

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2017-DR-003**

**FENİLÜRE HERBİSİTLERİN TAYİNİNE
YÖNELİK VOLTAMETRİK SENSÖR
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kübra GENÇDAĞ ŞENSOY

**Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Ali Ersin KARAGÖZLER**

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Doktora Programı öğrencisi Kübra GENÇDAĞ ŞENSOY tarafından hazırlanan Fenilüre Herbisitlerin Tayinine Yönelik Voltametrik Sensör Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu başlıklı tez, 13/06/2017 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER	Adnan Menderes Üni.	
Üye :	Prof. Dr. Fatma Nil ERTAŞ	Ege Üniversitesi	
Üye :	Prof. Dr. Cafer TURGUT	Adnan Menderes Üni.	
Üye :	Prof. Dr. Zekerya DURSUN	Ege Üniversitesi	
Üye :	Doç. Dr. Mihrican ERDEM	Adnan Menderes Üni.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu doktora tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun Sayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY

Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

.../.../2017

Kübra GENÇDAĞ ŞENSOY

ÖZET

FENİLÜRE HERBİSİTLERİN TAYİNİNE YÖNELİK VOLTAMETRİK SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Kübra GENÇDAĞ ŞENSOY

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

2017, 73 Sayfa

Bu tez çalışmasında, literatürde ilk kez elektrokimyasal polimerizasyon ile tek kullanımlık kalem grafit elektrot üzerine fenilüre herbisitlerin baskılanması gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla ilk olarak fenilüre herbisitlerinden monuron ve metoxuron'un çevrimli voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve bu herbisitlerin elektropolimerizasyonu için en uygun monomerin p-fenilendiamin olduğuna karar verilmiştir. Optimum polimerizasyon koşulları belirlenerek (film büyütme hızı, ortam pH'sı, monomer/kalıp molekül mol oranı, polimer film kalınlığı), kalem grafit elektrotlar üzerinde molekül baskılı polimerler elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Daha sonra kronoamperometri tekniği ile kalıp molekülü polimer matriksinden sökme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sökme basamağından sonra, sensörün performansını belirlemek amacıyla yaş (wet) adsorpsiyon ile geri bağlama çalışmaları yapılmıştır. En yüksek bağlanmanın her iki kalıp molekül için analitin 10^{-3} M derişiminde 60 sn'de gerçekleştiği görülmüştür.

Kalıp molekülün optimum koşullarda söküldüğü sensörler ile analog moleküller (propanil, 3,4-dikloroanilin, üre, diuron) yanında seçicilik çalışmaları yapılmış ve geliştirilen sensörlerin bu analoglar yanında seçiciliğinin oldukça yüksek olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, monuron ve metoxuron eklenmiş zirai herbisit numunesi kullanılarak sensörün yanıtı test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fenilüre herbisitler, monuron, metoxuron, moleküler baskılı polimer, elektropolimerizasyon, kalem grafit elektrot.

ABSTRACT

VOLTAMMETRIC SENSOR DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION FOR THE DETERMINATION OF PHENYLUREA HERBICIDES.

Kübra GENÇDAĞ ŞENSOY

Doctoral Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr A. Ersin KARAGÖZLER
2017, 73 pages

In this thesis, imprinting of phenylurea herbicides by electrochemical polymerization on single used pencil graphite electrodes was implemented for the first time in the literature.

For this purpose, electrochemical behaviors of phenylurea herbicides, monuron or metoxuron, were examined and it was seen and decided that p-phenylenediamine was the best appropriate monomer for electrochemical polymerization after having determined the optimum polymerization conditions (rate of polymer film growth, pH of the medium, mole ration of monomer/template molecule, polymer film thickness) molecular imprinted polymers were electropolymerized on pencil graphite electrodes. Afterwards, leaching of template from the polymer matrix by chronoamperometry was studied.

Following the step, in order to specify the performance of the sensors back-binding studies by means of wet adsorption were realized. It was seen that the maximum binding were occurred by both molecules at 10^{-3} M concentration at 60 s.

Employing sensors that templates were leached at optimum conditions selectivity studies were performed in the presence of some analogues molecules (propanil, 3,4-dichloroaniline, urea, diuron) and it was seen that selectivity of the developed sensors towards this analogues were acceptable high. Furthermore, the responses of the developed sensors were tested on a synthetically prepared agriculture herbicide samples spiked with monuron and metoxuron.

Key Words: Phenylurea Herbicides, Monuron, Metoxuron, Electropolymerization, Molecular Imprinted Polymer, Pencil Graphite Electrode.

ÖNSÖZ

Günümüzde hedef analitin analizine özgü pahalı ekipmanların kullanılması yerine hızlı, basit ve ucuz analitik tekniklerin geliştirilmesi özellikle gelişmekte olan ülkelerde önem kazanmaktadır. Bu kapsamda projede, molekül baskılı polimerler ile hedef moleküle seçimli elektrokimyasal tayin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Tabii ki en yeni uygulamalardan biri olan molekül baskılama yönteminde, yöntemi oturtmak ve uygun parametreleri belirlemek zaman alıcıdır ve deneyim gerektirir.

Tez çalışmam sırasında, deneylerin planlanması ve sonuçların yorumlanmasında, bilgi birikimi ve deneyimlerinden yararlandığım, hiçbir zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen sevgili danışman hocam Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER'e teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Tez izleme komitemde yer alan, her toplantımızda çalışma sırasında karşılaştığım zorlukların giderilmesinde tartıştığımız ve önerilerinden yararlandığım Prof. Dr. Cafer TURGUT ve Doç. Dr. Mihrican MUTİ ERDEM'e teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarında çalıştığım ve birlikte çalışmaktan her zaman mutluluk duyduğum, bilgi ve deneyimlerini paylaşmaktan çekinmeyen ve yol gösteren Öğr. Gör. Dr. Mert SOYSAL'a özel olarak teşekkürümü sunmayı borç bilirim.

Daima yanımda olan ve bunu fazlasıyla hissettiren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, mutlu ve huzurlu olmam için elinden geleni yapan, motivasyonum her düştüğünde toparlanmamı sağlayan canımdan öte AİLEM ve EŞİM iyiki varsınız.

Kübra GENÇDAĞ ŞENSOY

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çevre Kirliliği ve Pestisitler.....	2
1.1.1. Pestisitlerin Tanımlanması ve Sınıflandırılması.....	3
1.1.2. Fenilüre Herbisitler	6
1.2. Moleküler Baskılama ve Sensörler	6
1.3. Pestisit Analiz Yöntemleri	8
1.3.1. Spektrofotometrik ve Kromatografik Yöntemler	8
1.3.2. Elektrokimyasal Yöntemler.....	11
1.4. Voltametri: Genel Bilgiler.....	11
1.4.1. Puls Teknikleri ve Önemi.....	12
2. KAYNAK ÖZETLERİ	14
2.1. Fenilüre Herbisitlerin Analizine Yönelik Yapılan Çalışmalar	14
2.1.1. Fenilüre Herbisitlerinden Monuron'un Analizine Yönelik Yapılan Çalışmalar Pestisit Analiz Yöntemleri	16
2.1.2. Fenilüre Herbisitlerinden Metoxuron'un Analizine Yönelik Yapılan Çalışmalar	17
2.2. Moleküler Baskılı Sensörler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar	18

2.3. Elektrokimyasal Tayinle Yapılan Çalışmalar	18
3 . MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	19
3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	20
3.3. Deneylerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanmaları	20
3.3.1. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisi.....	20
3.3.2. Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisinin Hazırlanması	20
3.3.3. Kalıp Molekül Çözeltilerinin (Monuron, Metoxuron) Hazırlanması	20
3.3.4. Monomer Çözeltilerinin Hazırlanması	21
3.4. Elektrotların Hazırlanması.....	21
3.4.1. Kalem Grafit Elektrotların (PGE) Hazırlanması	21
3.4.2. Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Polimer Film Oluşturulması	21
3.4.3. Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Oluşturulan Polimer Matriks İçerisinde Tutuklanan Kalıp molekülün Sökülmesi.....	22
3.4.4. Elektrot Yüzeyindeki Polimer Film İçerisinden Sökülen Kalıp Molekülün Geri Bağlanması.....	22
3.4.5. Seçimlilik.....	22
3.4.6. Gerçek Örneklerle Yapılan Çalışma.....	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	24
4.1. Monomerlerin ve Kalıp Moleküllerin Yükseltgenme Potansiyellerinin Belirlenmesi Çalışmaları	24
4.1.1. Monomerlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi.....	25
4.1.2. Kalıp Moleküllerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi	29
4.2. Kalıp Moleküllerin Baskılanmasındaki Optimum Koşulların Belirlenmesi Çalışmaları	31
4.2.1. Film büyütmede kullanılan destek elektrolit pH'sının etkisi.....	32

4.2.2. Elektrot Yüzeyinde Oluşturulan Polimere Film Büyütme Hızının Etkisinin İncelenmesi	37
4.2.3. Kalıp Molekül ve p-fenilendiamin'in Derişim Oranının Belirlenmesi	39
4.2.4. Elektrot Yüzeyindeki Polimer Film Kalınlığının (CV çevrim sayısı) Belirlenmesi	41
4.3. Kalıp Molekülün Polimer Matriksten Sökülme Etkinliği	43
4.4. Kalıp Molekülün Geri Bağlanması	45
4.5. Seçimlilik	52
4.6. Gerçek Numune Uygulaması	58
5. SONUÇ	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BR	: Britton-Robinson
CA	: Kronoamperometri
CV	: Çevrimli voltametri
DAD	: Diod dizi dedektör
DDT	: Dikolorodifenil trikloroetan
ECD	: Elektron yakalama dedektörü
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FPD	: Alev fotometrik dedektör
GC	: Gaz kromatografisi
HEDA	: 1,6-hekzandiol etoksilatdiakrilat
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC	: Sıvı kromatografisi
MIP	: Moleküler baskılanmış polimer
MS	: Kütle spektrometrisi
N	: Azot
NPD	: Azot-fosfor dedektör
P	: Fosfor
QuEChERS	: Quick, easy, cheap, effective, rugged, safe (Hızlı, kolay, ucuz, etkin, sağlam, emin)
RPA	: Radix paeoniae alba
TQ	: Triple quadrupole (üçlü kuadrupol)
TOF	: Time of flight (uçuş zamanı)
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
UV	: Ultraviyole
XSD	: Halojen spesifik dedektör

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Moleküler baskılı polimer hazırlama basamakları	7
Şekil 1.2. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	12
Şekil 1.3. (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması. (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen I-E eğrisi	13
Şekil 4.1 10^{-3} M derişiminde hazırlanan monomerlerin farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları.	25
Şekil 4.2. 10^{-3} M monuron'un farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları	29
Şekil 4.3. 10^{-3} M metoxuron'un farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları	30
Şekil 4.4. A) 10^{-3} M monuron'un pH 2 BR tamponunda polimerizasyonu sonrasında, pH 2, 6 ve 10 BR çözeltisi içerisinde verdiği DPV yanıtlarını gösteren histogram. B) pH 2'de büyütülmüş baskılanmış ve kontrol elektrotların pH 2'deki DPV voltamogram örneği	33
Şekil 4.5. 10^{-3} M monuron'un pH 10 BR tamponunda polimerizasyonu sonrasında, pH 2, 6 ve 10 BR çözeltisi içerisinde verdiği DPV yanıtlarını gösteren histogram	34
Şekil 4.6. 10^{-3} M monuron'un pH 6 BR tamponunda polimerizasyonu sonucu elde edilen elektrot (baskılanmış) ve monuron içermeyen sadece p-fenilendiamin içeren çözelti ile polimerize edilmiş elektrotun (kontrol) diferansiyel puls voltamogramları.....	35
Şekil 4.7. 10^{-3} M metoxuron'un pH 2 BR tamponunda polimerizasyonu sonrasında, pH 2, 6 ve 10 BR çözeltisi içerisinde verdiği DPV yanıtlarını gösteren histogram. B) pH 2'de büyütülmüş baskılanmış ve kontrol elektrotların pH 2'deki DPV voltamogram örneği	36
Şekil 4.8. 10^{-3} M metoxuron'un pH 10 BR tamponunda polimerizasyonu sonrasında, pH 2, 6 ve 10 BR çözeltisi içerisinde verdiği DPV yanıtlarını gösteren histogram	37

- Şekil 4.9. 10^{-3} M monuron'un 0.1 M pH 2 BR tamponunda farklı tarama hızlarında polimerizasyonu sonrasında elde edilen DPV yanıtlarını gösteren histogram 38
- Şekil 4.10. 10^{-3} M metoxuron'un 0.1 M pH 2 BR tamponunda farklı tarama hızlarında polimerizasyonu sonrasında elde edilen DPV yanıtlarını gösteren histogram..... 38
- Şekil 4.11. Farklı derişim oranlarında hazırlanan p-fenilendiamin:monuron çözeltileri ile oluşturulan, polimer filmlerin içerisinde tutuklanan monurona ait pik akım yükseklikleri ile elde edilen histogram..... 40
- Şekil 4.12. Farklı derişim oranlarında hazırlanan p-fenilendiamin:metoxuron çözeltileri ile oluşturulan, polimer filmlerin içerisinde tutuklanan monurona ait pik akım yükseklikleri ile elde edilen histogram..... 40
- Şekil 4.13. Farklı çevrim sayılarında oluşturulan polimer filmlerin, tutuklanan monurona ait pik akım yüksekliklerini veren histogram 41
- Şekil 4.14. Farklı çevrim sayılarında oluşturulan polimer filmlerin, tutuklanan metoxurona ait pik akım yüksekliklerini veren histogram 42
- Şekil 4.15. Elektrot yüzeyinde oluşturulan polimer film içerisine tutuklanan monuronun, farklı sürelerde (90, 180, 270 ve 360 sn), farklı pH ortamlarında kronoamperometri ile sökülmesinin ardından, elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogram 44
- Şekil 4.16. Elektrot yüzeyinde oluşturulan polimer film içerisine tutuklanan metoxuronun, farklı sürelerde, farklı pH ortamlarında kronoamperometri ile sökülmesinin ardından, elektrotlardan elde edilen pik akımlarını veren histogram 45
- Şekil 4.17. Film içerisine tutuklanan monuronun, söküldükten sonra farklı sürelerde, farklı derişimlerde monuron çözeltilerine daldırılarak (yaş adsorpsiyon) geri bağlanması sonrasında, elektrotlardan elde edilen pik akımlarını veren histogramlar..... 46
- Şekil 4.18. Kontrol ve çıplak elektrotların farklı sürelerde, 10^{-3} M monuron çözeltilisine daldırılması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar 47

- Şekil 4.19. Kontrol ve çıplak elektrotların farklı sürelerde, 10^{-5} M monuron çözeltisine daldırılması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar.....47
- Şekil 4.20. Film içerisine tutuklanan monuronun, söküldükten sonra farklı sürelerde, farklı derişimlerde metoxuron çözeltilerine daldırılarak (yaş adsorpsiyon) geri bağlanması sonrasında, elektrotlardan elde edilen pik akımlarını veren histogramlar.....48
- Şekil 4.21. Kontrol ve çıplak elektrotların farklı sürelerde, 10^{-3} M metoxuron çözeltisine daldırılması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar.....49
- Şekil 4.22. Kontrol ve çıplak elektrotların farklı sürelerde, 10^{-3} M metoxuron çözeltisine daldırılması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar.....49
- Şekil 4.23. Şekil 4.17'deki histogramda en yüksek geri bağlanma süresi (60 s) için ölçülen pik akım yanıtlarının monuron derişimi ile değişimini veren grafik50
- Şekil 4.24. Şekil 4.20'deki histogramda en yüksek geri bağlanma süresi (60 s) için ölçülen pik akım yanıtlarının metoxuron derişimi ile değişimini veren grafik50
- Şekil 4.25. Monuron'un en düşük üç derişimine karşılık gelen sinyal büyüklükleri ile çizilen çalışma eğrisi51
- Şekil 4.26. Metoxuron'un en düşük üç derişimine karşılık gelen sinyal büyüklükleri ile çizilen çalışma eğrisi52
- Şekil 4.27. Monuron ve analog moleküllerin çözelti ortamında (A) tek başlarına, (B) ikili karışım, (C) üçlü ve çoklu karışım halinde bulunması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar56
- Şekil 4.28. Metoxuron ve analog moleküllerin çözelti ortamında (A) tek başlarına, (B) ikili karışım, (C) üçlü ve çoklu karışım halinde bulunması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar57

Şekil 4.29. Geliştirilen monuron ve metoxuron sensörünün gerçek numunelere uygulandıktan sonra elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar 59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan kimyasalların isimleri ve temin edilen markalar.....	19
Çizelge 3.2. Deneyleerde kullanılan cihazların isimleri ve üretici firmaları.....	20
Çizelge 3.3. Diferansiyel Puls Voltometri (DPV) Koşulları	22
Çizelge 3.4. Seçimlilik deneyleerde kullanılan moleküllerin açık yapıları	23
Çizelge 4.1. Çevrimli Voltometri (CV) Koşulları	24
Çizelge 4.2. Monuron ve Metoxuron'un yükseltgenme pik potansiyelleri değerleri.	30
Çizelge 4.3. Diferansiyel puls tarama koşulları	32
Çizelge 4.4. Destek elektrolit pH'sının etkisinin incelenmesi için uygulanan koşullar	32
Çizelge 4.5. Film büyütme hızının etkisinin incelenmesi için uygulanan koşullar	37
Çizelge 4.6. Derişim oranının belirlenmesi için uygulanan koşullar	39
Çizelge 4.7. Polimer film kalınlığını belirlemek için uygulanan koşullar	41
Çizelge 4.8. En yüksek baskılanmanın gerçekleştiği kimyasal/elektrokimyasal koşullar	42
Çizelge 4.9. Monuron baskılanmış sensörün kalıp ve analog moleküllere verdiği yanıtlar.....	53
Çizelge 4.10. Metoxuron baskılanmış sensörün kalıp ve analog moleküllere verdiği yanıtlar	53
Çizelge 4.11. Monuron'un ikili, üçlü ve çoklu karışımlardaki pik akım yanıtları	54
Çizelge 4.12. Metoxuron'un ikili, üçlü ve çoklu karışımlardaki pik akım yanıtları	54
Çizelge 4.13. Monuron ve metoxuron içeren/içermeyen herbisit ilaçlarının pik akım yanıtları.....	59

1. GİRİŞ

Pestisit, zararlı mikroorganizmaları engellemek, kontrol altına almak ya da zararları en aza indirmek için kullanılan madde veya karışımlardır. Atmosfere, suya ve toprağa karışan pestisitler, besin zincirine girerek, kullanıldıkları alan dışındaki türlere de etki etmektedir. Bu nedenle pestisit kalıntılarının duyarlı bir şekilde tayin edilmesi, bu tayin için amaca uygun, hızlı ve güvenilir yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır.

Pestisitler, kullanım alanları bakımından insektisit (böcek öldürücü), herbisit (yabani ot öldürücü), fungusit (mantar öldürücü), rodentisit (kemirgen öldürücü) vb. şeklinde sınıflandırılan kimyasal maddelerin tümünü kapsamaktadırlar. Bu tez çalışmasında, fenilüre herbisitlerin tayinine yönelik voltametrik ölçüme uygun, moleküler baskılı polimer (MIP) ile modifiye edilmiş baskılı grafit elektrotların geliştirilmesi ve zirai ilaç ve gıda vb. örneklerine uyarlanması hedeflenmiştir.

Bir tarım bölgesi olan Aydın, pestisitlerin yoğun olarak kullanıldığı bir bölgedir. Kullanılan bu pestisitlerin toprağa ve suya karışarak çevre kirliliği oluşturmaları ayrıca meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntıları nedeniyle insan sağlığı açısından da tehlike oluşturmaları söz konusudur. Çok düşük derişimde olmasına rağmen bu kirleticilerin günümüzdeki en etkin tayin yöntemleri gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) ve sıvı kromatografi-kütle spektrometri'dir (LC-MS). Gerek başlangıç gerekse analiz başına birim maliyeti itibarıyla her iki yöntem de yüksek maliyetli yöntemlerdir. Oysa elektrokimyasal sensörler, hazırlanmalarındaki kolaylık ve ucuzluk yanında düşük gözlenebilme sınırları nedeniyle tercih edilirler.

Moleküler baskılanmış polimerler, üç boyutlu çapraz bağlı polimerik yapı içerisinde hedeflenen molekül veya iyon için seçici tanıma bölgelerine sahip, yeni nesil akıllı malzemelerdir. Bu üç boyutlu çapraz bağlı polimerik malzemeler, fonksiyonel ve çapraz bağlayıcı monomerlerin, ilgilenilen kalıp molekülün etrafında polimerizasyonu ile elde edilirler. Polimerizasyondan sonra kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılmasıyla şekil, boyut ve fonksiyonel gruplar açısından hedef analitin tekrar bağlanabileceği tanıma bölgeleri oluşturulur. Bu teknik ile sentezlenen baskılanmış polimerler kararlı ve sağlam malzemeler

olmalarının yanında, analite oldukça yüksek seçicilik gösterirler. Son yıllarda moleküler baskılanmış polimerler bu üstün özellikleri nedeniyle ayırma, sensörler vb. uygulamalarda büyük ilgi çekmektedirler.

1.1. Çevre Kirliliği ve Pestisitler

Pestisit, kimyasal bir madde, virüs ya da bakteri gibi biyolojik bir ajan, antimikrobik, dezenfektan ya da herhangi bir araç olabilir. Zararlı organizmalar, insanların besin kaynaklarına, mal varlıklarına zarar veren, hastalık yayan böcekler, bitki patojenleri, yabancı otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar ve mikroplar olabilir. Her ne kadar pestisitlerin kullanılmasının bazı yararları olsa da insan, hayvan ve çevre sağlığı için potansiyel toksisiteyi nedeniyle bazı sorunlar da yaratabilir (Anonim, 2012a).

Yoğun ve bilinçsiz bir şekilde pestisit kullanımı sonucu gıdalarda, toprak, su ve havada pestisit kendisi ya da dönüşüm ürünleri kalabilmektedir. Tüm dünyada tarımsal sistemin önemli bir parçası olan pestisit kullanımında, tarımsal ürünlerde kalıntı riski ve çevreye olumsuz etkisi dikkatle üzerinde durulması gereken konulardır (Tiryaki vd., 2010).

Tarımsal alanlara uygulanan pestisitler; hava, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçerek dönüşüme uğrar. Bir pestisit çevredeki hareketlerini, onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir.

Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı buharlaşma ve sürüklenme nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalır.

Havaya karışan pestisit rüzgârlarla taşınarak yağmur, sis veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bunlarda kalıntı ve toksisiteye neden olabilir.

Toprağa geçen pestisitler, güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal yıkıma; bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik yıkıma uğrar. Toprak içine geçmiş pestisitler kapiler su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınarak buradan havaya karışır (Anonim, 2012b).

1.1.1. Pestisitlerin Tanımlanması ve Sınıflandırılması

Pestisitler için Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından yapılan tanım şu şekildedir; “insan veya hayvanlarda oluşabilecek hastalıkları taşıyıcı; gıdaların, tarımsal ürünlerin, ahşap ve ahşap ürünlerinin veya hayvan yemlerinin üretimi, işlenmesi, taşınması, depolanması ve/veya pazarlanması sırasında bu uygulamaları olumsuz etkileyecek her türlü zararlının önlenmesi, yok edilmesi veya kontrol altına alınması amacıyla veya hayvanlar üzerinde veya vücutlarında bulunabilecek zararlıların kontrol altına alınması amacıyla kullanılan maddelerdir. Bu tanım, ayrıca bitki büyümesini düzenleyici, yaprak dökücü, kurutucu veya meyve seyreltici veya ham meyvelerin dökülmesini önleyici etkenleri ve depolanma ve taşınma sırasında ticari malların bozulmasını önlemek amacıyla hasat öncesi ve sonrası ürüne uygulanan maddeleri de kapsamaktadır.” (FAO, 2003).

Pestisitler görünüşlerine, 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. Pestisitlerin sınıflandırılmasında formülasyon şekillerine göre ve etkili oldukları zararlı grubuna göre olan sınıflandırma daha yaygın olarak kullanılır.

Formülasyon şekillerine göre sınıflandırma:

- Toz ilaçlar (Dust)
- Islanabilir toz ilaçlar (WP)
- Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC veya EM)
- Solüsyon konsantre ilaçlar (SC)
- Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)
- Yazlık ve kışlık yağlar
- Granüller (G)
- Peletler
- Tabletler
- Toz tohum ilaçları
- Sıvı tohum ilaçları
- Aerosoller

- Zehirli yemler
- Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- Akıcı konsantreler (FC)
- Kuru akışkanlar

Kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırma:

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

Etki şekillerine göre sınıflandırma:

➤ Bitkide

- Sistemikler
- Yarı sistemikler
- Sistemik olmayanlar

➤ Zararlıda

- Mide zehiri, zararlının vücuduna ağız yoluyla verilip sindirim sistemine geçtikten sonra zehirlenmelere sebep olur.
- Değme (temas) zehiri, zararlıların ilaçlanmış yüzeylerde gezinmeleri sırasında kutikuladan (bitkilerde bulunan koruyucu ve su geçirmez özellikte mumsu bir tabaka) nüfuz ederek vücut içerisine girip etkili olan zehirlerdir.
- Solunum zehiri, gaz haline geçerek solunum organlarından vücut içerisine giren zehirlerdir.

Tarım ilaçları, bu sınıflandırmaların dışında etkili madde grubuna göre de sınıflandırılır.

Bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırma:

- Klorlandırılmış hidrokarbonlar: Klorlandırılmış hidrokarbonlar yapılarında, karbon, hidrojen ve klor atomları bulunduran basit bir kimyasal sınıfı oluşturur. 1940'lı yıllarda böcek öldürücü olarak kullanıma giren bu ilaçlar, günümüzde önemini kaybetmiştir. Bu sınıfın üyelerinin çok güçlü temas ve mide zehiri etkileri yanında, solunum organlarına etkileri de söz konusu olabilir.
- Organik fosforlu pestisitler: Dünyada pestisit tüketiminin yaklaşık % 45'ini bu grup bileşikler oluşturur. Sentezlenmelerinin kolay oluşu, bu grup bileşiklerin çeşitlenmesine neden olmuştur. Grup içerisindeki etken maddelerin buharlaşma, suda çözünme, kalıcılık, sıcakkanlılara zehirlilikleri gibi fizikokimyasal özellikleri dikkate değer farklılık gösterir. Bu nedenle de nerdeyse her zararlıya uygun özellikte organik fosforlu bir etken madde bulunabilir. Bu gruptaki pestisitler deri, sindirim ve solunum yoluyla etkili olur.
- Karbamatlı insektisitler: Karbamik asit esterleri olan bu grup insektisitler, temas yoluyla etkili olabildikleri gibi sistemik etkili de olabilir. İnsan üzerindeki zehirlenme etkileri organik fosforularla aynı olmakla beraber, enzim düzeylerinin normale dönmesi daha kısa sürede olur.
- Pyrethroid (Piretroit) insektisitler: Bu grup kimyasallar, son yıllarda çok önem kazanmıştır. Pire otu cinsine ait belirli türlerin çiçeklerinin öğütülmesi ile elde edilen piretrum ekstraktı %1-2 pirethrins içerir. Doğal piretrumların insektisit olarak birçok avantajları vardır. Bunlar; geniş spektrumlu olmaları, memelilere karşı zehirliliklerinin düşük düzeyde olması ve doğal koşullarda kısa sürede dekompoze olmalarıdır. Ancak, kolay bozulmalarının yanı sıra, üretim maliyetinin oldukça yüksek olması, üretiminin sürekli olmasındaki zorluklar doğal piretroitlerin dezavantajlarındanır. İnsanlar üzerinde sistemik ve akut toksisiteleri düşüktür, ancak zehirlenme belirtileri organik fosforlu bileşik zehirlenmeleri ile karıştırılabilir (Anonim, 2012c).

1.1.2. Fenilüre Herbisitler

Yabancı otları yok etmek için kullanılan herbisitlerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bitkilerdeki etkilerine göre herbisitler ikiye ayrılır. Bütün bitki türlerini etkileyen herbisitlere seçici olmayan (*nonselektif*); belirli bitki türleri için toksik, diğerleri için zararlı olmayanlara ise *selektif* herbisitler denmektedir.

Bitkilerdeki etki yeri ve kullanma şekillerine göre herbisitler üç alt gruba ayrılabilir:

- 1) Kontakt herbisitler: Bitki yaprak ve gövdesi ile temasta bitkiye zarar verirler.
- 2) Sistemik herbisitler: Bitkinin vasküler sisteminde yayılarak bitkiye zarar verirler. Bu tip herbisitler bitkinin yaprak ve kökü ile temasta olduğunda, çok hızlı bir şekilde bitkinin damarları tarafından absorbe olur. Kuvvetli kök sistemi olan yabancı otların yok edilmesinde kullanılırlar.
- 3) Bitkinin kök sistemini veya çimlenen tohumlarını etkileyen herbisitler: Toprağa karıştırılan herbisit buradaki istenmeyen bitki tohumlarını yok eder.

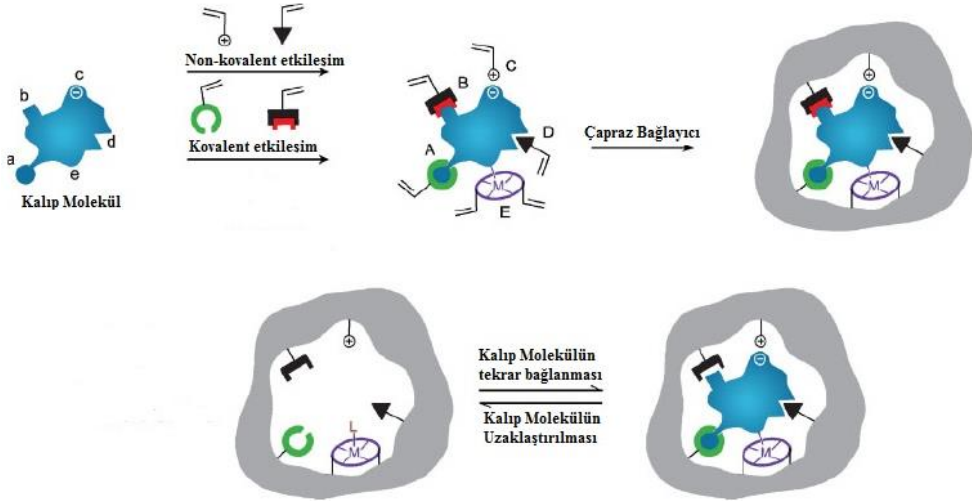
Substitüe üre grubundan N-aril-N,N-dialkilüre yapısındaki herbisitlere *fenilüre herbisitler* denir. Monuron, diuron ve fluometuron örnek verilebilir. Seçici olmayan herbisitler olarak kullanılırlar. Ayrıca selektif (ön koruyucu) olarak tek yıllık bitkilerin yok edilmesinde ve çok yıllık bitkilerin kontrolünde de kısırlaştırıcı olarak kullanılırlar. Bu grup herbisitlerin toksisiteleri genel olarak düşüktür. Uzun süreli uygulamaları, sıçan ve köpeklerde herhangi bir toksik etki göstermemektedir.

Ancak yapılan araştırmalarda, substitüe üre grubu herbisitlerden bazılarının mutajenik ve kanserojenik özellik gösteren N-nitrozo bileşiklerini oluşturdukları gösterilmiştir. Monuron ve fenuron bu herbisitlere örnek olarak verilebilir (Vural, 1984).

1.2. Moleküler Baskılama ve Sensörler

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP'ler) kalıp molekül ile kompleks oluşturan fonksiyonel monomerlerin polimerleştirilmesi ile üretilirler. Polimerizasyondan

sonra yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden sökülür. Uygun koşullar altında, bu boşluklar kalıp molekülün büyüklüğünü, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanır, seçici ve etkin olarak kalıp molekülün bağlanmasını sağlarlar.



Şekil 1.1. Moleküler baskılı polimer hazırlama basamakları

Molekül baskılanmış polimer hazırlama yöntemi genellikle üç basamaktan oluşur:

- 1) Fonksiyonel monomerler ve kalıp molekül arasında bağlanma kovalent ya da non-kovalent etkileşimlerle gerçekleşir.
- 2) Çapraz bağlayıcı ajanlarla oluşturulan fonksiyonel monomer-kalıp kompleksi polimerleştirilir.
- 3) Polimerizasyondan sonra, uygun bir yıkama ajanı ile kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır.

MIP sensörün maliyeti üretim ve sınırsız kullanım süreleri göz önüne alındığında çok ucuzdur. Bunun yanı sıra MIP'ler kolay hazırlanabilir, kararlıdır ve oldukça spesifik moleküler tanıma yetenekleri vardır. Bu belirgin fiziksel ve kimyasal kararlılık, biyomoleküllerin tanıma amaçlı kullanılmadığı durumlarda kullanılma kolaylığı sağlar (Özgür vd., 2015).

Elektropolimerizasyon ile moleküler baskılı polimer sentezinin ise, yukarıda anlatılan kimyasal polimerizasyona kıyasla bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar;

- Tepkimeler oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.
- Elektrot yüzeyinde oluşan polimer filmlerin kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
- Homojen filmler oluşmaktadır.

Elektropolimerleşme koşullarının ayarlanması ile, istenilen homojenlikte ve kalınlıkta filmlerin elde edilmesi baskılama işleminin kontrolü açısından önemli bir avantajdır.

1.3. Pestisit Analiz Yöntemleri

Pestisit kalıntı analizlerinin zorluğu; çok farklı fiziko-kimyasal özelliklere sahip yüzlerce aktif maddenin, farklı matrislerde, aynı anda analiz edilmesi gerekliliğinden ileri gelir. Bu sebeple; güvenilir, sağlam, hızlı, hassas ve maliyeti düşük metotların geliştirilmesi son derece önemlidir (Açar, 2015).

1.3.1. Spektrofotometrik ve Kromatografik Yöntemler

İlk pestisit kalıntı analizleri kolorimetrik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. 1944 yılında türevlendirme ile mavi renk oluşturulması ve bu mavi rengin kolorimetrik olarak belirlenmesi temeline dayandırılarak sebzelerde DDT analizi gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde farklı pestisit analizleri de yapılmıştır. Ancak bu şekilde, birden fazla pestisit analizi yapılması mümkün değildir.

Çoklu kalıntı analizlerine ilk geçiş 1950'li yıllarda ince tabaka kromatografisi (TLC) ile gerçekleştirilmiştir. Bu teknik ile 20 kadar pestisit bir saatten daha kısa sürede analiz edilmesi mümkün olmuştur. O yıllarda TLC tekniği pestisit analizlerinde en yaygın kullanılan teknik olmuştur. Takip eden yıllarda dolgu kolonların kullanıldığı gaz kromatografisi (GC) tekniği alternatif teknik olarak öne çıkmaya başlamış ve 1950'li yıllardan 1960'lı yılların ortasına kadar geçen zamanda çeşitli seçici dedektörlerin (alev fotometrik dedektör (FPD), azot-fosfor dedektörü (NPD), elektron yakalama dedektörü (ECD), halojen spesifik dedektör (XSD)) geliştirilmesi, GC tekniğini pestisit analizlerinde en yaygın kullanılan teknik haline getirmiştir.

Takip eden dönemlerde, yüksek ayırma gücüne sahip kapiler kolonların geliştirilmesi GC tekniğinde devrim yaratmış ve tekniğin çoklu kalıntı analizlerindeki etkinliği ve başarısı son derece artmıştır. Bu önemli özellikleri ve hem performans hem maliyet açısından uygun olması nedeniyle kapiler GC tekniği, 1960'lı yılların sonlarında pestisit analizlerinde en etkin ve en yaygın kullanılan teknik haline gelmiştir. Kullanılan pestisitlerin % 60'dan fazlasının yapıları itibarıyla GC ile analize uygun olması, GC tekniğini her zaman için pestisit analizlerinde vazgeçilmez kılmaktadır.

Zaman içerisinde yeni geliştirilen ürünler ile birlikte kullanılan pestisit çeşitleri ve kullanım şekilleri farklılaşmaya başlamış ve modern pestisitler olarak adlandırılan ve daha düşük uygulama miktarları gerektiren pestisitlerin kullanımı oldukça artmıştır. Bu pestisitlerin birçoğu oldukça polar yapıda, uçuculuğu düşük ve/veya ısıya karşı duyarlı olduklarından GC ile analiz edilmeye uygun değildirler. Bu noktada, türevlendirme aşaması içeren gaz kromatografi/kütle spektrometri (GC/MS) metotları bu tür pestisitlerin analizlerinde öne çıkmaya başlamıştır. GC/MS teknolojisi 1970'li yılların sonunda ticari anlamda üretilmeye başlansa da, pestisit analizlerinde yaygın kullanımı 1990'lı yılları bulmuştur. Diğer taraftan, polar pestisitlerin birçoğunun herhangi bir türevlendirme yapılmadan sıvı kromatografi (LC) ile analizinin mümkün olması, 1980'lerde UV ya da floresans dedektör ile birlikte kullanılan LC tekniğinin pestisit analizlerine girmesini ve polar pestisitlerin belirlenmesinde GC tekniğine tamamlayıcı bir teknik olarak kullanılmaya başlamasını sağlamıştır.

1990'lı yıllarda kütle spektrometri (MS) tekniğinin analizlerde kullanımının yaygınlaşması ile pestisit analizlerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır. Etkili bir ayırım, tanımlama ve miktarsal sonuç sağlamanın yanı sıra, aynı zamanda doğrulama da sağlması MS tekniğinin kullanılma oranını oldukça artırmıştır. Moleküle özgü iyonları tespit etme (SIM modu) temeline dayanarak çalışan bu teknikte, gözlenebilir sınırları 10 ppb seviyelerine kadar inmiş ve GC/MS ve LC/MS sistemleri yaygınlaşarak rutin kalıntı izleme programlarında kullanılmaya başlamıştır.

2000'li yıllarda MS teknolojisindeki gelişmeler sonucu sıralı MS sistemlerinin geliştirilmesi ile seçicilik ve duyarlık daha da artırılmıştır. Moleküle özgü ana iyon ve parçalanma iyonlarını belirleme temeline dayanarak çalışan bu teknikte,

gözlenebilme sınırları 1 ppb seviyelerine kadar inmiştir. LC/MS/MS tekniğinin kullanılmaya başlaması ile, daha önce rutin izleme programlarına alınamayan polar pestisitlerin birçoğunun kapsama dahil edilmesi mümkün olmuştur. Çeşitli sıralı MS sistemleri olmakla birlikte, triple quadropole (TQ) ve ion-trap sistemleri en yaygın kullanıma sahip olan sistemlerdir.

2003'lü yıllarda hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) ekstraksiyon metodu olan **Quechers** pestisit analizlerinde devrim yaratmıştır. Bu metot Michelangelo Anastassiades ve Steven J. Lehotay tarafından geliştirilmiştir. 2003 yılında yayınlanan orijinal metodun ardından iki farklı versiyonu daha (Association of Official Analytical Chemists (AOAC) Official Method 2007.01 ve EN Method 15662) yayınlanmıştır. O zamana kadar Avrupa'da en yaygın kullanılan metoda göre:

% 95 çözücü tasarrufu

% 95 sarf malzeme maliyeti tasarrufu

% 90 zaman tasarrufu sağlamıştır.

Quechers metodu ile yüksek sayıda pestisit in ekstraksiyonu mümkün olmaktadır. Yapı olarak farklı matrislerde kullanılabilir. Ekstraktların hem GC/MS(/MS) hem de LC/MS(/MS) sistemlerine uygun olması nedeniyle yüksek seçicilik ve duyarlık sağlamaktadır. Metodun modifikasyonlara karşı esnek ve sağlam olması farklı koşullarda uygulanabilirliğini artırmaktadır.

Günümüzde yeni teknolojilerin kazandırdıkları sayesinde tek bir örnekte 350-400 pestisit in analizi mümkündür. Quechers metodu sayesinde ekstraksiyon ve temizleme işlemi hızlı ve az çözücü kullanılarak gerçekleştirilebilmekte ve çok sayıda pestisit in ekstraksiyonu mümkün olmaktadır. Gözlenebilme sınırları 1 ppb seviyelerine kadar inmiştir. Analiz süreleri oldukça kısalmıştır (~10-50 dak). Geliştirilen yeni teknoloji cihazlar artık uygun maliyetlerle üretilebildiğinden, bu cihazlar birçok laboratuvar da yer almaya başlamıştır. Henüz pestisit analizlerinde yaygın kullanım alanı bulmamakla birlikte, uçuş zamanı (time of flight, TOF) sistemleri sağladıkları yüksek duyarlık ile dikkat çekmektedir (Açar vd., 2013).

1.3.2. Elektrokimyasal Yöntemler

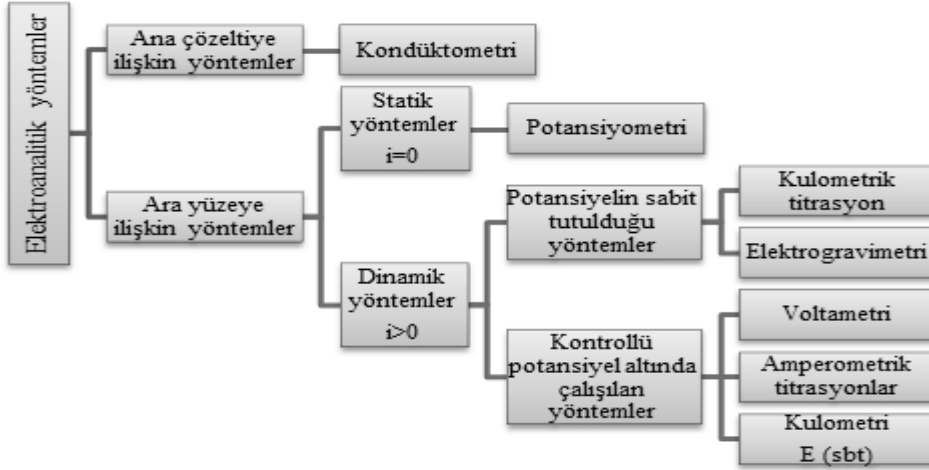
Pestisitlerin analizinde genellikle kromatografik yöntemler kullanılmasına rağmen, elektrokimyasal yöntemlerin bu yöntemlere kıyasla bazı üstünlükleri mevcuttur. Bunlar:

- Kromatografik yöntemlerde kullanılan cihazların pahalı ve kullanım maliyetlerinin fazla olmasının aksine, elektrokimyasal tayin yönteminde kullanılan analizör daha düşük bir maliyete sahiptir.
- Daha az örnek ile çalışmaya imkan sağlar. Analiz sırasında harcanan örnek ve kimyasal miktarı azdır.
- Kromatografik yöntemlerde analiz için uygun bir dedektör temin etmek gereklidir.
- Elektrokimyasal yöntemlerle tayinler daha yüksek duyarlılıkta gerçekleştirilebilmektedir.

Bu nedenle elektrokimyasal yöntemler pestisit analizlerinde kromatografik yöntemlere uygun bir alternatif olarak öne çıkmaktadır (Wang, 2000).

1.4. Voltametri: Genel Bilgiler

Maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanarak, kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapıldığı yöntemlere elektroanalitik yöntemler denir (Şekil 1.2). Elektroanalitik yöntemler, değişik yükseltgenme basamağına sahip türlerin kolayca saptanabilmesi, bu yöntemlerin uygulanmasını sağlayan ticari cihazların kromatograflara ve spektrofotometrelere göre çok daha ucuz olması ve genellikle kimyasal türlerin analitik derişimini belirtmesi gibi üstünlüklere sahiptir (Henden vd., 2001).



Şekil 1.2. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması (Skoog vd., 1998).

Akım-gerilim ve derişim ilişkilerinin çalışma elektrotu denilen küçük yüzey alanlı polarize bir elektrot ile incelendiği elektroanalitik yöntemlere genel olarak voltametri denir. Çalışma elektrotunun damlayan cıva olduğu yönteme de polarografi denir. Akım-gerilim eğrileri, $i = f(E)$; iki ya da üç elektrotlu sistemlerle elde edilir. İkili sistemlerdeki ikinci elektrot polarlanmayan niteliktedir ve karşılaştırma elektrotu adını alır. Üç elektrotlu sistemde kullanılan üçüncü elektrota ise yardımcı elektrot denir.

Voltametricte değişik türden çalışma elektrotları kullanıldığı gibi, değişik türden gerilim kaynakları da kullanılmaktadır. Doğru akım, doğru akıma bindirilmiş alternatif akım, kare dalga akım, değişik türden pulslu akımlar, döngüsel akım bu amaçla kullanılmaktadır (Tural vd., 2006).

1.4.1. Puls Teknikleri ve Önemi

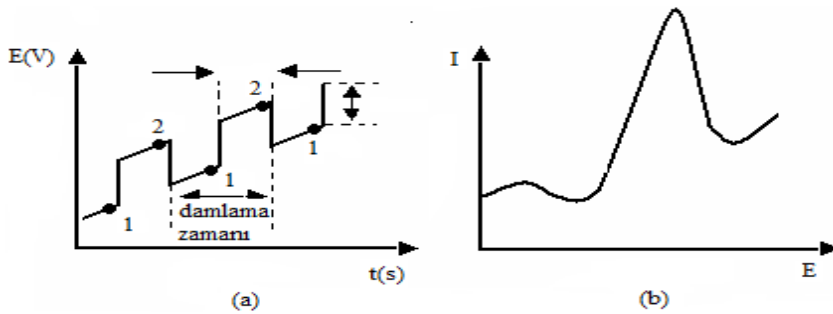
1960'lerde klasik polarografi, birçok laboratuvarında analitik bir araç olarak önemini kaybetti. Bunun en önemli sebebi, spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla bu yöntemin yavaş, kullanımı zor ve tayin sınırının oldukça düşük kalmasıydı. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının düşük olmasının nedeni; düşük konsantrasyonlarda elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımın, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer kapasitif akımın ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa,

daha küçük değerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar. Bu yüzden normal puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir.

Normal puls voltametrisinde pulsun sonunda saptanan akım az da olsa kapasitif bileşen içerir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki payını daha da azaltmak ve böylece seçiciliği arttırmak için pulsun başında ve sonundaki akımları ölçüp, farklarını alma yoluna gidilmiştir. Bu teknikle çalışan yöntem diferansiyel puls voltametrisi denir. Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması ve diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 1.3'te verilmiştir.

Elektrota potansiyel pulsu ilk uygulandığında, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının çok az değiştigi damla ömrünün sonuna doğru sifıra yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek sureti ile faradayik olmayan artık akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlık da artar.

Bu teknik kullanılarak, tersinir elektrot reaksiyonlarında 1×10^{-8} M, tersinmez elektrot reaksiyonlarında ise 5×10^{-8} M madde tayini yapılabilmektedir.



Şekil 1.3. (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması. Akım 1 ve 2 noktalarında ölçülmektedir. (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen I-E eğrisi

Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda bu yöntem en yaygın kullanılan analitik yöntem haline gelmiştir (Nişli vd., 2012).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Fenilüre Herbisitlerin Analizine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Sütteki triazin ve fenilüre herbisitlerin analizinde ekstraksiyon için, vorteks yardımcı yüzey aktif madde ile gerçekleştirilen sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmıştır (Wei vd., 2016).

Kahvaltılık tahıl ürünlerindeki 50 herbisit hızlı ve duyarlı tayini için, yüksek basınç sıvı kromatografi ve elektrosprey kütle spektrofotometresi kullanılmıştır. Bunlardan 22 tür triazin ve fenilüre herbisitlerin asetonitril ile ekstrakte edilebildiği, diğer 28'in ise asetonitril-fosfat tamponu karışımı ile ekstrakte edilebildiği gösterilmiştir (Dong vd., 2016).

Su örneklerindeki fenilüre herbisitlerin, 1,6-hekzandiol etoksilatdiakrilat (HEDA) polimerik monolit ile etkin bir şekilde ekstrakte edilebildiği öne sürülmüştür (Lin vd., 2016).

Monuron ve diğer üç üre türevi herbisit su ve toprak örneklerindeki analizi için, yeni bir yöntem olarak UV ışınlama ile oluşan 2. derece floresans sinyallerinin çoklu kalibrasyon kemometri teknikleri ile birlikte kullanılabilceği gösterilmiştir (Lozano ve Escandar, 2016).

Nehir suları ve şişelenmiş gül suyu örneklerindeki 4 adet fenilüre herbisit ekstraksiyonu için aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon, atık fındık kabuklarından hazırlanmış ve Fe^{3+}/Fe^{2+} 'nin *in situ* indirgemesi ile biyokütleyle manyetik özellik kazandırılmıştır (Wang vd., 2016).

Nehir suyu ve katı örneklerin sıvı kromatografi-DAD analizinden önce, bazı fenilüre herbisitler mezoporöz karbon ile kuvvetlendirilmiş oyuk fiber sıvı faz mikroekstraksiyon ile ekstrakte edilmiştir (Wu vd., 2015).

Erkek sıçanlar ve 20 adet fenilüre herbisit kullanılarak kimyasal yapı ve herbisit toksisitesi arasındaki ilişkiler modellenmeye çalışılmıştır (Can vd., 2013).

Süt ve yoğurt örneklerinde, aralarında monuron ve atrazininde bulunduğu 8 adet herbisit % 78.9-99.9 verimle ekstrakte edilebildiği modifiye edilmiş hızlı, kolay,

ucuz, etkin, sağlam ve emin QuEChERS (QuEChERS: quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) metodunun parametrelerinin optimizasyonu çalışılmıştır (Li vd., 2013).

Yedi adet fenilüre herbisitinin katı gıda maddelerindeki tayininde, matriks katı faz dispersiyonunun kullanıldığı bu çalışmada, analitler ters faz sıvı kromatografi-UV dedektörü ile tayin edilmiştir (Wang vd., 2011a).

Üç farklı fenilüre herbisitinin kapiler elektroforez ve elektrokemilüminesans ile tayininde, elektroforez ayırma koşullarının optimizasyonu çalışılmıştır (Wang vd., 2011b).

Sulardaki 3 triazin ve 2 fenilüre herbisitinin iyonik sıvı esaslı dispersif sıvı-faz mikroekstraksiyon ile, basit ve hızlı bir şekilde ekstrakte edilebildiğini öne süren bu çalışmada, analitler HPLC-DAD ile tayin edilmiştir (Wang vd., 2010).

Sulu örneklerdeki fenilüre herbisitlerinin izolasyonu ve deriştirilmesi için dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonunun kullanıldığı çalışmalardır. Ekstraksiyon verimini etkileyen faktörlerin optimizasyonu çalışılmıştır (Saraji ve Tansazan, 2009).

Fenilüre, karbamat ve fenoksi asit herbisitlerinin gaz kromatografi-kütle spektrometri ile tayini için, analitlerin türevlendirilmesinde potasyum ter-bütoksit/dimetil sülfoksit/etil iyodür ile tepkimenin toksisitesi düşük türevler oluşturduğu için tercih edilmesini öneren bir çalışmadır (Crespo-Corral vd., 2008).

Sekiz adet fenilüre herbisitinin topraktan ekstraksiyonu ve ardından katı-faz ekstraksiyonu ile ekstraktın temizlenip deriştirilmesine dayanan bu çalışmada, analitler LC-DAD ile tayin edilmiştir (Buszewski vd., 2006).

Sulardaki 4 adet fenilüre herbisit kalıntısının akışa enjeksiyon ve ışın indüklenmiş floresans metodu ile tayininin anlatıldığı bu çalışmada, analitik parametreler optimize edilerek tatmin edici sonuçların elde edildiği öne sürülmüştür (Irace-Guigand vd., 2005).

İki farklı polimerin (metakrilik asit ve 2-fluorometil akrilik asit) fonksiyonel monomer olarak ve linuron ile isoproturonun kalıp olarak kullanıldığı moleküler baskılanmış polimerlerin, fenilüre herbisit tayini için katı faz ekstraksiyonda

kullanılmasının test edildiği bu çalışmada, en iyi sonucun metakrilik asit-isoproturon ile elde edildiği gösterilmiştir (Carabias-Martínez vd., 2005).

Taze patates numunelerinde metoksi radikali içeren fenilüre herbisitlerin (monolinuron, linuron, klorbromuron) katı faz ekstraksiyonundan sonra gaz kromatografi, N-P dedektörü ile direkt olarak tayin edilebileceği gösterilmiştir (Escuderos-Morenas vd., 2003).

Yeraltı sularındaki fenilüre herbisitlerin tayini için katı faz ekstraksiyonu ve ters faz kapiler elektrokromatografik analiz koşullarının optimize edildiği bir çalışmadır (Polcaro vd., 2003).

Üre pestisitlerinin fizikokimyasal, toksikolojik ve çevresel özellikleri ile bunların kalıntılarının tayininde kullanılan işlem ve enstrümental yöntemlerin gözden geçirildiği bir derlemedir (review) (Berrada vd., 2013).

Otsu bitkilerdeki 7 fenilüre herbisitinin gaz kromatografi-kütle spektrofotometri ile türevlemeye ihtiyaç olmaksızın tayin edilebileceğini gösteren bir çalışmadır (Peña vd., 2002).

2.1.1. Fenilüre Herbisitlerinden Monuron'un Analizine Yönelik Yapılan Çalışmalar Pestisit Analiz Yöntemleri

Tatlı patatesteki monuron ve diğer 2 fenilüre herbisitinin tayini, kapiler elektroforez ve elektrokemilüminesans deteksiyon ile gerçekleştirilmiştir. Ayırma ve dedeksiyon koşulları optimize edilmiştir (Hu vd., 2015).

Monuron ve diğer iki herbisitinin matriks girişiminin söz konusu olduğu ortamlarda ışın-ındüklenmiş floresans emisyon, sıvı kromatografi ve 2. derece kemometrik algoritma kullanılarak yeni bir yaklaşımla tayin edilebileceği tartışılmıştır (Arancibia ve Escandar, 2014).

İyonik sıvı dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile değiştirilen atık su örneklerine monuron ve diğer 4 fenilüre herbisitinin tayini için yeni bir yöntem geliştirildiği ve valide edildiği öne sürülmüştür (Del Mar Parrilla Vázquez vd., 2014).

Aralarında monuron ve metoxuronun da bulunduğu 15 adet fenilüre herbisitinin pirinç ve mısır örneklerindeki tayini için, HPLC ve floresans dedektörleri kullanılmıştır. Numuneler asetonitril ile ekstrakte edilip, florisil kolonda saflaştırılmıştır (Mou vd., 2008).

Yeraltı sularındaki 4 adet herbisit ile propanilin tayini için katı faz mikroekstraksiyonu ve kolon sonrası için indüklenme ve floresans dedektörünü kullandığı bir çalışmadır (Mughari vd., 2007).

Aralarında monuronun da bulunduğu 10 adet sülfonil ve fenilüre herbisitinin tayini için metot geliştirmeye yönelik bu çalışmada, HPLC-DAD ve HPLC pozitif iyon elektrosprey kütle spektrometri tayin yöntemleri karşılaştırılmıştır. Bu analitlerin küçük miktarlarda eklendiği (spiking) su örnekleri, iki metotla analizlenmiş ve sonuçlar seçicilik ve duyarlılık açısından karşılaştırılmıştır (Carabias-Martínez vd., 2004).

Monuron ve diğer iki fenilüre herbisit kalıntısı içeren suların analizi için, C-18 kartuşunun kullanıldığı katı faz ekstraksiyonu ve HPLC-UV tayin metodunun anlatıldığı bir çalışmadır (Jinying vd., 2004).

Monuron, metoxuron ve 7 adet fenilüre herbisitinin sulu ortamlardan ekstraksiyonu için 6 adet ticari fiberlerden ikisinin (polidimetil siloksan-divinilbenzen ile karbowax baskılanmış reçine) daha uygun olduğu gösterilmiş, desorpsiyon basamağı optimize edilmiş ve tayin HPLC ile yapılmıştır (Lin vd., 2003).

2.1.2. Fenilüre Herbisitlerinden Metoxuron'un Analizine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Musluk suyu ve alkolsüz içeceklerdeki monuron, metoxuron ve diğer üç herbisitinin, katı faz ekstraksiyonundan sonra sıvı kromatografi-UV dedektörü ile tayininin anlatıldığı bir çalışmadır (Kaur vd., 2011).

Aralarında monuron ve metoxuronun da bulunduğu 15 adet fenilüre herbisitinin pirinç ve mısır örneklerindeki tayini için, HPLC ve floresans dedektörleri kullanılmıştır. Numuneler asetonitril ile ekstrakte edilip, florisil kolonda saflaştırılmıştır (Mou vd., 2008).

Monuron, metoxuron ve 7 adet fenilüre herbisitinin sulu ortamlardan ekstraksiyonu için 6 adet ticari fiberlerden ikisinin (polidimetil siloksan divinilbenzen ile carbowax baskılanmış reçine) daha uygun olduğu gösterilmiş desorpsiyon basamağı optimize edilmiş ve tayin HPLC ile gerçekleştirilmiştir (Lin vd., 2003).

2.2. Moleküler Baskılı Sensörler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

Atrazin baskılanmış polimer, üzüm çekirdeklerindeki 4 adet triazin herbisitinin seçimli ve kantitatif olarak ekstraksiyonu için kullanılmıştır (Li vd., 2016).

Radix Paeoniae Alba (RPA) bitki örneklerindeki triazin herbisitlerinin analizi için atrazin molekül baskılı polimer kullanılmıştır (Lia vd., 2016).

Zirai kimyasalların tayininde, örneklerin temizlenmesi ve önderiştirilmesi adımında, moleküler baskılı polimerlerin ekstraksiyon için kullanıldığı çalışmaları özetleyen bir derlemedir (review) (Yi vd., 2013).

2.3. Elektrokimyasal Tayinle Yapılan Çalışmalar

Nehir suları ve topraktaki klortoluronun metanol ile ekstraksiyonundan sonra karbon pasta elektrot kullanılarak voltametrik tayinini gösteren bir çalışmadır (Dejmekova vd., 2013).

Bağlayıcı olarak trikresil fosfatın kullanıldığı karbon pasta elektrotlar ile, voltametrik olarak tayininin anlatıldığı çalışmadır. Sonuçlar HPLC-UV tayini ile karşılaştırılmıştır (Đorđević vd., 2012).

Su ve sebze ekstraktlarındaki linuronun karbon pasta elektrot kullanılarak, sıyırma voltametri ile tayininin anlatıldığı bir çalışmadır (De Lima vd., 2011).

Çevre sularındaki 7 adet fenilüre herbisitinin, misel elektrokinetik kapiler kromatografi-elektrokimyasal dedeksiyon ile ilk kez tayin edildiğini öne süren bir çalışmadır (Chicharro vd., 2005).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Moleküler baskılanmış elektropolimerizasyonda dikkat edilmesi gereken en önemli husus, her ikisi de elektroaktif olan monomer ve kalıp molekülünün (herbisitlerin) yükseltgenme potansiyelleridir.

Amaç, kalıp molekülü yükseltgeyerek veya indirgeyerek elektrokimyasal bozunmaya uğratmadan polimer matrisine tutuklamak olduğu için, monomerin yükseltgenme potansiyelinin herbisitlerin yükseltgenme potansiyelinden daha düşük olması gerekir. Aksi halde, polimer matrisine tutuklanacak olan tür pestisit değil, pestisitün yükseltgenmiş formu olacaktır ki bu durumda bu elektrotun pestisit sensörü olarak seçimli bir davranış göstermeyeceği tahmin edilebilir.

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasalların isimleri ve temin edilen markalar

Kimyasallar	Marka
Anilin	Sigma
Asetik asit (CH ₃ COOH)	Sigma-Aldrich
Benzidin	Fluka
Borik asit (H ₃ BO ₃)	Merck
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Sigma-Aldrich
Diuron	Sigma-Aldrich
Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	Sigma-Aldrich
İndol	Aldrich
Metoxuron	Sigma-Aldrich
Monuron	Sigma-Aldrich
Pirol	Aldrich
Propanil	Sigma-Aldrich
Üre	Sigma-Aldrich
p-fenilendiamin	Sigma
o-fenilendiamin	Sigma
o-toluidin	Aldrich
3,4-etilendioksitiyofen	Aldrich
3,4-dikloroanilin	Sigma-Aldrich
4-metoksifenol	Aldrich

3.2. DeneYlerde Kullanılan Cihazlar

Çizelge 3.2. DeneYlerde kullanılan cihazların isimleri ve üretici firmaları

Kullanılan cihaz	Üretici Firma
Ivium Compact Stat (Elektrokimyasal analizör)	Ivium Technologies B.V.
pH metre	Orion Star, Thermo Scientific
Analitik hassas terazi	XB Serisi, Precisa
Manyetik karıştırıcı	MS 3000 serisi, Misung Scientific Co.
Cell stand	C-3, BASİ
Ultra saf su cihazı	WaterPro PS, Labconco
Mikropipetler	ISOLAB
Pt karşıt elektrot	MW 1032, BASİ
Ag/AgCl referans elektrot	MF-2052, BASİ

3.3. DeneYlerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanmaları

3.3.1. Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisi

Tampon çözelti olarak pH 2–12 arasında kullanılan BR tamponu borik asit, asetik asit ve fosforik asit kullanılarak hazırlandı: 2.29 mL glasiyel asetik asit, 2.69 mL % 85'lik fosforik asit ve 2.4732 g borik asit karıştırılıp su ile hacmi 1.0 litreye tamamlandı. Bu çözeltiye belirli hacimlerde 5 M NaOH ilave edilerek pH: 2–10 aralığında bir seri BR tampon çözeltisi hazırlandı.

3.3.2. Sodyum Hidroksit (NaOH) Çözeltisinin Hazırlanması

DeneYlerde kullanılan çeşitli pH'lardaki (2, 4, 6, 8 ve 10) Britton-Robinson tampon çözeltileri hazırlamada 5 M NaOH çözeltisi kullanıldı.

3.3.3. Kalıp Molekül Çözeltilerinin (Monuron, Metoxuron) Hazırlanması

Monuron ve Metoxuron çözeltileri, günlük olarak 5×10^{-2} M derişiminde dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde hazırlandı. Bu çözeltilerden üç farklı pH ortamında (pH 2, 6 ve 10 Britton-Robinson tamponunda), hücre içerisindeki derişimleri 10^{-3} M olacak şekilde monuron ve metoxuron çözeltileri hazırlandı.

3.3.4. Monomer Çözeltilerinin Hazırlanması

Monomerler, günlük olarak 5×10^{-2} M derişiminde dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde hazırlandı. Bu çözeltiden beş farklı pH ortamında (pH 2, 4, 6, 8 ve 10 Britton-Robinson tamponunda), hücre içerisindeki derişimleri 10^{-3} M olacak şekilde monomer çözeltileri hazırlandı.

3.4. Elektrotların Hazırlanması

3.4.1. Kalem Grafit Elektrotların (PGE) Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan kalem grafit elektrot, Tombo marka kalem uçlarının 3.0 cm uzunluğunda kesilmesiyle hazırlanmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisindeki çözeltiye 1.0 cm dalacak şekilde hücre içerisine yerleştirilmiştir. Kalem grafit elektrotlar tek kullanımlık olup sadece bir ölçüm için kullanılmışlardır.

3.4.2. Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Polimer Film Oluşturulması

Polimerizasyon için uygun olduğu belirlenen elektrolit ortamlarında, farklı monomer/kalıp molekül derişim bileşimlerinde çok sayıda çözelti hazırlanmış ve her bir çözeltiye daha önce kullanılmamış kalem grafit elektrot daldırılarak, çevrimli voltametri ile elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Oluşturulan Polimer Matriks İçerisinde Tutuklanan Kalıp molekülün Sökülmesi

Oluşturulmuş elektrotların polimer matriksindeki kalıp molekül (monuron, metoxuron), farklı pH ortamlarında (pH 2, 6, 10 BR), farklı sürelerde (90, 180, 270, 360 s) kronoamperometri tekniği uygulanarak matriksten uzaklaştırılmıştır. Matriksten uzaklaşp uzaklaşmadığı, pH 2 BR ortamında Diferansiyel Puls Tekniği (DPV) ile voltametrik tarama yapılarak control edilmiştir. Böylece, kalıp molekülü sökmede en uygun pH ve bekleme süresi tayin edilmiştir.

3.4.4. Elektrot Yüzeyindeki Polimer Film İçerisinden Sökülen Kalıp Molekülün Geri Bağlanması

Kronoamperometri uygulanarak matriksten sökülen kalıp molekülün (monuron, metoxuron), matriks içerisine geri bağlanması için yaş (wet) adsorpsiyon uygulanmıştır. 1×10^{-3} , 5×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5} , 1×10^{-5} M olacak şekilde 0.1 M pH 2 BR tamponu içerisinde kalıp molekül çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan bu çözeltilere kalıp molekülün sökülmüş olduğu elektrotlar (MIP) daldırılarak belli sürelerde (30, 60, 90 ve 120 sn) bekletilmişlerdir. Bu sürelerin sonunda çözeltiden çıkarılan elektrotlar, pH 2 BR çözeltisine 5 kere daldırılarak yıkanmış ve kurumaya bırakılmışlardır. Böylece yüzeyde kalanın (polimerin yüzeyine tutunmuş olan, yani non-spesifik olarak bağlanan kalıp molekülün) uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kuruyan elektrotlarla, geri bağlanmanın gerçekleşip gerçekleşmediğini göstermek için 0.1 M pH 2 BR tamponunda DPV tekniği ile (monuron için 0.6 V-1.3 V aralığında, metoxuron için 0.6 V-1.1 V aralığında) voltametrik tarama yapılmıştır.

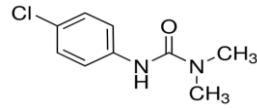
Çizelge 3.3. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Koşulları

$E_{\text{başlangıç}}$: 0.6 V
E_{son}	: monuron için 1.3 V, metoxuron için 1.1 V
Puls süresi	: 50 ms
Puls genliği	: 50 mV
$E_{\text{adım}}$: 4 mV
Tarama hızı	: 20 mV/s

3.4.5. Seçimlilik

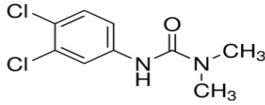
Kimyasal yapısı kalıp molekül (monuron, metoxuron) ile benzer yapıya sahip, açık yapıları aşağıda gösterilmiş olan analog moleküller (diuron, propanil, 3,4-dikloroanilin, üre) ve karışımları (ikili, üçlü ve tümü) ile seçimlilik çalışması yapılmıştır.

Çizelge 3.4. Seçimlilik deneylerinde kullanılan moleküllerin açık yapıları



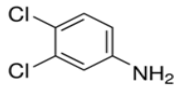
Monuron

MW: 198.65 g/mol



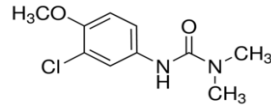
Diuron

MW: 233.09 g/mol



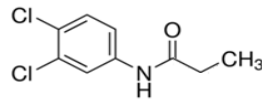
3,4-dikloroanilin

MW: 162.02 g/mol



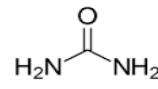
Metoxuron

MW: 228.68 g/mol



Propanil

MW: 218.08 g/mol



Üre

MW: 60.06 g/mol

Bu amaçla, elektroanalitik hücrede karışımının toplam derişimi 1×10^{-3} M olacak şekilde çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilere kalıp molekülün sökülmiş olduğu elektrotlar daldırılarak bir önceki basamakta belirlenen optimum sürede bekletilmişlerdir. Bu sürenin sonunda çözeltiden çıkarılan elektrotlar, pH 2 BR çözeltisine 5 kere daldırılarak yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan elektrotlarla, 0.1 M pH 2 BR tamponunda Diferensiyel Puls Voltametri Tekniği (DPV) ile (monuron için 0.6 V-1.3 V aralığında, metoxuron için 0.6 V-1.1 V aralığında) voltametrik tarama yapılmıştır.

3.4.6. Gerçek Örneklerle Yapılan Çalışma

Yapılan sensör monuron ve metoxuron içeren herbisit ilacı örneklerinde denenmiştir. Daha önceki bölümlerde açıklanan şekilde sensör imal edilmiş olup bu sensör doğrudan (herhangi bir seyreltme/deriştirilme yapılmadan) pestisitleri (monuron, metoxuron) içeren numunelerin içerisine yükseklikleri aynı olacak şekilde, geri bağlamada belirlenen optimum sürede daldırılarak kalıp molekülün tutunması sağlanmıştır. Bu sürenin sonunda çözeltiden çıkarılan elektrotlar, pH 2 BR çözeltisine 5 kere daldırılarak yıkanmış ve kurumaya bırakılmışlardır. Kuruyan elektrotlarla, 0.1 M pH 2 BR tamponunda Diferensiyel Puls Tekniği (DPV) ile (monuron için 0.6 V-1.3 V aralığında, metoxuron için 0.6 V-1.1 V aralığında) voltametrik tarama yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Monomerlerin ve Kalıp Moleküllerin Yükseltgenme Potansiyellerinin Belirlenmesi Çalışmaları

Monomerlerin elektrokimyasal davranışları geniş bir potansiyel pencerede incelendi. Moleküler baskılanmış elektropolimerizasyonda dikkat edilmesi gereken önemli husus, her ikisi de elektroaktif olan monomer ve kalıp molekülünün yükseltgenme potansiyelleridir. Amaç, kalıp molekülü elektrokimyasal degradasyona uğratmadan polimer matriksine tutuklamak olduğundan monomerin yükseltgenme potansiyelinin kalıp molekülünün yükseltgenme potansiyelinden daha düşük olması gerekmektedir. Aksi takdirde, polimer matriksine tutuklanacak olan tür kalıp molekül değil, kalıp molekülün yükseltgenmiş formu olacaktır ki, bu durumda bu elektrodun seçimli bir davranış göstermeyeceği tahmin edilebilir. Bu nedenle, polimerleştirilmesi düşünülen tüm monomerler ile iki adet kalıp molekülün elektrokimyasal davranışları geniş bir potansiyel aralığında CV ile incelendi. Böylece dokuz adet monomer ile iki adet kalıp molekülün pH'ya bağlı olarak yükseltgenme potansiyelleri belirlendi. Hem monomerlerin hem de kalıp moleküllerin dimetilsülfoksit (DMSO) içinde stok çözeltileri günlük olarak hazırlandı. Çevrimli voltamogramlar monomer ve kalıp molekül derişimleri 10^{-3} M olacak şekilde hazırlanan pH'ları farklı 0.1 M BR tampon içerisinde alındı. pH'sı farklı her bir çözelti ve her bir monomer için yeni bir kalem grafit elektrot kullanılmıştır.

Çevrimli voltametri koşulları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çevrimli Voltametri (CV) Koşulları

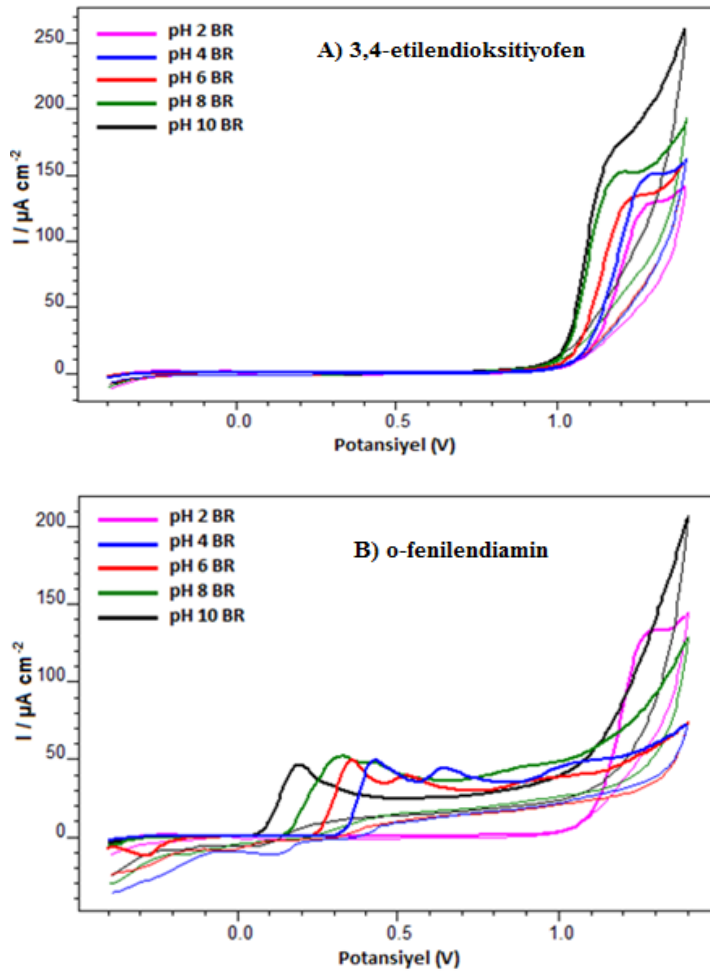
	Monomerler için	Kalıp moleküller için
$E_{\text{başlangıç}}$	-0.4 V	-0.4 V
$E_{\text{çevrim}}$	+1.4 V	+1.3 V
E_{son}	-0.4 V	-0.4 V
$E_{\text{adım}}$	4 mV	4 mV
Tarama hızı	50 mV/s	50 mV/s

4.1.1. Monomerlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

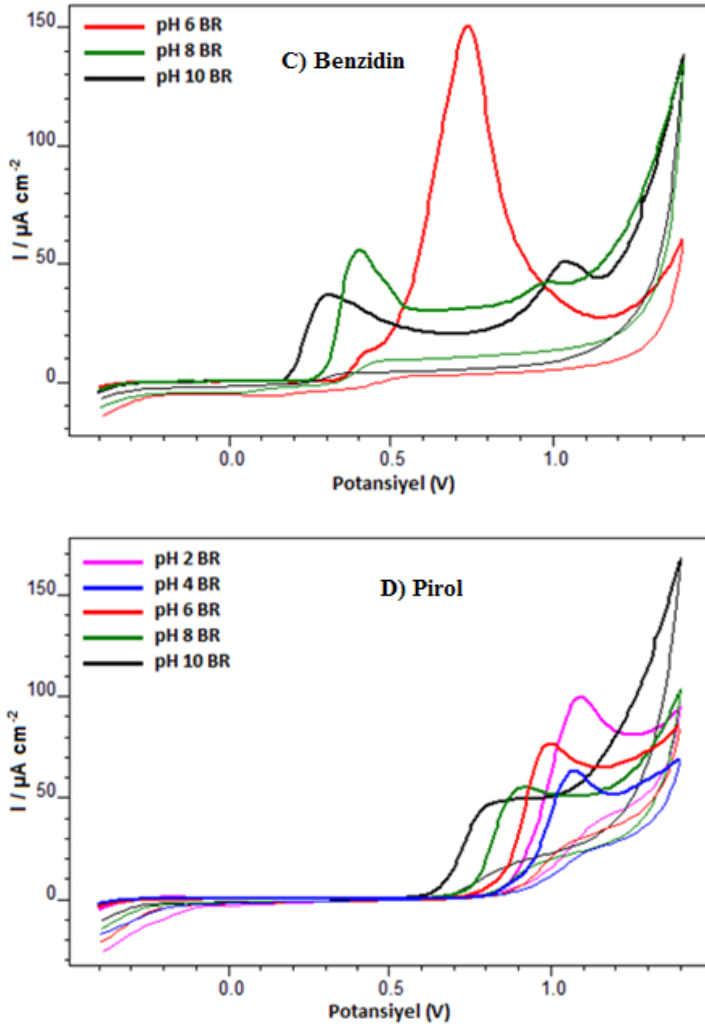
Moleküler baskılamada polimer matriksi olarak kullanılacak 9 adet monomer seçilerek elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu monomerler: 3,4-etilendioksitiyofen, o-fenilendiamin, benzidin, pirol, indol, 4-metoksifenol, anilin, o-toluidin, p-fenilendiamin' dir.

BR destek elektrolit pH'ları 2, 4, 6, 8, 10

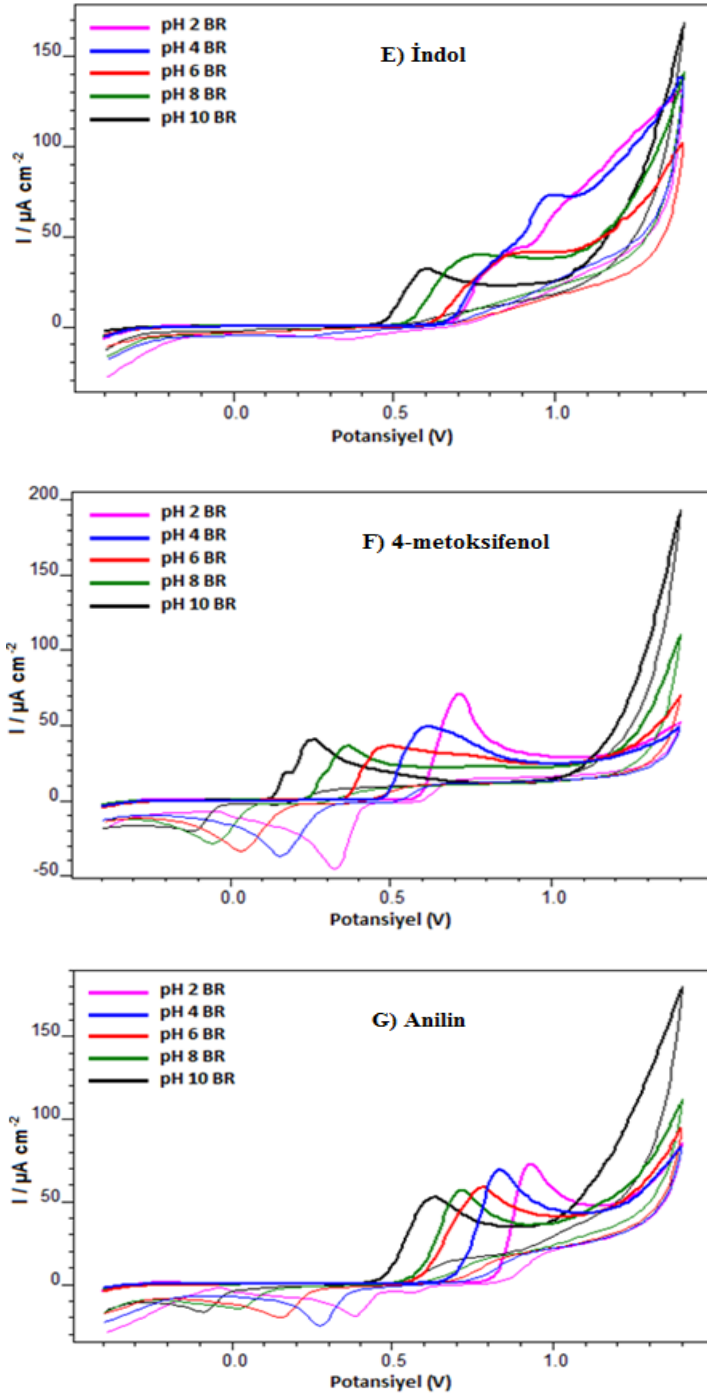
Aşağıdaki şekillerde her bir monomer için elde edilen CV'ler görülmektedir.



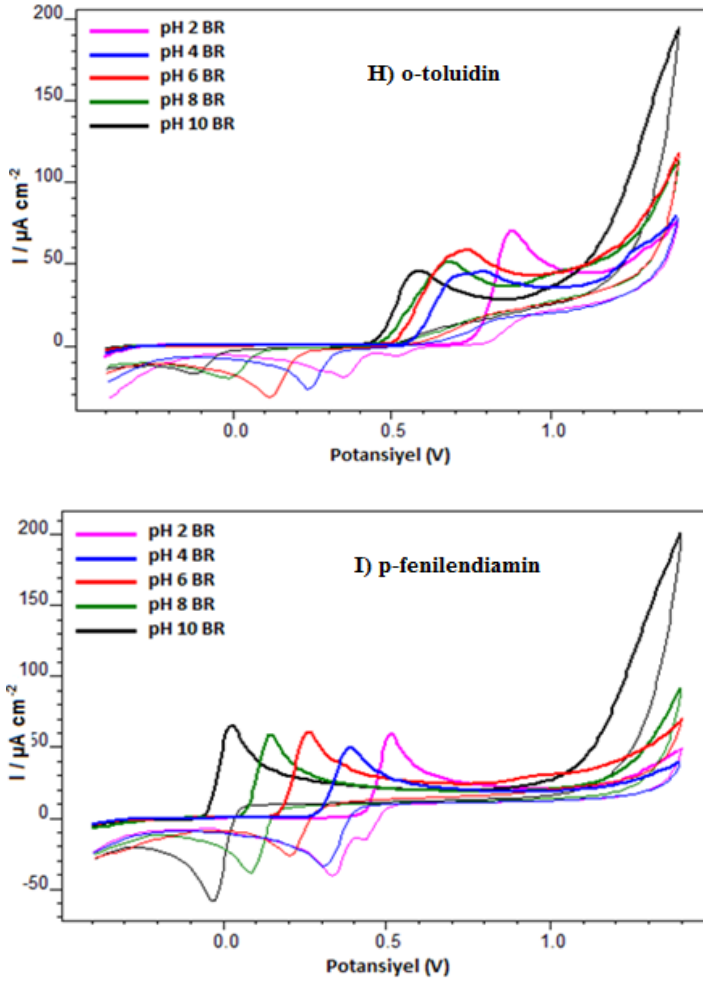
Şekil 4.1. 10^{-3} M derişiminde hazırlanan monomerlerin farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları



Şekil 4.1. 10^{-3} M derişiminde hazırlanan monomerlerin farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları (devamı)



Şekil 4.1. 10^{-3} M derişiminde hazırlanan monomerlerin farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları (devamı)



Şekil 4.1. 10^{-3} M derişiminde hazırlanan monomerlerin farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları (devamı)

Benzidin'de pH 2 ve 4'te hücre içerisinde çökelme meydana geldiği için, sadece pH 6, 8 ve 10'da alınan voltamogramlar gösterilmektedir.

CV'lerden görüldüğü gibi:

- 1) Dört adet monomerin elektrokimyasal davranışı yarı-tersinirdir: 4-metoksifenol, anilin, o-toluidin, p-fenilendiamin.
- 2) Ortamın pH'sı arttıkça yükseltgenme potansiyelleri tüm monomerler için daha negatif değerlere kaymaktadır.

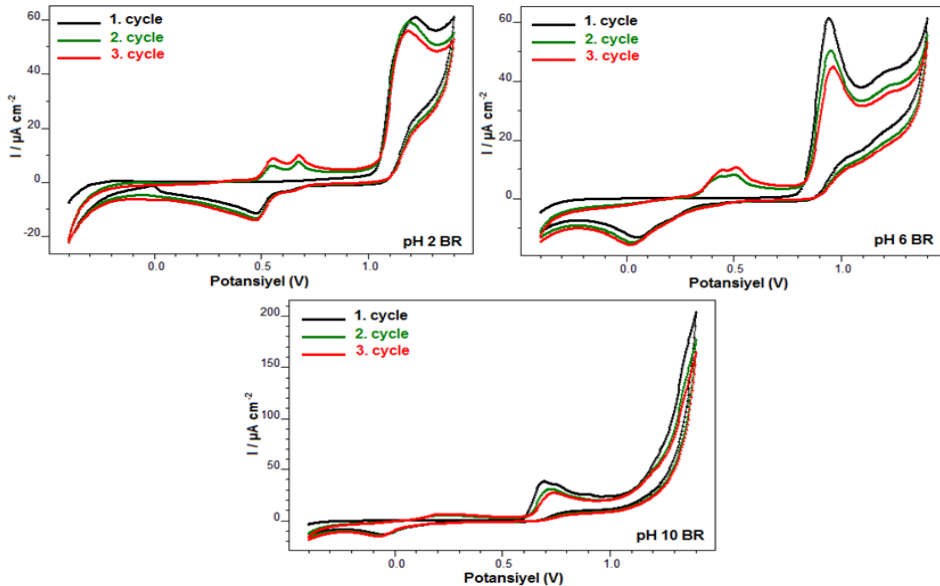
3) pH'ya bağılı olarak ortaya çıkan yükseltgenme potansiyel aralıkları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.

Yükseltgenme potansiyeli:

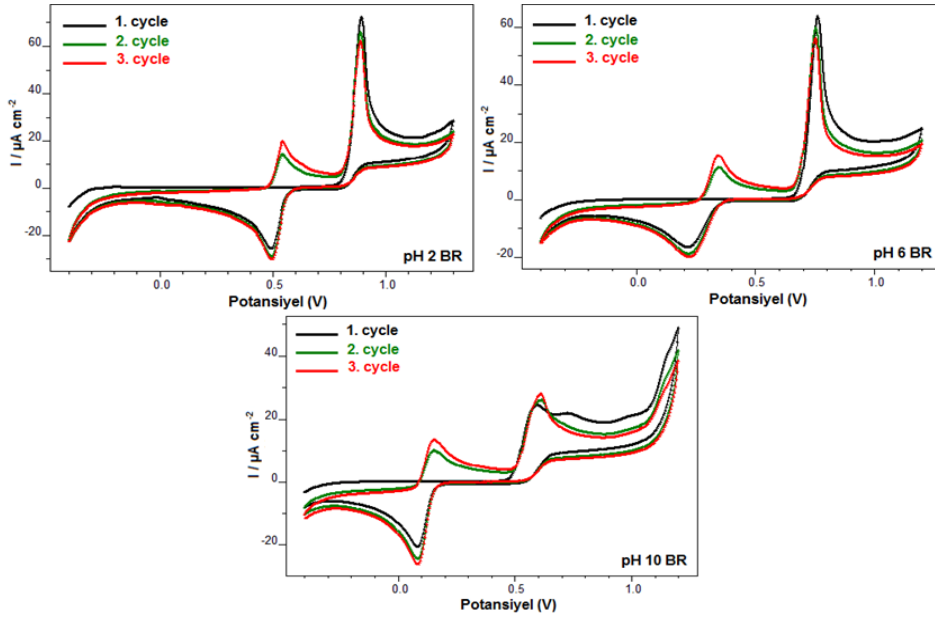
- 1 V'tan büyük olanlar olan 3,4-etilendioksitiyofen (A)
- 0.5 V tan büyük olanlar pirol ve indol (D ve E)
- 0.5-1.0 V aralığında olanlar anilin ve o-toluidin (G ve H)
- 0.2-1.2 V aralığında olanlar o-fenilendiamin ve benzidin (B ve C)
- 0.2-0.8 V aralığında olanlar 4-metoksifenol (F)
- 0.0-0.5 V aralığında olanlar p-fenilendiamin (I)

4.1.2. Kalıp Moleküllerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

10^{-3} M monuron ve metoxuron'un üç farklı pH ortamında (pH 2, 6 ve 10 BR tamponu) alınan çevrimli voltamogramları aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Her bir pH için yeni bir grafit elektrot kullanılmıştır. Ardışık çevrimler aynı elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. 10^{-3} M monuron'un farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları



Şekil 4.3. 10^{-3} M metoxuron'un farklı pH'larda BR tamponu içerisindeki çevrimli voltamogramları

Her iki kalıp moleküle ait çevrimli voltamogramlar incelendiğinde:

- 1) Kalıp moleküllerin her pH değerinde yarı-tersinir elektrokimyasal davranış gösterdiği,
- 2) İkinci ve üçüncü çevrimlerde, birinci çevrimdekinden daha negatif potansiyelerde yükseltgenme pikleri ortaya çıktığı,
- 3) Çevrimlerdeki potansiyel pik konumlarının pH'ya bağlı olduğu ve pH yükseldikçe daha negatif potansiyellere kaydığı görülmektedir.

Yükseltgenme pik potansiyellerine ait sayısal veri aşağıda gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Monuron ve Metoxuron'un yükseltgenme pik potansiyelleri değerleri

	Monuron		Metoxuron	
	1.pik	Diğerleri	1.pik	Diğerleri
pH 2 BR	1.2 V	0.5 V-0.7 V	0.9 V	0.5 V-0.6 V
pH 6 BR	1.0 V	0.4 V-0.6 V	0.8 V	0.3 V-0.4 V
pH 10 BR	0.7 V	0.1 V-0.3 V	0.6 V	0.2 V-0.3 V

Monomerlerin ve kalıp moleküllerin yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesindeki amacın, kalıp molekülün yükseltgenerek elektrokimyasal bozunmaya uğramadan polimer matrisine katılacağı polimerizasyon pik potansiyeli veya potansiyel aralığının belirlenmesi olduğu daha önce ifade edilmişti. Yukarıdaki voltamogramlar ve pik potansiyel verisi incelendiğinde, pH'ya bağlı olarak yükseltgenme potansiyelleri 0.0 V-0.5 V aralığında olan p-fenilendiamin'in her iki kalıp molekülün üç farklı pH (2, 6, 10 BR) ortamında elektrokimyasal olarak polimere baskılanması için en uygun monomer olduğu görülmektedir.

4.2. Kalıp Moleküllerin Baskılanmasındaki Optimum Koşulların Belirlenmesi Çalışmaları

Analiz aşamasında analite duyarlılığı yüksek bir elektrokimyasal sensör geliştirilmesi için elektrokimyasal polimerizasyon-baskılama esnasında kalıp molekülün polimer matrisine en yüksek miktarda/oranda baskılanması ve sensör geliştirmedeki bir sonraki aşama olan kalıbın polimerik matrisinden etkin bir şekilde sökülmesi gerektiği öne sürülebilir.

Bu bölümde maksimum baskılamayı etkileyen değişkenler incelenmiştir. Bu değişkenler:

Büyütmede kullanılan destek elektrolit (tampon) pH'sı,

Elektrokimyasal büyüme için seçilen CV modunda tarama hızı,

Monomer/kalıp molekül derişim (mol) oranı,

Elektrot yüzeyindeki polimer film kalınlığı (CV çevrim sayısı).

Bu değişkenlerin incelenmesi aşamasında film büyüme/baskılama ortamında kalıp molekül ve monomer derişimleri birbirine eşit ve 10^{-3} M olarak sabit tutulmuştur. Ancak, monomer/kalıp molekül derişim (mol) oranı değişkeninin incelenmesinde monomer derişimi 10^{-3} M'da sabit tutulmuş, kalıp molekül derişimi farklı mol oranları oluşturacak şekilde değiştirilmiştir.

Polimer film-baskılama (sensör) yanında polimerizasyonda kalıp molekülün kullanılmadığı (kontrol) elektrotlar da elde edilmiştir. Bu işlemlerin tümünde yukarıda sayılan her bir değişkenin önceden saptanan değerinde elde edilen

sensörlerdeki kalıp molekül miktarı üç farklı pH'daki destek elektroliti içinde diferansiyel puls voltametri ile saptanmıştır. Polimer film (kontrol) ve polimer film-baskılama (sensör) oluşturulduktan sonra, elektrotlar sadece ölçümün yapılacağı tamponu bulunduran hücreye ardışık olarak 5 kez daldırılarak yıkanmış ve böylece baskılanan dışında polimerin yüzeyine tutunmuş olan, yani non-spesifik bağlanan kalıp molekülün uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Yıkanan elektrotlar kurumaya bırakılmış ve kuruyan elektrotların yeni bir tampon çözelti içerisinde, kalıp molekülün yükseltgendiği bölgede, monuron için (0.6 V-1.3 V), metoxuron için (0.6 V-1.1 V) tarama aralığında DPV'leri alınmıştır.

Diferansiyel puls tarama koşulları aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Aşağıdaki DPV parametreleri, film büyütme-baskılamaya ait diğer koşullar sabit olmak üzere kalıp moleküller için en yüksek pik sinyalinin elde edildiği koşullardır.

Çizelge 4.3. Diferansiyel puls tarama koşulları

Puls süresi	25 ms
Puls genliği	25 mV
Potansiyel adımı	4 mV
Tarama hızı	20 mV/s

Her bir ölçüm için 5 adet elektrot (kontrol veya sensör) kullanılmıştır. Kalıp molekül için ölçülen yükseltgenme pik büyüklükleri histogramlar halinde gösterilmiştir.

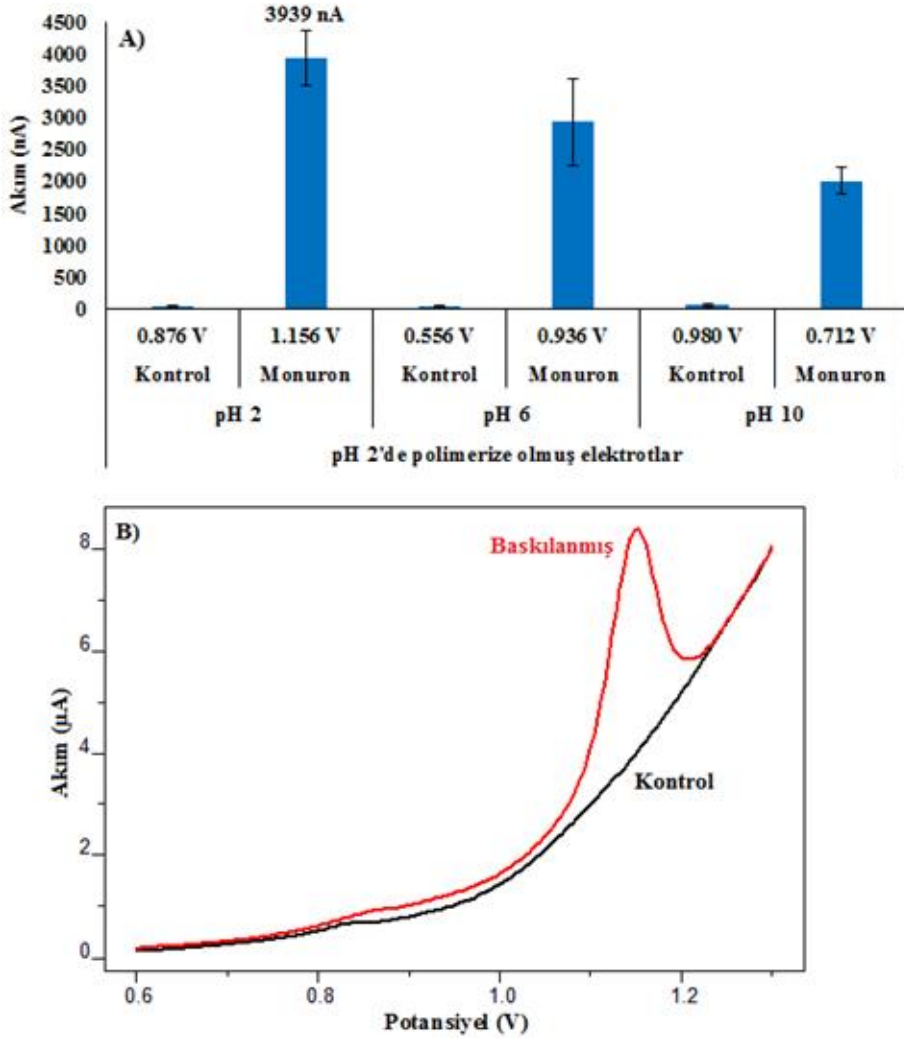
4.2.1. Film büyütmede kullanılan destek elektrolit pH'sının etkisi

Çizelge 4.4. Destek elektrolit pH'sının etkisinin incelenmesi için uygulanan koşullar

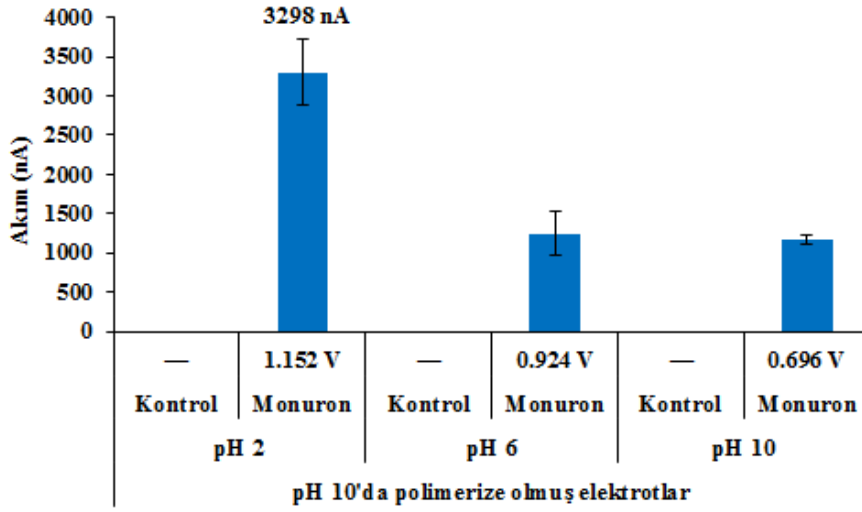
İncelenen değişken	Destek elektrolit pH'sı
Değişken değerleri	2, 6, 10
Değerleri sabit tutulan	CV çevrim sayısı: 10
Diğer değişkenler	CV tarama hızı: 25 mV/s
	Monomer/kalıp molekül derişim oranı: 1:1

BR pH 2 ve 10 ortamında oluşturulan baskılanmış polimerdeki, farklı pH ortamlarında DPV ile tayin edilen baskılanmış kalıp molekül miktarları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te histogramlarda gösterilmiştir.

Baskılanan molekülün miktarca en yüksek olduğu pH 2 ortamındaki DPV'leri örnek olmak üzere ilgili histogramlarla birlikte verilmiştir.



Şekil 4.4. A) 10^{-3} M monuron'un pH 2 BR tamponunda polimerizasyonu sonrasında, pH 2, 6 ve 10 BR çözeltisi içerisinde verdiği DPV yanıtlarını gösteren histogram B) pH 2'de büyütülmüş baskılanmış ve kontrol elektrotların pH 2'deki DPV voltamogram örneği

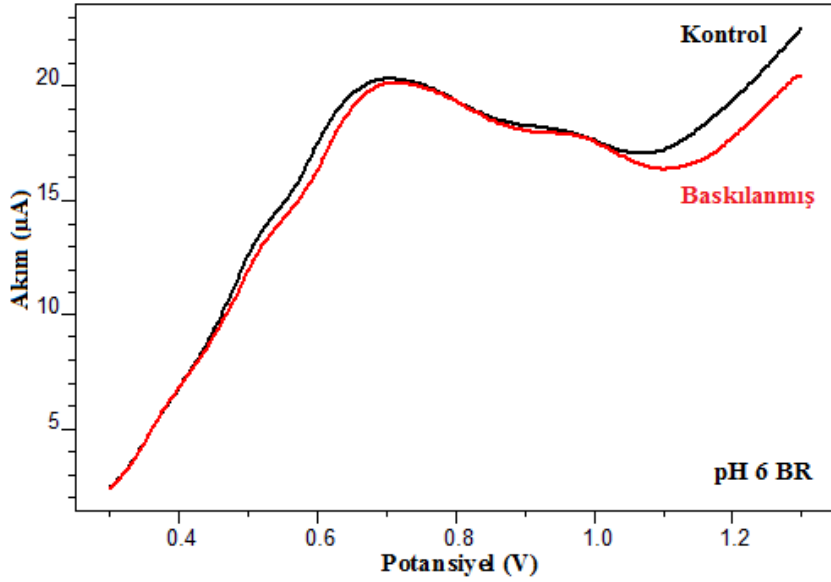


Şekil 4.5. 10^{-3} M monuron'un pH 10 BR tamponunda polimerizasyonu sonrasında, pH 2, 6 ve 10 BR çözeltisi içerisinde verdiği DPV yanıtlarını gösteren histogram

Histogramdaki her bir sütun, 5 ölçümün ortalama değerlerinden oluşmaktadır. Ölçümlerin standart sapması, grafik üzerinde hata çubukları olarak gösterilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda pH 2 ve pH 10'da büyütülen baskılanmış elektrotlarda, destek elektrolitin her pH değerinde monurona ait DPV pikleri net bir şekilde görülürken, kontrol elektrotlarında pik yoktur ya da varsa çok küçüktür.

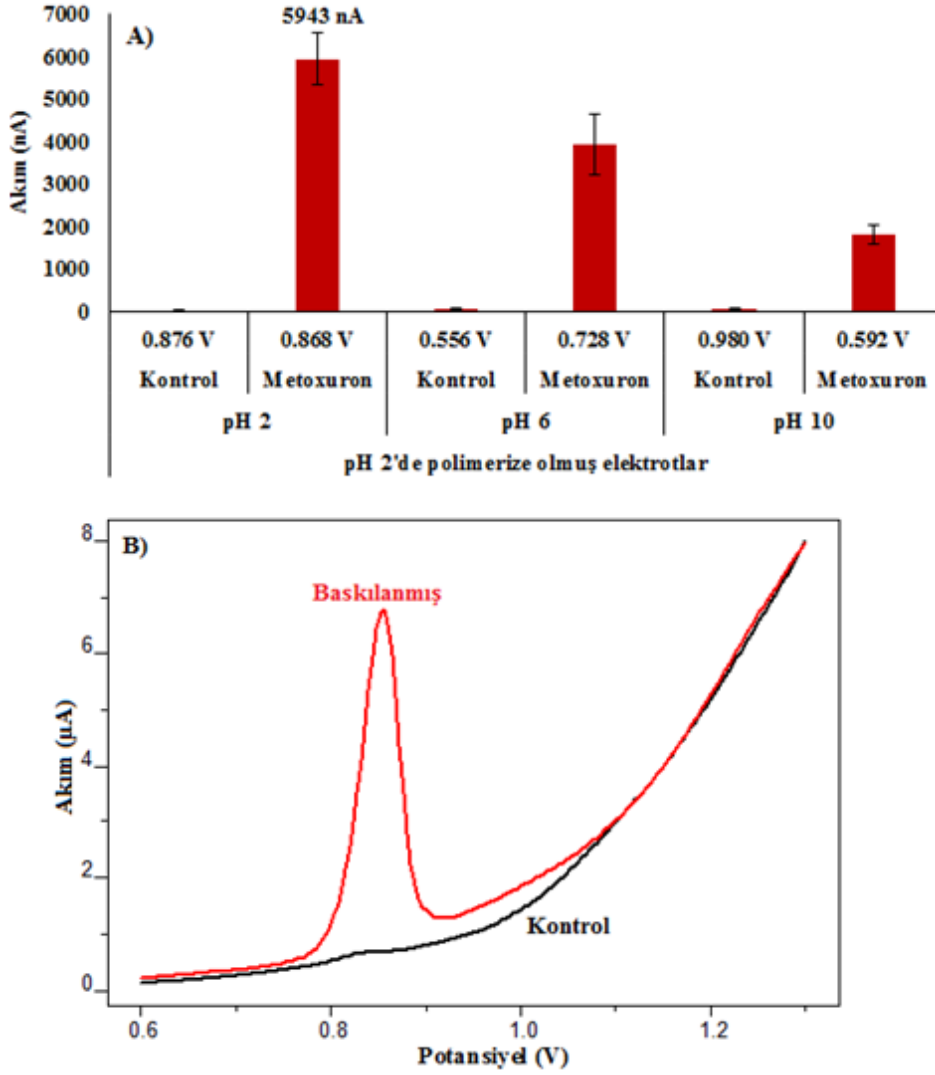
pH 6'da büyütülen baskılanmış ve kontrol elektrotlarda gerek monuronun yükseltgenme bölgesinde gerekse kontrolün muhtemel yükseltgenme bölgesinde pik olarak tanımlanması mümkün olmayan geniş dalgalara ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, bu pH değeri için yukarıda bir histogram verilmemiştir. Geniş dalgaları temsil etmek üzere pH 6'da büyütülmüş elektrotlar için tipik bir voltamogram aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



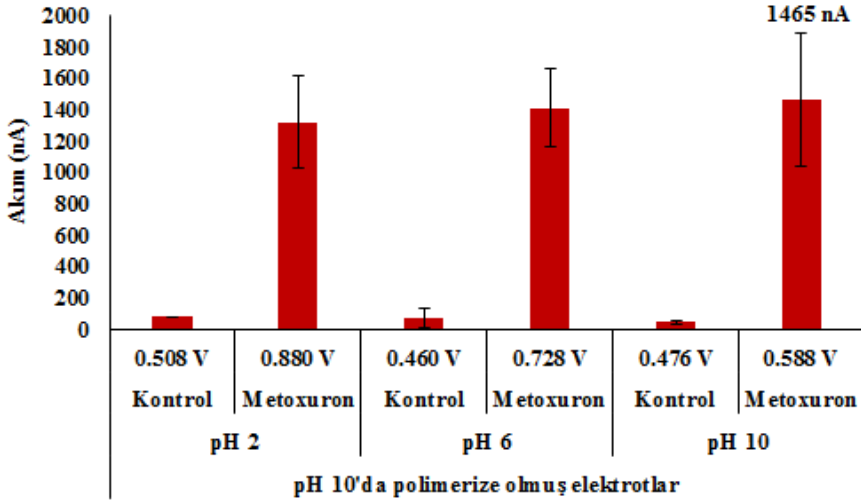
Şekil 4.6. 10^{-3} M monuron 'un pH 6 BR tamponunda polimerizasyonu sonucu elde edilen elektrot (baskılanmış) ve monuron içermeyen sadece p-fenilendiamin içeren çözelti ile polimerize edilmiş elektrotun (kontrol) diferansiyel puls voltamogramları

pH 2 ve 10'da büyütülmüş baskılanmış elektrotlardaki monuron pik yükseklikleri dikkate alındığında, en yüksek pik yüksekliğinin pH 2 ortamında büyütülmüş ve DPV taraması pH 2 destek elektrolit ortamında yapılmış elektrotlarda ortaya çıktığı net bir şekilde görülmektedir.

Metoxuron içinde benzer bir gözlem yapılmıştır. Yani; pH 6'da büyütülmüş elektrotlarda gerek kontrol gerekse kalıp molekül yükseltgenme bölgelerinde net pikler yerine geniş dalgalara ortaya çıkmaktadır. pH 2 ve 10'daki DPV yükseltgenme pik değerleri incelendiğinde, en yüksek kalıp molekül pikinin pH 2 ortamında büyütülmüş ve DPV taraması pH 2 destek elektrolit ortamında yapılmış elektrotlarda ortaya çıktığı net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.7. A) 10^{-3} M metoxuron'un pH 2 BR tamponunda polimerizasyonu sonrasında, pH 2, 6 ve 10 BR çözeltisi içerisinde verdiği DPV yanıtlarını gösteren histogram B) pH 2'de büyütülmüş baskılanmış ve kontrol elektrotların pH 2'deki DPV voltamogram örneği



Şekil 4.8. 10^{-3} M metoxuron'un pH 10 BR tamponunda polimerizasyonu sonrasında, pH 2, 6 ve 10 BR çözeltisi içerisinde verdiği DPV yanıtlarını gösteren histogram

4.2.2. Elektrot Yüzeyinde Oluşturulan Polimere Film Büyütme Hızının Etkisinin İncelenmesi

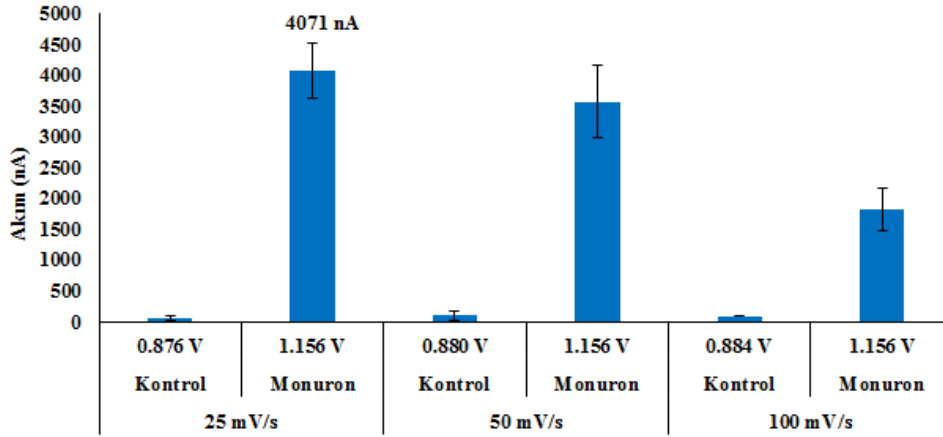
Çizelge 4.5. Film büyütme hızının etkisinin incelenmesi için uygulanan koşullar

İncelenen değişken	CV tarama hızı
Değişken değerleri	25, 50, 100 mV/s
Değerleri sabit tutulan	CV çevrim sayısı: 10
Diğer değişkenler	Tampon pH'sı 2
	Monomer/kalıp molekül derişim oranı: 1:1

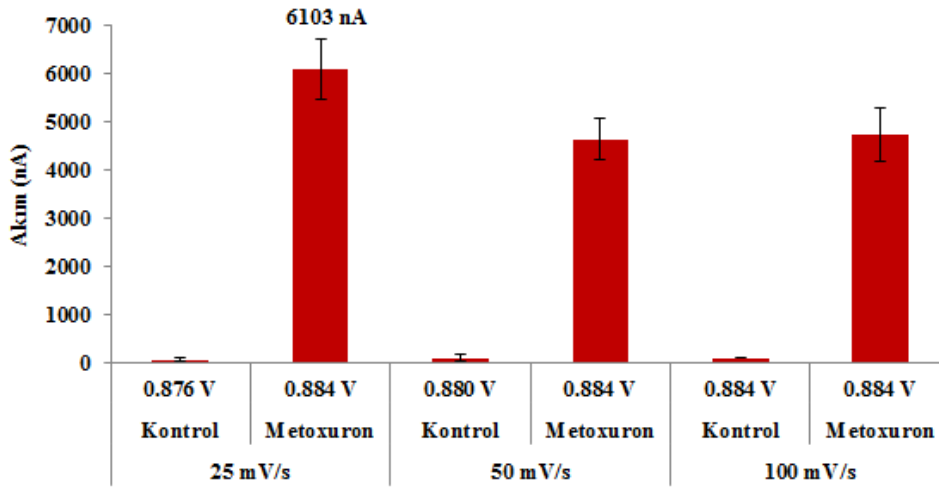
Bir önceki değişken etkisi (büyütme ortam pH'sı), en yüksek baskılama oranının pH 2'de büyütülmüş elektrotlarla ve bu pikin yüksekliğinin destek elektrolitin düşük değerlerinde elde edilebileceğini göstermiştir.

Çevrimli voltametri ile gerçekleştirilen polimerizasyonda CV tarama hızı polimerizasyon süresinin, dolayısıyla baskılanan kalıp molekül miktarını etkileyeceği düşünülerek bu aşamada baskılanan kalıp molekül DPV yükseltgenme pik yüksekliklerine CV tarama hızının etkisi incelenmiş ve sonuçlar

monuron ve metoxuron için ayrı ayrı olmak üzere aşağıdaki histogramlarda gösterilmiştir.



Şekil 4.9. 10^{-3} M monuron'un 0.1 M pH 2 BR tamponunda farklı tarama hızlarında polimerizasyonu sonrasında elde edilen DPV yanıtlarını gösteren histogram (n=5)



Şekil 4.10. 10^{-3} M metoxuron'un 0.1 M pH 2 BR tamponunda farklı tarama hızlarında polimerizasyonu sonrasında elde edilen DPV yanıtlarını gösteren histogram (n=5)

Ortalama pik yükseklikleri itibari ile her iki kalıp molekül içinde yüksek baskılama oranları için 25 mV/s'lik tarama hızının tercih edilmesi gerektiği görülmektedir.

4.2.3. Kalıp Molekül ve p-fenilendiamin'in Derişim Oranının Belirlenmesi

Elektrokimyasal polimerizasyonda film büyütmede tercih edilen elektrokimyasal moda (CV, kronoamperometri, vs.), film büyütme potansiyeli veya potansiyel aralığı, film büyütme süresi (ki örneğin CV modunda tarama hızı ve çevrim sayısı ile belirlenir) gibi parametrelerin yanında monomerin kimyasal yapısı ile destek elektrolitin cinsi ve derişimi muhtemel polimerizasyon mekanizmasını etkileyecektir. Bu da polimerizasyon esnasında ortamdaki diğer türlerin polimer matriksine katılma veya bu matrikse tutulma miktarlarını etkileyecektir.

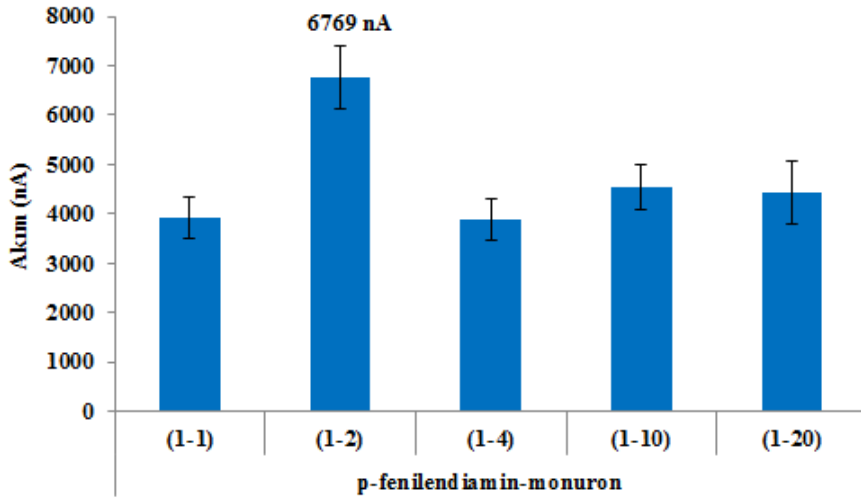
Bu nedenle her iki kalıp molekül için elektrokimyasal polimerizasyon-baskılamada sabit polimer derişimi varlığında en yüksek baskılanmanın gerçekleşebileceği monomer miktarının (derişimi veya mol sayısı) incelenmesi düşünülmelidir.

Çizelge 4.6. Derişim oranının belirlenmesi için uygulanan koşullar

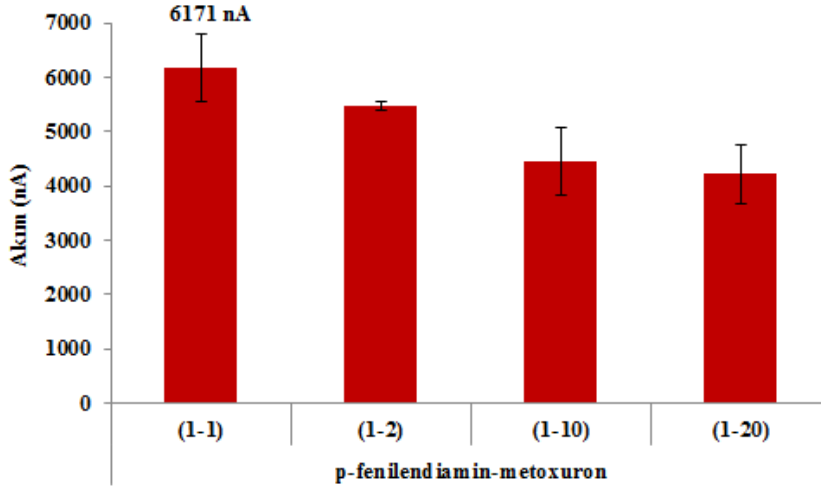
İncelenen değişken ve	Monomer/kalıp molekül derişim (mol) oranları
Değişken değerleri	1:1, 1:2, 1:4, 1:10, 1:20
Değerleri sabit tutulan	CV çevrim sayısı: 10
Diğer değişkenler	Tampon pH'sı 2
	CV tarama hızı: 25 mV/s

Her iki kalıp molekülün molekül kütleleri birbirine yakın olduğu için derişim oranları terimi yerine mol oranları terimi de kullanılabilir. Yukarıda 1 ile ifade edilen derişim 1×10^{-3} M derişime karşılık gelmektedir.

Yukarıdaki koşullar varlığında her iki kalıp moleküle ait yükseltgenme pik büyüklükleri derişim oranlarının fonksiyonu olarak Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı derişim oranlarında hazırlanan p-fenilendiamin:monuron çözeltileri ile oluşturulan, polimer filmlerin içerisinde tutuklanan monurona ait pik akım yükseklikleri ile elde edilen histogram (n=5)



Şekil 4.12. Farklı derişim oranlarında hazırlanan p-fenilendiamin:metoxuron çözeltileri ile oluşturulan, polimer filmlerin içerisinde tutuklanan monurona ait pik akım yükseklikleri ile elde edilen histogram (n=5)

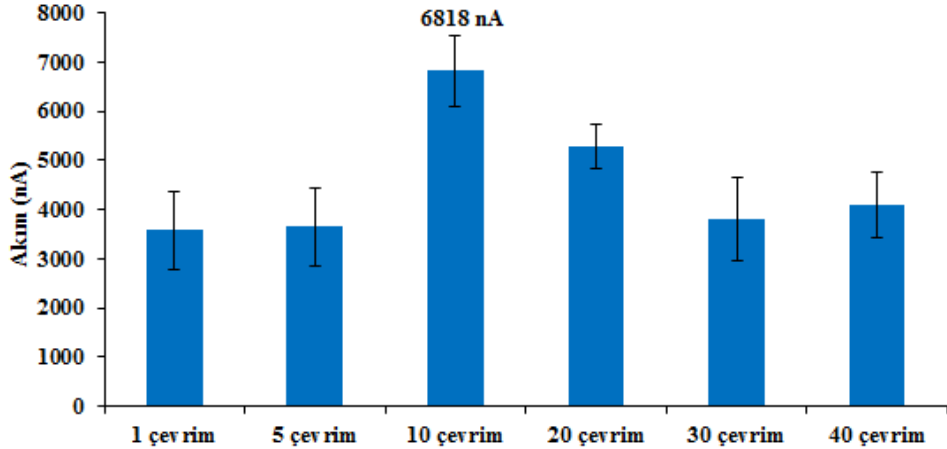
Şekillerden görüldüğü gibi monuron için uygun derişim oranınının 1:2, metoxuron için 1:1 olduğu açıkça görülmektedir.

4.2.4. Elektrot Yüzeyindeki Polimer Film Kalınlığının (CV çevrim sayısı) Belirlenmesi

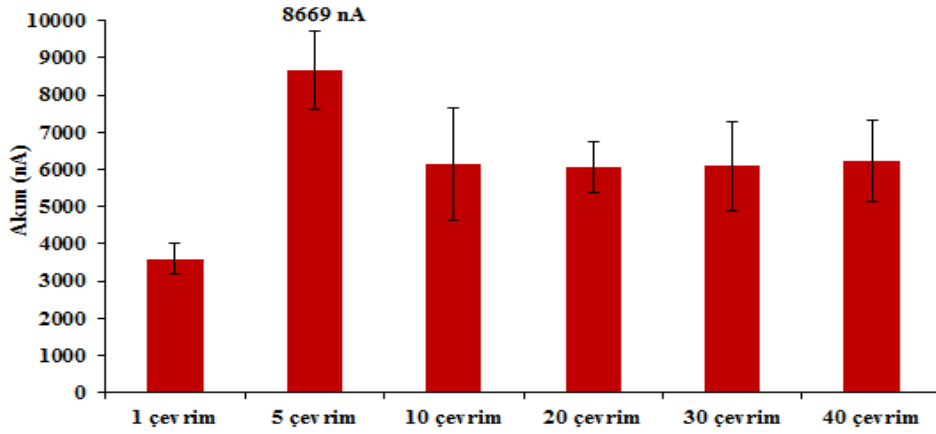
Çizelge 4.7. Polimer film kalınlığını belirlemek için uygulanan koşullar

İncelenen değişken	Çevrim sayısı
Değişken değerleri	1, 5, 10, 20, 30, 40
Değerleri sabit tutulan	CV çevrim sayısı: 10
Diğer değişkenler	Tampon pH'sı 2
	Monomer/kalıp molekül mol oranı: 1:2

Polimerizasyonda CV modunun kullanılması halinde belirli bir tarama hızında çevrim sayısının film kalınlığını, dolayısıyla filmde tutuklanacak olan kalıp molekül miktarını etkileyebileceği düşünülebilir. Yukarıda gösterilen koşullarda yapılan deneylerle elde edilen sonuçlar her iki kalıp molekül için aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



Şekil 4.13. Farklı çevrim sayılarında oluşturulan polimer filmlerin, tutuklanan monurona ait pik akım yüksekliklerini veren histogram (n=5)



Şekil 4.14. Farklı çevrim sayılarında oluşturulan polimer filmlerin, tutuklanan metoxurona ait pik akım yüksekliklerini veren histogram (n=5)

Şekillerden anlaşılacağı gibi polimer matriksindeki en yüksek tutulmanın monuron için 10 çevrimde, metoxuron için 5 çevrimde gerçekleştiği görülmektedir.

Yukarıdaki deney sonuçları topluca ele alındığında her iki kalıp molekül için en yüksek baskılanmanın gerçekleştiği kimyasal/elektrokimyasal koşullar aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. En yüksek baskılanmanın gerçekleştiği kimyasal/elektrokimyasal koşullar

Değişken/parametre	Monuron	Metoxuron
Monomer cinsi	p-fenilendiamin	p-fenilendiamin
Monomer derişimi	10^{-3} M	10^{-3} M
Kalıp molekül derişimi	2×10^{-3} M	1×10^{-3} M
Film büyüme modu	Çevrimli voltametri	Çevrimli voltametri
CV çevrim sayısı	10 çevrim	5 çevrim
CV tarama hızı	25 mV/s	25 mV/s
CV tarama potansiyel aralığı	0.0 V-0.8 V	0.0 V-0.8 V
Film büyüme ortam pH'sı	pH 2 BR	pH 2 BR
DPV destek elektrolit pH'sı	pH 2 BR	pH 2 BR
DPV tarama potansiyel aralığı	0.6 V-1.3 V	0.6 V-1.1 V

Sensör performansının inceleneceği bundan sonraki deney aşamalarında yukarıdaki koşullarda elde edilen kontrol ve baskılanmış elektrotların kullanılması kararlaştırılmıştır. Bu şekilde üretilen elektrotlar kullanılarak yapılması planlanan performans deneyleri:

- a) Kalıp molekülün sökölme etkinliği
- b) Kalıp molekülün geri bağlanması
- c) Sensörün seçimliliği

4.3. Kalıp Molekülün Polimer Matriksten Sökölme Etkinliği

Molekül baskılı sensörlerin daha sonra kullanılacağı tayin aşamasında analite olan duyarlılığının ve seçimliliğinin mümkün olan en yüksek düzeyde olması için kalıp molekülün polimer matriksten etkin bir şekilde uzaklaştırılması (sökölmesi) gerekeceği açıktır. Genel olarak sökölme işlemi farklı şekillerde yapılabilir:

- a) Sensörün çeşitli çözelti veya karışımları ile yıkanması. Bu yıkama elektrot yüzeyine çözelti püskürtülerek veya elektrotu bir çözeltiye daldırarak yapılabilir. Çözeltin veya karışımın cinsi yanında yıkama/daldırmanın süresi/sayısı ile bu esnada daldırılan çözeltinin karıştırılıp/karıştırılmadığı da sökmenin derecesini etkileyecektir.
- b) Özellikle elektrokimyasal olarak baskılanmış polimerlerle sensörün uygun bir elektrolit içerisinde uygun bir elektrokimyasal mod ile muhtemelen bozundurularak matriksten sökölmesi.

Bu çalışmada yüksek sayılabacak sabit bir potansiyele maruz bırakılan sensördeki kalıp molekülün daldırıldığı çözeltide yükseltgenip bozundurularak polimer matriksten uzaklaştırılabileceği düşünölmüştür.

Elektrotun daldırılacağı uygun bir çözelti olarak elektrotun bu aşamaya kadar temasta olduğu farklı pH'lardaki BR tamponu seçilmiştir. Böylece, elektrot yüzeyindeki polimer filmi aşındırması söz konusu olabilecek farklı kimyasallardan kaçınılmıştır. Elektrokimyasal mod olarak kronoamperometri tercih edilmiştir. Uygulanacak sabit potansiyel olarak kalıp molekülün yükseltgenme potansiyelinden daha yüksek bir potansiyelin uygulanması ile kalıp molekülün yükseltgenip-bozularak polimerik yapıdan uzaklaşacağı öngörölmüştür.

Potansiyel uygulanma süresinin ve bu esnada çözeltinin karıştırılıp karıştırılmadığının kalıp molekülün sökülmesinde etkili olabileceği tahmin edilebilir.

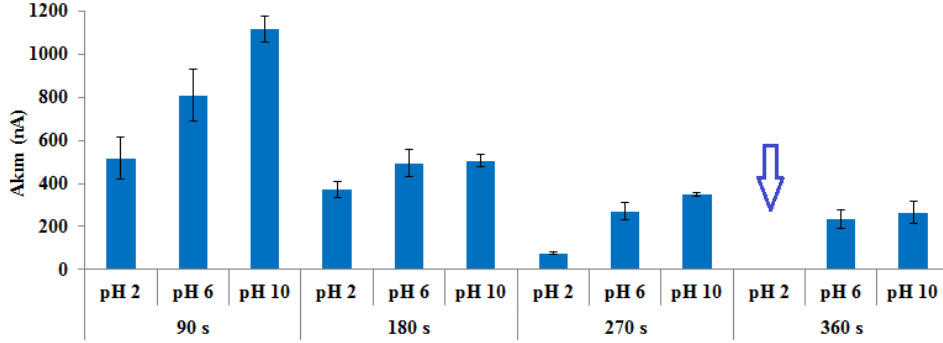
Yukarıda sayılan varsayım ve gerekçelerle kalıp molekülün sökülmesi işleminin karıştırılan üç farklı pH değerindeki BR tamponuna daldırılmış elektrotların kronoamperometri ile gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Sökülme işlemine maruz bırakılan elektrotlardaki sökme etkinliği aynı elektrotlardaki sökülmeden kalabilecek kalıp moleküle ait yükseltgenme piklerinin DPV ile taranması ile incelenmiştir.

Kronoamperometride uygulanan potansiyel 1.3 V (monuron), 1.1 V (metoxuron)

Elektrotun daldırıldığı BR tampon pH'ları 2, 6 ve 10

Kronoamperometride potansiyel uygulama süresi 90, 180, 270 ve 360 s

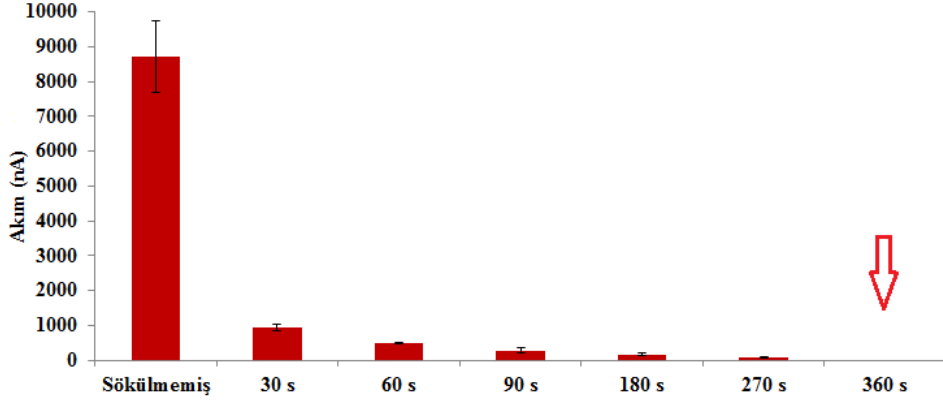
Aşağıdaki histogramda farklı sürelerle yüksek pozitif potansiyele maruz bırakılan elektrotlardaki monurona ait yükseltgenme pik şiddetleri gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Elektrot yüzeyinde oluşturulan polimer film içerisine tutuklanan monuronun, farklı sürelerde (90, 180, 270 ve 360 sn), farklı pH ortamlarında kronoamperometri ile sökülmesinin ardından, elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogram

Şekilden görüldüğü gibi, 360 s süre ile karıştırılmakta olan pH 2 BR tamponuna daldırılmış elektrottaki sökülmenin tam anlamıyla gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Ayrıca, sökölmenin daha düşük pH'larda daha etkin şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Bu nedenle, yukarıdaki inceleme metoxuron için sadece pH 2 ortamında denenmiş ve etkin sökölmenin monuron da olduğu gibi, 360 s'de gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.16. Elektrot yüzeyinde oluşturulan polimer film içerisine tutuklanan metoxuronun, farklı sürelerde, farklı pH ortamlarında kronoamperometri ile sökölmesinin ardından, elektrotlardan elde edilen pik akımlarını veren histogram

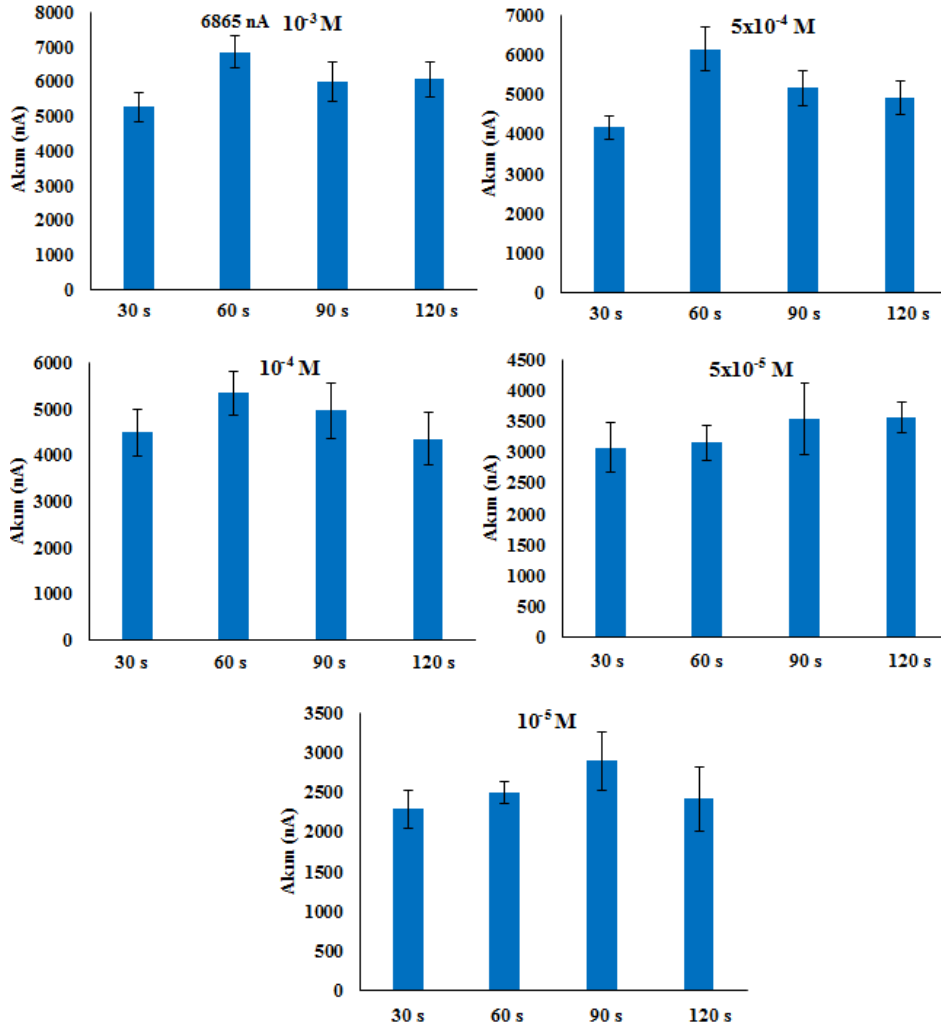
4.4. Kalıp Molekülün Geri Bağlanması

Elektrokimyasal veya bir başka yöntemle üretilmiş sensörün analiti geri bağlama derecesinin sensörün analite olan duyarlılığını ve seçiciliğini belirleyeceği söylenebilir.

Geri bağlanma deneyleri kalıp molekülün tamamıyla sökölüdüğü elektrotların beş farklı derişimde kalıp molekülü içeren pH 2 BR tamponuna daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Dört farklı daldırma süresi uygulanmıştır. Geri bağlanmada elektrot yüzeyinde spesifik olarak bağlanmayan analit, taze tampon çözeltiye ardışık olarak birkaç kez daldırılarak uzaklaştırıldıktan sonra sensöre bağlanan kalıp molekül miktarı, DPV ile pik yüksekliği ölçülerek aşağıdaki histogramlarda gösterilmiştir. Her bir kalıp molekül derişimi için daldırma süresine bağlı olarak çizilen histogramlardan görüleceği gibi, kalıp molekülün yüksek sayılabilecek derişimlerinde en yüksek bağlanmanın her iki kalıp molekül için 60 sn'de

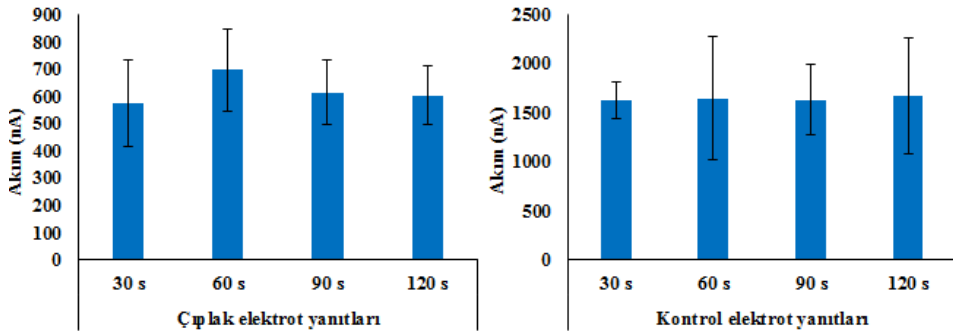
gerçekleştiği görülmektedir. Kalıp molekülün son iki düşük derişimi için ise bu süre 90 s'dir.

Histogramdaki sinyal büyüklükleri dikkate alındığında, her iki kalıp molekül için derişim azaldıkça geri bağlanma derecesinin azaldığı görülmektedir.

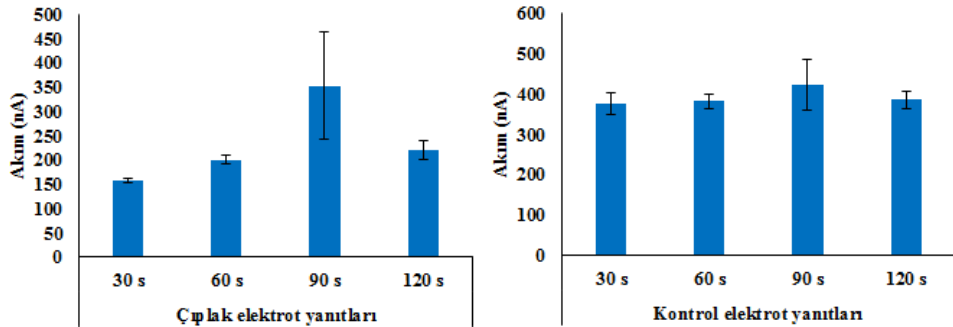


Şekil 4.17. Film içerisine tutuklanan monuronun, söküldükten sonra farklı sürelerde, farklı derişimlerde monuron çözeltilerine daldırılarak (yaş adsorpsiyon) geri bağlanması sonrasında, elektrotlardan elde edilen pik akımlarını veren histogramlar (n=5)

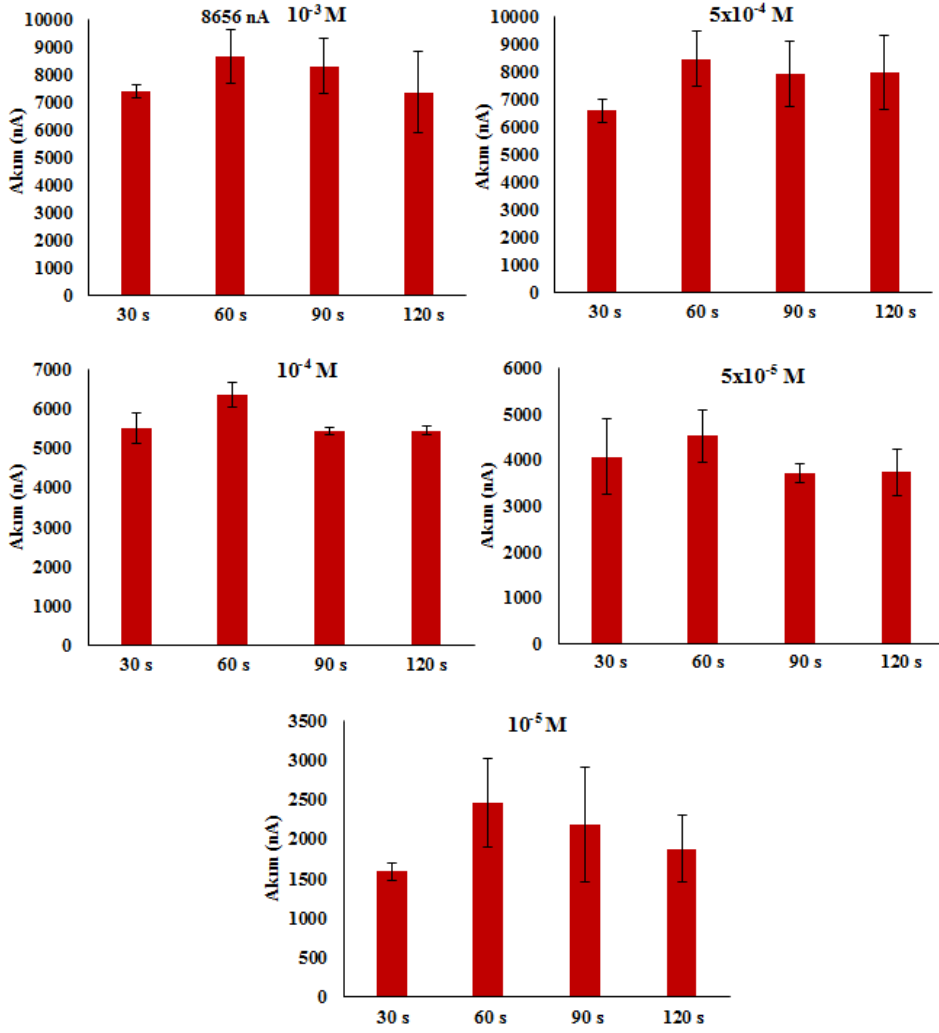
Geri bağlanmanın sadece baskılanıp sökülmiş bir elektrotla değil, baskılanmamış (kontrol) ve hatta çıplak elektrot üzerinde de gerçekleşmesi muhtemeldir. Elektrotların geri bağlanma çözeltilerine daldırılması çözeltideki analitlerin elektrostatik veya spesifik olmayan kimyasal bağlarla elektrot yüzeyinde tutunmasına neden olabilir. Nitekim buna ilişkin bir örnek monuron için aşağıdaki histogramdan gösterilmiştir. Ancak, bu iki elektrotun (kontrol ve çıplak) yüzeyinde tutunmuş olan monuron miktarının baskılanmış elektrottakine kıyasla çok düşük olduğu da görülmektedir (çıplak elektrotta 1/10, kontrol elektrotta 1/4 derecesindedir). Böyle bir olgunun sensörün analit için hesaplanacak gözlenebilme sınırının hesaplanmasında bir belirsizliğin ortaya çıkmasına neden olacağını kabul etmek gerekir.



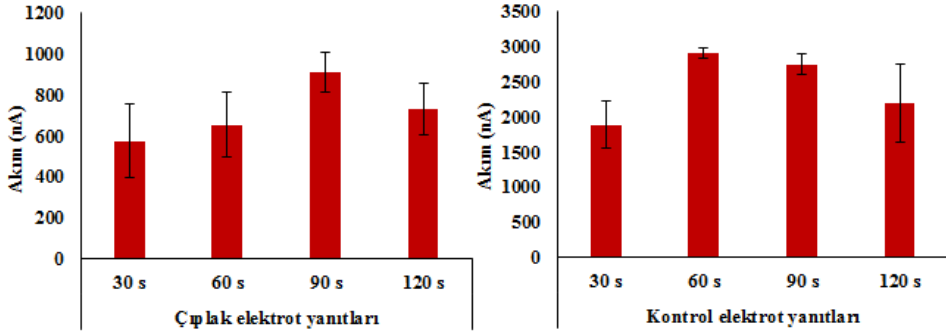
Şekil 4.18. Kontrol ve çıplak elektrotların farklı sürelerde, 10^{-3} M monuron çözeltilisine daldırılması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar (n=5)



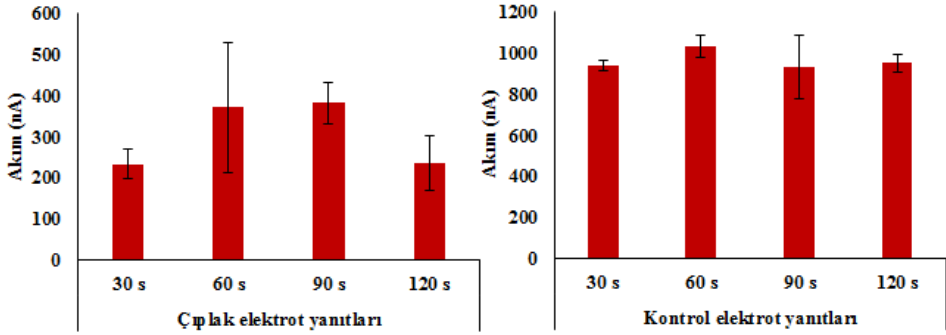
Şekil 4.19. Kontrol ve çıplak elektrotların farklı sürelerde, 10^{-5} M monuron çözeltilisine daldırılması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar (n=5)



Şekil 4.20. Film içerisine tutuklanan monuronun, söküldükten sonra farklı sürelerde, farklı derişimlerde metoxuron çözeltilerine daldırılarak (yaş adsorpsiyon) geri bağlanması sonrasında, elektrotlardan elde edilen pik akımlarını veren histogramlar (n=5)



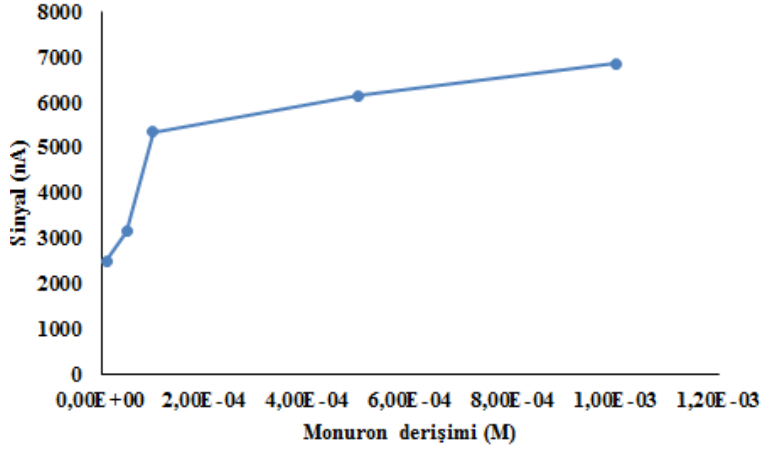
Şekil 4.21. Kontrol ve çıplak elektrotların farklı sürelerde, 10^{-3} M metoxuron çözeltisine daldırılması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar (n=5)



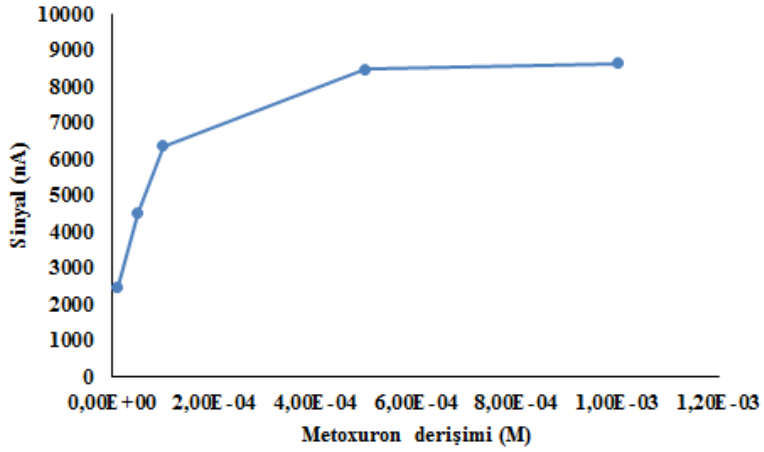
Şekil 4.22. Kontrol ve çıplak elektrotların farklı sürelerde, 10^{-3} M metoxuron çözeltisine daldırılması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar (n=5)

Her iki kalıp molekülün kontrol elektrotlar üzerinde de tutunduğunu, tutulan miktarın baskılanmış elektrotun 1/4'ü kadar olabildiği ve bu durumun bu sensörler için gözlenebilir sınırnın hesaplanmasında bir belirsizliğe neden olacağı daha önce söylenmiştir.

60 sn geri bağlanma süresi için pik akım yanıtlarının geri bağlanmadaki kalıp molekül derişimi ile değişimini veren grafikler monuron ve metoxuron için Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.23. Şekil 4.17'deki histogramda en yüksek geri bağlanma süresi (60 s) için ölçülen pik akım yanıtlarının monuron derişimi ile değişimini veren grafik.



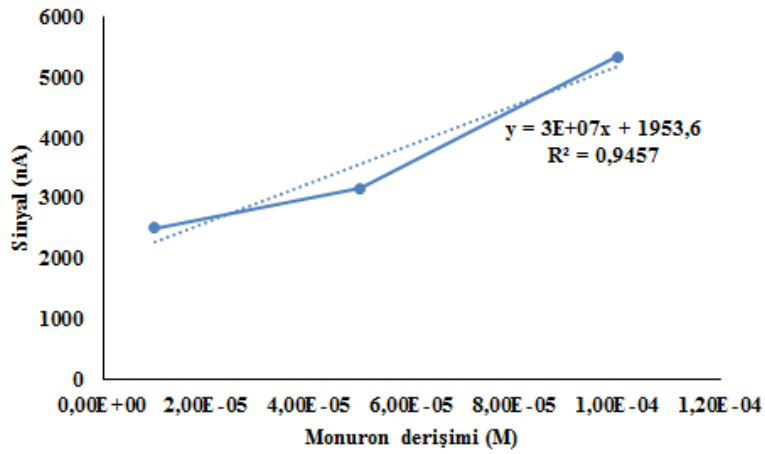
Şekil 4.24. Şekil 4.20'deki histogramda en yüksek geri bağlanma süresi (60 s) için ölçülen pik akım yanıtlarının metoxuron derişimi ile değişimini veren grafik.

Her iki çalışma eğrisinin doğrusal karakterde olmadığı görülmektedir. Bu durum tahmin edilebilir bir durumdur. Her iki kalıp molekül için 1×10^{-4} M derişiminden daha yüksek derişimlerde polimer matristeki kalıp molekül sinyalinin geri bağlanma ortamında gittikçe artan kalıp molekül derişimi ile çok az miktarda değişmesi 2 nedene bağlanabilir:

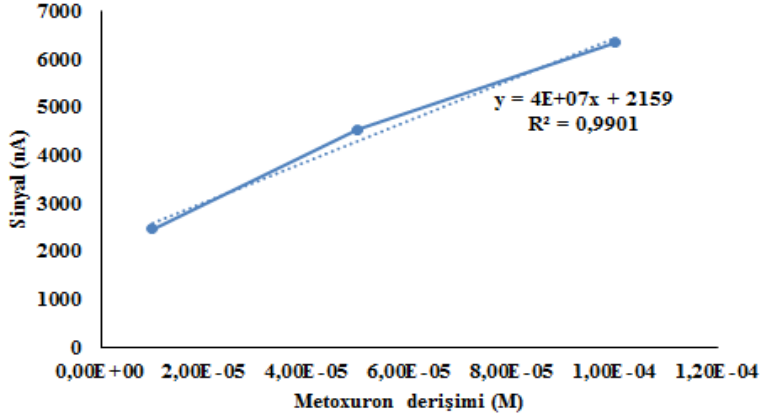
1) Polimer matriksteki kalıp molekül boşluk sayısının ortamdaki monomer moleküllerini absorplayabilecek sayıda olmaması.

2) Kalıp boşlukları dışında polimere adsorbe olmuş kalıp moleküllerin DPV taramasında neden olduğu pik sinyalinin artan kalıp molekül derişimi ile gittikçe baskın hale gelmesi ve böylece kalıp boşluklarında tutuklanmış olan analitin neden olacağı (!) sinyali bir bakıma gölgelemesi.

Her şeye rağmen hazırlanan bu sensörlere ait bir gözlenebilme sınırı hesaplayabilmek için geri bağlanmada kullanılan 3 küçük derişime karşılık gelen sinyal büyüklükleri ile monuron ve metoxuron için çalışma eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.25 ve Şekil 4.26). Şekil üzerinde doğrusal eğilim çizgisinin denklemi ve R^2 değerleri de gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Monuron'un en düşük üç derişimine karşılık gelen sinyal büyüklükleri ile çizilen çalışma eğrisi.



Şekil 4.26. Metoxuron'un en düşük üç derişimine karşılık gelen sinyal büyüklükleri ile çizilen çalışma eğrisi.

Excel'de yapılan regresyon işleminde monuron ve metoxuron için standart hatalar sırasıyla 490,8 ve 274,1'dir. Standart hatanın 3 katına karşılık gelen sinyal büyüklükleri, yani gözlenebilme sınırları (LOD= limit of detection):

Monuron için $1,9 \times 10^{-5}$ M

Metoxuron için $4,6 \times 10^{-5}$ M

Hesaplanan bu gözlenebilme sınırları sensörlerin hazırlanmasındaki faktörler (film büyütme koşulları, kalıp molekülü polimer matriksten sökme koşulları ve kullanılan elektrot türü ve pH'sı) için geçerli olan gözlenebilme sınırlarıdır. Daha sonra, sonuç bölümünde de değinileceği gibi gerçek örnekler halinde hesaplanan bu sınırlar, muhtemelen çok farklı değerler olacaktır.

4.5. Seçimlilik

4.4 Kalıp Molekülün Geri Bağlanması bölümünde, her iki kalıp molekülün baskılandığı ve daha sonra kalıp moleküllerin söküldüğü elektrotlarla her iki kalıp molekül için de en yüksek derecedeki geri bağlanmanın kalıp molekülün 10^{-3} M derişiminde ve 60 s'de gerçekleştiği gösterilmişti.

Her iki kalıp molekülle hazırlanmış sensörlerin seçimlilik çalışmasının, Çizelge 3.4 (Sayfa 23)'te gösterilen kalıp moleküller ile (benzer kimyasal yapıya/fonksiyonel gruba sahip moleküller) aynı ortamda varlıkları halinde

monuron veya metoxuron sinyaline yapacakları pozitif veya negatif katkının ölçülmesi suretiyle yapılması planlanmıştır.

Önce; kalıp moleküllerin her biri ile ayrı ayrı hazırlanmış sensörler (baskılanmış-sökülmüş elektrotlar) ile, kalıp molekül ve diğer dört molekülün derişimleri 10^{-3} M ve yalnız başlarına iken 60 s süre ile yaş adsorpsiyon sonrası moleküllerin elektrokimyasal sinyalleri DPV ile ölçülmüştür.

Seçimlilik etkisi çalışılan moleküllerin yükseltgenme sinyali kalıp molekül ile aynı potansiyelde (en fazla -50 mV kayma) ortaya çıkmıştır. Ölçülen pik şiddetleri monuron sensörü için Çizelge 4.9, metoxuron sensörü için Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Monuron baskılanmış sensörün kalıp ve analog moleküllere verdiği yanıtlar

Monuron baskılanmış sensör	
Pestisit	Yanıt (nA)
Monuron	6711
Diuron	527
Propanil	231
3,4-dikloroanilin	319
Üre	176

Çizelge 4.10. Metoxuron baskılanmış sensörün kalıp ve analog moleküllere verdiği yanıtlar

Metoxuron baskılanmış sensör	
Pestisit	Yanıt (nA)
Metoxuron	8592
Diuron	409
Propanil	97
3,4-dikloroanilin	79
Üre	230

Daha sonra; karışımın toplam derişimi sabit ve 10^{-3} M olacak şekilde karışımlarda biri kalıp molekül olmak üzere ikili, üçlü ve çoklu karışımlar hazırlanmıştır. Karışımındaki kimyasalların derişimleri eşit tutulmuştur. Karışımların DPV ile ölçülmüş pik şiddetleri monuron için Çizelge 4.11, metoxuron için Çizelge 4.12’de gösterilmiştir. Ayrıca çizelgelerdeki pik akım yanıtları her iki sensör için histogramlar halinde (Şekil 4.27 ve Şekil 4.28) gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. Monuron’un ikili, üçlü ve çoklu karışımlardaki pik akım yanıtları

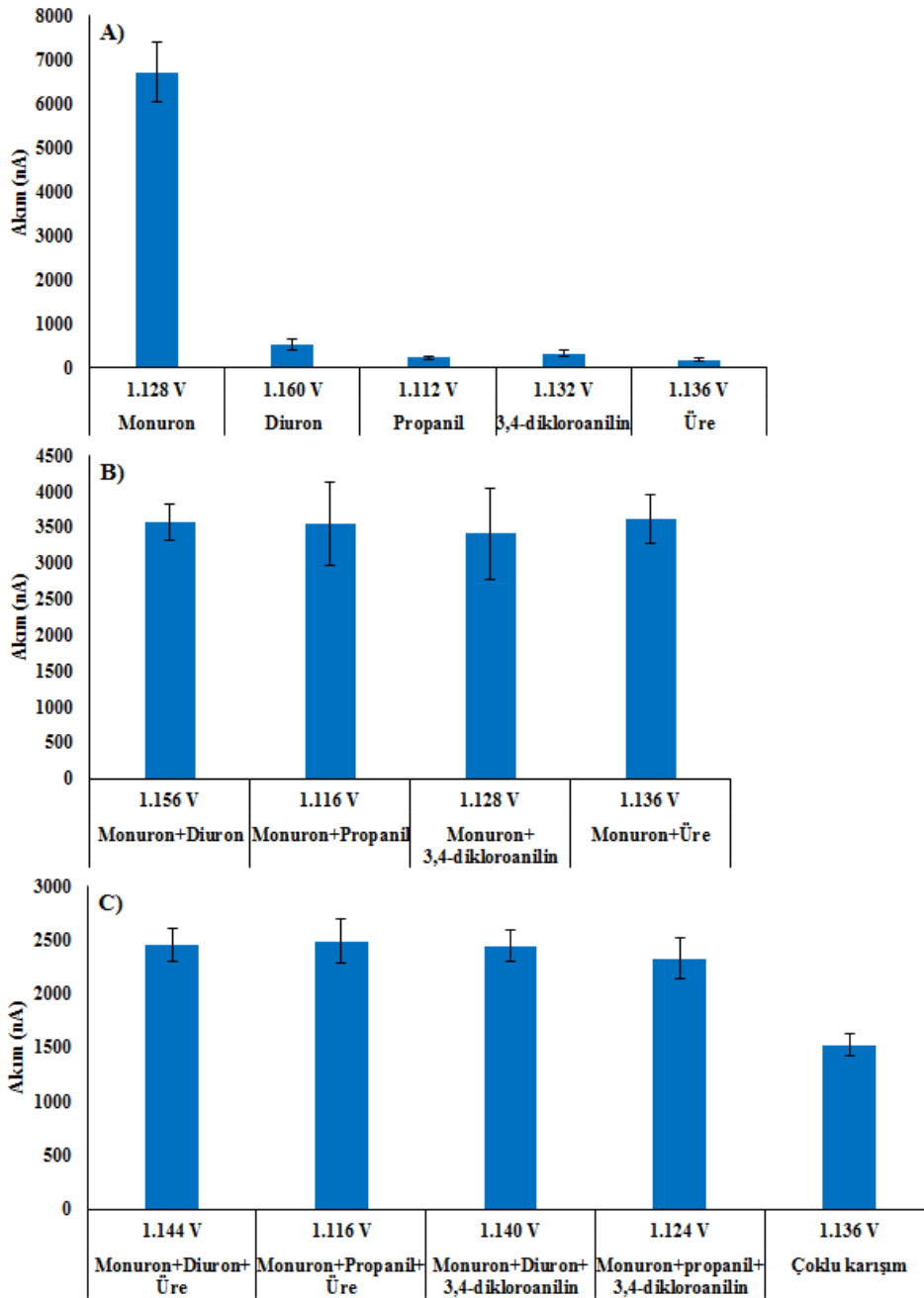
İkili karışımlar (Her biri $0,5 \times 10^{-3}$ M)	Hesaplanan teorik yanıt (nA)	Ölçülen yanıt (nA)	Analog molekülün sinyale % katkısı
Monuron+Diuron	3355	3572	+ % 6.5
Monuron+Propanil	3355	3548	+ % 5.8
Monuron+3,4-dikloroanilin	3355	3410	+ % 1.6
Monuron+Üre	3355	3617	+ % 7.8
Üçlü karışımlar (Her biri $0,33 \times 10^{-3}$ M)			
Monuron+Diuron+Üre	2237	2459	+ % 9.9
Monuron+Diuron+3,4-dikloroanilin	2237	2491	+ % 11.4
Monuron+Propanil+Üre	2237	2446	+ % 9.3
Monuron+Propanil+3,4-dikloroanilin	2237	2330	+ % 4.2
Çoklu karışım (Her biri $0,2 \times 10^{-3}$ M)			
Monuron+Diuron+Üre+Propanil+3,4-dikloroanilin	1342	1527	- % 13.8

Çizelge 4.12. Metoxuron’un ikili, üçlü ve çoklu karışımlardaki pik akım yanıtları

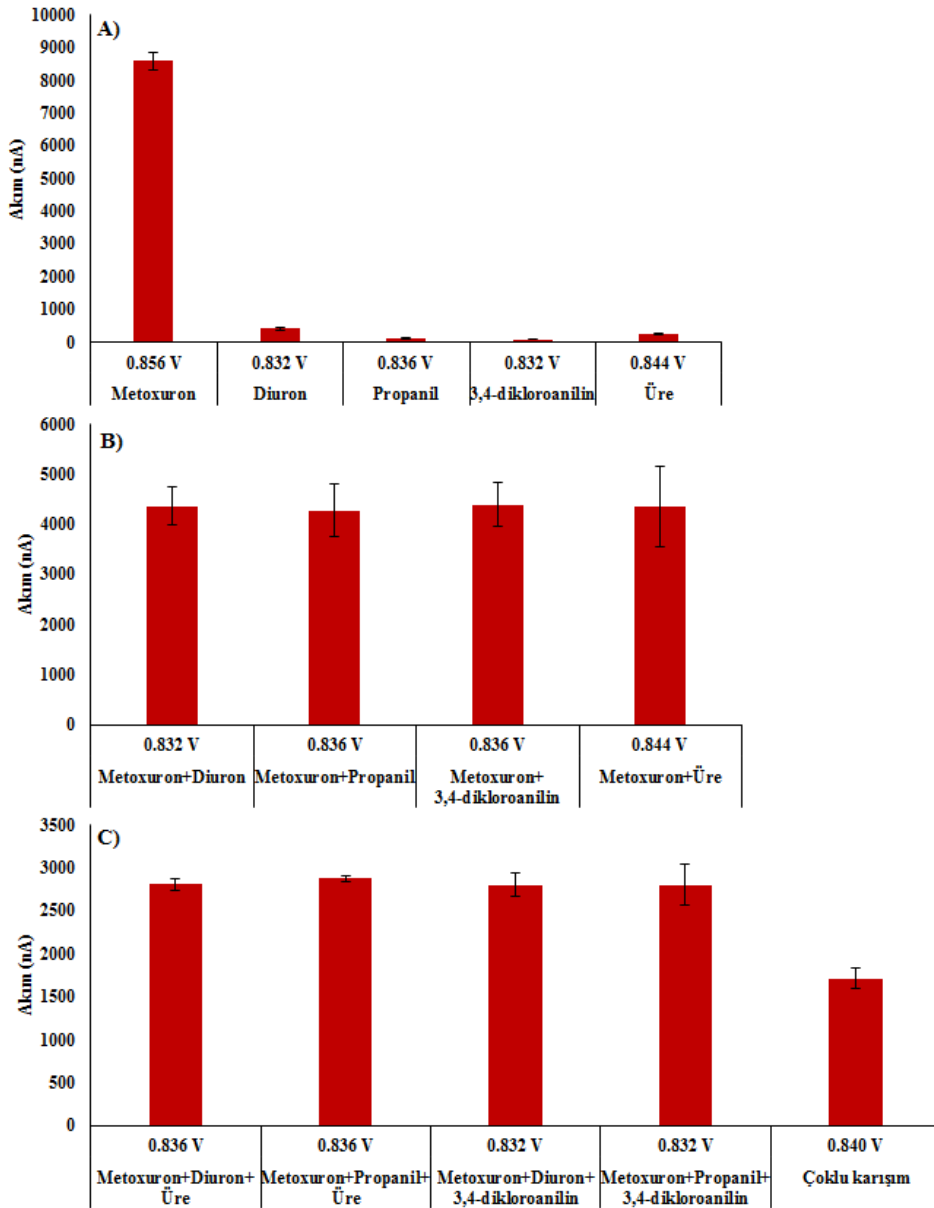
İkili karışımlar (Her biri $0,5 \times 10^{-3}$ M)	Hesaplanan teorik yanıt	Ölçülen yanıt (nA)	Analog molekülün sinyale % katkısı
Metoxuron+Diuron	4296	4369	+ % 1.7
Metoxuron+Propanil	4296	4274	- % 0.5
Metoxuron+3,4-dikloroanilin	4296	4396	+ % 2.3
Metoxuron+Üre	4296	4365	+ % 1.6
Üçlü karışımlar (Her biri $0,33 \times 10^{-3}$ M)			
Metoxuron+Diuron+Üre	2864	2810	- % 1.9
Metoxuron+Diuron+3,4-dikloroanilin	2864	2804	- % 2.1
Metoxuron+Propanil+Üre	2864	2878	+ % 0.5
Metoxuron+Propanil+3,4-dikloroanilin	2864	2798	- % 2.3
Çoklu karışım (Her biri $0,2 \times 10^{-3}$ M)			
Metoxuron+Diuron+Üre+Propanil+3,4-dikloroanilin	1718	1714	- % 0.2

Çizelgelerde, monuron ve metoxuronun yalnız başlarına iken verdikleri yanıtlar (Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10) karışımdaki derişimleri dikkate alınarak teorik yanıt olarak ifade edilmiştir (1. Sütun). Karışımın verdiği yanıtlar ise ölçülen yanıt olarak (2. Sütun) gösterilmiştir. Ölçülen yanıt ile teorik yanıt arasındaki fark karışımdaki analog molekülün(lerin) analit sinyaline yaptığı katkıyı göstermektedir. Katkının pozitif olması sensörün analite olan seçiciliğinin azalmakta olduğunu göstermektedir. Pozitif katkı sayıca ne kadar büyükse seçicilik o ölçüde azalmış, başka bir ifadeyle, analog moleküllerin girişim etkisi o ölçüde artmıştır denebilir.

Genel olarak bakıldığında, karışımdaki analit derişimi seyredikçe girişim etkisinin artmakta olduğu (başka bir ifadeyle seçiciliğinin düşmekte olduğu) görülmektedir.



Şekil 4.27. Monuron ve analog moleküllerin çözelti ortamında (A) tek başlarına, (B) ikili karışım, (C) üçlü ve çoklu karışım halinde bulunması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar (n=3)



Şekil 4.28. Metoxuron ve analog moleküllerin çözelti ortamında (A) tek başlarına, (B) ikili karışım, (C) üçlü ve çoklu karışım halinde bulunması sonucu elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar (n=3)

4.6. Gerçek Numune Uygulaması

Ülkemizde içeriğinde monuron veya metoxuron bulunan tarım ilacı ticari olarak satılmamaktadır. Bu nedenle, hazırlanan sensörlerin gerçek numunelerin analiz uygulaması için, bu iki analiti içeren numuneler yapay olarak hazırlanmıştır. Arpa ve buğday tarımında yabancı ot mücadelesi için kullanılan etken maddesi fenoxaprop-p-ethyl olan Ralon Süper isimli ilacın 75 gramı 1 litre suda çözülmüştür. Bu çözeltiden alınan 5'er mL'lik kısımlar üzerine 25 mg analitler (monuron, metoxuron) eklenerek iki ayrı analiz numunesi hazırlanmıştır.

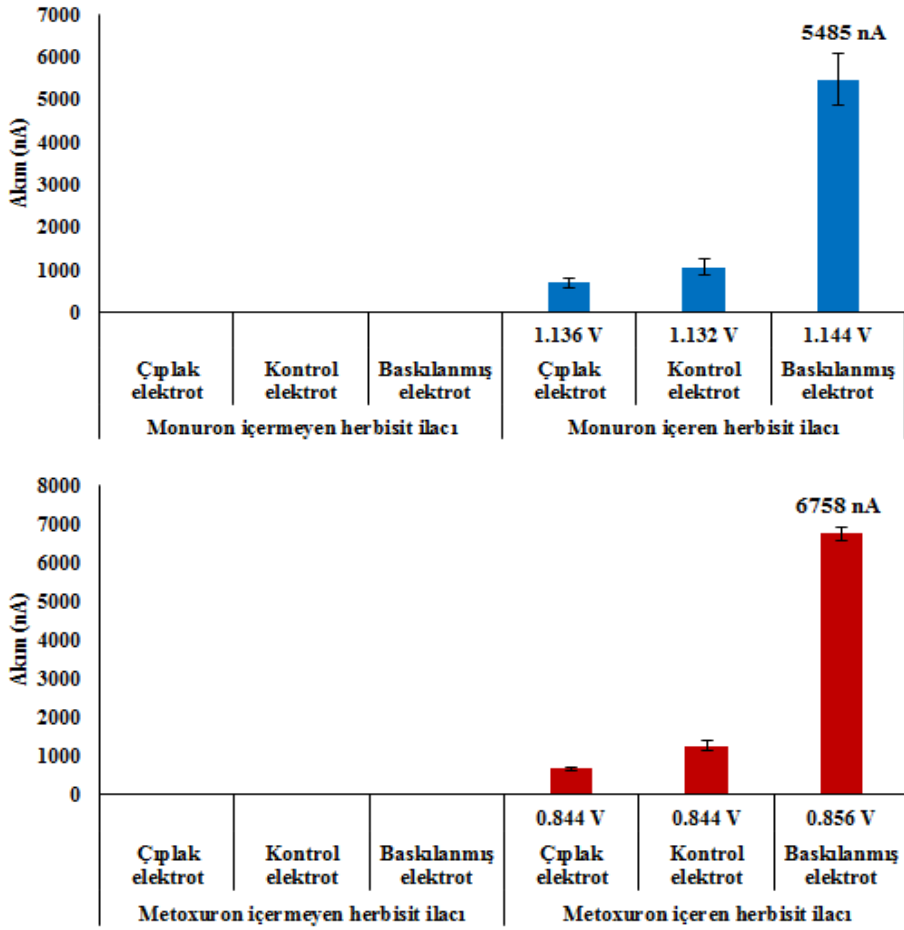
Bu numunelerden alınan bir kısım (50 µL) çözelti BR 2 tamponu ile tam olarak 5 mL'ye tamamlandıktan sonra daha önce geri bağlamaya hazır hale getirilen elektrotlar seyreltilmiş bu numune çözeltilerine ayrı ayrı daldırılmış ve geri bağlanma için belirlenen optimum süre olan 60 s bekletilerek numunedeki analitlerin sensörlere geri bağlanması sağlanmıştır.

Numuneden çıkarılan sensörlere, yıkanıp kurutulduktan sonra pH 2 BR tamponunda DPV taramaları uygulanmıştır. Elde edilen veriler aşağıda histogramlarda gösterilmiştir.

Analiz çözeltisindeki:

$$\text{Monuron derişimi} : (25 \times 10^{-3} \text{ g} / 198,65 \text{ g/mol}) / 5 \times 10^{-3} \text{ L} \times 1/100 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Metoxuron derişimi} : (25 \times 10^{-3} \text{ g} / 228,68 \text{ g/mol}) / 5 \times 10^{-3} \text{ L} \times 1/100 = 2,2 \times 10^{-4} \text{ M}$$



Şekil 4.29. Geliştirilen monuron ve metoxuron sensörünün gerçek numunelere uygulanması sonrasında elde edilen pik akım yanıtlarını gösteren histogramlar (n=6)

Çizelge 4.13. Monuron ve metoxuron içeren/içermeyen herbisit ilaçlarının pik akım yanıtları

	Çıplak elektrot	Kontrol elektrot	Baskılanmış elektrot
Monuron içeren herbisit ilacı	700	1070	5485
Metoxuron içeren herbisit ilacı	674	1270	6758
Monuron içermeyen herbisit ilacı	0	0	0
Metoxuron içermeyen herbisit ilacı	0	0	0

İlacın etken maddesinin herhangi bir elektrokimyasal yanıtı neden olmadığı histogramlarda açıkça görülmektedir. Öte yandan, tahmin edilebileceği gibi kontrol ve hatta çıplak elektrotlar üzerinde bile analitin elektrot yüzeylerinde tutulduğu görülmektedir. Ancak, farklı zamanlarda farklı deneyler için planlanan elektrotların hazırlanışlarındaki uyumluluk ve yanıtlarındaki tutarlılık ilginç bir şekilde sergilenmektedir. Gerek monuron gerekse metoxuronun 10^{-4} M civarındaki ölçülen yanıt büyüklükleri, Bölüm 4.4. Kalıp Molekülün Geri Bağlanması deneylerinde benzer derişimler için ölçülen yanıt büyüklükleri ile aynı seviyededir.

5. SONUÇ

2016 yılı Şubat ayında yapılan Web of Science taramasında herbisit, fenilüre herbisit, monuron, metoxuron, voltametri veya polarografi, grafit veya karbon pasta elektrot ve molekül baskılı polimer terimleri ikili, üçlü veya daha çoklu terimler halinde kesıştırilip yapılan taramalarda dikkat çeken çalışmalar kaynak özetlerinde verilmiştir. Bu çalışmalar incelendiğinde bazı fenilüre herbisitlerin karbon pasta veya camı karbon elektrot kullanılarak voltametrik tayini önceki yıllarda yapılmış ise de bahsedilen bu fenilüre herbisitleri içinde monuron ve metoxuron bulunmamaktadır. Öte yandan, yukarıdaki terimler bağlamında yapılan literatür araştırmasında molekül baskılı polimerlerin triazin herbisitlerin ekstraksiyonu için kullanılmasını anlatan iki adet çalışma dışında fenilüre herbisitler için moleküler baskılamanın kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Fenilüre herbisitlerden monuron ve metoxuron'un voltametrik yöntemle tayini için molekül baskılı polimer elektrotların geliştirilmesi gerek zihinsel gerekse pratik açıdan tümüyle orjinaldir.

Orjinaliteyi sağlayan unsurlar olarak:

- a) Literatürde çok az sayıda rastlanan moleküler baskılamanın elektrokimyasal yolla yapılması ve baskılanan molekülün yine elektrokimyasal yolla sökülmesine örnek oluşturması,
- b) Molekül baskılı voltametrik elektrotların fenilüre herbisitlerin tayininde kullanılması,
- c) Monuron ve metoxuron'un voltametrik yolla ilk kez tayini, sayılabilir.

Voltametriye kullanılmak üzere molekül baskılı elektrotların geliştirilmesi çalışmaları birbirini takip eden üç temel aşamadan oluşur: Baskılama, sökme ve performans.

Bu tez çalışmasında sensörün analite olan duyarlılığını etkilemesi söz konusu olabilecek tüm parametreler dikkatli bir şekilde saptanmış ve etkileri sistemli bir şekilde incelenmiştir. Kalıp molekülün en yüksek miktarda baskılandığı, baskılanan molekülün en etkin şekilde söküldüğü koşullar belirlendikten sonra

sensörün kalıp molekül olarak kullanılan analiti geri bağlama performansı ve ayrıca benzer kimyasal yapı/fonksiyonel gruba sahip türler yanında analite olan seçiciliği belirlenmiştir.

Kalıp molekül olmaksızın hazırlanan polimerik elektrotların (kontrol elektrotların) gerek analitlere gerekse diğer türlere az da olsa elektrokimyasal yanıt veriyor olması geliştirilen bu sensörün bir dezavantajıdır. Ancak, bu dezavantaj laboratuvarında çalışan kişiden veya planlanan çalışma stratejisinden kaynaklanıyor değildir. Voltametri, spektrofotometrik yöntemlerin çoğunda olduğu gibi bir yığın çözelti (bulk) yöntemi değildir. Voltametriye tayin, çözelti-elektrot ara yüzeyindeki olaylarla gerçekleşir. Bir çözeltiye daldırılan ve elektriksel iletkenliği olan her çubuk ile onu çevreleyen çözelti arayüzeyinde olan olaylar bir sinyalin ortaya çıkmasına neden olabilir. İşte bu sebeple, baskılanmış elektrotlar ile çözeltideki gerek analit gerekse diğer türler için yanıt gözlenmektedir.

Bu olgunun varlığı tasarlanan elektrotun duyarlılığını ve seçiciliğini olumsuz olarak etkilemektedir. Ayrıca, analizlenen numune ortamına (toprak, su, çeşitli bitki ekstraktları) bağlı olarak etkinin derecesi farklı olacağından sensör için gözlenebilme sınırı hesaplamak anlamsız olacaktır. Zira, analiz ortamı değiştikçe etki derecesi, buna bağlı olarak sensörün duyarlılığı ve sonuç olarak tayinin gözlenebilme ve kantitasyon sınırları değişecektir.

KAYNAKLAR

- Açar, Ö. Ç., Kırış, S., Diler, F. 2013. Gelişen analiz tekniklerinin pestisit analizlerine yansması: Nereden nereye? **1. Bitki Koruma Ürünleri ve Makineleri Kongresi** Bildirileri, Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı, Kalıntı/Pestisit Birimi, Antalya.
- Açar, Ö. Ç. 2015. Gıdalarda pestisit kalıntı analizlerinin tarihçesi. Pestisit Analizleri, T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi, p.7, Ankara.
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., Schenck, F. J. 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal of AOAC International**, 86: 412-431.
- Anonim, 2012a. Pestisitler ve özellikleri. Pestisitler, T. C. Milli Eğitim Bakanlığı yayını, p.9, Ankara.
- Anonim, 2012b. Pestisitlerin çevre üzerine etkileri. Pestisitler, T. C. Milli Eğitim Bakanlığı yayını, p.42, Ankara.
- Anonim, 2012c. Pestisitlerin sınıflandırılması. Pestisitler, T. C. Milli Eğitim Bakanlığı yayını, pp.10-13, Ankara.
- Arancibia, J. A., Escandar, G. M. 2014. Second-order chromatographic photochemically induced fluorescence emission data coupled to chemometric analysis for the simultaneous determination of urea herbicides in the presence of matrix co-eluting compounds. **Analytical Methods**, 6: 5503-5511.
- Berrada, H., Font, G., Moltó, J. C. 2013. Determination of urea pesticide residues in vegetable, soil, and water samples. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 33: 19-41.

- Buszewski, B., Rutkowski, T., Zebrowski, W., Michel, M. 2006. Isolation and determination of urea herbicides in soil by hyphenated chromatographic techniques. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, 29: 1933-1949.
- Can, A., Yildiz, I., Guvendik, G. 2013. The determination of toxicities of sulphonylurea and phenylurea herbicides with quantitative structure-toxicity relationship (QSTR) studies. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, 35: 369-379.
- Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Herrero-Hernández, E., Hernández-Méndez, J. 2004. Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, 517: 71-79.
- Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Herrero-Hernández, E., Díaz-García, M. E. 2005. Development and characterisation of a molecularly imprinted polymer prepared by precipitation polymerisation for the determination of phenylurea herbicides. **Journal of Separation Science**, 28: 453-461.
- Chicharro, M., Bermejo, E., Sánchez, A., Zapardiel, A., Fernandez-Gutierrez A., Arraez, D. 2005. Multiresidue analysis of phenylurea herbicides in environmental waters by capillary electrophoresis using electrochemical detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 382: 519-526.
- Crespo-Corral, E., Santos-Delgado, M. J., Polo-Díez, L. M., Soria, A. C. 2008. Determination of carbamate, phenylurea and phenoxy acid herbicide residues by gas chromatography after potassium tert-butoxide/dimethyl sulphoxide/ethyl iodide derivatization reaction. **Journal of Chromatography A**, 1209: 22-28.
- De Lima, F., Gozzi, F., Fiorucci, A. R., Cardoso, C. A. L., Arruda, G. J., Ferreira, V. S. 2011. Determination of linuron in water and vegetable samples using stripping voltammetry with a carbon paste electrode. **Talanta**, 83: 1763-1768.

- Dejmkova, H., Houskova, L., Barek, J., Zima, J. 2013. Utilization of Carbon Paste Electrodes for the Voltammetric Determination of Chlortoluron. **Electroanalysis**, 25: 1529–1534.
- Del Mar Parrilla Vázquez, M., Martínez Galera, M., Parrilla Vázquez, P., Uclés Moreno, A. 2014. Trace analysis of herbicides in wastewaters by a dispersive liquid-liquid microextraction approach and liquid chromatography with quadrupole linear ion trap mass spectrometry: Evaluation of green parameters. **Journal of Separation Science**, 37: 1511-1520.
- Đorđević, J., Papp, Z., Guzsány, V., Švancara I., Trtić-Petrović, T., Purenović, M., Vytřas, K. 2012. Voltammetric Determination of the Herbicide Linuron Using a Tricresyl Phosphate-Based Carbon Paste Electrode. **Sensors**, 12: 148-161.
- Escuderos-Morenas, M. L., Santos-Delgado, M. J., Rubio-Barroso, S., Polo-Díez, L. M. 2003. Direct determination of monolinuron, linuron and chlorbromuron residues in potato samples by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. **Journal of Chromatography A**, 1011: 143-153.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) 2003. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. **FAO Corporate Document Repository** [Electronic Journal], Erişim [<http://www.fao.org/docrep/005/y4544e/y4544e00.htm>]
- Henden, E., Gökçel, H. İ., Ertaş, F. N. 2001. **Eser Analiz Yaz Okulu** Bildirileri, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, pp.151-160, İzmir.
- Hu, Y. 2015. Simultaneous determination of phenylurea herbicides in yam by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection. **Journal of Chromatography**, 986-987: 143-148.

- Irace-Guigand, S., Leverend, E., Seye, M. D., Aaron, J. J. 2005. A new on-line micellar-enhanced photochemically-induced fluorescence method for determination of phenylurea herbicide residues in water. **Luminescence**, 20:138-142.
- Jinying, Z., Jihua, X., Yingna, G., Xiujun, C., Min, Z., Jinchang, L. 2004. Determination of three phenylurea herbicides in water using solid-phase extraction and high performance liquid chromatography. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, 32: 939-942.
- Kaur, M., Malik, A. K., Singh, B. 2011. Determination of Phenylurea Herbicides in Tap Water and Soft Drink Samples by HPLC-UV and Solid-Phase Extraction. **LC GC North America**, 29: 338-347.
- Li, N., Lei, L., Nian, L., Zhang, R., Wu, S., Ren, R., Wang, Y., Zhang, H., Yu, A. 2013. A modified QuEChERS method for the determination of some herbicides in yogurt and milk by high performance liquid chromatography. **Talanta**, 105: 219-228.
- Li, X., Wang, Y., Sun, Q., Xu, B., Yang, Z., Wang, X. 2016. Molecularly Imprinted Dispersive Solid-Phase Extraction for the Determination of Triazine Herbicides in Grape Seeds by High-Performance Liquid Chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, 54: 871-877.
- Lia, X., Wang, Y., Sun, Q., Xu, B., Yu, Y., Wang, X. 2016. Molecularly imprinted solid phase extraction in a syringe filter for determination of triazine herbicides in Radix Paeoniae Alba by ultra-fast liquid chromatography. **Talanta**, 148: 539-547.
- Lin, H. H., Sung, Y. H., Huang, S. D. 2003. Solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of phenylurea herbicides in aqueous samples. **Journal of Chromatography A**, 1012: 57-66.
- Lin, S. L., Wu, Y. R., Fuh, M. R. 2016. Polymer monolith microextraction using poly(butyl methacrylate-co-1,6-hexanediol ethoxylate diacrylate)

monolithic sorbent for determination of phenylurea herbicides in water samples. **Talanta**, 147: 199-206.

- Lozano, V. A., Escandar, G. M. 2016. Simultaneous determination of urea herbicides in water and soil samples based on second-order photoinduced fluorescence data. **Analytical Methods**, 8: 7396-7404.
- Mou, R. X., Chen, M. X., Zhi, J. L. 2008. Simultaneous determination of 15 phenylurea herbicides in rice and corn using HPLC with fluorescence detection combined with UV decomposition and post-column derivatization. **Journal of Chromatography B**, 875: 437-443.
- Mughari, A. R., Martínez Galera, M., Parrilla Vázquez, P., Santiago Valverde, R. 2007. Coupled-column liquid chromatography combined with postcolumn photochemical derivatization and fluorescence detection for the determination of herbicides in groundwater. **Journal of Separation Science**, 30: 673-678.
- Nişli, G., Yenigül, B., Ertaş, F. N. 2012. **II. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu** Bildirileri, Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Çanakkale.
- Özgür, E., Yavuz, H., Denizli, A. 2015. Kokain teşhisinde yeni bir yöntem: Moleküler baskılanmış sensörler. **Bilim ve Teknik**, 568: 80-83.
- Peña, F., Cárdenas, S., Gallego, M., Valcárcel, M. 2002. Analysis of phenylurea herbicides from plants by GC/MS. **Talanta**, 56: 727-734.
- Polcaro, C. M., Berti, A., De Rossi, A., Desiderio, C. 2003. Analysis of phenylurea herbicides in groundwater by reverse phase capillary electrochromatography. **Chromatographia**, 57: 623-628.
- Saraji, M., Tansazan, N. 2009. Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of phenylurea herbicides in water samples by HPLC-diode array detection. **Journal of Separation Science**, 32: 4186-4192.

- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. Elektroanalitik kimyaya giriş. Enstrümental Analiz İlkeleri (Çeviri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.), 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, p.588, Ankara.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S. 2010. Tarım ilaçları kullanımını ve riskleri. **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 26: 154-169.
- Tural, H., Gökçel, H. İ., Ertaş, F. N. 2006. Voltametri ve polarografi. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, p.131, İzmir.
- Vural, N. 1984. Herbisitler. Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, pp.216-228, Ankara.
- Wang, J. 2000. Analytical Electrochemistry, Third edition, John Wiley and Sons. Inc., p.186, New York.
- Wang, S., Ren, L., Liu, C., Ge, J., Liu, F. 2010. Determination of five polar herbicides in water samples by ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 397: 3089-95.
- Wang, Y., Cai, C., Xiao, L., Wu, Q., Cheng, G. 2011a. Determination of phenylureas herbicides in foodstuffs based on matrix solid-phase dispersion extraction and RP-LC with UV detection. **Chromatographia**, 73: 403-406.
- Wang, Y., Xiao, L., Cheng, M. 2011b. Determination of phenylureas herbicides in food stuffs based on matrix solid-phase dispersion extraction and capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection. **Journal of Chromatography A**, 1218: 9115-9119.
- Wang, C., Liu, L., Zhang, Z., Wu, Q., Wang, Z. 2016. Magnetic biomass activated carbon-based solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of phenylurea herbicides in bottled rose juice and water samples. **Food Analytical Methods**, 9: 80-87.

- Wei, D., Huang, Z. H., Wang, S., Guo, Z., Li, J. 2016. Determination of herbicides in milk using vortex-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction based on the solidification of a floating organic droplet. **Food Analytical Methods**, 9: 427-436.
- Wu, Q., Zhao, Y., Wang, C., Sun, M., Ma, X., Wang, Z. 2015. Mesoporous carbon reinforced hollow fiber liquid-phase microextraction for the enrichment of phenylurea herbicides followed by their determination with high performance liquid chromatography. **Analytical Methods**, 7: 901-908.
- Xinfeng Dong, X., Liang, S., Shi, Z., Sun, H. 2016. Development of multi-residue analysis of herbicides in cereal grain by ultra-performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry. **Food Chemistry**, 192: 432-440.
- Yi, L. X., Fang, R., Chen, G. H. 2013. Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction in the Analysis of Agrochemicals. **Journal of Chromatographic Science**, 51: 608-618.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Kübra GENÇDAĞ ŞENSOY

Doğum Yeri Ve Tarihi : Aydın 23/07/1988

EGİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Ege Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi

Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A) Makaleler

Muti, M., Soysal, M., Nacak, F. M., Gençdağ, K., Karagözler, A. E. 2015. A Novel DNA Probe Based on Molecularly Imprinted Polymer Modified Electrode for the Electrochemical Monitoring of DNA. **Electroanalysis**, 27:1368-1377.

Muti, M., Gençdağ, K., Nacak, F. M., Aslan, A. 2013. Electrochemical Polymerized 5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole Modified Single Use Sensors for Detection of Quercetin. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 106: 181-186.

Soysal, M., Muti, M., Esen, C., Gençdağ, K., Aslan, A., Erdem, A., Karagözler, A. E. 2013. A Novel and Selective Methylene Blue Imprinted Polymer Modified Carbon Paste Electrode. **Electroanalysis**, 25: 1278-1285.

B) Bildiriler

1. Metilen Mavisi Baskılı Polimer Modifiye Elektrotlarla DNA Hibridizasyonunun Elektrokimyasal Tayini.

27. Ulusal Kimya Kongresi. 23-28 Ağustos, 2015, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale. (**Sözlü Bildiri**)

Mihrican Muti Erdem, Mert Soysal, Kübra Gençdağ, Ali Ersin Karagözler.

2. Metil Paraben Tayinine Yönelik Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi.

27. *Ulusal Kimya Kongresi. 23-28 Ağustos, 2015, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale. (Poster)*

Kübra Gençdağ, Mert Soysal.

3. Electrochemical Detection of Dopamine by Single Use Nanomaterial Based Sensors.

2. *Uluslararası Biyosensör Kongresi. 10-12 Haziran, 2015, Gediz Üniversitesi, İzmir. (Poster)*

Melike Cantopcu, Kübra Gençdağ ve Mihrican Muti Erdem.

4. Adsorptif Sıyırma Voltametri ile Bazı Eser Elementlerin Miktar Tayini.

7. *Ulusal Analitik Kimya Kongresi. 01-05 Eylül, 2014, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş. (Sözlü Bildiri)*

Kübra Gençdağ ve A. Ersin Karagözler.

5. Molekül Baskılı Polimer Modifiye Sensör Yüzeyinde Metilen Mavisinin Elektrokimyasal Tayini.

7. *Ulusal Analitik Kimya Kongresi. 01-05 Eylül, 2014, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş. (Sözlü Bildiri)*

Mihrican Muti Erdem, Mert Soysal, Kübra Gençdağ, Arzum Erdem ve A. Ersin Karagözler.

6. Bazı Antibiyotiklerin Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi ve Kantitasyon Koşullarının Belirlenmesi.

7. *Ulusal Analitik Kimya Kongresi. 01-05 Eylül, 2014, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş. (Poster)*

Hasan Aydoğan, Kübra Gençdağ, A. Ersin Karagözler.

7. Elektrokimyasal Olarak Polimerleştirilmiş 5-amino-2-merkapt-1,3,4-thiadiazol ile Modifiye Edilmiş Tek Kullanımlık Sensörlerle Quercetin'in Elektrokimyasal Tayini.

1. *Ulusal Biyosensör Kongresi. 22-26 Haziran, 2014. Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ. (Poster)*

Kübra Gençdağ, Mihrican Muti Erdem.

8. Polimetakrilik Asit ile Modifiye Edilmiş Sensör Yüzeyinde DNA'nın Elektrokimyasal Tayini.

1. *Ulusal Biyosensör Kongresi. 22-26 Haziran, 2014. Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ. (Sözlü Bildiri)*

Mihrican Muti, Kübra Gençdağ.

9. Elektrokimyasal Disulfiram Sensörü için Molekül Baskılı Polimer Esaslı Karbon Pasta Elektrot Materyalinin Geliştirilmesi.

3. *Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi. 13-15 Eylül, 2012. Adnan Menderes Üniversitesi, Didim. (Sözlü Bildiri)*

Kübra Gençdağ, Mert Soysal, Ali Ersin Karagözler.

C) Katıldığı Projeler

Paraben Tayinine Yönelik Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Tübitak Projesi, 114Z705, 2014. (*Bursiyer*)

Adsorptif Sıyırma Voltametri İle Bazı Eser Elementlerinin Miktar Tayini, ADÜ-BAP Projesi, FEF 12020, 2012. (*Yüksek Lisans Tez Projesi*)

Elektrokimyasal DNA Sensörü İçin Molekül baskılı Polimer Elektrot Materyallerinin Geliştirilmesi, Tübitak Projesi, 109T813, 2011. (*Bursiyer*)

İLETİŞİM

E-Posta Adresi : kubra.gencdag@gmail.com

Tarih : 13/06/2017