klopıralit içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen döngüsel voltamogram (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....	61
Şekil 4.8. (A) CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile fosfat tamponu (pH 2,0) içerisinde klopıralidin yokluğunda ve (B) 10 μM klopıralidin varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mVs^{-1} karıştırma hızı: 300 rpm, bekleme süresi: 60 s).....	62
Şekil 4.9. (A) CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun 10 μM klopıralit içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltamogramları (B) Tarama hızına karşı pik akımları.....	63
Şekil 4.10. Modifiye elektrotların 10 μM klopıralit varlığında 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) alınan diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....	64

- Şekil 4.11.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 10 mg A-ÇDKNT ve 0 mg TS (A) 5 mg TS (B), 10 mg TS (C) ve 15 mg TS (D) tütsülenmiş silika içeren karışımlar kullanılarak hazırlanan 10 µM klopivalide ait pik akımları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....66
- Şekil 4.12.** CK yüzeyine farklı hacimlerde (5, 10 ve 15 µL) A-ÇDKNT-TS dispersiyonunun damlatılarak hazırlanan elektrot kullanılarak 7,5 µM klopivalide ait elde edilen pik akımları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....67
- Şekil 4.13.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 15,0 µM klopivalit varlığında farklı pH değerlerinde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma süresi: 300 rpm).....68
- Şekil 4.14.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile farklı pH değerlerinde elde edilen propama ait yükseltgenme pik gerilimleri (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....69
- Şekil 4.15.** Klopivalidin indirgenme tepkimesi.....69
- Şekil 4.16.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile farklı temas sürelerinde elde edilen 0,1 µM klopivalide ait indirgenme pik akımları (Karıştırma hızı: 300 rpm).....70
- Şekil 4.17.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,5 µM klopivalit içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) 15,0 µM pikloram yokken (A) ve varken (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....71

- Şekil 4.18.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,5 µM klopıralit içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) (A) ve çözeltiliye 15,0 µM propam eklendiğinde (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....72
- Şekil 4.19.** Elektrokimyasal hücre içersine 10 dakika boyunca oksijen gazı geçirilip klopıralit yokluğunda (A) ve 0,5 µM klopıralit eklendikten sonra (B) hücre içersine 10 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra (C) fosfat tamponunda (pH 2,0) CK/A-ÇDKNT-TS ile gerçekleştirilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....73
- Şekil 4.20.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,005 ve 10,0 µM derişim aralığında farklı miktarlarda klopıralit içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm)....75
- Şekil 4.21.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,005 ve 10,0 µM derişim aralığında farklı miktarlarda klopıralit içeren çözeltilerde elde edilen derişime karşı akım grafiğı (Bekleme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....75
- Şekil 4.22.** (A) CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramı (B), CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 5,0 µM klopıralit varlığında 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramı (C), ölçümden sonra CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun 2 dakika boyunca deiyonize su içerisinde temizlenmesinden sonra 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramı (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....78

- Şekil 4.23.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda klopiralit enjekte edilmiş nehir suyu içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopiralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....79
- Şekil 4.24.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda klopiralit enjekte edilmiş buğday örneği içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopiralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....80
- Şekil 4.25.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda klopiralit enjekte edilmiş şeker pancarı örneği içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopiralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....81
- Şekil 4.26.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda klopiralit enjekte edilmiş idrar örneği içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopiralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....82
- Şekil 4.27.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda tarım ilacı (Lontrel) içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopiralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s karıştırma hızı: 300 rpm).....84
- Şekil 4.28.** CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda tarım ilacı (Phaeton) içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopiralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s karıştırma hızı: 300 rpm).....85

Şekil 4.29. KP, KP-12,5ÇO, KP-12,5SJ, KP-12,5TO ve KP-12,5TS elektrotları ile 10 µM propam içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) gerçekleştirilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....	87
Şekil 4.30. Modifiye elektrotların propam (10 µM) varlığında 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) gerçekleştirilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....	88
Şekil 4.31. 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile elde edilen döngüsel voltamogramlar (Tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ karıştırma hızı: 300 rpm).....	89
Şekil 4.32. 25 µM propam içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) KP-12,5TS/MG@TS elektrot ile alınan döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ , bekleme süresi: 180 s, karıştırma hızı: 300 rpm)...	90
Şekil 4.33. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0'da farklı tarama hızlarında elde edilen 5,0 µM propama ait döngüsel voltamogramları (A), KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0'da farklı tarama hızlarında elde edilen 5,0 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (B).....	91
Şekil 4.34. Propamın yükseltgenme mekanizması.....	93
Şekil 4.35. KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotlarına ait 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 5,0 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV s ⁻¹ , bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....	94

Şekil 4.36. KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotlarına ait 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 1,0 mM Ru(NH ₃) ₆ ³⁺ varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV s ⁻¹ , bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....	95
Şekil 4.37. KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotların 0,1 M KCl ve 5,0 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} içeren sulu çözeltide elde edilen nyquist diyagramları.....	96
Şekil 4.38. Modifikasyon ajanlarının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri (A: Tütsülenmiş silika, B: Magemit ve C: Magemit-Tütsülenmiş silika).....	97
Şekil 4.39. Magemit-Tütsülenmiş silika ve tütsülenmiş silikaya ait kırınım desenleri..	98
Şekil 4.40. % 0, % 5, % 10, % 12,5 ve % 15 oranında tütsülenmiş silika içeren karışımların KP elektrot yüzeyinde modifiye edilerek 10 µM propam varlığındaki 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen propama ait pik akımları (Karıştırma hızı: 300 rpm, bekleme süresi: 60 s).....	99
Şekil 4.41. MG@TS dispersiyonunun KP-12,5TS elektrot yüzeyine farklı hacimlerde damlatılmasıyla 0,1 M fosfat tamponunda (pH7,4) 10 µM propama ait elde edilen pik akımları(Karıştırma hızı: 300 rpm, bekleme süresi: 60 s).	100
Şekil 4.42. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile farklı pH değerlerinde elde edilen 5,0 µM propama ait diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....	101
Şekil 4.43. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile farklı pH değerlerinde elde edilen propama ait yükseltgenme pik gerilimleri (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....	101
Şekil 4.44. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile farklı bekleme sürelerinde yapılan ölçümlerde elde edilen 5,0 µM propamın yükseltgenme pik akımları (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH: 6,0).....	102

- Şekil 4.45.** KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) 1,0 µM propamın fenol yokluğunda (A) ve 200 µM fenol varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....103
- Şekil 4.46.** KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) 1,0 µM propamın fenol yokluğunda (A) ve 200 µM para-nitrofenol varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....104
- Şekil 4.47.** KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) 1,0 µM propamının karbofuran (a) ve karbaril (b) yokluğunda (A) 200 µM karbofuran (a) ve 200 µM karbaril (b) varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....105
- Şekil 4.48.** KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,01 µM ile 5,0 µM derişim aralığında farklı miktarda propam içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Karıştırma hızı: 300 rpm bekleme süresi: 180 s).....108
- Şekil 4.49.** KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponu (pH 6,0) içinde propam yokluğunda (A), 5,0 µM propam varlığında (B) ve 3 dakika deiyonize su içersinde temizlendikten sonra propam içermeyen çözeltide (C) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları.....110
- Şekil 4.50.** KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş patates örneği içeren fosfat tamponunda (pH 6,0) propam standartları eklenmeden (P.Ö + 0,00 µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 180 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....111

- Şekil 4.51.** KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş nehir suyu örneği içeren fosfat tamponunda (pH 6,0) propam standartları eklenmeden (N.S.Ö + 0,00 µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 180 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....112
- Şekil 4.52.** KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş idrar örneği içeren fosfat tamponunda (pH 6,0) propam standartları eklenmeden (İ.Ö + 0,00 µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 180 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....112
- Şekil 4.53.** KUG ve çeşitli modifiye KUG elektrotlarının 2,5 µM propam içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları KUG/p(EP): Tiyofen içermeyen polimerizasyon çözeltisinde hazırlanan modifiye elektrot (Bekleme süresi: 120 s karıştırma hızı: 300 rpm).....115
- Şekil 4.54.** KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile 25,0 µM propam yokluğunda (Blank ölçümü) ve varlığında 0,1 M fosfat tamponu içinde (pH 2,0) elde edilen döngüsel voltamogramları.....116
- Şekil 4.55.** KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile pH 2,0'da farklı tarama hızlarında elde edilen 5,0 µM propama ait döngüsel voltamogramları (A) KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile farklı tarama hızlarında elde edilen 5,0 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (B).....118

- Şekil 4.56.** KUG elektrodun asetonitril içerisinde, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M CH₃COOH varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (A), KUG elektrodun asetonitril içerisinde, 25 µM TFN, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M CH₃COOH varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 100 mV s⁻¹).....119
- Şekil 4.57.** KUG, KUG/p(TFN)ve KUG/p(TFN)-AY elektrotlarına ait 0,1 M KCl ve 5,0 µM Fe(CN)₆^{3-/4-} içeren çözeltide elde edilen döngüsel voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....120
- Şekil 4.58.** KUG, KUG/p(TFN)ve KUG/p(TFN)-AY elektrotlarına ait 0,1 M KCl ve 1,0 µM Ru(NH₃)₆³⁺ içeren çözeltide elde edilen döngüsel voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....121
- Şekil 4.59.** KUG, KUG/p(TFN)ve KUG/p(TFN)-AY elektrotlarına ait 0,1 M KCl ve 5,0 µM Fe(CN)₆^{3-/4-} içeren sulu çözeltide empedans ölçümleriyle elde edilen nyquist diyagramları.....122
- Şekil 4.60.** KUG (A), 25 µM tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan KUG/p(TFN) (B), 25 mM tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan KUG/p(TFN) elektroda 1,8 V gerilim değerinde 60 saniye aşırı yükseltgenme ile hazırlanan KUG/p(TFN)-AY (C) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotların farklı büyütme oranlarında (D,E) alınan SEM görüntüleri.....124
- Şekil 4.61.** 50 mM tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan KUG/p(TFN) (A, B) 50 mM tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlarının farklı büyütme oranlarında (C, D) alınan SEM görüntüleri.....125

- Şekil 4.62.** Farklı derişimlerdeki tiyofen monomeri ile hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrotların 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s tarama hızı: 100 mV s⁻¹ karıştırma hızı: 300 rpm).....127
- Şekil 4.63.** Farklı döngülerde hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrotların 0,1 M Fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s, tarama hızı: 100 mV s⁻¹, karıştırma hızı: 300 rpm).....128
- Şekil 4.64.** Farklı tarama hızlarında hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrotların 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....129
- Şekil 4.65.** Farklı gerilimlerde aşırı yükseltgenmiş KUG/p(TFN) elektrotların 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....130
- Şekil 4.66.** Farklı sürelerde aşırı yükseltgenme işlemi uygulanmış KUG/p(TFN) elektrotlar kullanılarak 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) 2,5 µM propam varlığında elde edilen yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm)..... 131
- Şekil 4.67.** Farklı pH değerlerinde aşırı yükseltgenmiş KUG/p(TFN) elektrotlar kullanılarak 0,1 M fosfat tamponunda elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....132

- Şekil 4.68.** KUG/p(TFN)-AY elektrotların farklı pH değerlerinde 0,1 M fosfat tamponlarını içeren 2,5 µM propam varlığında elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s, karıştırma hızı: 300 rpm).....133
- Şekil 4.69.** KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile 0,1 M fosfat tamponunda farklı pH değerlerinde elde edilen propama ait yükseltgenme pik gerilimleri.....134
- Şekil 4.70.** KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) farklı bekleme sürelerinde elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Karıştırma hızı: 300 rpm).....135
- Şekil 4.71.** KUG/p(TFN)-AY ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) 1,0 µM propamın fenol yokluğunda (A) ve 100 µM fenol varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....136
- Şekil 4.72.** KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) 1,0 µM propamın pikloram yokluğunda (A) ve 10 µM pikloram varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....137
- Şekil 4.73.** KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) 1,0 µM propamının karbofuran (a) ve karbaril (b) yokluğunda (A) 100 µM karbofuran (a) ve 100 µM karbaril (b) varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm).....138
- Şekil 4.74.** KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile 0,005 ve 1,0 µM derişim aralığında farklı miktarda propam içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları.....141

- Şekil 4.75.** KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile 2,0 ve 15,0 μM derişim aralığında farklı miktarda propam içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramları.....142
- Şekil 4.76.** KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş nehir suyu içeren fosfat tamponunda (pH 2) propam standartları eklenmeden (N.S.Ö + 0,00 μM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s,karıştıırma hızı: 300 rpm).....144
- Şekil 4.77.** KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş patates örneğı içeren fosfat tamponunda (pH 2) propam standartları eklenmeden (P.Ö + 0,00 μM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi 120 s,karıştıırma hızı: 300 rpm).....145
- Şekil 4.78.** KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş idrar örneğı içeren fosfat tamponunda (pH 2) propam standartları eklenmeden (İ.Ö + 0,00 μM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s,karıştıırma hızı: 300 rpm).....146

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Pestisitlerin kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırılması	6
Çizelge 2.2.	Klopıralit molekülünün fizikokimyasal özellikleri	10
Çizelge 2.3.	Propam molekülünün fizikokimyasal özellikleri	12
Çizelge 2.4.	Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler ve yapıları	34
Çizelge 3.1.	Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	38
Çizelge 4.1.	Modifiye elektrotların 5,0 mM Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} içeren 0,1M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri ile elde edilen gerilim değerleri	54
Çizelge 4.2.	Modifiye elektrotların 1,0 mM Ru(NH ₃) ₆ ³⁺ ve 0,1M KCl içeren çözeltide dönüşümlü voltametri ile elde edilen gerilim değerleri	56
Çizelge 4.3.	CK ve modifiye CK elektrotlar için empedans devre elemanlarının eş değer devre yardımıyla elde edilen değerleri	59
Çizelge 4.4.	Modifiye elektrotların klopıralidin indirgenmesine ait pik gerilimleri	65
Çizelge 4.5.	Klopıralidin indirgenme pik akımına girişim etkisi incelenen türlerin maksimum izin verilen derişim yüzdeleri	74
Çizelge 4.6.	Hesaplanan gözlenebilme sınırı ve doğrusal ölçüm aralığının daha önce literatürde yer alan yöntemler ile kıyaslanması	76
Çizelge 4.7.	Klopıralidin gerçek numunelerde elde edilen geri kazanım değerleri	83
Çizelge 4.8.	KP ve modifiye KP elektrot için empedans devre elemanlarının eş değer devre yardımıyla elde edilen değerleri	96
Çizelge 4.9.	Propamın yükseltgenme pik akımına girişim etkisi incelenen türlerin maksimum izin verilen derişim yüzdeleri değerleri	107
Çizelge 4.10.	Hesaplanan gözlenebilme sınırı ve doğrusal ölçüm aralığının daha önce literatürde yer alan yöntemlerle kıyaslanması değerleri	108
Çizelge 4.11.	Önerilen yöntemle propamın farklı numunelerdeki geri kazanım çalışmaları	113
Çizelge 4.12.	KUG ve modifiye KUG elektrolart için empedans devre elemanlarının eş değer devre yardımıyla elde edilen değerler	122
Çizelge 4.13.	Propamın yükseltgenme pik akımına girişim etkisi incelenen türlerin maksimum izin verilen derişim yüzdeleri değerleri	139

Çizelge 4.14. Hesaplanan gözlenebilme sınırı ve doğrusal ölçüm aralığının daha önce literatürde yer alan yöntemlerle kıyaslanması değerleri	142
Çizelge 4.15. Önerilen yöntemle propamın farklı numunelerdeki geri kazanım çalışmaları	147

SİMGELER VE KISALTMALAR

AY-KUG	: Aşırı yükseltgenmiş kalem ucu grafit
KUG/p(TFN)-AY	: Aşırı yükseltgenmiş poli(tiyofen) modifiye kalem ucu grafit
CV	: Döngüsel voltametri
DPV	: Diferansiyel puls voltametri
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
KUG	: Kalem ucu grafit
KP	: Karbon pasta
CK	: Camsı karbon
M	: Molar
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
μ A	: Mikroamper
μ M	: Mikromolar
p(TFN)	: Poli(Tiyofen)
TS	: Tütsülenmiş silika
MG	: Magemit
MG@TS	: Magemit modifiye tütsülenmiş silika
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
A-ÇDKNT	: Asitle aktive edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
s	: Saniye
V	: Volt

1. GİRİŞ

Globalleşen dünya ile birlikte nüfusun artmasıyla insanlar yaşamlarını sürdürebilmeleri için daha fazla gıdaya ihtiyaç duymaktadır. Bunun yanı sıra çarpık kentleşme ve insanların tarımsal alanları bilinçsiz kullanımının sonucu olarak tarıma ayrılan alanlar hızla azalmaktadır. Tüm bu unsurlar birleştiğinde insanlar, gıda üretim süreçlerinde birtakım değişiklikler yapmaktadır. Bu süreçteki değişiklikler; tarımsal ürünlerin gereken zamandan daha önce hasat edilmesi, ürünlerin yetiştirilmesindeki süreçte olumsuz etkileyebilecek nedenlerin en aza indirgenmesi, ürün verimliliğini arttırmak ve elde edilen ürünü hızlı bir şekilde piyasaya sürüp, raf ömrünü uzatmak için çeşitli kimyasallara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, tüm bu unsurların gerçekleştirilmesi için pestisitler hayati bir rol oynamaktadırlar. Dolayısıyla bu süreç, insanların pestisitleri bilinçsiz bir şekilde kullanılmasına zemin hazırlamaktadır. Bu kapsamda tarımsal ürünlerin tohum aşamasından hasat zamanına kadar kontrollü bir proses içinde ilerlemesi gerekmektedir. Bu amaçla pestisitlerin tayini büyük önem taşımaktadır. Pestisitlerin birçok yararı olmasına karşın toksik etkileri de söz konusudur. Pestisitler, gıdalarda, hayvanlarda ve insanlarda biyolojik olarak birikme meyli göstermektedir. Su kaynakları ve gıdalara ulaşmalarına neden olan ortamlarda hareket edebilmektedir. Bu özelliklerden dolayı, bu maddeler gıdalar ve çevre için potansiyel kirleticilerdir [1, 2]. Bu bileşiklerin sık kullanımı ve insanlardaki ikincil etkileri hakkında az bilginin bulunması sebebiyle tüketiciler için yeni hastalık riskleri oluşturmaktadır. AB direktifleri, zirai kimyasalların gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı sınırlarını (MRL) belirlenmiştir. Bu sebeplerden dolayı, bu bileşiklerin gıda matrislerinde bulunup bulunmadığını kontrol etmek için yeni, hızlı ve etkin tayin yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Klopiralit ve propam tarımda en sık kullanılan pestisitlerdendir. Klopiralit (3,6-dikloropiridin-2-karboksilik asit; CLP) sistemik bir herbisittir. Bazı bitkiler ve tarlalarda geniş yapraklı yabancı otların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, mera ve çayırlarda belirli ot türlerinin etkili bir şekilde kontrol edilmesini sağlamaktadır. Hidroliz ve fotolize karşı özellikle kararlı bir davranış sergilemektedir [3]. Suda çözünürlüğü yüksektir ve bazı topraklarda parçalanmaz [4, 5]. Bu nedenle, potansiyel bir kirletici olarak yüzey ve yer altı su kaynaklarına ulaşabilmektedir [6]. Su kaynaklarındaki varlığı birçok kez literatürde rapor edilmiştir [7]. Bu nedenle, klopiralidin tayini büyük önem arz etmektedir. Propam (PRO), böcek öldürücü veya fungusit olarak yaygın bir

şekilde kullanılan karbamat pestisitlerinden bir tanesidir [8]. Bu pestisit grubu düşük toksisite, düşük biyolojik birikim ve nispeten kısa ömür göstermektedir [9]. Öte yandan, asetilkolinesterazı inaktive ederek merkezi sinir sistemi üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır [10, 11]. Hücre bölünmesini önleyici ve meristematik dokular üzerinde tahribata sebep olmaktadır [12, 13]. Karbamat sınıfından olan zirai ilaçlar tarımsal faaliyetlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sonucu olarak, karbamat kalıntılarının gıdalara ve çevreye girişi kaçınılmazdır ve bu durum insan sağlığına yönelik potansiyel bir risk getirmektedir [14]. Bu sebeple, söz konusu pestisitlerin tayinlerinin yapılması ve kalıntılarının saptanabilmesi için duyarlı, seçici ve ölçümlerin hızlı yapılabilmesi için analitik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmalarda başlıca; nehir suları, gıdalar, tarım ilaçları ve bunlara ek olarak idrar gibi örneklerde bu türlerin tayin edilebilmesi amacıyla birçok sistem ve yöntem araştırılmıştır. Bu yöntemler arasında kapiler elektroforez [15] miseller elektrokinetik kromatografi [16], spektroskopik [17-21], kromatografi [18, 22] ve elektroanalitik yöntemler en çok tercih edilenlerdir. Spektroskopik yöntemler, belirli bir matriks içerisinde yer alan analitlerin tayini için farklı ayırma ve saflaştırma işlemlerine ihtiyaç duymaları nedeniyle uygulamaları sınırlıdır. Kromatografik yöntemler ise oldukça yaygın kullanılmalarına karşın analiz sürelerinin uzun olması, pahalı ekipman ve uzman personele ihtiyaç duymaları gibi dezavantajlara sahiptir. Klasik yöntemlere nazaran, elektroanalitik yöntemler; hassasiyetleri, kolay uygulanabilir olmaları, düşük maliyetli ekipmanları, kısa zamanda analiz yapılabilmesi, düşük derişim aralıklarında çalışabilme, az madde miktarı ile analiz yapılabilmesi ve ek saflaştırmaya ihtiyaç duyulmaması gibi özelliklerinden dolayı oldukça iyi bir alternatiftir [5, 23].

Elektroanalitik yöntemler kısaca elektrokimyanın analitik amaçlar için kullanıldığı yöntemler olarak tanımlanabilir. Elektroanalitik yöntemler arasında son yıllarda elektrokimyasal sensörler ön plâna çıkmaktadır. Elektrokimyasal sensörler, moleküler düzeyde gerçekleşen kimyasal veya biyokimyasal olaylarda meydana gelen elektronik sinyal-iletim sürecinin ara yüzeylerde nasıl oluştuğunu açıklamaktadır. Elektrokimyasal sensörler ve biyosensörler, düşük tayin sınırları, geniş bir doğrusal yanıt aralığı, yüksek kararlılık ve tekrarlanabilirlik gibi avantajları sebebiyle yakın geçmişte çeşitli endüstrilerde geniş uygulama alanları bulmuştur. Dahası, elektrokimyasal sensörler; minyatürize edilerek işlevsl cihazlara dönüşebilen, az miktarda madde kullanılarak ölçüm yapabilen basit, ucuz ve kullanışlı geniş sistemlerdir [24, 25].

Günümüzde, çevre, gıda ve ilaç laboratuvarlarında kullanılan birçok analitik cihazlarda kimyasal sensörler veya biyosensörler kullanılmaktadır. Bu kapsamda, yeni sensörlerin ve biyosensörlerin tasarımı bilim dünyasında oldukça önemlidir [26, 27].

Elektrokimyasal sensör sistemlerinde kullanılan elektrotların, yüzey alanını arttırmak ve yüksek elektrokatalitik etki göstermesini sağlamak amacıyla çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Bu amaçla en sık kullanılan malzemelerden birisi çok duvarlı karbon nanotüplerdir (ÇDKNT) [28]. ÇDKNT geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı elektroanalitik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır [29, 30]. ÇDKNT çeşitli malzemeler ile kombine edilerek elektrokimyasal özellikleri artırılabilir [31-33]. ÇDKNT'lere benzer şekilde nanometrik yapıya sahip bir başka malzeme de tütsülenmiş silikadır (TS). Bu malzeme geniş yüzey alanına ve homojen yapıya sahip gözeneksiz bir maddedir. Fakat elektroanalitik çalışmalardaki kullanımı ÇDKNT'ler kadar yaygın değildir. Bu iki malzemenin kombine edilmesi ile elde edilecek nanokompozit elektrokimyasal sensörlere yeni özellikler kazandırabilir. Buna karşın, ÇDKNT ile TS karışımından oluşan bir nanokompozitin literatürde elektrokimyasal sensör çalışmalarına yönelik bir kullanımına rastlanılmamıştır. Elektroanalitik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan bir başka malzeme ise metal oksitlerdir. Çeşitli türlerin tayinlerinin gerçekleştirilebilmesi için sensör sistemlerinde kullanılan elektrotlarda metal oksitler sıklıkla tercih edilmektedir [34, 35]. Bu kapsamda metal oksitler arasında yer alan demir oksit; manyetit, hematit ve magemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gibi farklı formlarda bulunmaktadır. Demir oksitler farklı maddeler üzerinde hazırlanması ve hazırlanan nanokompozitlerin kullanımı çeşitli çalışmalar ile literatürde yer almaktadır [36]. Buna karşın literatürde magemit modifiye tütsülenmiş silika nanokompozitinin sentezine ve sensör çalışmalarındaki kullanımına rastlanılmamıştır. Modifiye elektrotlar hazırlamak için mevcut birçok madde arasında iletken polimerler, iletken, esnek, kararlı ve biyomoleküllerle uyumlu olma gibi özelliklerinden dolayı son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Günümüzde iletken polimer terimi; metallerin ya da yarı iletkenlerin elektriksel özelliklerini sağlayabilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca iletken polimerlerin yapısında bulunan konjuge π -elektron sisteminden dolayı düşük iyonlaşma potansiyeli, optik geçiş sırasında düşük enerji kullanımı ve elektron afinitesinin yüksek olması gibi elektriksel özelliklere sahiptir. Günümüze kadar pirol ve anilin gibi malzemeler kullanılarak çok sayıda iletken polimer sentezlenmiş ve çeşitli alanlarda

kullanılmıştır. [37, 38]. Ayrıca iletken polimerler aşırı yükseltgenerek yapıları değiştirilebilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde polipirol ve polianilin analitik uygulamalarda yoğun olarak kullanıldığı [39, 40] buna karşın politiyofenin analitik amaçlar için kullanımının oldukça sınırlı olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, camsı karbon (CK), karbon pasta (KP) ve kalem ucu grafit (KUG) elektrotların çeşitli malzemelerle modifiye edilmeleri sonucunda modifiye elektrot temelli elektrokimyasal sensörler hazırlanmıştır. Hazırlanan sensörlerin klopıralit ve propam gibi zirai çalışmalarda sıklıkla kullanılan pestisitlerin tayinleri için kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Üç ana başlık altında gerçekleştirilen çalışmanın ilk kısmında asitle aktive edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (A-ÇDKNT) ve tütsülenmiş silika (TS) karışımından oluşan bir nanokompozit hazırlanmıştır. Bu nanokompozit (A-ÇDKNT-TS) kullanılarak CK elektrot modifiye edilmiş ve söz konusu elektrot yardımıyla klopıralit tayini için seçici ve hassas bir voltametrik bir yöntem geliştirilmiştir. İkinci kısmında, KP elektrot önce tütsülenmiş silika (TS) ile modifiye edilmiş daha sonra magemit modifiye tütsülenmiş silika (MG@TS) nanokompoziti yardımıyla ikinci kez modifiye edilmiştir. Elektrodun etkinliği zirai tarım ilaçları, nehir suları ve patates örneklerinde propamın tayininde test edilmiştir. Tez çalışmasının son kısmında ise, kalem ucu grafit elektrot (KUG) elektrot aşırı yükseltgenmiş politiyofen ((p/(TFN)-AY)) ile modifiye edilmiştir. Elde edilen elektrot kullanılarak propam tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Hazırlanan her üç farklı modifiye elektrot temelli sensör sistemi ile hedef moleküller olan klopıralit ve propamın gerçek örneklerde tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

Pestisit, zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak ya da zararlarını azaltmak için kullanılan madde veya maddelerden oluşan karışımlardır. Pestisit, kimyasal bir madde, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, antimikrobiyal bir madde, dezenfektan ya da herhangi bir araç olabilmektedir. İnsanların besin kaynaklarına zararlı organizmalara örnek olarak, hastalık yayan böcekler, bitki patojenleri, yabancı otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar ve solucanlar verilebilir.

2.1.2. Pestisitlerin tarihçesi

Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür. Daha sonra botanik kökenli maddelerden olan nikotin 16. yy'da kullanılmaya başlanmıştır. II. Dünya savaşına kadar kimyasal kontrolde sınırlı bir kaç madde kullanılmıştır. Bunlar büyük oranda bakır ve civa tuzlarıdır. Kükürt ise daha spesifik bir şekilde fungusit olarak kullanılmıştır. Arsenik ve siyanür gibi genel toksisite gösteren maddeler böceklere karşı mücadelede kullanılmıştır. Pestisitlerin yaygın kullanımı 1940'lı yılların ortalarında başlamıştır. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller, diklorodifeniltrikloroetan'ın yani DDT'nin pestisit özelliklerini belirlemiştir. II. Dünya savaşında botanik kökenli pestisitlerin temininin zorlaşması nedeniyle ABD'de ve diğer ülkelerde organik kimyasallara yönelim olmuştur. İlk pestisit yasası ABD'de 1947 yılında çıkartılmış ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) 1970'de kurulmuştur.

2.1.3. Pestisitlerin genel özellikleri

Tarımsal faaliyetlerde yer alan zirai ilaç yapımında kullanılan aktif maddeler, bazı yardımcı maddeler ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Hazırlanan bu karışımlara formülasyon adı verilmektedir. Formülasyon uygulamasının amacı, daha güvenli, insan ve çevre sağlığı açısından daha az zararlı ve ekonomik kullanım kolaylığı sağlamaktır.

Formülasyon içerisinde yer alan bileşenler; etken madde, aktif madde, yardımcı maddeler, emülgatörler ve dolgu maddeleri bulunmaktadır. Bu maddeler; söz konusu formülasyonun katı veya sıvı ilaç formları için farklı özelliklerde bulunmaktadır.

Toksik özelliğe sahip bir maddenin pestisit olarak işlevselleştirilmesi için; biyolojik olarak aktif, etkili, ucuz, güvenilir, kolay uygulanabilen ve yeteri kadar kararlı olması gerekir. Bunun yanı sıra kullanıcılar, tüketiciler ve besi hayvanları açısından

güvenilir, hedef canlıya spesifik olarak toksisite gösteren ve çevre için kabul edilebilir olmalıdır. Yanıcı, aşındırıcı, koroziv, patlayıcı, yaban hayatına, faydalı organizmalara ve ekosistemin genel tabiyatına zararlı olmamalıdır. Son olarak kolayca toksik olmayan maddelere dönüşebilmeli ve parçalanılabilir olmalıdır.

2.1.4. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler bir çok özelliklerine göre sınıflandırılabilir, Bu kapsamda; fiziksel yapılarına, formülasyon şekillerine, etkiledikleri zararlı ve hastalık grubu ile bunların biyolojik dönemine, içerdikleri aktif madde cins ve grubuna, zehirlilik derecesine ve kullanım tekniğine göre çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir (Çizelge 2.1). Pestisitlerin sınıflandırılmasında etkili oldukları zararlı grubuna göre olan sınıflandırma daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1. *Pestisitlerin Kullanıldıkları Zararlı Grubuna Göre Sınıflandırılması*

Böcekleri öldürenler (İnsektisit)	Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
Fungusları (mantarları) öldürenler (Fungusit)	Nematodları öldürenler (Nematosit)
Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungustatik)	Salyangozları öldürenler (Mollussisit)
Yabancı otları öldürenler (Herbisit)	Algleri öldürenler (Algisit)
Örümcekleri öldürenler (Akarisit)	Kuşları öldüren veya kaçıranlar (Auensit)
Bakterileri öldürenler (Bakterisit)	Kaçırıcılar (Repellent)
Yaprak bitlerini öldürenler (Afsit)	Çekiciler (Atrakant)

2.1.5. Pestisitlerin kullanım alanları

Pestisitlerin kullanım alanlarına örnek olarak tarımsal üretim, bahçecilik, balık yetiştiriciliği, ormancılık, tütsüleme ve kereste korumacılığı ve endüstriyel böcek kontrolü verilebilir. Pestisitler ayrıca ev ve bahçeler, gıda saklanması, hayvancılık, toplum hijyeni ve beşeri ilaç kontrolleri gibi canlıların yaşamını doğrudan etkileyen alanlarda da kullanılmaktadır. Dünyadaki pestisit kullanımının %20'si ABD'de görülmektedir. Bu yüzdeyi takip eden diğer bir ülke ise Brezilya'dır.

2.1.6. Pestisitlerin yayılımı

2.1.6.1. Hava yoluyla yayılımı

Pestisitler havaya; püskürtme, sis, duman makineleri ve basınçlı kutulardan bireylerin püskürtmesi yoluyla karışmaktadır. Parçacıkların büyüklüğüne, dağılan hacime, hava akımının hızına, havanın sıcaklığına ve diğer bazı faktörlere bağlı olarak belirli bir alanda kalabilir veya istenmeyen bölgelere kayabilmektedir. Pestisitlerin hava yoluyla uygulanmalarında çok dikkatli olunması gerekmektedir. Pestisitler havadaki toz partiküllerine bağlanarak kilometrelerce uzaklara gidebilmektedir.

2.1.6.2. Su yoluyla yayılımı

Pestisitler topraktan yayılımla su kütlelerine girebilmektedir. Bu doğrudan toprak yüzeyinden akıntılarla veya evlerden, bitkilerden ve tarımsal bölgelerden olabilmektedir. Bazı pestisitler toprağa enjekte edildikten sonra, yağmur ve karla yıkanarak yeraltı sularına sızabilmektedir. Arazi çalışmalarında pestisitlerin sulandırılmalarının ve kaba doldurulmalarının kuyuların yanında yapılması, kuyu çevresini adeta pestisit yoğunlaşma alanı haline getirebilmektedir. Kuyu sularından yararlanılarak pestisitle kirlenmiş kapların yıkanması da bu durumu artırabilmektedir.

2.1.6.3. Yiyecekler aracılığı ile yayılımı

Pestisitlerin depolandıkları kaplarının, yiyeceklerle birlikte taşınması ve depolanması çok tehlikelidir. Bu nedenle meydana gelen bir çok kirlilik ve kitlesel etkilenim örnekleri bulunmaktadır. Dünyanın bir çok ülkesinde pestisitlerin yiyeceklerle birlikte depolanmasını ve taşınmasını engelleyen ciddi yasalar bulunmaktadır. Küçük işletmelerde ve evlerde pestisitler hiç bir zaman yiyecek kaplarında veya yiyecek ve içecek kaplarına benzeyen kapların içerisinde saklanmamalıdır. Yiyeceklerde kullanılan pestisitler genellikle böceklere etkili olabilecek eser miktardadır. Teorik olarak insana zarar vermeyecek boyuttadır. Ancak kitlesel malzeme saklanması ve "daha çok etken maddenin, saklanan materyali daha iyi koruyacağı" düşüncesi kişisel müdahalelere neden olabilmektedir. Ayrıca yiyeceklerin işlenmesiyle ilgili uygulamalarda yeterli bilgi sahibi olunmaması, sulandırmayla ilgili hatalar, düzenli pestisit denetiminin yapılmaması çok büyük risklere yol açabilmektedir. Tohumluk ilaçlaması yapılmış tanelerin yanlışlıkla yiyeceklerde kullanılması diğer bir riski oluşturabilir. Ayrıca ürünlerin, pestisit uygulanmasından sonra beklenmesi gereken minimal sürenin beklenmeden toplanmaları

ve piyasaya sürülmeleri önemli risk nedenlerinden birisidir. Bazı pestisitler bitkilerde ve hayvanlarda yoğunlaşabilirler. Son zamanlarda yapılan araştırmalar bazı tohumlarda ve kakaoda pestisit birikiminin söz konusu olduğunu göstermektedir. Ayrıca hayvanlar vücutlarında pestisitleri biriktirerek de söz konusu dolaşım döngüsüne yol açabilmektedir.

2.1.6.4. Toprak yoluyla yayılımı

Toprak kirliliği sadece toprağın kirliliği olarak anlaşılmamalıdır. Söz konusu pestisitler topraktan havaya buharlaşabilecekleri gibi yer altı sularına sızarak tehlike yaratabilir. Toprak kirliliğine bağlı olarak canlılar ve insanlar pestisitleri doğrudan alabilirler. Ayrıca pestisitler toprak aracılığıyla bitkilere kolaylıkla geçebilir ve söz konusu kimyasallar bitki içersinde toksik düzeyde birikim yapabilmektedir. Toprakta kullanılan kimyasalların kalıcı olmaması ve kolayca parçalanarak zararsız maddelere dönüşmesi gerekmektedir. Ayrıca bitkiler ve hayvanlar dikkatle izlenerek söz konusu kimyasalları vücutlarında ve dokularında biriktiren canlılar ayırt edilmeli ve bunların insan ve hayvan yemi olarak kullanılmaları engellenmelidir. Pestisit in topraktaki varlığını sürdürmesi toprağa nasıl taşındığına bağlı bir durumdur. Kalıcılık aynı zamanda pestisit in nasıl parçalandığıyla da ilgili karakteristik özelliğini göstermektedir. Su yosunu, mantar, bakteriler bazı organik materyalleri enerji kaynağı olarak kullandıklarından topraktaki pestisit in azalmasına yardımcı olabilir. Kimyasal aktiviteye bağlı olarak bazı pestisitler parçalanırken diğerlerinin dayanıklılıklarının ve kalıcılıklarının artması mümkündür.

2.2. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Pestisitler

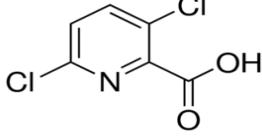
Gerçekleştirilen tez çalışmasında, zirai faaliyetlerde yaygın olarak kullanılan pestisitlerden klopiralit ve propamın tayinine yönelik modifiye elektrot temelli elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir. Bu nedenle, klopiralit ve propam aşağıda daha detaylı olarak anlatılmıştır.

2.2.1. Klopiralit

Klopiralit (3,6-dikloro-2-piridinkarboksilik asit) kalıcı otların bulunduğu geniş meralarda, yabancı otların ve odunsu bitkilerin kontrolü için kullanılan ve EPA (Environmental Protection Agency) tarafından çevre için zararlı olduğu belirtilen bir herbisittir. Klopiralit toprağa zayıf emilme özelliğine sahip çok hareketli bir herbisittir [41]. Klopiralidin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bu pestisit, otların

yaprakları ve kökleri tarafından emilir ve bitki boyunca hızla hareket etmektedir. Bitki hücrelerinin solunumunu ve büyümesini etkilemektedir. Anaerobik koşullar altında ve düşük mikroorganizma içeriğindeki topraklarda ısrarcı bir şekilde kalabilmektedir. Klopıralidin toprak içersinde yarı ömrü 15-280 günden fazla olabilmektedir. Parçalanma ürünleri net olarak tanımlanmamıştır. Su içersindeki yüksek çözünürlüğü nedeniyle, bu madde toprak parçacıkları tarafından adsorbe edilemez ve bazı topraklarda kolaylıkla ayrışmaz. Böylece klopıralit ilgili alana uygulandıktan sonraki 20 gün içinde 180 cm derinliğe kolaylıkla sızabilmektedir [42]. Bu nedenle, yeraltı sularına sızıntı yapabilmektedir. Bu herbisit toprakların çok geçirgen olduğu ve suyun sığ olduğu alanlara uygulandığı takdirde yeraltı suyu kontamine olabilmektedir [5]. Bu özelliklerden dolayı, klopıralit, içme sularında en sık rastlanan herbisitlerden biridir ve içme suyunda 0,23 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'ye kadar yüksek bir seviyede tespit edilmiştir. Tespit edilen derişim değeri, Birleşik Krallık'ta izin verilen maksimum derişim değeri büyük ölçüde aşmıştır. İzin verilen klopıralit miktarı 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir (EU yönergesi 98/83 / EC) [3]. Kuzey Amerika'da karların erimesi ve yoğun yağış sonrasında yüzey sularında klopıralit miktarı çok yüksek değerlerde (1,05 $\mu\text{g L}^{-1}$) tespit edilmiştir [7]. Klopıralit, topraktaki mikroorganizmalar tarafından bozunur. Hidroliz, foto bozunma ve kimyasal bozulmaya karşı ise duyarlı değildir. Bu özelliğinden dolayı klopıralit canlılar için potansiyel bir kirleticidir[43, 44]. Sudaki klopıralidin yarılanma ömrü 143 ile 182 gün arasında değişmektedir [45]. Dolayısıyla, klopıralidin kimyasal kararlılığı ve hareketliliği bu maddenin toprağın içinden kolayca nüfuz etmesini ve böylece yer altı ve yüzey sularının uzun süre kirlenmesine neden olmaktadır [46].

Çizelge 2.2. *Klopiralit molekülünün fizikokimyasal özellikleri*

Yaygın adı	Klopyralit
Kimyasal adı	3,6-dichloropyridine-2-carboxylic acid
Kimyasal formülü	C ₆ H ₃ Cl ₂ NO ₂
Molekül formülü	
pKa	3,2
Erime noktası	152,0 °C
Molekül ağırlığı	192,00 g/mol

2.2.1.2. Klopiralid tayininde kullanılan yöntemler

Klopiralid tayini için literatürde çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Raepel ve ark. [20] gerçekleştirdikleri bir çalışmada 13 farklı pestisidin eş zamanlı olarak tayini için bir gaz kromatografisi-kütle spektrometri yöntemi önermişlerdir. Pestisitler, analizlerinin gerçekleştirilebilmesi için N-metiltrifloroasetamit (MtBSTFA) ile türevlendirilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda klopiralide ait gözlenebilirlik sınırı 38,0 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Raepel ve ark. [21] tarafından yapılan diğer bir çalışmada hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (ASE), katı faz mikro-ekstraksiyonu (SPME) ve gaz kromatografi-kütle spektrometrisi kullanarak analitik bir metot geliştirmişlerdir. Klopiralit molekülü polar özellikte olmasından dolayı SPME desorpsiyonundan önce N-metiltrifloroasetamit (MtBSTFA) enjeksiyonu ile bir türevlendirme adımına ihtiyaç duyulmuştur. Geliştirilen yöntem ile başta klopiralit olmak üzere birçok türdeki pestisitlerin eş zamanlı olarak tayini gerçekleştirilmiştir.

Zhang ve ark. [47] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisini kullanarak bazı pestisitlerin tayini için bir yöntem önerilmiştir. Tayin basamağından önce çalışılan pestisitlerin katı ve sıvı faz ekstraksiyonları

gerçekleştirilmiştir. Önerilen yöntemde klopıralit için gözlenebilme sınırı 8,0 nM olarak elde edilmiştir.

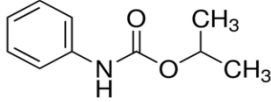
Houbraken ve ark. [48] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada pestisitlerin yüzey sularındaki birikiminin tayini için sıvı kromatografi-kütle spektrometri yöntemi önerilmiştir. Nehir suyu örneklerinde gerçekleştirilen çalışmalarda klopıralit için % 77,01 oranında geri kazanım elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı ise 0,015 µg L⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Görüldüğü gibi, klopıralidin tayinine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan analitik yöntemler, ilave türevlendirme veya ekstraksiyon adımları gerektirmektedir. Bu anlamda, elektroanalitik yöntemler, düşük maliyet, basitlik ve duyarlılık gibi özelliklerinden dolayı bu yöntemler için bir alternatif olarak tercih edilebilmektedir [38, 49]. Buna karşın, ilgili literatürde elektroanalitik yöntemlerle klopıralidin tayinine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

2.2.2. Propam

Propam (propan-2-yl N-phenylcarbamate) sistemik ve seçici bir karbamat pestisitidir. Karbamat bileşikleri, pestisit olarak 1950'lerin başında nispeten kısa ömürleri, etkinlikleri ve geniş biyolojik aktiviteye sahip olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [50]. Propam yonca, beyaz yonca, kırmızı yonca, keten, marul, aspir, sardunya, şekerpancarı, mercimek ve bezelye üretiminde geniş yapraklı yabancı otları kontrol etmek için kullanılan bir herbisittir [23]. Bunun yanında patateslerin depolanması esnasında patateslerin filizlenmesini önlemek içinde kullanılmaktadır [12]. Ayrıca propam, bir asetilkolinesteraz inhibitörüdür ve ana molekülden daha tehlikeli maddeler olan anilin metabolitlerine eş zamanlı olarak indirgenebilmektedir. Propamın etki göstermesi, bazı mitotik spesifik proteinlerin inhibisyonu ya da bir çeşit protein bağlama fonksiyonu sayesinde olmaktadır [51]. Propam nispeten diğer pestisitlere göre daha az tehlikelidir. Fakat hücre bölünmesini engelleyici işlevinden dolayı canlılarda kanser hastalığını tetiklemesi ve önüne geçilemeyen hücre bozukluklarına yol açabileceği üzerinde durulmaktadır [52]. Propam molekülünün fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. *Propam molekülünün fizikokimyasal özellikleri*

Yaygın adı	Propam
Kimyasal adı	Propan-2-yl N-phenylcarbamate
Kimyasal formülü	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂
Molekül formülü	
pKa	13,04
Erime noktası	87,3 °C
Molekül ağırlığı	179,219 g/mol

2.2.2.1. Propam tayininde kullanılan yöntemler

Propam tayinine yönelik çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu kapsamda; kromatografik yöntemler [52], [22], kapiler elektroforez [15] ve spektrometrik yöntemler [12, 19] yer almaktadır. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Orejuela ve arkadaşları [12] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, hasat sonrası işlemden geçirilmiş patates numunelerindeki propam ve klorpropam tayini, kemilüminesans ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda pestisitler ilk olarak hidrolize edilip, anilin ve 3-kloroanilin metabolitleri dansil klorür ile türevlendirilmiştir. Daha sonra türevlendirilen bu maddeler HPLC sistemine enjekte edilmiştir. Önerilen yöntem ile patates numunelerindeki propam ve klorpropamın gözlenebilme sınırı 3,5 µg kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Guo ve arkadaşları [18] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, nehir suyu örneklerinde karbamat pestisitlerinin analizi için gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) yöntemi kullanılmıştır. Pastör pipeti uygun bir ekstraksiyon aracı olarak kullanılmıştır. Sudan daha düşük yoğunlukta olan ekstraksiyon çözücüsünden 50µL pipette alınan numune çözeltilisine enjekte edilmiştir. İkincisi aşamada ise bir emülsiyon oluşturmak üzere ultrasonik su banyosunda bekletilen çözelti 2 dakikalık ekstraksiyondan sonra santrifüj edilerek iki faza ayrılmıştır. Üst tabakaya (organik faza), trimetilfenilamonyum hidroksit ilave edilip gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) sistemine enjekte edilmiştir. Optimum koşullar altında, 0,01-0,1 µg L⁻¹ aralığında düşük gözlenebilme sınırları ve 0,05-50 µg L⁻¹ aralığında doğrusallık elde edilmiştir.

Önerilen yöntem, nehir suyu örneklerinde karbamat pestisitlerinin belirlenmesinde test edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları [53] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, sıvı faz mikro ekstraksiyonu (LPME) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) kullanılarak su numunelerinde karbamat pestisitlerinin tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Karbamat zirai ilaçları termal olarak kararsız bileşikler olduğu için GC-MS analizinden önce trimetilfenilamonyum hidroksit (TMPAH) ve trimetilsülfonyum hidroksit (TMSH) maddeleri ile türevlendirilmiştir. Önerilen yöntemin tekrarlanabilirliği % 4,86 ve % 7,81 arasında bulunmuştur. 1-400 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında doğrusallık elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırının 0,2-0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında değiştiği gözlenmiştir (S/N = 3). Bu yöntem, çeşme suyu ve atık sularda karbamat pestisitlerinin tayininde test edilmiştir.

Li ve arkadaşları [54] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, meyve ve sebze örneklerinde pestisitlerin analizi için basit ve hızlı bir yöntem olarak gaz kromatografi-kütle spektrometri kullanılmıştır. Sonuç olarak 101 adet pestisitinin geri kazanım değerlerinin % 71,5-111,7 arasında değiştiğini ve bağıl standart sapmanın % 10,5'ten düşük olduğu kaydedilmiştir.

Bu klasik yöntemlerin dışında daha ucuz, ekonomik ve analiz süresinin kısa olması gibi avantajları olan elektroanalitik yöntemler araştırılmıştır. Bu kapsamda, literatürde propamın tayinine yönelik elektrokimyasal yöntemler ile ilgili tek çalışma bulunmaktadır [22]. Leniart ve arkadaşları [23] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak modifiye camı karbon elektrot hazırlanmıştır. Hazırladıkları modifiye elektrot ile 3,0-38,6 μM derişim aralığında doğrusallık elde edilmiş ve gözlenebilme sınırı 0,76 μM olarak bulunmuştur. Hazırladıkları modifiye elektrodun performansını patates örneğinde test etmişlerdir.

Görüldüğü gibi klopıralit ve propam tayininde kullanılan klasik yöntemler ilave bir ayırma veya türevlendirme basamağına ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışmada klopıralit ve propam tayini için söz konusu yöntemlere alternatif olarak elektrokimyasal sensörlerin kullanımı araştırılmıştır. Bu nedenle sensör ve elektrokimyasal sensör sistemleri ilerleyen bölümlerde daha detaylı olarak açıklanmıştır.

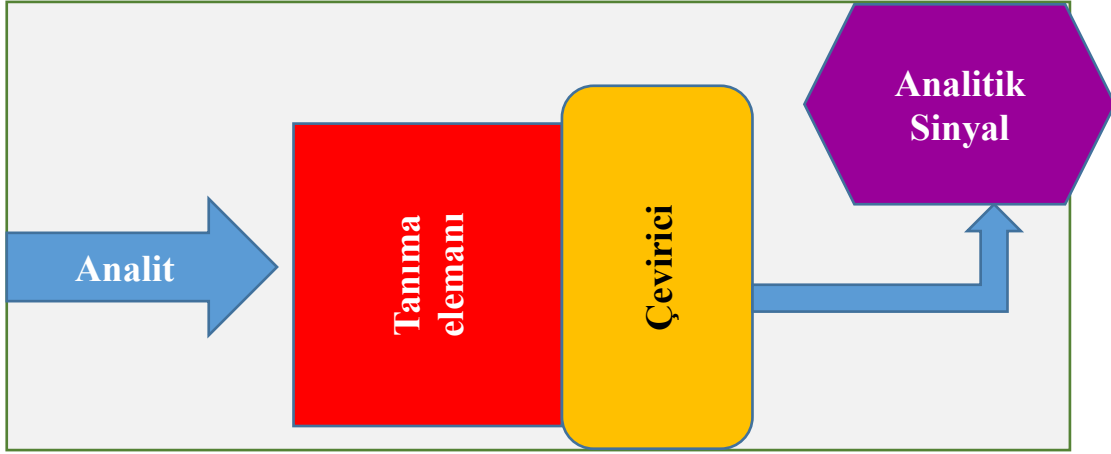
2.3. Sensörler

Genel anlamda sensör (algılayıcı), bir numune içerisinde tayini gerçekleştirilmek istenen analitin aktivitesini veya derişimini ölçmeye yarayan sistem olarak tanımlanmaktadır. Elde edilecek olan veri, analitin kimyasal özelliklerden veya mevcut olan sistemin fiziksel özelliklerinden sağlanmaktadır [55]. Kimyasal sensör ise IUPAC tarafından, analitin derişimi veya sistemin fiziksel bir özelliği ile ilgili kimyasal bilgiyi analitik olarak yararlı bir sinyale dönüştürülen araç olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde üretilmiş çeşitli türlerde sensörler bulunmaktadır [56, 57]. Sensör ve dönüştürücü terimleri birbirlerinin yerine sık sık kullanılan terimlerdir. Dönüştürücü genel olarak enerjiyi başka bir forma çevirici olarak tanımlanır. Sensör ise çeşitli enerji biçimlerini elektriksel enerjiye dönüştüren cihazlardır. Ancak 1969 yılında ISA (Instrument Society of America) bu iki terimi eş anlamlı olarak kabul etmiş ve "ölçülen fiziksel özellik, miktar ve koşulların kullanılabilir elektriksel miktara dönüştüren bir araç" olarak tanımlanmıştır [58].

Son yıllarda birçok alanda sensör sistemlerinin kullanımı avantajları nedeniyle hızla artmaktadır. Sensörler çeşitli gazların tayini [59], gıda analizleri [60], kalite kontrol sistemleri, sağlık alanı, ilaç üretim endüstrisi [61, 62], endüstriyel atık suların denetimi ve savunma sanayi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [63].

2.4. Sensör Bileşenleri

Sensör bileşenleri Şekil 2.1'den de görüldüğü gibi tanıma elemanı ve çevirici olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Analit tanıma elemanı ile etkileştiğinde çevirici tarafından bir analitik sinyal oluşturulur. Elde edilen sinyal yardımıyla analit derişimi belirlenir. Seçici olarak bir kimyasal türle tepkimeye girebilen, seçimli olarak bir kimyasal türe bağlanabilen, kimyasal bir dengede yer alabilen veya kimyasal dengeyi etkileyebilen her türlü madde sensör sistemlerinde analit olabilmektedir. Eğer uygun kimyasal tanıma elemanı mevcut ise her türlü madde için uygun bir sensör hazırlanabilir. Sonuç olarak, hemen hemen her maddenin uygun bir sensör sistemiyle tayin edilebileceği söylenebilir.



Şekil 2.1. Sensör bileşenleri

2.4.1. Tanıma birimi (Reseptör)

Bir sensörün en etkin rol oynayan bileşenlerinden biri tanıma birimidir ve belirli bir analit ya da analit türüne karşı sensörün seçiciliğini belirler. Bu yüzden, analitin tayininde girişim etkisi gösterebilen türleri engellemede büyük öneme sahiptir.

2.4.2. Çeviriciler

Çeviriciler, analit ile tanıma elemanı arasındaki etkileşim veya tepkime sonucunda elde edilen analite ait bilginin işlenebilir ve kullanılabilir elektrik sinyaline dönüştürülmesini sağlayan araçlardır. Çalışma prensibine göre çeviriciler beş ana grupta toplanmaktadır.

- Elektriksel çeviriciler
- Optik çeviriciler
- Mekanik etki temelli çeviriciler
- Kalorimetrik çeviriciler
- Elektrokimyasal çeviriciler

Tez kapsamındaki çalışmalarda hazırlanan elektrokimyasal sensörlerde çevirici olarak elektrokimyasal çeviriciler kullanılmıştır. Bu nedenle elektrokimyasal çeviriciler aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.

2.4.2.1. Elektrokimyasal Çeviriciler

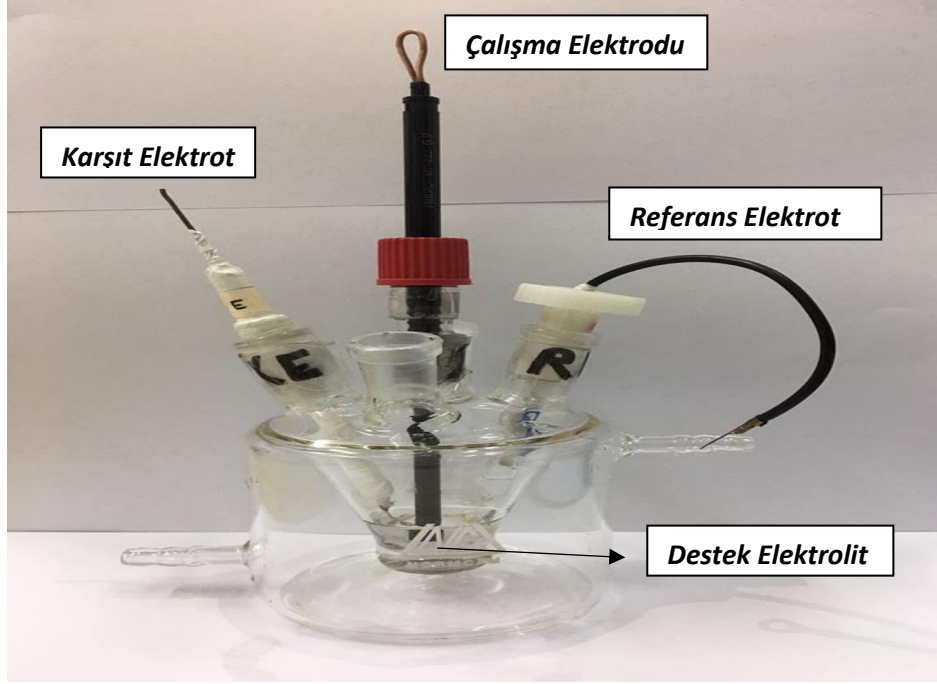
Sensörlerle yapılan ilk çalışmalar elektrokimyasal çeviricilere dayanmaktadır. Analit ile tanıma birimi (elemanı) arasında meydana gelen etkileşim sonucunda elektronların veya iyonların oluşturulması veya harcanması sonucunda çözeltinin elektrokimyasal özelliklerindeki farklılıkları tanımlayan sistemlerdir. Elektrokimyasal çeviriciler ölçülen büyüklüğe göre üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar; voltametrik çeviriciler, amperometrik çeviriciler ve potansiyometrik çeviricilerdir. Tez kapsamında elektrokimyasal çeviricilerden voltametrik çeviriciler kullanılmıştır. Bu nedenle voltametrik yöntemlerin temel prensipleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

2.5. Voltametri

Voltametri, bir indikatör (çalışma) elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan akımın ölçülmesi temeline dayanan bir elektroanalitik yöntemdir. Elektrokimyada önemli bir yer tutan voltametri çalışmaları ile metallerin analizlerinden organik bileşiklerin analizlerine kadar oldukça hassas nitel ve nicel analizler yapılabilmektedir. Ayrıca voltametri, kullanılan elektrotlara da bağlı olarak kolloit içeren çözeltiler ve çözünmeyen maddelerin bulanık çözeltilerinde çalışma imkanı da sunmaktadır. Voltametri redoks tepkimelerinde transfer edilen elektron sayısı, reaksiyon derecesi ve reaksiyon kinetiği gibi parametrelerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, yüzey reaksiyonlarının varlığı ve tersinirliği voltametri kullanılarak başarılı bir şekilde gözlenebilmektedir. Voltametri Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında polarografi üzerine gerçekleştirildiği çalışmalar neticesinde ortaya çıkmıştır.

Voltametrik analiz sistemleri üç kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; elektrokimyasal hücre, potansiyostat/galvanostat ve kaydedicidir. Önceleri voltametrik analiz sistemlerinde kaydedici olarak mekanik kaydediciler kullanılmaktadır. Fakat gelişen teknoloji ile birlikte son yıllarda çeşitli bilgisayar yazılımları, mekanik kaydedicilerin yerini almaktadır. Potansiyostat/galvanostat ise indikatör elektroduna gerilim ve akım uygulanması sonucunda elektrot yüzeyinde oluşan değişimleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Sisteme gerilim uygulanması sonucunda akım cevabının uygulanan gerilimin fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesi sonucunda elde edilen sistem çıktısına

voltamogram adı verilmektedir. Voltametrik ölçümlerde iki veya üç elektrotlu bir sistemden oluşan elektrokimyasal hücreler kullanılmaktadır. Üç elektrodun yer aldığı hücrelerde çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrodu yer alırken, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ve referans elektrot yer almaktadır (Şekil 2.2) [64].



Şekil 2.2. Voltametrik ölçümlerde kullanılan beş boyunlu üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre

2.5.1. Voltametrik hücre bileşenleri

Voltametrik bir hücre genel olarak destek elektrolit (DE), indikatör elektrodu (ÇE), karşılaştırma (referans) elektrodu (RE) ve karşıt (yardımcı) elektrottan (KE) oluşmaktadır. Şekil 2.2’te voltametrik bir hücrenin bileşenleri görülmektedir.

2.5.1.1. Çalışma elektrodu

Çalışma elektrodu, sistemde uygulanan gerilim sonucunda yüzeyinde yükseltgenme veya indirgenme olaylarının gerçekleştiği elektrottur. Voltametrik ve amperometrik çalışmalarda genel olarak çok farklı türde malzeme elektrot olarak kullanılabilir. Çalışma elektrotları; disk elektrotlar, düzlemsel elektrotlar, karbon pasta elektrotlar, civa film elektrotlar ve grafit elektrotlar olarak sınıflandırılabilir. Bunlar

arasında en çok tercih edileni disk elektrotlar ve yarı iletken düzlemsel elektrotlardır. Disk elektrotlar platin (Pt), altın (Au) veya gümüş (Ag), camsı karbon ve grafit gibi bir iletken diskin yalıtkan bir malzeme içerisine gömülmesiyle hazırlanır. Yarı iletken elektrotlar ise cam gibi düzlemsel bir yüzeye indiyum kalay oksit gibi bir yarı iletken malzemenin kaplanmasıyla elde edilir. Civa film elektrotlar ise civanın belirli metallerle alaşım oluşturmaktan yararlanarak hazırlanırlar. Bunlar dışında grafit çubuklar, karbon pasta ve grafit kalem uçları gibi çeşitli iletken malzemeler de çalışma elektrodu olarak kullanılabilir (Şek. 2.3). Ayrıca bu elektrotlar çeşitli türde organik veya anorganik malzeme ile modifiye edilerek hazırlanan modifiye elektrotlar da voltametrde geniş yer bulmaktadır.



Şekil 2.3. Voltametrik ölçümlerde kullanılan çeşitli çalışma elektrotları

2.5.1.2. Karşıt elektrot

Voltametrik ölçümlerde yer alan karşıt elektrot referans elektrodu koruma amaçlı kullanılmaktadır. İndikatör elektrot yüzeyinde meydana gelen akım karşıt elektrot yardımıyla gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda referans elektrot yüzeyinde akım geçmesi engellenmiş olur. Karşıt elektrot olarak inert metaller veya karbon elektrotlar kullanılır. En yaygın olarak kullanılan karşıt elektrot platindir (Şek. 2.4).



Şekil 2.4. Voltametrik ölçümlerde kullanılan platin uçlu karşıt elektrotlar

2.5.1.3. Referans elektrot

Referans elektrotlar tersinir bir yarı tepkime içeren, içinde bulunduğu çözültiden bağımsız ve sabit bir hücre potansiyeline sahip olan, üzerinden küçük akımlar geçtiğinde yarı tepkime gerilimi değişmeyen yarı hücrelerdir. Voltametrik ölçümlerde çalışma elektroduna uygulanan gerilim değerleri için referans olarak kullanılırlar. Referans elektrotların elektriksel direncinin epeyce yüksek olmasından kaynaklı olarak elektrot üzerinden neredeyse hiç akım geçmez. Gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) ve kalomel elektrotlar referans elektrot olarak sıklıkla kullanılmaktadır (Şek.2.5) [65].



Şekil 2.5. Voltametrik ölçümlerde kullanılan kalomel referans elektrot

2.5.1.4. Destek elektrolit

Elektrokimyasal ölçümlerde çözültinin iletkenliğini sağlamak için kullanılan anorganik veya organik kökenli tuzlara destek elektrolit denir. Elektriksel alandaki çekim

etkisinin sonucu olarak, hücre içersinde analit iyonların elektrotlara doğru göç etmesini azaltmak için kullanılır. En sık kullanılan destek elektrolitler alkali metal tuzlarıdır.

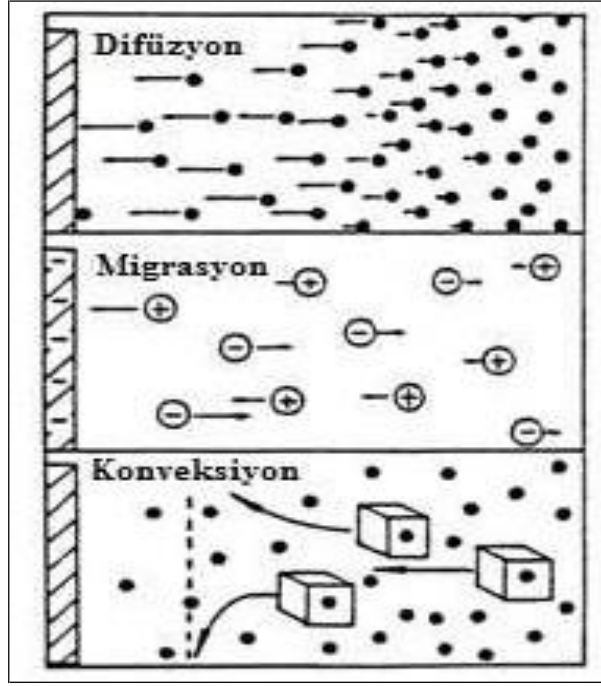
2.6. Voltametrik Kütle Aktarım Mekanizmaları

Kütle transferi, maddenin bir yerden diğerine taşınması olarak tanımlanır. Bir elektrokimyasal sistemde üç farklı kütle aktarımı söz konusudur. Bunlar difüzyon, konveksiyon ve elektrokimyasal göçtür (Şek. 2.6) [64].

Difüzyon: Elektrot yüzeyinde harcanan elektroaktif bileşenin ara yüzeyde azalan derişimini arttırmak için derişim farkından kaynaklanan ve kendiliğinden gerçekleşen kütle aktarım türüdür. Difüzyon ile gerçekleştirilen kütle aktarım hızı; sıcaklık, taneciklerin boyutuna ve derişim farklılığı gibi değişkenlere bağlıdır.

Elektriksel Göç (Migrasyon): İndikatör elektroduna uygulanan potansiyel sonucunda iyonlar ile elektrodun zıt yükle yüklenmesinden kaynaklı olarak elektroda elektriksel bir göç meydana gelmektedir. Bu sebeple elektrik alan etkisi altındaki yüklü taneciklerin hareketinden kaynaklı bir kütle aktarım türüdür. Elektrokimyasal yöntemlerde elektriksel göç sonucunda meydana gelen kütle aktarımı sistem içinde istenmeyen bir durumdur. Bu durumu bertaraf etmek için ölçümlerin gerçekleştirildiği çözeltili ortamına 0,1-1,5 M derişimleri arasında değişen elektrolitler ilave edilmektedir.

Konveksiyon (Karıştırma): Çözeltide yer alan türlerin çözeltinin karıştırılması, yoğunluk, sıcaklık farkı ve elektrodun hareket ettirilmesinden kaynaklanan kütle aktarım türüdür.



Şekil 2.6. Elektrokimyasal hücrede gerçekleşen kütle aktarım türleri

2.7. Voltametrik Ölçümlerde Gözlenen Süreçler

Voltametrik ölçümlerde gözlenen iki önemli süreç vardır. Bu süreçler; faradayik akım ve kapasitif akımdır.

2.7.1. Voltametrik ölçümlerde faradayik akım

Voltametrik ölçümlerde gerçekleşen elektron aktarımı sonucunda oluşan akıma faradayik akım denir. Elektroanalitik yöntemlerde değerlendirilen sonuçların ölçümlerin gerçekleştirildiği sistem ile ilgili termodinamik veya kinetik bilgiler verdiği akım çeşididir.

2.7.2. Voltametrik ölçümlerde kapasitif akım

Kapasitif akım, elektrot ile çözeltinin ara yüzeyinde gerçekleşen ve sisteme bir gerilim uygulandığında gerçekleşen bir potansiyel fark sonucunda pozitif ve negatif yüklerin kutuplaşarak dizildiği bir akım türüdür. Elektrokimyasal hücre içersine elektrot yerleştirildiğinde ve negatif yükü yüklenmesiyle hücre içindeki elektrolitten pozitif yükler elektroda doğru hızla hareket ederler. Bu hareketin sonucunda elektrot ile çözelti arasında potansiyel bir fark oluşmaktadır. Pozitif ve negatif yüklerin ara yüzeyde oluşturdukları elektriksel çift tabaka ile akım meydana gelmektedir. Elektrokimyasal

hücre içindeki oluşan ve kimyasal tepkimeden bağımsız olarak gerçekleşen bu akım sistemin olağan bir süreci olarak kabul edilir ve kapasitif akım (İc) olarak tanımlanır. İdeal bir elektrokimyasal sistemde kapasitif akımın mümkün olduğunca düşük olması beklenmektedir.

2.7.3. Voltametrik ölçümleri etkileyen değişkenler

2.7.3.1. Ortam pH'sı

Voltametrik ölçümlerde elektrotlarda meydana gelen tepkimelerde genellikle H_3O^+ iyonu üretilir veya tüketilir. Voltametriye esas olan akım-potansiyel kaymalarındaki davranışları ortam pH'sından etkilenmektedir. Oluşan bu gerilim kaymalarının etkilerini gidermek için hücrede kullanılan çözeltilerin tamponlanması gerekmektedir.

2.7.3.2. Destek elektrolit

Voltametrik ölçümlerde elektriksel direnci azaltmak ve iletkenliği arttırmak için destek elektrolit sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat kullanılan bu destek elektrolitler; sistemde kullanılan elektrotlarla tepkimeye girmemelidir ve elektrotların kararlılığını değiştirmemelidir. Ayrıca analiti de aynı parametrelerde etkilememelidir.

2.7.3.3. Çözücü

Elektrokimyasal hücrede yer alan çözücüler kullanılan elektrotlar ile tepkimeye girmemelidir. Tayini gerçekleştirilecek olan tür ile de tepkime gerçekleştirilmemelidir. Ayrıca elektriksel iletkenlik, çözme gücü, vizkozite gibi parametreler çözücü tercihinde oldukça önemlidir.

2.7.3.4. Çözeltinin karıştırılması ve birikim süresi

Ölçümler esnasında, elektrot hücre içersine daldırıldığında, bir manyetik karıştırıcı ile karıştırıldığında analitin elektrot yüzeyine ulaşma hızı artmaktadır. Bu sebeple voltametrik çalışmalarda elektrot yüzeyinde adsorblanan analit için birikim süresinin optimizasyonu çok önemlidir.

2.7.3.5. Sıcaklık

Voltametrik ölçümler genellikle oda sıcaklığında yapılmaktadır. Fakat oda sıcaklığının dışına çıkılan çalışmalarda 8-12 °C'lik bir sıcaklık farkı difüzyon katsayısında %2 oranında bir değişikliğe sebep olmaktadır. Bu yüzden voltametrik ölçümlerde ortam sıcaklığı kontrol edilmelidir.

2.7.3.6. Çözünmüş oksijen

Voltametik ölçümlerde geniş bir potansiyel aralığında indirgenme piki vermesinden kaynaklı olarak çözünmüş oksijen ölçümler esnasında birtakım sorunlara sebep olmaktadır. Bu kapsamda oksijenin indirgenmesi sistemde ekstradan bir faradayik akım oluşumuna neden olmaktadır, oksijenin indirgenmesi sonucunda gözlenen pikler, geniş bir potansiyel aralığında olduğundan tayini gerçekleştirilecek analit varlığında gözlenmek istenen pik ile girişim etkisi göstermektedir. Ayrıca oksijenin iyi bir yükseltgen özelliğinde olmasından dolayı söz konusu analit ile etkileşime girmesinde muhtemeldir. Bu gibi olumsuz etkileri engellemek için çözelti ortamında bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için azot gibi inert bir gaz çözelti ortamından geçirilmektedir. Bu işlemin süresi ortalama 5-15 dakika arasında değişmektedir. Ayrıca ölçüm sırasında inert ortamın devamlılığı için elektrokimyasal hücre girişlerinin kontrollü bir şekilde kapalı tutulması gerekmektedir [66].

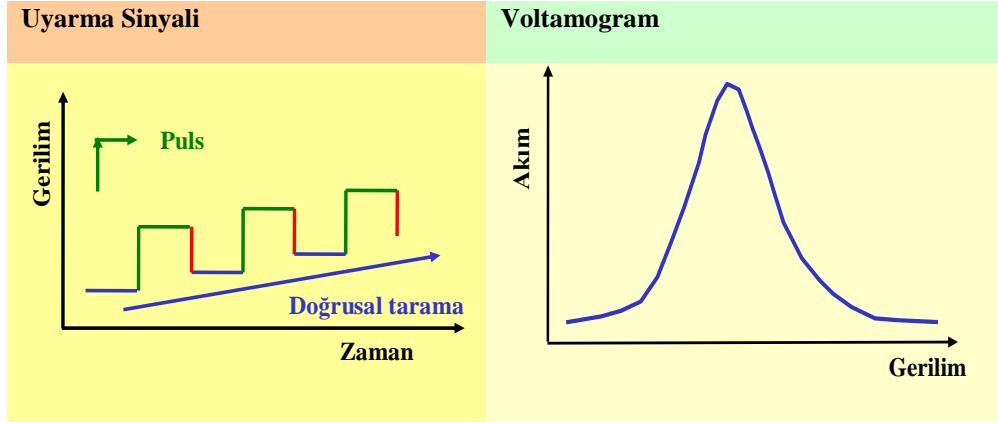
2.8. Voltametricde Kullanılan Uyarma Sinyalleri

Voltametric tekniklerde bir indikatör elektroda uygulanan potansiyel sonucunda elektrokimyasal hücrede meydana gelen akım incelenmektedir. Sisteme uygulanan potansiyel sonucunda akım oluştuğundan dolayı uygulanan bu potansiyel uyarma sinyali olarak tanımlanır. Bu yöntemde yer alan uyarma sinyalleri; doğrusal taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen dalgadır. Tez çalışması kapsamında kullanılan diferansiyel puls voltametri ve döngüsel voltametri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.8.1. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Diferansiyel puls voltametri yöntemi genel olarak elektro aktif türlerin nitel ve nicel analizlerini gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. DPV yöntemi 1952 yılında Barker ve Jenkin tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda düşük gözlenebilme sınırlarını elde edebilmek amacıyla önerilmiştir. Diferansiyel puls voltametri yönteminde indikatör elektrot yüzeyine doğrusal bir potansiyel artışına yönelik sabit büyüklükteki pulslar uygulanır. Uygulanan pulsların başlangıç ve bitiş zamanlarında olmak üzere iki kez akım ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark sistem tarafından hesaplanılarak kaydedilir. Potansiyele karşı elde edilen akım farkları grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı olarak adlandırılan sistem çıktıları elde edilir. Şekil 2.7’de görüldüğü üzere

diferansiyel puls voltametesinde zamana karşı uygulanan gerilim ve bu uyarma sinyaline karşılık elde edilen diferansiyel puls voltamogramı görülmektedir.

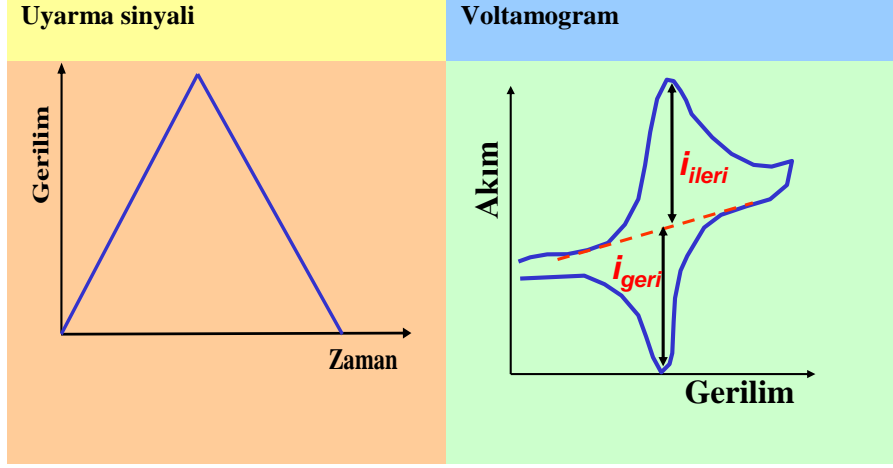


Şekil 2.7. Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali ve karşılık gelen hipotetik bir voltamogram

2.8.2. Döngüsel (üçgen dalga) voltametri (DV)

Döngüsel voltametri de sisteme önceden girilen belirli bir tarama hızında başlangıç potansiyelinden başlanarak bitiş potansiyeline kadar tarama yapılır. Bitiş potansiyelden durmaksızın ilk tarama yönüne ters şekilde başlangıç potansiyeline doğru aynı tarama gerçekleştirilir. Bu işlem istenilen döngü sayısı boyunca tekrarlı olarak gerçekleştirilebilir. Döngüsel voltametri de uygulanan potansiyel türüne göre uyarma sinyali olarak üçgen dalgalar kullanılır. Şekil 2.8'de görüldüğü üzere döngüsel voltametri için kullanılan uyarma sinyalinin zamana karşı gerilim ve bu uyarma sinyaline karşılık gelen tersinir bir voltamogram yer almaktadır.

Genelde elektrotların karakterizasyonu için kullanılan bu yöntemin en büyük avantajlarından birisi de tayin edilecek olan analitin yükseltgenme yönünde pik akım cevabı gözlenirken, geri yönde analitin elektrokimyasal tepkimeye girmesiyle başka türlerin de pikleri gözlenebilmektedir. Buradan elektrodun analit ile etkileşimi ve ilgili analitin yükseltgenme veya indirgenme tepkimesinde gerçekleşen elektron alış verişi gibi analitin reaksiyon mekanizmasına yönelik karakteristik veriler sunmaktadır. Sonuç olarak elektrokimyada karakterizasyon çalışmalarında sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir.



Şekil 2.8. *Döngüsel voltametri için uyarma sinyali ve hipotetik tersinir bir tepkime için voltamogram*

Bu yöntemler kullanılarak voltametrik ölçümler sırasında karşılaşılan sorun ölçüm sistemlerinde oluşan yüksek potansiyel etkisidir. Oluşan bu yüksek potansiyel çalışma elektrotlarının performanslarına olumsuz etki göstermektedir. Bu kapsamda kullanılan çalışma elektrotlarının bir takım işlemlerden geçmesi gerekmektedir. Bu işlemler genel olarak modifikasyon olarak isimlendirilmektedir.

2.9. Modifiye Elektrotlar

Modifiye elektrotlar, iletken bir substratın modifikasyonu ile hedeflenen özellikler kazandırılmış ve modifiye edilmemiş substrattan farklı özellikleri olan elektrotlar olarak tanımlanmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerde karbon pasta elektrot, camsı karbon elektrot, kalem ucu grafit elektrot ve yüzey baskılı elektrot gibi elektrotlar çalışma (indikatör) elektrodu olarak kullanılmaktadır. Fakat bilindiği gibi çalışma elektrotlarının sayısı sınırlıdır. Bu sebeple çalışma elektrotları elektrokimyasal veya kimyasal özellikleri değiştirilerek yüzeylerinde amacına uygun olarak bazı iyileştirmeler yapılmaktadır. Bu iyileştirmelerin sonucunda modifiye elektrotların, modifiye edilmemiş elektrotlardan farklı elektrokimyasal davranışlara sahip olmaktadır. Elektrot modifikasyonun temel amacı, çalışma elektrodunun yüzeyinde tamamen farklı özellikte yeni yüzeyler elde ederek elektroaktif tür ya da elektroaktif olmayan türlerin belirlenmesini sağlamaktır. Polimerik malzemeler, ligandlar, kompleksler ve nanokompozitler elektrot modifikasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır.

2.10. Modifikasyon Ajanları

Tez çalışması kapsamında klopiralit ve propam pestisitlerinin çeşitli örneklerde analiz edilebilmesi için çeşitli modifikasyon ajanlarından oluşan modifiye elektrot temelli elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir. Bu kapsamda, klopiralit tayini için asitle aktive edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve tütsülenmiş silikadan oluşan bir nanokompozit camsı karbon elektrot için modifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Propam tayini için iki aşamalı bir süreçle hazırlanan bir modifiye karbon pasta elektrot geliştirilmiştir. Birinci aşamada karbon pasta elektrot tütsülenmiş silika ile yeniden modifiye edilmiştir. İkinci aşamada ise hazırlanan elektrot magemit modifiye tütsülenmiş silika ile modifiye edilmiştir. Propam tayini için gerçekleştirilen bir diğer çalışmada politiyofen modifiye kalem ucu grafit elektrot hazırlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında kullanılan modifikasyon ajanlarının özellikleri başlıklar halinde aşağıda açıklanmıştır.

2.10.1. Karbon nanotüpler

Karbon malzemeler grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler ve karbon nanotüpler olmak üzere birçok formda bulunabilirler. Bu kapsamda karbon malzemelerden karbon

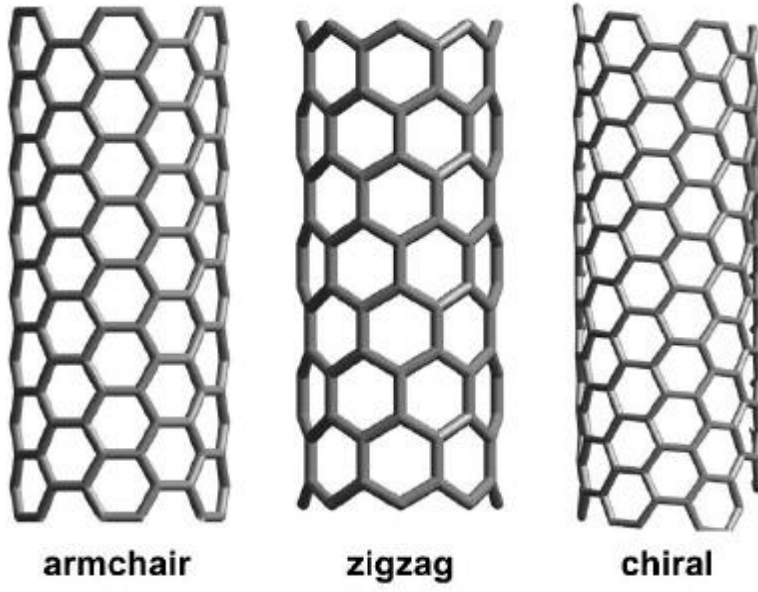
nanotüp; tek sıra karbon atomundan oluşan grafen katmanlarının silindirik bir şekilde kendi etrafında döndürülmesiyle uçlarının birleştirildiği ve grafen içerisindeki bağların oluşumu sonucunda meydana gelen yapılardır. Karbon nanotüpler, elektriksel iletkenlik, optik aktiflik ve mekanik dayanıklılık gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde karbon nanotüpler endüstride yaygın olarak kullanılan bir materyaldir [67-72].

Karbon nanotüplerin tarihi her ne kadar 30 yıl öncesine uzansada o zamanlar çok fazla ilgi görmemiştir. Roger Bacon 1950'lerin sonlarında karbonun üçlü noktalarında çalışmalarını yaparken, yeni karbon fiber keşfetmiştir. İlginç bir şekilde grafit tabakasına bağlı gibi bir görünüm sergileyen fakat içi boş karbon nanotüpleri doğrudan gözlemlemiştir. İlerleyen yıllarda 1970'lerde Morinobu Endo gaz-safhası işlemiyle üretilen bu karbon nanotüpleri tekrar gözlemlemiştir. 1991'de, fullerenlerin keşfiyle Sumio Iijima karbon ark deşarjında oluşan çok duvarlı nanotüpleri gözlemlemiştir. 1993'te ise bu sefer tek katmanlı nanotüplerin gözlenmesiyle birlikte artık nanotüplerin geniş bir alanda çalışılabilmesine zemin hazırlamıştır.

2.10.1.1. Karbon nanotüp çeşitleri

Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT)

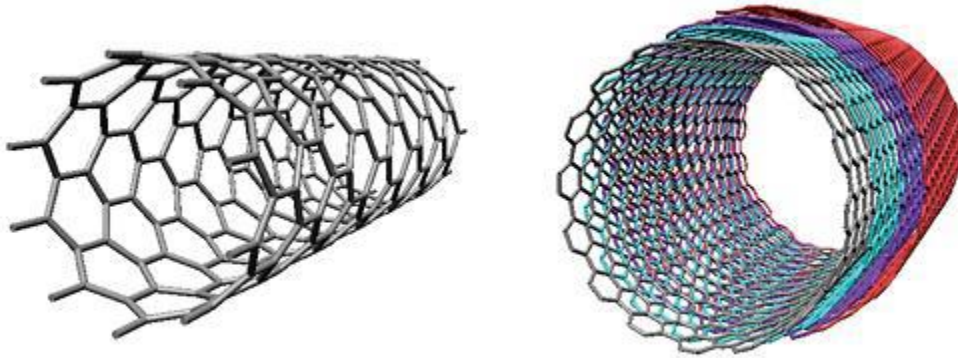
Karbon atomunun allotropu olan karbon nanotüpler silindirik bir şekildedir. Düzlemsel bir yapının uzunlamasına katlanıp rulo şeklinde kıvrılmasıyla tek duvarlı nanotüp (TDKNT) elde edilmektedir. Bir karbon nanotüp yaklaşık olarak 0,4 nm çapında ve 100 nm uzunluğundadır. Tek duvarlı karbon nanotüpler dizilişlerine göre çeşitli formlarda bulunmaktadır (Şek. 2.9).



Şekil 2.9. Tek katmanlı karbon nanotüplerin yapısal şekillerine göre çeşitleri

Çok duvarlı nanotüpler (ÇDNT)

Üst üste çok sayıda grafitin konulup katlanması sonucunda oluşturulan yapıya çok duvarlı veya katmanlı nanotüp (ÇDKNT) denir. Her iki katman arasındaki mesafe yaklaşık 0,35 nm kadardır (Şek. 2.10).



Şekil 2.10. Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı Nanotüpler

Son zamanlarda, elektroanalitik amaçlar için modifiye edilmiş elektrotların hazırlanmasında çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) yoğun olarak kullanılmaya başlamıştır. ÇDKNT'ler elektrokimyasal sensör çalışmalarında modifikasyon ajanı olarak kullanıldıkları elektrotlarda; yüksek elektrokatalitik etki göstererek tayini gerçekleştirilecek olan türlerin duyarlı bir şekilde analizlerinin gerçekleştirilmesine imkan sunmaktadır.

Wen ve arkadaşları [73] tarafından yapılan çalışmada camsı karbon elektrot yüzeyi çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş ve o-aminofenol monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrot ile 3-200 µM aralığında doğrusallık elde edilmiştir. Florakinolon grubundan levofloksasinin tayinini başarıyla gerçekleştirip, gerçek örnek analizlerinde modifiye elektrodun performansını başarıyla test etmişlerdir.

Li ve ark. [74] tarafından gerçekleştirilen çalışmada dopaminin tayinine yönelik modifiye camsı karbon elektrot geliştirilmiştir. Bu kapsamda elektrot bor katkılanmış çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan modifikasyon dopamin yükseltgenmesinde elektrokatalitik bir etki göstermiştir.

Bu alanda gerçekleştirilen bir diğer çalışmada camsı karbon elektrot yüzeyi iyonik sıvı ve ÇDKNT karışımını içeren bir kompozit ve Fe₃O₄ ile modifiye edilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrot ile nikotinamidinükleotit'in (NADH) amperometrik tayinini gerçekleştirmişlerdir. Modifiye elektrot ile gerçekleştirilen ölçümlerde 5-700 µM aralığında doğrusallık elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 34,6 nM olarak hesaplanmıştır [75].

Cittan ve arkadaşları [76] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, oleropin tayini için çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Geliştirdikleri modifiye camsı karbon elektrot ile modifiye edilmemiş camsı karbon elektrodun oleropine ait pik akım değerleri karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda modifiye elektrot ile oleropinin pik akım değerinde 340 kat artış gözlenmiştir. Ayrıca 0,01-0,7 µM aralığında doğrusallık elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 2,73 nM olarak hesaplanmıştır. Sensörün performansını zeytin yaprağı özünde oleropin tayininde başarıyla test etmişlerdir.

Leniart ve arkadaşları [23] herbisit grubundan propam pestisitinin tayinine yönelik gerçekleştirdikleri çalışmada camı karbon elektrot modifikasyonu için çok duvarlı karbon nanotüp kullanmışlardır. Sensörün uygulanabilirliğini nehir sularında başarıyla test etmişlerdir. Hazırladıkları modifiye elektrot ile 3,0-38,6 μM aralığında doğrusal çalışma aralığı gözlenmiş ve gözlenebilme sınırı 0,76 μM olarak hesaplanmıştır.

Görüldüğü üzere çok duvarlı karbon nanotüpler tek başına veya başka malzemelerle karıştırılarak modifiye elektrot hazırlanmasında yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu da farklı özelliklerde maddelerle çok duvarlı karbon nanotüplerin karıştırılmasıyla yeni modifiye elektrotların hazırlanabileceğini göstermektedir.

2.10.2. Tütsülenmiş silika (TS)

Tütsülenmiş silika (TS) nanometrik boyutta olan sentetik silikon oksidin bir formudur (Şek. 2.11). TS yüksek sıcaklıklarda yüksek sıcaklıkta alev hidroliz tekniği ile üretilmektedir. Bir oksijen-hidrojen alevi kullanılarak silisyum tetraklorür (SiCl_4) gaz fazına dönüştürülmektedir. Daha sonra su ile silika (SiO_2) ve hidroklorik aside tepki vermektedir [77]. TS'nin yüzeyinde çok sayıda silanol grupları yer almaktadır. Bu gruplar TS'nin farklı malzemelerle etkileşim potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. TS'nin geniş yüzey alanı ve gözeneksiz yapısından dolayı son yıllarda boya, kozmetik ve yüzey kaplama endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 2.11. Tütsülenmiş silika

Tütsülenmiş silika, sensör sistemleri çalışmalarında literatürde kendine yeni yeni yer bulan bir maddedir. Silika jel ise, elektrokimyasal sensör ve biyosensör olarak birçok

maddenin tayini için kullanılmaktadır [78-80]. Tütsülenmiş silika ise silika jelden çok daha küçük gözenekli bir yapıya sahip olmasından dolayı modifikasyon ajanı olarak yüksek elektrokatalitik etki gösterebilen ve gerçekleştirilecek sensör çalışmaları için umut verici bir maddedir. Tütsülenmiş silika kullanılarak gerçekleştirilen sensör çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Kaushik ve arkadaşları [81] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, hayvan dokularında nefrotoksitesiye neden olan okratoksin-A' nın tayini için tütsülenmiş silika ve kitosan nanokompozitini hazırlamışlardır. Geliştirdikleri nanokompozit ile modifiye elektrot hazırlanmış ve gerçekleştirilen ölçümlerde 5-60 nM aralığında doğrusallık elde etmişlerdir.

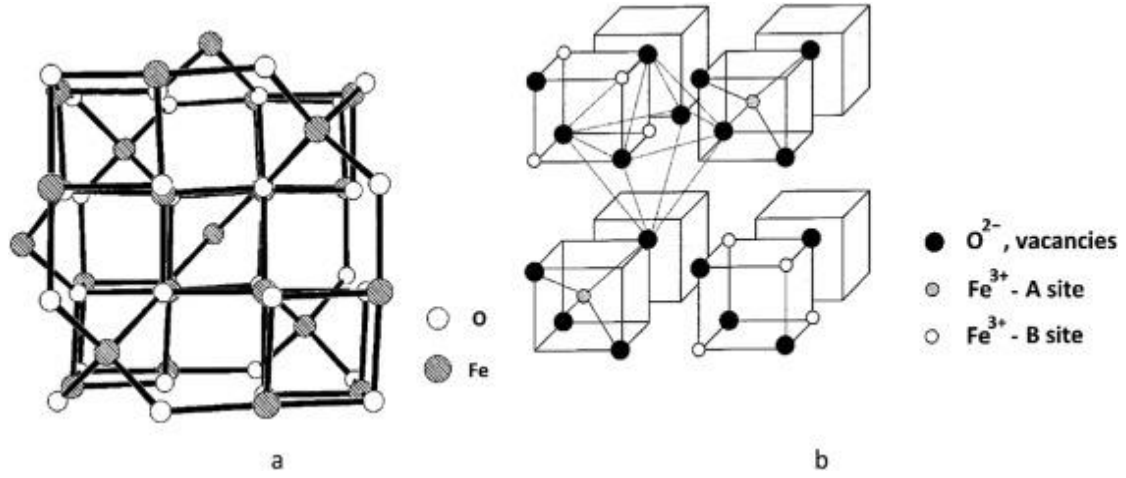
Özcan ve Topçuogulları [82] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, altın nanopartikülleri ile tütsülenmiş silika karışımı hazırlanıp sistemin ile modifiye edilmiştir. Bunun sonucunda elde edilen nanokompozit grafen nano şerit ile birleştirilerek karbon pasta elektrot yüzeyine damlatılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrodun performansı 17-estradiol'ün tayininde kullanılmıştır. Ölçümler sonucunda 0,1 µM ile 5,0 µM derişim aralığında doğrusallık elde edilip, gözlenebilme sınırı 7,4 nM olarak hesaplanmıştır. Sensörün performansını süt örneğinde başarıyla test etmişlerdir.

Yapılan literatür çalışmaları göz önüne alındığında son yıllarda elektrokimyasal çalışmalarda tütsülenmiş silikanın kullanımı yaygınlaşmaktadır. Buna karşın elektroanalitik çalışmalarda tütsülenmiş silika kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sayısı oldukça azdır. Tütsülenmiş silikanın nanometrik yapısından dolayı yeni modifiye elektrotların geliştirilmesinde gelecek vadeden bir malzeme olarak ön plana çıkmaktadır.

2.10.3. Magemit (γ -Fe₂O₃)

Manyetik özellik gösteren maddeler, yüksek elektriksel direnç, sentez kolaylığı, korozyona ve aşınmaya dirençli olmaları gibi çeşitli avantajlara sahiptirler [83, 84]. Manyetik maddeler arasında yer alan manyetit, hematit ve magemit (γ -Fe₂O₃) gibi demiroksitin çeşitli formları yer almaktadır. Bu kapsamda demiroksitin özel bir formu olan magemit; manyetik kayıt cihazları, yüksek frekanslı anahtar modları, elektromanyetik emiciler ve özellikle biyomedikal uygulamalarda dahil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [85-90]. Son zamanlarda, nanoparçacıklar, nanorodlar, nanotüpler ve nanoyapılı demir oksitler, farklı alanlardaki çalışmalarda önemi giderek

artmaktadır [91]. Magemitin çeşitli kristal yapısı ve şematik gösterimi Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. (a) γ -Fe₂O₃ yapısında kristal yapısı, üzerine görüntüsü. (b) Fe'nin eşdeğer olmayan yerlerinin γ -Fe₂O₃ yapısında şematik gösterimi [92]

Günümüzde, çeşitli nanomalzemeler, elektrokimyasal ve biyolojik sensörlerin algılama performansını arttırmak için üretilmiştir [93]. Bu kapsamda, farklı elektrik ve morfolojik özelliklere sahip nanokompozitleri elde etmek için demir oksitlerin farklı maddeler üzerinde hazırlanması bilim adamları tarafından araştırılmıştır. Manyetik nanoparçacıkların etkili adsorbent olarak geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon direnci gibi özellikleri [94] gerçekleştirilen çalışmalarda görülmektedir.

Bu alanda gerçekleştirilen bir çalışmada dopaminin tayin edilmesine yönelik sensör geliştirilmiştir. Bu kapsamda azot katkılı grafen oksit ve Fe₂O₃ ile içeren bir nanokompozit hazırlanmıştır. Daha sonra camsı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenme gerçekleştirilmiştir. 0,5 ile 340 μ M aralığında doğrusallık elde edilip, gözlenebilme sınırı 0,49 μ M olarak hesaplanmıştır. Hazırladıkları modifiye elektrot ile dopaminin tayinini başarıyla gerçekleştirmişlerdir [95].

Baratelle ve ark. [96] tarafından yapılan bir çalışmada γ -Fe₂O₃ ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot hazırlanmıştır. Geliştirilen modifiye elektrot ile hidrojen peroksitin tayini gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 0,01 ile 1,5 mM aralığında doğrusallık elde edilmiştir. H₂O₂'nin tayini için gözlenebilme sınırı 2,78 μ M olarak hesaplanmıştır.

Bu alanda gerçekleştirilen bir diğer çalışmada glikoz tayini için biyosensör geliştirilmiştir. Bu kapsamda γ -Fe₂O₃ ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot

hazırlanmıştır. Modifiye elektrodun elektrokatalitik özelliklerini geliştirmek için sisteme bir iyonik sıvı olan 1-bütül-3-metilimidazolyum heksafluorofosfat eklenmiştir. Ölçümler sonucunda 0 ile 1,5 mM aralığında doğrusal çalışma aralığı elde edilmiştir [97].

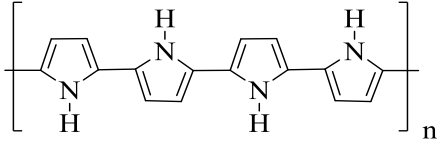
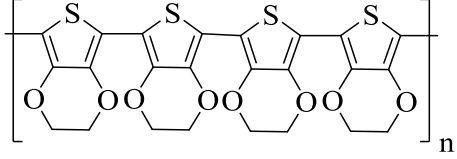
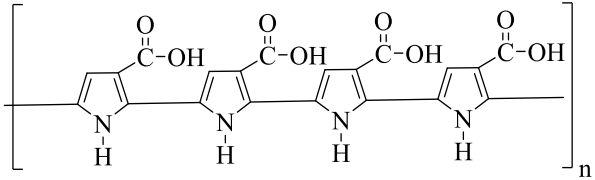
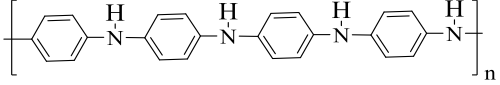
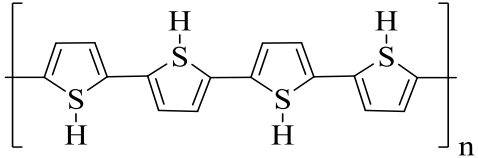
Literatür incelendiğinde magemitin kullanımına yönelik pek çok çalışma yer almaktadır. Buna karşın, magemit modifiye edilmiş tütsülenmiş silika kullanımına yönelik bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır.

2.10.4. İletken polimerler

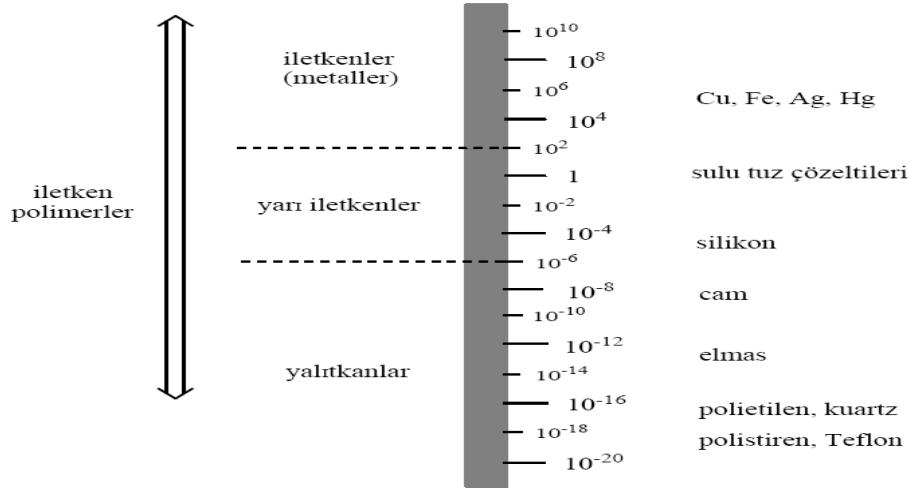
Polimer, monomer denen küçük moleküllu yapıların polimerizasyon tepkimesi sonucu yan yana gelerek oluşturdukları büyük mol kütleli, uzun zincirli yapılara denir. “İletken polimerler” terimi elektriği dağıtabilen veya iletebilen özel polimerler olarak geniş manasıyla tanımlanmıştır, fakat bu terim gerçekte tamamıyla farklı iki tür polimerleri içerir. Birinci tür polimerler karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken dolgu maddeleri ile birleştirilmiş polimerleri içerirler ve bunlar ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğunu oluştururlar. İkinci tür polimerler ise kendiliğinden iletken polimerler (KİP) olup, kimyasal yapıları nedeniyle kendi molekül zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen veya iletebilen polimerlerdir [98]. İletken polimerler konusundaki çalışmalar 1950’lerde başlamıştır. İletkenlikleri oda sıcaklığında 10⁻⁵ S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yılları arasında üretilmiştir. Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerler 1970’lerin sonunda ortaya çıkmaya başlamıştır. Shirakawa yöntemiyle üretilen poliasetilenin yükseltgen ile doping edilmesi sonucunda iletkenliğinin 108 kat arttırıldığı görülmüştür [99]. İletkenlik konusunda en önemli adım 1979’da Diaz’ın pirolü elektrokimyasal yöntemle yükseltgeyerek polipirolü üretmesiyle atılmıştır. Polipirol anot üzerinde üretilebilmiş ve güçlü bir film olarak yüzeyden çıkarıldığında iletkenliği 100 S/cm’ye ulaşabilmiştir. Benzer şekilde, elektro yükseltgenme yöntemiyle iletken politiyofen anot üzerinde üretilebilmiştir [100].

İletken polimerlerin keşfinden sonra günümüzde kullanılan iletken polimer terimi metallerin veya yarı iletkenlerin elektriksel özelliklerini gösteren polimerler olarak tanımlanmaktadır [24]. Çizelge 2.4’de elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılan birtakım iletken polimerler ve polimerlerin molekül yapıları gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler ve yapıları

Monomer	Polimerin adı	Polimerin yapısı
Pirol	Polipirol	
Etilendioksitiyofen	Poli(3,4- etilendioksitiyofen)	
Pirol-3-karboksilik asit	Poli(pirol-3- karboksilik asit)	
Anilin	Polianilin	
Tiyofen	Politiyofen	

Şekil 2.13’de görüldüğü üzere iletken polimerler yapılarının, katkılamaında kullanılan maddeye ve derecesine göre yalıtkan, yarı iletkenler ve iletkenler (metaller) özelliklerde olmak üzere geniş bir yelpazede görülmektedir.



Şekil 2.13. İletken polimerlerin iletkenliklerinin iletken, yarı iletken ve yalıtkanlar ile karşılaştırılması

2.10.5. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

İletken polimerleri sentezlemek için belli başlı dört metot kullanılmaktadır. Bunlar; elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, piroliz ve katalitik polimerizasyon teknikleridir. Bunların içinden en çok kullanılan yöntemler; elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyondur. Tez çalışmasında kullanılan tiyofen monomerinin polimerizasyonu elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.10.5.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon uzun yıllardan beri kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, hücre içersine monomer uygun çözücü ve destek elektrolit ilave edilerek hazırlanır. Geleneksel üç elektrotlu bir sistemle (çalışma, karşıt ve referans elektrot) hazırlanan monomer çözeltisi dönüşümlü voltametri (CV) yöntemiyle uygun bir voltamogramı alınarak sabit akımda veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir. Alınan voltamogram ile monomerin çalışma elektrodu yüzeyinde uygun potansiyelde yükseltgenmesiyle oluşan radikal anyon veya radikal katyonların oluşumuyla geniş polimer zincirleri büyüyerek meydana gelmektedir. Dikkat edilmesi gereken husus ise monomerin bu yükseltgenme veya indirgenme gerilimlerinde çözücü olarak, destek elektrolitin ve elektronların tepkimeye girmemesidir. Sensör çalışmalarında sıklıkla kullanılan; poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), poli(pirol-3-

karboksilik asit) p(P3KA) polimerleri ve tiyofenin değişik türevleriyle ilgili bir çok çalışma literatürde yer almaktadır [25, 26, 57-60].

2.10.6. İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerler çok çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı geniş bir alanda kullanım imkanı sunmaktadır. En çok kullanılan ve kimya alanında çok büyük kolaylıklar sunan elektropolimerizasyon yöntemiyle istenilen polimer elde edilip kullanılabilirlik sağlanmaktadır. İletken polimerler; sensör çalışmalarında, güneş enerji hücreleri, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal kapasitörler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Tez çalışması kapsamında iletken polimerlerden poli(tiyofen) ile çalışılmıştır.

2.10.6.1. Politiyofen p(TFN)

Politiyofen yüksek kararlılığı sebebiyle iletken polimer çalışmalarında sıklıkla kullanılmıştır. Tiyofenin yapısına çeşitli substitüentlerin bağlanmasıyla polimer yapısı kolaylıkla zenginleşmektedir. Tiyofenin bu özelliğinden dolayı polimer yapısının düşük bant aralığında ve yüksek iletkenliğe (1000 S cm^{-1}) sahip olmasıyla birlikte polimer zincirinin β -pozisyonundan yan grupların yapıya girişi kolaylaşmaktadır. Bu da politiyofeni elektronik ve optik-elektronik uygulamalar için kullanılabilen ideal polimer yapmıştır. Ayrıca tiyofen halkasının zengin elektron karakterinde bulunmasının sonucu olarak politiyofen kimyasal veya elektrokimyasal olarak kolayca sentezlenir ve tersinir olarak yükseltgenerek elde edilebilmektedir [101]. Literatürde genellikle tiyofeni fonksiyonelleştirilmiş formlarıyla ilgili çalışmalar yer almaktadır. Fakat politiyofenin kullanımına yönelik çalışmalar sınırlı sayıdadır.

Hür ve ark. [102] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyon ile politiyofen, poli-3-metiltiyofen ve poli-3,4-etilendioksitiyofen filmleri oluşturulmuştur. Daha sonra döngüsel voltametri ve elektrokimyasal empedans spektrometri yöntemi ile hazırlanan modifiye elektrotların kapasitör olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Ayrıca elektrotların döngüsel voltametri ölçümlerinde 1000 döngüye kadar yüksek kararlılıklarını koruduklarını gözlemişlerdir.

Bu kapsamda gerçekleştirilen bir diğer çalışmada fotoaktif özellik gösteren maddelerin doğal performanslarını arttırmak ve fotoelektrokimyasal aptasensör elde

etmek için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde tiyofen ile kükürt katkılı grafen çinko oksit nanokompoziti hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokompozit ile asetamiprit pestisitinin tayininde alternatif bir yöntem sunulmuştur [103].

Literatür incelendiğinde tiyofenin fonksiyonelleştirilmiş formlarındaki kullanımına yönelik pek çok çalışma yer almaktadır. Buna karşın politiyofenin kullanımına yönelik az sayıda çalışma mevcuttur. Ayrıca, aşırı yükseltgenmiş p(TFN)'nin kullanımına yönelik çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

Genel olarak literatürdeki çalışmalarda görüldüğü üzere pestisitlerin tayinine yönelik çeşitli sensör çalışmaları bulunmaktadır. Tarımsal ürünler, canlıların yaşamlarını sürdürebilmeleri için her zaman ön planda olmuştur, ilerleyen zamanlarda da artan nüfusla birlikte daha da önemli bir duruma gelecektir. Bu nedenle pestisitlerin kullanımı, tarımda her daim vazgeçilemeyecek maddeler olduğundan tayinleri her zaman gündemde olacaktır. Bu sebeple tayinlerinin etkili, güvenilir ve de pratik yapılması önem arz etmektedir. Geliştirilen sensör sistemleri ile bu duruma bir çözüm getirilmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez kapsamındaki çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. *Deneyel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler*

Kimyasal Adı	Markası
Propam (İzopropil fenilkarbamat, Pestanal,% 99,1)	Riedel de Hâen
Klopiralid (Pestanal,% 99)	Fluka
Tiyofen (\geq % 98)	Fluka
Silika jel 60 (kolon kromatografisi için)	Fluka
Potasyum dihidrojenfosfat (%99)	Fluka
Asetonitril (%99)	Riedel de Hâen
Çok duvarlı karbon nanotüp (% 95, OD x L = 6,9 nm x 5 μ m)	Sigma-Aldrich
Tütsülenmiş silika (toz, 14 nm)	Sigma-Aldrich
Lityum perklorat (%99,99)	Sigma-Aldrich
Sodyum karbonat (susuz, %99,5)	Sigma-Aldrich
Potasyum ferrisiyanür (%99)	Sigma-Aldrich
Potasyum ferrosiyandır trihidrat (%99,5)	Sigma-Aldrich
Hekzaaminorutenyum (III) klorür (%98)	Sigma-Aldrich
Sıvı parafin	Riedel de Hâen
Grafit tozu	Riedel de Hâen

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Elektrokimyasal ölçümler, borasilikat cam malzemedan yapılmış 5 girişi olan elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan grafit temelli kalem uçları (Çap: 0,5 mm, HB, Tombow) yerel kırtasiyelerden temin edilmiştir. Camsı karbon (CK, 3,0 mm, BASi, ABD) elektrotları ticari olarak satın alınmıştır. Karbon pasta elektrot laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Deneylerde referans elektrot olarak Gammry marka (Gammry

Instruments, ABD) doygun kalomel elektrot ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerde Autolab PGSTAT 204 model potentiostat (Metrohm Autolab, Hollanda) kullanılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ve modifiye elektrotların karakterizasyonu için CHI 660D ve CHI 440B modelleri olan iki çeşit potansiyostat-galvanostat cihazları kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan ultra-saf su, Sartorius Marka (Sartorius-Arium Comfort I-1-UV-T) ultra-saf su sistemiyle elde edilmiştir. pH ölçümleri Radiometer (IONcheck45) marka pH-iyon metre ile gerçeleştirilmiştir. Stok çözelti hazırlama işlemlerinde ve elektrotların temizlenmesinde ultrasonik banyo (ISOLAB laborgerate GmbH) kullanılmıştır. Karıştırma işlemleri manyetik karıştırıcı (Velp, Scientifica) ile, tartım işlemleri ise OHAUS marka analitik terazi ile gerçeleştirilmiştir.

3.3. Modifiye Elektrot Temelli Elektrokimyasal Sensörler Kullanılarak Gerçeleştirilen Çalışmalar

Tez kapsamında modifiye elektrot temelli 3 farklı elektrokimyasal sensör sistemi geliştirilmiştir. Elde edilen sensörler kullanılarak klopiralit ve propam moleküllerinin tayini için voltametrik yöntemler geliştirilmiştir.

3.3.1. Klopiralit tayini için modifiye elektrot geliştirilmesi

Klopiralit tayini için camsı karbon elektrot, çok duvarlı karbon nanotüp ve tütsülenmiş silikadan oluşan bir nanokompozit yardımıyla modifiye edilmiştir.

3.3.1.1. CK/A-ÇDKNT-TS modifiye camsı karbon elektrodun hazırlanması

Klopiralit tayini için geliştirilen modifiye elektrotta modifikasyon ajanı olarak çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ve tütsülenmiş silika (TS) kullanılmıştır. İlk olarak, ÇDKNT üretim safsızlıklarını gidermek için asit ile muamele edilmiştir. Bu aşamada, 100,0 mg saf ÇDKNT tartılarak 100 mL HNO₃ (4.0 M) içerisine ilave edilmiş ve 6 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra katı faz süzülerek ayrılmış ve elde edilen ürün A-ÇDKNT olarak etiketlenmiştir. İkinci aşamada, 1,0 M HNO₃ çözeltisine 100 mg TS ilave edilmiş ve 6 saat karıştırılmıştır. Ardından katı faz süzülerek ayrılmış ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen katı 80 °C'de vakum altında kurutulmuştur. Üçüncü aşamada, 5,0 mg A-ÇDKNT ve 5,0 mg TS tartılarak 5.0 mL dimetilformamit

içerisine ilave edilmiş ve ultrasonik banyoda 6 saat boyunca dispers edilmiştir. Dördüncü aşamada, camı karbon (CK) elektrot yüzeyi sırasıyla 1,0 mikron, 0,3 mikron ve 0,05 mikronluk alümina tozları ile temizlenip, yüzeyi parlatıldıktan sonra 3 dakika boyunca metanol ve deiyonize su içinde ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Son olarak, CK elektrot yüzeyine üçüncü basamakta hazırlanan dispersiyondan 10 µL damlatılmış ve 50 °C’de 1 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işleminden sonra elde edilen elektrot CK/A-ÇDKNT-TS olarak kodlanmıştır. Aynı yöntemle CK/ÇDKNT, CK/TS ve CK/A-ÇDKNT elektrotları da hazırlanmıştır.

3.3.1.2. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun karakterizasyon çalışmaları

Modifiye elektrodun (CK-A-ÇDKNT-TS) karakterizasyon çalışmalarında, döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılmıştır.

Döngüsel voltametri (CV)

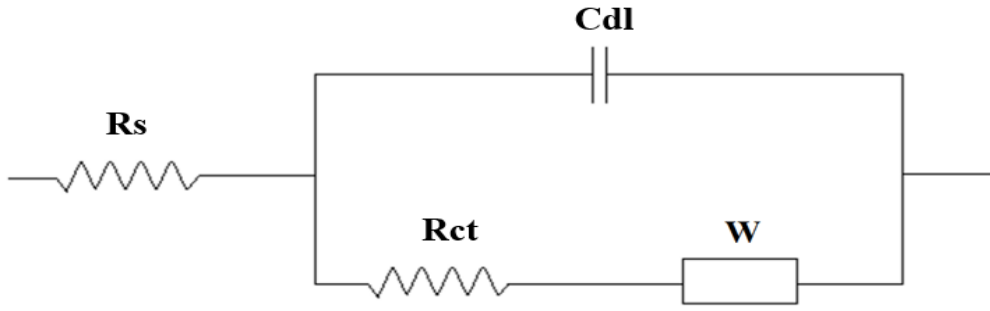
CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotların elektrokimyasal davranışları -0,3 V ve 1,0 V gerilim aralığında 5.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve -0,6 ve 0,3 V gerilim aralığında 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ redoks moleküllerini içeren 0,1M KCl çözeltisinde döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunun elektrokatalitik etkisinin incelenmesi sebebiyle 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ molekülünü içeren 0,1M KCl çözeltisinde döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans ölçümleri; CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlar kullanılarak +0,25 V gerilim değerinde 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks türlerini içeren 0,1M KCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda elde edilen verilerin doğruluğu, uygun bir model elektrik devresi ile eşleştirilerek kontrol edilir. Empedans ölçümleri sonrasında elde edilen veriler çözelti direnci (R_s), yük-transfer direnci (R_{ct}), warburg elemanı (W) ve sabit faz elemanını (C_{dl}) içeren elektriksel eş devre modeli kullanılarak fit edilir (Şek. 3.1). Yük transfer direnci (R_{ct}) Nyquist diyagramında yarım dairenin çapından hesaplanır ve elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektron transferi hakkında çeşitli bilgiler sağlamaktadır.



Şekil 3.1. Bir EIS devresinin şematik gösterimi

Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntülerinin elde edilmesinde ultra-yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopu (ULTRAFE-SEM) (Zeiss-Ultra plus) kullanılmıştır. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun hazırlanmasında kullanılan modifikasyon ajanları (A-ÇDKNT ve TS) staba yerleştirilen siyah karbon bantların yüzeylerine damlatılmıştır. Daha sonra iletkenliğin sağlanabilmesi için stablarda bulunan modifikasyon ajanlarına altın kaplama işlemi uygulanarak SEM görüntüleri alınmıştır.

3.3.1.3. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun hazırlama koşullarının optimizasyonu

İlk olarak, A-ÇDKNT-TS modifikasyon ajanlarının bağlı miktarlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10 mg A-ÇDKNT ve çeşitli miktarlarda tütsülenmiş silika (0 mg, 5 mg, 10 mg ve 15 mg) 10 mL dimetilformamid içersinde dispers edilmiştir. Daha sonra CK elektrot yüzeyine hazırlanan dispersiyonlardan 10 µL damlatılıp klopıralidin indirgenmesine ait pik akım cevapları diferansiyel puls ölçümleri ile belirlenmiştir. İkinci olarak, hazırlanan A-ÇDKNT-TS dispersiyonundan çeşitli hacimlerde (0,0 µL 5,0 µL, 10,0 µL ve 15,0 µL) camı karbon elektrodun yüzeyine damlatılarak diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.4. Hazırlanan CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun klopıralit varlığında elektrokimyasal davranışının incelenmesi

Standart klopıralit çözeltileri hacimce 1:1 oranında ultra saf su ve asetonitrilden oluşan karışım ile hazırlanmıştır.

CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunun elektrokimyasal davranışı döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametri yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaçla, CK/A-ÇDKNT-TS elektrot kullanılarak 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) -0,65 ile -1,20 V gerilim

aralığında 10 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra klopıralit yokken ve varken döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. CK, CK/ÇDKNT, CK/TS ve CK/A-ÇDKNT elektrotlarının aynı koşullarda elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrot ile karşılaştırılmıştır.

3.3.1.5. Klopıralit tayini için ölçüm koşullarının optimizasyonu

Klopıralit tayini için CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda, modifiye elektrodun analite karşı daha duyarlı olmasını sağlamak amacıyla ölçüm ortamının pH'sı ve temas süresi sırasıyla optimize edilmiştir.

İlk olarak ölçüm ortam pH'sının etkisi çalışılmıştır. Bu kapsamda, farklı pH (2, 3, 4, 5, 6, 7,4, 8,5, 10) değerlerine sahip 0,1 M fosfat tamponuna aynı derişim miktarında klopıralit eklenerek CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlarla -0,70 ile -1,20 V gerilim aralığında diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonundan sonra CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu kullanılarak temas (bekleme) süresinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, belirli miktarda klopıralit varlığında 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlar farklı sürelerde (60, 90, 120, 150, 180 ve 210 s) bekletilmiş ve diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.6. Klopıralit tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi

CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile klopıralidin tayin edilmesinde doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik, kararlılık ve elektrodun rejenerasyonu gibi analitik parametreler incelenmiştir.

CK/A-ÇDKNT-TS modifiye elektrodu kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiğinde 0,005 μM and 10,0 μM derişim aralığında farklı miktarda klopıralit içeren çözeltilerde elde edilen indirgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı hesaplanmıştır. Daha sonra tekrarlanabilirliğin incelenmesi amacıyla CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile gün içinde art arda ölçümler alınıp standart sapmaları hesaplanmıştır. Bu işlem farklı günlerde aynı koşullarda hazırlanan modifiye elektrot ile ölçümler tekrar edilmiştir. Modifiye elektrodun kararlılığını incelemek amacıyla CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu vakum desikatörü ortamında 3 hafta boyunca bekletilip diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak modifiye elektrodun rejenerasyonu incelenmiştir. Bu

amaçla, ölçümler arasında modifiye elektrot 3 dakika boyunca ultra saf su içerisinde bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra analit yokluğunda ve varlığında diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.7. Klopıralit tayinine yönelik girişim yapabilecek türlerin etkisinin incelenmesi

Toprakta ve nehir sularından kaynaklı metal iyonlarının tuzları ve birçok farklı türler analizi gerçekleştirilecek olan türün davranışını etkileyebilmektedir. Bu nedenle, muhtemel girişim etkisi gösteren elektroaktif türlerin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen ölçümlerle incelenmelidir.

Klopıralit tayinine yönelik hazırlanan CK/A-ÇDKNT-TS elektrot ile optimum koşullarda girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla klopıralit tayininde en yüksek girişim etkisi gösteren pikloram maddesi detaylı olarak çalışılmıştır. Ayrıca propam, fenol, nitrofenol gibi pestisitlerle girişim etkisi yapması beklenen türlerde incelenmiştir. Bunun yanı sıra glukoz, askorbik asit, sitrik asit, üre, ürik asit, KCl, CaCl₂ ve O₂ moleküllerinin klopıralit için indirgenme pik akımına etkileri diferansiyel puls voltametri ölçümleri incelenmiştir. Bu amaçla, belirli miktarda klopıralit varlığındaki çözeltilerde modifiye elektrotlar ile ölçümler gerçekleştirilmiş ve çözeltilere bu türler eklenerek ölçümler tekrarlanmıştır.

3.3.1.8. Klopıralidin gerçek örneklerde analizinin araştırılması

Analitlerin tayinine yönelik geliştirilen sensör çalışmalarında, hazırlanan modifiye elektrotların performansını; gerçek örneklerde araştırılan analit tayinin güvenilir, doğru yapılması ve farklı matriks ortamı içeren gerçek örneklerin çeşitliliği belirler. Çünkü gerçek örneklerde geniş bir matriks etkisi söz konusudur. Bu türler, tayin edilecek olan analitin belirlenmesinde ortamda muhtemel girişim etkisi türlerin bulunması analitin tayinini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple ideal bir sensörün özelliklerinden olan seçicilik faktörünün yüksek olması istenmektedir. Bu kapsamda gerçek örnek analizleri için nehir suları, tarım ilaçları (Lontrel ve Phaeton), idrar örnekleri, buğday ve şeker pancarı örnekleri kullanılmıştır. Nehir suları, buğday ve şeker pancarı numuneleri Eskişehir Keskin Köyünden, idrar örnekleri laboratuvar personelinden ve son olarak tarım ilaçları; Lontrel (Dow AgroSciences, Turkey) ve Phaeton (Hektaş, Turkey) Seçkin Tarım ziraat bayisinden temin edilmiştir.

Şeker pancarı örneğinin hazırlanmasında; 2,041 g şeker pancarı örneği alınıp havanda küçük parçalara ayrılmıştır. Daha sonra 15 mL metanol içerisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra membran filtre yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirilip 10 mL deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Buğday örneğinin hazırlanmasında; 1,2724 g buğday örneği alınıp havanda öğütülmüştür. Daha sonra 15 mL metanol içerisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra membran filtre yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirilip 10 mL deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmıştır.

Ölçümler 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) nehir suyu örnekleri, idrar örnekleri, şeker pancarı ve buğday örnekleri 100 kat seyreltilerek herhangi bir ön işlem yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Çalışılan örneklerin klopıralit içermediği gözlenmiştir. Daha sonra aynı koşullarda standart klopıralit çözeltisinden eklenip geri kazanım testleri gerçekleştirilmiştir. Tarım ilacı örnekleri ise 1000000 kat seyreltilmiş ve başka bir ön işlem yapılmadan ölçümler gerçekleştirilmiştir. Tarım ilacı örneklerinde klopıralit içerdiği saptanmıştır.

3.3.2. Propam tayini için elektrokimyasal sensör geliştirilmesi

3.3.2.1. Modifiye karbon pasta elektrodun hazırlanması

Modifiye karbon pasta elektrodun hazırlanması iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda KP-12.5TS/MG@TS elektrodunun hazırlanması için ilk basamakta 0,125 g tütsülenmiş silika (TS) , 0,625 g grafit tozu ve 0,3 g sıvı parafin tartılıp harç halinde homojenleştirilip macun kıvamına getirilmiştir. Daha sonra, oluşturulan macun 3,0 mm'lik iç çapa sahip olan bir cam boru içersine doldurulmuştur. Modifiye edilmemiş karbon pasta elektrot (KP) ise tütsülenmiş silikanın yokluğunda da aynı şartlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot KP-12,5TS olarak isimlendirilmiştir. Modifikasyonun ikinci basamağında ise magemit modifiye tütsülenmiş silika (MG@TS) nanokompoziti bir kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntemde; 0,3125 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ katısı, 12,5 mL deiyonize su içersine eklenmiştir. Daha sonra $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ çözünmesi için 1,0 M H_2SO_4 (0,125 mL) eklenmiştir. Bundan sonra hazırlanan karışım 1 saat boyunca azot atmosferi altında karıştırılmıştır. Azot atmosferinden sonra 0,125 g tütsülenmiş silika (TS) hazırlanan karışıma ilave edilmiştir. Ardından 25 mL, 1,32 M NH_3 çözeltisi hazırlanan karışıma yavaş yavaş ilave edilmiştir. 1 saat karıştırıldıktan sonra

koyu kahverenginde bir çökelek oluşmuştur. Çökelek mıknatıs ile manyetik olarak ayrılmıştır. Elde edilen çökelek üç kez ultra saf suyla yıkanmış ve 140 °C'de kurutulmuştur. Magemit, tütsülenmiş silikanın yokluğunda da aynı şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan MG@TS nanokompozitinden 10,0 mg alınıp 10 mL deiyonize su içerisinde dispers edilmiştir. Daha sonra ilk basamakta hazırlanan KP-12,5TS elektrot yüzeyine MG@TS dispersiyonundan 10,0 µL hacminde damlatılmıştır. Damlatma işleminden sonra elektrot 30 °C'de vakum etüvü altında (600 mbar) kurutulmuştur. Hazırlanan modifiye elektrot KP-12.5TS/MG@TS isminde tanımlanmıştır.

3.3.2.2. KP-12,5TS/MG@TS elektrodun karakterizasyon çalışmaları

KP-12,5TS/MG@TS elektrodun ve modifikasyon ajanlarının karakterizasyonu amacıyla döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) ve taramalı elektron mikroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir.

KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotların elektrokimyasal davranışları 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1M KCl çözeltisinde ve -0,6 ve 0,3 V gerilim aralığında 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ redoks türlerini içeren 0,1M KCl çözeltisinde döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotların elektron aktarım özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda; 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren sulu çözeltide ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen empedans ölçümleri, çözelti direnci (R_s), yük-transfer direnci (R_{ct}), Warburg elemanı (W) ve sabit faz elemanı (C_{dl}) bileşenlerini içeren eş devre modeli kullanılarak fit edilmiştir. KP-12,5TS/MG@TS elektrodun yük-transfer direnci, KP, KP/MG, KP/MG@TS ve KP-12,5TS elektrotları ile karşılaştırılmıştır.

Modifikasyon ajanların (TS, MG ve MG@TS) yüzey morfolojilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılmıştır.

Modifiye elektrodun (KP-12,5TS/MG@TS) yapısında bulunan modifikasyon ajanların (MG, TS ve MG@TS) kristal yapısını belirlemek için X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) kullanılmıştır. Bu kapsamda, X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri BRUKER D8 Advance marka X-ışını kırınım ölçeri ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.3. KP-12,5TS/MG@TS elektrodunun hazırlama koşullarının optimizasyonu

İlk olarak karbon pasta elektrot yapısında bulunan tütsülenmiş silikanın miktarı optimize edilmiştir. Bu amaçla, %0, % 5, %10, %12,5 ve %15 oranında tütsülenmiş silika içeren homojen karışımlar hazırlanmıştır (grafit ve sıvı parafin her parametrede sabit tutulmuştur). Hazırlanan karışımlar kullanılarak karbon pasta elektrotlar hazırlanmış ve diferansiyel puls ölçümleriyle 10 µM propamın yükseltgenmesine ait pik akımları elde edilmiştir. Daha sonra modifikasyonun ikinci basamağına geçilerek deiyonize su içerisinde hazırlanmış 1,0 mg mL⁻¹ MG@TS dispersiyonundan, KP-12,5TS elektrot yüzeyine farklı hacimlerde (5,0 µL, 10,0 µL, 15,0 µL ve 20,0 µL) damlatılmıştır. Aynı koşullarda hazırlanan elektrotlar kullanılarak propamın yükseltgenme pik akımları elde edilmiştir.

3.3.2.4. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu kullanılarak propamın elektrokimyasal davranışının incelenmesi

Standart propam çözeltileri 5 mL ultra saf su ve 5 mL asetonitrilden oluşan karışımda çözünmesiyle hazırlanmıştır.

KP-12,5TS/MG@TS elektrodunun elektrokimyasal davranışı döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametri yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaçla, KP-12,5TS/MG@TS elektrot kullanılarak 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) -0,2 ile +1,40 V gerilim aralığında propam yokluğunda ve varlığında CV ve DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda KP elektrodunun elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve KP-12,5TS/MG@TS elektrot ile karşılaştırılmıştır.

3.3.2.5. Propam tayini için ölçüm koşullarının optimizasyonu

İlk olarak ölçüm ortam pH'sının propamın yükseltgenme performansına etkisi çalışılmıştır. Bu amaçla, farklı pH (3, 4, 5, 6, 7,4, 8,5, 10) değerlerine sahip 0,1 M fosfat tamponuna aynı derişim miktarında propam ilave edilerek KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile +0,60 ile +1,40 V gerilim aralığında diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonundan sonra temas süresinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, belirli miktarda propam içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) KP-12,5TS/MG@TS elektrodu farklı sürelerde (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 ve 240 s) bekletilmiş ve diferansiyel puls ölçümleri alınmıştır.

3.3.2.6. Propam tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi

KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile propamın tayin edilmesinde doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik, kararlılık ve elektrodun rejenerasyonu gibi analitik parametreler incelenmiştir.

KP-12,5TS/MG@TS kullanılarak 0,01 μM ve 5,0 μM derişim aralığında farklı miktarda propam içeren çözeltilerde elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı hesaplanmıştır. Daha sonra tekrarlanabilirliğin incelenmesi amacıyla KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile gün içinde art arda ölçümler alınıp standart sapmaları hesaplanmıştır. Bu işlem farklı günlerde aynı koşullarda hazırlanan modifiye elektrot ile ölçümler tekrarlanmıştır. Modifiye elektrodun kararlılığını incelemek amacıyla KP-12,5TS/MG@TS elektrodu vakum desikatöründe 3 hafta boyunca bekletilip diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak modifiye elektrodun rejenerasyonu incelenmiştir. Bu amaçla, ölçümler arasında modifiye elektrot 3 dakika boyunca deiyonize su içerisinde bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra analit yokluğunda ve varlığında diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.7. Propam tayinine olası girişim yapabilecek türlerin etkilerinin incelenmesi

Propam tayinine yönelik hazırlanan KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile optimum koşullarda girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla propam tayininde muhtemel girişim etkisi gösteren türlerden fenol, para-nitrofenol, pikloram ve karbamat pestisitleri (karbaril, karbofuran) detaylı olarak çalışılmıştır. Ayrıca glukoz, üre, ürik asit, sitrik asit, MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl gibi maddelerin etkileri de incelenmiştir. Bu amaçla, belirli miktarda propam içeren çözeltide modifiye elektrot ile DPV ölçümleri gerçekleştirilmiş daha sonra çözeltilere bu türler eklenerek ölçümler tekrarlanmıştır.

3.3.2.8. Propamın gerçek örneklerde analizinin araştırılması

Gerçek örnek analizleri için nehir suları, patates ve idrar örnekleri kullanılmıştır. Analizler için kullanılan idrar örnekleri laboratuvar personelinden temin edilmiştir. Nehir suları ve patates örnekleri Eskişehir Keskin Köy'ünden temin edilmiştir. Patates örneğinin hazırlanmasında; 2,3223 g patates örneği alınıp havanda küçük parçalara ayrılmıştır. Daha sonra 15 mL metanol içersinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra membran filtre

yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirilip 10 mL deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmıştır.

CK-12,5TS/MG-TS elektrotlar ile nehir suyu örneklerinde ve idrar örneklerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir. Nehir suyu ve idrar örnekleri 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) sırası ile 40 ve 100 kat seyreltilerek herhangi bir ön işlem yapılmadan ölçümlerde kullanılmıştır. Çalışılan örneklerde propam içermediği gözlenmiştir. Daha sonra aynı koşullarda standart propam çözeltisinden eklenip geri kazanım testleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Propam tayini için modifiye kalem ucu grafit elektrot geliştirilmesi

3.3.3.1. KUG/p(TFN)-AY modifiye kalem ucu grafit elektrodun hazırlanması

Propam tayini çalışmalarında sensör olarak aşırı yükseltgenmiş poli(Tiyofen) ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit elektrotlar kullanılmıştır. Modifiye elektrotlar, KUG elektrot yüzeyinde tiyofen monomerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla, önce 10 mL asetonitril içeren çözeltide 25 mM Tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M CH₃COOH çözülerek polimerizasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra, bu çözelti içerisinde KUG elektrot kullanılarak döngüsel voltametri yöntemiyle -0,2 ile +2,5 V potansiyel aralığında 100 mVs⁻¹ tarama hızında 10 döngü gerilim taraması gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen gerilim taraması esnasında elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda KUG elektrot yüzeyinde poli(tiyofen) nanofiberlerin (p/TFN) oluşumu gözlenmiştir.

KUG/p(TFN) elektrotların elektrokimyasal davranışlarını iyileştirilmek amacıyla 1,8 V sabit gerilimde 0,1 M fosfat tamponunda pH (7,4) elektrokimyasal olarak aşırı yükseltgenmiştir. Aşırı yükseltgeme çalışmaları neticesinde elde edilen elektrotlar KUG/p(TFN)-AY olarak isimlendirilmiştir.

3.3.3.2. KUG/p(TFN)-AY elektrodun karakterizasyonu

KUG/p(TFN)-AY elektrodun karakterizasyonu döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektrokopisi ve taramalı elektron mikroskopi analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

Yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla modifiye elektrotlar ile elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiş ve modifiye edilmemiş KUG elektrot ile karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda, KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotların

elektrokimyasal davranışları 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren 0,1M KCl çözeltisinde ve -0,6 ve 0,3 V gerilim aralığında 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ redoks türlerini içeren 0,1M KCl çözeltisinde döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotların, elektron aktarım özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda; 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren sulu çözeltide bu elektrotlar ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen empedans ölçümleri, çözelti direnci (R_s), yük-transfer direnci (R_{ct}), Warburg elemanı (W) ve sabit faz elemanı (C_{dl}) bileşenlerini içeren eş devre modeli kullanılarak fit edilmiştir. KUG /p(TFN)-AY elektrodun yük-transfer direnci, KUG ve KUG/p(TFN) elektrotları ile karşılaştırılmıştır.

Yüzey morfolojilerini değerlendirmek için modifiye elektrotların taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Bu kapsamda kalem ucu grafit yüzeyinde, tiyofen monomerinin elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda; politiyofen yapısının oluşumu, film tabakası ve yüzey alanı gibi morfolojik özellikler belirlenmektedir.

3.3.3.3. KUG/p(TFN)-AY elektrodun hazırlama koşullarının optimizasyonu

Modifiye elektrotların hazırlanmasının optimizasyonu iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar sırasıyla, kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde tiyofen monomerinin elektrokimyasal polimerizasyon parametrelerinin optimizasyonu ve aşırı yükseltgeme koşullarının optimizasyonudur.

İlk olarak KUG/p(TFN)-AY elektrotların hazırlanmasında kullanılan tiyofen monomerinin kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyon parametreleri optimize edilmiştir. Bu kapsamda, tiyofen monomer derişiminin optimizasyonu için 10 mL asetonitril, 0,1 M LiClO_4 , 0,05 M CH_3COOH karışımının içerisine farklı derişimlerde tiyofen monomerinden (10 mM, 25 mM, 50 mM ve 100 mM) eklenip -0,2 V ile +2,5 V gerilim aralığında 100 mVs^{-1} tarama hızında ve 10 döngüde elektrokimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlar 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,4) 1,8 V sabit gerilimde aşırı yükseltgenmiş ve diferansiyel puls voltametri yöntemiyle propamin yükseltgenmesine ait pik akımları elde edilmiştir.

Tiyofen monomer derişiminin optimizasyonundan sonra aynı koşullarda elektrokimyasal polimerizasyon dđngü sayısı optimize edilmiştir. Bu kapsamda farklı dđngü sayılarında (5, 10, 15 ve 20 dđngü) kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde tiyofen polimerleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan elektrotlara 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,4) 1,8 V sabit geriliminde aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır ve diferansiyel puls voltametri yöntemiyle propamın yükseltgenmesine ait pik akımları elde edilmiştir.

Dđngü sayısının optimizasyonundan sonra tarama hızının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, farklı tarama hızlarında (25 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} , 100 mVs^{-1} ve 150 mVs^{-1}) kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan elektrotlara 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,4) 1,8 V sabit geriliminde aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmış ve diferansiyel puls voltametri yöntemiyle propamın yükseltgenmesine ait pik akımları elde edilmiştir.

İkinci basamakta ise aşırı yükseltgeme koşullarının optimizasyonu incelenmiştir. Bu kapsamda hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlara farklı gerilimlerde (1,5 V, 1,7 V, 1,8 V, 1,9 V, 2,0 V ve 2,1 V) 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,4) aşırı yükseltgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra diferansiyel puls voltametri yöntemiyle propamın yükseltgenmesine ait pik akımları ölçülmüştür.

Aşırı yükseltgeme geriliminin optimizasyonundan sonra aynı koşullarda aşırı yükseltgeme süresinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlara farklı sürelerde (45, 60, 90 ve 120s) 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 7,4) aşırı yükseltgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra diferansiyel puls voltametri yöntemiyle propamın yükseltgenmesine ait pik akımları kaydedilmiştir.

Aşırı yükseltgeme süresinin optimizasyonundan sonra aynı koşullarda aşırı yükseltgeme ortam pH'sının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlara farklı pH'larda (2, 4, 6, 7,4, 8,5, 10 ve 13) 0,1 M fosfat tamponu içerisinde aşırı yükseltgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra diferansiyel puls voltametri yöntemiyle propamın yükseltgenmesine ait pik akımları kaydedilmiştir.

3.3.3.4. KUG/p(TFN)-AY elektrot ile propamın elektrokimyasal davranışının incelenmesi

Standart propam çözeltileri 5 mL ultra saf su ve 5 mL asetonitrilden oluşan karışımda çözünmesiyle hazırlanmıştır.

KUG/p(TFN)-AY elektrodun elektrokimyasal davranışı döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametri yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaçla, KUG/p(TFN)-AY elektrot kullanılarak 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) -0,1 ile +1,40 V gerilim aralığında propam yokken ve varken döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda KUG, KUG-AY, KUG/p(TFN), KUG/p(EP), KUG-AY/p(TFN) elektrotlarında elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve KUG/p(TFN)-AY elektrot ile karşılaştırılmıştır.

3.3.3.5. Propam tayini için ölçüm koşullarının optimizasyonu

İlk olarak ölçüm ortam pH'sının propamın yükseltgenme performansına olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, farklı pH (2, 3, 4, 5, 6, 7,4, 8,5 ve 10) değerlerine sahip 0,1 M fosfat tamponuna aynı derişim miktarında propam ilave edilerek KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile +0,55 ile +1,35 V gerilim aralığında diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonundan sonra temas süresinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, belirli miktarda propam içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) KUG/p(TFN)-AY elektrot farklı sürelerde (30, 60, 75, 90, 120, 150 ve 180 s) bekletilmiş ve diferansiyel puls ölçümleri incelenmiştir.

3.3.3.6. Propam tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi

KUG/p(TFN)-AY elektrotları ile propamın tayin edilmesinde doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik, kararlılık ve elektrodun rejenerasyonu gibi analitik parametreler incelenmiştir. KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile 0,005 μ M ve 15,0 μ M derişim aralığında farklı miktarda propam içeren çözeltilerden elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı hesaplanmıştır. Daha sonra tekrarlanabilirliğin incelenmesi amacıyla KUG/p(TFN)-AY ile gün içinde art arda ölçümler alınıp standart sapmaları hesaplanmıştır. Bu işlem farklı günlerde aynı koşullarda hazırlanan modifiye elektrot ile ölçümler tekrar edilmiştir. Modifiye elektrodun kararlılığını incelemek amacıyla

KUG/p(TFN)-AY vakum desikatöründe 6 hafta boyunca bekletilip diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak modifiye elektrodun yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, ölçümler arasında modifiye elektrot 2 dakika boyunca deiyonize su içerisinde bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra analit yokluğunda diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.3.7. Propam tayinine olası girişim yapabilecek türlerin etkilerinin incelenmesi

Propam tayinine yönelik hazırlanan KUG/p(TFN)-AY ile optimum koşullarda girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla propam tayininde muhtemel girişim etkisi gösteren türlerden fenol, para-nitrofenol, pikloram, karbaril ve karbofuran molekülleri detaylı olarak çalışılmıştır. Ayrıca glukoz, üre, ürik asit, sitrik asit, MgCl₂, CaCl₂, NaCl gibi olası girişim yapabilen moleküllerin etkileri de incelenmiştir. Bu amaçla, belirli miktarda propam içeren çözeltide modifiye elektrot ile DPV ölçümleri gerçekleştirilmiş ve çözeltiye bu türler eklenerek ölçümler tekrarlanmıştır.

3.3.3.8. Propamın gerçek örneklerde analizinin araştırılması

Propamın gerçek örneklerdeki tayinine yönelik çalışmalar KUG/p(TFN)-AY elektrodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gerçek örnek analizleri için nehir suları, patates ve idrar örnekleri kullanılmıştır. Analizler için kullanılan idrar örnekleri laboratuvar personelinden temin edilmiştir. Nehir suları ve patates örnekleri Eskişehir Keskin (Köy) Mahallesinden temin edilmiştir. Patates örneğinin hazırlanmasında; 2,3223 g patates örneği alınıp havanda küçük parçalara ayrılmıştır. Daha sonra 15 mL metanol içerisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra membran filtre yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirilip 10 mL deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmıştır.

Nehir suyu ve idrar örnekleri 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) sırası ile 40 ve 100 kat seyreltilerek herhangi bir ön işlem yapılmadan ölçümlerde kullanılmıştır. Çalışılan örneklerde propam içermediği gözlenmiştir. Daha sonra aynı koşullarda standart propam çözeltisinden eklenip geri kazanım testleri gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında klopıralit ve propam pestisitlerinin çeşitli örneklerde analiz edilebilmesi için üç farklı modifiye elektrot temelli elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen bulgular aşağıda sırayla tartışılmıştır.

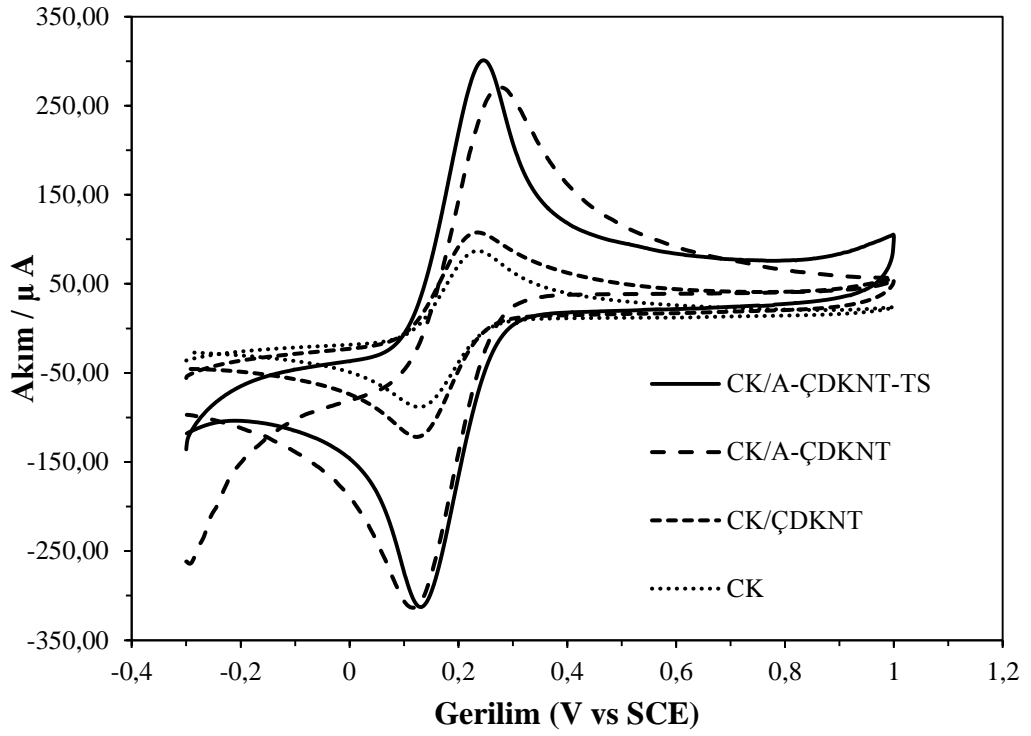
4.1. Klopıralit Tayinine Yönelik Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi

4.1.1. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun hazırlanması ve karakterizasyonu

Modifiye camısı karbon elektrodun hazırlanmasında modifikasyon ajanı olarak asitle aktive edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve tütsülenmiş silika kullanılmıştır. CK elektrot ve modifiye edilmiş CK elektrotların karakterizasyonu döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektrokopisi ve taramalı elektron mikroskopisi analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

4.1.1.1. Döngüsel voltametri ölçüm sonuçları

CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotların elektrokimyasal davranışları 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftini ve 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ redoks türlerini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde döngüsel voltametri ölçümleri ile incelenmiştir (Şek.4.1). CK elektrot ile gerçekleştirilen ölçümlerde +0,240 ve +0,125 V'da iki adet pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenmesini göstermektedir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti için modifiye elektrotlar ile elde edilen gerilim değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, farklı elektrotlarda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgeme gerilim değerlerinde küçük kaymalar olmuştur. Bu durum, modifiye elektrotların farklı elektron aktarım özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim farkları hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Gerilim fark değeri ne kadar küçükse elektron aktarım hızının o kadar yüksek olduğu söylenebilir. En düşük gerilim farkı CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunda gözlenmiştir. Bu sonuçlar, A-ÇDKNT-TS nanokompozitinin $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin elektron transfer hızını arttırdığını göstermektedir. Ayrıca, modifiye elektrotlar ile alınan ölçümler sonucunda pik akım değerlerinde bir artış gözlenmiştir. En yüksek akım değeri CK/A-ÇDKNT-TS ile elde edilmiştir. Bu durumdan yola çıkılarak A-ÇDKNT-TS nanokompozitinin elektrodun etkin yüzey alanını arttırdığı söylenebilir.



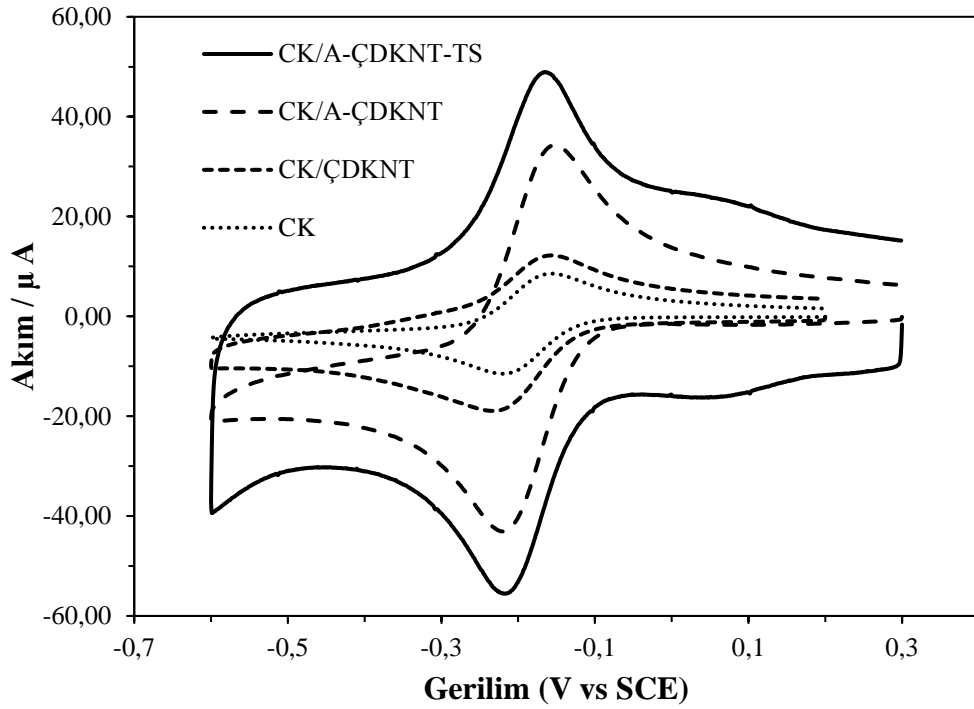
Şekil 4.1. CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlar ile 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ varlığında elde edilen döngüsel voltamogramlar (Tarama hızı: 50 mVs⁻¹)

Çizelge 4.1. Modifiye elektrotların 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ içeren 0,1M KCl çözeltisinde dönüşümlü voltametri ile elde edilen gerilim değerleri

Elektrot	Gerilim (E _a)	Gerilim (E _k)	Gerilim Farkı (E _a - E _k)
CK/A-ÇDKNT-TS	+0,245 V	+0,138 V	0,107 V
CK/A-ÇDKNT	+0,277 V	+0,117 V	0,160 V
CK/ÇDKNT	+0,236 V	+0,123 V	0,113 V
CK	+0,240 V	+0,125 V	0,115 V

CK ve modifiye CK elektrotların elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi amacıyla döngüsel voltametri ölçümleri $Ru(NH_3)_6^{3+}$ redoks molekülü varlığındaki çözelti içerisinde de gerçekleştirilmiştir. CK elektrot ile alınan ölçümlerde indirgenme ve yükseltgenme pikleri sırasıyla -0,220 V ve -0,158 V'de gözlenmiştir (Şek. 4.2). Aynı koşullarda, CK/A-ÇDKNT-TS ile yapılan ölçümlerde bu pikler sırasıyla -0,217 ve -0,167

V gerilim değerlerinde kaydedilmiştir (Şek. 4.2). Elde edilen indirgenme ve yükseltgenme pik gerilim değerlerinden gerilim farkları hesaplanmıştır. En düşük gerilim farkı (0,05 V) CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunda gözlenmiştir, bunun sonucunda elektron aktarım hızının A-ÇDKNT-TS nanokompozitin varlığında arttığı söylenebilir. Üstelik pik akımları modifiye elektrodun kullanımıyla önemli derecede artmıştır. Bu durum, ÇDKNT'nin asitle muamele edilmesi sonucunda yüzeyinde oluşan karboksilik asit gruplarının pozitif yüklü $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ molekülünü elektrostatik olarak çekmesinden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.2. CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlarına ait 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ varlığında elde edilen döngüsel voltamogramlar (Tarama hızı: 50 mVs^{-1})

Çizelge 4.2. Modifiye elektrotların 1,0 mM $Ru(NH_3)_6^{3+}$ ve 0,1M KCl içeren çözeltide dönüşümlü voltametri ile elde edilen gerilim değerleri

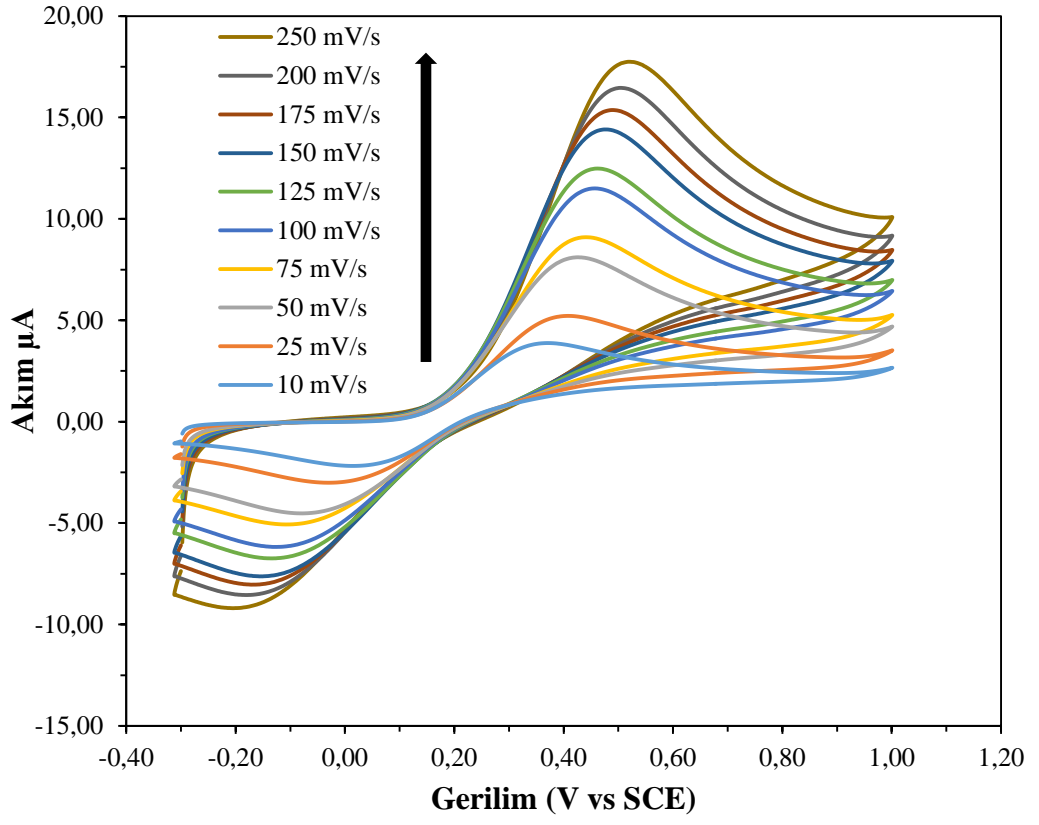
Elektrot	Gerilim (E_k)	Gerilim (E_a)	Gerilim Farkı ($E_k - E_a$)
CK/A-ÇDKNT-TS	-0,217 V	-0,167 V	0,05 V
CK/A-ÇDKNT	-0,220 V	-0,152 V	0,068 V
CK/ÇDKNT	-0,236 V	-0,158 V	0,078 V
CK	-0,220 V	-0,158 V	0,062 V

CK/A-ÇDKNT-TS'nin etkin yüzey alanı Randles-Sevcik denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

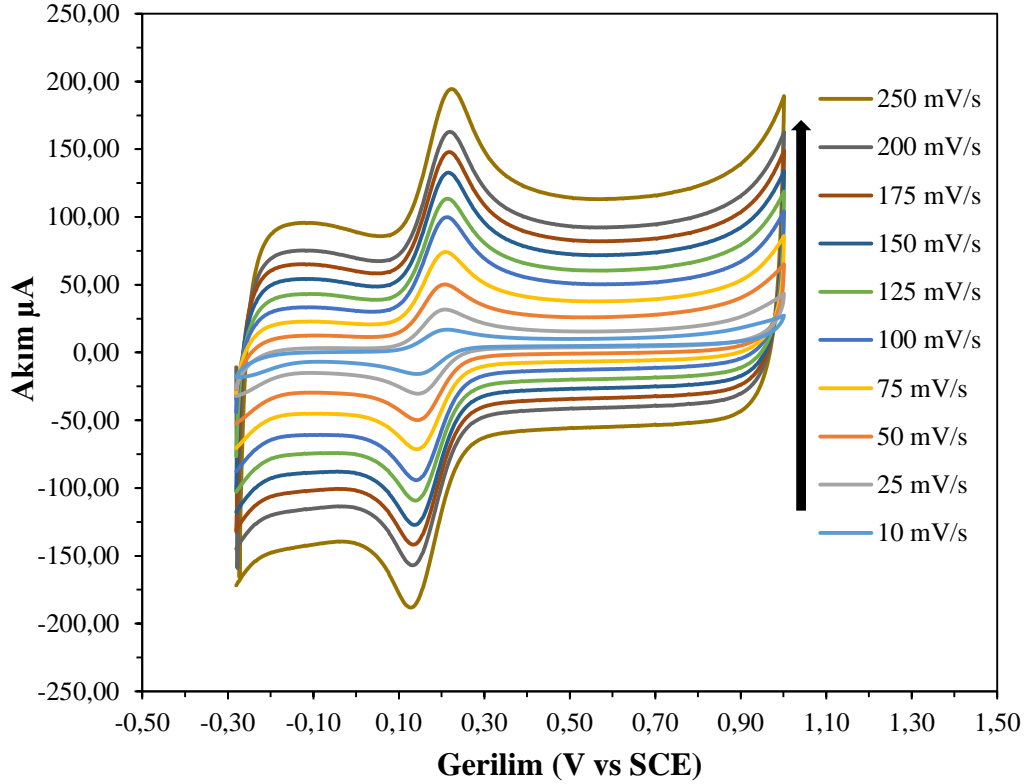
$$i_{pa} = 2,65 \times 10^5 n^{3/2} A C_0 D_R^{1/2} \nu^{1/2}$$

Eşitlikte, i_{pa} ve n sırasıyla anodik pik akımı (A) ve aktarılan elektronların sayısını göstermektedir. A , elektrokimyasal etkili yüzey alanını (cm^2) ifade etmektedir. D_R , C_0 ve ν sırasıyla difüzyon katsayısını ($cm^2 s^{-1}$), redoks probunun derişimini (M) ve tarama hızını (Vs^{-1}) göstermektedir. CK ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrot kullanılarak farklı tarama hızlarında 1,0 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ ve 0,1 M KCl içersinde dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şek. 4.3 ve Şek. 4.4).

Elde edilen yükseltgenme pik akımları (i_{pa}) tarama hızının ($\nu^{1/2}$) karaköküne karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikten elde edilen eğimler; CK ve CK/A-ÇDKNT-TS için sırasıyla $27,46 \times 10^{-6}$ ve $222,87 \times 10^{-6}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen eğimler ve D_R değeri $6,3 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ kullanılarak CK ve CK/A-ÇDKNT-TS'nin etkin yüzey alanları sırasıyla $0,041 cm^2$ ve $0,330 cm^2$ olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi modifikasyon ajanı olarak kullanılan A-ÇDKNT-TS nanokompozitin varlığı, etkin yüzey alanını yaklaşık 8 kat arttırmıştır.



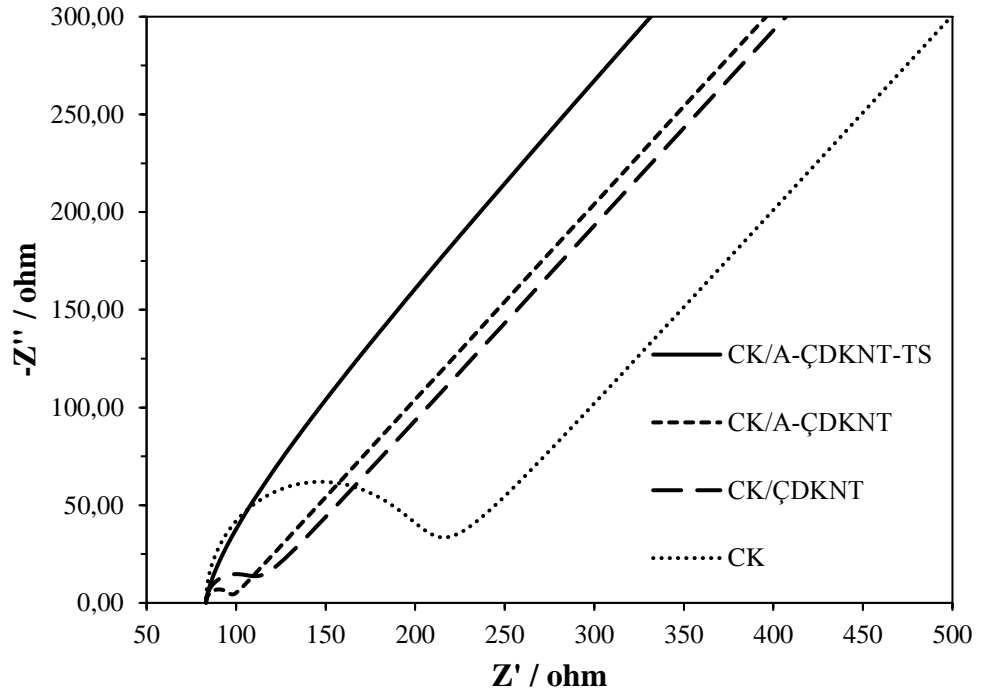
Şekil 4.3. CK elektrodu ile 1,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ve 0,1 M KCl karışımı içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltamogramlar



Şekil 4.4. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 1,0 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ ve 0,1 M KCl karışımı içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltamogramlar

4.1.1.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri

CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT-TS elektrotların elektron aktarım özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.5'te verilmiştir. Elektrotlar için empedans devre elamanlarının eş değer devreye fit edilmiş değerleri ise Çizelge 4.3'de verilmiştir. Elektrotların yük transfer direnç (R_{ct}) değerleri, bir Randles-Sevcik devresi kullanılarak elde edilmiştir. Sırasıyla CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT-TS için 117,2, 75,58, 12,84 ve 0,023 Ω 'luk R_{ct} değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerlerden görüldüğü gibi, modifikasyonda kullanılan maddeler CK elektrodun R_{ct} 'sini azaltmaktadır. Bu sonuç elektron transfer hızında bir artış olduğunu göstermektedir. En düşük R_{ct} değeri, CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunda gözlenmiştir.



Şekil 4.5. CK, CK/ÇDKNT, CK/A-ÇDKNT ve CK/A-ÇDKNT-TS elektrotların 0,1 M KCl ve 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ içeren sulu çözeltide elde edilen Nyquist diyagramları

Çizelge 4.3. Elektrotlar için empedans devre elamanlarının eş değer devre yardımıyla elde edilen değerleri

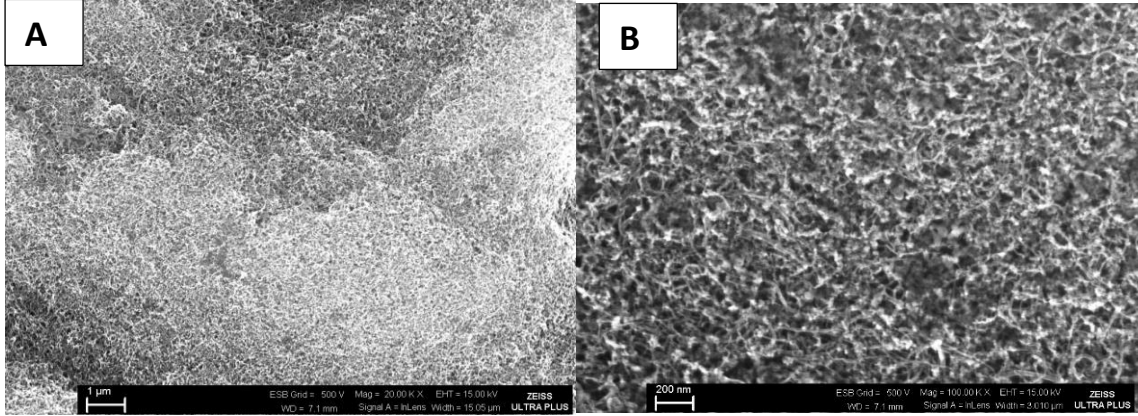
Elektrot	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)	W
CK	95,3	117,2	$7,567 \times 10^{-7}$	0,001102
CK/ÇDKNT	93,61	75,58	$6,544 \times 10^{-6}$	0,002754
CK/A-ÇDKNT	97,07	12,84	$3,206 \times 10^{-6}$	0,005389
CK/A-ÇDKNT-TS	91,2	0,023	$3,319 \times 10^{-4}$	0,002284

Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda, modifiye elektrotların $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks çiftini içeren çözeltide elde edilen döngüsel voltamogramları ile tutarlılık göstermektedir. Bu kapsamda, hazırlanan A-ÇDKNT-TS nanokompozitinin, modifiye edilmemiş CK elektrodun elektrokimyasal davranışını önemli ölçüde değiştirdiği söylenebilir.

4.1.1.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ölçümleri

Hazırlanan nanokompozitin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak incelenmiştir (Şek. 4.6). Bu kapsamda elde edilen sonuçlar, A-ÇDKNT-TS nanokompozit yapısının homojen bir formda olduğunu göstermektedir (Şek.

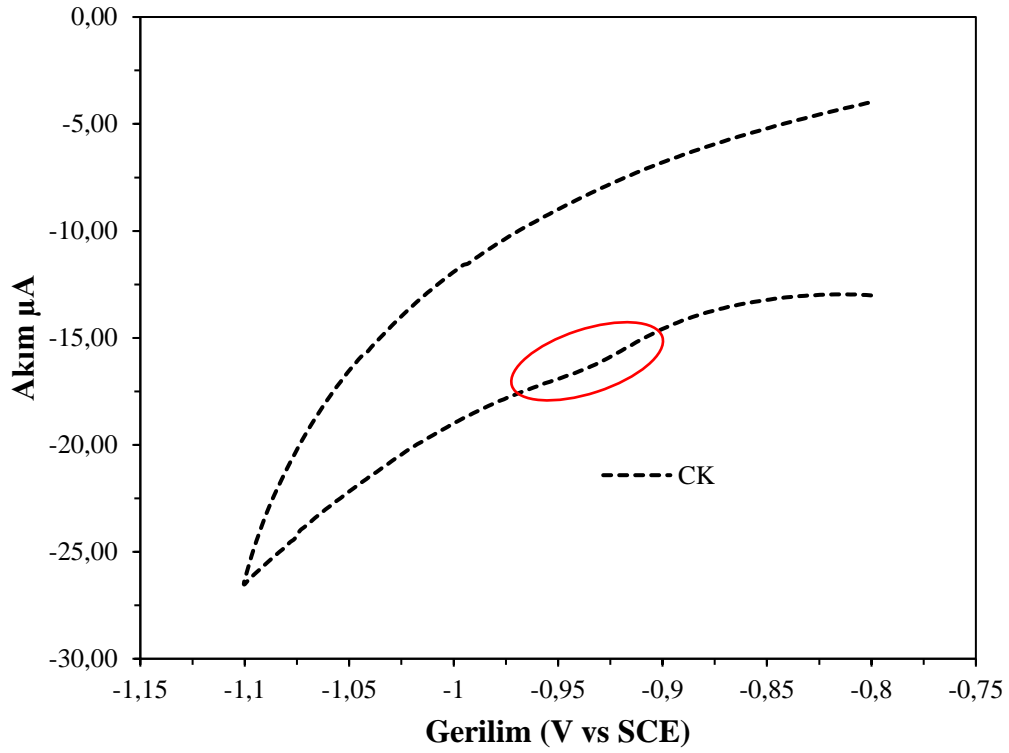
4.6A). Şekil 4.6B’de görüldüğü üzere büyütme oranı arttırıldığında A-ÇDKNT’nin nanofiberleri üzerinde beyaz noktalar adsorplanmış bir şekilde net olarak görülmektedir. Bu beyaz noktalar A-ÇDKNT yüzeyine homojen bir dağılım sergileyen TS nanoparçacıklarını göstermektedir. Sonuç olarak, hazırlanan nanokompozitin CK elektrodun etkin yüzey alanını arttıran gözenekli bir yapı oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.6. A-ÇDKNT-TS nanokompozitinin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri (A: 20000X, B: 100000X)

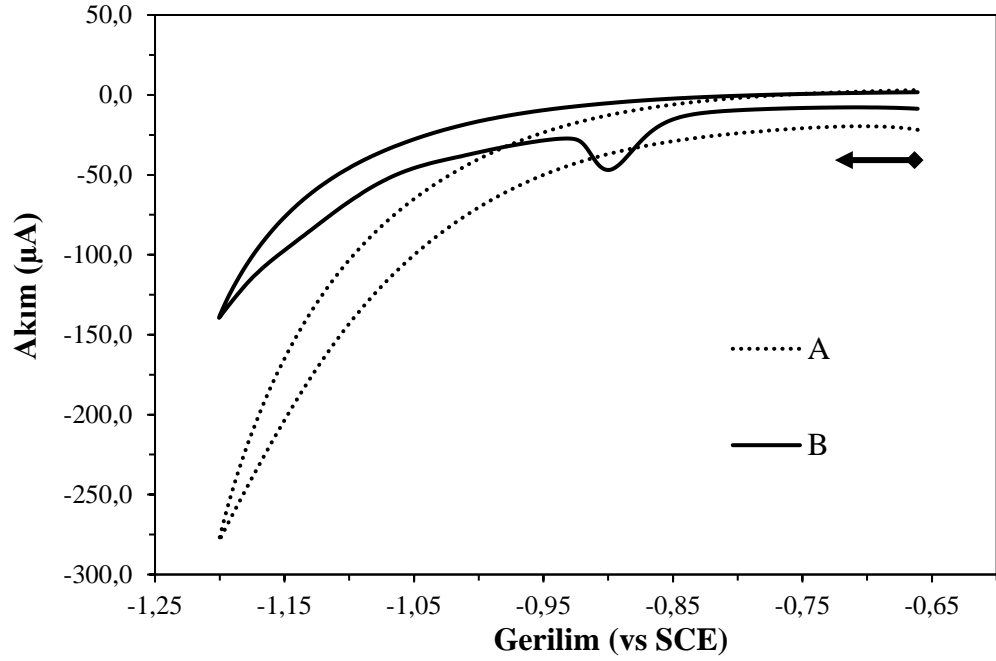
4.1.2 Klopivalidin elektrokimyasal davranışının incelenmesi

Modifiye elektrot temelli sensör çalışmalarındaki amaç, tayin edilecek olan molekülün elektrokimyasal davranışını iyileştirmek için uygun modifikasyon ajanlarının bulunmasıdır. Modifikasyon ajanlarının işlevsel olabilmesi için, tayin edilecek olan molekülün elektrokimyasal davranışının modifiye edilmeyen elektroda göre daha iyi olması gerekmektedir. Bu kapsamda, ilk olarak klopivalidin CK elektrot kullanılarak 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) döngüsel voltametri yöntemiyle elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şek. 4.7). Görüldüğü gibi klopivalit CK elektrot yüzeyinde -0,93 V’de tersinmez bir indirgenme piki vermiştir.



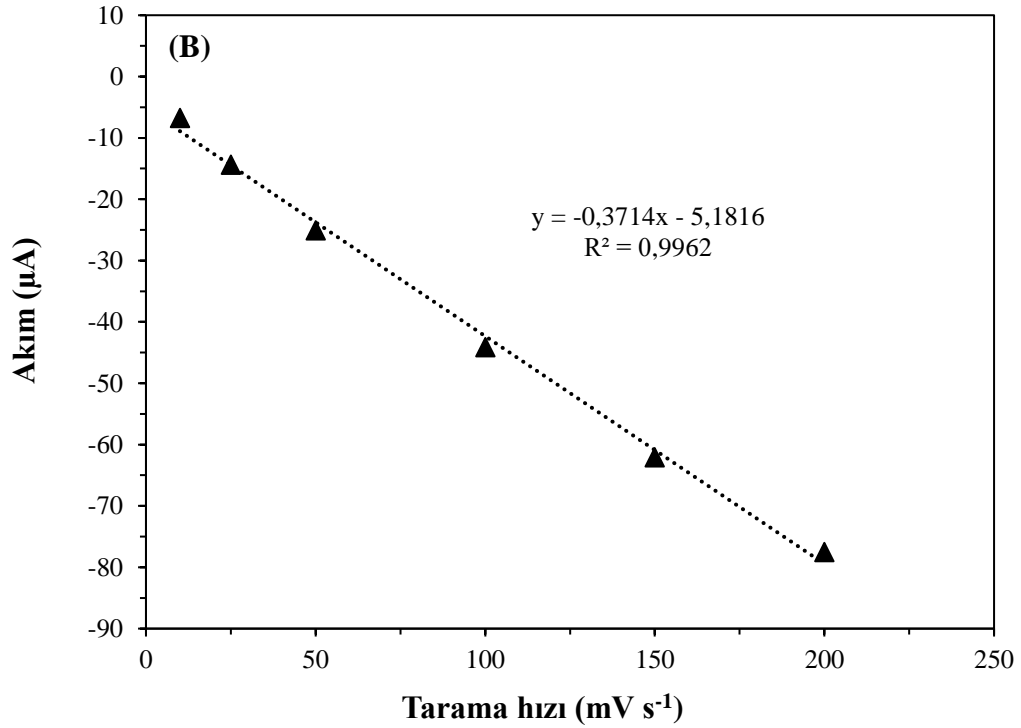
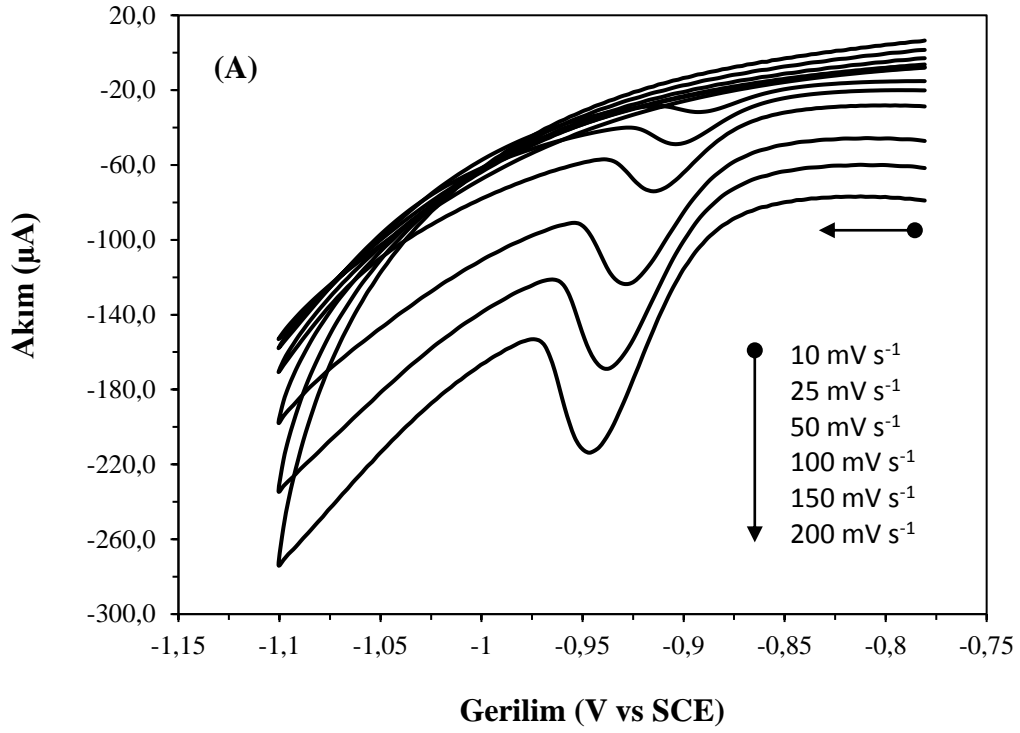
Şekil 4.7. Modifiye edilmemiş CK ile 15 μM klopivalit içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen dönüşümlü voltamogram (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Klopivalidin elektrokimyasal davranışı aynı koşullarda CK/A-ÇDKNT-TS elektrot kullanılarak da incelenmiştir. Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi, CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun döngüsel voltamogramında klopivalit yokken herhangi bir elektroaktivite mevcut değildir (Şek. 4.8A). Buna karşın ölçüm ortamına 10,0 μM klopivalit eklenmesiyle -0.898 V gerilim değerinde klopivalide ait şiddetli bir indirgenme piki ortaya çıkmıştır (Şek. 4.8B). Klopivalit CK elektrotta olduğu gibi CK/A-ÇDKNT-TS elektrot varlığında da tersinmez bir elektrokimyasal davranış sergilemiştir.



Şekil 4.8. (A) CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile fosfat tamponu (pH 2,0) içerisinde klopiralitin yokluğunda ve (B) 10 μM klopiralitin varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mVs^{-1} Karıştırma hızı: 300 rpm, Bekleme süresi: 60 saniye)

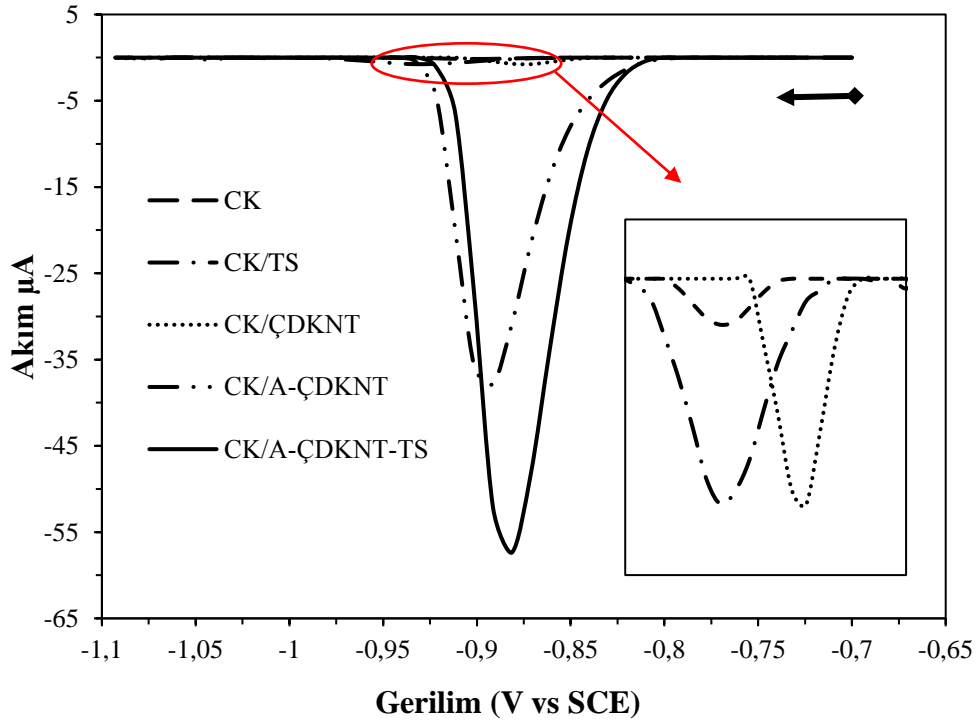
CK/A-ÇDKNT-TS elektrot kullanılarak döngüsel voltametri yöntemiyle farklı tarama hızlarında ölçümler gerçekleştirilmiştir (Şek. 4.9A). Elde edilen akım değerleri tarama hızına karşı grafiğe geçirilmiştir. Sonuç olarak tarama hızıyla akım değerleri arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir (Şek. 4.9B). Bu durum, CK/A-ÇDKNT-TS elektrot yüzeyinde gerçekleşen klopiralidin indirgenme tepkimesinin adsorpsiyon kontrollü bir tepkime olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. (A)CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun 10,0 μM klopiralit içeren fostat tamponunda (pH 2,0) farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltamogramları ve (B)tarama hızına karşı pik akımları.

4.1.3. Klopıralıt tayını için uygun modifikasyonun belirlenmesi

Klopıralıdın elektrokımyasal davranışı, CK ve modifiye edilmiş CK elektrotları kullanılarak diferansiyel puls ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Ölçümler 10,0 μM klopıralıt içeren 0,1 M fosfat tamponu (pH 2,0) içinde gerçekleştirilmiştir (şek. 4.10) . Modifiye edilmemiş CK elektrot kullanıldığında klopıralıtın indirgenmesine ait pik - 0,931 V gerilim değerinde gözlenmiştir. Çeşitli kombinasyonlarla modifiye edilmiş CK elektrotların klopıralite ait indirgenme pik akım gerilimleri izelge 4.4’de verilmiştir. Görüldüğü gibi farklı elektrotlar kullanıldığında pik gerilimlerinde kaymalar gözlenmiştir. Bu durum, elektrotların hazırlanmasında farklı modifikasyon ajanlarının kullanılmasından kaynaklanmaktadır.



şekil 4.10. Modifiye elektrotların 10 μM klopıralıt varlığında 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) alınan diferansiyel puls voltamogramları (bekleme süresi: 120 s Karıştırma hızı: 300rpm)

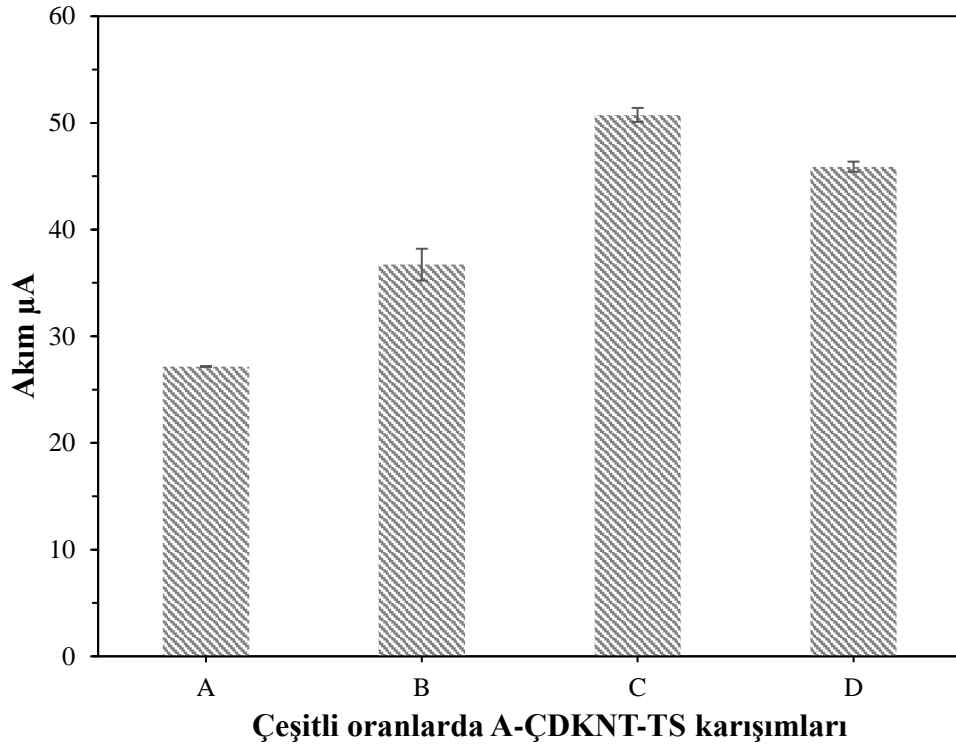
Çizelge 4.4 *Modifiye elektrotların klopiralidin indirgenmesine ait pik gerilimleri*

Elektrot	Gerilim (V)
CK	-0,931 V
CK/ÇDKNT	-0,871 V
CK/TS	-0,932 V
CK/A-ÇDKNT	-0,901 V
CK/A-ÇDKNT-TS	-0,881 V

Klopiralidin indirgenmesine ait pik akım cevabının CK/ÇDKNT ve CK/TS elektrotlarında modifiye edilmemiş CK elektroduna göre yaklaşık 5 kat arttığı gözlenmiştir. Öte yandan, CK/A-ÇDKNT elektrot pik akımlarını kayda değer bir şekilde arttırmıştır (243 kat artış). CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu pik akımlarını modifiye edilmemiş CK elektroda göre 369 kat arttırmıştır. Ayrıca, CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu pik gerilimini daha düşük değerlere kaydırmıştır. Bu sonuçlar, hazırlanan A-ÇDKNT-TS nanokompozitinin klopiralidin elektrokimyasal indirgemesi üzerinde elektrokatalitik bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Son olarak, A-ÇDKNT ve TS kombinasyonunun klopiralidin indirgenmesinde sinerjik bir etki gösterdiği söylenebilir.

4.1.4. Modifiye elektrodun (CK/A-ÇDKNT-TS) hazırlama koşullarının optimizasyonu

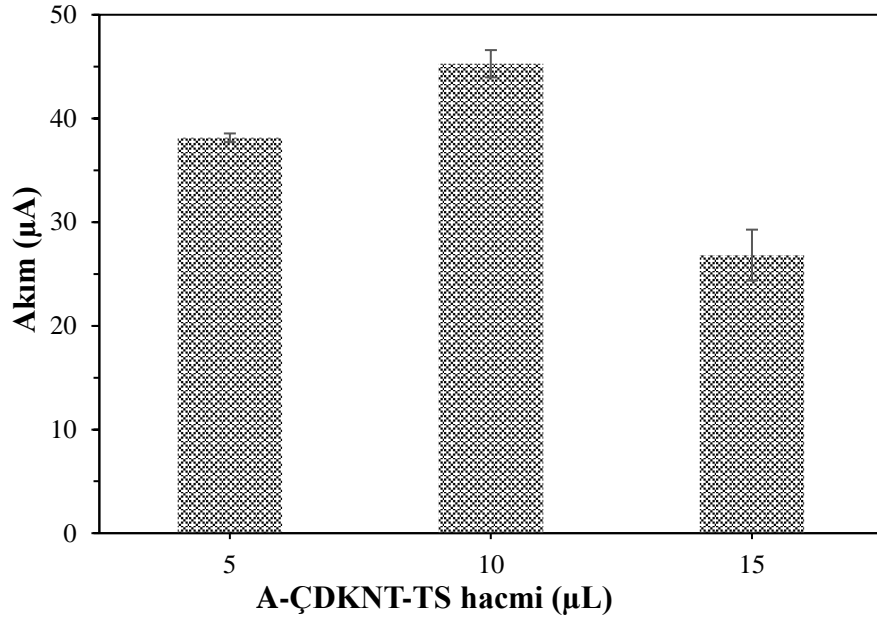
Modifiye elektrotların performansları karşılaştırıldığında klopiralidin indirgenmesine ait en yüksek pik akımları CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu kullanıldığında elde edilmiştir. Bu sebeple, CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunun hazırlama koşulları detaylı olarak optimize edilmiştir. İlk olarak, A-ÇDKNT-TS nanokompozitinin bağlı miktar optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 10 mg A-ÇDKNT ile 0 mg, 5 mg, 10 mg ve 15 mg tütsülenmiş silika karıştırılarak 10 mL dimetilformamid içersinde dispers edilmiştir. Daha sonra, CK elektrot yüzeyine 10 µL damlatılarak diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Klopiralidin indirgenmesine ait pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.11).



Şekil 4.11. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 10 mg A-ÇDKNT ve 0 mg TS (A), 5 mg TS (B), 10 mg TS (C) v 15 mg TS (D) tütsülenmiş silika içeren karışımlar kullanılarak hazırlanarak 10 µM klopiralide ait pik akımları (bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300rpm)

Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi klopiralide ait en yüksek pik akımı 10 mg A-ÇDKNT ve 10 mg TS kullanılarak hazırlanan karışımda gözlenmiştir.

İkinci olarak ise A-ÇDKNT-TS dispersiyonunun hacmi optimize edilmiştir. Bu sebeple, camсы karbon elektrodun yüzeyine A-ÇDKNT-TS dispersiyonundan sırasıyla 5 µL, 10 µL ve 15 µL damlatılmıştır. Diferansiyel puls voltametri yöntemiyle 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen klopiralidin indirgenmesine ait pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.12). Damlatma hacminin 10 µL olduğu koşullarda klopiralide ait pik akımının en yüksek olduğu gözlenmiştir. Daha sonraki artan damlatma hacimlerinde pik akımlarında düşüş gözlenmiştir. Bu durum CK elektrot yüzeyinde oluşan film tabakasının kalınlığının artması ile birlikte elektrodun iletkenliğinin azalması ile açıklanabilir.



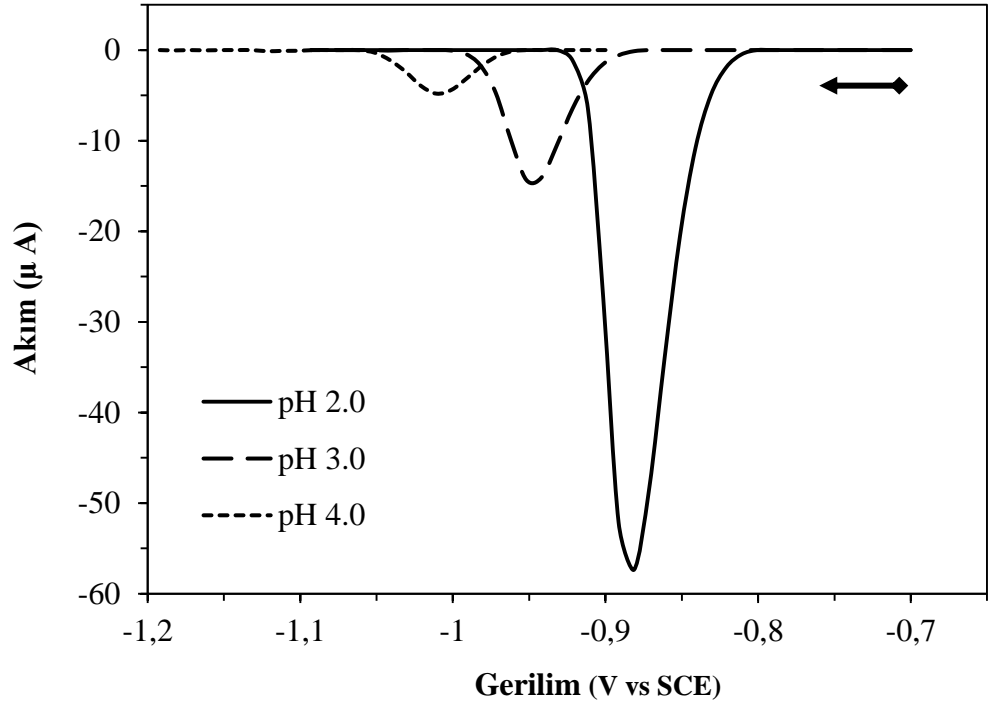
Şekil 4.12. CK yüzeyine farklı hacimlerde (5, 10 ve 15 µL) A-ÇDKNT-TS dispersiyonunun damlatılarak hazırlanan elektrot kullanılarak 7,5 µM klopıralide ait elde edilen pik akımları (bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm)

4.1.5. Klopıralit tayini için modifiye elektrot (CK/A-ÇDKNT-TS) kullanılarak ölçüm koşullarının optimizasyonu

CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlar kullanılarak klopıralit tayinine yönelik geliştirilen voltametrik yöntemi etkileyen parametreler sırasıyla optimize edilmiştir.

4.1.5.1. Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonu

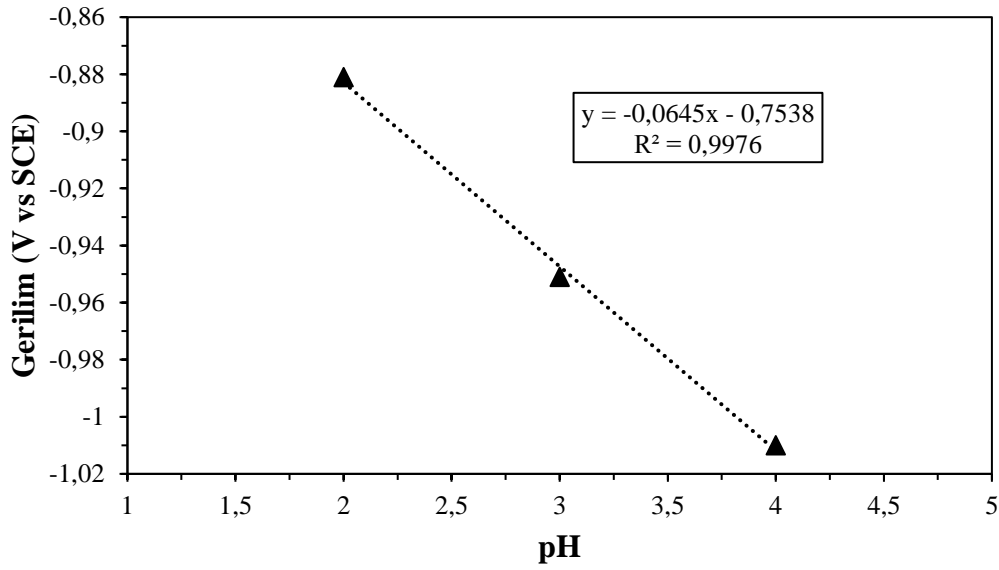
Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla CK/A-ÇDKNT-TS elektrotların elektrokimyasal davranışları 15,0 µM klopıralit varlığında farklı pH'larda DPV yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla, farklı pH'lardaki (2, 3, 4, 5, 6, 7,4, ve 8,5) 0,1 M fosfat tamponlarında diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şek. 4.13). Ölçüm pH'sının 2,0 olduğu koşullarda klopıralit indirgenme pik akımının en yüksek değerde olduğu ve pH'nın artmasıyla bu cevabın giderek azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, pH 4,0'dan daha büyük pH değerlerinde gerçekleştirilen ölçümlerde klopıralit'in elektroaktivitesinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, klopıralit tayini için en uygun pH değeri olarak 2,0 seçilmiştir.



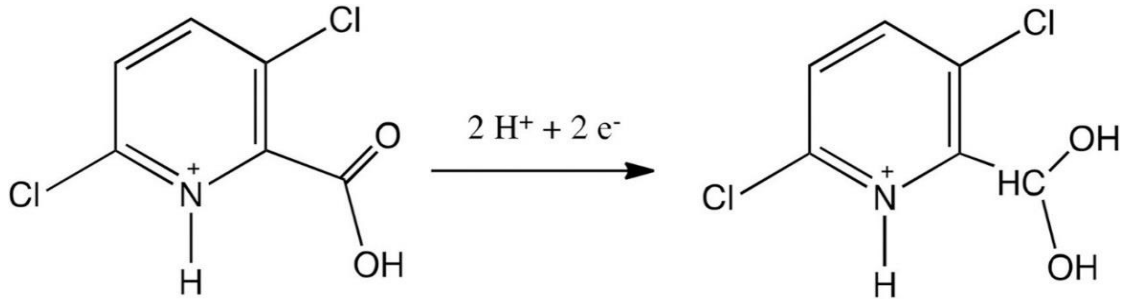
Şekil 4.13. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile $15,0 \mu\text{M}$ klopivalid varlığında farklı pH değerlerinde elde edilen ait diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)

Klopivalidin indirgenmesine ait diferansiyel puls ölçümleriyle farklı pH değerlerinde elde edilen pik gerilim değerleri ortam pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.14).

Grafikte görüldüğü gibi indirgenme pik gerilimleri ile pH arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Elde edilen eğrinin eğimi indirgenme için $-0,0645 \text{ V}$ olarak hesaplanmıştır. Bu eğim değeri klopivalidin indirgenmesinde eşit sayıda elektron ve protonun yer aldığını göstermektedir. Bu sonuçlar ve literatür çalışmaları dikkate alınarak klopivalidin indirgenmesi için bir mekanizma önerilmiştir [5] (Şek. 4.15).



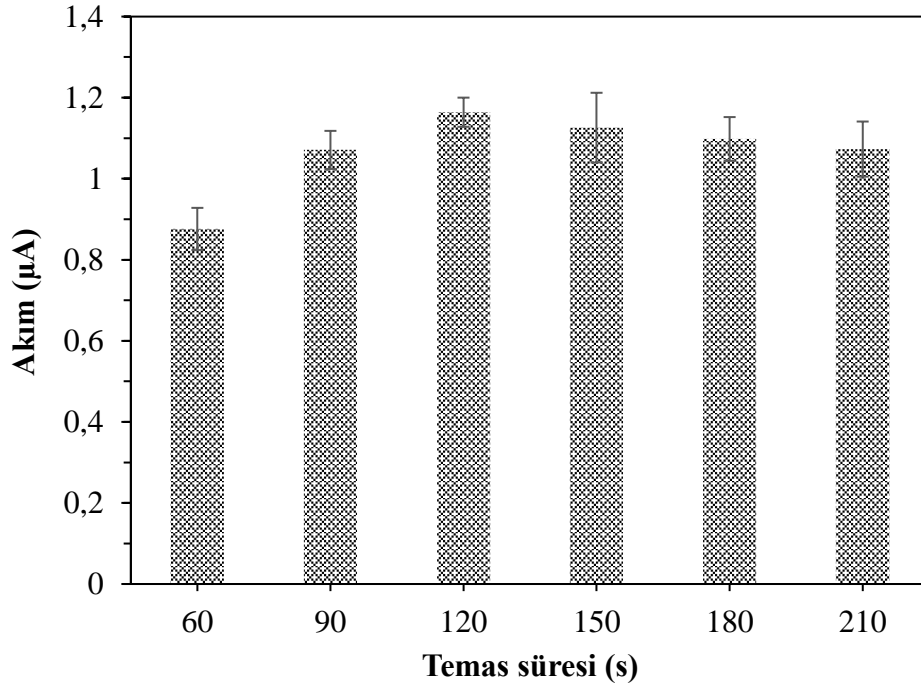
Şekil 4.14. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile farklı pH değerlerinde elde edilen propama ait yükseltgenme pik gerilimleri (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.15. Klopivalidin indirgenme tepkimesi

4.1.5.2. Temas süresinin optimizasyonu

Ölçüm ortam pH'sı optimize edildikten sonra temas süresinin optimizasyonuna geçilmiştir. Bu amaçla, CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu 0,1 µM klopivalit içeren ortamda farklı sürelerde (60, 90, 120, 150, 180 ve 210s) bekletilmiş ve DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen indirgenme pik akımları temas süresine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.16). Klopivalidin indirgenme pik akımının temas süresiyle orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. 120 saniyeden sonraki sürelerde pik akımında artış gözlenmemiştir. Bu kapsamda optimum temas süresi olarak 120 saniye seçilmiştir.

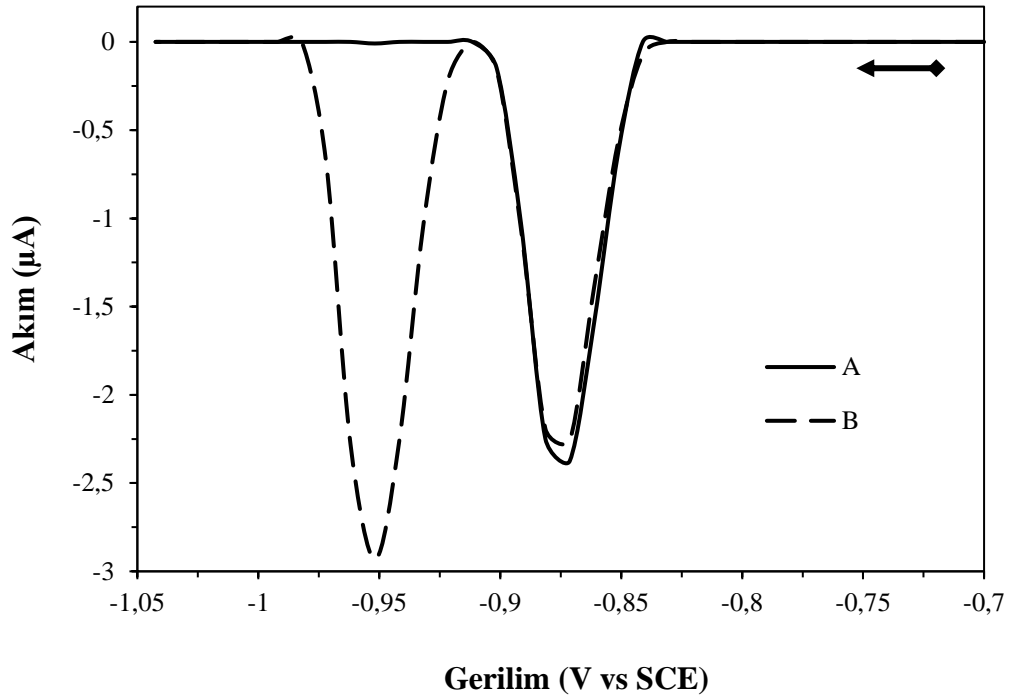


Şekil 4.16. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile farklı temas sürelerinde elde edilen 0,1 µM klopıralide ait indirgenme pik akımları (Karıştırma hızı: 300 rpm)

4.1.6. Girişim çalışmalarında elde edilen sonuçlar

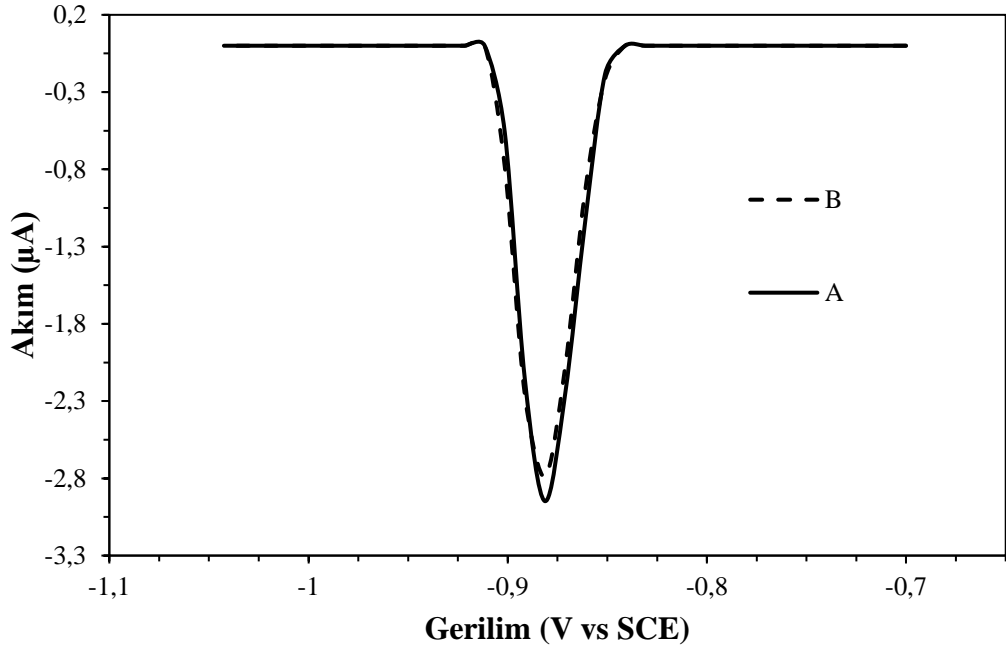
Pestisitler; ziraai tarım ilaçları, gıdalar ve nehir suları içerisinde bir çok farklı tür ile birlikte bulunmaktadır. Pestisitlerin tayininin gerçekleştirilebilmesi için söz konusu analite karşı yüksek seçicilik gösteren yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle ilk olarak, tayini yapılacak molekülün bu türler varlığında ölçümleri yapılarak pik akımına etkileri incelenmelidir. Bunun nedeni ölçüm ortamında yer alan çeşitli elektro aktif türlerin bulunması tayin edilecek olan ilgili türün elektrokimyasal davranışını etkileyebilmektedir. Bu sebepten dolayı girişim etkisi muhtemel elektroaktif türlerin etkileri, bu türlerin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilen voltmetrik ölçümlerle belirlenmiştir. Girişim etkisinin göstermesi muhtemel türlerden fenol, nitrofenol, pikloram, propam ve karbamat sınıfından olan karbaril ve karbofuran moleküllerinin etkileri öncelikli olarak incelenmiştir. Bu türleri içeren çözeltide modifiye elektrot ile ölçümler gerçekleştirilmiş ve çözeltiye klopıralit eklenerek ölçümler tekrarlanmıştır.

Girişim yapması en muhtemel tür pikloram molekülüdür. Çünkü bu molekül klopiralit ile yapısal olarak benzerlik göstermektedir. Şekil 4.17’de klopiralidin pikloram içermeyen (A) ve 15 μ M pikloram varlığında (B) voltamogramları görülmektedir. Pikloramın indirgenmesi -0,95 V’da gözlenmiş ve klopiralidin indirgenmesini etkilemediği saptanmıştır.



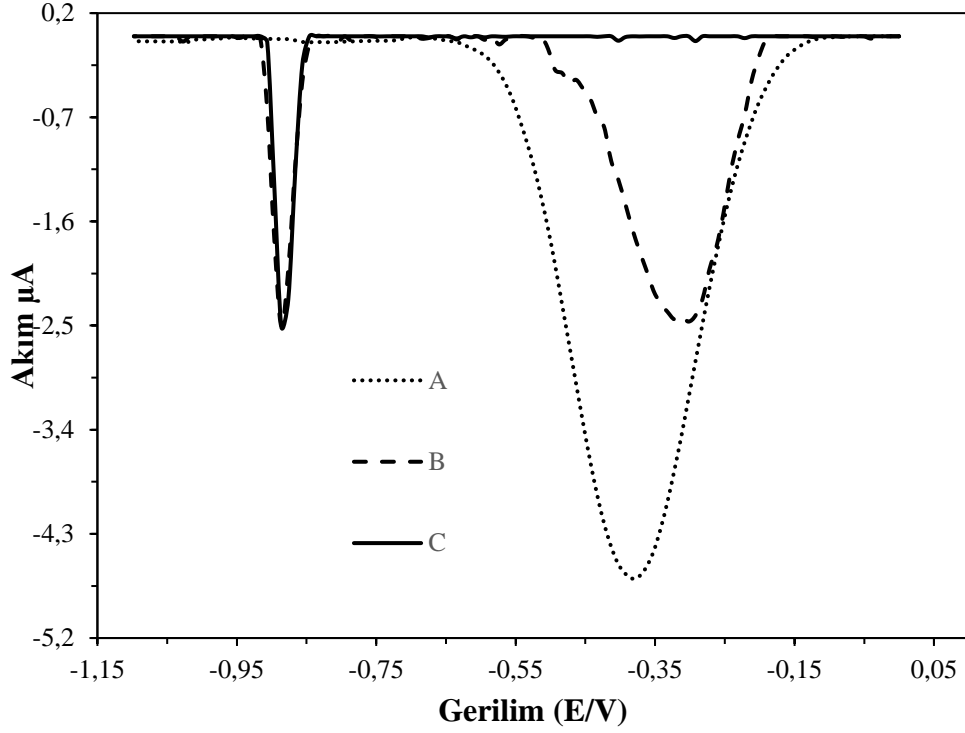
Şekil 4.17. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,5 μ M klopiralit içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) 15,0 μ M pikloram yokluğunda (A) ve varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Girişim etkisi göstermesi muhtemel diğer bir tür propam molekülüdür. Çünkü bu molekül, tarım ilaçlarında sıklıkla kullanılan bir pestisittir. Çalışılan gerilim aralığında gerçekleştirilen ölçümler sonucunda propamın indirgenmesine ait bir pik gözlenmemiştir. Klopiralidin propam içermeyen (Şek. 4.18A) ve 15,0 μ M propam içeren (Şek. 4.18B) ortamda elde edilen voltamogramları arasında belirgin bir fark görülmemiştir. Bu da propamın klopiralidin indirgenmesine herhangi bir girişim yapmadığını göstermektedir.



Şekil 4.18. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile $0,5 \mu\text{M}$ klopiralit içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) (A) ve çözeltiliye $15,0 \mu\text{M}$ propam eklendiğinde (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Klopiralidin tayinine yönelik geliştirilen elektrokimyasal sensör sisteminde, analitin indirgenmesine ait pik üzerinden çalışmalar gerçekleştirildiğinden dolayı çözünmüş oksijenin klopiralidin voltametrik davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İlk olarak O_2 gazı ile çözeltinin doyurulması için klopiralit içermeyen çözeltilerden 10 dakika süreyle O_2 gazı geçirilmiştir. Daha sonra CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu kullanılarak diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (Şek. 4.19). Çözünmüş oksijen molekülünün indirgenmesine ait $-0,38 \text{ V}$ 'de geniş bir indirgenme piki gözlemlenmiştir (Şek. 4.19A). Bundan sonra, $0,5 \mu\text{M}$ klopiralit ölçüm ortamına ilave edilip diferansiyel puls ölçümü tekrarlanmıştır. Klopiralidin indirgenmesine ait $-0,886 \text{ V}$ gerilim değerinde pik gözlemlenmiştir (Şek. 4.19B). Daha sonra çözünmüş oksijen molekülünü çözeltili ortamından uzaklaştırmak için ölçüm ortamından 10 dakika boyunca N_2 gazı geçirilip diferansiyel puls ölçümleri tekrarlanmıştır. Bu işlemden sonra çözünmüş oksijen molekülünün indirgenmesine ait pik kaybolmuştur, fakat klopiralidin indirgenmesine ait pik akımında herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir (Şek. 4.19C). Bu sonuçlar, ölçüm ortamında oksijen molekülünün varlığının klopiralidin voltametrik tayinini etkilemediğini göstermektedir.



Şekil 4.19. Elektrokimyasal hücre içersine 10 dakika boyunca oksijen gazı geçirilip klopiralit yokluğunda (A) ve 0,5 µM klopiralit eklendikten sonra (B), hücre içersine 10 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra (C) fosfat tamponunda (pH 2,0) CK/A-ÇDKNT-TS ile gerçekleştirilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Ayrıca glukoz, üre, askorbik asit, ürik asit, sitrik asit, CaCl₂, KCl ve O₂ gibi olası girişim yapabilen moleküllerin etkileri de incelenmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Klopivalidin indirgenme pik akımına girişim etkisi incelenen türlerin maksimum izin verilen derişimleri ve bu türlerin varlığında pik akımı değişim yüzdeleri

Girişim etkisi incelenen türler	Girişim etkisine izin verilen maksimum derişim / μM	*YAD = $\left(\frac{I_{p2} - I_{p1}}{I_{p1}}\right) \times \%100$
Pikloram	15	-4,43
Propam	15	+3,03
Fenol	2000	+3,14
Nitro fenol	500	+5,35
Sitrik asit	2000	-4,87
Glikoz	2000	+1,24
Üre	1000	-1.40
Ürik asit	15	+1.56
Askorbik asit	2000	+4,64
CaCl ₂	1000	+2,54
KCl	2000	+1,55
O ₂	-----	+1,41
*YAD: Yüzdece akım değişimi. I _{p1} : 0,5 μM klopivalidin girişim yapan türler yokluğundaki yükseltgenme pik akımı. I _{p2} : 0,5 μM klopivalidin girişim yapan türler varlığında yükseltgenme pik akımı.		

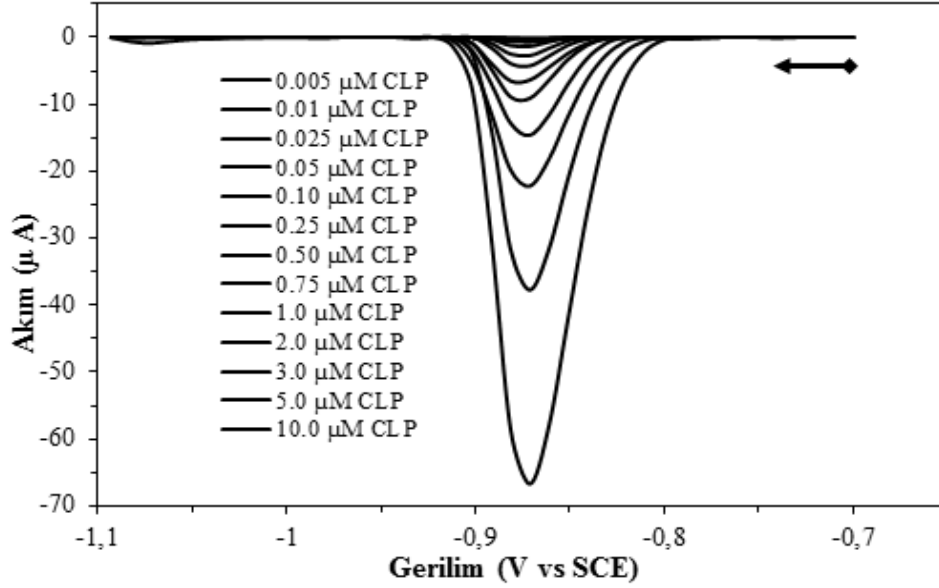
Sonuç olarak, CK/A-ÇDKNT-TS'nin nehir sularında, çeşitli gıdalarda, tarım ilaçları ve idrar örneklerinde çalışılan maddeler varlığında klopivalit tayininde kullanılabileceğini söylenebilir.

4.1.7. Klopivalit tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi

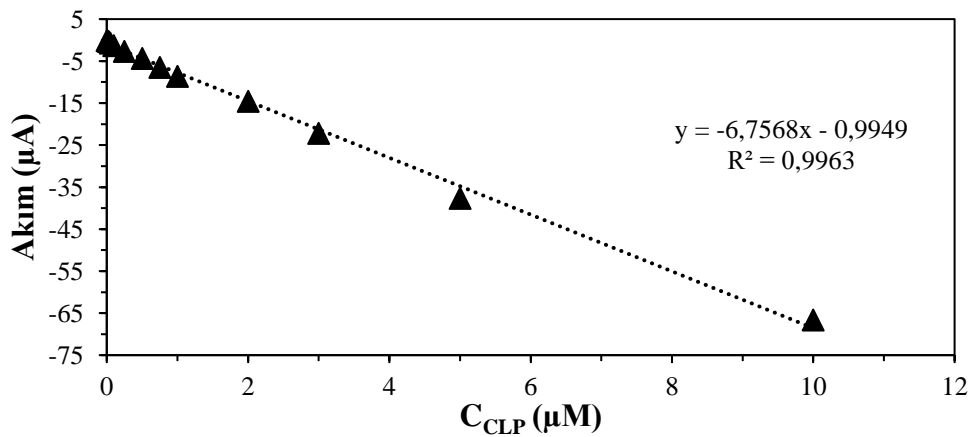
CK/A-ÇDKNT-TS elektrot kullanılarak klopivalit için doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik, kararlılık ve elektrodun rejenerasyonu gibi analitik parametreler belirlenmiştir.

İlk olarak, doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi amacıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Bu amaçla 0,005 μM ve 10,0 μM aralığında farklı miktarlarda klopivalit içeren çözeltilerde diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şek. 4.20). Elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.21). Yapılan

hesaplamalar sonucunda; 0,9969 doğrusal regrasyon katsayısıyla (R^2), I_p (μA) = -6,92 $C_{\text{klopivalit}}(\mu\text{M})$ eşitliğine sahip doğrusal bir ilişki elde edilmiştir (Şek. 4.21). Gözlenebilme sınırının belirlenmesi için blank çözeltilerde ölçümler tekrarlanmış ve elde edilen pik akımları kullanılarak standart sapma değeri hesaplanmıştır. Elde edilen standart sapma değeri 3 ile çarpılıp kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünerek gözlenebilme sınırı (0,8 nM) hesaplanmıştır (S/N= 3).



Şekil 4.20. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,005 ve 10,0 μM derişim aralığında farklı miktarda klopivalit içeren çözeltilerde elde edilen difarensiyel puls voltamogramları. (Bekleme süresi: 120s, karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.21. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,005 ve 10,0 μM derişim aralığında farklı miktarda klopivalit içeren çözeltilerde elde edilen derişime karşı akım grafiği. (Bekleme süresi: 120s, karıştırma hızı: 300 rpm)

Gerçekleştirilen ölçümlerde görüldüğü gibi, hazırlanan elektrot geniş bir doğrusal aralığa ve düşük gözlenebilme sınırına sahiptir. Elde edilen analitik parametreler literatürde yer alan yöntemlerle karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 Hesaplanan gözlenebilme sınırı ve doğrusal ölçüm aralığının daha önce literatürde yer alan yöntemlerle kıyaslanması

Yöntem	Ön işlem	Doğrusal ölçüm aralığı (µM)	Gözlenebilme sınırı (nM)	Kaynak
^a GC/MS	Evet	0,026 – 5,2	197,9	[20]
^b LC/MS	Evet	-	0,0416	[47]
LC/MS	Evet	0,052 – 1,0	10,4	[104]
^c LC/MS/MS	Evet	-	52	[105]
LC/MS/MS	Evet	0,0052-0,52	0,104	[48]
CK/A-ÇDKNT-TS	Hayır	0,005-10	0,8	Bu çalışmada

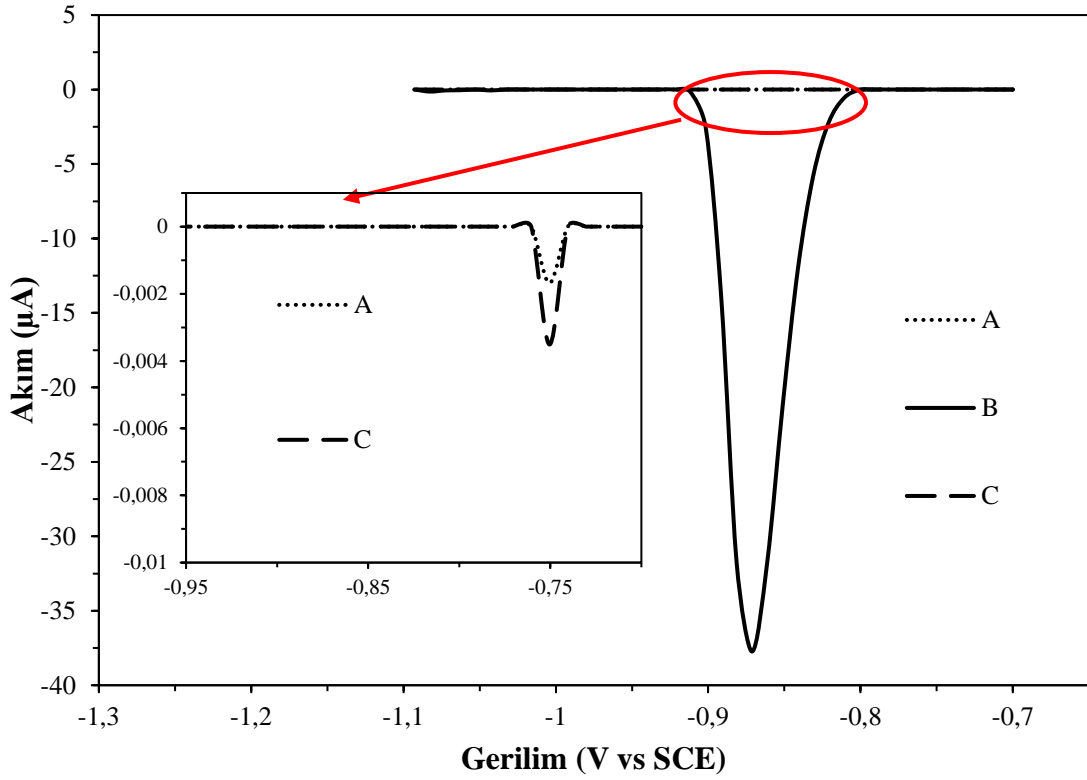
a: Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi
b: Sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi
c: Sıvı kromatografisi-sıralı kütle spektrometrisi

Geliştirilen sensör sistemlerinde, hazırlanan modifiye elektrodun tekrarlanabilirliği oldukça önemlidir. Tekrarlanabilirlik geliştirilen sensör sisteminin sonuçlarındaki tutarlılığı ifade etmektedir. Bu kapsamda modifiye elektrodun tekrarlanabilirlik çalışmaları iki başlıkta incelenmiştir; Bu çalışmalar ölçüm tekrarlanabilirliği ve elektrodun üretim tekrarlanabilirliğidir. Ölçüm tekrarlanabilirliğini belirlemek için aynı CK/A-ÇDKNT-TS elektrot ile on farklı ölçüm yapılmıştır. On farklı ölçümün relatif standart sapması (RSD) % 2,94 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra elektrodun üretim tekrarlanabilirliğini incelemek amacıyla beş farklı elektrot hazırlanmış (CK/A-ÇDKNT-TS) ve hazırlanan elektrotların voltametrik performansları test edilmiştir. Bu ölçümlerin RSD'si % 3,34 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, hazırlanan elektrotun tekrarlanabilir sonuçlar ürettiğini ortaya koymaktadır.

Modifiye elektrotların belirli bir süre boyunca analite ait pik akım cevaplarını korumalıdır. Bu sebeple ihtiyaç duyulduğunda geliştirilen sensör sistemleri ile uygun analit doğru, güvenilir ve hassas bir şekilde tayininin yapılmasına imkân sağlamalıdır. Bu kapsamda, CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunun kararlılığının incelenmesi için vakum desikatörü içinde üç hafta boyunca elektrot bekletilmiştir. Daha sonra elektrot ile

klopiralit ölçümleri gerçekleştirilmiştir. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun voltametrik performansında kayda değer bir düşüş gözlenmemiştir. Modifiye elektrodun kararlılığını % 91 oranında koruduğu gözlenmiştir.

Elektrodun yeniden kullanılabilirliği, geliştirilen sensör sistemlerinde oldukça önemli bir etkidir. Tek kullanımlık sensörlerin dışında, camı karbon ve karbon pasta elektrotlar gibi tek elektrotla art arda ölçümler alındığında elektrotların tekrarlanabilirliğinin yüksek olması istenmektedir. Bu sebeple bu tip elektrotların ölçüm aralarında yüzeylerinin hızlı bir şekilde yenilenmesi gerekmektedir. Bu işlem ultra saf su içinde veya farklı pH'larda hazırlanan tampon çözeltiler içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla bekletilmesiyle gerçekleşmektedir. Böylece elektrot yüzeyine adsorblanan analitin, elektrot yüzeyinden temizlenmesi sağlanmaktadır. Bu kapsamda hazırlanan CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunun yeniden kullanılabilirliğinin (rejenerasyon) incelenmesi bir temizleme işlemi ile gerçekleştirilmiştir; CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu deiyonize su içerisinde 2 dakika boyunca bir manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu temizleme işlemi her bir ölçümden sonra tekrarlanmıştır. Bu işlemin elektrot yenilenmesi için yeterli olduğunu göstermek için, CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunun diferansiyel puls ölçümü blank çözeltide (Şek. 4.22A) ve 5,0 µM klopiralit içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) gerçekleştirilmiştir (Şek. 4.22B). Daha sonra, modifiye elektrot yüzeyinde analitin adsorbsiyonundan kaynaklı iyon birikimini gidermek için deiyonize su içerisinde bekletilmiştir. Bu temizleme işleminin ardından, elektrodun diferansiyel puls ölçümleri 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) gerçekleştirilmiştir (Şek. 4.22C). Görüldüğü gibi klopiralidin indirgenmesine yönelik herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç temizleme işlemi sırasında elektrot yüzeyinin tamamen rejenere edildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.22. (A) CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramı, (B) CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile 5,0 µM klopiralit varlığında 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramı, (C) ölçümden sonra CK/A-ÇDKNT-TS elektrodun 2 dakika boyunca deiyonize su içerisinde temizlenmesinden sonra 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) elde edilen diferansiyel puls voltamogramı, (Bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm)

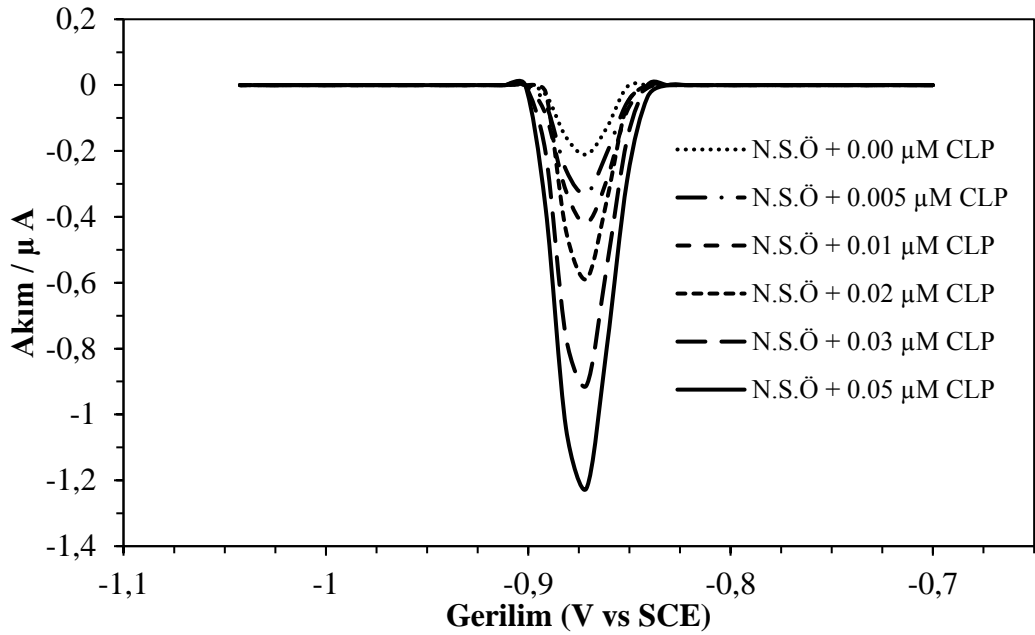
4.1.8. Gerçek örneklerde klopiralit tayininin araştırılması

Tayini yapılacak olan molekülün gerçek örnekler içerisinde analizi oldukça önemlidir. Bu amaçla, hazırlanan CK/A-ÇDKNT-TS elektrotların klopiralidin tayinine yönelik uygulanabilirliği; nehir suları, şeker pancarı, buğday, idrar örnekleri ve tarım ilaçları içeren çözeltilerde araştırılmıştır.

Gerçek örnekler 0,1 M fosfat tamponu (pH 2,0) içerisinde seyreltilip herhangi bir ön işlem uygulanmadan ölçümlerde kullanılmıştır. 100 kat seyreltilen nehir suyu, şeker pancarı, buğday ve idrar örnekleri kullanılarak gerçekleştirilen diferansiyel puls ölçümlerinde klopiralidin indirgenme piki gözlenmemiştir. Bu sebeple örneklere standart

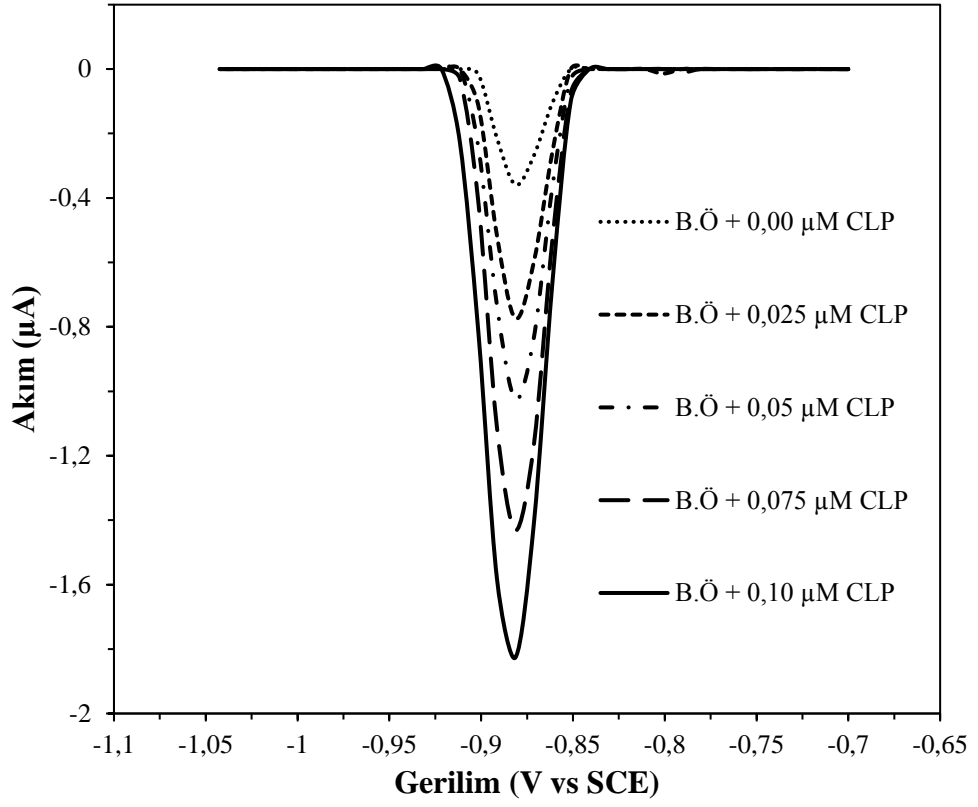
klopıralit çözeltilerinden eklenerek aynı koşullarda geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.7).

Klopıralit eklenmiş nehir suyu örneğinin (100 kat seyreltilmiş) diferansiyel puls voltamogramında -0,87 V değerinde klopıralidin indirgenme piki görülmektedir. Pik şiddetinin birbiri ardına eklenen standart klopıralit çözeltileri varlığında arttığı görülmüştür. Bu sonuç örneklerde klopıralidin tayin edilebileceğini göstermektedir (Şek. 4.23).

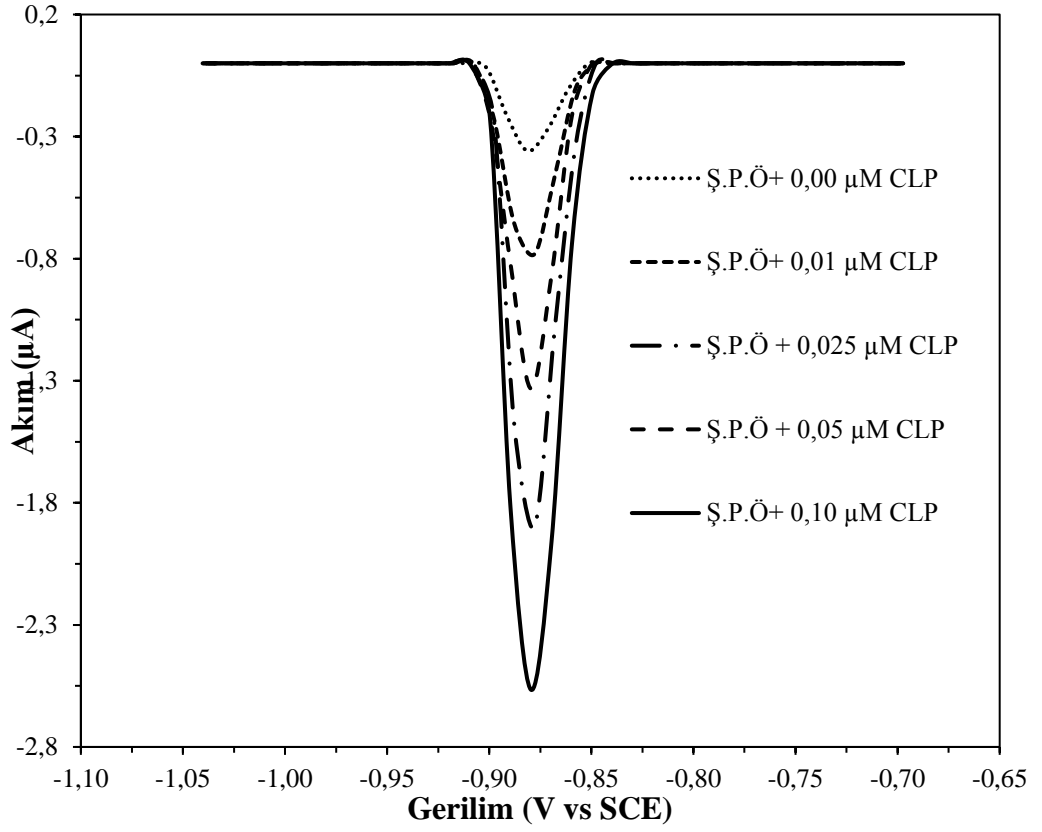


Şekil 4.23. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda klopıralit enjekte edilmiş nehir suyu içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopıralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Klopıralit, buğday ve şeker pancarı üretiminde yabancı ot ile mücadelede sıklıkla kullanılan bir herbisit olduğu için bu örnekler kullanılarak çalışmalara devam edilmiştir. Bu kapsamda, 100 kat seyreltilmiş ve klopıralit enjekte edilmiş buğday (Şek. 4.24) ve şeker pancarı (Şek. 4.25) örneklerinin diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogramlarda -0,87 V'de klopıralidin indirgenme piki gözlenmiştir. Pik şiddeti birbiri ardına eklenen standart klopıralit çözeltileri varlığında artmıştır. Bu sonuç, çalışılan örneklerde klopıralit tayininin yapılabileceğini göstermektedir.

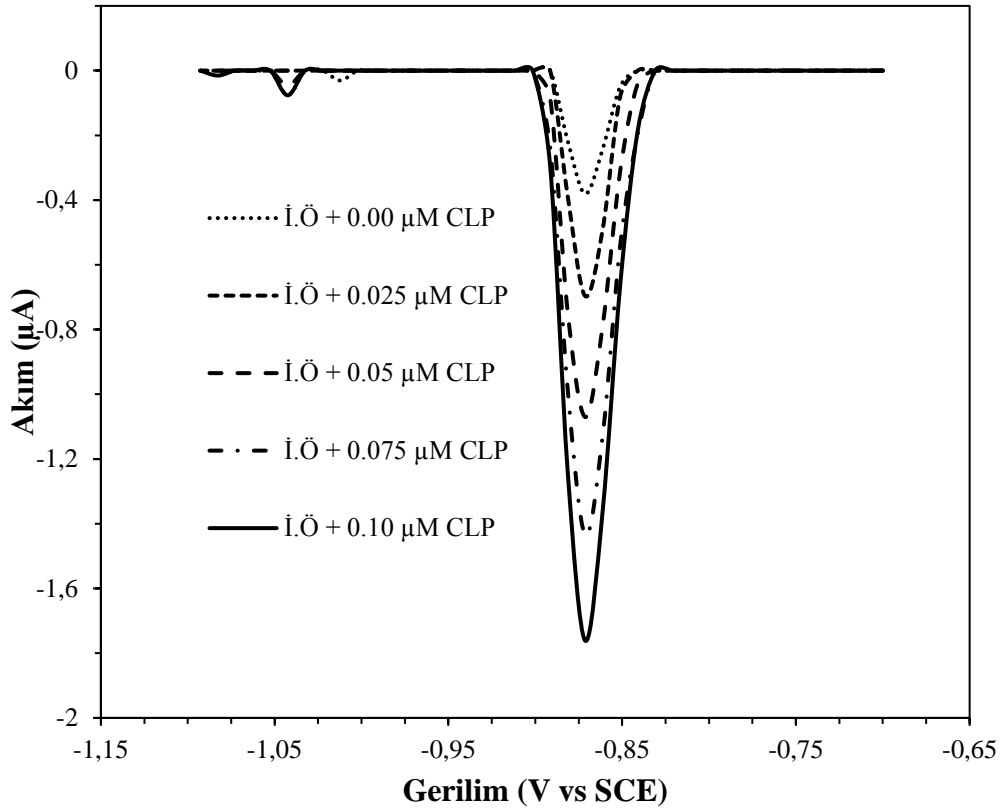


Şekil 4.24. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda klopivalit enjekte edilmiş buğday örneği içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopivalit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.25. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda klopivalit enjekte edilmiş şeker pancarı içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopivalit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Modifiye elektrodun performansının incelenmesi amacıyla geniş matriks ortamı içeren idrar örneklerinde klopivalidin geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, 100 kat seyreltilmiş ve klopivalit enjekte edilmiş idrar örneği varlığında elde edilen diferansiyel puls voltamogramlarında -0,87 V değerinde klopivalidin indirgenme piki görülmektedir. Çözelti ortamına eklenen standart klopivalit çözeltileri ile kalibrasyon grafiği oluşturularak örnekteki klopivalit miktarı başarıyla tayin edilmiştir (Şek. 4.26).



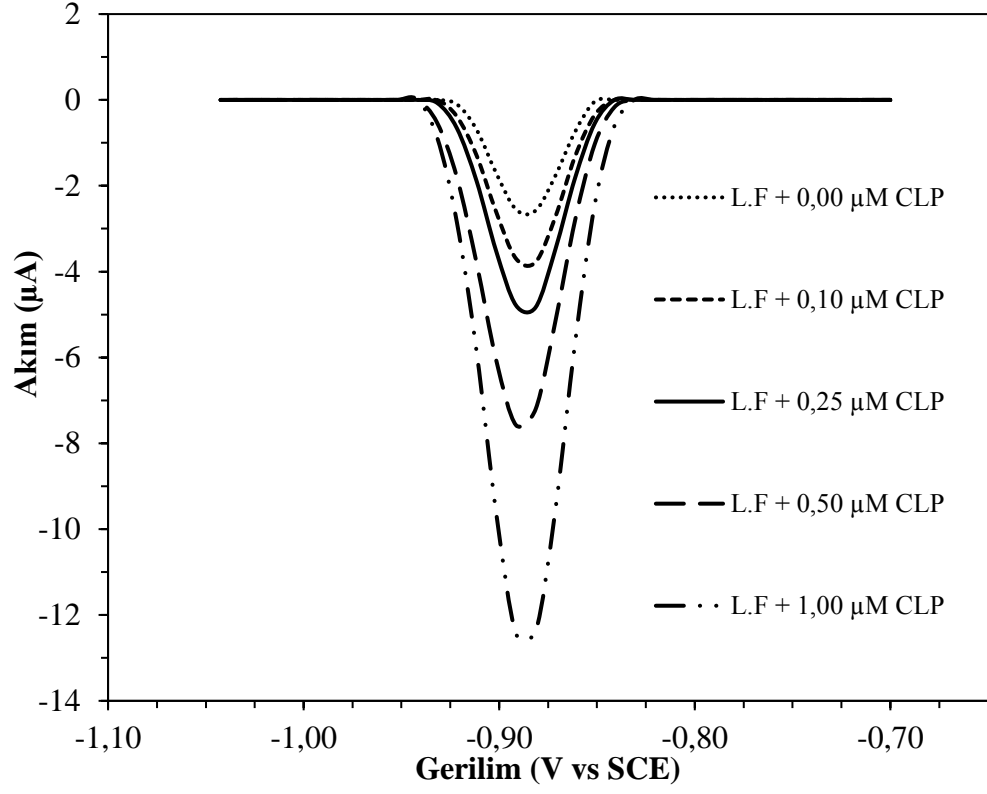
Şekil 4.26. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda klopivalit enjekte edilmiş idrar örneği içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopivalit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Çizelge 4.7’de çeşitli örneklerde gerçekleştirilmiş geri kazanım testlerine ait sonuçlar verilmektedir. Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi CK/A-ÇDKNT-TS elektrotlarla çeşitli örneklerde gerçekleştirilen geri kazanım çalışmalarında elde edilen değerler %97,6-110,6 aralığındadır. Bu da geliştirilen CK/A-ÇDKNT-TS elektrodunun farklı örneklerde klopivalit tayininin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

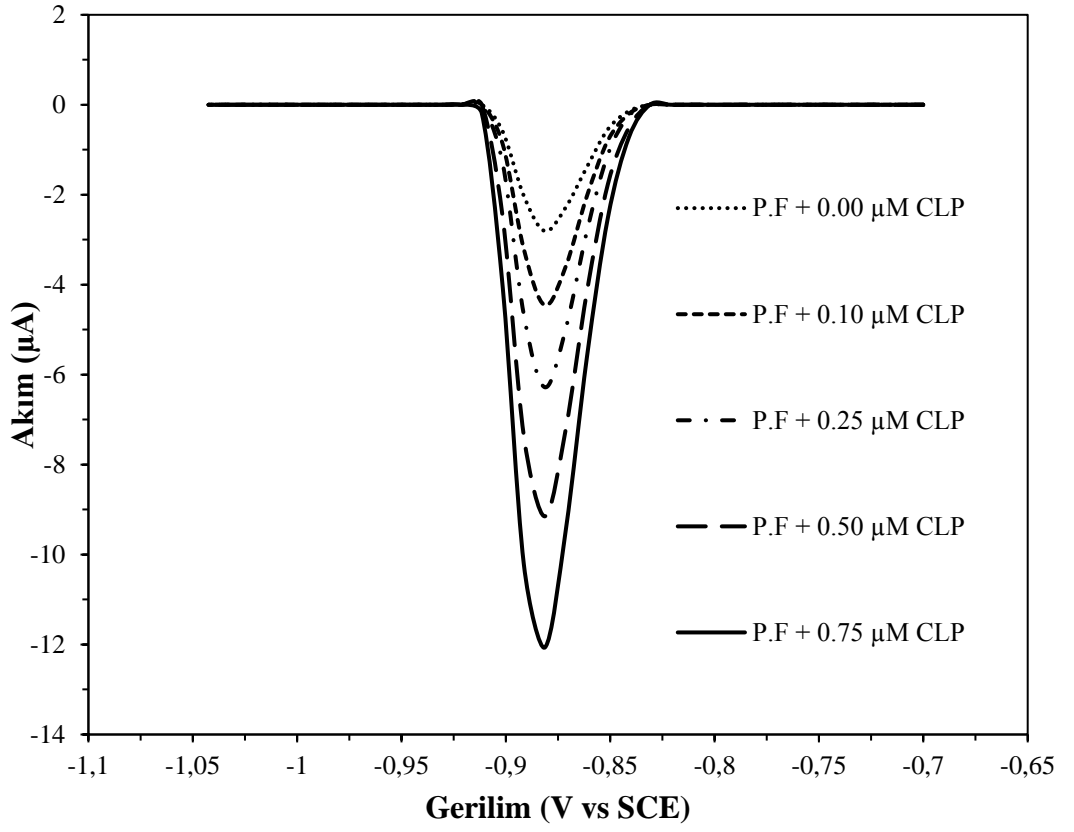
Çizelge 4.7. *Klopıralidin gerçek numunelerde elde edilen geri kazanım değerleri*

Örnek	[Klopıralit]_{eklenen} / μM	[Klopıralit]_{bulunan} / μM	Geri kazanım / %
Ş.P.Ö	1,00	1,01	101,49
Ş.P.Ö	2,00	1,95	97,63
B.Ö	1,00	1,01	101,4
B.Ö	2,00	2,12	106,2
İ.Ö-1	10,00	9,83	98,30
İ.Ö-2	25,00	26,32	105,30
İ.Ö-3	25,00	27,65	110,6
N.S.Ö-1	1,00	1,04	104
N.S.Ö-2	10,0	10,16	101,6
N.S.Ö-3	20,0	20,49	102,4

Son olarak modifiye elektrodun uygulanabilirliği tarım ilaçlarında test edilmiştir. İlk olarak 1000000 kat seyreltilmiş Lontrel (Şek. 4.27) ve daha sonra Phaeton (Şek. 4.28) formülasyonları kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen diferansiyel puls voltamogramları incelendiğinde -0,87 V'de klopıralidin indirgenme piki görülmektedir. Ortama standart klopıralit çözeltileri eklendiğinde pik şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Standart ekleme yöntemi kullanılarak Lontrel ve Phaeton tarım ilaçlarının klopıralit içeriği sırasıyla ve 0,104 ($\pm 0,002$)) g mL^{-1} ve 0,103 ($\pm 0,003$) g mL^{-1} olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler üreticiler tarafından rapor edilen değerlere ($0,1 \text{ g mL}^{-1}$) oldukça yakındır. Bu da geliştirilen elektrodun bu tür örneklerde kullanılabilirliğini göstermektedir.



Şekil 4.27. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda tarım ilacı (Lontrel) içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopiralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 300 rpm)

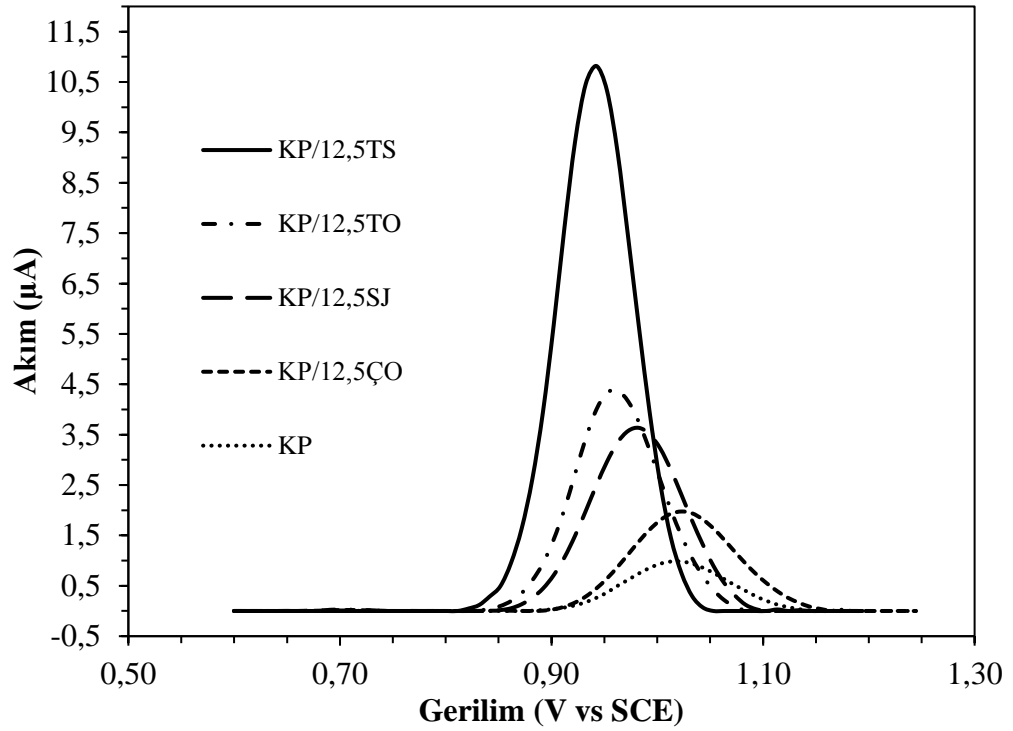


Şekil 4.28. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile belirli miktarda tarım ilacı (Phaeton) içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) artan derişimlerde klopipralit eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

4.2. Propam Tayinine Yönelik Modifiye Karbon Pasta Elektrot Geliştirilmesi

4.2.1. Propam tayini için uygun modifikasyonun belirlenmesi

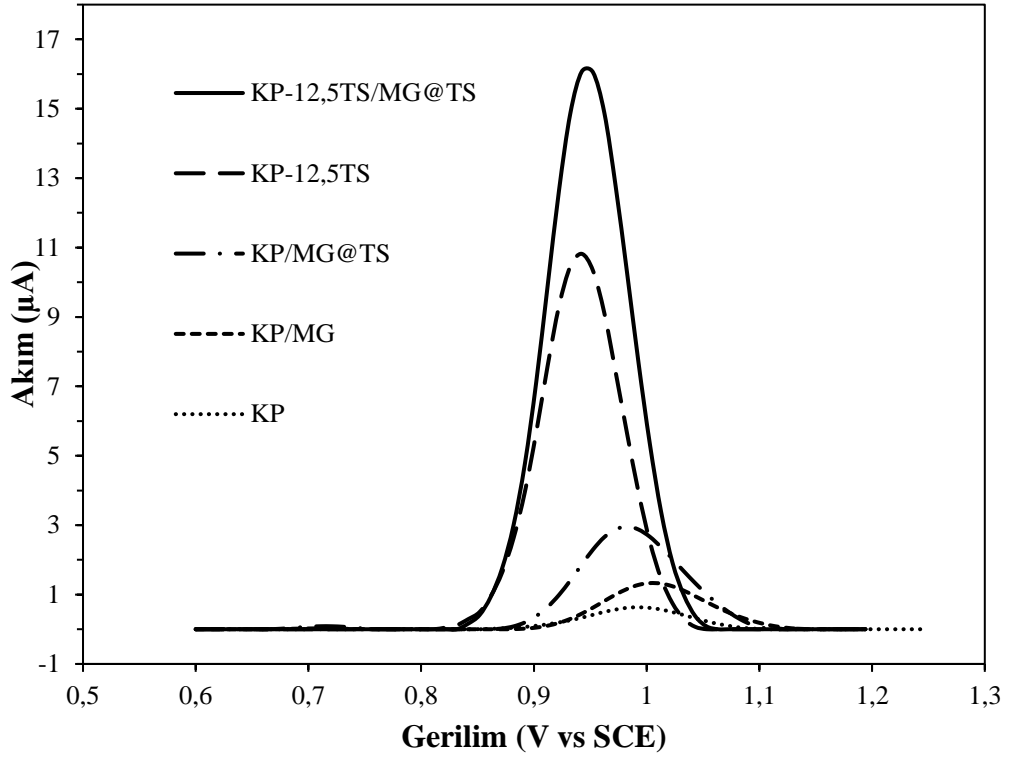
Propam tayinine yönelik modifiye karbon pasta elektrot geliştirilmesinde uygun modifikasyonun belirlenmesi için çeşitli modifikasyon ajanlarının propama karşı performansları incelenmiştir. Bu kapsamda, yüzde 12,5'lik çinko oksit (ÇO), silika jel (SJ), titanyum oksit (TO) ve tütsülenmiş silika (TS) içeren karbon pasta elektrotlar hazırlanmış ve 10 µM propam içeren 0,1 M fosfat tamponunda (pH7,4) diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogramlarda, KP elektrodu kullanıldığında +0,994 V gerilim değerinde propamın yükseltgenmesine ait bir pik gözlenmiştir (Şek. 4.29). KP-12,5ÇO, KP-12,5SJ, KP-12,5TO ve KP-12,5TS elektrotlarıyla aynı koşullarda DPV ölçümleri gerçekleştirildiğinde propamın yükseltgenmesine ait pik gerilimleri sırasıyla +1,023 V, +0,982 V, +0,963 V ve +0,942 V olarak elde edilmiştir (Şek. 4.29). Şekil 4.29'da görüldüğü üzere farklı modifikasyon ajanları kullanılarak propama ait yükseltgenme gerilim değerlerinde kaymalar gözlenmiştir (Çizelge 4.9). Gerilim değerlerindeki bu kaymalar karbon pasta yüzeyindeki çeşitli modifikasyon ajanlarının yapısındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Bu sebeple propama ait en yüksek pik akımı, modifikasyon ajanı olarak tütsülenmiş silika kullanıldığında gözlenmiştir. Modifikasyon ajanı olarak silika jel kullanıldığında propama ait pik akım değeri tütsülenmiş silika kullanımına nazaran daha düşük gözlenmiştir. İki modifikasyon ajanının yapısında da silika bulunmaktadır. Fakat akım değerlerindeki gözlenen bu farkın tütsülenmiş silikanın nanometrik boyutta olmasından dolayı elektrot yüzey alanını arttırmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bunun yanı sıra KP-12,5TS elektroduyla gerçekleştirilen ölçümlerde modifiye edilmemiş KP elektroda göre 0,0695 V'lık bir gerilim kayması gözlenmiştir. Bu gerilim kayması daha düşük potansiyel aralığında çalışma imkanı sunmaktadır.



Şekil 4.29. KP, KP-12,5ÇO, KP-12,5SJ, KP-12,5TO ve KP-12,5TS elektrotları ile $10 \mu\text{M}$ propam içeren $0,1 \text{ M}$ fosfat tamponunda ($\text{pH } 7,4$) gerçekleştirilen diferansiyel puls voltamogramları (bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)

Modifikasyonun ikinci basamağında ise KP ve KP-12,5TS elektrot yüzeyinde modifikasyon ajanı olarak magemit ve magemit modifiye tütsülenmiş silika karışımından oluşan nanokompozitler kullanılmıştır. Bu kapsamda KP/MG, KP/MG@TS ve KP-12,5/MG@TS elektrotları kullanılarak propam içeren çözeltide diferansiyel puls ölçümleri yapılmıştır (Şek. 4.30). Ölçümler sonucunda KP elektrot yüzeyinde MG nanokompozitin varlığı propamın yükseltgenme pik akım değerini KP elektroduna kıyasla yaklaşık 2 kat arttırmıştır. KP elektrot yüzeyinde MG@TS nanokompozitinin varlığında ise bu oran 6 katına çıkmıştır. Bu durum KP elektrot yüzeyinde kullanılan MG ve MG@TS nanokompozitlerinin propamın yükseltgenme pik akım cevabına bir iyileştirme gerçekleştirildiğini göstermektedir. Fakat KP elektrot yüzeyi TS ajanı ile modifiye edildiğinde pik akımındaki artış yaklaşık olarak 18 kat olarak gözlenmiştir. Bu da TS'nin propamın yükseltgenmesindeki elektrokatalitik etkinliğini göstermektedir. Ayrıca ölçümlerde, KP-12,5TS elektrot kullanıldığında en yüksek anodik kayma ($0,052 \text{ V}$) gözlenmiştir. KP-12,5TS elektrot yüzeyi MG@TS nanokompoziti ile modifiye edildiğinde propamın pik akım değerindeki artış 26 kat olarak gözlenmiştir. Sonuç olarak,

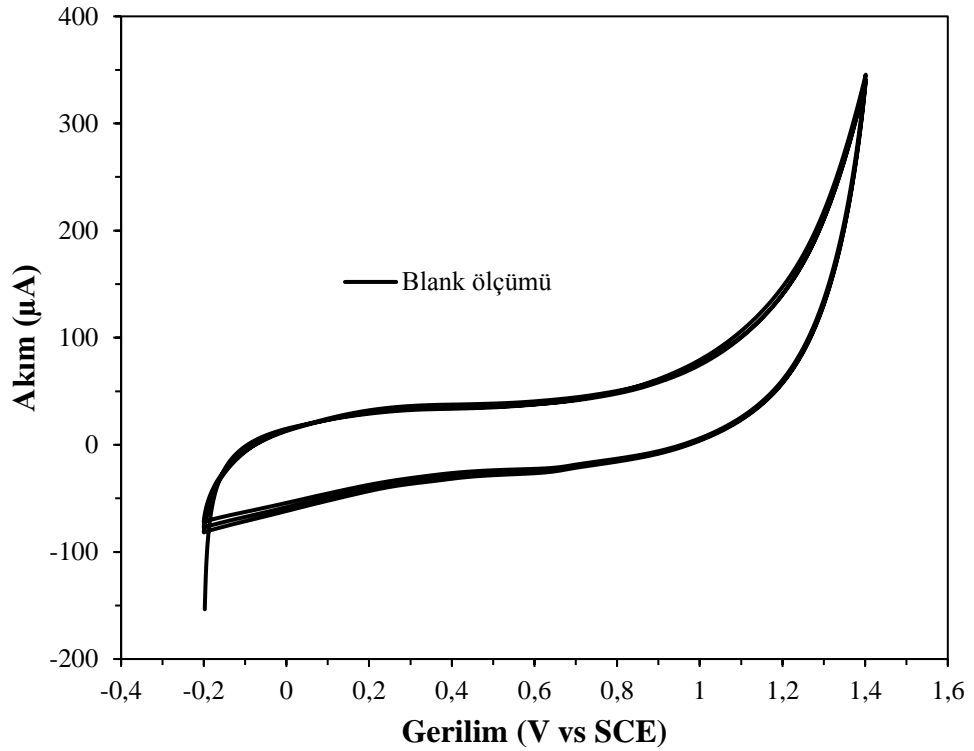
çift basamaktan oluşan modifikasyonda TS ve MG@TS'nin kombinasyonunun sinerjik bir etkiye yol açtığı ve propamın voltametrik davranışını belirgin bir şekilde artırdığı görülmüştür.



Şekil 4.30. Modifiye elektrotların propam ($10 \mu\text{M}$) varlığında $0,1 \text{ M}$ fosfat tamponunda ($\text{pH } 7,4$) gerçekleştirilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)

4.2.2. Propamın elektrokimyasal davranışının incelenmesi

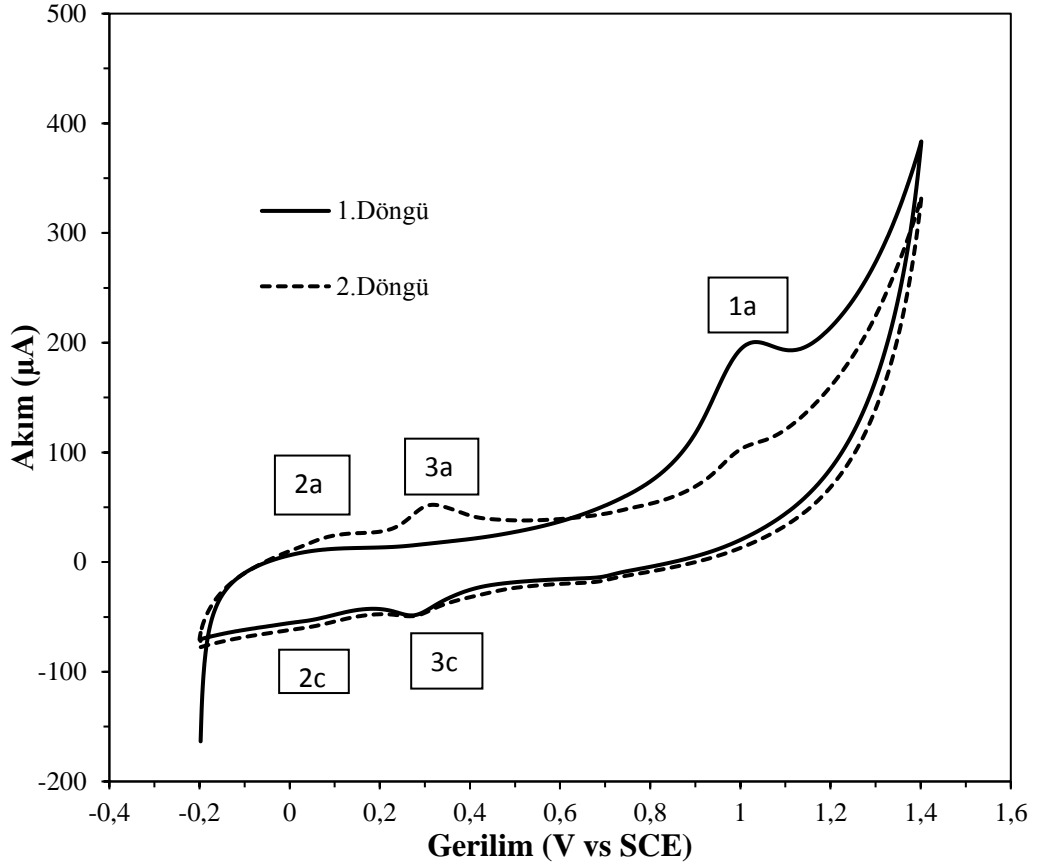
Elektrokimyasal sensör çalışmalarında tayin edilecek ilgili tür veya türlerin geliştirilen modifiye elektrotlar ile elektrokimyasal davranışının incelenmesi çok önemlidir. İncelenen elektrokimyasal davranışlar, ölçümlerde kullanılan modifiye elektrodun çalışılan potansiyel aralığında elektroaktivitesi ve söz konusu analitin yükseltgenme veya indirgenme mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir. Bu kapsamda, KP-12,5TS/MG@TS elektrodun döngüsel voltametri ölçümleri $-0,2$ ile $+1,4 \text{ V}$ potansiyel aralığında $0,1 \text{ M}$ fosfat tamponunda ($\text{pH } 6,0$) gerçekleştirilmiştir. KP-12,5TS/MG@TS elektrot, propam içermeyen çözeltide ölçüm sonunda elde edilen döngüsel voltamogramında herhangi bir elektroaktivite göstermemiştir (Şek. 4.31).



Şekil 4.31. 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) KP-12.5TS/MG@TS elektrodu ile elde edilen döngüsel voltamogramlar (Tarama hızı: 50 mVs^{-1} , karıştırma hızı: 300 rpm)

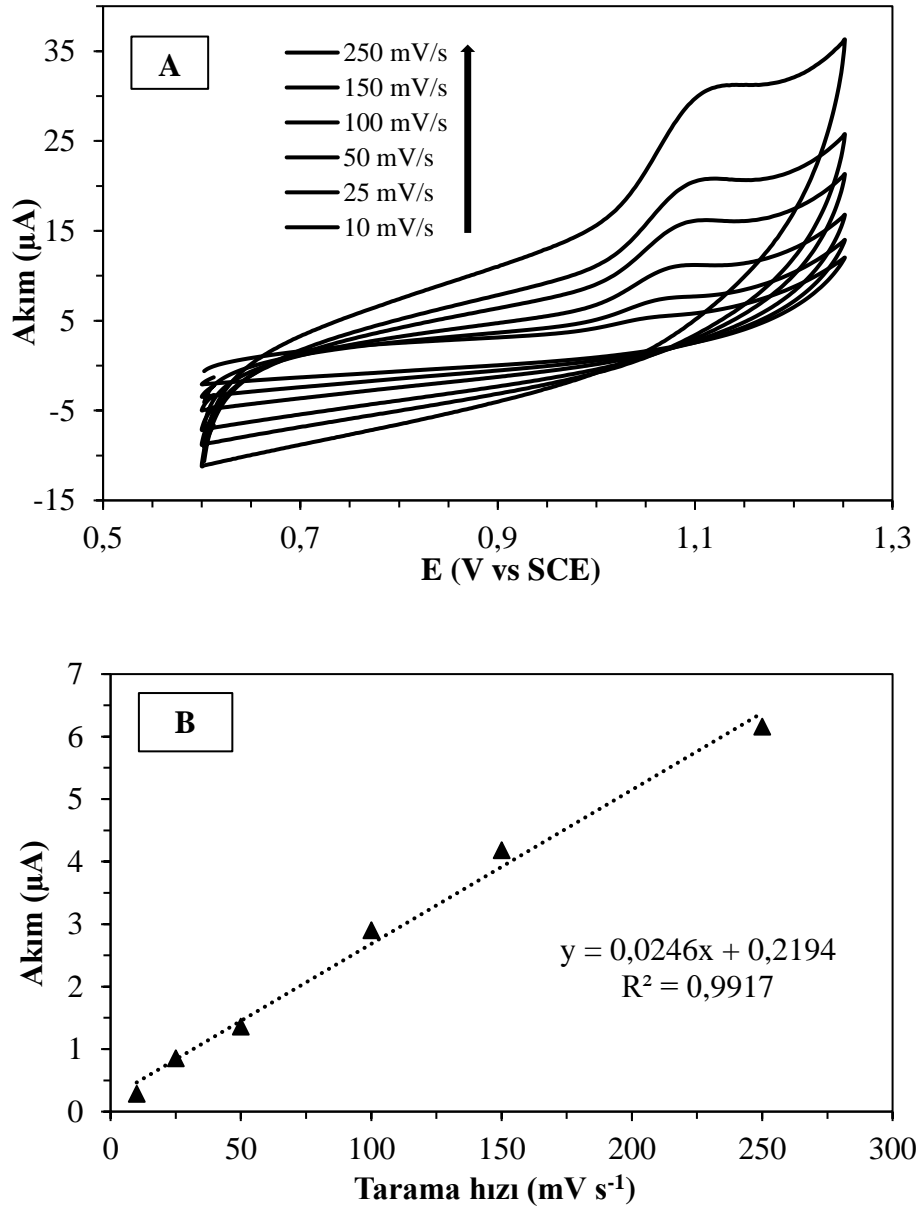
Aynı şekilde KP-12,5TS/MG@TS elektrodun $25 \mu\text{M}$ propam eklenmesinden sonra elde edilen voltamogramından görüldüğü üzere, ilk döngüde $+1,030 \text{ V}$ (Şek. 4.32-1a) gerilim değerinde şiddetli bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Aynı döngüde $+0,058 \text{ V}$ (Şek. 4.32-2c) ve $+0,278 \text{ V}$ (Şek. 4.32-3c) gerilim değerlerinde iki farklı indirgenme piki gözlenmiştir (Şek. 4.32B). İkinci döngüde 1a'da gözlenen pik akım şiddetinde bir azalma gözlenmiştir. Bu azalma propamın farklı ürünlere dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, Şekil 4.32-2c ve Şekil 4.32-3c'de gözlenen piklere ek olarak $+0,102 \text{ V}$ (Şek. 4.32-2a) ve $+0,313 \text{ V}$ (Şek. 4.32-3a)'da iki farklı yükseltgenme piki gözlenmiştir. Şekil 4.32-1a'da gözlenen pik, propamın yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Voltamogramlarda 2a, 2c, 3a ve 3c piklerinin bulunması, propamın yükseltgenmesi sırasında yeni türlerin oluştuğunu göstermektedir. Propamın yükseltgenmesi esnasında elektroaktiviteye sahip yeni türlerin oluşması ve bu türlere ait pik gerilimlerinin propamın yükseltgenmesinden oldukça farklı değerlerde olması, propamın yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir. Enache ve Oliveira-

Brett [106] tarafından gerçekleştirilen çalışmada fenolün elektrokimyasal yükseltgenmesi sırasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.32. $25 \mu\text{M}$ propam içeren $0,1 \text{ M}$ fosfat tamponunda ($\text{pH } 6,0$) KP-12,5TS/MG@TS elektrot ile alınan döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mVs^{-1} , bekleme süresi: 180 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Propamın elektrokimyasal yükseltgenme mekanizmasını belirlemek için tarama hızının propamın yükseltgenme pik akımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda propamın döngüsel voltamogramları, KP-12,5TS/MG@TS elektrodu kullanılarak farklı tarama hızlarında kaydedilmiştir (Şek. 4.33A). Yükseltgenme pik akımı, tarama hızıyla orantılı olarak artmıştır; bu durum, KP-12,5TS/MG@TS elektrodu üzerindeki propamın yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü bir süreç olduğunu ortaya koymaktadır (Şek. 4.33B). Bu duruma ek olarak pik potansiyelinin, tarama hızının artması ile pozitif değerlere kayması elektrot tepkimesinin tersinmez gerçekleştiğini desteklemektedir.



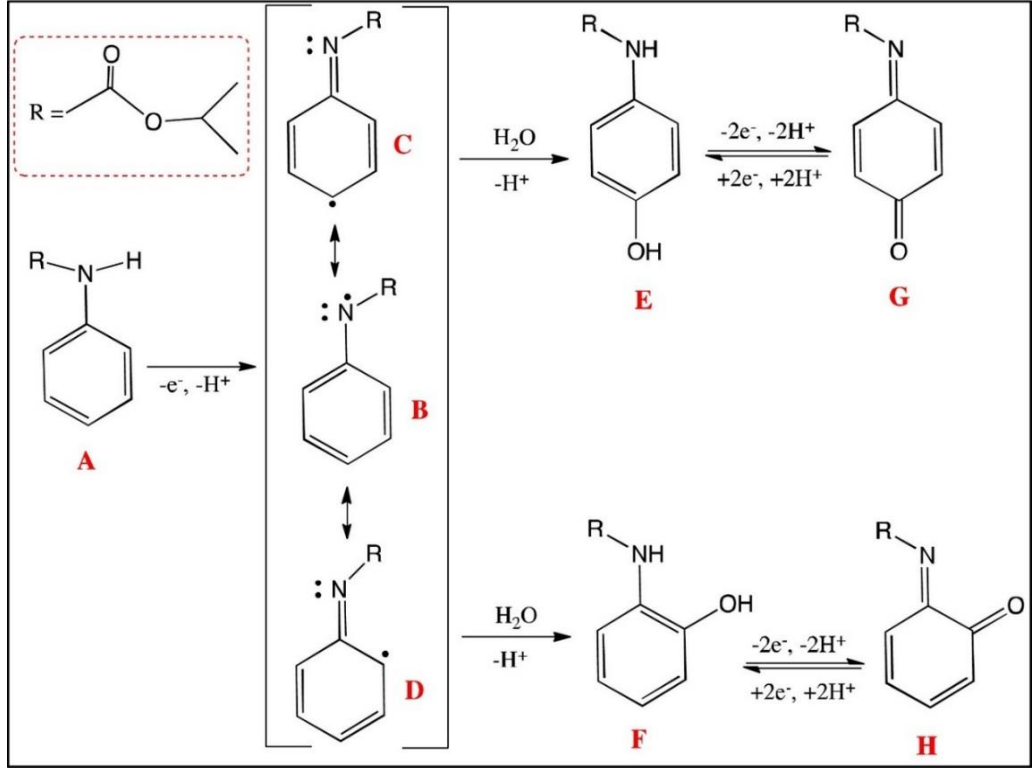
Şekil 4.33. KP-12.5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0'da farklı tarama hızlarında elde edilen 5,0 μM propama ait döngüsel voltamogramları (A) KP-12.5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponu pH 6,0'da farklı tarama hızlarında elde edilen 5,0 μM propama ait yükseltgenme pik akımları (B)

Laviron yöntemi, elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonunda aktarılan elektron sayısını (n) belirlemek için kullanılmaktadır [107, 108]. Laviron denklemi, pik potansiyeli (E_p) ile tarama hızının (v) logaritması arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir; bu durum, aşağıdaki denklemde tanımlanmaktadır.

$$E_p = E^0 + (2,303RT/anF) \log (RTk^0/anF) + (2,303RT/anF) \log v$$

Bu kapsamda, eşitlikte yer alan α , yük transfer katsayısı, k^0 reaksiyonun standart hız sabitini göstermektedir. Laviron denkleminde eğim değeri (0,04) kullanılarak α değeri 1,478 olarak hesaplanmıştır (Şek. 4.34). Yük transfer katsayısı (α) tamamen tersinmez bir elektrot tepkimesinde genellikle 0,5 olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, propamın elektrokimyasal yükseltgenmesinde yer alan elektronların sayısı 2,95-3 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen verilerden yola çıkılarak ve önceki literatür çalışmaları [13, 106, 109] göz önüne alınarak propamın elektrokimyasal yükseltgenmesi için bir mekanizma önerilmiştir (Şekil 4.34). KP-12,5TS/MG@TS elektrot yüzeyinde propamın (A) yükseltgenmesi üç farklı rezonans formunda (B, C ve D) bulunabilen bir radikal tür oluşturmak üzere bir elektron ve bir proton vererek başlamaktadır. Bu ara ürünlerin su ile kimyasal reaksiyonu, elektrokimyasal olarak aktif maddeler olan para-hidroksi-propam (E) ve orto-hidroksi-propam (F) oluşumuna neden olmuştur. E ve F oluşuktan sonra, sırasıyla G ve H oluşturmak için yükseltgenmiştir. Şekil 4.34B'de yer alan pikler 2a ve 3a pikleri sırasıyla G ve H'yi oluşturmak üzere para-hidroksi-propam (E) ve orto-hidroksi-propam (F) 'nin yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Şekil 4.34B'deki pikler 2c ve 3c sırasıyla E ve F'yi oluşturmak üzere G ve H'nin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Görüldüğü üzere, propamın elektrokimyasal yükseltgenmesi için önerilen mekanizma, deney sonuçları ile tutarlıdır.



Şekil 4.34. Propaminin yükseltgenme mekanizması

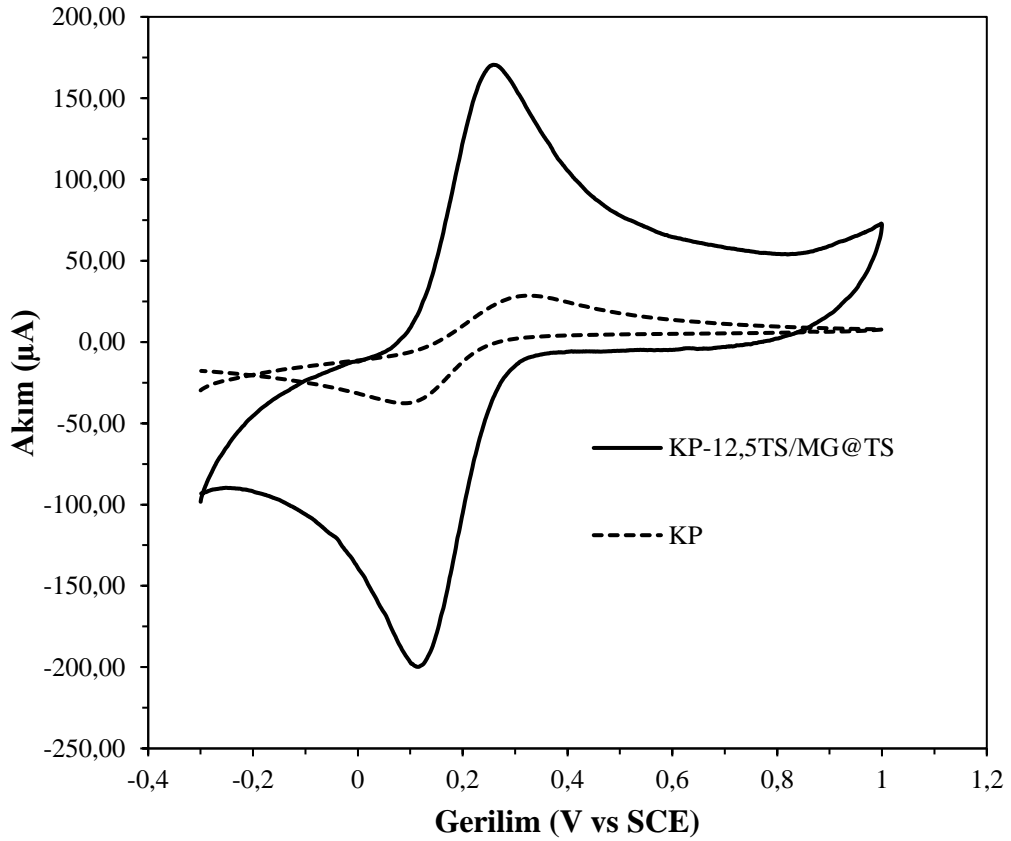
4.2.3. KP-12,5TS/MG@TS elektrodun hazırlanması ve karakterizasyonu

Propaminin tayini için geliştirilen elektrokimyasal sensör sisteminde kullanılan modifiye elektrodun hazırlanması iki basamakta gerçekleşmektedir. Bu kapsamda, modifikasyon ajanı olarak TS ve MG@TS kullanılmıştır. KP elektrot ve modifiye KP elektrotların karakterizasyonu döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi ve X-ışını kırınım spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.1. Döngüsel voltametri ölçüm sonuçları

Yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla modifiye edilen elektrotlar ile elektrokimyasal ölçümler yapılmış ve modifiye edilmemiş elektrotlarla karşılaştırılmıştır. Bu kapsamda, KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotların elektrokimyasal davranışları 5,0 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks çiftini içeren 0,1 M KCl çözeltisinde döngüsel voltametri ölçümleri ile incelenmiştir. KP elektrotu ile gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen döngüsel voltamogramda +0,325 ve +0,09 V değerlerinde iki adet pik gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenmesini

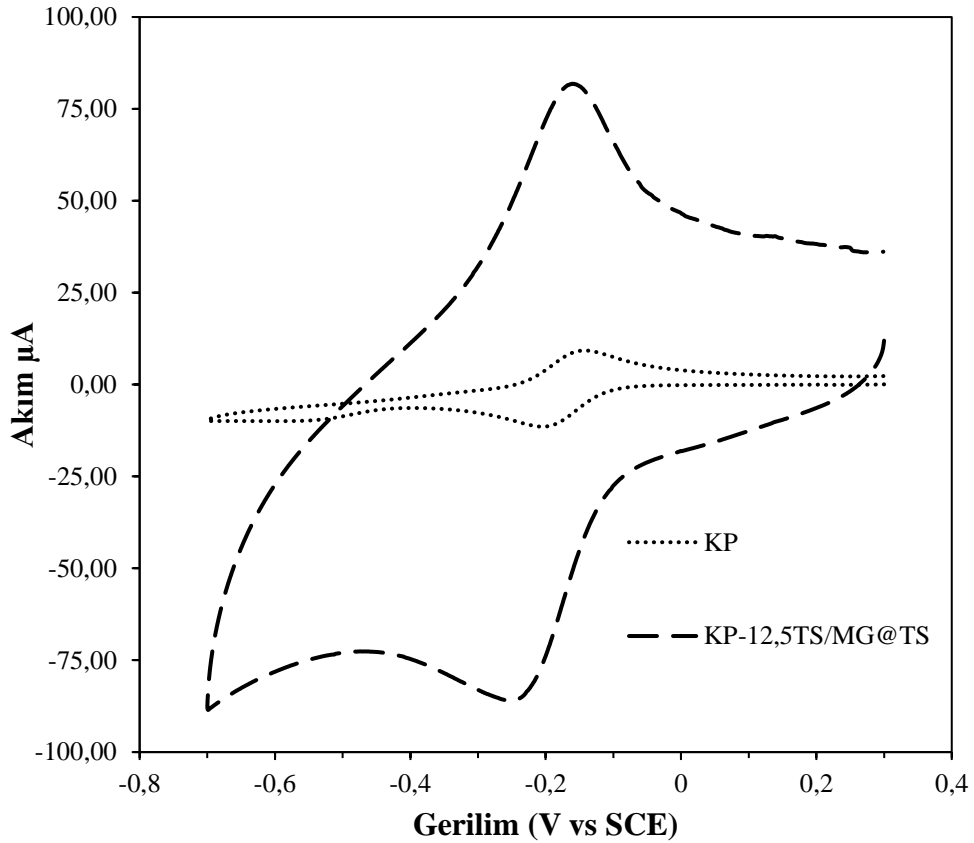
göstermektedir (Şek. 4.35). KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen döngüsel voltamogramda ise +0,264 ve +0,117 V değerlerinde iki adet pik gözlenmiştir (Şek. 4.35). KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotları ile gerçekleştirilen ölçümler sonucunda $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme pik gerilim farkları hesaplanmıştır. KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotlarında gözlenen gerilim farkları sırasıyla 0,235 V ve 0,147 V'dir. Bu sonuçlar, KP-12,5TS/MG@TS elektrodunun $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin elektron transfer hızını arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4.35. KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotlarına ait 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mVs^{-1} , bekleme süresi: 60 s karıştırma hızı: 300 rpm)

Döngüsel voltametri ölçümleri pozitif yüklü $Ru(NH_3)_6^{3+}$ redoks molekülü varlığında da tekrarlanmıştır. Bu amaçla, KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotlar ile alınan ölçümlerde indirgenme ve yükseltgenme pikleri sırasıyla KP için -0,19 V ve -0,145 V değerlerinde, KP-12,5TS/MG@TS için -0,236 V ve -0,156 V değerlerinde elde

edilmiştir (Şek. 4.36). Ayrıca modifiye elektrodun kullanılmasıyla pik akımları büyük ölçüde artmıştır. Bu da yine yüzeyde yer alan tütsülenmiş silikadan kaynaklı negatif grupların pozitif yüklü $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ molekülünü elektrostatik olarak çekmesinden kaynaklanmaktadır.

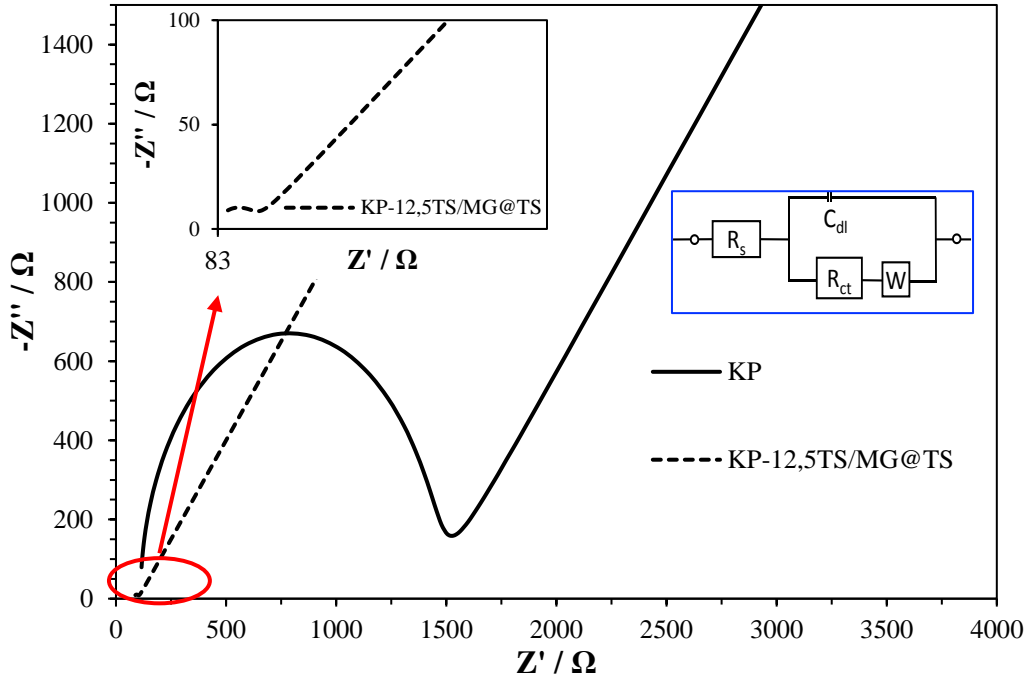


Şekil 4.36. KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotlarına ait 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde 1,0 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ varlığında elde edilen döngüsel voltamogramlar (Tarama hızı: 50 mVs^{-1} , karıştırma hızı: 300 rpm)

4.2.3.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçüm (EIS) sonuçları

KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotların elektron transfer hızları elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir. Bu kapsamda, 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren sulu çözeltide KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotlar ile gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.37'de verilmiştir. Elde edilen empedans ölçümleri, çözelti direnci (R_s), yük-transfer direnci (R_{ct}), Warburg elemanı (W) ve sabit faz elemanı (C_{dl}) bileşenlerini içeren eş devre modeli kullanılarak

fit edilmiştir (Çizelge 4.8). KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotların yük-transfer dirençleri sırasıyla 1321 Ω ve 18,033 Ω olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, KP-12,5TS/MG@TS elektrodun yük-transfer direnci, KP elektrodunki ile karşılaştırıldığında oldukça azalmıştır. Bu durum, elektron aktarım hızınının modifiye elektrotta daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.37. KP ve KP-12,5TS/MG@TS elektrotların 0,1 M KCl ve 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ içeren sulu çözeltide elde edilen Nyquist diyagramları

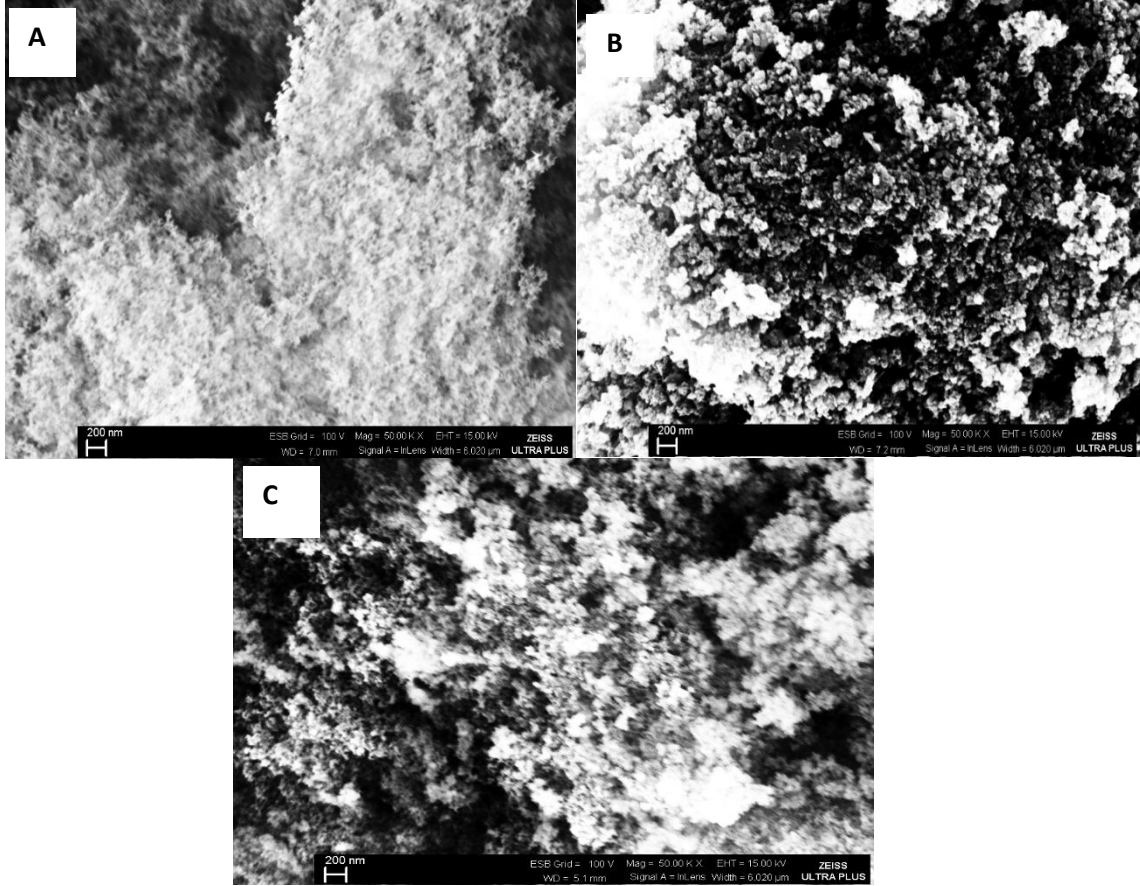
Çizelge 4.8. Elektrotlar için empedans devre elemanlarının eş değer devre yardımıyla elde edilen fit edilmiş değerleri

Elektrot	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)	W
KP	101,3	1321	$2,517 \times 10^{-7}$	0,0006526
KP-12,5TS/MG@TS	101,2	18,033	$1,527 \times 10^{-6}$	0,001945

4.2.3.3 Taramalı elektron mikroskopi (SEM) ölçüm sonuçları

TS, MG ve MG@TS'den oluşan modifikasyon ajanlarının taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Elde edilen görüntülerden yola çıkılarak tütsülenmiş silikanın hiper dallı nanofiber yapıda olduğu görülmektedir (Şek. 4.38A). Şekil 4.38B'de görüldüğü üzere MG'nin dar aralıkta farklı

boyut ve şekillere sahip nanopartiküllerden olduğu anlaşılmaktadır. Bu nanoparçacıkların oluşumu MG@TS durumunda TS yüzeyinde de benzer şekilde gözlenmiştir (Şekil 4.38C). Sonuç olarak, TS, MG ve MG@TS'nin nano ölçekli yapılarından dolayı yüksek yüzey alanlarına sahip olduğunu ve hazırlanan elektrodun propama karşı hassasiyetini arttırdığı söylenebilir.

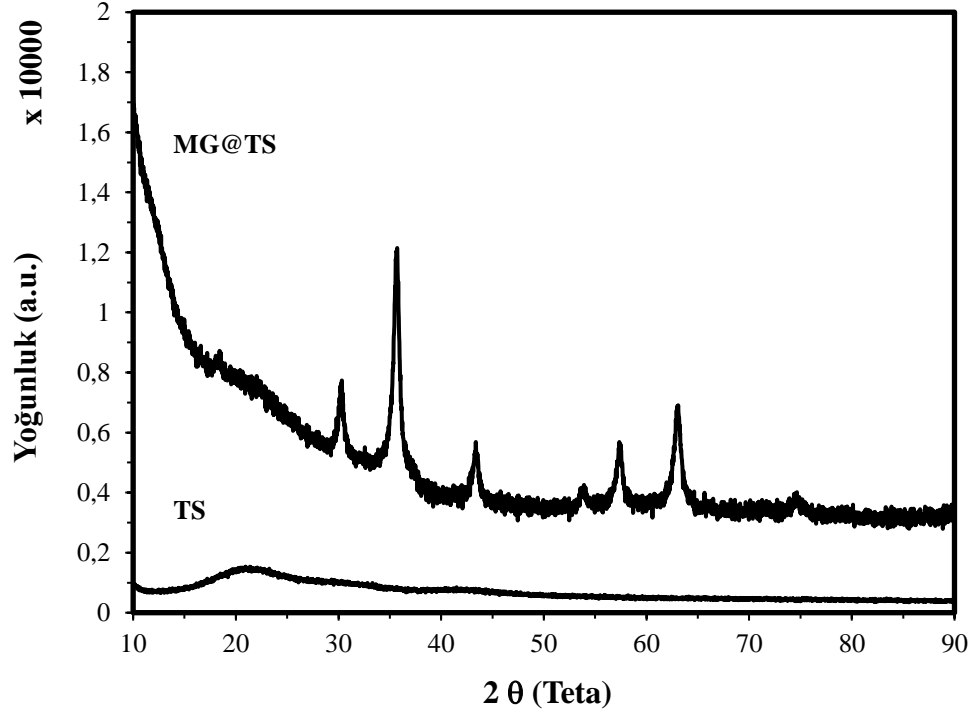


Şekil 4.38. Modifikasyon ajanlarının farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri (A: Tütsülenmiş silika, B: Magemit ve C: Magemit-tütsülenmiş silika)

4.2.3.4 X-ışını kırınım (XRD) ölçüm sonuçları

Modifikasyon ajanlarının karakterizasyon çalışmalarının son basamağında MG@TS'nin kristal yapısını belirlemek için X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) kullanılmıştır (Şek. 4.39). Şekilde görüldüğü gibi TS, $2\theta = 21.00^\circ$ 'da yalnızca bir yayvan piki içeren çok düzgün bir XRD paterni oluşturmuştur. Öte yandan MG@TS modifiye ajanında, $18,40^\circ$, $30,27^\circ$, $35,60^\circ$, $43,47^\circ$, $53,89^\circ$, $57,17^\circ$, $62,73^\circ$ ve $74,68^\circ$ değerlerinde

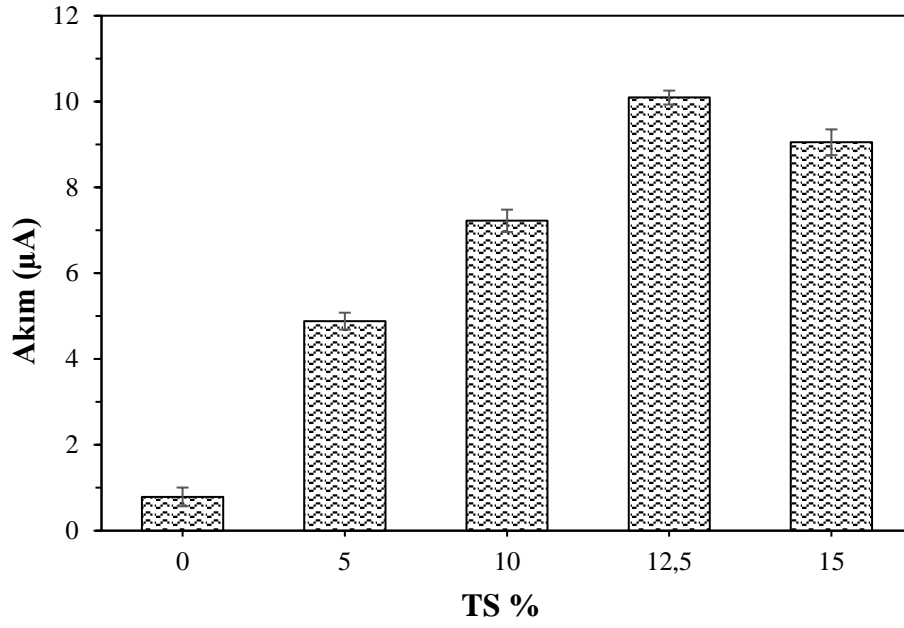
sekiz adet şiddetli pik gözlenmiştir. Bu pikler, MG ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) için standart XRD kütüphanesindeki verilerle (PDF numarası: 00-024-0081) uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, TS yüzeyinde hazırlanan demir oksidin MG formunda bulunduğunu göstermiştir.



Şekil 4.39. Magemit-tütsülenmiş silika ve tütsülenmiş silikaya ait kırınım desenleri.

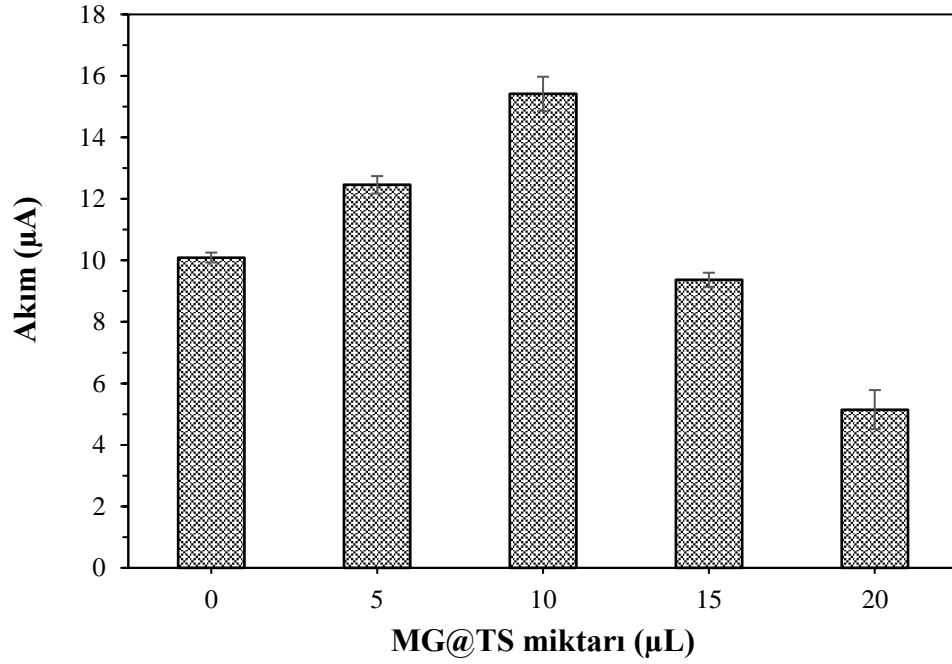
4.2.4. Modifiye elektrodun (KP-12,5TS/MG@TS) hazırlama koşullarının optimizasyonu

KP-12,5TS/MG@TS elektrodun hazırlama koşulları detaylı olarak optimize edilmiştir. İlk olarak tütsülenmiş silikanın yüzdece miktarı optimize edilmiştir. Bu kapsamda, grafit ve sıvı parafin miktarları sabit tutularak %0, % 5, %10, %12,5 ve %15 oranında tütsülenmiş silika içeren homojen karışımlar hazırlanmıştır. Çeşitli yüzdelerde tütsülenmiş silika içeren karışımlar kullanılarak hazırlanan karbon pasta elektrot ile 10 μM propamin yükseltgenmesine ait pik akımları elde edilmiştir (Şek. 4.40). Grafikte görüldüğü üzere tütsülenmiş silika yüzde miktarı arttıkça propama ait pik akımları da orantılı olarak artmıştır. En yüksek pik akım değeri %12,5 oranında tütsülenmiş silika içeren karışımda gözlenmiştir. %15'lik tütsülenmiş silika içeren karışımda propama ait pik akımında hafif düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.40. %0, %5, %10, %12,5 ve %15 oranında tütsülenmiş silika içeren karışımların KP elektrot yüzeyinde modifiye edilerek $10 \mu\text{M}$ propam varlığındaki $0,1 \text{ M}$ fosfat tamponunda ($\text{pH } 7,4$) elde edilen propama ait pik akımları (Karıştırma hızı: 300 rpm , bekleme süresi: 60 s)

İkinci aşamada MG@TS dispersiyonunun damlatma hacminin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple, KP-12,5TS elektrodunun yüzeyine MG@TS dispersiyonundan sırasıyla $0 \mu\text{L}$, $5 \mu\text{L}$, $10 \mu\text{L}$, $15 \mu\text{L}$ ve $20 \mu\text{L}$ damlatılmıştır. Diferansiyel puls voltametri yöntemiyle elde edilen $10 \mu\text{M}$ propamın yükseltgenmesine ait pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.41). Damlatma hacmi $10 \mu\text{L}$ olduğu koşullarda propama ait pik akımının en yüksek olduğu gözlenmiştir. Daha sonraki artan damlatma hacimlerinde pik akım cevabında düşüş gözlenmiştir. Bu durumun karbon pasta elektrot yüzeyinin yoğun maddeyle kaplanması sonucunda iletkenliğin azalmasından kaynaklandığı söylenebilir.



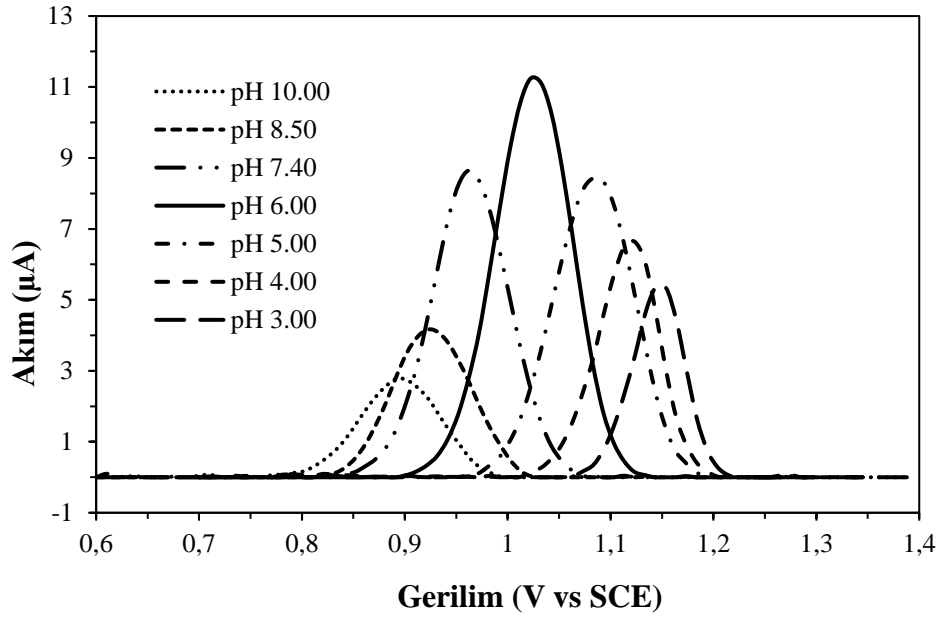
Şekil 4.41. *MG@TS* dispersiyonunun *KP-12,5TS* elektrot yüzeyine farklı hacimlerde damlatılmasıyla 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) 10 µM propama ait elde edilen pik akımları (Karıştırma hızı: 300 rpm, bekleme süresi: 60 s)

4.2.5. Propam tayini için modifiye elektrot (*KP-12,5TS/MG@TS*) ile ölçüm koşullarının optimizasyonu

KP-12,5TS/MG@TS elektrodu kullanılarak propam tayinine yönelik ölçüm koşullarını etkileyen parametreler sırasıyla optimize edilmiştir.

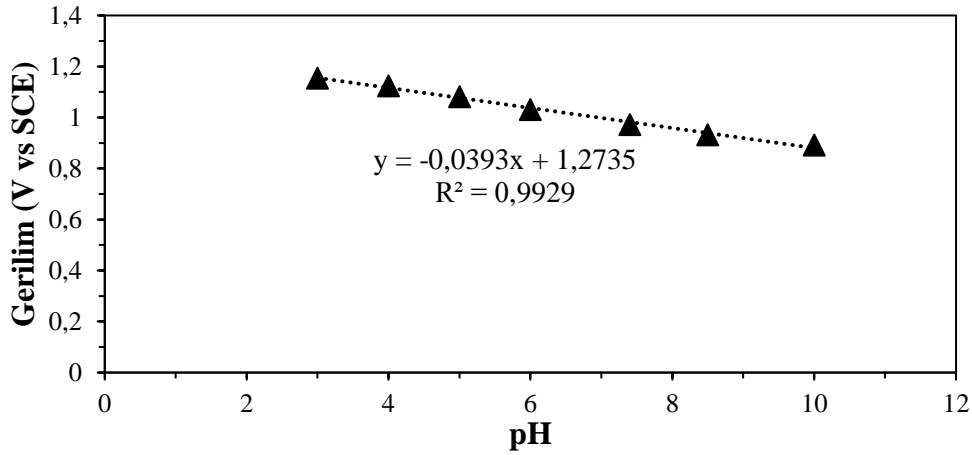
4.2.5.1. Ölçüm ortam pH'sinin optimizasyonu

Ölçüm ortam pH'sinin optimizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla *KP-12,5TS/MG@TS* elektrotların elektrokimyasal davranışları 5,0 µM propam varlığında farklı pH'larda DPV yöntemiyle incelenmiştir. Bu amaçla farklı pH'lardaki (3, 4, 5, 6, 7,4, 8,5 ve 10) 0,1 M fosfat tamponlarında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şek. 4.42). Ölçüm pH'sinin 6,0 olduğu koşullarda propam yükseltgenme pik akımının en yüksek değerde olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.42'de görüldüğü üzere pH 6,0'dan büyük ve küçük olduğu değerlerde pik akımları giderek azalmaktadır. Bu nedenle propam tayini için en uygun pH değerinin 6,0 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.42. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile farklı pH değerlerinde elde edilen 5,0 µM propama ait diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)

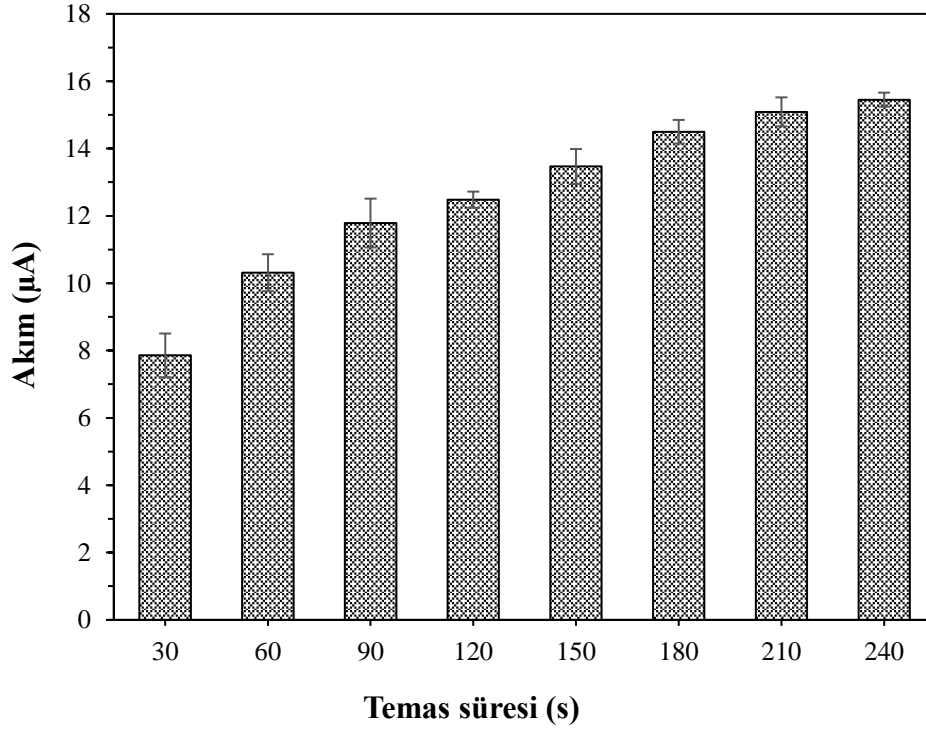
Elde edilen pik gerilimleri ortam pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.43). Grafikte görüldüğü gibi yükseltgenme pik gerilimleri ile pH değerleri arasında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Bu da propamın yükseltgenme tepkimesinde protonların da yer aldığını göstermektedir.



Şekil 4.43. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile farklı pH değerlerinde elde edilen propama ait yükseltgenme pik gerilimleri (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)

4.2.5.2. Temas süresinin optimizasyonu

Ölçüm ortam koşullarının optimizasyon çalışmalarındaki diğer bir parametre ise temas süresinin optimizasyonudur. Bu amaçla KP-12,5TS/MG@TS elektrodu, 0,1 μM propam içeren ortamda farklı sürelerde (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 ve 240 s) bekletilmiş ve DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen pik akımları temas süresine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.44). Propamın yükseltgenme pik akımının, temas süresiyle orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. 180 saniyeden sonraki sürelerde pik akımında hafif bir artış gözlenmiştir. Analiz süresinin çok uzun olmaması ve ölçümün mümkün olan en kısa sürede yapılabilmesi amacıyla optimum temas süresi olarak 180 saniye seçilmiştir.



Şekil 4.44. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile farklı bekleme sürelerinde yapılan ölçümlerde elde edilen 5,0 μM propamın yükseltgenme pik akımları (Karıştırma hızı: 300, rpm pH: 6,0)

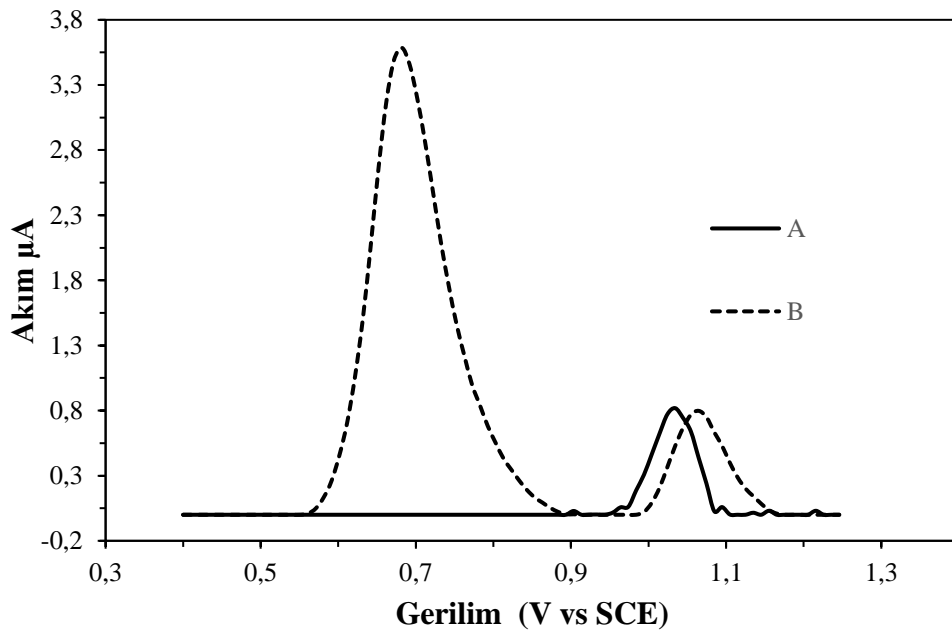
4.2.6. Propam tayinine girişim yapması muhtemel türlerin etkilerinin incelenmesi

Propam tayinine yönelik hazırlanan KP-12,5TS/MG@TS elektrot ile girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, propam tayinlerinde girişim etkisi göstermesi

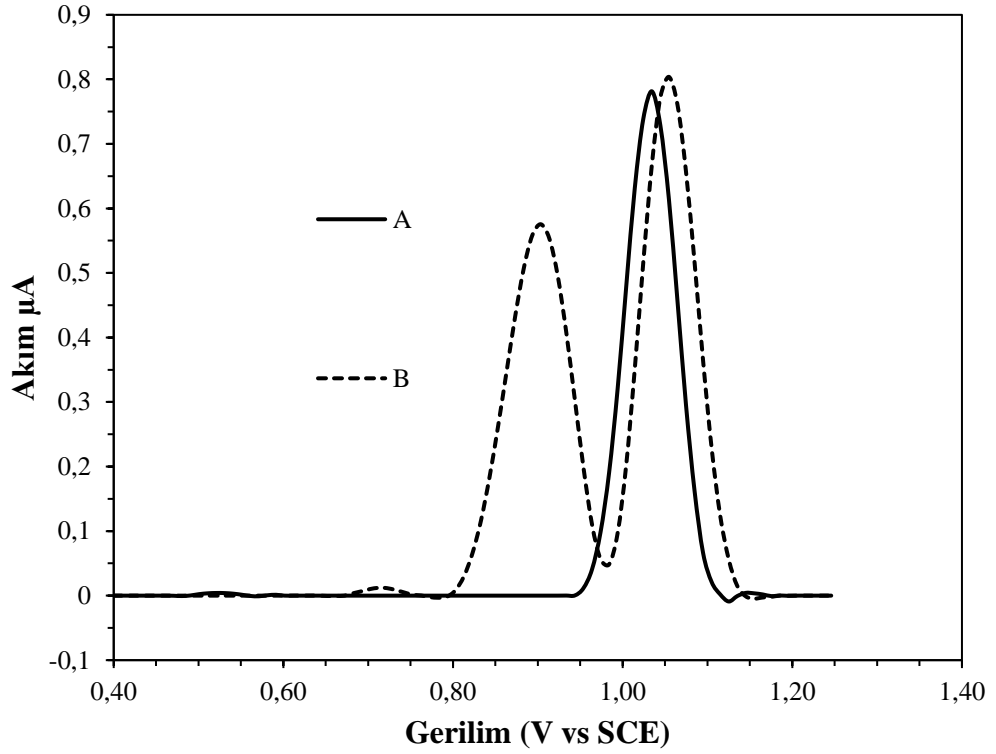
muhtemel fenol, para-nitrofenol, pikloram ve karbamat pestisit (karbaril, karbofuran) moleküllerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu türleri içeren çözeltide KP-12,5TS/MG@TS elektrot ile ölçümler gerçekleştirilmiş ve çözeltiliye propam eklenerek ölçümler tekrarlanmıştır.

Girişim yapması muhtemel bir tür olan fenolün etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.45’de propamın fenol içermeyen (A) ve 200 μ M fenol varlığında elde edilen voltamogramları görülmektedir. Fenolün +0,68 V gerilim değerinde bir yükseltgenme piki gözlenmiş ve propamın yükseltgenme pik akımını etkilemediği yalnızca pik geriliminde hafif bir kaymaya neden olduğu görülmüştür.

Girişim yapması muhtemel diğer bir tür olan para-nitrofenol moleküldür. Şekil 4.46’da propamın para-nitrofenol içermeyen (A) ve 200 μ M para-nitrofenol varlığında elde edilen voltamogramları görülmektedir. Para-nitrofenol +0,90 V gerilim değerinde bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. Propamın yükseltgenme pik akımını etkilemediği yalnızca pik geriliminde fenolde olduğu gibi gözlenen hafif bir kaymaya neden olduğu gözlenmiştir.

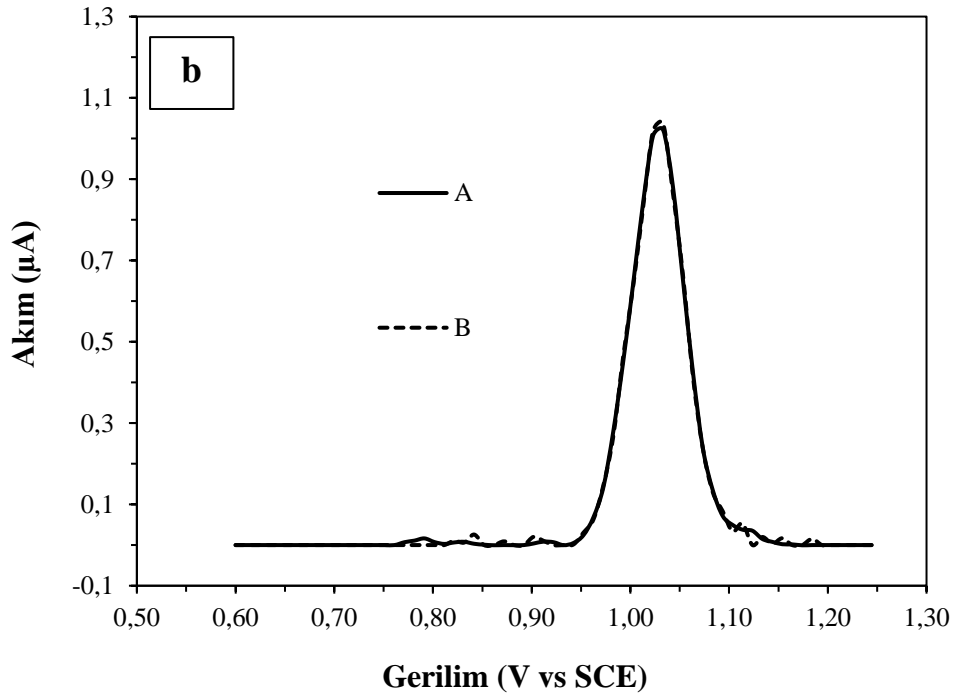
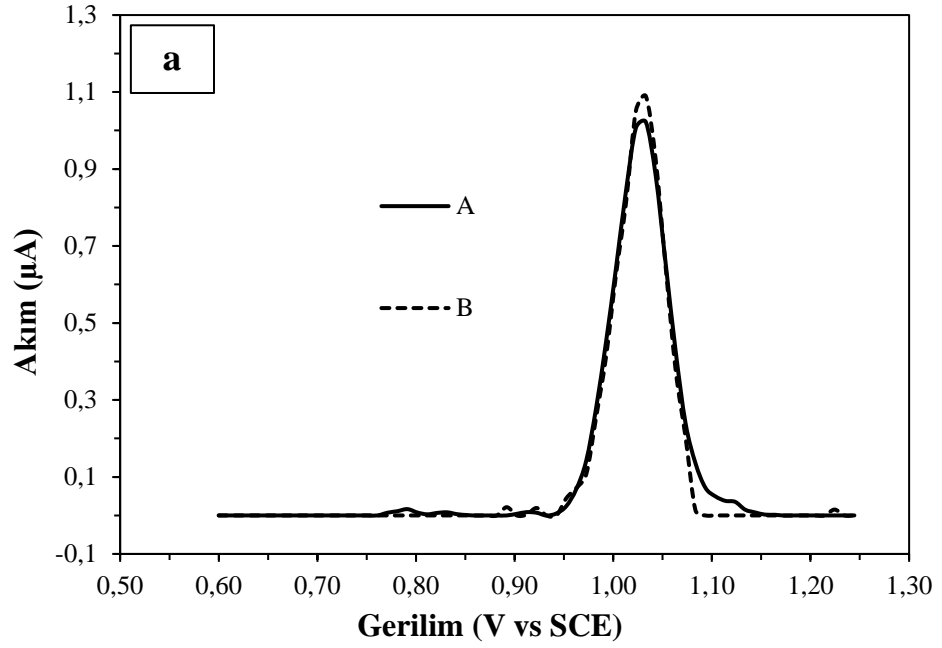


Şekil 4.45. KP-12,5TS/MG@TS ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) 1,0 μ M propamın fenol yokluğunda (A) ve 200 μ M fenol varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.46. *KP-12,5TS/MG@TS ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) 1,0 µM propamın para-nitrofenol yokluğunda (A) ve 200 µM para-nitrofenol varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)*

Propam molekülü karbamat sınıfının bir ailesi olduğundan, karbamat bileşiklerinin girişim yapması muhtemel bir durumdur. Bu kapsamda karbofuran ve karbaril moleküllerinin girişim etkileri incelenmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlarda karbofuran (Şek. 4.47a) ve karbaril (Şek. 4.47b) türlerinin herhangi bir elektroaktivite göstermediği ve propamın elektrokimyasal davranışını etkilemediği gözlenmiştir.



Şekil 4.47. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) 1,0 μM propamin karbofuran(a) ve karbaril(b) yokluğunda (A), 200 μM karbofuran(a) ve 200 μM karbaril(b) varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)

Ayrıca glukoz, üre, ürik asit, sitrik asit, MgCl_2 , CaCl_2 ve NaCl gibi olası girişim yapabilen moleküllerin etkileri de incelenmiştir.

Belirli miktarda propam içeren çözeltiye ilgili türler maksimum derişimlerde eklenerek (200,0 µM fenol, 200,0 µM para-nitrofenol, 200,0 µM karbofuran, 200,0 µM karbaril, 50,0 µM fenoksaprop-p-etil, 500,0 µM gümüş dietil-ditiyo karbamat, 2000 µM glukoz, 1000 µM üre, 15 µM ürik asit, 1500 µM sitrik asit, 2000 µM MgCl₂, 2000 µM CaCl₂, 2000 µM NaCl) DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Propamın yükseltgenme pik akımına girişim etkisi incelenen türlerin maksimum izin verilen derişimleri ve bu türlerin varlığında pik akımı değişim yüzdeleri

Girişim etkisi incelenen türler	Girişim etkisine izin verilen maksimum derişim / µM	*YAD = $\left(\frac{I_{p2} - I_{p1}}{I_{p1}}\right) \times \%100$
Karbofuran	200	-2,72
Karbaril	200	+3,13
Gümüş dietil-ditiyokarbamat	500	-2,11
Fenol	200	2,52
Nitro fenol	200	+2,82
Sitrik asit	2000	-2,87
Glikoz	2000	1,66
Üre	1000	-0,59
Ürik asit	15	2,14
Askorbik asit	2000	4,06
CaCl ₂	1000	3,57
Fenoksaprop-p-etil	50	-4,54
*YAD: Yüzdece akım değişimi. I _{p1} : 1,0 µM propamın girişim yapan türler yokluğundaki yükseltgenme pik akımı. I _{p2} : 1,0 µM propamın girişim yapan türler varlığundaki yükseltgenme pik akımı.		

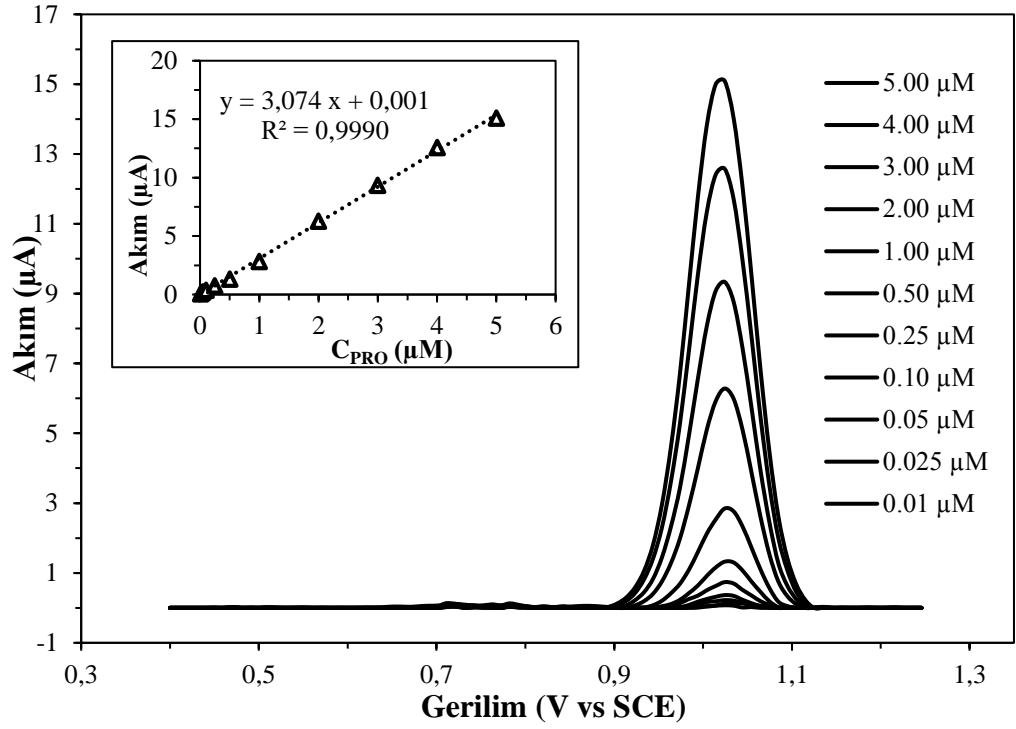
Sonuç olarak, muhtemel girişim etkisi gösteren türlerin varlığında 1,0 µM propamın yükseltgenme pik akımında kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, KP-12,5TS/MG@TS ile propam tayininin yeterli seçicilikte gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

4.2.7. Propam tayini için analitik parametrelerin belirlenmesi

KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile propamın tayin edilmesinde doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik, kararlılık ve elektrodun rejenerasyonu gibi analitik parametreler incelenmiştir.

İlk olarak doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi amacıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Bu amaçla 0,01 μM ve 5,0 μM aralığında farklı miktarlarda propam içeren çözeltilerde diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.48). Yapılan hesaplamalar sonucunda; 0,9990 doğrusal regrasyon katsayısıyla (R^2), $I_p (\mu\text{A}) = 3.074 C_{\text{propam}} (\mu\text{M}) + 0,001$ eşitliğine sahip doğrusal bir ilişki elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırının belirlenmesi için blank çözeltide ölçümler tekrarlanmış ve elde edilen pik akımları kullanılarak standart sapma değeri hesaplanmıştır. Daha sonra hesaplanan standart sapma değeri 3 ile çarpılıp kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünerek gözlenebilme sınırı 0.0044 μM olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen doğrusal aralık ve tayin sınırı gibi parametreler literatürde yer alan yöntemler ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.10). KP-12,5TS/MG@TS elektrot ile gerçekleştirilen çalışmada, literatürde yer alan voltametrik yöntem ile propamın tayinine yönelik gerçekleştirilen çalışmaya oranla yaklaşık 170 kat daha düşük gözlenebilme sınırı elde edilmiştir. Bu sonuçlar KP-12,5TS/MG@TS elektrodun üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.48. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile 0,01 µM ile 5,0 µM derişim aralığında farklı miktarda propam içeren çözeltilerde elde edilen diferansiyel puls voltamogramlar (Karıştırma hızı: 300 rpm, bekleme süresi: 180 s)

Çizelge 4.10. Hesaplanan gözlenebilirlik sınırı ve doğrusal ölçüm aralığının daha önce literatürde yer alan yöntemlerle kıyaslanması

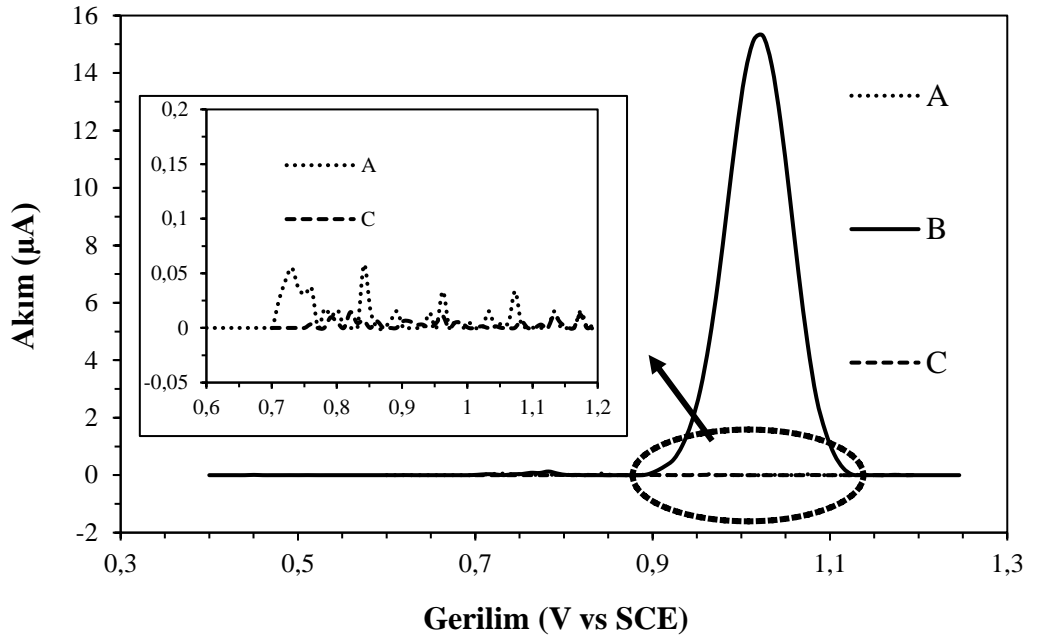
Yöntem	Ön işlem	Doğrusal ölçüm aralığı (µM)	Gözlenebilirlik sınırı (nM)	Kaynak
^a GC-MS	Evet	0,0011 – 0,56	0,28	[18]
GC-MS	Evet	0,0055-2,23	4,5	[53]
GC-MS	Evet	0,028 – 2,80	2,5	[54]
^b HPLC	Evet	0,011-1,12	0,17	[110]
^c LC-MS	Evet	0,028-5,58	1,95	[111]
^d GCE/MWCNTs	Hayır	3,0-38,6	760	[23]
KP-12,5TS/MGTS	Hayır	0,01-5,0	4,4	Bu çalışmada

a: Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi
b: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
c: Sıvı kromatografisi- kütle spektrometrisi
d: Camı karbon elektrot-çok duvarlı karbon nanotüp

KP-12,5TS/MG@TS'nin tekrarlanabilirliği, gün içinde hazırlanan modifiye elektrot ile 1,0 μM propam içeren 0,1 M fosfat tamponu içersinde (pH 6,0) dokuz farklı diferansiyel puls ölçümünün yapılması ile belirlenmiştir. Bu ölçümlerin relatif standart sapması (RSD) % 2,95 olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan modifiye elektrodun tekrarlanabilirliği ayrıca günler arasında alınan diferansiyel puls ölçümleri alınarak incelenmiştir. Bu amaçla altı farklı elektrot hazırlanarak 1,0 μM propamın yükseltgenmesine ait pik akımları belirlenmiştir. Bu ölçümlerin RSD değeri % 4,80 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, hazırlanan elektrodun oldukça tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini ve tekrar üretilebilir olduğunu göstermektedir.

Modifiye elektrodun (KP-12,5TS/MG@TS) kararlılığını değerlendirmek için hazırlanan elektrot 3 hafta boyunca vakum desikatörün içersinde bekletilmiştir. Modifiye elektrodun 1,0 μM propama ait pik akım değeri, elektrodun saklanma periyodu boyunca her hafta ölçülmüştür. 1,0 μM propamın yükseltgenme pik akım değerlerinin çok az miktarda değiştiği gözlenmiştir. Elektrot, ilk haftada ilk yanıtın % 97,87'sini korumuştur. İkinci haftada elektrot yanıtının % 95,23'ünü ve üçüncü haftada ise % 94'ünü korumuştur. Bu sonuçlar, hazırlanan elektrodun yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

Son olarak modifiye elektrot (KP-12,5TS/MG@TS) yüzeyinin rejenerasyonu incelenmiştir. Bu amaçla elektrot her ölçümden sonra manyetik olarak karıştırılan deiyonize su içersinde KP-12,5TS/MG@TS elektrodu 3 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu işlemin etkinliğini değerlendirmek için KP-12,5TS/MG@TS 'nin diferansiyel puls ölçümleri 0,1 M fosfat tamponu içersinde (pH 6,0) propamın yokluğunda (Şek.4.49A) ve varlığında (Şek.4.49B) gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra, deiyonize su içersinde 3 dakika boyunca modifiye elektrot bekletilip elektrodun DPV ölçümü propam içermeyen 0.1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) tekrarlanmıştır. (Şek.4.49C). Şekil 4.49'dan da görüldüğü gibi, propam içermeyen çözeltide KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile alınan DPV ölçümünde, propama ait herhangi bir yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, temizleme işleminin, elektrodun tamamen yenilenmesi için yeterli olduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.49. *KP-12,5TS/MG@TS* elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponu (pH 6,0) içinde propam yokluğunda (A), 5µM propam varlığında (B) ve 3 dakika deiyonize su içersinde temizlendikten sonra propam içermeyen çözeltide (C) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

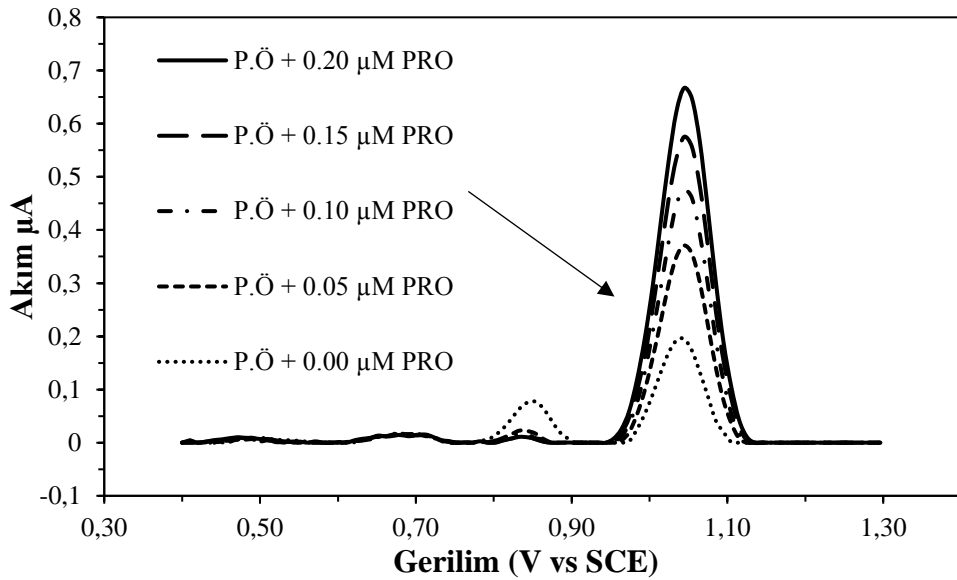
4.2.8. Gerçek örneklerde propam tayini

Modifiye elektrodun (KP-12,5TS/MG@TS) gerçek örneklerde performansını değerlendirmek için üç farklı örnek kullanılmıştır. Bu kapsamda; patates, nehir suyu ve idrar örnekleri kullanılarak optimum koşullarda diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

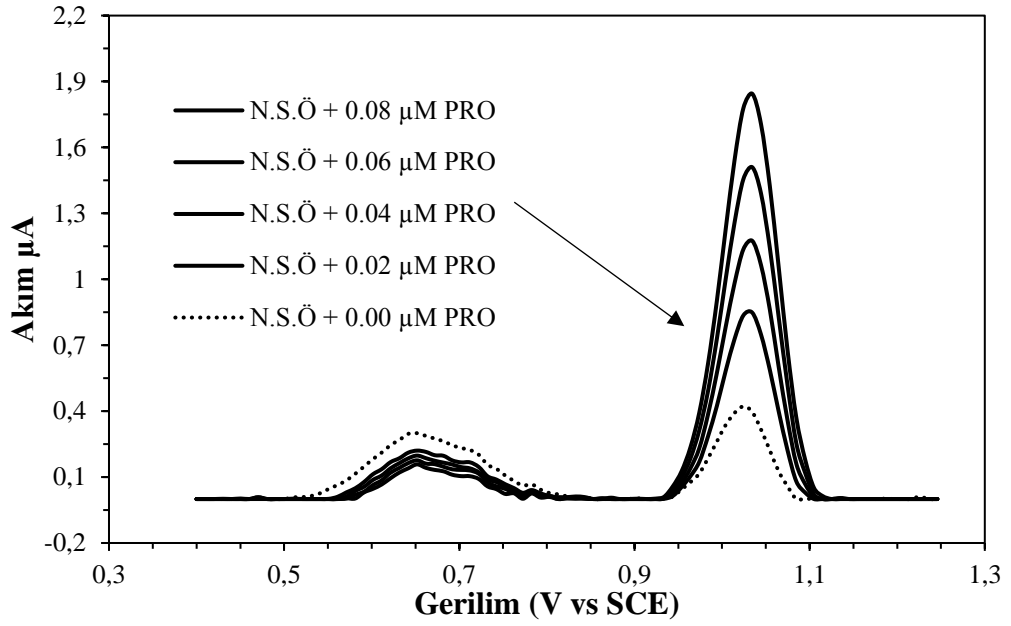
Gerçek örnek analizleri için numuneler, 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,0) seyreltilip herhangi bir önışlem uygulamadan ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde örneklerin propam içermediği gözlenmiştir. Bu nedenle, örneklere belirli miktarlarda standart propam çözeltisinden ilave edilerek geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Propam eklenmiş ve 100 kat seyreltilmiş patates örneğinin diferansiyel puls voltamogramında +0,85 V ve +1,04 V'de iki adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. (Şek. 4.50). Standart ekleme yöntemiyle başlangıçtaki propam derişimi belirlenmiştir. Propam tarımda sıklıkla kullanılan bir herbisit olduğu için uygulanan bölgelerin yakınlarındaki yer altı ve yüzey sularına bulaşma potansiyeli söz konusudur. Bu sebeple propamın çeşitli

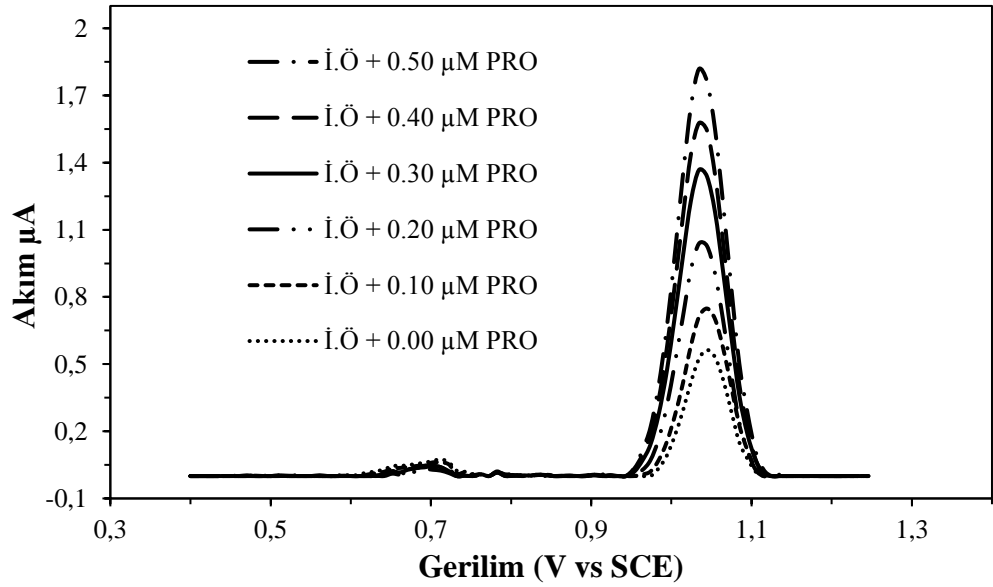
nehir suyu örneklerinde analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 40 kat seyreltilmiş ve propam enjekte edilmiş diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogramlarda +0,66 V ve +1,04 V'de iki adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. Daha sonra ölçüm ortamına standart propam çözeltilerinden eklendiğinde +1,04 V'de gözlenen pik akımının arttığı gözlenmiştir. Bu da +1,04 V'de gözlenen pikin propama ait olduğunu göstermektedir (Şek. 4.51). Son olarak modifiye elektrodun performansını değerlendirmek için geniş matris etkisinden dolayı idrar örneğinde geri kazanım testleri gerçekleştirilmiştir. Propamın artan derişimlerinde, 100 kat seyreltilmiş ve propam enjekte edilmiş idrar örneğinin diferansiyel puls voltamogramlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi, +1,04 V'de bir adet yükseltgenme piki gözlenmiştir (Şekil 4.52). Birbiri ardına eklenen standart propam çözeltileriyle aynı gerilim değerinde bir artış gözlenmiştir. Bu da örnek içindeki propam olduğunu doğrulamaktadır. Çeşitli örneklerde geri kazanım testleri gerçekleştirildiğinde patates ve nehir suyu örneklerinde sırasıyla + 0,85 V ve + 0,66 V'de bir adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu pikler örnek içindeki herhangi bir elektroaktif türden kaynaklandığı söylenebilir. Bu pikler KP-12,5TS/MG@TS elektrodunun propamın yükseltgenmesine ait pik akımı ve gerilim değerine herhangi bir etki göstermemiştir.



Şekil 4.50. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş patates örneği içeren fosfat tamponunda (pH 6,0) propam standartları eklenmeden (P.Ö + 0,00µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi 180s, karıştırma hızı 300 rpm)



Şekil 4.51. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş nehir suyu örneği içeren fosfat tamponunda (pH 6,0) propam standartları eklenmeden (N.S.Ö + 0,00µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi 180s, karıştıırma hızı 300 rpm)



Şekil 4.52. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş idrar örneği içeren fosfat tamponunda (pH 6,0) propam standartları eklenmeden (İ.Ö + 0,00µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi 180s, karıştıırma hızı 300 rpm)

KP-12,5TS/MG@TS elektrodu ile çeşitli örneklerde geri kazanım testleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.11). Geri kazanım testleri sonucunda, geri kazanım yüzdeleri % 96,33 ile % 103,22 arasında değişmektedir. Bu değerler geliştirilen modifiye elektrodun propam tayininde hassas ve güvenilir bir şekilde kullanılabilirliğini göstermektedir.

Çizelge 4.11. Önerilen yöntemle propamın farklı numunelerdeki geri kazanım çalışmaları

Sample	[Propam]eklenen / μM	[Propam]bulunan / μM	Geri Kazanım / %
P.Ö-1	10,00	9,63	96,33
P.Ö-2	20,00	19,53	97,66
P.Ö-3	50,00	49,91	99,83
İ.Ö-1	20,00	20,64	103,22
İ.Ö-2	50,00	50,39	100,78
N.S.Ö-1	10,00	9,80	98,03
N.S.Ö-2	20,00	20,24	101,20
N.S.Ö-3	50,00	50,84	101,67

4.3. Propam Tayinine Yönelik Modifiye Kalem Ucu Grafit Elektrot Geliştirilmesi

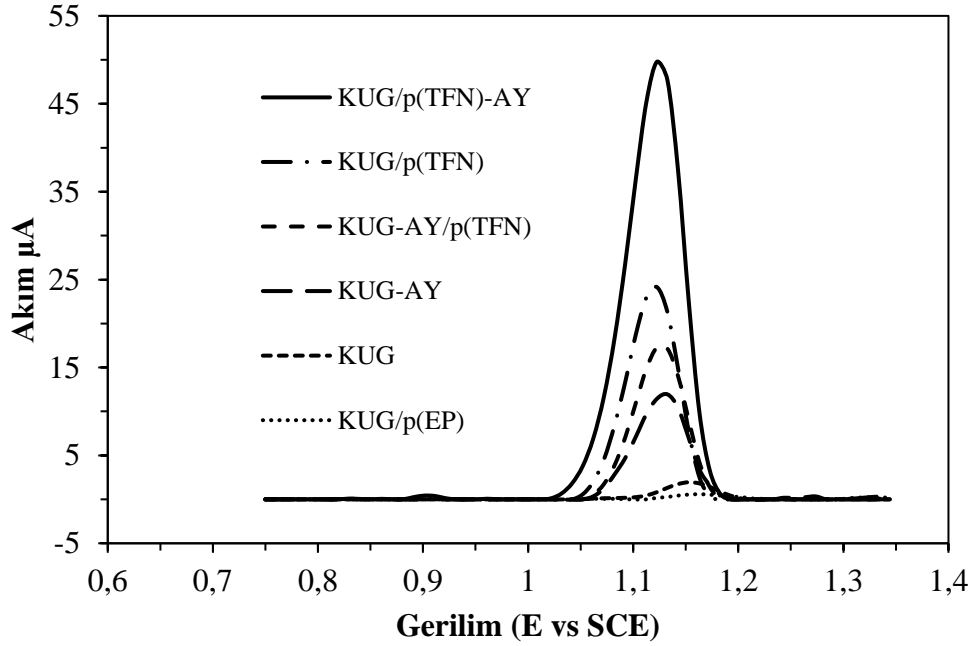
4.3.1. Propam tayinine yönelik uygun modifikasyonun bulunması

KUG/p(TFN)-AY modifikasyonunda, propama ait yükseltgenme pik akım değerinin en yüksek olduğunu göstermek için, aynı koşullarda çeşitli kombinasyonlardan oluşan modifiye elektrotlar hazırlanmıştır. Bu elektrotlardan ilki KUG elektrot yüzeyinde tiyofen monomeri elektrokimyasal polimerizasyon ile polimerleştirilmiştir. Hazırlanan elektrot KUG/p(TFN) olarak isimlendirilmiştir. İkinci olarak, KUG elektrot yüzeyinde aşırı yükseltgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrot KUG-AY olarak kodlanmıştır. Üçüncü olarak ise, KUG elektrot yüzeyinde aşırı yükseltgeme işlemi gerçekleştirildikten sonra elektrot yüzeyi tiyofen monomeri içeren bir çözeltide elektrokimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrot KUG-AY/p(TFN) olarak etiketlenmiştir. Son olarak tiyofen monomerinin propama ait aktivitesine olan etkinliğini araştırmak için tiyofen monomeri yokluğunda elektrokimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrot KUG/p(EP) olarak kodlanmıştır. Hazırlanan modifiye elektrotların propam varlığında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şek. 4.53).

Şekil 4.53'den de görüldüğü gibi KUG elektrodun propamın yükseltgenmesine ait pik gerilimi +1,15 V'da kaydedilmiştir. KUG/p(TFN), KUG/p(TFN)-AY, KUG-AY/p(TFN), KUG-AY ve KUG/p(TFN)_{kontrol} elektrotlarının propamın yükseltgenmesine ait pik gerilimleri sırasıyla +1,12 V, +1,12 V, +1,13 V, +1,13 V ve +1,16 V olarak kaydedilmiştir. KUG/p(EP) elektrodunun, modifiye edilmemiş KUG elektrotla kıyaslandığında, propamın pik akım değerinde belirgin bir düşüşe neden olmuştur. KUG-AY elektrodu propamın pik akımında 7 katlık bir artışa neden olmuştur. Bu artış sırasıyla KUG-AY/p(TFN) ve KUG/p(TFN) elektrotlarında 10 ve 14 katına ulaşmıştır. Propama ait pik akım değerindeki en yüksek artış (30 kat), KUG/p(TFN)-AY elektrot ile gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilmiştir. Bu durumun aşağıda belirtilen sebeplerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Birincisi, p(TFN) varlığında KUG yüzey alanının artmasıdır. İkincisi, propamın fenil grubu ile p(TFN) yapısında bulunan tiyofen halkası arasında meydana gelen π - π etkileşimidir. Üçüncüsü KUG/p(TFN)-AY elektrot yüzeyinde elektrokimyasal aşırı yükseltgeme işlemi sırasında oluşan çeşitli fonksiyonel gruplar ve propamla arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerdir. İletken polimerlerin elektrokimyasal aşırı

yükseltgenmesi polimer omurgasında karbonil (-CO) ve karboksil (-COO) gruplarının oluşumuna yol açtığı bildirilmiştir [27, 28]. Ayrıca elektrokimyasal aşırı yükseltgeme, KUG yüzeyinde hidroksil (-OH), karbonil (-CO) ve karboksil (-COO) gruplarının oluşmasına neden olmuştur [112, 113]. Hem KUG yüzeyi hem de p(TFN) omurgasında fonksiyonel grupların varlığı, elektrot yüzeyinde propamın adsorpsiyonunu artırabilir. Bu da yükseltgenme pik akım değerlerini arttırmaktadır.

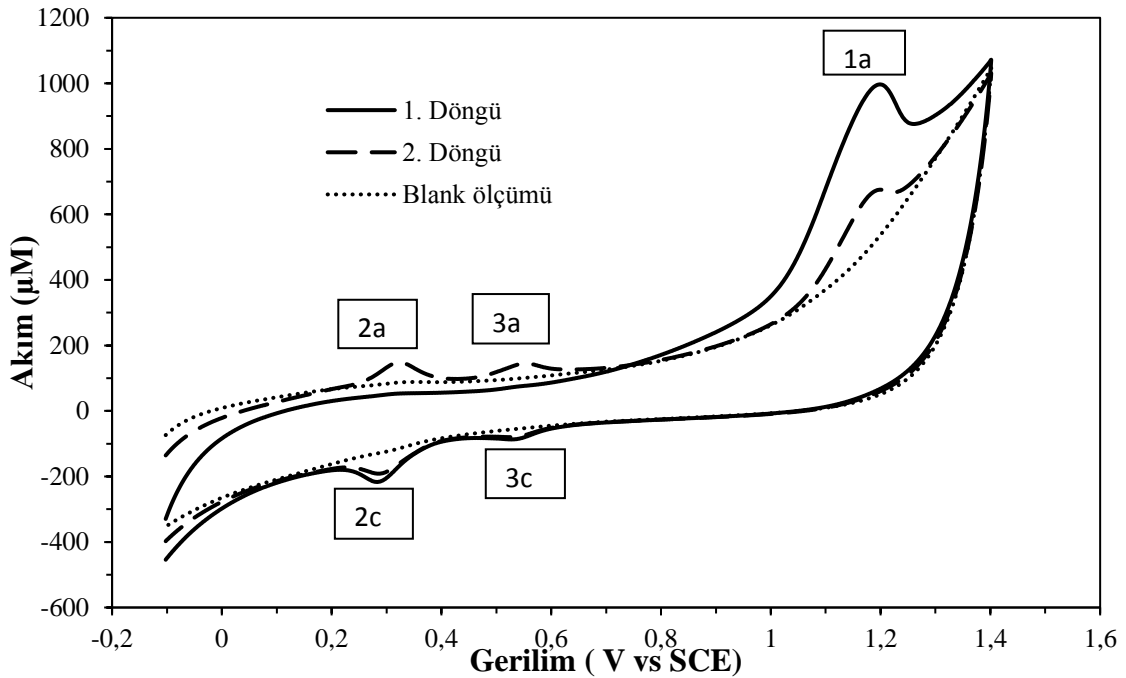


Şekil 4.53. KUG ve çeşitli modifiye KUG elektrotlarının $2,5 \mu\text{M}$ propam içeren $0,1 \text{ M}$ fosfat tamponunda ($\text{pH } 2,0$) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları KUG/p(EP): Tiyofen içermeyen polimerizasyon çözeltisinde hazırlanan modifiye elektrot (Bekleme süresi: 120 s; Karıştırma hızı: 300 rpm)

4.3.2. Propamın elektrokimyasal davranışının incelenmesi

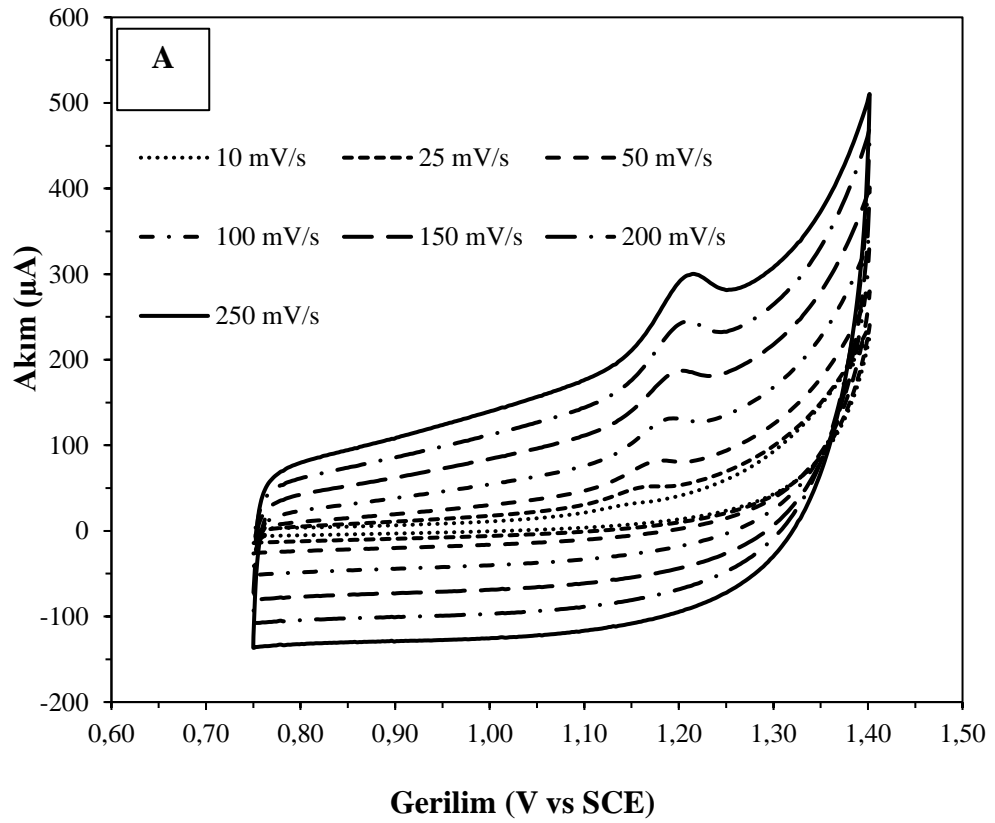
KUG elektrot yüzeyinde p(TFN) monomeri polimerleştirilerek elde edilen KUG/p(TFN) elektrotların aşırı yükseltgeme işleminden sonra elektrokimyasal davranışları fosfat tamponu içerisinde incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrodun döngüsel voltametri ölçümleri $-0,1 \text{ V}$ ve $+1,4 \text{ V}$ potansiyel aralığında $0,1 \text{ M}$ fosfat ($\text{pH } 2,0$) tamponu içeren çözeltide gerçekleştirilmiştir. Görüldüğü üzere hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrot bu gerilim aralığında herhangi bir elektroaktivite göstermemektedir (Şek. 4.54). Fakat modifiye elektrot ile gerçekleştirilen ölçümlerde ilk döngüden itibaren yüksek taban sinyali kaydedilmiştir. Bu durum modifiye elektrot

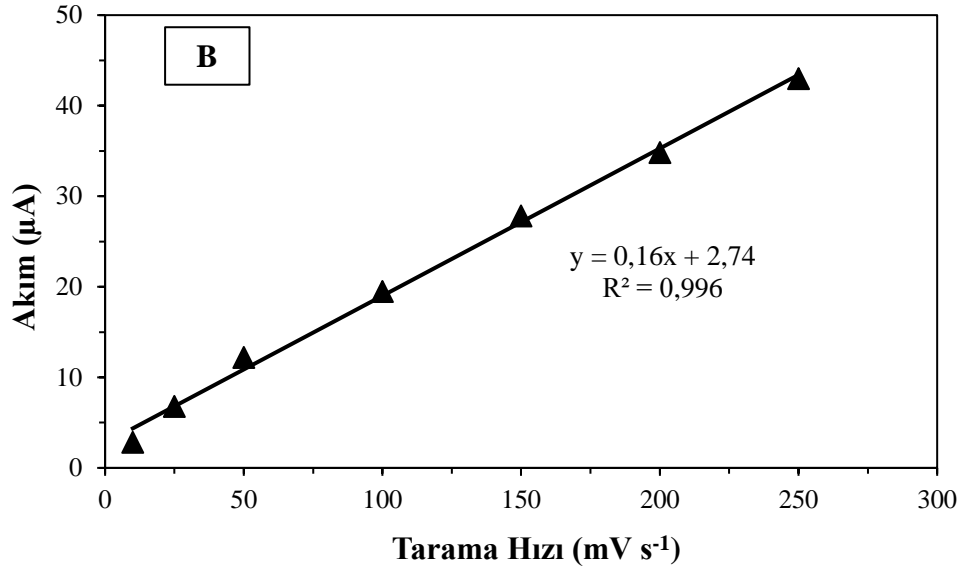
yüzeyinde polimerizasyona katılmamış oligomerlerin varlığını ve bu oligomerlerin yükseltgenmesi sonucunda taban sinyallerinde bir artış olduğu sonucuna varılmıştır. Ölçümler 25 μM propam varlığında aynı koşullarda tekrarlanmıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlarda ilk döngüde + 1,19 V'de propama ait şiddetli bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Aynı döngünün devamında +0,292 V (Şek. 4.54-2c) ve +0,526 V'de (Şek. 4.54-3c) iki adet indirgenme piki gözlenmiştir. İkinci döngüde ise bu piklere ek olarak + 0,334 V (Şek. 4.54-2a) ve + 0,563 V'de (Şek. 4.54-3a) iki adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu durum propamın yükseltgenme esnasında farklı ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Şekil 4.54-1a'da gözlenen pik, propamın yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Voltamogramlarda gözlenen 2a, 2c, 3a ve 3c pikler, propamın yükseltgenmesi sırasında yeni türlerin oluştuğunu göstermektedir. Buna dayanarak, propamın elektroaktiviteye sahip yeni ürünlerin oluşması tersinmez bir yükseltgenmenin olduğu sonucuna varılabilmektedir. Ayrıca elde edilen bu veriler, tez çalışmasının ikinci aşamasında elde edilen ve Şekil 4.32'de verilen veriler ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.54. KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile 25,0 μM propam yokluğunda (Blank ölçümü) ve varlığında 0,1 M fosfat tamponu içinde (pH 2,0) elde edilen döngüsel voltamogramları.

Propamın elektrokimyasal yükseltgenme mekanizması hakkında bilgiler elde etmek için, tarama hızının propamın yükseltgenme pik akımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda propamın döngüsel voltamogramları, KUG/p(TFN)-AY elektrodu kullanılarak farklı tarama hızlarında kaydedilmiştir (Şek. 4.55A). Yükseltgenme pik akımı, tarama hızındaki artışla doğrusal olarak artmıştır; bu durum, KUG/p(TFN)-AY elektrodu varlığında propamın yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü bir süreç olduğunu ortaya koymaktadır (Şek. 4.55B). Bu duruma ek olarak pik potansiyeli, tarama hızının artması ile elektrot tepkimesinin tersinmez gerçekleştiğini doğrulayan pozitif bir değere kaymaktadır.

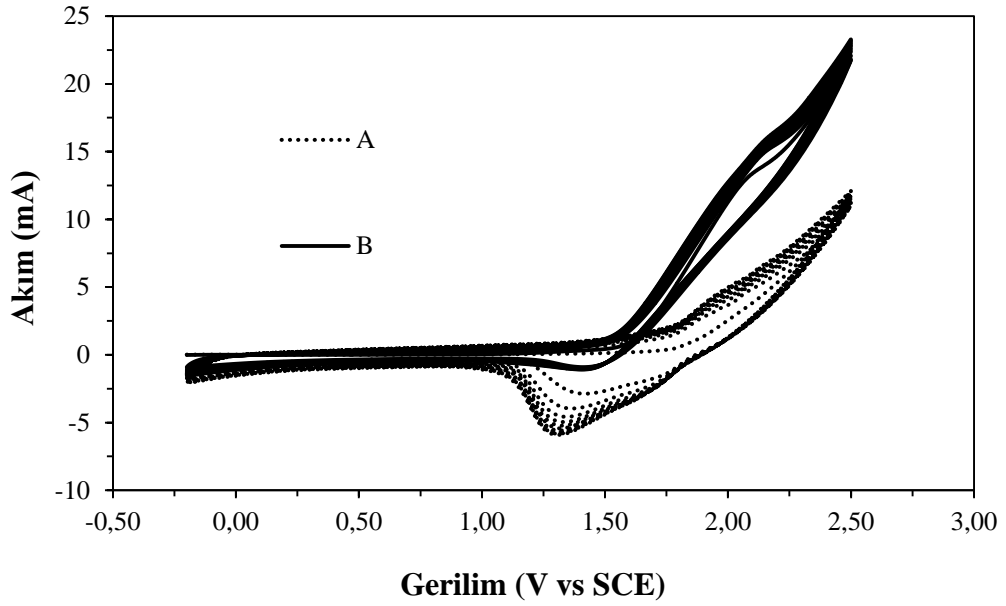




Şekil 4.55. KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile pH 2,0'da farklı tarama hızlarında elde edilen 5,0 μM propama ait döngüsel voltamogramları (A) KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile farklı tarama hızlarında elde edilen 5,0 μM propama ait yükseltgenme pik akımları (B)

4.3.3. KUG/p(TFN)-AY elektrodun hazırlanması ve karakterizasyonu

Tiyofen monomerinin KUG elektrot yüzeyinde elektrokimyasal polimerizasyonu için gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen döngüsel voltamogramlar Şekil 4.56'da verilmiştir. Şekil 4.56A'da tiyofen monomerinin olmadığı polimerizasyon çözeltisinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda tiyofenin polimerleşmesine yönelik bir pik gözlenmemiştir. Fakat Şekil 4.56B'da anodik yöndeki taramada TFN monomeri KUG yüzeyinde +2,022 V'da tersinmez bir yükseltgenme piki oluşturmuştur. Buna karşın, katodik yöndeki taramada herhangi bir pik gözlenmemiştir. İlk döngünün tamamlanmasının ardından sonraki döngülerde pik akımının arttığı daha sonra ise pik akımının sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu durum, KUG elektrot yüzeyinde polimer filminin oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca elektrot yüzeylerinde açık siyah renge film tabakasının oluşması ve Şekil 4.56A ile Şekil 4.56'da görüldüğü üzere voltamogramların taban sinyallerinde belirgin bir fark olması, KUG elektrot yüzeyinde tiyofenin polimerleştiğini doğrulamaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda hazırlanan modifiye elektrotlar KUG/p(TFN) olarak etiketlenmiştir.



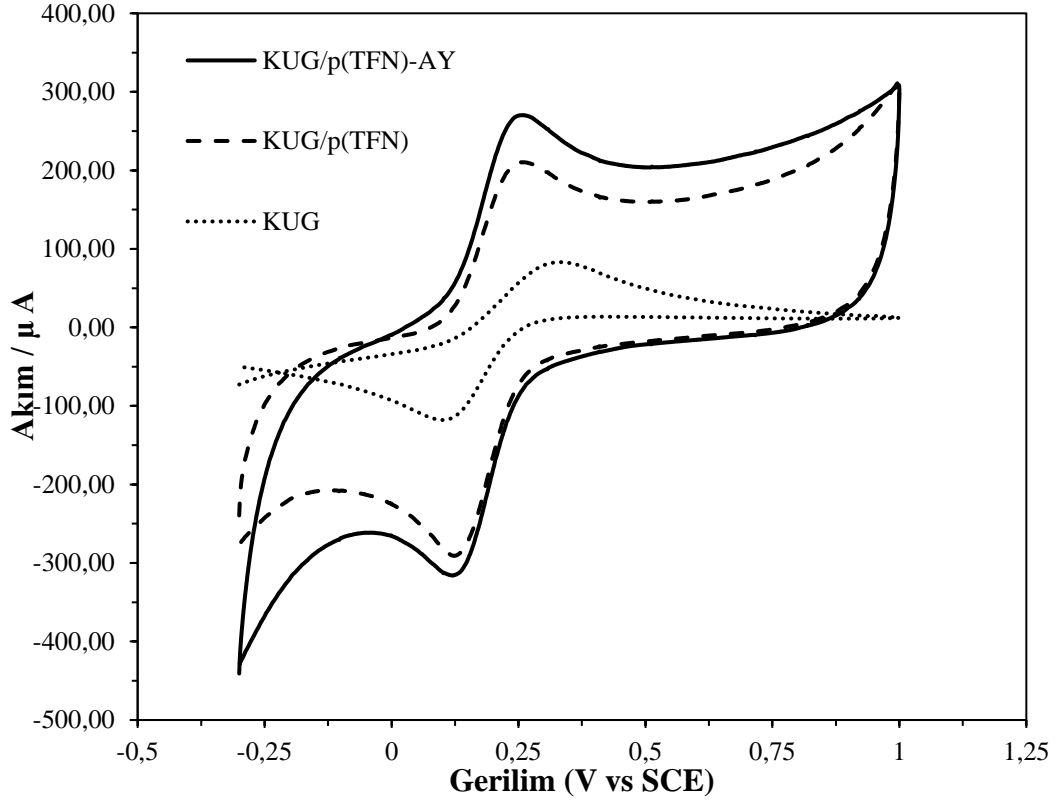
Şekil 4.56. KUG elektrodun asetonitril içerisinde, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M CH₃COOH varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları (A), KUG elektrodun asetonitril içerisinde, 25 mM TFN, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M CH₃COOH varlığında elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı: 100 mVs⁻¹ (B)

Daha sonra hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlara 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içerisinde +1,8 V gerilim değerinde aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır. Aşırı yükseltgeme işleminden sonra elektrotlar KUG/p(TFN)-AY olarak isimlendirilmiştir.

4.3.3.1. Döngüsel voltametri ölçüm sonuçları

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları 5,0 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks çifti içeren 0,1 M KCl çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile elde edilen voltamogramlar Şekil 4.57’de verilmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlara göre; KUG elektrot kullanıldığında Fe(CN)₆^{3-/4-} redoks çifti için iki adet yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlenmiştir. KUG elektroda ait pik gerilim değerleri sırasıyla +0,332 V ve +0,100 V olarak belirlenmiş ve ΔE_{a-k} değeri 0,232 V olarak hesaplanmıştır (Şek. 4.57). KUG/p(TFN) elektroduna ait pik gerilim değerleri sırasıyla +0,255 V ve +0,132 V olarak belirlenmiş ve ΔE_{a-k} değeri 0,123 V olarak hesaplanmıştır. KUG/p(TFN)-AY elektroduna ait pik gerilim değerleri sırasıyla +0,258 V ve +0,119 V olarak belirlenmiş ve ΔE_{a-k} değeri 0,139 V olarak hesaplanmıştır (Şek. 4.57).

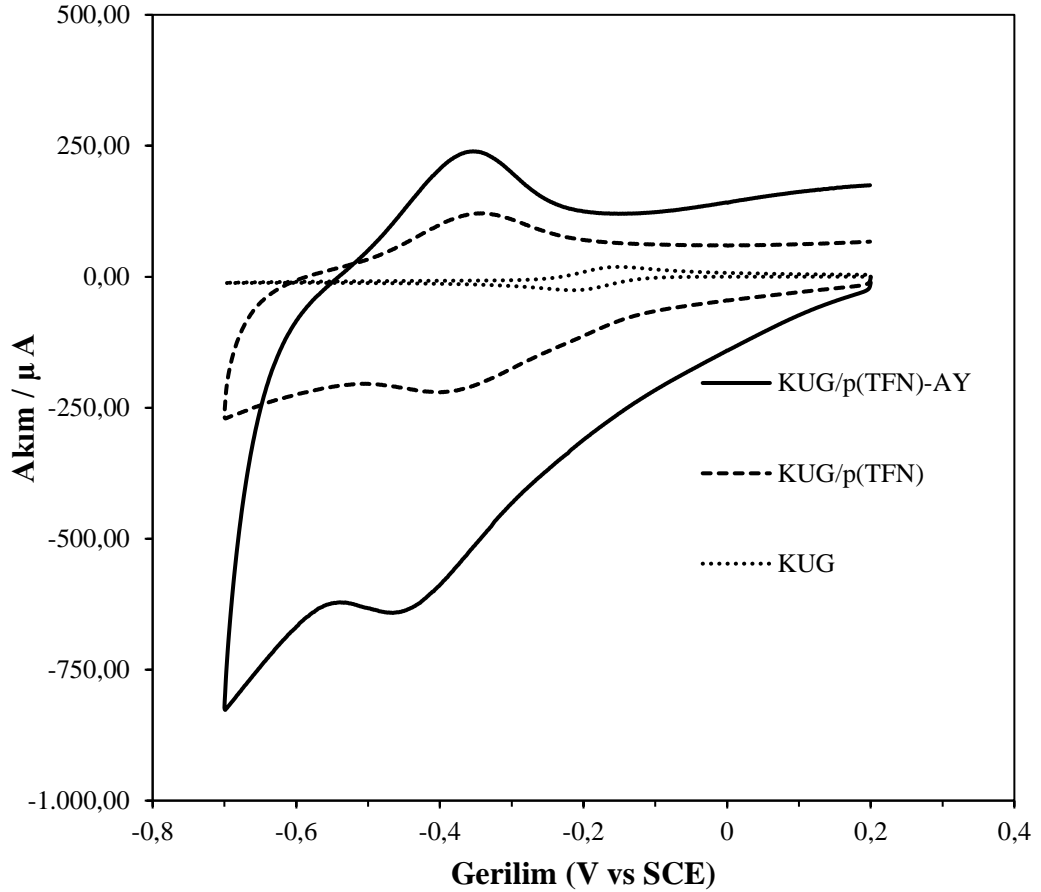
ΔE_{a-k} değerinin düşmesi, modifiye elektrotta elektron aktarımının daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca en yüksek pik akımı KUG/p(TFN)-AY elektrodu kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilmiştir (Şek. 4.57). Bu da modifiye elektrodun yüzey alanının arttığını göstermektedir.



Şekil 4.57. KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotlarına ait 0,1 M KCl ve 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ içeren çözeltide elde edilen döngüsel voltamogramları (Bekleme süresi 60s, karıştırma hızı 300 rpm)

Döngüsel voltametri ölçümleri pozitif yüklü $Ru(NH_3)_6^{3+}$ redoks molekülü varlığında tekrarlanmıştır. KUG varlığında indirgenme ve yükseltgenme pik gerilim değerleri sırasıyla -0,204 V ve -0,155 V olarak belirlenmiştir (Şek. 4.58). p(TFN) ile modifiye edilen KUG elektrot ile gerçekleştirilen ölçümlerde pik gerilimleri -0,393 V ve -0,343 V olarak kaydedilmiştir (Şek. 4.58B). Diğer bir yandan, KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile gerçekleştirilen ölçümlerde ise indirgenme ve yükseltgenme pik gerilim değerlerinin sırası ile -0,442 V ve -0,363 V gerilim değerlerine kaydığı görülmektedir (Şek. 4.58C). KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile gerçekleştirilen ölçümlerde elde edilen voltamogramda pik akım değerinin KUG ve KUG/p(TFN) elektrotlarına göre artmasının iki nedeni vardır. Birincisi elektrot yüzey alanının arttığını göstermektedir. İkincisi

KUG/p(TFN) elektrot yüzeyinin aşırı yükseltgeme işlemi sonucunda KUG/p(TFN)-AY elektrot yüzeyinde negatif fonksiyonel grupların oluştuğunu ve KUG/p(TFN)-AY yüzeyininin KUG/p(TFN) elektroda nazaran negatif yüklü fonksiyonel grup içermiştir. Bu da $Ru(NH_3)_6^{3+}$ redoks molekülündeki amin gruplarından kaynaklı pozitif yükler ile elektrostatik çekimden dolayı pik akımlarında artışa neden olmuştur.

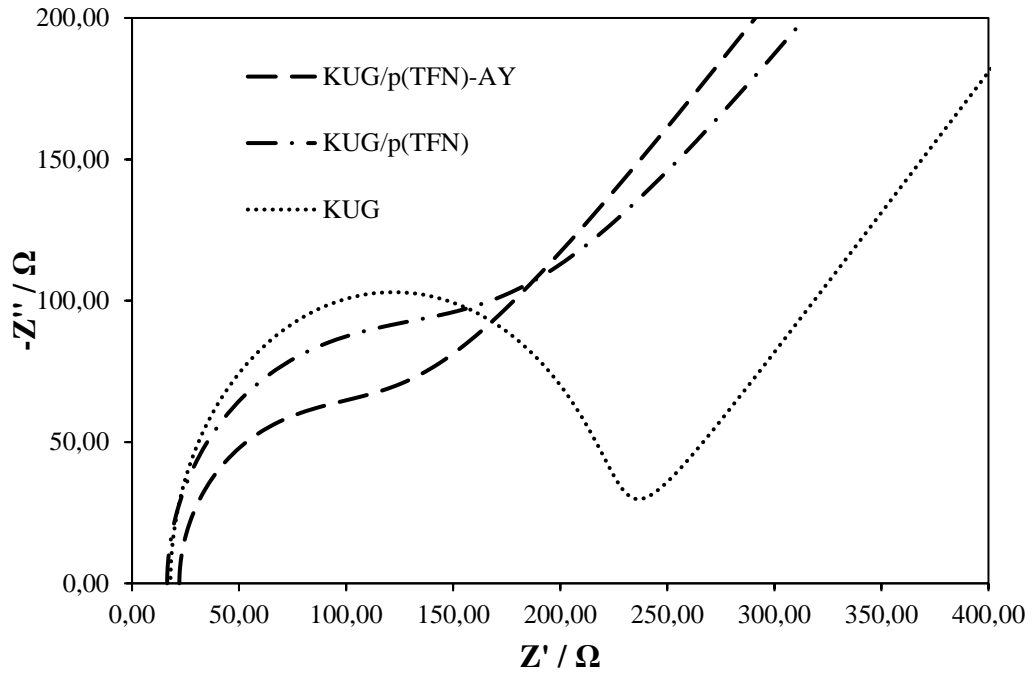


Şekil 4.58. KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotlarına ait 0,1 M KCl ve 1,0 mM $Ru(NH_3)_6^{3+}$ içeren çözeltide elde edilen döngüsel voltamogramlar (Bekleme süresi 60s, karıştırma hızı 300 rpm)

4.3.3.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçüm sonuçları

KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotların elektron aktarım özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. 5,0 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ ve 0,1 M KCl içeren sulu çözeltide gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.59'da verilmiştir. Elektrotlar için empedans devre elemanlarının eş değer devreye fit edilmiş değerleri ise Çizelge 4.12'de verilmiştir. EIS

ölçümleri sonucunda, KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotların yük-transfer dirençleri sırasıyla 201,2 Ω , 104,8 Ω , ve 87,86 Ω olarak bulunmuştur. KUG/p(TFN) elektrodun yük-transfer direncinin KUG elektrot ile kıyaslandığında azaldığı gözlenmektedir. Bu sonuç, KUG/p(TFN) elektrodunun elektron aktarım hızının KUG elektrottan daha büyük olduğu söylenebilir. Bu kapsamda en düşük yük-transfer direnci KUG/p(TFN)-AY elektrodunda elde edilmiştir.



Şekil 4.59. KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY 0,1 M KCl ve 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ içeren sulu çözeltide empedans ölçümleriyle elde edilen Nyquist diyagramları

Çizelge 4.12. Elektrotlar için empedans devre elamanlarının eş değer devreye fit edilmiş değerleri

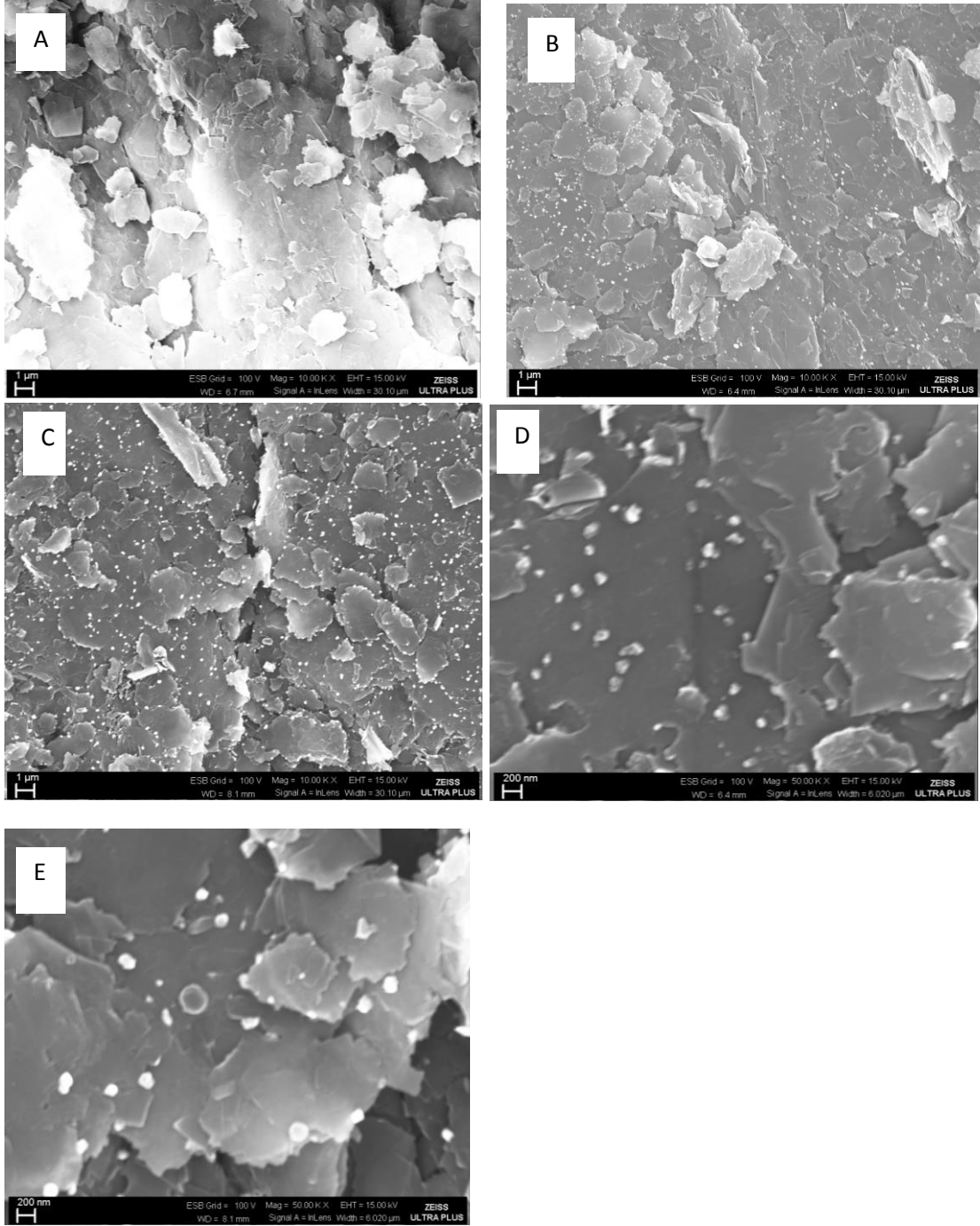
Elektrot	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)	W
KUG	18,95	201,2	$1,057 \times 10^{-6}$	0,002543
KUG/p(TFN)	18,4	104,8	$3,391 \times 10^{-4}$	0,005133
KUG/p(TFN)-AY	22,1	87,86	$2,76 \times 10^{-4}$	0,005304

4.3.3.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ölçümleri

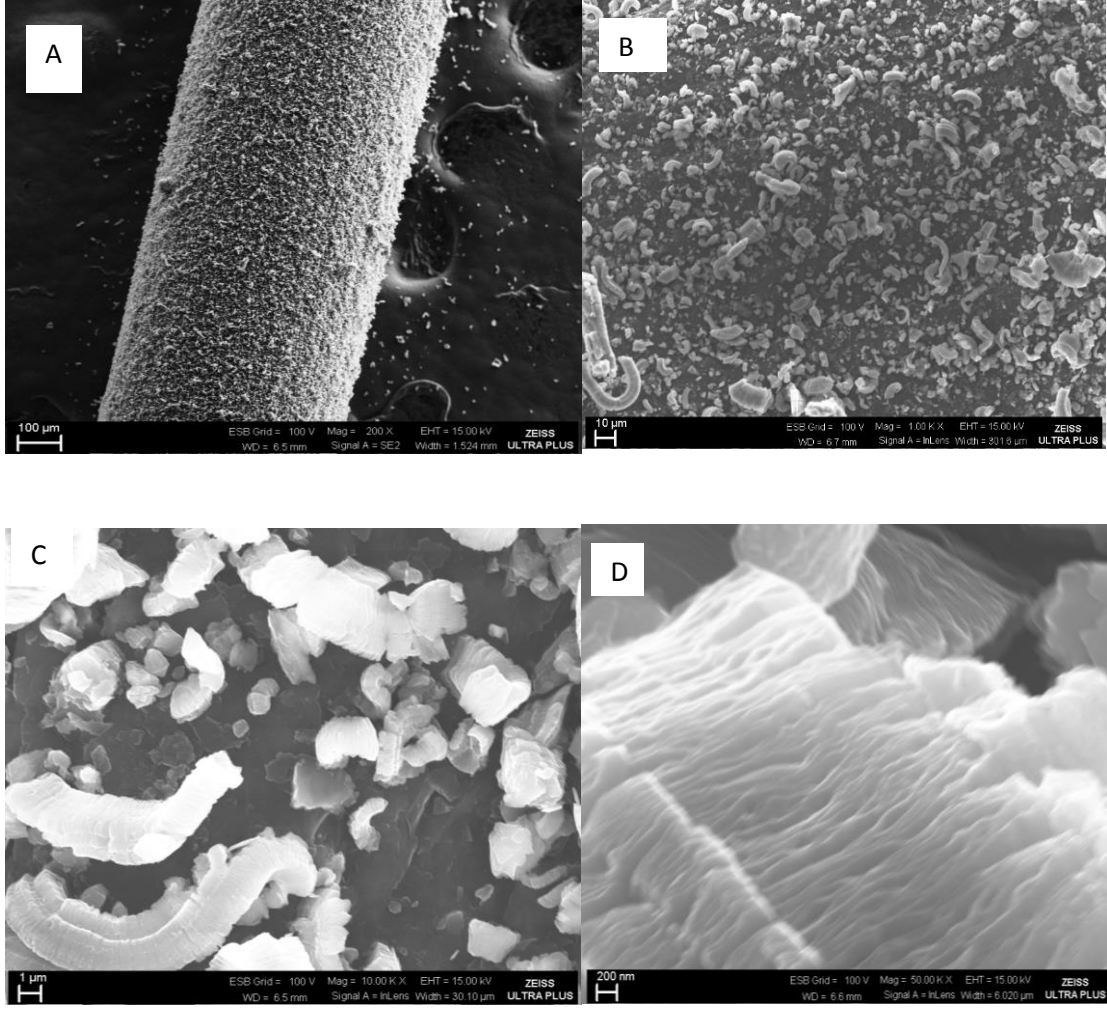
KUG, KUG/p(TFN) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotlarının yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak incelenmiştir (Şek. 4.60). Şekil 4.60A'da görüldüğü üzere, modifiye edilmemiş KUG farklı büyüklüklere sahip grafit

tabakalarından oluşmaktadır ve pürüzlü bir yapıya sahiptir. Tiyofen monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu sonucunda grafit katmanlarında beyaz nanopartiküllerin oluştuğu görülmüştür (Şek. 4.60B). Bu nanoparçacıklar KUG yüzeyinde p(THF) oluşumunu göstermektedir. KUG/p(THF) elektrot yüzeyinin aşırı yükseltgenme işleminden sonra morfolojisinde belirgin bir değişiklik görülmemiştir (Şek. 4.60C). Elde edilen nanopartiküllerin boyutu 50 nm ile 200 nm arasında değişmektedir (Şek. 4.60D ve Şek. 4.60E). 50 mM derişiminde tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan elektrotların morfolojisi incelendiğinde grafit katmanlarında oluşan beyaz nanopartiküllerin daha yoğun olduğu gözlenmiştir (Şek. 4.61A). Bu film KUG yüzeyinde rasgele dağılmış p(TFN) şeritlerini içermektedir (Şek. 4.61B). Yüksek oranda büyütülmüş bu görüntülerden elde edilen verilerle, bu şeritlerin p(TFN) tabakalarından oluştuğu görülmektedir (Şek. 4.61C ve Şek. 4.61D).

Sonuç olarak, KUG yüzeyinde TFN'nin elektropolimerizasyonunun başarıyla gerçekleştiği ve oluşan p(TFN) filmin KUG elektrodunun yüzey alanını büyük ölçüde arttırdığı söylenebilir. Literatürde iletken polimerler ile yapılan çalışmalarda KUG yüzeyinde pirol [114], etilendioksitofen [37] ve pirol-3-karboksilik asitin [38, 115] elektrokimyasal polimerizasyonun sağlandığı, ancak elde edilen polimerler farklı morfolojilere sahip olduğu gösterilmiştir. Bu durum, oluşan filmlerin morfolojisinin, monomerin doğasına bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.60. KUG (A), 25 mM tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan KUG/p(TFN) (B), 25 mM tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan KUG/p(TFN) elektroda 1,8 V gerilim değerinde 60 saniye aşırı yükselgeme ile hazırlanan KUG/p(TFN)-AY (C) ve KUG/p(TFN)-AY elektrotların farklı büyüme oranlarında (D,E) alınan SEM görüntüleri



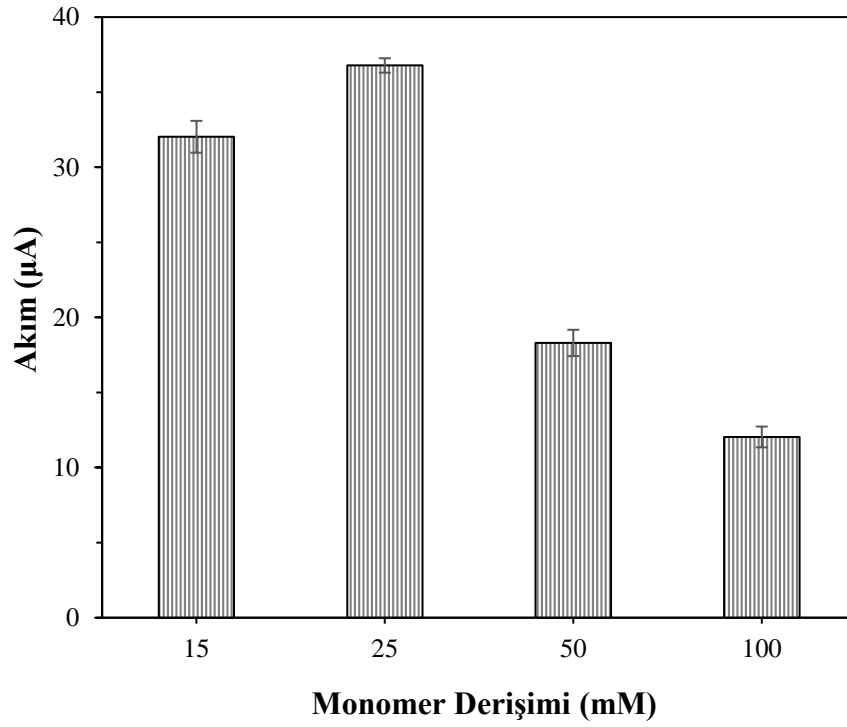
Şekil 4.61. 50 mM tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan KUG/p(TFN) (A, B), 50 mM tiyofen monomeri kullanılarak hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlarının farklı büyütme oranlarında (C, D) alınan SEM görüntüleri

4.3.4. Modifiye elektrotlarının (KUG/p(TFN)-AY) hazırlama koşullarının optimizasyonu

Modifiye elektrodun (KUG/p(TFN)-AY) hazırlanması iki basamaktan oluşmaktadır. İlk olarak kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde tiyofen monomerinin elektrokimyasal polimerizasyon KUG/p(TFN) hazırlanması, ikinci olarak ise polimerizasyon işlemi sonrası hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlara sabit gerilimde aşırı yükseltgeme işleminin uygulanmasıdır.

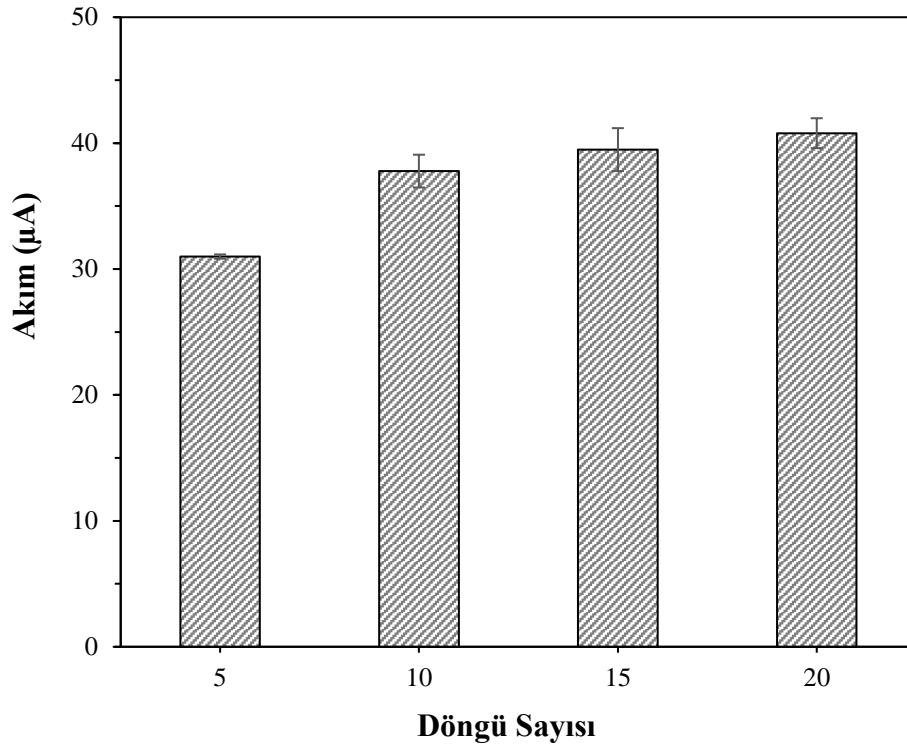
4.3.4.1. KUG/p(TFN) elektrotlarının hazırlama koşullarının optimizasyonu

İlk olarak, KUG elektrot yüzeylerine, çeşitli derişimlerdeki tiyofen monomeri içeren (10 mM, 25 mM, 50 mM ve 100 mM), 10 mL asetonitril içersinde 0,1 M LiClO₄ ve 0.05 M CH₃COOH varlığında, -0,2 V ve 2,5 V gerilim aralığında elektrokimyasal polimerizasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlara 0,1 M fosfat tamponu (pH 7.4) içinde +1,8 V'de 60 saniye boyunca elektrokimyasal olarak aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemden sonra elde edilen KUG/p(TFN)-AY elektrotların 2,5 µM propam içeren 0,1 M fosfat tamponu içersinde (pH 7,4) diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.62).



Şekil 4.62. Farklı derişimlerdeki tiyofen monomeri ile hazırlanan KUG/p(THP)-AY elektrotların 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s; Tarama hızı: 100 mVs⁻¹ Karıştırma hızı: 300 rpm)

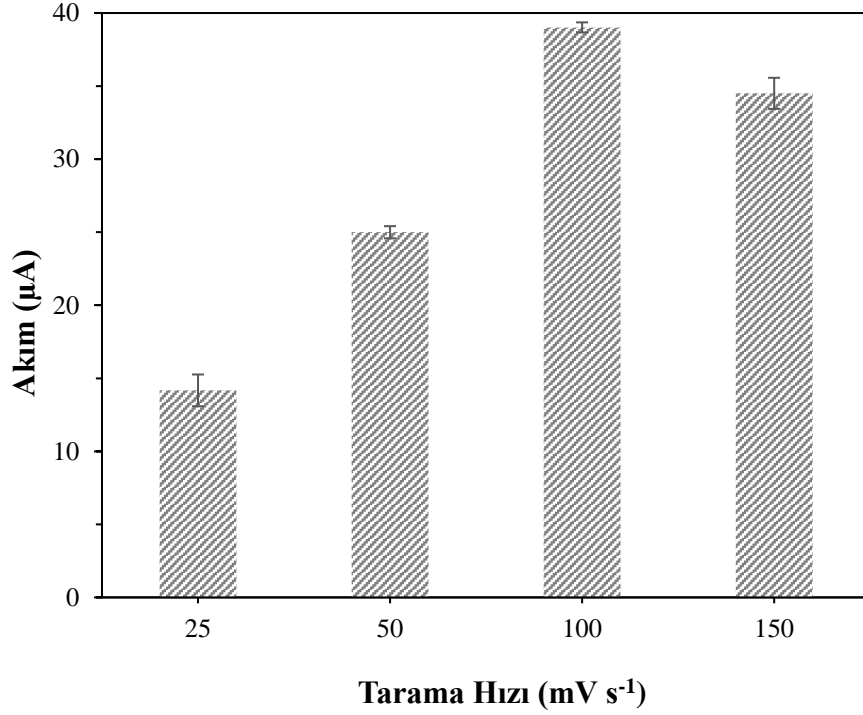
Monomer derişiminin optimizasyonunda elde edilen sonuçlar ile propama ait en yüksek pik akım cevabı, tiyofen monomer derişiminin 25 mM olduğu koşullarda gözlenmiştir. İkinci aşamaya geçildiğinde monomer derişimi sabit tutularak (25 mM) elektrokimyasal polimerizasyon döngü sayısının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple çeşitli döngü sayılarında (5, 10, 15 ve 20) kalem ucu grafit elektrot yüzeylerine -0,2 V ve 2,5 V gerilim aralığında tiyofen monomeri ile elektrokimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlara 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içinde 1,8 V'de 60 saniye boyunca elektrokimyasal olarak aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemden sonra elde edilen KUG/p(TFN)-AY elektrotların 2,5 µM propam içeren 0,1 M fosfat tamponu içersinde (pH 7,4) diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.63).



Şekil 4.63. Farklı döngülerde hazırlanan KUG/p(THP)-AY elektrotların 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s; Tarama hızı: 100 mV s⁻¹ Karıştırma hızı: 300 rpm)

Döngü sayısının optimizasyonunda elde edilen sonuçlar ile propama ait en yüksek pik akım değeri elektrokimyasal polimerizasyon işleminin 10 döngüde gerçekleştirildiğinde gözlenmiştir. Son aşamaya geçildiğinde monomer derişimi (25 mM) ve döngü sayısı (10) sabit tutularak elektrokimyasal polimerizasyonun tarama hızının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple çeşitli tarama hızlarında (25 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹, 100 mV s⁻¹ ve 150 mV s⁻¹) kalem ucu grafit elektrot yüzeylerine -0,2 V ve 2,5 V gerilim aralığında tiyofen monomeri ile elektrokimyasal polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan KUG/p(TFN) elektrotlara 0,1 M fosfat tamponu (pH 7,4) içinde 1,8 V'de 60 saniye boyunca elektrokimyasal olarak aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemden sonra elde edilen KUG/p(TFN)-AY elektrotların 2,5 µM propam içeren 0,1 M fosfat tamponu içersinde (pH 7,4) diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.64). Ölçümler sonucunda polimerizasyonun tarama hızı 25 mV s⁻¹'den 100 mV s⁻¹'e kadar arttırıldığında propama ait pik akım değeri kademeli olarak arttığı gözlenmiştir. 100 mV s⁻¹'den daha yüksek tarama hızlarında gerçekleştirilen polimerizasyon işleminde ise pik akımında hafif düşme gözlenmiştir.

Bunun sebebi yüksek tarama hızlarında tiyofen monomerinin KUG elektrot yüzeyinde oluşan polimerin kararlılığını koruyamayıp bölgeler halinde sıyrılmasından kaynaklandığı söylenebilir.



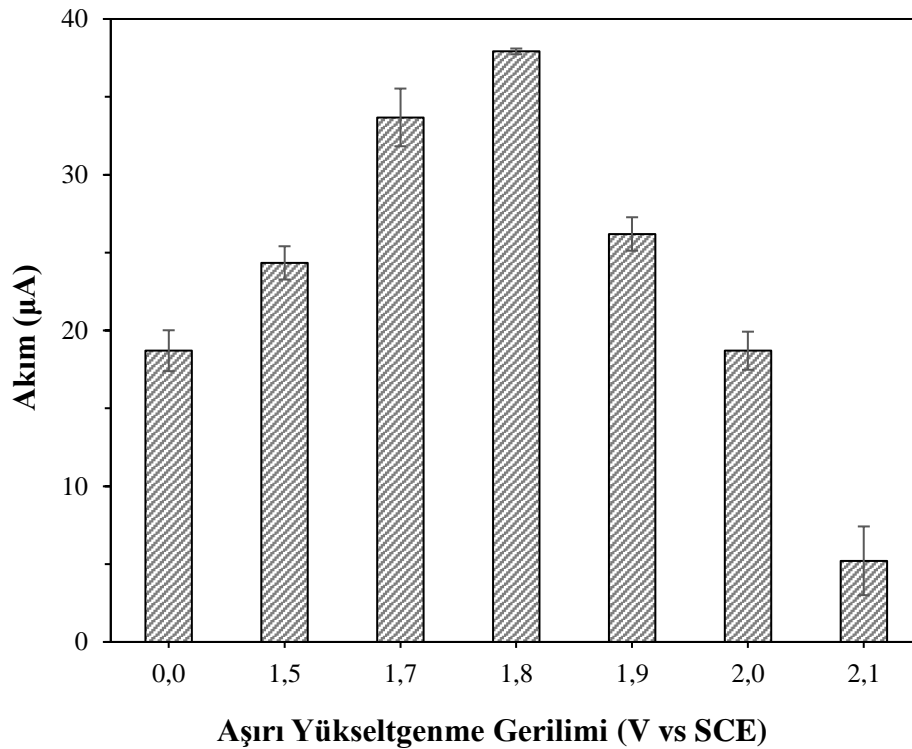
Şekil 4.64. Farklı tarama hızlarında hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrotların 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s; Karıştırma hızı: 300 rpm)

Bu optimizasyon çalışmaları sonucunda Şekil 4.62, Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'de görüldüğü üzere; KUG/p(TFN)-AY elektrodun 2,5 µM propamın yükseltgenmesine ait en yüksek pik akımı monomer derişiminin 25 mM, döngü sayısının 10, tarama hızının 100 mVs⁻¹, olduğu koşullarda elde edilmiştir.

4.3.4.2. KUG/p(TFN) elektrotların aşırı yükseltgeme koşullarının optimizasyonu

KUG/p(TFN)-AY elektrotlarının propama ait pik akım değerini arttırabilmek için aşırı yükseltgeme sürecine etki eden parametreler detaylı olarak çalışılmıştır. Bu parametreler aşırı yükseltgeme gerilimi, aşırı yükseltgeme süresi ve aşırı yükseltgeme ortam pH'sı sırası ile optimize edilmiştir.

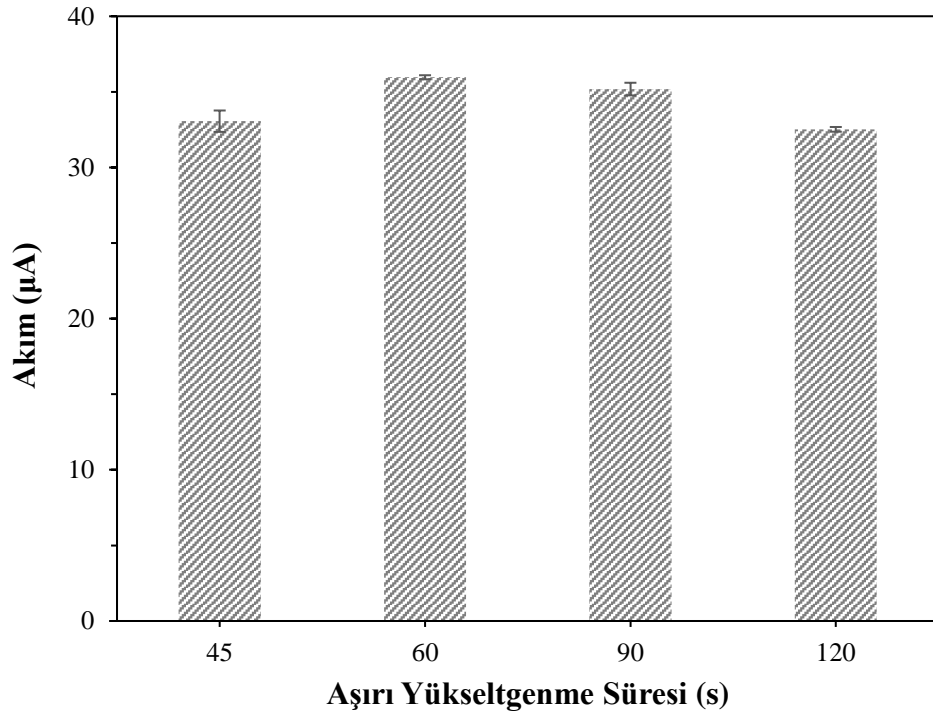
Aşırı yükseltgeme geriliminin optimizasyonu için; KUG/p(TFN) elektrotlara farklı gerilim değerlerinde (+1,5 V, +1,7 V, +1,8 V, +1,9 V, +2,0 V ve +2,1 V) 60 saniye süreyle aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar kullanılarak 2,5 μ M propam içeren çözeltide diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Farklı gerilim değerlerinde hazırlanan elektrotlarla elde edilen pik akımları Şekil 4.65’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, aşırı yükseltgenme işlemi uygulanmamış elektrottan (0,0 V) başlamak üzere uygulanan gerilim değeri +1,5 V’den basamaklı olarak +1,8 V’a arttırıldığında akım değerinde kayda değer bir artış gözlenmiştir. +1,9 V’den daha yüksek gerilim değerlerinde akım değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu azalışın sebebi KUG yüzeyinde bulunan p(TFN) yapısının yüksek gerilim değerlerinde bozulması ve KUG yüzeyinden polimerin sıyrılmasından kaynaklı olduğu söylenebilmektedir. Bu nedenle optimum aşırı yükseltgeme gerilimi olarak +1,8 V seçilmiştir.



Şekil 4.65. Farklı gerilimlerde aşırı yükseltgenmiş KUG/p(TFN) elektrotların 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) elde edilen 2,5 μ M propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s; Karıştırma hızı: 300 rpm)

Aşırı yükseltgeme geriliminin optimizasyonundan sonra, aşırı yükseltgeme süresinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, KUG/p(TFN) elektrotlar +1,8

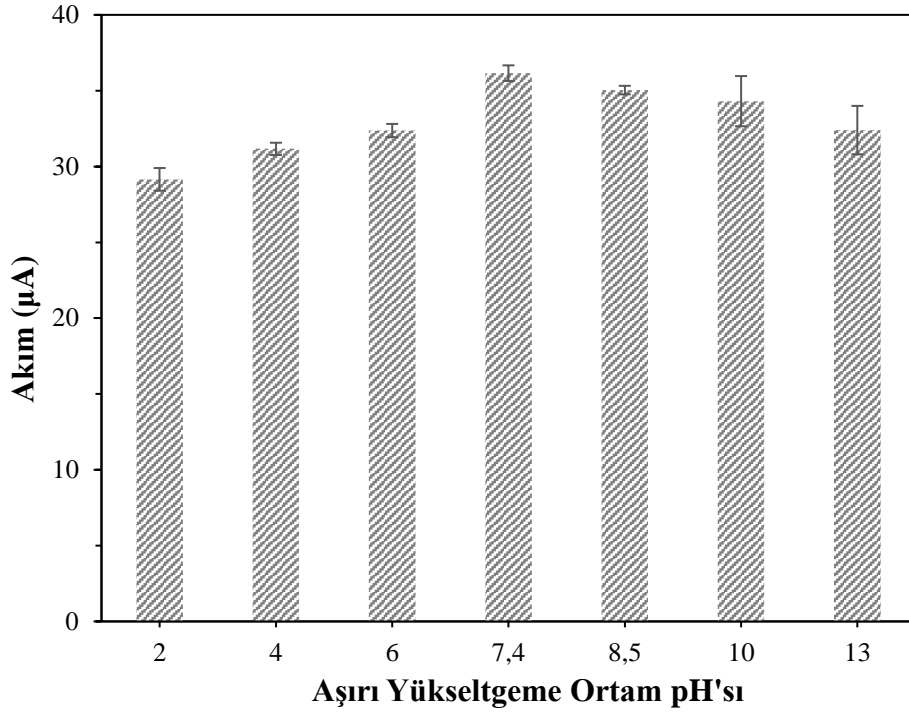
V'da farklı sürelerde gerilim uygulanarak aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar kullanılarak 2,5 μM propam içeren çözeltide diferansiyel puls ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen akım değerleri Şekil 4.66'da verilmiştir. Aşırı yükseltgeme işlemi +1,8 V'de 45, 60, 90 ve 120 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir. 60 saniye boyunca uygulanan aşırı yükseltgeme işleminde, propama ait yükseltgenme pik akımının en yüksek olduğu ve bu değerden sonra yükseltgenme pik akım değerlerinin giderek azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle, optimum aşırı yükseltgeme süresi olarak 60 saniye seçilmiştir.



Şekil 4.66. Farklı sürelerde aşırı yükseltgeme işlemi uygulanmış KUG/p(TFN) elektrotlar kullanılarak 0,1 M fosfat tamponunda (pH 7,4) 2,5 μM propam varlığında elde edilen yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s; Karıştırma hızı: 300 rpm)

Aşırı yükseltgeme geriliminin ve uygulanma süresinin optimizasyonundan sonra, aşırı yükseltgeme işleminin gerçekleştirildiği ortamın pH'sı optimize edilmiştir. Ortam pH'sının etkisi, KUG/p(TFN) elektrotlara +1,8 V gerilimde 60 saniye süresince farklı pH'daki 0,1 M fosfat tamponlarında (2, 4, 6, 7,4, 8,5, 10 ve 13) aşırı yükseltgeme işlemi uygulanarak incelenmiştir. Bu kapsamda hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrotlar kullanılarak 2,5 μM propam içeren çözeltide DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde

edilen pik akım değerleri Şekil 4.67’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, uygulanan aşırı yükseltgeme işleminde, propamın yükseltgenmesine ait pik akımı pH 2,0’den başlayarak düzenli olarak artmakta ve 7,4’te en yüksek değerine ulaşmaktadır. pH 7,4’ten sonra akım değerlerinde düzenli bir düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle, 7,4 aşırı yükseltgeme pH’sı olarak seçilmiştir.



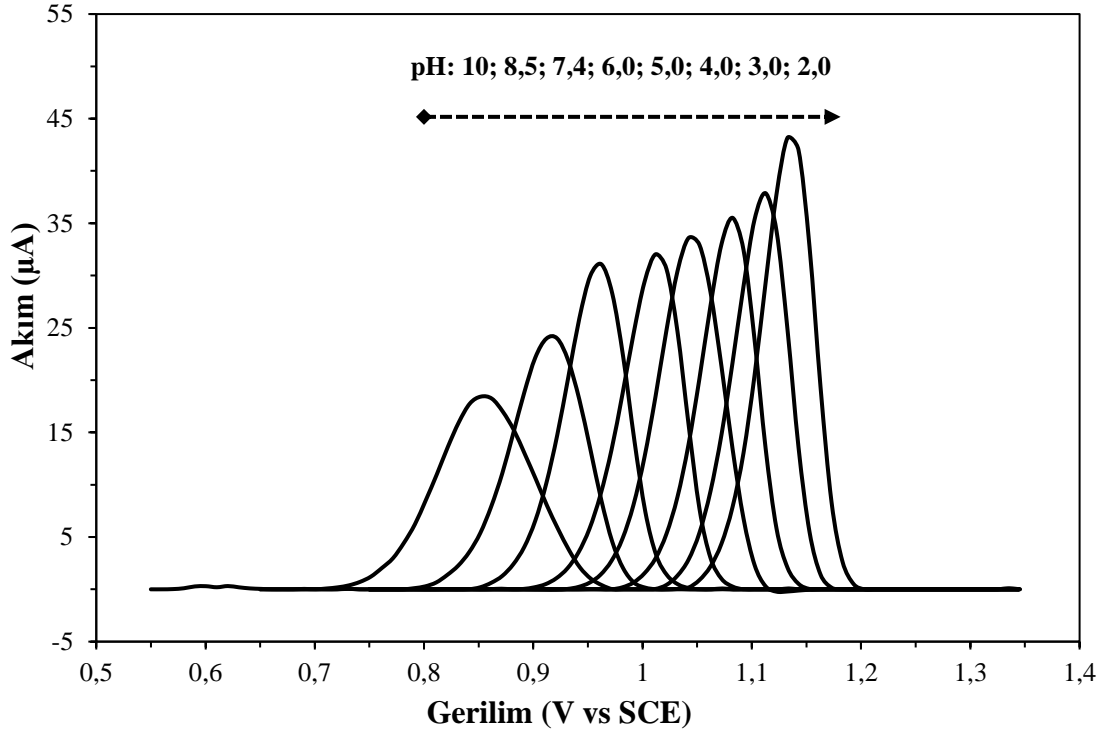
Şekil 4.67. Farklı pH değerlerinde aşırı yükseltgenmiş KUG/p(TFN) elektrotlar kullanılarak 0,1 M fosfat tamponunda elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Bekleme süresi: 60 s; Karıştırma hızı: 300 rpm)

4.3.5. Propam tayini için modifiye elektrot KUG/p(TFN)-AY ile ölçüm koşullarının optimizasyonu

4.3.5.1. Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonu

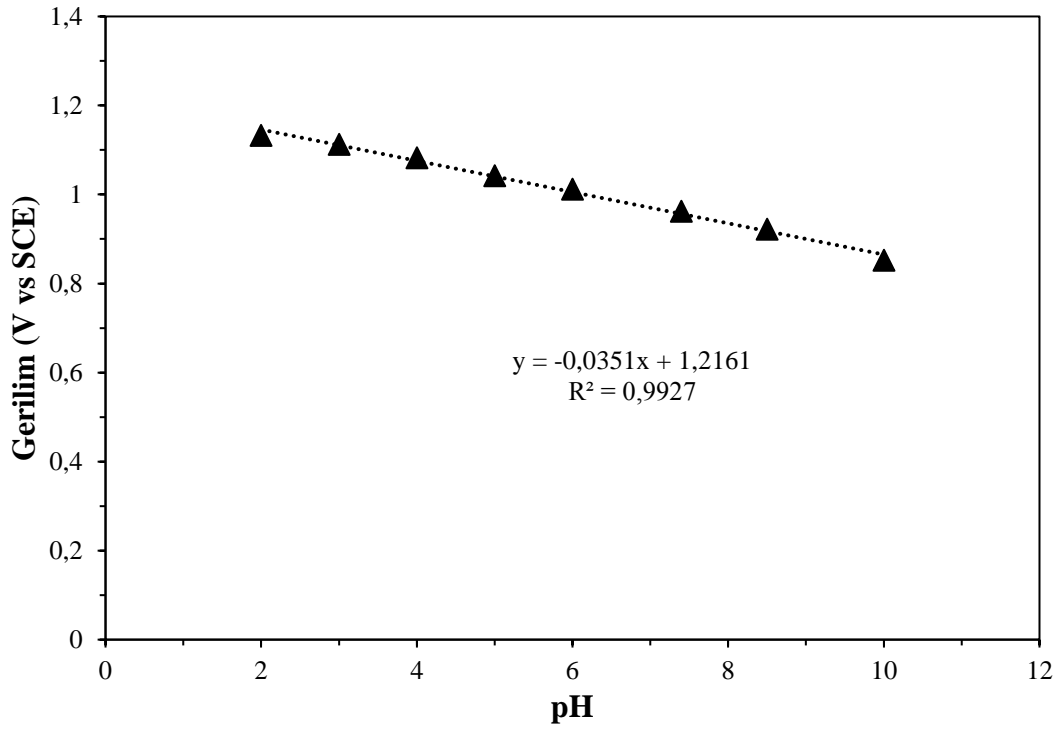
KUG/p(TFN)-AY elektrotların elektrokimyasal davranışları 2,5 µM propam varlığında farklı pH'larda DPV yöntemiyle incelenmiştir. Bu kapsamda farklı pH'lardaki (2, 3, 4, 5, 6, 7,4, 8,5 ve 10) 0,1 M fosfat tamponlarında propam varlığında gerçekleştirilen ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.68’de görülmektedir. Şekil 4.71’den de görüldüğü üzere ölçüm ortam pH’nın 2,0 olduğu durumda propam

yükseltgenme pik akımının en yüksek değere ulaştığı ve pH'nın artmasıyla birlikte pik akımının giderek azaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle propam tayini için optimum pH değerinin 2,0 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.68. *KUG/p(TFN)-AY elektrotların farklı pH değerlerinde 0,1 M fosfat tamponlarını içeren 2,5 µM propam varlığında elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)*

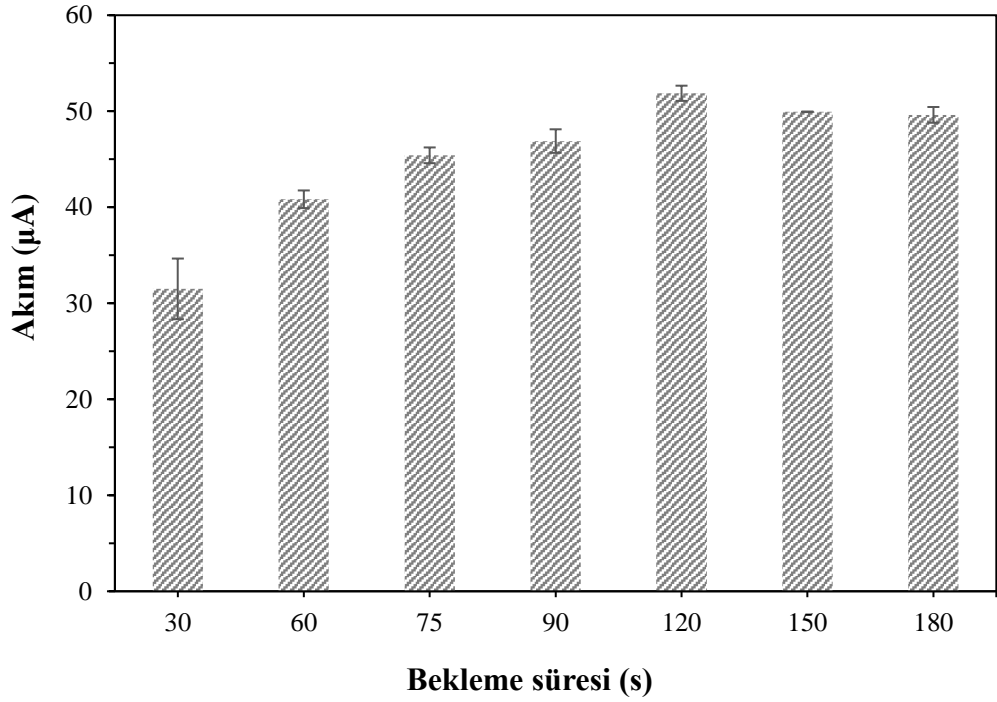
Propamın yükseltgenmesine ait pik gerilim değerleri ölçüm ortam pH'sına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.69). Grafikte görüldüğü üzere, pik gerilim değerleri ile pH arasında bir doğrusallık elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun eğimi -0,0351 V olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.69. KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile 0,1 M fosfat tamponunda farklı pH değerlerinde elde edilen propama ait yükseltgenme pik gerilimleri

4.3.5.2. Temas süresinin optimizasyonu

Ölçüm ortam pH'sının optimizasyonundan sonra temas süresinin optimizasyonuna geçilmiştir. Bu amaçla, KUG/p(TFN)-AY elektrotlar 2,5 µM propam içeren fosfat tamponunda (pH 2,0) farklı sürelerde (30, 60, 75, 90, 120, 150 ve 180 s) bekletilmiş ve Diferansiyel puls voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen propama ait yükseltgenme pik akımları temas sürelerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şek. 4.70). Propam yükseltgenme pik akımının 120 saniyeye kadar doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. 120 saniyeden sonra pik akımlarında artış olmamış ve yatay bir seyirde devam etmiştir. Bu nedenle ölçümlerin optimum bir şekilde gerçekleştirilmesi için temas süresi olarak 120 saniye seçilmiştir.

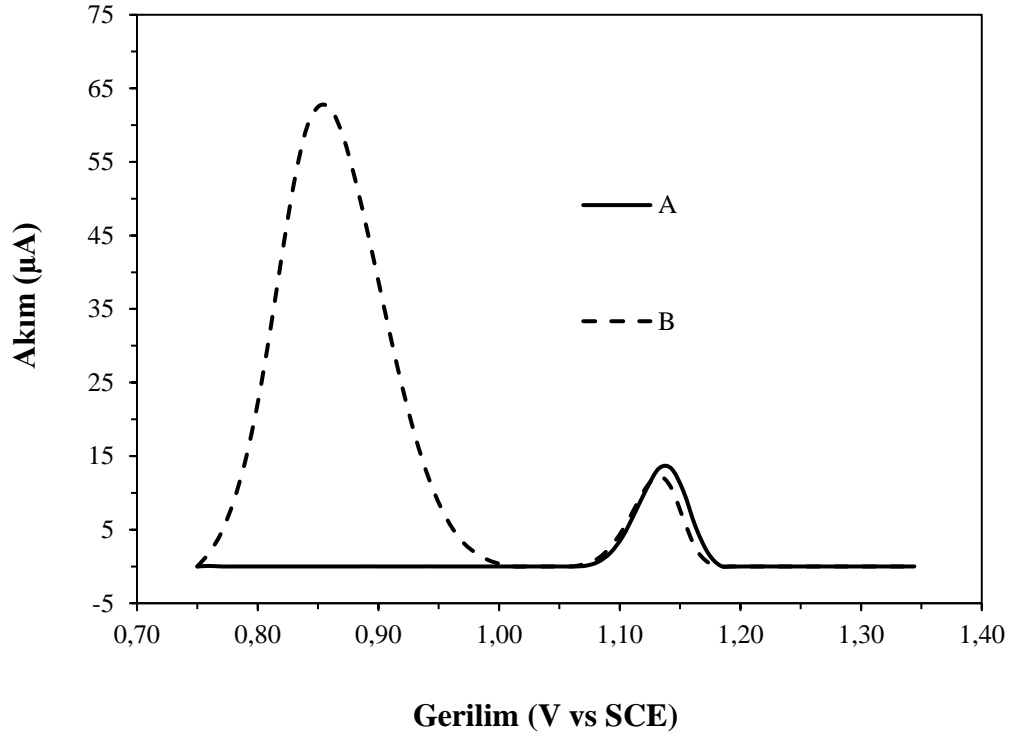


Şekil 4.70. *KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) farklı bekleme sürelerinde elde edilen 2,5 µM propama ait yükseltgenme pik akımları (Karıştırma hızı: 300 rpm)*

4.3.6. Girişim çalışmalarında elde edilen sonuçlar

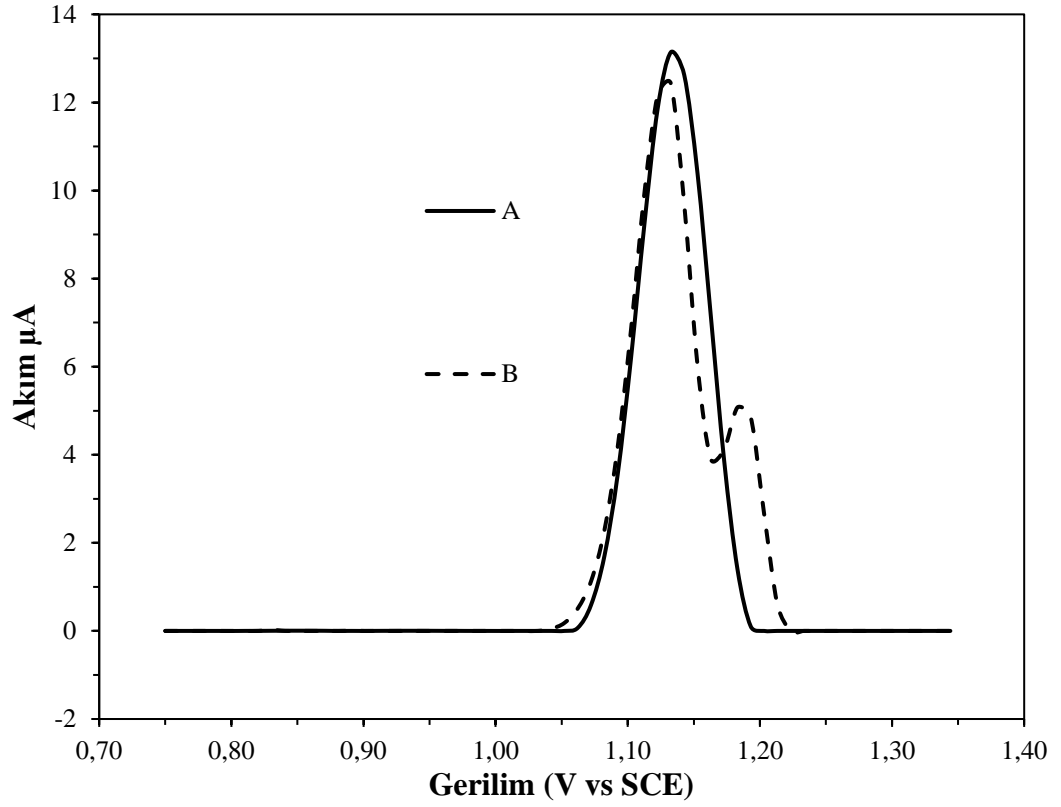
Propam tayinine yönelik hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile optimum koşullarda girişim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, propam tayinlerinde girişim etkisi gösterebilecek fenol, para-nitrofenol, pikloram ve karbamat pestisit (karbaril, karbofuran) moleküllerinin etkileri yapılan DPV ölçümleri ile belirlenmiştir.

Girişim yapması muhtemel bir tür olan fenol molekülüdür. Şekil 4.71’de propamın fenol içermeyen (A) ve 100 µM fenol varlığında (B) elde edilen voltamogramları görülmektedir. Fenol yükseltgenmesi +0,85 V’de gözlenmiş ve propamın yükseltgenmesini etkilememiştir.



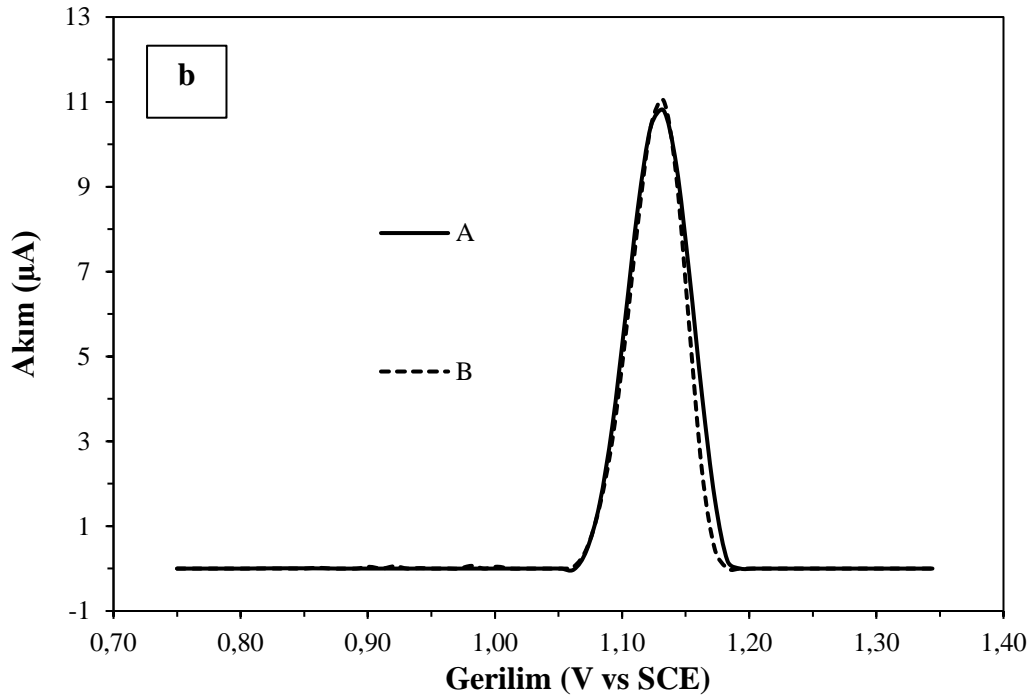
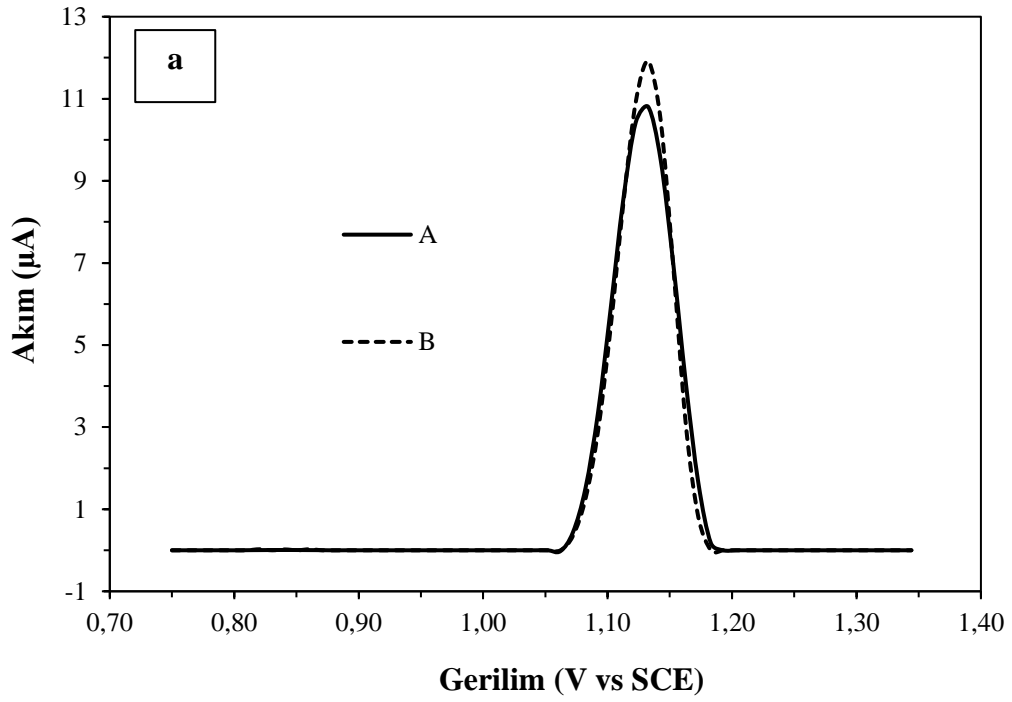
Şekil 4.71. *KUG/p(TFN)-AY ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) 1,0 μM propamın fenol yokluğunda (A) ve 100 μM fenol varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)*

Girişim yapması muhtemel diğer bir tür pikloram moleküldür. Şekil 4.72’de propamın pikloram içermeyen (A) ve 10 μM pikloram varlığında elde edilen voltamogramları görülmektedir. Pikloram +1,19 V gerilim değerinde bir yükseltgenme piki gözlenmiş ve propamın yükseltgenme pik akımını etkilemediği gözlenmiştir. Ayrıca KUG/p(TFN)-AY ile 0,06 V’lik bir gerilim farkıyla, propam ve pikloramın yeterli düzeyde ayrımı gözlenmiştir.



Şekil 4.72. *KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) 1,0 μ M propamın pikloram yokluğunda (A) ve 10 μ M pikloram varlığında (B) fosfat elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)*

Propam molekölü karbamat sınıfının bir ailesi olduğundan, karbamat bileşiklerinin girişim yapması muhtemel bir durumdur. Bu kapsamda karbofuran ve karbaril moleküllerinin girişim etkisi incelenmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen voltamogramlarda karbofuran (Şek. 4.73a) ve karbaril (Şek. 4.73b) türlerinin herhangi bir elektroaktivite göstermediği ve propamın elektrokimyasal davranışını etkilemediği gözlenmiştir.



Şekil 4.73. KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) 1,0 μM propamin karbofuran(a) ve karbaril(b) yokluğunda (A), 100 μM karbofuran(a) ve 100 μM karbaril(b) varlığında (B) elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 60 s Karıştırma hızı: 300 rpm)

Ayrıca glukoz, üre, ürik asit, sitrik asit, MgCl₂, CaCl₂ ve NaCl, gibi olası girişim yapabilen moleküllerin etkileri de incelenmiştir. Belirli miktarda propam içeren çözeltiye ilgili türler maksimum derişimlerde eklenerek (100,0 µM fenol, 100,0 µM para-nitrofenol, 100,0 µM karbofuran, 100,0 µM karbaril, 10,0 µM pikloram, 500,0 µM gümüş dietil-ditiyo karbamat, 2000 µM glukoz, 1000 µM üre, 15 µM ürik asit, 1500 µM sitrik asit, 2000 µM MgCl₂, 2000 µM CaCl₂ ve 2000 µM NaCl) DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13. Propamın yükseltgenme pik akımına girişim etkisi incelenen türlerin maksimum izin verilen derişimleri ve bu türlerin varlığında pik akımı değişim yüzdeleri

Girişim etkisi incelenen türler	Girişim etkisine izin verilen maksimum derişim / µM	*YAD = $\left(\frac{I_{p2} - I_{p1}}{I_{p1}}\right) \times \%100$
Karbofuran	100	4,78
Karbaril	100	2,23
Gümüş dietil-ditiyokarbamat	500	-2,11
Fenol	100	2,72
Nitro fenol	100	-4,43
Pikloram	10	-5,47
Sitrik asit	1500	-2,89
Glikoz	2000	-2,14
Üre	1000	4,96
Ürik asit	15	-3,07
CaCl ₂	2000	-1,61
MgCl ₂	2000	1,23
NaCl	2000	-4,54
*YAD: Yüzdece akım değişimi. I _{p1} : 1,0 µM propamın girişim yapan türler yokluğundaki yükseltgenme pik akımı. I _{p2} : 1,0 µM propamın girişim yapan türler varlığında yükseltgenme pik akımı.		

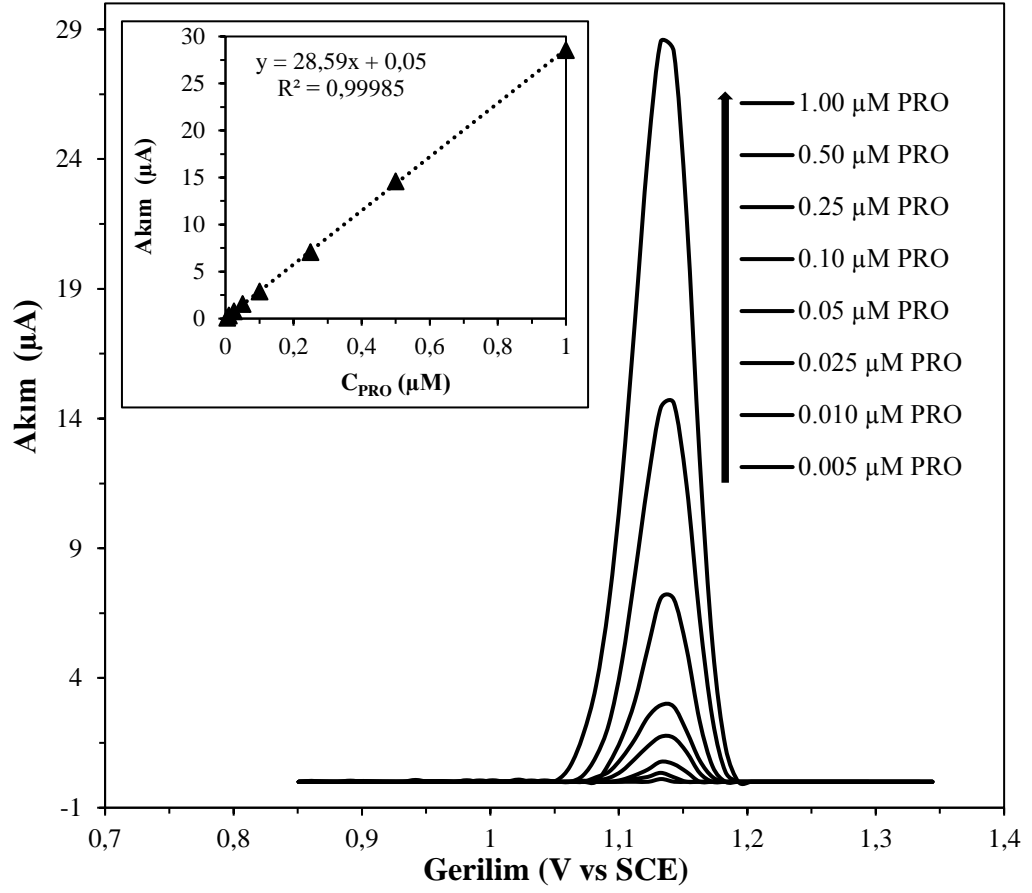
Girişim etkisi muhtemel türlerin varlığında 1,0 µM propamın yükseltgenme pik akımında kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçlar, KUG/p(TFN)-AY ile nehir sularında, gıdalarda, tarım ilaçları ve idrar örneklerinde bulunan bazı girişim yapan maddelerin varlığında propam tayininde yeterli seçicilikle kullanılabilirliğini göstermektedir.

4.3.7. Propam tayini için modifiye elektrot (KUG/p(TFN)-AY) ile elde edilen analitik parametreler

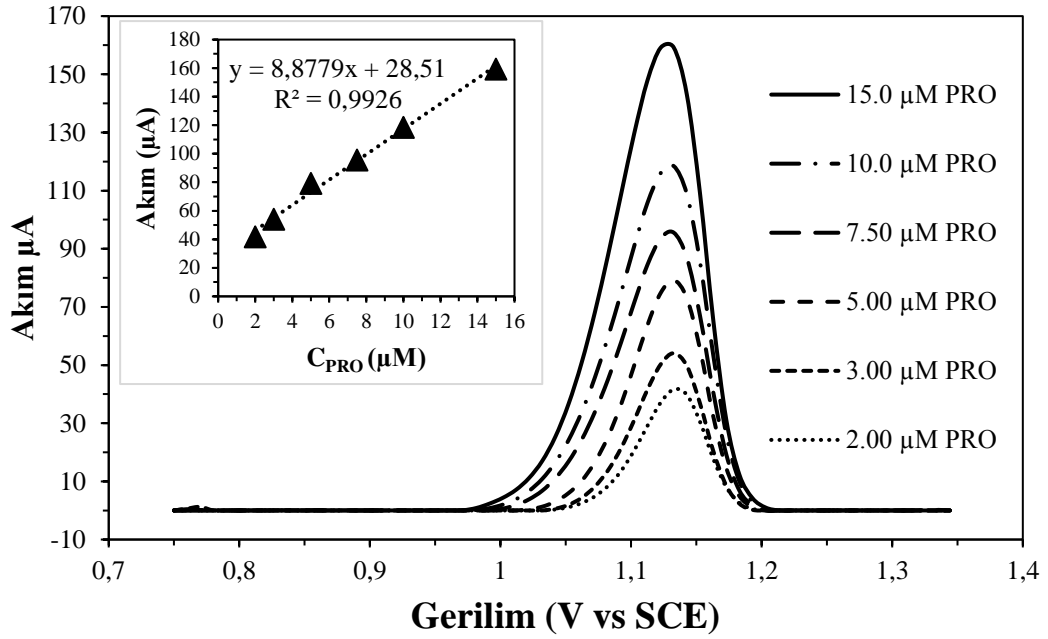
KUG/p(TFN)-AY elektrodu ile propamın tayin edilmesinde doğrusal aralık, tayin sınırı, tekrarlanabilirlik ve kararlılık gibi analitik parametreler incelenmiştir.

İlk olarak doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi amacıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Bu amaçla 0,005 µM ve 15,0 µM aralığında farklı miktarlarda propam içeren çözeltilerden elde edilen yükseltgenme pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Artan propam derişimiyle gerçekleştirilen ölçümlerde iki farklı doğrusal çalışma aralığı gözlenmiştir. İlk çalışma aralığı 0,005 µM ve 1,0 µM aralığında kaydedilmiştir (Şek. 4.74). Yapılan hesaplamalar sonucunda; 0,9998 doğrusal regrasyon katsayısıyla (R^2), $I_p (\mu A) = 28,59 C_{propam} (\mu M) + 0,05$ eşitliğine sahip doğrusal bir ilişki elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırının belirlenmesi için blank çözeltide ölçümler tekrarlanmış ve elde edilen pik akımları kullanılarak standart sapma değeri hesaplanmıştır. Daha sonra hesaplanan standart sapma değeri 3 ile çarpılıp kalibrasyon grafiğinin eğimine bölünerek gözlenebilme sınırı 0,001 µM olarak hesaplanmıştır ($S/N=3$). İkinci çalışma aralığı ise 2,0 µM ve 15,0 µM aralığında kaydedilmiştir (Şek. 4.75). Yapılan hesaplamalar sonucunda; 0,9926 doğrusal regrasyon katsayısıyla (R^2), $I_p (\mu A) = 8,88 C_{propam} (\mu M) + 28,51$ eşitliğine sahip doğrusal bir ilişki elde edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen doğrusal aralık ve tayin sınırı literatürde daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.14). KUG/p(TFN)-AY elektrot ile gerçekleştirilen çalışmada, literatürde yer alan propamın tayinine yönelik voltametrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaya göre 760 kat daha düşük derişimde gözlenebilme sınırı elde edilmiştir. Bu sonuçlar; propamın voltametrik yöntemler kullanılarak yapılan tayininde, KUG/p(TFN)-AY modifiye elektrodun daha önceki çalışmada kullanılan modifiye elektroda göre üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.74. KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile 0,005 ve 1,0 µM derişim aralığında farklı miktarda propam içeren çözeltilerde elde edilen difarensiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s Karıştırma hızı: 300 rpm)



Şekil 4.75. KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile 2,0 μM ve 15,0 μM derişim aralığında farklı miktarda propam içeren çözeltilerde elde edilen diferensiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120 s Karıştırma hızı: 300 rpm)

Çizelge 4.14. Hesaplanan gözlenebilir sınırları ve doğrusal ölçüm aralığının daha önce literatürde yer alan yöntemlerle kıyaslanması

Yöntem	Ön işlemler	Doğrusal ölçüm aralığı (μM)	Gözlenebilir sınırları (nM)	Kaynak
^a GC-MS	Evet	0,0011-0,56	0,28	[18]
GC-MS	Evet	0,0055-2,23	4,5	[53]
GC-MS	Evet	0,028-2,80	2,5	[54]
^b HPLC	Evet	0,011-1,12	0,17	[110]
^c LC-MS	Evet	0,028-5,58	1,95	[111]
^d GCE/MWCNTs	Hayır	3,0-38,6	760	[23]
KUG/p(TFN)-AY	Hayır	0,005-1,0	1,0	Bu çalışmada

a: Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi
b: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
c: Sıvı kromatografisi- kütle spektrometrisi
d: Camı karbon elektrot-çok duvarlı karbon nanotüp

KUG/p(TFN)-AY elektrotların tekrarlanabilirliğini incelemek için üç farklı adımda çalışılmıştır.

İlk olarak tekrar üretilebilirlik için gerçekleştirilen her ölçüm için yeni hazırlanmış KUG/p(TFN)-AY elektrot kullanılmıştır. Gün içinde 10 adet elektrot hazırlanarak 1,0 µM propam varlığındaki çözeltide diferansiyel puls voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin standart sapması (RSD%) % 2,96 olarak hesaplanmıştır (N: 10).

İkinci olarak, KUG/p(TFN)-AY elektrotlar hazırlanıp, günler arası tekrarlanabilirliği belirlemek için 10 gün boyunca aynı koşullarda ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin standart sapması % 4,77 olarak hesaplanmıştır.

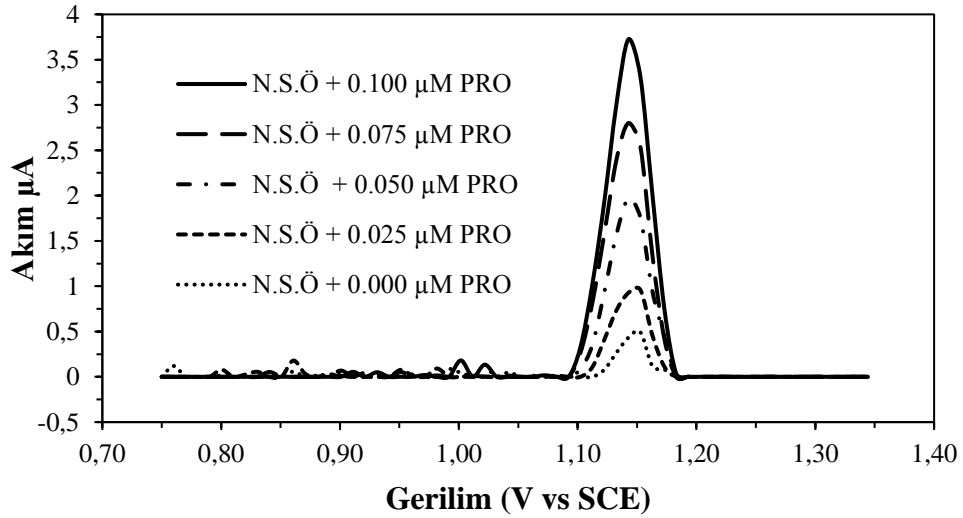
Son olarak tekrarlanabilirlik ile yapılan çalışmada, hazırlanan KUG/p(TFN)-AY tek elektrot ile art arda 10 ölçüm aynı koşullarda propam içeren çözeltide gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin standart sapması % 1,60 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar ile KUG/p(TFN)-AY elektrodunun ölçüm sonrası ultra saf su ile yıkandığında yüzeyinde adsorpsiyona bağlı kalan propamın yıkama işlemiyle yüzeyinden uzaklaştığını göstermektedir. Ayrıca elektrot yüzeyinin ölçümler arası deformasyona sebep olacak faktörlerden etkilenmediği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, KUG/p(TFN)-AY, elektrotların yüksek kararlılıkta tekrar üretilebilir olduğunu göstermiştir.

KUG/p(TFN)-AY elektrotların kararlılık çalışmalarında birtakım ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrotlar vakum desikatörü içerisinde 42 gün bekletilmiş ve propam varlığında DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda 42 gün bekletilmiş KUG/p(TFN)-AY elektrodun asıl cevabında % 5,17 oranında bir düşüş gözlenmiştir. Bu sonuç KUG/p(TFN)-AY elektrodun oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

4.3.8. Gerçek örneklerde propam tayini için elde edilen sonuçlar

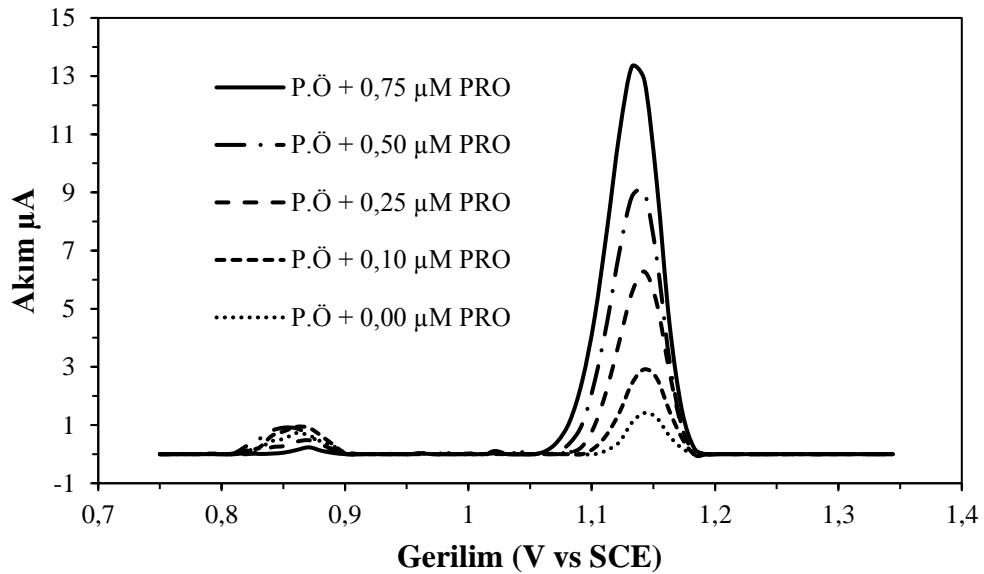
Geliştirilen sensör sistemlerinde tayin edilecek molekülün gerçek örneklerdeki analizi, yapılan çalışmanın en önemli kısmını oluşturmaktadır. Çünkü gerçek örnek çalışmalarında, örnekler geniş matrislerden oluşmaktadır. Geliştirilen sensörlerin matristen etkilenmemesi ve tayin edilecek olan moleküle spesifik olması gerekmektedir. Bu sebeple hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrodun analitik uygulamasını değerlendirmek için propamın gerçek numunelerde analizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde üç farklı gerçek numune (patates, nehir suyu ve idrar örnekleri) kullanılmıştır.

Patates, nehir suyu ve idrar örnekleri herhangi bir ön işlem yapılmadan 0,1 M fosfat tamponunda (pH 2,0) DPV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda numunelerin propam içermediği belirlenmiştir. Daha sonra gerçek örneklerle standart propam çözeltisinden eklenerek geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda, propam enjekte edilmiş ve 100 kat seyreltilmiş nehir suyu örneğinin diferansiyel puls voltamogramında +1,14 V'de propama ait yükseltgenme piki gözlenmiştir. Ölçüm ortamına standart propam çözeltisinin art arda eklenmesiyle pik şiddeti kademeli olarak artmıştır. Bu durum, propamın örnekte bulunduğunu kanıtlamaktadır (Şek. 4.76).



Şekil 4.76. KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş nehir suyu içeren fosfat tamponunda (pH 2) propam standartları eklenmeden (N.S.Ö + 0,00µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120s, karıştırma hızı: 300 rpm)

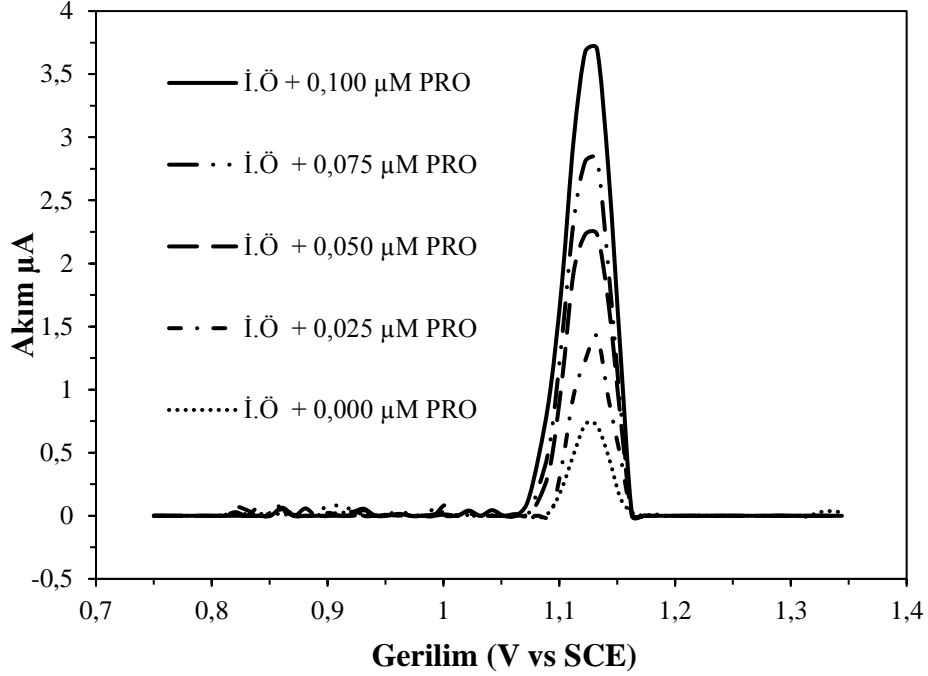
Diğer bir geri kazanım çalışmasında gerçek örnek olarak patates kullanılmıştır. Patates örneğinin seçilmesi, patatesin haşatından sonra depolanması esnasında patatesin filizlenmesini önlemek için propam etken maddesi bulunan pestisitlerin kullanılmasıdır. Bu kapsamda, propam eklenmiş ve 100 kat seyreltilmiş patates örneğinin diferansiyel puls voltamogramında +0,87 V ve +1,14 V'de iki adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. Burada +0,87 V gerilimde gözlenen yükseltgenme piki, patates içerisindeki bir elektroaktif bileşenin yükseltgenmesine ait olduğu söylenebilir, ancak +1,14 V'de gözlenen yükseltgenme piki propamın yükseltgenmesine aittir. Çünkü ölçüm ortamına propam standartlarının art arda eklenmesinden sonra, +1,14 V gerilim değerindeki pik şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu, +1,14 V'da gözlenen pikin propama ait olduğunu doğrulamaktadır (Şek. 4.77).



Şekil 4.77. KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş patates örneği içeren fosfat tamponunda (pH 2) propam standartları eklenmeden (P.Ö + 0,00µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi: 120s, karıştırma hızı: 300 rpm)

Geniş bir matriks ortamı bulunmasından dolayı propamın geri kazanım çalışmaları idrar örneklerinde de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla propam içeren ve 100 kat seyreltilmiş idrar örneklerinden belirli miktarlarda eklenerek KUG/p(TFN)-AY

elektrodunun aktivitesi incelenmiştir (Şek. 4.78). Elde edilen voltamogramlarda 1,14 V’da bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Çalışılan örneklerdeki propam miktarları standart ekleme yöntemiyle belirlenmiştir.



Şekil 4.78. KUG/p(TFN)-AY elektrotlar ile belirli miktarda propam enjekte edilmiş idrar örneği içeren fosfat tamponunda (pH 2) propam standartları eklenmeden (İ.Ö + 0,00µM) ve artan derişimlerde propam standartları eklenerek elde edilen diferansiyel puls voltamogramları (Bekleme süresi 120s, karıştırma hızı 300 rpm)

Ayrıca geliştirilen modifiye elektrodun performansını belirlemek amacıyla farklı miktarlarda propam enjekte edilmiş örneklerin geri kazanım testleri gerçekleştirilmiştir. (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.15. Önerilen yöntemle Propamın farklı numunelerdeki geri kazanım testleri

Örnek	[Propam] _{eklenen} / μM	[Propam] _{bulunan} / μM	Geri Kazanım / %
P.Ö-1	10,00	10,23	102,31
P.Ö-2	20,00	20,29	101,46
P.Ö-3	25,00	26,10	104,4
P.Ö-4	25,00	25,78	103,12
P.Ö-5	50,00	51,90	103,9
İ.Ö-1	2,50	2,56	102,3
İ.Ö-2	5,00	5,19	103,9
İ.Ö-3	5,00	5,08	101,54
N.S.Ö-1	1,00	0,987	98,07
N.S.Ö-2	2,50	2,57	102,8
N.S.Ö-3	5,00	4,97	99,47

Çizelge 4.15’de görüldüğü üzere KUG/p(TFN)-AY elektrotlarla patates, nehir suyu ve idrar örneklerinde gerçekleştirilen geri kazanım testlerinde elde edilen değerler %98,07-104,4 aralığındadır. Ölçümlerde elde edilen değerler sonucunda hazırlanan KUG/p(TFN)-AY elektrodun propam tayininde güvenli ve duyarlı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında çeşitli yöntemler ile modifiye elektrotlar hazırlanmış ve tarımsal çalışmalarda sıklıkla kullanılan klopıralit ve propam pestisitlerinin tayinine yönelik elektrokimyasal sensörlerin geliştirilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile klopıralit tayini, KP-12,5TS/MG@TS ve KUG/p(TFN)-AY elektrotlarının ise propam tayini için elektrokimyasal sensör olarak kullanımları araştırılmıştır.

Hazırlanan tüm modifiye elektrotların karakterizasyonları CV, EIS ve SEM yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra sentezlenen MG ve MG@TS modifikasyon ajanlarının karakterizasyonu için XRD yöntemi kullanılmıştır. Modifiye elektrotlarla söz konusu analitlerin tayininde elektrokimyasal yöntem olarak daha hassas ve düşük derişimlerde çalışma imkanı sağladığı için DPV yöntemi kullanılmıştır. Modifiye elektrotların analitlere karşı verdiği cevabı etkileyebilecek olan tüm parametreler detaylı olarak incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir.

Tez çalışmasının ilk kısmında literatürde daha önce voltametrik olarak tayini yapılmamış klopıralit için yüksek seçicilik özelliği gösteren modifiye elektrot temelli bir sensör sisteminin hazırlanması incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak; asitle muamele edilmiş ÇDKNT ve TS içeren bir nanokompozit camı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiştir. Hazırlanan nanokompozit, klopıralit tayinini daha seçici hale getirebilmek amacıyla modifikasyonun hazırlamasındaki parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bunun sonucunda, 10 mg TS ile 10 mg A-ÇDKNT miktarlarında hazırlanan nanokompozit ile modifiye edilen elektrot kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde klopıralide ait en yüksek indirgenme pik akımı gözlenmiştir. Ölçüm parametrelerinde klopıralidin elektrokimyasal olarak indirgenmesi dar bir pH aralığında gözlenmiştir (pH 2,0, 3,0 ve 4,0). Ayrıca tarama hızına karşılık elde edilen klopıralide ait indirgenme pik akımları arasındaki ilişkiden yola çıkılarak, klopıralidin elektrokimyasal indirgenmesinin adsorpsiyon kontrollü bir tepkime olduğu sonucuna varılmıştır. CK/A-ÇDKNT-TS elektrodu ile gerçekleştirilen DPV ölçümleri sonucunda 0,005 μM – 10,0 μM derişim aralığında (R^2 : 0,9963) klopıralide karşı doğrusal ilişki elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda klopıralit için gözlenebilir sınıırı ise, 0,8 nM olarak bulunmuştur. Girişim etkisi muhtemel türlerinin (pikloram, propam ve fenol türevleri) varlığında, klopıralide ait indirgenme piki, hazırlanan modifiye elektrot temelli sensör

sistemi ile başarılı bir şekilde ayrılmıştır. Bunun yanı sıra askorbik asit, sitrik asit, CaCl₂, KCl, ürik asit ve üre gibi farklı türlerin girişim etkisi incelenmiş ve klopivalidin voltametrik cevabında kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca CK/A-ÇDKNT-TS elektrot ile idrar, nehir suyu, buğday, şeker pancarı ve tarım ilacı örneklerinde klopivalit tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler SCI kapsamında taranan “Sensors and Actuators B: Chemical” isimli uluslararası dergide yayınlanmıştır [116].

Tez çalışmasının ikinci kısmında, modifiye karbon pasta elektrot önce %12,5TS ile modifiye edildikten sonra MG@TS nanokompoziti ile ikinci kez modifiye edilerek bir modifiye elektrot hazırlanmıştır. Elde edilen elektrot ile propamın tayinine yönelik voltametrik bir yöntem geliştirilmiştir. Hazırlanan sensör sisteminde kullanılan nanokompozit (MG@TS) literatürde ilk kez sentezlenip, karakterize edilmiştir. Fe(CN)₆^{4-/3-} redoks çiftinin döngüsel voltamogramlarından elde edilen veriler ile kullanılan çift aşamalı modifikasyonun, modifiye edilmeyen karbon pasta elektrodun elektrokimyasal davranışını büyük ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Hazırlanan 12,5TS/MG@TS nanokompoziti propamın elektrokimyasal yükseltgenmesinde elektrokatalitik etki göstermiştir. KP-12,5TS/MG@TS elektrodu kullanılarak elde edilen tarama hızı ve pik akımları arasındaki ilişkiden yola çıkılarak, propamın elektrokimyasal yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü bir tepkime olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca literatürde daha önce yer almamış propamın elektrokimyasal yükseltgenmesine ait mekanizması, döngüsel voltametri yönteminden elde edilen veriler sonucunda bir mekanizma önerilmiştir. İki basamakta gerçekleşen modifikasyonun her parametresi detaylı olarak optimize edilmiştir. Ölçümler sonucunda 0,01-5,0 µM derişim aralığında (R²: 0,9946) bir doğrusallık elde edilmiş ve gözlenebilme sınırı 4,4 nM olarak hesaplanmıştır. Bu değer, daha önce literatürde propamın voltametrik yöntem ile tayinine yönelik yer alan çalışmadaki değerden [23] neredeyse 170 kat daha düşük olduğu saptanmıştır. Geliştirilen modifiye elektrot ile girişim etkisi muhtemel türlerin varlığında ve gerçek numunelerde propamın tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler SCI kapsamında taranan “Sensors and Actuators B: Chemical” isimli uluslararası dergide yayınlanmıştır [117].

Tez çalışmasının son kısmında propamın tayinine yönelik yeni bir elektrokimyasal sensör sistemi geliştirilmesi amacıyla modifiye kalem ucu grafit

elektrotlar kullanılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak kalem ucu grafit elektrot yüzeyinde tiyofen monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hazırlanan elektrotlar aşırı yükseltgenmiştir. Bu kapsamda propama karşı yüksek hassasiyet gösteren modifiye elektrot temelli yeni bir sensör elde edilmiştir. KUG/p(TFN)-AY elektrotların propama karşı 0,005 μM ile 1,0 μM derişim aralığında (R^2 : 0,9946) ve 2,0 μM ile 15,0 μM derişim aralığında (R^2 : 0,9946) olmak üzere iki farklı aralıkta doğrusallık elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda propam için gözlenebilme sınırı 1,0 nM olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı daha önce literatürde yer alan propamın voltametrik yöntem ile tayinine yönelik çalışmadaki değerden [23] 760 kat daha küçüktür. Hazırlanan modifiye elektrotlar girişim etkisi muhtemel türlerin varlığında propama karşı yüksek seçicilik göstermiştir. Ayrıca modifiye elektrodun 6 hafta boyunca elektrokimyasal aktivitesini koruduğu gözlenmiştir. Geliştirilen KUG/p(TFN)-AY elektrodunun performansı nehir suyu, patates ve idrar örneklerinde propam tayininde başarılı bir şekilde test edilmiştir.

Klasik yöntemlerle gerçekleştirilen analizler uzun zaman almaktadır. Fakat geliştirilen elektrokimyasal sensör sistemleri ile herhangi bir önışleme gerek duyulmadan daha ucuz ve hızlı bir şekilde pesititlerin tayinleri gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, geliştirilen elektrokimyasal sensör sistemlerinde kullanılan elektrotlar mikro boyutlara indirgenerek kullanılması söz konusu analizlerin daha kolay gerçekleştirilmesine imkân sağlamaktadır. Bu kapsamda hazırlanan modifiye elektrot temelli sensörlerin minyatürize edilerek taşınabilir cihazlara dönüştürülmesi mümkündür. Hazırlanan modifiye elektrot temelli sensörlerin cihaz sistemleriyle kombine edilerek klopiralit ve propam moleküllerinin tayinleri için hızlı, kolay ve ucuz analiz sistemlerinin geliştirilmesine katkı sağlanacağı düşüncesindeyiz.

KAYNAKÇA

- [1] Jin, F., J. Wang, H. Shao, and M. Jin. (2010). Pesticide use and residue control in China. *Journal of Pesticide Science*. 35(2), 138-142.
- [2] Machado, I., N. Gérez, M. Pistón, H. Heinzen, and M.V. Cesio. (2017). Determination of pesticide residues in globe artichoke leaves and fruits by GC–MS and LC–MS/MS using the same QuEChERS procedure. *Food Chemistry*. 227, 227-236.
- [3] Tizaoui, C., K. Mezughi, and R. Bickley. (2011). Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques. *Desalination*. 273(1), 197-204.
- [4] Özcan, A., N. Oturan, Y. Şahin, and M.A. Oturan. (2010). Electro-Fenton treatment of aqueous Clopyralid solutions. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*. 90(3-6), 478-486.
- [5] Corredor, M., J.R. Mellado, and M.R. Montoya. (2006). EC (EE) process in the reduction of the herbicide clopyralid on mercury electrodes. *Electrochimica acta*. 51(20), 4302-4308.
- [6] Šojić, D.V., V.B. Anderluh, D.Z. Orčić, and B.F. Abramović. (2009). Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: identification of intermediates and reaction pathways. *Journal of hazardous materials*. 168(1), 94-101.
- [7] Donald, D.B., A.J. Cessna, and N.E.G. Sverko. (2007). Pesticides in surface drinking-water supplies of the northern Great Plains. *Environmental health perspectives*. 115(8), 1183.
- [8] Santaladchaiyakit, Y., S. Srijaranai, and R. Burakham. (2012). Methodological aspects of sample preparation for the determination of carbamate residues: A review. *Journal of separation science*. 35(18), 2373-2389.
- [9] Shi, Z., J. Hu, Q. Li, S. Zhang, Y. Liang, and H. Zhang. (2014). Graphene based solid phase extraction combined with ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for carbamate pesticides analysis in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. 1355, 219-227.

- [10] Rubio, L., M. Ortiz, and L. Sarabia. (2014). Identification and quantification of carbamate pesticides in dried lime tree flowers by means of excitation-emission molecular fluorescence and parallel factor analysis when quenching effect exists. *Analytica chimica acta*. 820, 9-22.
- [11] Li, N., J. Chen, and Y.-P. Shi. (2015). Magnetic graphene solid-phase extraction for the determination of carbamate pesticides in tomatoes coupled with high performance liquid chromatography. *Talanta*. 141, 212-219.
- [12] Orejuela, E. and M. Silva. (2004). Determination of Protham and Chlorprotham in Postharvest-Treated Potatoes by Liquid Chromatography with Peroxyoxalate Chemiluminescence Detection. *Analytical letters*. 37(12), 2531-2543.
- [13] Özcan, A., Y. Şahin, and M.A. Oturan. (2008). Removal of protham from water by using electro-Fenton technology: kinetics and mechanism. *Chemosphere*. 73(5), 737-744.
- [14] Prasad, R., N. Upadhyay, and V. Kumar. (2013). Simultaneous determination of seven carbamate pesticide residues in gram, wheat, lentil, soybean, fenugreek leaves and apple matrices. *Microchemical Journal*. 111, 91-96.
- [15] Cheng, X., Q. Wang, S. Zhang, W. Zhang, P. He, and Y. Fang. (2007). Determination of four kinds of carbamate pesticides by capillary zone electrophoresis with amperometric detection at a polyamide-modified carbon paste electrode. *Talanta*. 71(3), 1083-1087.
- [16] Molina, M., S.K. Wiedmer, M. Jussila, M. Silva, and M.-L. Riekkola. (2001). Use of a partial filling technique and reverse migrating micelles in the study of N-methylcarbamate pesticides by micellar electrokinetic chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 927(1), 191-202.
- [17] Moreno-González, D., L. Gámiz-Gracia, A.M. García-Campaña, and J.M. Bosque-Sendra. (2011). Use of dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of carbamates in juice samples by sweeping-micellar electrokinetic chromatography. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 400(5), 1329-1338.
- [18] Guo, L. and H.K. Lee. (2012). Low-density solvent based ultrasound-assisted emulsification microextraction and on-column derivatization combined with gas chromatography–mass spectrometry for the determination of carbamate pesticides in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. 1235, 1-9.

- [19] Nantia, E.A., D. Moreno-González, F.P. Manfo, L. Gámiz-Gracia, and A.M. García-Campaña. (2017). QuEChERS-based method for the determination of carbamate residues in aromatic herbs by UHPLC-MS/MS. *Food chemistry*. 216, 334-341.
- [20] Raeppl, C., M. Nief, M. Fabritius, L. Racault, B.M. Appenzeller, and M. Millet. (2011). Simultaneous analysis of pesticides from different chemical classes by using a derivatisation step and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1218(44), 8123-8129.
- [21] Raeppl, C., M. Fabritius, M. Nief, B.M. Appenzeller, and M. Millet. (2014). Coupling ASE, silylation and SPME–GC/MS for the analysis of current-used pesticides in atmosphere. *Talanta*. 121, 24-29.
- [22] Song, X.-Y., Y.-P. Shi, and J. Chen. (2013). Carbon nanotubes-reinforced hollow fibre solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of carbamate pesticides in apples. *Food chemistry*. 139(1), 246-252.
- [23] Leniart, A., M. Brycht, B. Burnat, and S. Skrzypek. (2016). Voltammetric determination of the herbicide propham on glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 231, 54-63.
- [24] Gerard, M., A. Chaubey, and B. Malhotra. (2002). Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and bioelectronics*. 17(5), 345-359.
- [25] Sharma, S.K., C. Pundir, N. Sehgal, and A. Kumar. (2006). Galactose sensor based on galactose oxidase immobilized in polyvinyl formal. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 119(1), 15-19.
- [26] Hurst, S.J., A.K. Lytton-Jean, and C.A. Mirkin. (2006). Maximizing DNA loading on a range of gold nanoparticle sizes. *Anal. Chem*. 78(24), 8313-8318.
- [27] Lytton-Jean, A.K. and C.A. Mirkin. (2005). A thermodynamic investigation into the binding properties of DNA functionalized gold nanoparticle probes and molecular fluorophore probes. *Journal of the American Chemical Society*. 127(37), 12754-12755.
- [28] Adamska, M. and U. Narkiewicz. (2017). Fluorination of Carbon Nanotubes– A Review. *Journal of Fluorine Chemistry*. 200, 179-189.

- [29] Wang, J., M. Li, Z. Shi, N. Li, and Z. Gu. (2002). Direct electrochemistry of cytochrome c at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes. *Analytical Chemistry*. 74(9), 1993-1997.
- [30] Bi, Y.-H., Z.-L. Huang, and Y.-D. Zhao. (2006). The interface behavior and biocatalytic activity of superoxide dismutase at carbon nanotube. *Biosensors and Bioelectronics*. 21(7), 1350-1354.
- [31] Najafi, M., M.A. Khalilzadeh, and H. Karimi-Maleh. (2014). A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples. *Food chemistry*. 158, 125-131.
- [32] Riberi, W.I., L.V. Tarditto, M.A. Zon, F.J. Arévalo, and H. Fernández. (2017). Development of an electrochemical immunosensor to determine zearalenone in maize using carbon screen printed electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes/polyethyleneimine dispersions. *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- [33] Yang, L., B. Xu, H. Ye, F. Zhao, and B. Zeng. (2017). A novel quercetin electrochemical sensor based on molecularly imprinted poly (para-aminobenzoic acid) on 3D Pd nanoparticles-porous graphene-carbon nanotubes composite. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 251, 601-608.
- [34] Kang, K., D. Yang, J. Park, S. Kim, I. Cho, H.-H. Yang, M. Cho, S. Mousavi, K.H. Choi, and I. Park. (2017). Micropatterning of metal oxide nanofibers by electrohydrodynamic (EHD) printing towards highly integrated and multiplexed gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 250, 574-583.
- [35] Wang, K., Y. Dong, B. Li, D. Li, S. Zhang, and Y. Wu. (2017). Differentiation of proteins and cancer cells using metal oxide and metal nanoparticles-quantum dots sensor array. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 250, 69-75.
- [36] Shokrollahi, H. (2017). A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 426, 74-81.
- [37] Özcan, A. and S. İlkbaş. (2015). Preparation of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanofibers modified pencil graphite electrode and investigation of over-oxidation conditions for the selective and sensitive determination of uric acid in body fluids. *Analytica chimica acta*. 891, 312-320.

- [38] Özcan, A. and S. İlkbaş. (2015). Poly (pyrrole-3-carboxylic acid)-modified pencil graphite electrode for the determination of serotonin in biological samples by adsorptive stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 215, 518-524.
- [39] Zykawska, A., W. Domagala, B. Pilawa, and M. Lapkowski. (2005). Electrochemical overoxidation of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)—PEDOT studied by means of in situ ESR spectroelectrochemistry. *Electrochimica acta*. 50(7), 1625-1633.
- [40] Lin, J.-M., Y.-L. Su, W.-T. Chang, W.-Y. Su, and S.-H. Cheng. (2014). Strong adsorption characteristics of a novel overoxidized poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) film and application for dopamine sensing. *Electrochimica Acta*. 149, 65-75.
- [41] Zhu, J., G. Ding, Y. Liu, B. Wang, W. Zhang, M. Guo, Q. Geng, and Y. Cao. (2015). Ionic liquid forms of clopyralid with increased efficacy against weeds and reduced leaching from soils. *Chemical Engineering Journal*. 279, 472-477.
- [42] Elliott, J., A. Cessna, K. Best, W. Nicholaichuk, and L. Tollefson. (1998). Leaching and preferential flow of clopyralid under irrigation: Field observations and simulation modeling. *Journal of Environmental Quality*. 27(1), 124-131.
- [43] Ahmad, R., T.K. James, A. Rahman, and P.T. Holland. (2003). Dissipation of the herbicide clopyralid in an allophanic soil: laboratory and field studies. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 38(6), 683-695.
- [44] Orellana-García, F., M.A. Álvarez, V. López-Ramón, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, and A.J. Mota. (2014). Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry. *Chemical Engineering Journal*. 255, 307-315.
- [45] Glozier, N.E., J. Struger, A.J. Cessna, M. Gledhill, M. Rondeau, W.R. Ernst, M.A. Sekela, S.J. Cagampan, E. Sverko, and C. Murphy. (2012). Occurrence of glyphosate and acidic herbicides in select urban rivers and streams in Canada, 2007. *Environmental Science and Pollution Research*. 19(3), 821-834.

- [46] Papadopoulou-Mourkidou, E., D. Karpouzas, J. Patsias, A. Kotopoulou, A. Milothridou, K. Kintzikoglou, and P. Vlachou. (2004). The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin in Macedonia, Northern Greece. Part I. Monitoring study in the north part of the basin. *Science of the Total Environment*. 321(1), 127-146.
- [47] Zhang, P., A. Bui, G. Rose, and G. Allinson. (2014). Mixed-mode solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry to determine phenoxy acid, sulfonyleurea, triazine and other selected herbicides at nanogram per litre levels in environmental waters. *Journal of Chromatography A*. 1325, 56-64.
- [48] Houbraken, M., V. Habimana, D. Senaeve, E. López-Dávila, and P. Spanoghe. (2017). Multi-residue determination and ecological risk assessment of pesticides in the lakes of Rwanda. *Science of the Total Environment*. 576, 888-894.
- [49] Kowalczyk, A., M. Sadowska, B. Krasnodebska-Ostrega, and A.M. Nowicka. (2017). Selective and sensitive electrochemical device for direct VB 2 determination in real products. *Talanta*. 163, 72-77.
- [50] Solé, S., A. Merkoçi, and S. Alegret. (2003). 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(2), 89-126.
- [51] Rost, T.L. and D.E. Bayer. (1976). Cell cycle population kinetics of pea root tip meristems treated with protham. *Weed Science*. 24(1), 81-87.
- [52] Arribas, A.S., E. Bermejo, M. Chicharro, and A. Zapardiel. (2007). Application of matrix solid-phase dispersion to the protham and maleic hydrazide determination in potatoes by differential pulse voltammetry and HPLC. *Talanta*. 71(1), 430-436.
- [53] Zhang, J. and H.K. Lee. (2006). Application of liquid-phase microextraction and on-column derivatization combined with gas chromatography–mass spectrometry to the determination of carbamate pesticides. *Journal of Chromatography A*. 1117(1), 31-37.

- [54] Li, Y.-F., L.-Q. Qiao, F.-W. Li, Y. Ding, Z.-J. Yang, and M.-L. Wang. (2014). Determination of multiple pesticides in fruits and vegetables using a modified quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method with magnetic nanoparticles and gas chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1361, 77-87.
- [55] Diamond, D., *Principles of chemical and biological sensors*. 1998: Wiley.
- [56] Landrigan, P.J. and L.R. Goldman. (2011). Children's vulnerability to toxic chemicals: a challenge and opportunity to strengthen health and environmental policy. *Health Affairs*. 10.1377/hlthaff.2011.0151.
- [57] Ahmed, R., S. Incerpi, F. Ahmed, and A. Gaber. (2013). The developmental and physiological interactions between free radicals and antioxidant defense system: effect of environmental pollutants. *J. Natl. Sci. Res.* 3, 74-110.
- [58] Bletsou, A.A., J. Jeon, J. Hollender, E. Archontaki, and N.S. Thomaidis. (2015). Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 66, 32-44.
- [59] Boxall, A.B.A. (2012). New and emerging water pollutants arising from agriculture.
- [60] Suk, W.A., H. Ahanchian, K.A. Asante, D.O. Carpenter, F. Diaz-Barriga, E.-H. Ha, X. Huo, M. King, M. Ruchirawat, and E.R. da Silva. (2016). Environmental pollution: an under-recognized threat to children's health, especially in low-and middle-income countries. *Environmental health perspectives*. 124(3), A41.
- [61] Landrigan, P.J. and R. Fuller. (2012). Environmental pollution: an enormous and invisible burden on health systems in low-and middle-income countries. *World Hosp Health Serv.* 50(4), 35.
- [62] Scognamiglio, V., A. Antonacci, L. Patrolecco, M.D. Lambreva, S.C. Litescu, S.A. Ghuge, and G. Rea. (2016). Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 80, 555-567.
- [63] Geissen, V., H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E. van de Zee, and C.J. Ritsema. (2015). Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *International soil and water conservation research*. 3(1), 57-65.

- [64] Skoog, D., F. Holler, and S. Crouch. (2007). Textbook of Instrumental Analysis. *Brooks/Cole, Cengage Learning India Private Limited, 2007p.* 900-906.
- [65] Bard, A.J., L.R. Faulkner, J. Leddy, and C.G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. 1980: wiley New York.
- [66] Çorbacioğlu, F. (2013). Kondanse 1, 4-Dihidropiridin Türevlerinin Antioksidan Kapasitelerinin Elektrokimyasal Yöntemle İncelenmesi.
- [67] Saito, Y., K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, and Y. Nishina. (1997). Conical beams from open nanotubes. *Nature*. 389(6651), 554.
- [68] Niu, C., E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent. (1997). High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Applied Physics Letters*. 70(11), 1480-1482.
- [69] Lau, A.K.-T. and D. Hui. (2002). The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites. *Composites Part B: Engineering*. 33(4), 263-277.
- [70] Thostenson, E.T., Z. Ren, and T.-W. Chou. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites science and technology*. 61(13), 1899-1912.
- [71] Schadler, L., S. Giannaris, and P. Ajayan. (1998). Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Applied physics letters*. 73(26), 3842-3844.
- [72] Vaccarini, L., C. Goze, L. Henrard, E. Hernandez, P. Bernier, and A. Rubio. (2000). Mechanical and electronic properties of carbon and boron–nitride nanotubes. *Carbon*. 38(11), 1681-1690.
- [73] Wen, W., D.-M. Zhao, X.-H. Zhang, H.-Y. Xiong, S.-F. Wang, W. Chen, and Y.-D. Zhao. (2012). One-step fabrication of poly (o-aminophenol)/multi-walled carbon nanotubes composite film modified electrode and its application for levofloxacin determination in pharmaceuticals. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 174, 202-209.
- [74] Li, T.-J., M.-H. Yeh, W.-H. Chiang, Y.-S. Li, G.-L. Chen, Y.-A. Leu, T.-C. Tien, S.-C. Lo, L.-Y. Lin, and J.-J. Lin. (2017). Boron-doped carbon nanotubes with uniform boron doping and tunable dopant functionalities as an efficient electrocatalyst for dopamine oxidation reaction. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 248, 288-297.

- [75] Atta, N.F., S.A.A. Gawad, H. Ekram, A.R. El-Gohary, and A. Galal. (2017). A new strategy for NADH sensing using ionic liquid crystals-carbon nanotubes/nano-magnetite composite platform. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 251, 65-73.
- [76] Cittan, M., S. Koçak, A. Çelik, and K. Dost. (2016). Determination of oleuropein using multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode by adsorptive stripping square wave voltammetry. *Talanta*. 159, 148-154.
- [77] Lai, G., M. Zheng, W. Hu, and A. Yu. (2017). One-pot loading high-content thionine on polydopamine-functionalized mesoporous silica nanosphere for ultrasensitive electrochemical immunoassay. *Biosensors and Bioelectronics*. 95, 15-20.
- [78] Gan, C., B. Wang, J. Huang, A. Qileng, Z. He, H. Lei, W. Liu, and Y. Liu. (2017). Multiple amplified enzyme-free electrochemical immunosensor based on G-quadruplex/hemin functionalized mesoporous silica with redox-active intercalators for microcystin-LR detection. *Biosensors and Bioelectronics*. 98, 126-133.
- [79] Wang, J., J. Guo, J. Zhang, W. Zhang, and Y. Zhang. (2017). RNA aptamer-based electrochemical aptasensor for C-reactive protein detection using functionalized silica microspheres as immunoprobes. *Biosensors and Bioelectronics*. 95, 100-105.
- [80] Gupta, R., P.K. Rastogi, V. Ganesan, D.K. Yadav, and P.K. Sonkar. (2017). Gold nanoparticles decorated mesoporous silica microspheres: A proficient electrochemical sensing scaffold for hydrazine and nitrobenzene. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 239, 970-978.
- [81] Kaushik, A., P.R. Solanki, K. Sood, S. Ahmad, and B.D. Malhotra. (2009). Fumed silica nanoparticles–chitosan nanobiocomposite for ochratoxin-A detection. *Electrochemistry Communications*. 11(10), 1919-1923.
- [82] Özcan, A. and D. Topçuoğulları. (2017). Voltammetric determination of 17- β -estradiol by cysteamine self-assembled gold nanoparticle modified fumed silica decorated graphene nanoribbon nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 250, 85-90.

- [83] Grau-Crespo, R., A.Y. Al-Baitai, I. Saadoune, and N.H. De Leeuw. (2010). Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 22(25), 255401.
- [84] Shokrollahi, H. and K. Janghorban. (2007). Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn–Zn soft ferrites. *Materials Science and Engineering: B*. 141(3), 91-107.
- [85] Azcona, P., R. Zysler, and V. Lassalle. (2016). Simple and novel strategies to achieve shape and size control of magnetite nanoparticles intended for biomedical applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 504, 320-330.
- [86] Goss, C. (1988). Saturation magnetisation, coercivity and lattice parameter changes in the system Fe₃O₄- γ -Fe₂O₃, and their relationship to structure. *Physics and Chemistry of Minerals*. 16(2), 164-171.
- [87] Illés, E., M. Szekeres, E. Kupcsik, I.Y. Tóth, K. Farkas, A. Jedlovszky-Hajdú, and E. Tombácz. (2014). PEGylation of surfacted magnetite core–shell nanoparticles for biomedical application. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 460, 429-440.
- [88] Lan, Y., X. Li, Y. Zong, Z. Li, Y. Sun, G. Tan, J. Feng, Z. Ren, and X. Zheng. (2016). In-situ synthesis of carbon nanotubes decorated by magnetite nanoclusters and their applications as highly efficient and enhanced microwave absorber. *Ceramics International*. 42(16), 19110-19118.
- [89] Marjanović, N., A. Chiolerio, M. Kus, F. Ozel, S. Tilki, N. Ivanović, Z. Rakočević, V. Andrić, T. Barudžija, and R.R. Baumann. (2014). Magnetite nanoparticles: synthesis, thin film properties and inkjet printing of magnetic cores for inductor applications. *Thin Solid Films*. 570, 38-44.
- [90] Múzquiz-Ramos, E., V. Guerrero-Chávez, B. Macías-Martínez, C. López-Badillo, and L. García-Cerda. (2015). Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications. *Ceramics International*. 41(1), 397-402.
- [91] Silva, M.F., A.A.W. Hechenleitner, D.M.F. de Oliveira, M. Agüeros, R. Peñalva, J.M. Irache, and E.A.G. Pineda. (2013). Optimization of maghemite-loaded PLGA nanospheres for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 49(3), 343-351.

- [92] Zboril, R., M. Mashlan, and D. Petridis. (2002). Iron (III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. *Chemistry of Materials*. 14(3), 969-982.
- [93] Xu, F., L. Ma, Q. Huo, M. Gan, and J. Tang. (2015). Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 374, 311-316.
- [94] Tammari, E., A. Nezhadali, S. Lotfi, and H. Veisi. (2017). Fabrication of an electrochemical sensor based on magnetic nanocomposite Fe₃O₄/β-alanine/Pd modified glassy carbon electrode for determination of nanomolar level of clozapine in biological model and pharmaceutical samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 241, 879-886.
- [95] Yang, Z., X. Zheng, and J. Zheng. (2017). A facile one-step synthesis of Fe₂O₃/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite for enhanced electrochemical determination of dopamine. *Journal of Alloys and Compounds*. 709, 581-587.
- [96] Magro, M., D. Baratella, N. Pianca, A. Toninello, S. Grancara, R. Zboril, and F. Vianello. (2013). Electrochemical determination of hydrogen peroxide production by isolated mitochondria: A novel nanocomposite carbon–maghemite nanoparticle electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 176, 315-322.
- [97] Baratella, D., M. Magro, G. Sinigaglia, R. Zboril, G. Salviulo, and F. Vianello. (2013). A glucose biosensor based on surface active maghemite nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics*. 45, 13-18.
- [98] Aydın, Y. *İletken polimerlerin içerisinde enzim tutuklamasıyla yapılan biyosensörler*. 2012, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [99] Akbulut, U. (1999). İletken Polimerlerle Transduser Hazırlanması. Biyosensörler, Telefoncu A. *Biyokimya Lisans Üstü Yazokulu*. 10-16.
- [100] Muhammet, S. (2008). Kolesterol tayini için biyosensör hazırlanması. *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- [101] Ayrancı, R. *Organik-inorganik hibrit iletken polimerlerin sentezi elektrokromik ve biyosensör uygulamaları*. 2013, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [102] Hür, E., G.A. Varol, and A. Arslan. (2013). The study of polythiophene, poly (3-methylthiophene) and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) on pencil graphite electrode as an electrode active material for supercapacitor applications. *Synthetic Metals*. 184, 16-22.
- [103] Yan, Y., H. Li, Q. Liu, N. Hao, H. Mao, and K. Wang. (2017). A facile strategy to construct pure thiophene-sulfur-doped graphene/ZnO nanoplates sensitized structure for fabricating a novel “on-off-on” switch photoelectrochemical aptasensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 251, 99-107.
- [104] Kaczyński, P., B. Łozowicka, M. Jankowska, and I. Hrynko. (2016). Rapid determination of acid herbicides in soil by liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection based on dispersive solid phase extraction. *Talanta*. 152, 127-136.
- [105] Saito, R., O. Ikenaga, S. Ishihara, H. Shibata, T. Iwafune, T. Sato, and Y. Yamashita. (2010). Determination of herbicide clopyralid residues in crops grown in clopyralid-contaminated soils. *Journal of Pesticide Science*. 35(4), 479-482.
- [106] Enache, T.A. and A.M. Oliveira-Brett. (2011). Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 655(1), 9-16.
- [107] Paimard, G., M.B. Gholivand, and M. Shamsipur. (2016). Determination of ganciclovir as an antiviral drug and its interaction with DNA at Fe₃O₄/carboxylated multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Measurement*. 77, 269-277.
- [108] Laviron, E. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 101(1), 19-28.
- [109] Özcan, A., Y. Şahin, A.S. Koparal, and M.A. Oturan. (2008). Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water research*. 42(12), 2889-2898.
- [110] Basheer, C., A.A. Alnedhary, B.M. Rao, and H.K. Lee. (2009). Determination of carbamate pesticides using micro-solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1216(2), 211-216.

- [111] Kaczyński, P. (2017). Large-scale multi-class herbicides analysis in oilseeds by rapid one-step QuEChERS-based extraction and cleanup method using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*. 230, 411-422.
- [112] Özcan, A. (2014). Synergistic effect of lithium perchlorate and sodium hydroxide in the preparation of electrochemically treated pencil graphite electrodes for selective and sensitive bisphenol a detection in water samples. *Electroanalysis*. 26(7), 1631-1639.
- [113] Özcan, A. and Y. Şahin. (2009). Selective and sensitive voltammetric determination of dopamine in blood by electrochemically treated pencil graphite electrodes. *Electroanalysis*. 21(21), 2363-2370.
- [114] Özcan, A., Y. Şahin, M. Özsöz, and S. Turan. (2007). Electrochemical Oxidation of ds-DNA on Polypyrrole Nanofiber Modified Pencil Graphite Electrode. *Electroanalysis*. 19(21), 2208-2216.
- [115] Özcan, A., S. İlkbaş, and A.A. Özcan. (2017). Development of a disposable and low-cost electrochemical sensor for dopamine detection based on poly (pyrrole-3-carboxylic acid)-modified electrochemically over-oxidized pencil graphite electrode. *Talanta*. 165, 489-495.
- [116] Özcan, A. and M. Gürbüz. (2018). Development of a modified electrode by using a nanocomposite containing acid-activated multi-walled carbon nanotube and fumed silica for the voltammetric determination of clopyralid. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 255, 262-267.
- [117] Özcan, A., M. Gürbüz, and A. Özbal. (2017). Preparation of a double-step modified carbon paste electrode for the voltammetric determination of prothionoside via bulk modification with fumed silica and drop-casting of maghemite-modified fumed silica nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*.