

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GÜMÜŞ NANOPARÇACIK İÇEREN KARBON NİTRÜR
NANOTÜP İLE SEÇİCİ KLORPİRİFOS TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA DEFNE AÇIKGÖZ

DENİZLİ, EYLÜL - 2021

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**GÜMÜŞ NANOPARÇACIK İÇEREN KARBON NİTRÜR
NANOTÜP İLE SEÇİCİ KLORPİRİFOS TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA DEFNE AÇIKGÖZ

DENİZLİ, EYLÜL - 2021

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Fatma Defne AÇIKGÖZ

ÖZET

GÜMÜŞ NANOPARÇACIK İÇEREN KARBON NİTRÜR NANOTÜP İLE SEÇİCİ KLORPİRİFOS TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA DEFNE AÇIKGÖZ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NECİP ATAR)

DENİZLİ, EYLÜL - 2021

Bu tez için yapılan çalışmalar sırasında, klorpirifos (CPF) analizi için moleküler baskılanmış polimer (MIP) ve gümüş nanopartikül (Ag NPs'ler)/karbon nitrür nanotüp (C_3N_4 NT'ler) bazlı yeni bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. İlk olarak, hazırlanan nanokompozitlerin ve yüzeylerin yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), ve enerji ayrımlı X-ışını analizi (EDX) ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından sonra, 25 nM CPF içeren 100 mM fenol ile Ag NPs/ C_3N_4 NTs nanokompozit bazlı CPF baskılı camsı karbon elektrot (GCE) geliştirilmiştir. Doğrusallık aralığı ve moleküler baskılı sensörün algılama sınırı sırasıyla $1,0 \times 10^{-12}$ – $1,0 \times 10^{-10}$ and $1,6 \times 10^{-13}$ M olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, yüksek geri kazanımlı atık su numunelerine voltametrik sensör uygulaması yapılmıştır. Bu çalışmada, yüzeyi moleküler baskılı polimerik (MIP) film ile kaplı, AgNPs temelli bir elektrokimyasal sensör geliştirilerek klorpirifos tayininde kullanılması amaçlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELE: Klorpirifos, Gümüş Nanoparçacık, Moleküler Baskılanmış Membran, Karbon Nitrür Nanotüp

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL DETECTION OF CHLORPYRIFOS BY SILVER NANOPARTICLES INVOLVED CARBON NITRIDE NANOTUBES

MSC THESIS

FATMA DEFNE AÇIKGÖZ

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY ENGINEERING**

(SUPERVISOR:PROF. DR. NECİP ATAR)

DENİZLİ, SEPTEMBER 2021

During the studies done for this thesis, a new electrochemical sensor was developed for chlorpyrifos (CPF) analysis which consist of molecular imprinting polymer (MIP) and silver nanoparticles (Ag NPs)/carbon nitride nanotubes (C₃N₄ NTs) nanocomposite. In the beginning, characterization studies were performed on the structures of prepared nanocomposites and surfaces with scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). Thereafter the characterization, It was developed 100 mM phenol containing 25 nM CPF that CPF-imprinted glassy carbon electrode (GCE) based on Ag NPs/C₃N₄ NTs nanocomposite. Later on, calculations were done for linearity range and the detection limit of the molecular imprinted sensor. Results are found as $1.0 \times 10^{-12} - 1.0 \times 10^{-10}$ and 1.6×10^{-13} M, respectively. Additionally, wastewater samples were applied with the voltammetric sensor for high recovery. In this study, it is aimed to develop an AgNPs-based electrochemical sensor coated with a molecularly imprinted polymeric (MIP) film and to be used in the determination of chlorpyrifos.

KEYWORDS: Chlorpyrifos, Silver Nanoparticles, Molecularly Imprinted Membrane, Carbon Nitride Nanotubes

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	3
2.1 Konu ve Kapsam	3
2.2 Pestisitlerin Tanımı ve Özellikleri.....	3
2.3 Klorpirifos	8
2.4 Moleküler Baskılama	10
2.5 Karbon Nitrür Nanotüp	11
2.6 Gümüş Nanoparçacık	12
3. YÖNTEM.....	14
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	14
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	14
3.3 G-C3N4, utg-C3N4, C3N4 Nanotüpleri ve Ag NPs/C3N4 NT'lerin hazırlanması.....	14
3.4 Elektrokimyasal sensör çalışmaları	15
4. BULGULAR	21
4.1 Karakterizasyon Çalışmaları	21
4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	23
4.3 Ag NPs/C3N4 NTs Hibrit Malzeme Yüzeyinde CPF Baskılanmış (MIP) ve Baskılanmamış (NIP) Elektrokimyasal Yüzeylerin Hazırlanması	24
5. KAYNAKLAR.....	27
6. ÖZGEÇMİŞ.....	31

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Pestisit hareketleri (Güler ve Çobanoğlu 1997)	6
Şekil 2.2: Pestisitlerin doğadaki hareketleri (Güler ve Çobanoğlu 1997)	7
Şekil 2.3: Pestisitlerin birikimi (Güler ve Çobanoğlu 1997)	7
Şekil 2.4: Klorpirifos'un moleküler yapısı	8
Şekil 2.5: Klorpirifos'un metabolitlerine dönüşümü	9
Şekil 2.6: Grafitik karbon nitrür'ün yapısal bölümleri s-triazin (a) ve tri-s-triazin (b) (Hu ve diğ. 2014).....	12
Şekil 3.1: CPF'nin SWV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi (n = 6) ...	17
Şekil 4.1: SEM görüntüleri (A) g-C ₃ N ₄ ; (B) utg-C ₃ N ₄ ; (C) C ₃ N ₄ NTs; (D) TEM görüntüleri Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs , (E) SEM görüntüleri Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs, (F) SEM görüntüleri MIP/Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs, (G) SEM görüntüleri NIP/Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs,	22
Şekil 4.2: XPS spektrum of Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs	23
Şekil 4.3: Dönüşümlü Voltametri at (a) bare GCE, (b) utg-C ₃ N ₄ /GCE, (c) C ₃ N ₄ NTs/GCE, (d) Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs/GCE; (B) EIS sonucu (a) saf GCE, (b) utg-C ₃ N ₄ /GCE, (c) C ₃ N ₄ NTs/GCE, (d) Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs/GCE. Redoks probu: 1,0 mM [Fe (CN) ₆] ³⁻ 0,1 M KCl içeren çözelti, Tarama oranı: 100 mV s ⁻¹	24
Şekil 4.4: 0,1 M, pH 6,0 fosfat tamponu sisteminde Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotu üzerinde 20 mM CPF varlığında 80 mM pirol monomerinin elektropolimerizasyonu	25
Şekil 4.5: CPF'nin CPF baskılanmış Ag NPs/C ₃ N ₄ NTs ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotu kullanılarak alınan kare dalga voltamogramları.	26

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Önerilen SWV yöntemine ait kalibrasyon eğrisinin özellikleri (n = 6)	18
---	----

SEMBOL LİSTESİ

MIP	:	Moleküler baskılı polimer
NIP	:	Moleküler baskılanmamış polimer
AFM	:	Atomik kuvvet spektroskopisi
GC	:	Gaz kromatografisi
M	:	Molar
mL	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
MS	:	Kütle spektrometresi
nm	:	Nanometre
HPLC	:	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC-MS	:	Sıvı kromatografi-kütle spektroskopisi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskop
SPE	:	Katı faz ekstraksiyonu
XPS	:	X-Işınları fotoelektron spektroskopisi
XRD	:	X-ışınları difraksiyonu
TEM	:	Geçirgen Karbon Mikroskobu
UV	:	Ultraviyole
EIS	:	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
SWV	:	Kare dalga voltametri
CV	:	Dönüşümlü voltametri
GCE	:	Camsı karbon elektrot
CPF-Me	:	Klorpirifos-metil
CPF-Ox	:	Klorpirifos-okson
C3N4 NTs	:	Karbon Nitrür Nanotüp
g-C3N4 NTs	:	Grafitik Karbon Nitrür Nanotüp
utg-C3N4 NTs	:	Ultra İnce Grafitik Karbon Nitrür Nanotüp
AgNPs	:	Gümüş Nano Partiküller
C	:	Karbon
C-N	:	Karbon – Nitrit
AChE	:	Asetilkolinesteraz

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanlığımı üstlenen ve tez çalışmalarım süresince destek ve yol gösterici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Necip ATAR’a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm süreç boyunca yanımda olup beni destekleyen eşime ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Fatma Defne AÇIKGÖZ

1. GİRİŞ

Geleneksel olarak bir örneğin içindeki klorpirifos miktarını tayin etmek için gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (Mauldin ve diğ. 2006) ve sıvı kromatografi-kütle spektroskopisi gibi yöntemler denenmiştir (Sinha ve diğ. 2011). Kullanılan bu geleneksel yöntemler olumlu sonuç vermesine rağmen hem yüksek miktarda sıvı örneğe ihtiyaç duyulmaktadır hem de ekstraksiyon karmaşık bir işlem prosedürü gerektirmektedir. Ayrıca bu yöntemler yüksek maliyetli olması ve yetkin iş gücü gerektirmesinin yanı sıra her laboratuvar ortamında uygulaması zor yöntemlerdir (Xiong ve diğ. 2012).

Son zamanlarda, asetilkolinesteraz (AChE) enzim bazlı biyosensörler, organofosfat ve karbamat pestisit bileşiklerinin veya inhibitörlerinin tespiti için kullanımları büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte, bir organofosfat gibi bir inhibitör varlığında, aktif bölgede bulunan nükleofilik hidroksil grubu, organofosfatın fosfor atomuna kovalent olarak bağlanmıştır. Karbamatların karbonil karbonu ile benzer reaksiyon meydana gelir ve enzim inaktive olur. Organofosfat ve karbamat pestisitlerin tespiti için bildirilen biyosensor seçenekleri arasında, bazıları kolinesteraz enzimleri tarafından inhibisyon ilkesine dayanmaktadır. Bir organofosfat veya karbamat pestisit varlığında, normal AChE aktivitesi değişir ve biyosensörlerin yanıt sinyalinde bir azalmaya neden olur. Sensör yanıtındaki bu azalma, pestisit konsantrasyonu ile ilişkili olabilir (Viswanathan ve diğ. 2009).

Geleneksel yöntemler veya biyosensörlerin aksine, bu tez içerisinde konu edilen çalışma kolay, hızlı, hassas ve seçici bir tayin yöntemi sunmaktadır. Yeni geliştirilen elektrokimyasal yöntemlerde, çeşitli şekillerde modifiye edilebilen farklı model elektrotlar biyolojik/çevresel örneklerin yüksek hassasiyet ile işlem yapabilmesi için dizayn edilmektedir. O nedenle, elektrokimyasal alanda modifiye elektrotlara olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Yapılan çalışmaların pek çoğunda elektrotların modifikasyonu metal substratlar aracılığı ile gerçekleşmektedir. (Yola ve diğ. 2012, Gupta ve diğ. 2013) Moleküler baskılama tekniği, seçici ve ekonomik sensör geliştirmeleri için molekülleri hedeflemek üzere özel tanıma bölgeleri ile sentezlemek için kullanılmaktadır (Chen ve diğ. 2011). Bu teknik, analit molekülü etrafındaki polimerizasyona dayanmaktadır. Böylece, çapraz bağlı polimerik matrislerde spesifik boşluklar oluşturur. (Fu ve diğ. 2015) MIP'ler, serbest radikal

polimerizasyon, UV polimerizasyonu, elektrokimyasal polimerizasyon vb. İle hazırlanabilir (Chen ve diğ. 2016). Son yıllarda, farmasötikler, toksik kimyasallar, biyomoleküller ve mikroorganizma analizleri için moleküler baskı tekniği kullanılarak oldukça seçici sensörler geliştirilmiştir. (Yola ve diğ. 2020)

1.1 Tezin Amacı

Tez çalışması sırasında, moleküler baskılı polimerik film (MIP) kaplanmış yüzey ve AgNPs baz alınarak hazırlanan bir elektrokimyasal sensör geliştirilmiş ve bu sensörün numune içerisindeki klorpirifos miktarının belirlenmesi sırasında kullanılması hedeflenmiştir. İçerisinde klorpirifos (hedef molekül) bulunan fenol karışımları varlığında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak klorpirifos baskılı elektrotlar tasarlanmıştır. Bu işlemin aynısı klorpirifos baskılanmamış polimerlerin (AgNPs/C3N4NTs) yüzeyine kaplanması amacıyla hedef molekül kullanılmayarak tamamlanmıştır. Modifiye elektrotlar ile çalışılarak geliştirilen bu çalışma için optimizasyon işlemleri tamamlanmıştır. Çalışmanın devamında ise çeşitli doğrulama çalışmaları tamamlanmıştır. Doğrulama çalışmaları moleküler olarak baskılanmış elektrokimyasal sensör için gerçekleştirilmiştir. Doğrulaması yapılan yöntem, klorpirifos miktarının belirlenmesi çalışmaları sırasında kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1 Konu ve Kapsam

Pestisitler, zararlı organizmaların engellemesi, kontrol altına alınması ya da zararlarının azaltılması amacıyla kullanılabilen çeşitli kimyasal ya da kimyasal malzemelerden oluşan karışımlardır. Pestisitler günlük hayatta da kullandığımız pek çok araç olarak karşımıza çıkabilirler. Bunlar; dezenfektan kimyasal bir madde, virüs ya da bakteri türlerinde biyolojik ajanlar olabilir.

Organofosforlu ve karbamatlı pestisitler batı ülkelerinde en sık kullanılan pestisitlerdendir. Başarıları, yüksek toksisitelerine ve hızlı çevresel bozulmalarına bağlıdır. Ne yazık ki, organofosforlu ve karbamatlı pestisitler hedef özgüllükten yoksundur (Barata ve diğ. 2004).

Klorpirifos (O, O-dietil O-3,5,6-trikloro-2-piridilfosforotioat), tarımsal zararlıları kontrol etmek için yaygın olarak kullanılan etkili bir organofosforlu pestisittir (Barata ve diğ. 2004). Organofosforlu pestisitlerin üreme kolinesterazı, toksisite, sitotoksisite, immünotoksisite ve genotoksisite üzerinde güçlü inhibitör etkileri vardır (Atar ve diğ. 2011).

2.2 Pestisitlerin Tanımı ve Özellikleri

Pestisitler, zararlı organizmaların engellemesi, kontrol altına alınması ya da zararlarının azaltılması amacıyla kullanılabilen çeşitli kimyasal ya da kimyasal malzemelerden oluşan karışımlardır (Barata ve diğ. 2004). Pestisit olarak bahsedilen malzemeler pek çok çeşitli madde olabilirler, kimyasal materyal, virüs ya da bakteri gibi biyolojik amaçlı kullanılan bir ajan, antimikrobik, dezenfektan ya da herhangi bir materyal olabilirler. İnsanların yaşamak için ihtiyaç duyduğu gıda kaynaklarının ya da geçim kaynaklarını sağladıkları hayvanlarının ya da tarlalarının zarar görmesine neden olan bitki patojenleri, kuşlar, hastalık yayan böcekler, yabancı otlar, yumuşakçalar, memeliler, balıklar, solucanlar ve mikroplar olabilirler. Pestisit

kullanımın insanoğlunun yaşamı için yararları olsa da çevre ve canlılar için sahip oldukları toksisite miktarı birtakım problemlere yol açabilir.

İşlevlerine göre pestisit sınıfları (EPA sınıflandırılması);

- Bitkilerin yapraklarının dökülmesini sağlayanlar (defoliants)
- Bitkilerin kurutulmasını sağlayanlar (dessicants)
- Mikroorganizmaları zararsız hale gelmesini sağlayanlar (Dezenfektanlar)
- Böcek ve kuşların uzaklaşmasını sağlayanlar (repellent)
- Böceklerin onları yok edecek sistemin içine çekilmesini sağlayanlar ve yönlendirenler
- Böceklerde kısırlaştırma etkisi yapanlar
- Böcek veya bitkilerin büyüme hızlarının değiştirilmesini sağlayanlar

Kimyasal yapılarına göre de pestisit sınıfları;

- Organofosfatlar
- N-metil karbamatlar
- Klorlu hidrokarbonlar
- Bisditiyokarbamatlar
- Organotinler
- Botanik kökenli maddeler
- Arsenikler
- Fenoksialifatik asitler
- Piretrodiller
- Fenol türevleri
- Mikrobiyaller.

Pestisitler çeşitli şekiller karşımıza çıkan ajanlar olabilirler. Bunlar kimyasal materyal, virüs veya bakteri gibi biyolojik bir ajan olabilir. Hedef organizmaya seçkin etkinlik gösteremeyen kimyasal pestisitlerin pek çoğu hedef organizma haricindeki canlılarda da bazı sorunlara yol açabilir hatta öldürücü olabilirler. Çevre için zararlı olan pestisitlerin pek çoğu insanlar için de zararlı

olabilir. Pestisit kullanılarak yetiştirilen gıda maddelerini kullanan/yiyen insanlar öldürücü de olabilen ve istenmeyen pek çok sorun ile karşılaşabilirler.

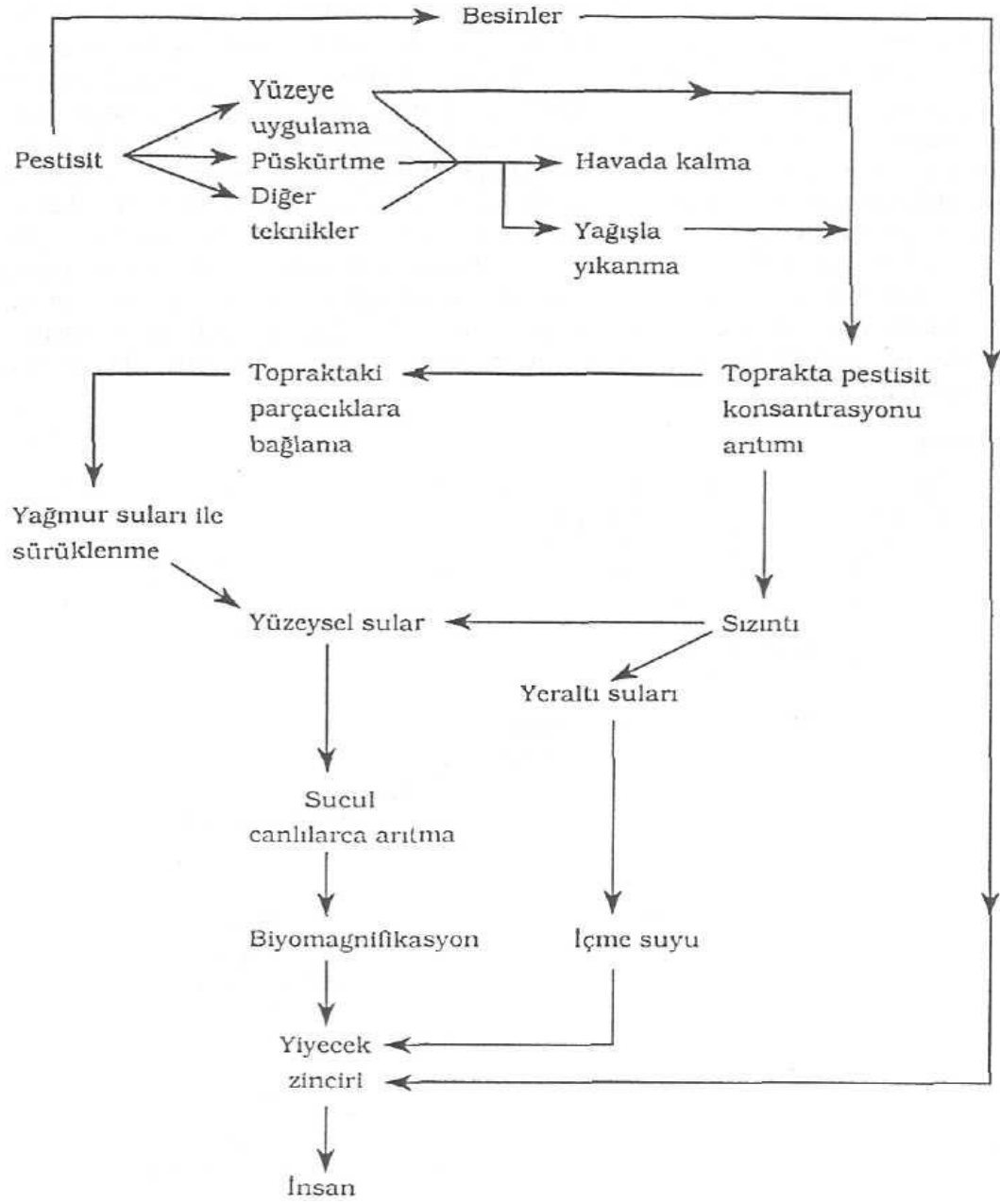
Pestisitlerin çevresel yayılımı çeşitli şekillerde olabilmektedir. Sis-duman makineleri veya basınçlı kutulardan püskürtme yolu ile uygulandığında havaya yayılan pestisitler hava yoluyla yayıma geçen pestisitler olarak adlandırılırlar. Parçacık büyüklüğü, basınçlı püskürtme hacmi, hava akımı ve hava sıcaklığı, pestisitlerin dağılım alanını değiştiren önemli faktörlerdir.

Çevreye su yolu ile yayılan pestisitlerin suya geçişi, evsel kullanımdan, bitkilerden ve tarımsal bölgelerden bulaşma ile veya kimyasalların doğrudan suya aktarılması ile olabilmektedir. Bir diğer yayılım şekli olan yiyecekler aracılığıyla yayılım ise; yiyeceklerin taşınması veya depolanması sırasında kullanılan kaplar nedeniyle olabilmektedir. Yiyecek maddelerin kontamine olması ile kitlesel etkilenişler olabilmektedir. Toprakta yayılım sızıntı, buharlaşma, erozyon ya da bitkilerin emilim yapması nedeniyle olmaktadır. Sonuç olarak; pestisitlerin yayılımından yiyecekler, su, hava ve canlı organizmalar etkilenmektedir. Pestisitlerin uygulaması direk olarak toprağa yapılırsa bile, uygulama sonrasında buharlaşma yoluyla havaya ve atmosfere karışabilirler.

Atmofere karışan pestisitler, su yüzeylerine geçer ve su yüzeylerinde toplanırlar. Ayrıca toprağa düşen pestisitler toprağın yapı şeklini bozar ve toprakta yaşayan canlıları olumsuz etkileyebilirler.

Çevre içerisinde organizmalar ve çevre üzerinde pestisitlerin negatif etkileri olmaktadır. Aslında pestisitlerin doğrudan hedefi olmasalar bile, dünyanın dengeli şekilde yaşamına devam edilmesi için hayati öneme sahip olan pek canlının ölümüne neden olabilirler. Hatta pek çok diğer canlının sağlıklı şekilde üremesine engel olabilirler.

Ayrıca kullanılan pestisitlerin kullanım amacı içinde olmayan canlılarda direnç gelişebilir ve bu direnç insanlarda haftalıklara neden olabilir. Aynı şekilde tüm canlı ekosisteminin dengesini, türünü ve sayısını olumsuz yönde etkileyebilirler. (Öğüt, 2020).



Şekil 2.1: Pestisit hareketleri (Güler ve Çobanoğlu 1997)

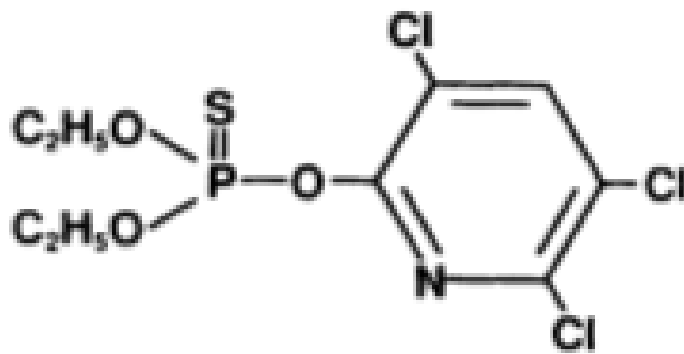
Pestisitlerin biyolojik olarak birikime uğraması canlılara zarar veren bir olaydır ve canlıların vücudunda birikim olmasına neden olarak zincirin bir sonraki safhasında sahip olunan birikimlerin daha büyük oranlara ulaşmasına neden olurlar. (Güler ve Çobanoğlu 1997).

2.3 Klorpirifos

Klorpirifos geniş spektrumlu bir organofosfat türüdür ve suda düşük çözünürlüğe sahiptir. Klorpirifos, sivrisineklerin, sineklerin, toprakta ve yapraklarda çeşitli mahsul zararlılarının, ev zararlılarının ve sucul larvaların kontrolü için doğrudan toprak uygulamasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ektoparazitlerin kontrolü için koyun ve sığırlarda da kullanılır. Yalnızca ABD'de 1987-1998 yılları arasında yılda yaklaşık 9,5 milyon kg klorpirifos (aktif bileşen) kullanılmıştır. Klorpirifos toprakta 60–120 gün boyunca kalır ve bozunmanın başlıca nedeni mikrobiyal etkidir (Mohan ve diğ. 2004). Başka bir çalışmada ise pH 7 ve 25 C suda bulunan klorpirifosun yarılanma ömrünün 35 ve 78 gün arasında değiştiği tespit edilmiştir (Kamrin, 1997).

Klorpirifos sentezi ilk olarak Rigterink ve Kenaga tarafından 1966 yılında tanımlanmıştır. Klorpirifos için deneysel olarak belirlenen erime noktaları 41,5 °C ila 44 °C arasında değişmiştir ve değerlerdeki bu küçük farklılık, test edilen materyalin metodolojisindeki veya saflığındaki farklılıklardan kaynaklanıyor olabilir. (Racke, 1993)

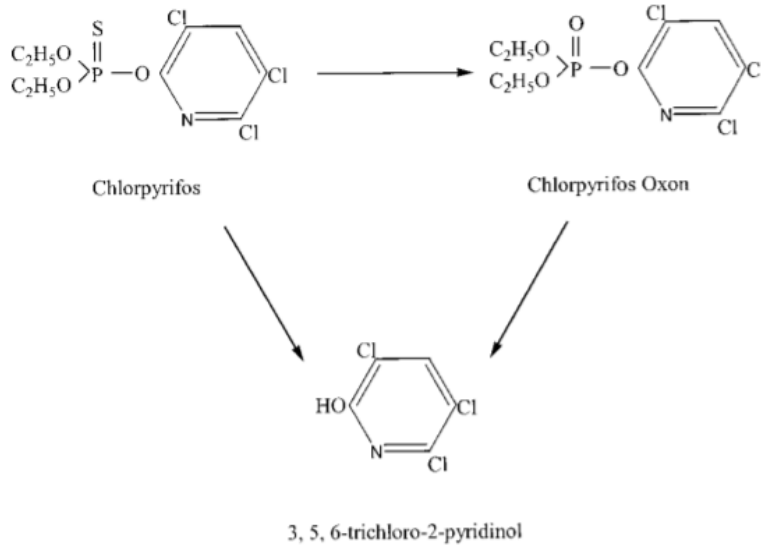
Klorpirifos kimyasalının CAS No'su literatürde 2921-88-2 olarak geçmektedir.



Şekil 2.4: Klorpirifos'un moleküler yapısı

Organizmalarda hepatik metabolizma, klorpirifos'u, sinir sisteminin düzgün çalışması için gerekli bir enzim olan asetilkolinesteraza (AChE) bağlanan ve onu etkisiz hale getiren biyoaktif klorpirifos oksona dönüştürür (Racke, 1993).

Klorpirifosun, klorpirifos oksona dönüşümünden sorumlu enzimler, karışık fonksiyonlu oksidazlardır. (Mauldin ve diğ. 2006). Chlorpyrifos oxon, bir AChE inhibitörü olarak chlorpyrifos'tan yaklaşık üç kat daha güçlüdür (Xiong ve diğ. 2012). Bununla birlikte, plazmadaki esterazlar, klorpirifos oksonu toksik olmayan ara madde 3,5,6-trikloro-2-piridinole hidrolize eder. Bu nedenle akut toksisite, klorpirifosa maruz kalma düzeyine, klorpirifosun klorpirifos oksona dönüşüm hızına ve klorpirifos oksonun TCP'ye hidroliz hızına bağlıdır (Hu ve diğ. 2014)



Şekil 2.5: Klorpirifos'un metabolitlerine dönüşümü

Klorpirifos Avrupa Yeraltı Suyu Kalite Standardı eşiğini aşan, yüzey suyundaki öncelikli maddeler listesine (2008/105/EC) dahil edilen bir kimyasal olarak görülmektedir (Estévez ve diğ. 2008).

Klorpirifos, AVRUPA PARLAMENTOSU VE KONSEYİ 16 Aralık 2008 tarihli 2008/105/EC sayılı su politikası alanında çevre kalitesi standartları kapsamında hazırlanan "33 Öncelikli Madde Liste" 'sinde, 9. Sırada görülmektedir.

Yapılan çeşitli çalışmalara göre, su numunelerindeki klorpirifos yoğunluğunun 0,03 µg/L, 0,7 µg/L ile 290 µg/L değerlerinin arasında oldu görülmüştür (İsmail ve diğ. 2013).

U.S. EPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı), Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırmaları Ulusal Su Kalitesi Değerlendirme (NAWQA) Programı veri tabanından ve EPA Pestisit Yeraltı Suyu Veritabanı'ndan alınan izleme verilerinin bir analizini gerçekleştirmiştir. Yapılan bu analizlere göre

0,01–0,65 µg/L aralığında klorpirifos tespit edilmiştir. Yapılan veritabanı analizlerinin yanı sıra 1530 tarımsal akarsu ve 604 kentsel akarsu test edilmiş ve tarım amaçlı kullanılan akarsuların %15'inin ve kentsel amaçlı kullanılan akarsuların ise %26'sının 0,03 µg/L ila 0,40 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda klorpirifos içerdiği tespit edilmiştir (Smeagel ve diğ. 2000).

2.4 Moleküler Baskılama

Moleküler baskılama teknolojisi, oldukça seçici analitik yöntemlerin geliştirilmesinde güçlü bir araçtır.

Son yıllarda, özellikle karmaşık numunelerdeki analitlerin analiz sırasında numune hazırlamanın önemi konusunda artan bir farkındalık mevcuttur. Numune hazırlamanın temel amacı, potansiyel safsızlıkları ortadan kaldırmak, hedef molekülleri önceden konsantre etmek, analitin tespiti için daha uygun bir forma dönüştürmek ve numune matrisindeki varyasyonlardan bağımsız olarak sağlam, tekrarlanabilir bir analitik yöntem sağlamaktır. Bu hedefleri gerçekleştirmek için, yüksek seçiciliğe sahip numune hazırlama yöntemlerine ihtiyacımız vardır. Moleküler baskılı polimerler (MIP'ler), bir şablon tamamlayıcı bağlanma bölgesinin oluşumu için bir kalıp görevi gören bir şablonun varlığında hazırlanan malzemelerdir. MIP'lerin oluşumu tipik olarak şablon ve fonksiyonel bir monomer tarafından oluşturulan bir kompleksin, uygun bir porojenik çözücü varlığında bir çapraz bağlama ajanı ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşim yoluyla kopolimerizasyonunu içerir. Bu nedenle, MIP'ler, genellikle afinite ve seçicilikle çok çeşitli hedef molekülleri tanımak için oluşturulabilir. Yüksek seçicilik, kolay hazırlama ve düşük maliyet avantajları nedeniyle, MIP'ler farklı çalışma sektörlerinde (örn. protein algılama, sensör, ilaç, kromatografi, kiral ayırma ve numune) moleküler tanıma ve ayırma malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Hu ve diğ. 2014).

Kalıp molekül ile fonksiyonel monomerin, çapraz bağlayıcı ve başlatıcının bulunduğu bir çözücüde çözünmesi ile polimerizasyon prosesi başlar. Gerçekleşecek olan proses üç adımda gerçekleşir. İlk adımda kalıp molekül ve fonksiyonel monomer arasında kompleksleşme gerçekleşir. – İkinci adımda Çapraz bağlayıcının bulunduğu

ortamda üç boyutlu polimer ağ oluşur. – Üçüncü ve son adımda ise kalıp molekülü tamamlayan boşlukları oluşturmak için kalıp molekül uygun çözücü ile yıkanır. Oluşturulmuş olan boşluklar kalıp molekülün fizikokimyasal ve fiziksel özelliklerini algılayarak kalıp molekülü etkin ve seçici v şekilde bağlar. (Atar ve diğ. 2015).

Kalıp molekül ve fonksiyonel monomer arasında oluşmuş olan bağ tipine göre moleküler baskılama yöntemi iki grupta incelenmektedir. Birinci grup olan kovalent baskılama tekniği sırasında polimerizasyondan önce fonksiyonel monomer ve baskılanması istenen molekül ile arasında tersinir, kuvvetli, kovalent bağlanma oluşur. Polimerizasyon prosesinden sonra kalıp oluşturmak maksadıyla kovalent bağlar kırılır ve polimerden uzaklaştırılır. Baskılanmış polimer ile hedef molekül yeniden etkileşime sokulduğunda benzer kovalent bağ yeniden gerçekleşir. İkinci grup olan Kovalent bağ içermeyen yaklaşımda ise, kalıp molekülün fonksiyonel monomere bağlanması kovalent olmayan (Hidrojen bağları, dipol-dipol bağları, iyon-iyon bağları, π - π bağları, hidrofobik etkileşim) bağların birbirini etkilemesi ile gerçekleşir. Polimerizasyon tamamlamasının ardından çalışma için elverişli çözücüler ile kalıp molekül ve polimer ayrıştırılır. Bu işlemin tamamlanması ile kalıp moleküle ait şekil ve boyut açısından tamamlayıcı üç boyutlu boş bir alan oluşturulmuş olur. (Yola ve diğ. 2014).

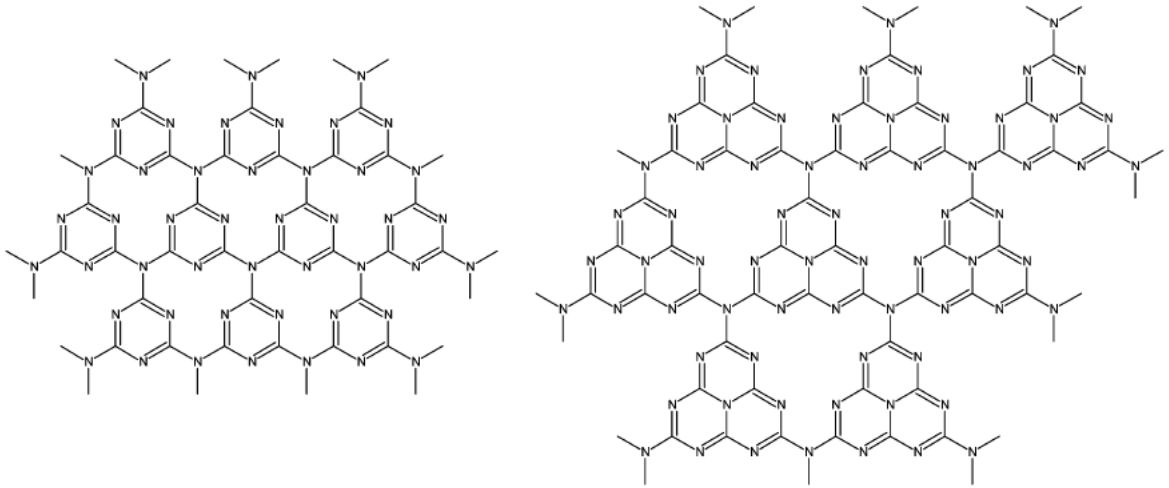
2.5 Karbon Nitrür Nanotüp

Nanotüp malzemeler, optik/elektrikli cihazlarda, katalizde, ayırma ortamlarında ve sensörlerde spesifik özellikleri ve potansiyelleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Bian ve diğ. 2009). Elektrokimyasal nanosensörün geliştirilmesinde, hassasiyeti artırmak için grafen/grafen oksit, karbon ve karbon nitrür nanotüpler gibi nanomateryallerden yararlanılır (Akyıldırım, 2020). Karbon nitrürler, esas olarak karbon ve nitrojenden oluşan bir polimerik malzeme sınıfıdır. Karbon atomlarının nitrojen ile ikame edilmesi yoluyla karbon malzemelerinden elde edilebilirler ve çeşitli uygulamalar için çekici adaylar haline gelirler.

Grafitik karbon nitrür (g-C₃N₄) sadece ortam atmosferindeki karbon nitrürlerin en kararlı allotropu değil, aynı zamanda bazik yüzey bölgelerinin varlığından dolayı kataliz dahil birçok uygulama için çekici olan zengin yüzey

özelliklerine sahiptir. İdeal g-C₃N₄, yalnızca C – N bağlarının bir birleşiminden oluşur. g-C₃N₄, hidrojenin varlığı ve nitrojenin karbondan bir fazla elektrona sahip olması nedeniyle, zengin yüzey özelliklerine sahiptir. Ayrıca yüksek termal stabilitesi (havada 600 °C'ye kadar stabildir) ve hidrotermal stabilitesi (asidik, nötr veya bazik solventlerde çözünmez) malzemenin sıvı veya gazlı ortamlarda çalışmasını sağlar. (Zhu ve diğ. 2014)

Grafitik karbon nitrür, g-C₃N₄, siyanamid, disiyandiamid veya melaminin polimerizasyonu ile yapılabilir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak, farklı yoğunlaşma derecelerine, özelliklere ve reaktivitelere sahip farklı malzemeler elde edilir. Daha fazla reaksiyon, tri-s-triazine (C₆N₇)'e bağlı daha yoğun ve daha kararlı C₃N₄ türlerinin oluşmasını sağlar (Hu ve diğ. 2014).



Şekil 2.6: Grafitik karbon nitrür'ün yapısal bölümleri s-triazin (a) ve tri-s-triazin (b) (Hu ve diğ. 2014)

2.6 Gümüş Nanoparçacık

Kimyasal araştırma alanlarında çok çeşitli özelliklerinden dolayı nanomalzemelere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Nanomalzemeler, yüksek yüzey alanı, elektriksel iletkenlik, termal ve mekanik stabilite gibi önemli avantajlara sahiptir (Yola ve diğ. 2017). Boyutları ve metalik karakterleri, biyolojik, optik, katalitik özelliklerinden dolayı pratik uygulamalarında onları daha da ilginç kılıyor.

Birçok önemli reaksiyonda soy metaller katalizör görevi görmektedir. Metalik nanopartiküller, özellikle soy metal nanopartiküller, genellikle hedef bileşiklere yönelik yüksek elektrokatalitik aktiviteler sergiler. (Pinto ve diğ. 2015) Gümüş nanopartiküller, 1 nm ile 100 nm arasında değişen gümüş nanopartikülleridir. Gümüş nanopartiküller, hacim oranına göre yüksek yüzey alanı sahip olmaları nedeniyle oldukça büyük ilgi görmektedirler. Nano parçacıkların yüzeyi çok önemlidir ve yüzeyin boyutundaki bir değişiklik nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde bir değişiklik oluşturabileceğinden kontrol edilmelidir. (Baudrit ve diğ. 2019)

3. YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan CPF, klorpirifos-metil (CPF-Me), klorpirifos-okson (CPF-Ox) ve 3,5,6-trikloro-2-piridinol (TCL-Pr) Sigma – Aldrich firmasından temin edilmiştir. Damıtılmış su ile CPF'nin (1,0 mM) stok çözeltileri hazırlanmış ve 0,1 M fosfat tampon çözeltisi (PBS) (pH 7,0) ile seyreltilmiştir. Ayrıca Gümüş nitrat (AgNO_3), fenol, melamin, asetonitril (MeCN), etanol, izopropil alkol (IPA) ve aktif karbon Sigma – Aldrich (ABD) 'den satın alınmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Kare dalga voltametri (SWV) ve Dönüşümlü voltametri (CV), C3 hücresi ile donatılmış IviumStat (ABD) ile birlikte kullanılmıştır. PHI 5000 Versa Probu (Φ ULVAC-PHI, Inc. Japonya/ABD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi için 50 W'ta AlK α radyasyonu (1486,6 eV)'na ayarlanmıştır. Nanokompozitlerin karakterizasyonu için JEOL 2100 HRTEM (JEOL Ltd., Tokyo, Japonya) ve ZEISS EVO 50 SEM (ALMANYA) analitik mikroskopları kullanılmıştır. X-ışını kırınım ölçümü için 30 kV voltajda monokromatik CuK α radyasyonu kullanan bir Rigaku Miniflex X-ışını difraktometresi (Japonya) kullanılmıştır.

3.3 G-C₃N₄, utg-C₃N₄, C₃N₄ Nanotüpleri ve Ag NPs/C₃N₄ NT'lerin hazırlanması

g-C₃N₄, utg-C₃N₄ ve C₃N₄ NT'ler literatüre göre hazırlanmıştır. Ag NPs/C₃N₄ NTs, tek adımlı hidrotermal işlemle sentezlenmiştir. İlk olarak g-C₃N₄ (1,0 g), AgNO_3 çözeltisi (1,0 mM) içinde çözündürülmüş ve 30 dakika karıştırıldıktan sonra süspansiyon, 150 ° C'de hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Ardından süspansiyon 60 ° C'de kurutulmuş ve sonunda Ag NPs/C₃N₄ NT'ler elde edilmiştir.

3.4 Elektrokimyasal sensör çalışmaları

Deneylerin yapılması esnasında kullanılmış olan camsı karbon elektrotlar tek tek ince petler üzerine dökülen 0,1 μm and 0,05 μm alumina karışımları ile yüzeylerindeki yabancı malzemelerden arındırılırlar. Alümina çözeltileriyle işleme tabi tutulmuş elektrotlar öncelikle iki kere saf su ile devamında ise izopropil alkol/asetonitril 50:50 (h/h) çözeltisi iki kere muamele edilir. Camsı karbon elektrotun yüzeyinde bulunan alumina artıklarının temizlenmesinin ardından elektrotlar yıkanır, yıkanma işlemi asetonitril gerçekleştirilir. Sonrasında ise kurutma işlemi gerçekleştirilir, kurutma işlemi ise azot gazı ile yapılır. Çalışma öncesinden hazır edilen ve temizlenmiş olan kompozit malzeme (20 μL) camsı karbon elektrotların üzerine damlatılmak suretiyle çalışmaya devam edilir. Çözücü buharlaştırma işlemine tabi tutulur. Buharlaştırma infrared (IR) lambasıyla yapılır. Hazırlanmış olan modifiye elektrotlar yıkama işlemine tabi tutulur, yıkama işlemi saf su ile 3 kere gerçekleştirilir.

Yıkama prosesinin tamamlanmasının ardından kurutma işlemi yapılır. Modifiye elektrotlar azot gazı kullanılarak kurutulur. Klorpirifos baskılanmış elektrotlar, klorpirifos (20 mM) ve pirol (80 mM) karışımlarının destek elektrolitin (pH 6,0, 0,1 M fosfat tamponu) ortamda bulunmasıyla (2 mL) dönüşümlü voltametri yöntemiyle (Tarama hızı: 100 mV s⁻¹) birden fazla tarama yapılması suretiyle (tarama sayısı: 15) gerçekleştirilir. Hazırlanmış olan bu elektrotlar, yüzeyinde kalan polimerleşme işlemi tamamlanmamış artıkları temizlemek için 60 saniye süresince izopropil alkol/asetonitril 50:50 (h/h) karışımı ile muamele edilir. Bu uygulamalar hedef molekülün kullanılmadığı versiyonlarda da tekrar edilerek klorpirifos baskılanmamış polimerlerin AgNPs/GCE yüzeylerine bağlanır. Hedef molekül olarak kullanılan molekülün pirol monomerinin azor grupları ve polar grupları arasında elektrostatik olarak gerçekleşen etkiler ve hidrojen bağları bulunmaktadır. Var olan etkileşimleri yok etmek amacıyla 1,0 M NaCl (desorpsiyon ajanı) çözeltisinden faydalanılır. Hedef molekülün uzaklaştırılması ısı kontrolü sağlanabilen ve çalkama sistemi bulunan banyo mekanizmasında yapılır. Klorpirifos baskılanmış elektrotların 25 mL desorpsiyon çözeltisinin içine batırılmasının ardından camsı karbon elektrotlar çalışmanın yapıldığı banyo mekanizmasında 200 rpm'de ve oda şartlarında 15 dakika boyunca muamele edilir. Elektrotun yüzeyinin

saf su kullanılarak temizlenmesinin ardından elektrotların kurutma işlemi gerçekleştirilir. Kurutma azot gazı ile yapılmaktadır (Yola ve diğ. 2017).

Yöntem ve Çalışma Koşullarının En Uygun Şartlara Getirilmesi:

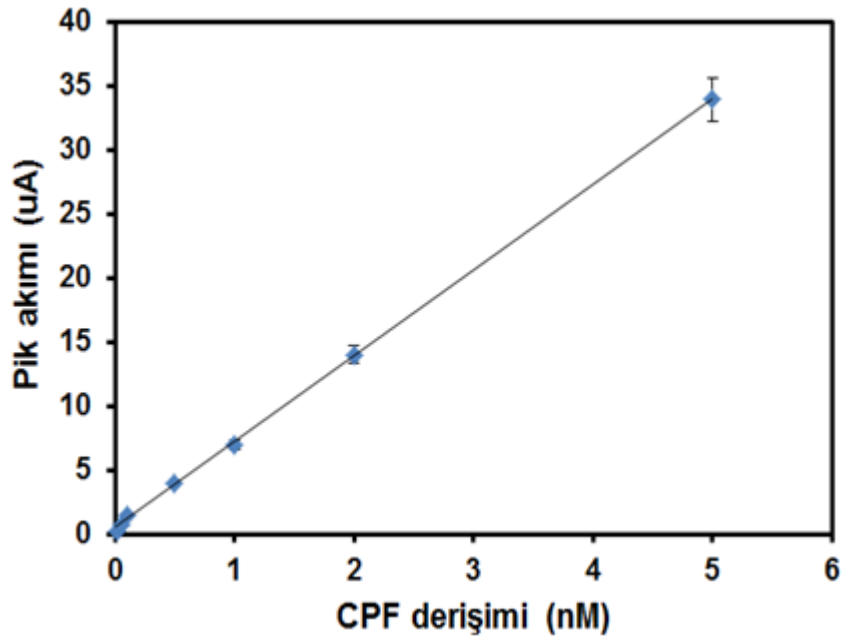
Klorpirifos'un tespitinin yapılabilmesi için SWV çalışma şekline uyulmuştur. Bu çalışma şeklinde deney şartları ve cihaz değişkenleri farklılaştırılarak uygun durumlar bulunmaya çalışılmıştır. Bu nedenle, öncelikle kararlılık seviyesi en yüksek ön kompleksin oluşturulması amacıyla Klorpirifos:Piról oranları farklılaştırılarak birbirine benzeyen ön grup kompleksleri hazırlanmıştır. Alınmış olan dönüşümlü voltammogramların vermiş olduğu en uygun karışım oranı ve ortam pH değeri tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra hazırlanmış olan klorpirifos baskılanmış elektrot değişik zaman dilimlerinde desorpsiyon karışımında muamele edilerek en uygun desorpsiyon süreleri anlaşılmaya çalışılmıştır. Cihazın uygun çalışma şartları üzerine çalışırken, SWV yöntemi için kritik cihaz değişkenleri olan cihaz frekansı, adım yüksekliği, puls genliği ve MIP oluşturma amacıyla tarama sayıları değiştirilmiş ve en uygun koşullara karar verilmiştir.

Validasyon Hedef Molekül Kararlılığı: Klorpirifos'un sulu çözeltisindeki kararlılık denemeleri tamamlanmıştır. Bu amaçla buzdolabındaki ve oda sıcaklığındaki klorpirifos çözeltilerinden kalibrasyon aralığında bulunan standart klorpirifos çözeltileri hazırlanmıştır. Klorpirifos çözeltisinin 1 ay süresince uzun dönem kararlılık çalışması için numuneler buzdolabında saklanmıştır. Ayrıca klorpirifos'un kısa dönemde gösterdiği kararlılık sonuçları için oda sıcaklığında bekletilen klorpirifos karışımının 12 saat boyunca kare dalga voltamogramları alınmıştır. Buradan sağlanan pik akımları ve potansiyel sonuçlarına göre hedef moleküle ait kararlılık çalışmaları tamamlanmıştır.

Hazırlanmış olan Sensöre ait Kararlılık Seviyesi: Sensör çalışmaları için kullanılması amaçlanan modifiye elektrotların kullanım süresi boyunca büyük öneme sahip olma ihtimali olan sonikasyon süresi dikkate alınarak kararlılık çalışmaları tamamlanmıştır. Bu amaçla hazırlanmış olan klorpirifos baskılanmış elektrotların farklı sürelerde sonike edilmesi amaçlanmıştır (5 dakika, 15 dakika, 30 dakika, 45 dakika ve 60 dakika). Yapılan tüm sonikasyon işlemleri sonrasında saf su ile temizlenmiş olan baskılanmış elektrot SWV yöntemi aracılığıyla doğrusallık aralığında kalan hedef moleküle ait derişime karşı kullanılmıştır. Elde edilmiş olan

potansiyel değerleri ile pik akımları sonucunda sonikasyon kararlılık seviyesi incelenmiştir.

Doğrusallık Aralığı Çalışmaları: Geliştirilen MIP/Ag NPs/C3N4 NTs/GCE temelli yöntemde CPF derişimine karşı elde edilen sinyaller grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. SWV yöntemi ile 0,01 – 5,0 nM aralığında doğrusal olan kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 3.1). Geliştirilen yöntem için doğrusallıktan ayrılışın önem kontrolü yapılmıştır. SWV yöntemi için $F_H = 80,18 > F_T = 5,59$ değerleri elde edilmiş ve bu sonuçlara göre doğrusallıktan ayrılışın önemsiz olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$). Ayrıca korelasyon katsayılarının önem kontrolü yapılarak bu katsayıların istatistiksel olarak önemli değerler olduğu bulunmuştur (SWV yöntemi için $t_H = 99,95 > t_T = 2,48$, $p < 0,05$).



Şekil 3.1: CPF'nin SWV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi (n = 6)

Geliştirilen SWV yöntemi için elde edilen kalibrasyon eğrisinin özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Korelasyon ve tanımlayıcılık katsayılarının yaklaşık olarak 1,0000 bulunması çizilen kalibrasyon eğrilerinin bir doğru olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.1: Önerilen SWV yöntemine ait kalibrasyon eğrisinin özellikleri (n = 6)

	SWV yöntemi
Regresyon Denklemi	$y^* = 6,6842x + 0,633$
Korelasyon katsayısı (r)	0,9998
Tanımlayıcılık katsayısı (R²)	0,9996
Doğrusallık aralığı (nM)	0,01 – 5,0
LOD (M)	$3,3 \times 10^{-12}$
LOQ (M)	$9,6 \times 10^{-12}$

Sağlamlık ve Tutarlılık Çalışmaları: Yapılan deneyler sırasında geliştirilmiş olan çalışmanın sağlamlık sonuçları için belirlenmiş olan en uygun deney şartlarında ufak farklılıklar yapılmıştır. Tutarlılık çalışmaları için ise farklı kişiler tarafından karışımların analizleri tekrarlatılarak yapılmıştır. Sonrasında bulunan analiz değerleri istatistiksel olarak (Wilcoxon Testi) incelenmiştir.

Geri Kazanım Çalışmaları: Nehir suyundan alınmış numunelere aynı kalibrasyon aralığında bulunan farklı derişimlerde 3 klorpirifos karışımı ilave edilmiştir. Numunede bulunan klorpirifos miktarı kalibrasyon denkleminin kullanılmasıyla hesaplanmış ve bu şekilde %geri kazanım (%GK= Bulunan miktar/Olması gereken miktar) sonuçlarına eklenmiştir. Farklı 3 analitin derişimleri en azından altı defa tekrarlanmıştır.

Tekrarlanabilirlik: Yapılan çalışmalar sırasında geliştirilmiş olan moleküler olarak baskılanmış elektrokimyasal sensöre ait tekrarlanabilirlik çalışmalarında geliştirilmiş olan yöntemde 10 ayrı klorpirifos çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin doğrusallık aralığındaki derişimlerde olması sağlanmıştır ve hazırlanmış olan bu çözeltilerin 24 saat içinde tekrar eden analizleri yapılmıştır. Elde edilmiş olan pik akımları ve potansiyel değerlerine göre hazırlanan sensöre ait tekrarlanabilirlik sonuçları incelenmiştir.

Seçicilik Çalışmaları: Özgüllük (Seçicilik), yöntemin diğer maddeler varlığında analizi yapılan maddenin miktarını doğru olarak tayin edebilme

yeteneğidir. Geliştirilen CPF baskılanmış elektrokimyasal sensörün seçicilik deneylerinin gerçekleştirilmesi amacıyla; yarışmacı moleküller olarak klorprifos-metil (CPF-Me) yanı sıra klorprifos-okson (CPF-Ox) ve 3,5,6-trikloro-2-pridinol (TCL-Pr) metabolitleri seçilmiştir. Bu moleküller içinde tayini yapılacak CPF, 3,5,6-trikloro-2-pridinol ile piridin halkası boyunca benzer yapıya sahipken, diğer iki molekül ile hemen hemen benzer yapılara sahiptir. Bu kapsamda geliştirilen CPF baskılanmış elektrokimyasal sensörler (MIP) ayrı ayrı hedef molekül ve diğer yarışmacı ajanlarla etkileştirilmiştir.

CPF-Me, CPF-Ox ve TCL-Pr için CPF moleküllerine göre dağılma ve seçicilik katsayıları aşağıdaki eşitliğine göre belirlenmiştir.

$$K_d = [(C_i - C_f)/C_f] \times V/m$$

Eşitlikte K_d dağılma katsayısını (1/nM); C_i ve C_f analit moleküllerinin başlangıç ve sonuç derişimlerini (nM); V , kullanılan çözelti hacmini (mL) ve m , polimerin ağırlığını (g) ifade etmektedir. Ancak; sensör uygulamalarında, derişim ve kütle parametrelerinin dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu yaklaşımdaki temel sebepler; başlangıç ve son derişimleri arasında önemli bir fark gözlenememesi ve derişimin ΔI (akım) ile doğrusal ilişkide olmasıdır.

Bu durumda seçicilik katsayısı,

$$k = \Delta I_{\text{kalıp}} / \Delta I_{\text{girişimci}}$$

şeklinde kullanılabilir.

Geliştirilen CPF baskılanmış sensörün baskılama seçiciliğinin belirlenmesi için kullanılan bağıl seçicilik katsayısı (k') ise;

$$k' = k_{\text{baskılanmış}}/k_{\text{kontrol}}$$

şeklinde ifade edilebilir. Hazırlanan CPF baskılanmış elektrokimyasal sensörlerin CPF'ye karşı seçiciliğinin belirlenmesi için yarışmalı adsorpsiyon deneyleri CPF-Me, CPF-Ox ve TCL-Pr çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen sensörler için CPF'ye göre CPF-Me, CPF-Ox ve TCL-Pr için seçicilik ve bağıl seçicilik katsayıları Tablo 4.2'de verilmiştir.

CPF baskılanmış elektrokimyasal sensörünün suluCPF, CPF-Me, CPF-Ox ve TCL-Pr'ye verdiği voltammogram sinyal değerleri (ΔI) sırasıyla 0,60, 0,40 ve 0,23'tür. Aynı derişimde CPF için elde edilen sinyal değeri ise 7.02'dir. Bu sonuçlara göre CPF baskılanmış elektrokimyasal sensörü CPF'yi, CPF-Me'ye göre 11,70 kat,

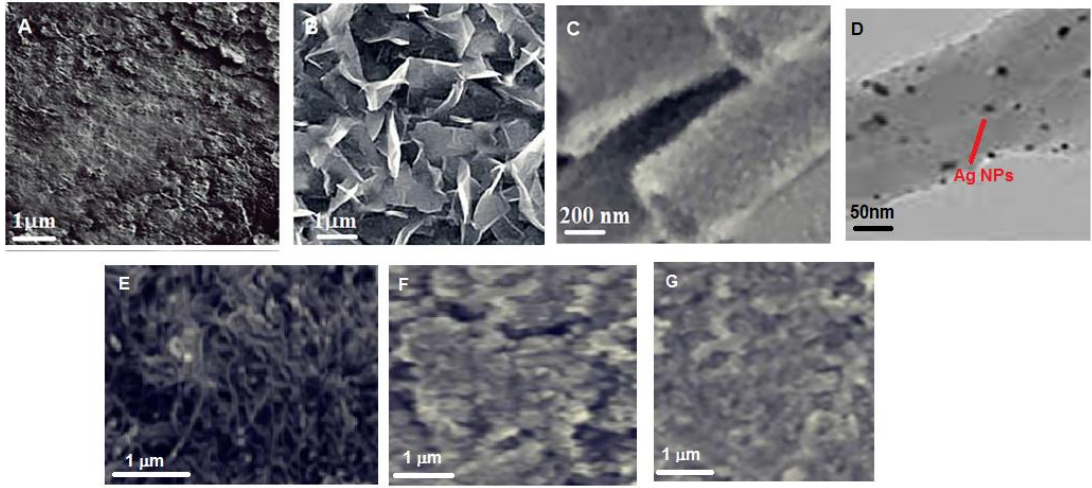
CPF-Ox'a göre 17,49 kat ve TCL-Pr'ye göre 30,55 kat daha duyarlı tayin edebilmektedir (Tablo 4.2). Etkileşimdeki bu hassasiyet kalıp molekül olan CPF'nin üç boyutlu yapısının polimerik hafızaya alınmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.1 incelendiğinde CPF baskılanmamış elektrokimyasal sensörün aynı derişimdeki suluCPF, CPF-Me, CPF-Ox ve TCL-Pr sulu çözeltilerine verdiği sinyal artışının oldukça az olduğu görölmektedir. Hesaplanan seçicilik katsayıları CPF-Me için 11,82 (baskılanmış), 4,10 (baskılanmamış) olarak, CPF-Ox için 17,49 (baskılanmış), 8,10 (baskılanmamış) olarak ve TCL-Pr için 30,55 (baskılanmış), 16,05 (baskılanmamış) olarak bulunmuştur. Baskılama seçiciliğini gösteren bağıl seçicilik katsayısı 2,95 (CPF/CPF-Me), 2,21 (CPF/CPF-Ox) ve 1,96 (CPF/TCL-Pr) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre CPF baskılanmış elektrokimyasal sensör; CPF'yi CPF-Me'ye göre 2,97 kat, CPF-Ox'a göre 2,21ve TCL-Pr'ye göre 1,89 kat seçicilikle tanımaktadır. Molekül yapılarının ve molekül ağırlıklarının birbirine çok yakın olan bu moleküller arasında 2,80, 2,20 ve 1,85 katlık ayırma faktörünün başarılı bir sonuç olduğu söylenebilir.

4. BULGULAR

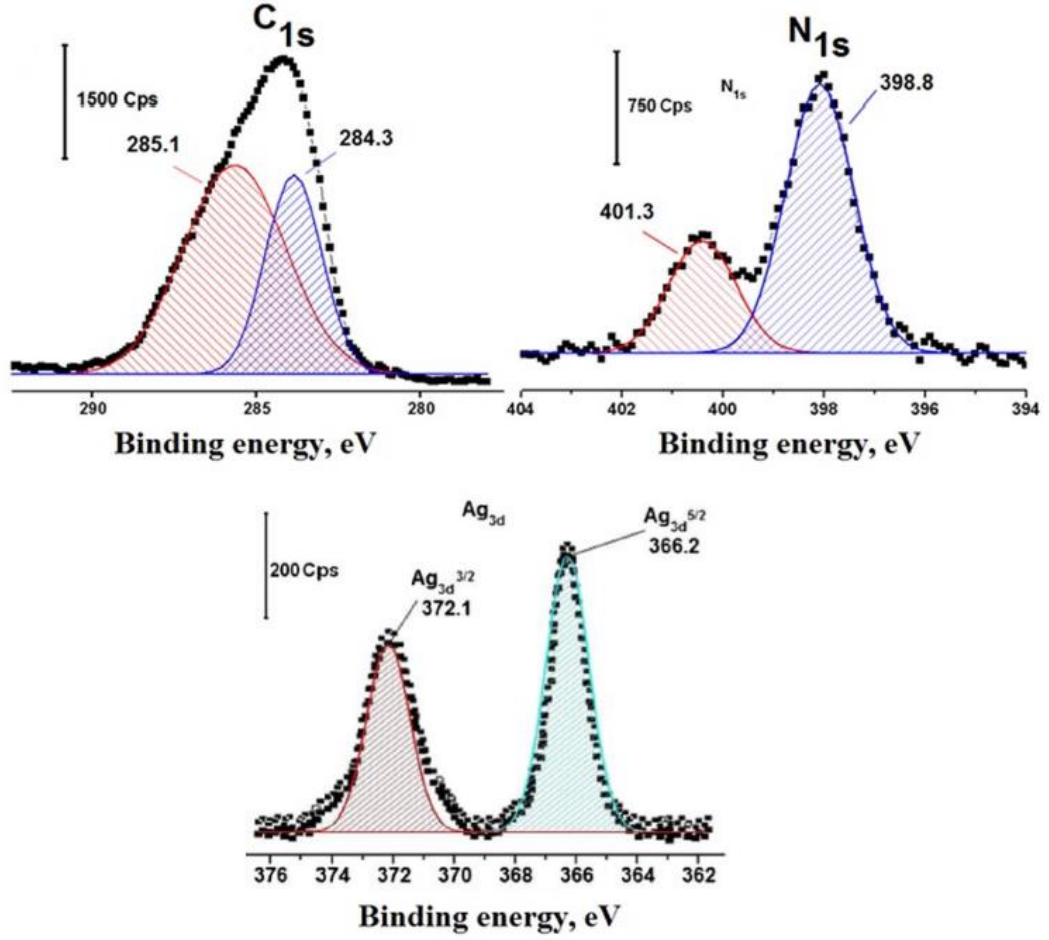
4.1 Karakterizasyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında kullanılan nanokompozitlerin karakterizasyonu SEM, TEM, EDX ve XPS ile yapılmıştır. Şekil 4.1A, grafit yapısına benzeyen g-C₃N₄'ün yığın yapısını göstermektedir. g-C₃N₄'ün yığın yapısında, net ve keskin kenarlar gözlenmiştir. g-C₃N₄'ün SEM görüntüsü ise numunenin düzensiz morfolojisini ve değişken boyutlarını göstermektedir. Ek olarak g-C₃N₄ molekülünün boyutlarının birkaç mikrometre civarında yoğunlaştığını ortaya koymaktadır. Ultrasonikasyondan sonra utg-C₃N₄ başarıyla oluşturulmuştur (Şekil 4.1B). Utg-C₃N₄'ün 150 °C'de gerçekleştirilen hidrotermal muamelesinden sonra, tübüler karbon nitrür oluşumu meydana gelmiştir. Şekil 4.1C, C₃N₄ NT'lerin içi boş ve boru şeklindeki yapısını doğrulamaktadır. Şekil 4.1C'ye göre, içi boş ve boru şeklindeki nanoyapı, utg-C₃N₄'ün 150 °C'de kıvrılarak oluşturulmuştur. Hidrotermal işlem sırasında, büyük miktarlarda C₃N₄ NT'ler hizalanmış düzenlemelerde oluşmuştur. Şekil 4.1C ayrıca C₃N₄ NT'lerin açık uçlara sahip olduğunu göstermektedir. Bu C₃N₄ NT'lerin çapları 75 ila 150 nm arasında değişmektedir. Şekil 4.1D'de Daha hafif ve tübüler bir yapı üzerindeki Ag NP'lerin varlığı açıkça görülmektedir. Koyu noktalar olarak görülen küresel Ag NP'lerin ortalama çapları 15–20 nm'dir. Dolayısıyla Ag NPs/C₃N₄ NTs nanoyapılarının tek aşamalı hidrotermal işlem ile başarıyla hazırlandığını söyleyebiliriz. Ek olarak, Ag NPs/C₃N₄ NTs nanoyapısının oluşumu SEM görüntüsü Şekil 4.1E'de ile doğrulanmıştır. Şekil 4.1E, başarılı bir kombinasyonun göstergesi olan C₃N₄ NT nanoyapılarının yoğun olarak küresel Ag NP tabakası ile kaplandığını göstermektedir. Ag NPs/C₃N₄ NTs/GCE üzerinde CPF baskılı polimer oluşumundan sonra, MIP/Ag NPs/C₃N₄ NTs modifiye edilmiş yüzeyin SEM görüntüsü elde edilmiştir. Şekil 4.1F'ye göre, Ag NPs/C₃N₄ NTs modifiye edilmiş yüzeyde yoğun polimer tabakası görülmüştür. Bu durum, CPF baskılı elektrokimyasal sensörün başarıyla hazırlandığını göstermektedir. NIP/Ag NPs/C₃N₄ NTs/GCE'nin SEM görüntüsü de elde edilmiştir (Şekil 4.1G). ATR baskılı elektrokimyasal yüzeye göre daha az gözenekli bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.1: SEM görüntüleri (A) g-C₃N₄; (B) utg-C₃N₄; (C) C₃N₄ NTs; (D) TEM görüntüleri Ag NPs/C₃N₄ NTs , (E) SEM görüntüleri Ag NPs/C₃N₄ NTs, (F) SEM görüntüleri MIP/Ag NPs/C₃N₄ NTs, (G) SEM görüntüleri NIP/Ag NPs/C₃N₄ NTs,

Ayrıca, yapısını doğrulamak için Ag NPs/C₃N₄ NTs nanoyapısının XPS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1A). 288,02 ve 285,09 eV'nin bağlanma enerjilerindeki iki pik noktası C1s spektrumunda görülür. 288,02 eV'deki pik noktası, üç nitrojen atomu ile bağlanan karbon atomuna karşılık gelir ve 285,09 eV'deki pik noktası, C – C bağına karşılık gelir. N1s spektrumundaki 400,12, 399,87 ve 398,79 eV'deki üç pik noktası, nanoyapıdaki C – N gruplarını doğrulamaktadır. 374,1 ve 368,2 eV'deki pik noktaları, Ag NPs/C₃N₄ NTs nanoyapı üzerinde Ag3d_{3/2} ve Ag3d_{5/2}'ye karşılık gelmektedir.



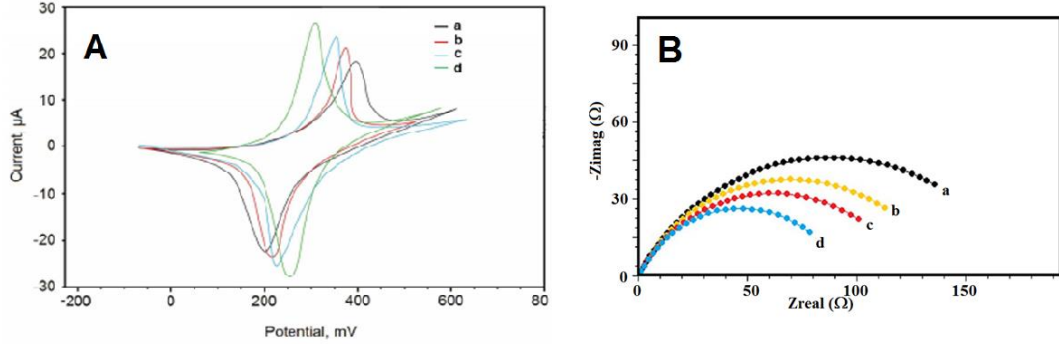
Şekil 4.2: XPS spektrum of Ag NPs/C3N4 NTs

4.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon

0,1 M KCl içeren $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ solüsyonu (1,0 mM) saf GCE, utg-C3N4/GCE, C3N4 NTs/ GCE, and Ag NPs/ C3N4 NTs/GCE gibi elektrotların karakterizasyonu için redox probu olarak kullanılmıştır.

1,0 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ne ait bariz tersinir 200 mV pik noktası farkının (ΔE_p) saf GCE'ye ait olduğu görülmektedir (Şekil 4.3A- a eğrisi). Saf GCE'nin utg-C3N4 ile modifikasyon işleminden sonra, ΔE_p , tepe akımında gerçekleşen küçük bir artışla 150 mV'ye düşmüştür ((Şekil 4.3A- b eğrisi). C3N4 NTs/GCE çalışma elektrodu olarak kullanıldığında ise daha katalitik artış görülmüştür (Şekil 4.3A- c eğrisi, $\Delta E_p = 120$ mV). Son olarak, çalışma elektrotu olarak Ag NPs/C3N4 NTs/GCE kullanıldığında, redoks probuna karşı daha fazla katalitik yetenek ve daha az ΔE_p

elde edilmiştir. (Şekil 4.3A- d eğrisi, $\Delta E_p = 80$ mV). Elde edilen sonuçlar EIS deneyleri ile doğrulanmıştır. Şekil 3B, (a) saf GCE, (b) utg-C3N4/GCE, (c) C3N4 NTs/GCE ve (d) Ag NPs/C3N4 NTs/GCE'nin 1,0 mM'de empedans grafiğini göstermektedir.



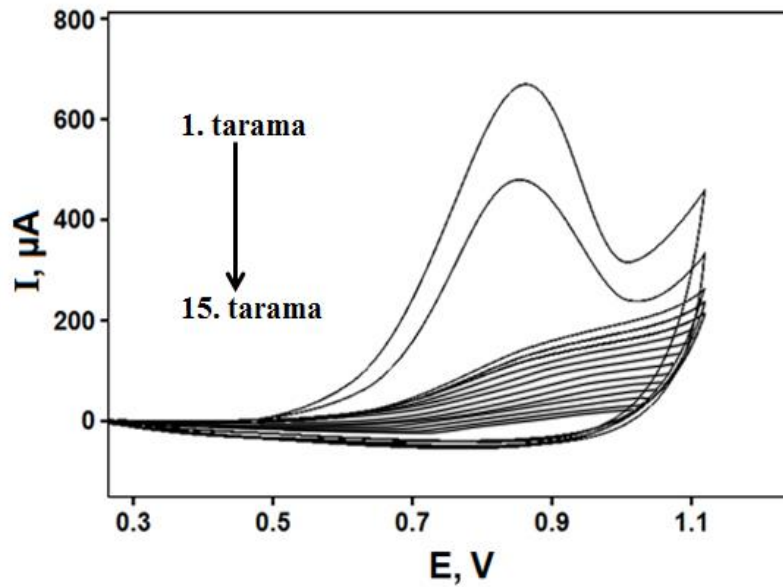
Şekil 4.3: Dönüşümlü Voltametri at (a) bare GCE, (b) utg-C3N4/GCE, (c) C3N4 NTs/GCE, (d) Ag NPs/C3N4 NTs/GCE; (B) EIS sonucu (a) saf GCE, (b) utg-C3N4/GCE, (c) C3N4 NTs/GCE, (d) Ag NPs/C3N4 NTs/GCE. Redoks probu: 1,0 mM [Fe (CN)₆]³⁻ 0,1 M KCl içeren çözelti, Tarama oranı: 100 mV s⁻¹

4.3 Ag NPs/C3N4 NTs Hibrit Malzeme Yüzeyinde CPF Baskılanmış (MIP) ve Baskılanmamış (NIP) Elektrokimyasal Yüzeylerin Hazırlanması

Daha önceden hazırlanmış Ag NPs/C3N4 NTs kompozit malzemesi (20 µL) temizlenmiş camı karbon elektrotların yüzeyine damlatıldıktan sonra hazırlanan modifiye elektrotlar saf su ile 3 kez yıkandı. Temizleme işleminden sonra modifiye elektrotlar azot gazı ile kurutuldu. CPF baskılanmış elektrotlar, CPF (20 mM) ve pirol (80 mM) sulu çözeltilerinin destek elektrolit (pH 6,0, 0,1 M fosfat tamponu) varlığında (2 mL) dönüşümlü voltametri tekniği yardımıyla (Tarama hızı: 50 mV s⁻¹) çoklu tarama yapılarak (tarama sayısı: 15) hazırlandı. Şekilde görüldüğü üzere pirol monomerinin ilk tarama esnasında yaklaşık 0,90 V'da oksidasyonu görülmektedir. İlk taramadan sonra aşama aşama oksidasyon akımının azaldığı ve böylece yüzeyde polimerik filmin geliştiğini söyleyebiliriz. Bu bulgular camı karbon elektroduna pirol monomerinin başarılı bir şekilde elektropolimerize olduğunu göstermektedir. Ayrıca tarama sayısının artmasıyla pik akım şiddetinin azalmasının diğer bir nedeni

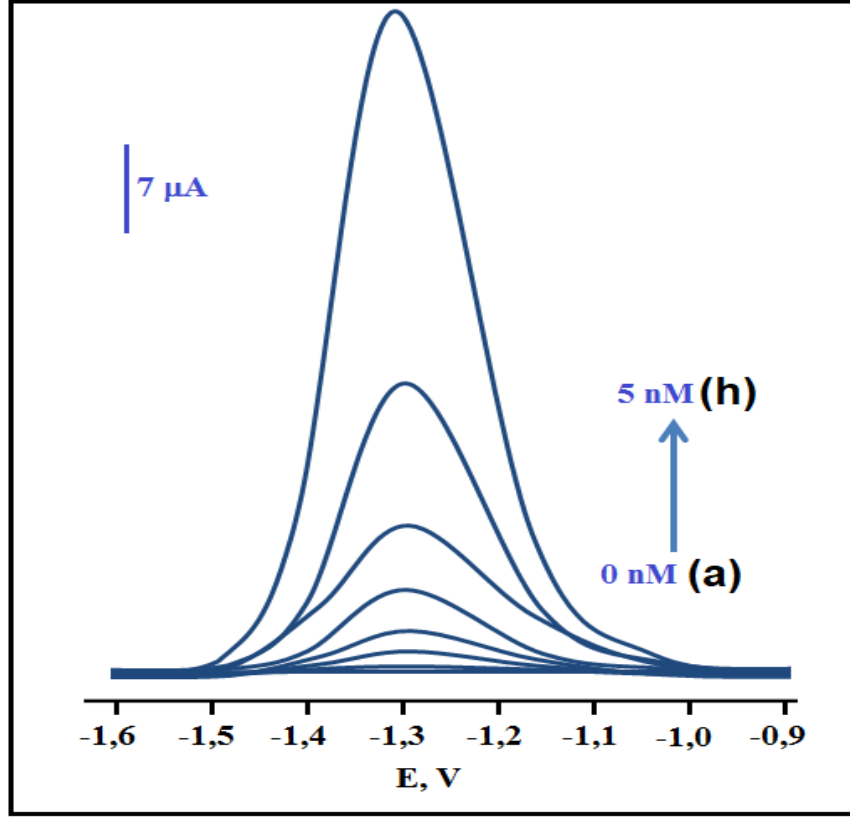
ise elektrot yüzeyinde sürekli bir polipirol tabakasının oluşmasından dolayı daha az baskılanmış bölge içeren daha kalın bir polimerik tabakanın oluşmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.6).

Aynı işlem hedef molekülü kullanılmadan da yapılarak, CPF baskılanmamış polimerler (NIP) karbon nitrit nanotüp/polioksometalat hibriti ile fonksiyonlaştırılmış altın nanopartikül yüzeyine kaplandı ve proje kapsamında CPF tayini için hazırlanan elektrokimyasal sensörün yarışmacı ajanlar varlığında baskılama seçiliğini göstermek için bu elektrotlar kullanıldı.



Şekil 4.4: 0,1 M, pH 6,0 fosfat tamponu sisteminde Ag NPs/C3N4 NTs ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotu üzerinde 20 mM CPF varlığında 80 mM pirol monomerinin elektropolimerizasyonu

Hazırlanan CPF baskılanmış elektrotlar sonike edilip desorpsiyon çözeltisi (1,0 M NaCl) ile hedef molekül uzaklaştırıldıktan (desorpsiyon zamanı:15 dk) sonra farklı derişimlerdeki CPF çözeltileri elektrokimyasal sensör sistemine verilmiş ve deneyler bu şekilde tekrar edilmiştir. SWV tekniği yardımıyla artan derişimlerde elde edilen voltamogramlar Şekil 4.4’de gösterilmektedir.



Şekil 4.5: CPF'nin CPF baskılanmış Ag NPs/C3N4 NTs ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotu kullanılarak alınan kare dalga voltamogramları.

5. KAYNAKLAR

Akyıldırım O., “A sensitive voltammetric sensor based on silver nanoparticles/carbon nitride nanotubes@graphene quantum dots/a novel organic liquid: determination of triclosan in wastewater” Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Kafkas University, 36000 Kars, Turkey, Bulletin of Materials Science (2020)

Atar N., Olgun A., Wang S., Liu S “Adsorption of Anionic Dyes on Boron Industry Waste in Single and Binary Solutions Using Batch and Fixed-Bed Systems” American Chemical Society, <https://doi.org/10.1021/je100993m> (2011)

Atar N., Eren T., Yola M.L., “A molecular imprinted SPR biosensor for sensitive determination of citrinin in red yeast rice”, Food Chemistry, 184, 7-11, (2015).

Barata C., Solayan A., Porte C. “Role of B-esterases in assessing toxicity of organophosphorus (chlorpyrifos, malathion) and carbamate (carbofuran) pesticides to *Daphnia magna*” National Library of Medicine, DOI: 10.1016/j.aquatox.2003.07.004 (2004)

Baudrit J., Gamboa S., Rojas E., Martinez V. “Synthesis and characterization of silver nanoparticles and their application as an antibacterial agent” National University Heredia, Costa Rica, National Nanotechnology Laboratory, International Journal of Biosensors & Bioelectronics DOI: EISSN: 2573-2838, (2019)

Bian S., Ma Z., Song W “Preparation and Characterization of Carbon Nitride Nanotubes and Their Applications as Catalyst Supporter” American Chemical Society, <https://doi.org/10.1021/jp810630k> (2009)

Chen L., Xu Z., Li J., Chem. Soc. Rev. “Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted application” 40, 2922–2942. (2011)

Chen L., Wang X., Lu W., Wu X., Li J. Chem. Soc. Rev. “Molecular imprinting: perspectives and applications”, 2016, 45, 2137–2211 (2016)

Directive 2008/105/Ec Of The European Parliament And Of The Council Of 16 December 2008 On Environmental Quality Standards In The Field Of Water Policy, Amending And Subsequently Repealing Council Directives 82/176/Eec, 83/513/Eec, 84/156/Eec, 84/491/Eec, 86/280/Eec And Amending Directive 2000/60/Ec Of The European Parliament And Of The Council

Estévez E., Cabrera M.d.C., Molina-Díaz A., Robles-Molina J., Palacios-Díaz M.d. P., “Screening of emerging contaminants and priority substances (2008/105/EC) in reclaimed water for irrigation and groundwater in a volcanic aquifer (Gran Canaria, Canary Islands, Spain)”, *Science of the Total Environment* 433, 538-546 (2008).

Fu J., Chen L., Li J., *Jour. Mater. Chem.*” Current status and challenges of ion imprinting” A, 2015, 3, 13598–13627. (2015)

Gupta V.K., Yola M.L., Atar N., Solak A.O., Uzun L., Üstündağ Z., “Electrochemically modified sulfisoxazole nanofilm on glassy carbon for determination of cadmium(II) in water samples”, *Electrochimica Acta*, 105, 149-156,(2013).

Hu, Y., Pan, J., Zhang, K., Lian, H., & Li, G. (2013). “Novel applications of molecularly-imprinted polymers in sample preparation.” *Trends in Analytical Chemistry*, 43, 37–52. (2014)

Ismail M., Khan H.M., Sayed M., Cooper W.J., “Advanced oxidation for the treatment of chlorpyrifos in aqueous solution”, *Chemosphere*, 93, 645-665 (2013).

Kamrin, M.A., “Pesticide Profiles Toxicity, Environmental Impact, and Fate.” Lewis Publishers, Boca Raton, FL. syf. 147–152. (1997)

Kim Y., Shanmugam S. “Polyoxometalate–Reduced Graphene Oxide Hybrid Catalyst: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 12197-12204 (2013).

Mohan V., K. Sirishab, N. Chandrasekhara Raoa, P.N. Sarmaa, S. Jayarama Reddyb “Degradation of chlorpyrifos contaminated soil by bioslurry reactor operated in

sequencing batch mode: bioprocess monitoring” DOI:
10.1016/j.jhazmat.2004.05.037 , (2004)

Mauldin R.E., Primus T.M., Buettgenbach T.A., Johnston J.J., Linz G.M., “A simple HPLC method for the determination of chlorpyrifos in black oil sunflower seeds”, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 29, 339-348, (2006).

Pinto, M.I., Salgado, R., Cottrell, B.A., Cooper, W.J., Burrows, H.D., Vale, C., Sontag, G., Noronha, J.P., "Influence of dissolved organic matter on the photodegradation and volatilization kinetics of chlorpyrifos in coastal waters", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 310, 189-196, (2015).

Öğüt S.- "Pestisitlerin Olumsuz Sağlık ve Çevre Etkileri" Pestisitlerin Olumsuz Sağlık ve Çevre Etkileri,
<https://akademik.adu.edu.tr/aum/sesam/default.asp?idx=323131> (2020)

Sinha S.N., “Liquid Chromatography Mass Spectrometer (LC-MS/MS) Study of Distribution Patterns of Base Peak Ions and Reaction Mechanism with Quantification of Pesticides in Drinking Water Using a Lyophilization Technique”, *American Journal of Analytical Chemistry*, 2, 511-521, (2011).

Smegal, D.C., 2000. Human Health Risk Assessment Chlorpyrifos; U.S.Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, Health Effects Division, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 2000, syf 1-131. (2000)

Racke, K. D. (1993). Environmental Fate of Chlorpyrifos. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1–150: syf. 7 – 15 (1993)

Türkiye Cumhuriyet Sağlık Bakanlığı – Çevre Sağlığı Temek Kaynak Dizisi – Pestisitler Prof. Dr. Çağatay Güler, Zakir Çobanoğlu, syf 9 - 35 (1997)

Viswanathan S., Radecka H., Radecki J. “Electrochemical biosensor for pesticides based on acetylcholinesterase immobilized on polyaniline deposited on vertically assembled carbon nanotubes wrapped with ssDNA“, *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 2772-2777, (2009).

Xiong J., Guan Z., Zhou G., Tang X., Lv Y., Wang H. “Determination of chlorpyrifos in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of a floating organic drop followed by gas chromatography with flame photometry detection”, *Analytical Methods*, 4, 3246-3250, (2012).

Yola M.L., Atar N., Qureshi M.S., Üstündağ Z., Solak A. O. “Electrochemically grafted etodolac film on glassy carbon for Pb (II) determination”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171–172, 1207-1215, (2012).

Yola M.L., Atar N., Üstündağ Z., Solak A.O. “A novel voltammetric sensor based on p-aminothiophenol functionalized graphene oxide/gold nanoparticles for determining quercetin in the presence of ascorbic acid”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 698, 9-16 (2013).

Yola M.L., Eren T., Atar N., “Molecularly imprinted electrochemical biosensor based on Fe@Au nanoparticles involved in 2-aminoethanethiol functionalized multi-walled carbon nanotubes for sensitive determination of cefexime in human plasma”, *Biosensors and Bioelectronics*, 60, 277-285 (2014).

Yola L., Atar N., “Electrochemical Detection of Atrazine by Platinum, Nanoparticles/Carbon Nitride Nanotubes with Molecularly Imprinted Polymer” *American Chemical Society*, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01379> (2017)

Yola L., Atar N., Kadirsoy S. “Molecularly imprinted QCM sensor based on delaminated MXene for chlorpyrifos detection and QCM sensor validation.”, *New Journal of Chemistry*, <https://doi.org/10.1039/D1NJ03643B> (2020)

Zhu J., Xiao P. Li H., Carabineiro A. “Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis”, *American Chemical Society*, <https://doi.org/10.1021/am502925j> (2014)