



**GRAFENLE MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANARAK
DİKOFOL VE KLORPİRİFOSUN DPAdSV YÖNTEMİYLE TAYİNİ**

Berna KOÇAK

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2016

Berna KOÇAK tarafından hazırlanan “GRAFENLE MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANARAK DİKOFOL VE KLORPİRİFOSUN DPAdSV YÖNTEMİYLE TAYİNİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

Kimya, Gazi Üniveritesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Zehra YAZAN

Kimya, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Mustafa TAŞTEKİN

Kimya, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 15/01/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Berna KOÇAK

15/01/2016

GRAFENLE MODİFİYE CAMSI KARBON ELEKTROT KULLANARAK DİKOFOL VE
KLORPİRİFOSUN DPAdSV YÖNTEMİYLE TAYİNİ
(Doktora Tezi)

Berna KOÇAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2016

ÖZET

Bu çalışmada, organoklor pestisit grubundan dikofol ve organofosfat pestisit grubundan klorpirifosun voltametik davranışları camsi karbon elektrot (GCE) ve grafenle modifiye edilmiş camsi karbon elektrotla (GR/GCE) incelenmiştir. GCE modifikasyonu amacıyla grafen kullanılmış ve grafenin hazırlanmasında Hummers yönteminden faydalanılmıştır. Grafenin karakterizasyonunda FTIR, AFM ve TEM kullanılmıştır. Dikofol ve klorpirifosun elektrokimyasal karakterizasyonu, dönüşümlü voltametri (CV) ile belirlenmiştir. Dikofol ve klorpirifosun GCE ile yapılan tayin çalışmalarında diferansiyel puls voltametri (DPV), GR/GCE ile yapılan çalışmalarında ise diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri (DPAdSV) kullanılmıştır. Klorpirifos ve dikofol için GCE ve GR/GCE ile optimum deney şartları belirlendikten sonra kalibrasyon grafikleri oluşturularak çalışma aralıkları belirlenmiştir. Klorpirifosun GCE ile DPV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinde $6,31 \times 10^{-7}$ - $5,32 \times 10^{-6}$ M ve $5,32 \times 10^{-6}$ - $2,27 \times 10^{-3}$ M olmak üzere iki çalışma aralığı elde edilmiş ve gözlenebilirlik sınırı (LOD) değeri $1,89 \times 10^{-7}$ M bulunmuştur. Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinde $5,19 \times 10^{-7}$ - $8,12 \times 10^{-6}$ M ve $8,12 \times 10^{-6}$ - $2,18 \times 10^{-3}$ M olmak üzere iki çalışma aralığı gözlenmiş, LOD değeri ise $1,56 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur. Dikofolün GCE ile DPV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinde iki çalışma aralığı gözlenmiş ve bu aralıklar $5,76 \times 10^{-5}$ M- $6,31 \times 10^{-5}$ M ve $6,31 \times 10^{-5}$ - $3,91 \times 10^{-3}$ M olarak bulunmuş, LOD değeri ise $1,73 \times 10^{-5}$ M olarak ölçülmüştür. Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinde iki çalışma aralığı $3,61 \times 10^{-7}$ - $5,0 \times 10^{-7}$ M ve $5,0 \times 10^{-7}$ - $4,2 \times 10^{-4}$ M olup, LOD değeri $1,08 \times 10^{-7}$ M bulunmuştur. Bazı anyonların ve katyonların girişim etkileri incelenerek, dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle geri kazanım yüzdeleri toprakta % 48,9 iken musluk suyunda % 102,0 ile 99,0'dur. Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle musluk suyundaki geri kazanımları ise % 101,0'dır. Sonuç olarak, tarımda çokça kullanılan dikofol ve klorpirifos için hassas ve seçici bir elektrokimyasal tayin yöntemi geliştirilmiş, bir arada bulundukları durum için girişim etkisi olmadan dikofol ve klorpirifosun tayininin yapılabileceği gösterilmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Klorpirifos, dikofol, pestisit, grafen, modifiye elektrot, voltametri
Sayfa Adedi : 116
Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

DETERMINATION OF DICOFOL AND CHLORPYRIFOS BY MEANS OF DPAdSV
METHOD USING GRAPHENE-MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES

(Ph. D. Thesis)

Berna KOÇAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2016

ABSTRACT

In this study, voltammetric behaviors of dicofol, an organochlorine pesticide and of chlorpyrifos, an organophosphate pesticide, have been investigated using glassy carbon electrode (GCE) and graphene-modified glassy carbon electrode (GR/GCE). Graphene was used for the purpose of GCE modification and Hummers method was used in preparation of graphene. FTIR, AFM and TEM were used in characterization of graphene. Electrochemical characterization of dicofol and chlorpyrifos was determined by cyclic voltammetry (CV). Differential pulse voltammetry (DPV) was used in works of determining dicofol and chlorpyrifos with GCE, and differential pulse adsorptive stripping voltammetry (DPAdSV) was used in works conducted with GR/GCE. Following establishment of optimum experimental conditions for chlorpyrifos and dicofol with GCE and GR/GCE, calibration graphs were created and working ranges were specified. Two working ranges as 6.31×10^{-7} - 5.32×10^{-6} M and 5.32×10^{-6} - 2.27×10^{-3} M were obtained on the calibration graph of chlorpyrifos created by means of GCE and DPV method and the limit of detection (LOD) value was found as 1.89×10^{-7} M. Two working ranges as 5.19×10^{-7} - 8.12×10^{-6} M and 8.12×10^{-6} - 2.27×10^{-3} M were obtained on the calibration graph of chlorpyrifos created by means of GE/GCE and DPAdSV method and the limit of detection (LOD) value was found as 1.56×10^{-7} M. Two working ranges were observed on the calibration graphs of dicofol created by GCE and DPV method and these ranges were found as 5.76×10^{-5} M- 6.31×10^{-5} M and 6.31×10^{-5} - 3.91×10^{-3} M; the LOD value was measured as 1.73×10^{-5} M. The two working ranges in the calibration graph of dicofol created by GR/GCE and DPAdSV method were 3.61×10^{-7} - 5.0×10^{-7} M and 5.0×10^{-7} - 4.2×10^{-4} M, and the LOD value was found as 1.08×10^{-7} M. Interference effects of some anions and cations were examined and recovery rates of dicofol were found as 48.9 % in soil and 102.0 % and 99.0 % in tap water by means of GR/GCE and DPAdSV method. On the other hand, the recovery rates of chlorpyrifos were found 101.0 % in tap water by means of GR/GCE and DPAdSV method. In conclusion, a precise and selective electrochemical determination method was developed for dicofol and chlorpyrifos, which are widely used in agriculture, and it was shown that it is possible to determine dicofol and chlorpyrifos without any interference effect in the cases they co-exist.

Science Code : 201.1004
Key Words : Chlorpyrifos, dicofol, pesticide, graphene, modified electrode, voltammetry
Page Number : 116
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardımı ve desteği sağlayan, beni yönlendiren danışman hocam sayın Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında olumlu düşünceleriyle bana yardımcı olan Tez İzleme Komitesindeki sayın hocalarım Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN ve Prof. Dr. Zehra YAZAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları sırasında gerekli malzemelerin temininde yardımlarını hiç esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Vahap Yönten, Dr. Serzen İLBOĞA, Arş. Gör. Engin ER ve Ömer Özkaya'a, ayrıca Tunceli üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Projeleri birimine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi her konuda beni destekleyen ve yanımda olan babam Şen KOÇAK, annem Zeliha KOÇAK ve abilerime teşekkür eder, sonsuz sevgilerimi sunarım. Her zaman yanımda olan ve beni destekleyen arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Gülşen GÜÇLÜ, Öğr. Gör. Dr. Özal YILDIRIM, Öğr. Gör. Nuray YILDIRIM, Öğr. Gör. Emine EKŞİ, Uzman Esra Gül ÇETİNKAYA ve Osman EKŞİ'ye teşekkür ederim.

.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Pestisitler	3
2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi ve kullanımı	3
2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması	5
2.1.3. Pestisitlerin insan sağlığı üzerine etkileri	8
2.2. Çalışılan Pestisitler	9
2.2.1. Organoklor pestisitler	9
2.2.2. Organofosfat pestisitler	12
2.3. Pestisitlerin Tayininde Kullanılan Yöntemler	13
2.3.1. Kromatografik yöntemler	13
2.3.2. Elektroanalitik yöntemler	14
2.4. Çalışma Elektrotları	21
2.4.1. Cıva elektrotlar	21
2.4.2. Katı elektrotlar	22

	Sayfa
2.4.3. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar	23
2.5. Grafen	24
2.5.1. Grafenin avantajları	25
2.5.2. Grafenin sentez yöntemleri	26
2.6. Karakterizasyon Yöntemleri	33
2.6.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	33
2.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	35
2.6.3. Fourier transform infrared spektrometrisi (FTIR)	37
2.7. Literatür Özetleri	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM	47
3.1. Kullanılan Cihazlar	47
3.2. Kullanılan Elektrotlar	49
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler	49
3.4. Kullanılan Diğer Cihazlar ve Malzemeler	50
3.5. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	51
3.5.1. 0,1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması	51
3.5.2. Elektrokimyasal özellikleri incelenen pestisit çözeltilerinin hazırlanması	51
3.5.3. Girişim etkisi incelenen katyon ve anyon çözeltilerinin hazırlanması	51
3.5.4. Geri kazanım numunelerinin hazırlanması	53
3.6. Grafenin Sentezlenmesi	53
3.6.1. Grafitten grafen oksit elde edilmesi	53
3.6.2. Grafen oksitten grafen eldesi	54
3.7. Grafen ile Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrotun Hazırlanması	54
3.8. Elektrokimyasal Çalışmalardaki Deneysel İşlemler	55

	Sayfa
3.8.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	55
3.8.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)	55
3.8.3. Diferansiyel adsorptif sıyırma voltametrisi (DPAdSV)	55
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
4.1. Grafen Oksit (GO) ve Grafenin (GR) Karakterizasyonu	57
4.2. Klorpirifosun Camsı Karbon Elektrotla Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	60
4.2.1. Klorpirifosun camsı karbon elektrotla dönüşümlü voltametri çalışmaları	60
4.2.2. Klorpirifosun camsı karbon elektrotla diferansiyel puls voltametrisi çalışmaları	63
4.3. Klorpirifosun Grafenle Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotla Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	66
4.3.1. Grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun hazırlanması	66
4.3.2. Klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla dönüşümlü voltametri çalışmaları	66
4.3.3. Klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi çalışmaları	69
4.4. Dikofolün Camsı Karbon Elektrotla Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi	76
4.4.1. Dikofolün camsı karbon elektrotla dönüşümlü voltametri çalışmaları	76
4.4.2. Dikofolün camsı karbon elektrotla diferansiyel puls voltametrisi yöntemi kullanılarak yapılan çalışmaları	78
4.5. Dikofolün Grafenle Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotla Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi	82
4.5.1. Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları	82
4.5.2. Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak yapılan çalışmaları	85

	Sayfa
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	95
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	113

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Pestisitlerin tehlikelerine göre sınıflandırılması	5
Çizelge 2.2. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	6
Çizelge 2.3. Hedef zararlıya göre pestisitlerin sınıflandırılması	7
Çizelge 2.4. Pestisitlerin sınıflandırılması	8
Çizelge 2.5. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	15
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	49
Çizelge 4.1. GCE ile klorpirifosun pik akımına ve potansiyeline farklı potansiyel tarama hızlarının etkisi (0,1 M NaOH, $C_{\text{klorpirifos}}: 4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$)	61
Çizelge 4.2. Klorpirifosun GCE ile DPV yöntemi için belirlenen optimum cihaz parametreleri	63
Çizelge 4.3. Klorpirifosun GCE kullanılarak DPV yöntemiyle 0,1 M NaOH ortamında tayin edilebilmesi için gerekli analitik parametreler	66
Çizelge 4.4. GR/GCE ile klorpirifosun pik akımına ve potansiyeline farklı potansiyel tarama hızlarının etkisi (0,1 M NaOH, $C_{\text{klorpirifos}}: 4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$)	68
Çizelge 4.5. Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak cihaz parametrelerinin optimizasyonu	71
Çizelge 4.6. Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak 0,1 M NaOH çözeltisinde tayin edilebilmesi için belirlenen analitik parametreler	74
Çizelge 4.7. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak klorpirifosa bazı katyonların girişim etkisi	75
Çizelge 4.8. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak musluk suyunda klorpirifosun geri kazanım değerleri	76
Çizelge 4.9. GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisinde (suda) $1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ dikofolün pik akımına ve potansiyeline potansiyel tarama hızının etkisi	78
Çizelge 4.10. Dikofolün GCE ile DPV yöntemi için belirlenen optimum cihaz parametreleri	79
Çizelge 4.11. Dikofolün GCE ile DPV yöntemi kullanılarak 0,1M NaOH çözeltisinde tayin edilebilmesi için gerekli analitik parametreler	81

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.12. 0,1M NaOH çözeltisinde (suda) GR/GCE ile $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün pik akımına ve potansiyeline farklı potansiyel tarama hızlarının etkisi	83
Çizelge 4.13. Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi için belirlenen optimum cihaz parametreleri	86
Çizelge 4.14. Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak 0,1M NaOH çözeltisinde tayin edilebilmesi için gerekli analitik parametreler	90
Çizelge 4.15. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak dikofole bazı anyonların girişim etkisi	91
Çizelge 4.16. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak musluk suyunda dikofolün geri kazanım değerleri.....	94
Çizelge 5.1. Klorpirifosun elektokimyasal tayiniyle ilgili literatürdeki çalışmaların LOD değerleri (LOD değerleri molariteye dönüştürülmüştür)	97
Çizelge 5.2. Dikofolün elektokimyasal tayiniyle ilgili literatürdeki çalışmaların LOD değerleri (LOD değerleri molariteye dönüştürülmüştür)	100
Çizelge 5.3. Klorpirifos ve dikofolün GCE ve GR/GCE ile DPV ve DPAdSV Yöntemi kullanılarak elde edilen analitik parametreleri	101

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dikofolün molekül yapısı	10
Şekil 2.2. 4,4-diklorobenzofenon molekül yapısı	11
Şekil 2.3. Dikofolün bozunma mekanizması	11
Şekil 2.4. Orgonafosfat pestisitlerin moleküler yapısı	12
Şekil 2.5. Klorpirifosun molekül yapısı	13
Şekil 2.6. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri	16
Şekil 2.7. İndirgenmeyle metal iyonun anodik sıyırma voltametrisi basamakları-sabit potansiyelde indirgeyerek biriktirme ve sonra, yükseltgeyerek elektrottan çözeltiye geçme	20
Şekil 2.8. Farklı destek elektrot içerisindeki platin, cıva ve karbon elektrotun potansiyel çalışma aralıkları	22
Şekil 2.9. sp^2 melezleşmiş karbon yapıları. A: fulleren B: tek duvarlı karbon nanotüp C: grafen D: grafit	24
Şekil 2.10. Yüksek derecede yönlenmiş pirolitik grafitten selobant aracılığıyla mikromekanik ayırıştırma ile grafen eldesinin örnek gösterimi	27
Şekil 2.11. SiC'den grafen oluşumu	28
Şekil 2.12. Grafit, grafit oksit, grafen oksit ve grafen arasındaki ilişki	28
Şekil 2.13. Grafen oksitin yapısı	29
Şekil 2.14. İndirgenmiş grafen oksitin yapısı	31
Şekil 2.15. Nikel üzerinde CVD ile grafen büyütülmesinin sistematik gösterimi	32
Şekil 2.16. AFM'nin çalışma prensibi	34
Şekil 2.17. SEM'in çalışma prensibi	36
Şekil 2.18. Michelson interferometresi	37
Şekil 4.1. Grafen oksit (a) ve grafenin (b), FTIR spektrumları	58
Şekil 4.2. GO (a) ve GR (b) tabakalarının TEM görüntüleri	59
Şekil 4.3. Ayırıştırılmış GR tabakalarının AFM görüntüleri	60

Şekil	Sayfa
Şekil 4.4. Klorpirifosun GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları (0,1 M NaOH, $C_{\text{klorpirifos}}: 4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$)	61
Şekil 4.5. Klorpirifosun GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen log <i>ip</i> -log <i>v</i> grafiği (0,1 M NaOH, $C_{\text{klorpirifos}}: 4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$)	62
Şekil 4.6. Farklı derişimlerdeki klorpirifosun GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisinde DPV yöntemiyle elde edilen voltamogramları; a) 0,1 M NaOH, b) $6,08 \times 10^{-8} \text{ M}$, c) $4,19 \times 10^{-7} \text{ M}$, d) $3,91 \times 10^{-6} \text{ M}$, e) $1,49 \times 10^{-3} \text{ M}$, f) $1,70 \times 10^{-3} \text{ M}$, g) $2,08 \times 10^{-3} \text{ M}$ klorpirifos ($\Delta E=90 \text{ mV}$, $E_s=10 \text{ mV}$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$).....	64
Şekil 4.7. GCE ile DPV yöntemi kullanılarak klorpirifosun derişimle pik akımı değişimi (0,1 M NaOH, $\Delta E=90 \text{ mV}$, $E_s=10 \text{ mV}$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$)	65
Şekil 4.8. $4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$ klorpirifosun GR/GCE'de 0,1M NaOH içerisindeki dönüşümlü voltamogramı (a: 1. pik, b: 2. pik, c: 3. pik, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$)	67
Şekil 4.9. $4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$ klorpirifosun GR/GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları (0,1M NaOH)	67
Şekil 4.10. $4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$ klorpirifosun GR/GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen log <i>ip</i> -log <i>v</i> grafiği (0,1M NaOH, pH :13)	68
Şekil 4.11. $4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$ klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (●: 1. pik, ▲: 2. pik, ■: 3. pik, $\Delta E=80 \text{ mV}$, $E_s=6 \text{ mV}$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, $t_{\text{bir}}=15 \text{ s}$)	70
Şekil 4.12. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen, $4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$ klorpirifos pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (●: 1. pik, ▲: 2. pik, ■: 3. pik, $E_{\text{bir}}=0 \text{ V}$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$)	71
Şekil 4.13. Farklı derişimlerdeki klorpirifosun GR/GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisindeki DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen voltamogramları; a) 0,1 M NaOH, b) $6,03 \times 10^{-8} \text{ M}$, c) $7,19 \times 10^{-7} \text{ M}$, d) $3,91 \times 10^{-6} \text{ M}$, e) $3,64 \times 10^{-5} \text{ M}$, f) $1,59 \times 10^{-3} \text{ M}$, g) $1,80 \times 10^{-3} \text{ M}$, h) $2,08 \times 10^{-3} \text{ M}$ klorpirifos ($\Delta E=80 \text{ mV}$, $E_s=6 \text{ mV}$, $E_{\text{bir}}=0 \text{ V}$, $t_{\text{bir}}=30 \text{ s}$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$)	72
Şekil 4.14. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak 0,1 M NaOH çözeltisindeki klorpirifosun derişimle pik akımı değişimi ($\Delta E=80 \text{ mV}$, $E_s=6 \text{ mV}$, $E_{\text{bir}}=0 \text{ V}$, $t_{\text{bir}}=30 \text{ s}$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$)	73

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. 1×10^{-4} M klorpirifos içeren musluk suyunun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak analizi; a: 8 mL 0,1 M NaOH+1 mL asetonitril+1 mL musluk suyu, b: 8 mL 0,1 M NaOH+1 mL asetonitril+1 mL 1×10^{-4} M klorpirifos içeren musluk suyu, c: b+0,05 mL 1×10^{-3} M klorpirifos standart çözeltisi ($\Delta E=80$ mV, $E_s=6$ mV, $E_{bir}=0$ V, $t_{bir}=30$ s, $v=50$ mV s ⁻¹ , 0,1 M NaOH)	75
Şekil 4.16. a) % 50 asetonitril-su karışımında hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisindeki $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofol çözeltisinin GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları b) log <i>ip</i> -log <i>v</i> grafiği	77
Şekil 4.17. a) 0,1 M NaOH çözeltisindeki (suda) $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofol çözeltisinin GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları b) log <i>ip</i> -log <i>v</i> grafiği	78
Şekil 4.18. GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisinde farklı derişimlerdeki dikofolün DPV yöntemiyle elde edilen voltamogramları; a) 0,1 M NaOH, b) $7,69 \times 10^{-8}$ M, c) $4,24 \times 10^{-7}$ M, d) $8,71 \times 10^{-7}$ M, e) $2,32 \times 10^{-5}$ M, f) $3,69 \times 10^{-5}$ M, g) $5,02 \times 10^{-5}$ M, h) $8,80 \times 10^{-5}$ M, i) $1,45 \times 10^{-4}$ M, j) $1,95 \times 10^{-4}$ M dikofol ($\Delta E=100$ mV, $E_s=10$ mV, $v=50$ mV s ⁻¹ , 0,1 M NaOH)	80
Şekil 4.19. GCE ile DPV yöntemi kullanılarak 0,1 M NaOH çözeltisindeki dikofolün derişimle pik akımının değışimi ($\Delta E=100$ mV, $E_s=10$ mV, $v=50$ mV s ⁻¹)	80
Şekil 4.20. a) % 50 asetonitril-su karışımında hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisindeki $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün GR/GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) log <i>ip</i> -log <i>v</i> grafiği	82
Şekil 4.21. a) 0,1 M NaOH çözeltisindeki (suda) $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün GR/GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları b) log <i>ip</i> -log <i>v</i> grafiği	83
Şekil.4.22. $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün 0,1 M NaOH çözeltisinde, GR/GCE ile alınan çok döngülü (5 döngülü) voltamogramları ($v=100$ mV s ⁻¹)	84
Şekil 4.23. $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün 0,1 M NaOH (suda) çözeltisinde GCE ve GR/GCE ile alınan voltamogramların karşılaştırması	85
Şekil 4.24. Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değışimi ($\Delta E=0,05$ V, $E_s=0,01$ V, 0,1 M NaOH, $t_{bir}=15$)	87
Şekil 4.25. DPAdSV yöntemi ile elde edilen, dikofolün pik akımının biriktirme süresiyle ile değışimi ($E_{bir}=-0,6$ V, $\Delta E=0,05$ V, $E_s=0,01$ V, 0,1 M NaOH)	88

Şekil**Sayfa**

- Şekil 4.26. GR/GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisinde farklı derişimlerdeki dikofolün DPAdSV yöntemiyle elde edilen voltamogramları a) $4,0 \times 10^{-5}$ M, b) $6,0 \times 10^{-5}$ M, c) $1,0 \times 10^{-4}$ M, d) $1,2 \times 10^{-4}$ M, e) $2,2 \times 10^{-4}$ M, f) $2,8 \times 10^{-4}$ M, g) $3,2 \times 10^{-4}$ M ($E_{bir} = -0,6$ V, $t_{bir} = 120$ s, $\Delta E = 0,05$ V, $E_s = 0,01$ V) 89
- Şekil 4.27. GR/GCE ile DPAdsV yöntemi kullanılarak 0,1 M NaOH çözeltisindeki dikofolün derişimle pik akımı değışimi ($E_{bir} = -0,6$ V, $t_{bir} = 120$ s, $\Delta E = 0,05$ V, $E_s = 0,01$ V) 89
- Şekil 4.28. 5×10^{-5} M dikofol varlığında çeşitli derişimlerdeki klorpirifosun DP Voltamogramları; a) $5,0 \times 10^{-5}$ M dikofol, b) a+ $1,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, c) a+ $2,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, d) a+ $4,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, e) a+ $6,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, f) a+ $8,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, g) a+ $10,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos 92
- Şekil 4.29. Dikofolün pik akımlarının klorpirifosun derişimi ile değışimi 93
- Şekil 4.30. $2,0 \times 10^{-4}$ M dikofol içeren musluk suyunun GR/GCE ile DPAdSV ile analizi (a: 9 mL 0,1M NaOH+ 1 mL musluk suyu, b: 9 mL 0,1 M NaOH +1 mL $2,0 \times 10^{-4}$ M klorpirifos içeren musluk suyu, c: b+0,1 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M klorpirifos standart çözeltisi) 93

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Ivium pocketstat analizör	47
Resim 3.2. C4 hücre standı	48
Resim 3.3. a) Karbon elektrot, b) Ag/AgCl (3M NaCl) elektrot, c) Platin tel	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

A	Elektrot yüzey alanı (cm^2)
C	Derişim (mol L^{-1})
D	Difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
E_{bir}	Biriktirme potansiyeli (V)
E_{p/2}	Yarı pik potansiyeli (V)
E°	Standart potansiyel (V)
E_p	Pik potansiyeli (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E_s	Basamak potansiyeli (mV)
ΔE	Puls genliği (mV)
I_{pa}	Anodik pik akımı (A)
I_p	Pik akımı (A)
I_{pk}	Katodik pik akımı (A)
n	Aktarılan elektron sayısı (mol)
t_{bir}	Biriktirme süresi (s)
v	Tarama hızı (V s^{-1})

Kısaltmalar

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
BSS	Bağlı standart sapma
CV	Dönüşümlü voltametri
DDT	Dikloro difenil triklor etan
DPAdSV	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
FTIR	Fourier transform infrared spektrometrisi

Kısaltmalar**GCE****GO****GR****GR/GCE****HPLC****HOPG****LD₅₀****LOD****LOQ****N****SEM****TEM****WHO****Açıklamalar**

Camsı karbon elektrot

Grafen oksit

Grafen

Grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

Yüksek Derecede Yönlenmiş Pirolitik Grafit

Canlının % 50'sini öldüren doz

Gözlenebilme sınırı

Tayin sınırı

Deney sayısı

Taramalı elektron mikroskobu

Geçirimli elektron mikroskobu

Dünya sağlık örgütü

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya nüfusunun artmasına bağlı olarak kentleşme ve endüstrinin gelişmesi, verimli tarım alanlarının azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle artan dünya nüfusunun ihtiyaçlarını karşılamak, kaliteli ve verimli tarım ürünlerini elde etmek amacıyla pestisitler kullanılmaktadır. Tarımda kullanılan pestisitler, zararlı organizmayı kontrol altına almak ya da yok etmek amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir. Kullanılan pestisitlerin % 0,0015-% 6,0'sı hedef organizmaya ulaşmakta, geri kalan % 94-99,9'luk kısım ise, hedef olmayan organizmaları etkileyerek toprağa, suya ve havaya karışmaktadır (Ünal ve Gürkan, 2001). Bu nedenle pestisitlerin kullanımı çevrenin özellikle de su kaynaklarının kirlenmesinde büyük bir problem oluşturmaktadır (Ongley, 1996). Bundan dolayı pestisitlerin tayinleri önem kazanmaktadır. Pestisitler toprakta (Baskaran ve diğerleri, 1997), kuşların karaciğerlerinde (Berny, Buronfosse, Videmann, ve Buronfosse, 1999) kimyasal tarım ilaçlarında (Navalón, El-Khattabi, González-Casado, ve Vilchez, 1999) ve su örneklerinde (Macke ve diğerleri, 1998) tayin edilmiştir (Manisankar, Viswanathan, Pusphalatha, ve Rani, 2005). Pestisitlerin tayininde yaygın olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (MacDonald ve Meyer, 1998), gaz kromatografisi (GC) (Baskaran, 1997; Tsygankov, 2015) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (Nan ve diğerleri 2015) kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler pahalı ve zaman alıcı (Dky ve Pletschke, 2010a) olmasının yanında uzmanlık gerektirmektedir. Bu nedenle özellikle laboratuvar ve personel sıkıntısı çeken gelişmekte olan ülkeler için bu yöntemlerin kullanılması zordur (Dky ve Pletschke, 2010). Alternatif olarak elektrokimyasal yöntemler kullanılarak daha basit enstrümantasyonla ve daha hızlı analizlerin yapılması mümkündür.

Karbon elektrotlar, inert oluşları ve geniş bir çalışma aralığı sunmaları nedeniyle elektrokimyasal tayinde sıkça kullanılmaktadır. Karbon elektrotların seçiciliğini artırmak ve daha düşük tayin sınırlarında tayin yapmak amacıyla elektrotların yüzeyi polimerle (Casella ve Guascito, 1997), inorganik nano parçacıklarla (Goyal, Kaur ve Pandey, 2010) ve karbon nanotüple (Kumar ve Vicente-Becket, 2012) fiziksel olarak modifiye edildiği gibi kovalent olarak organik bileşiklerle de (Saby, Ortiz, Champagne ve Bélanger, 1997) modifiye edilmektedir. Grafen tek atom kalınlığında bir karbon allotropu olarak, mükemmel elektrik ve termal iletkenliği, yüksek yüzey alanı (Peigney, Laurent, Flahaut, Bacsá ve Rousset, 2001) ve mekanik dayanımı ile esneklik kabiliyeti (Novoselov ve

diğerleri, 2004), sahip olduğu eşsiz düzlemsel yapısı ve düşük üretim maliyeti nedeniyle hem temel bilimler hem de araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar, grafenin mükemmel bir elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir (Yin ve diğerleri, 2010). Grafen kaplı elektrotlar DNA (Lu, Yang, Zhu, Chen ve Chen, 2009) dopamin (Wang, Li, Tang, Lu ve Li, 2009), hidrazin (Wang, Wan ve Zhang, 2010), katekol ve hidrokinon (Du, Ye, Zhang, Huang ve Yu, 2011), parasetamol (Kang ve diğerleri, 2010) gibi bazı biyolojik ve organik bileşiklerin tayininde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu nedenle, tez çalışmasında camsı karbon elektrodun modifiye edilmesinde grafen tercih edilmiştir.

İki aşamadan oluşan tez çalışmasının ilk aşamasında grafitten Hummers yöntemiyle grafen oksit hazırlanmış sonrasında grafen oksit NaBH_4 yardımıyla grafene indirgenmiştir. Hazırlanan grafenin, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), fourier transform infrared spektrometrisi (FTIR) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yöntemleriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan grafen süspansiyonu kullanılarak camsı karbon elektrodun yüzeyi, damlatma yöntemiyle modifiye edilmiştir. Tezin ikinci aşamasında ise, tarımda insektisit olarak kullanılan dikofol ve klorpirifosun camsı karbon elektrot ve grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu pestisitlerin elektrokimyasal yöntemle tayini için çalışma aralığı, duyarlık, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı belirlenerek yöntem geçerli kılınmıştır. Bu pestisitlere toprak ve suda yaygın olarak bulunan bazı anyon ve katyonların girişim etkisi incelenerek musluk suyunda ve toprakta geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

Tez çalışmasının sonucunda grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun camsı karbon elektroda göre dikofol ve klorpirifosun elektrokimyasal tayininde daha duyarlı ve daha düşük tayin sınırında sonuçlar verdiği görülmüştür. Elektrot yüzeyine adsorpsiyonları nedeniyle elektrokimyasal tayinlerinde girişim söz konusu olan dikofol ve klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot yardımıyla bir arada tayini mümkündür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Pestisitler

Böcekler, mantarlar, bakteriler, yabancı otlar, nematodlar, kemirgenler ve diğer zararlıları etkisiz hale getirmek ya da kontrol altına almak amacıyla kullanılan doğal veya sentetik maddeler pestisit olarak tanımlanmaktadır. Yüksek verimle tarım ürünü elde etmek, bitki hastalıklarını önlemek amacıyla pestisitlerin alt sınıfı olan fungusit, herbisit ve insektisit türündeki toksik kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Ju ve Kandimalla, 2008). Pestisitler ürün artırıcı yararları olmasına rağmen insanlar üzerinde zararlı etkilere sahiptir. İnsanlar hava, toprak, su ve besinlerde bulunan pestisitleri deri, solunum ve besin yoluyla almaktadırlar (Naik ve Parasad, 2006). Tarım alanında kullanılan pestisitler insanları doğrudan ya da dolaylı olarak etkilemektedir. İnsanların pestisitlere maruz kalmaları sonucunda akut ya da kronik sağlık problemleri ortaya çıkar. Pestisitler kanser vakalarının artmasına, kronik çocuk hastalıklarına, bağışıklık sisteminin yok olmasına, kadınlarda ve erkeklerde kısırlığa, endokrin bozukluklarına ve özellikle çocuklarda davranış bozukluklarına neden olmaktadır (Agnihatri, 1999).

2.1.1. Pestistlerin tarihçesi ve kullanımı

Pestisitlerin kullanımı insanlık tarihinin başlangıcına dayanmaktadır. İlk bilinen pestisit olan elementel kükürt tozu, yaklaşık 4 500 yıl önce Sümerler tarafından kullanılmıştır (Miller, 2002).

M.S 900'lü yıllarda Çin'de bahçe böceklerini kontrol etmek amacıyla arsenik sülfür kullanılmıştır. 17. yüzyılda nikotin sülfat tütün yapraklarını korumak amacıyla insektisit olarak kullanılmıştır.

19. yüzyılda tropikal bitki köklerinden elde edilen rotenon ve kasımpatıdan elde edilen pire otu doğal pestisit olarak kullanılmıştır (Miller, 2002).

1930 yılına kadar kullanılan pestistler inorganik ya da doğal kökenlidir. 1874 yılında ilk sentetik pestisit olan dikloro difenil trikloroetan (DDT) Muller ve arkadaşları tarafından böcek öldürücü özelliği keşfedilene kadar, yani 1939 yılına kadar, kullanılmamıştır. Fakat

DDT'nin böcek öldürmedeki faydasının ispatlanmasıyla özellikle 1950 yılına kadar sıtma imha programında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. DDT ile birlikte diğer klorlu hidrokarbon insektisitleri, aynı yıllarda meyve yapraklarının dökülmesini engellemede, pamuk, tahıl ve patatesi korumada kullanılmıştır.

1960 yılında Rachel Carson'un, DDT'nin biyolojik parçalanabilirliğinin uzun süre almasından dolayı biyoçeşitlilik için ciddi bir tehlike olduğunu bildirmesiyle DDT'nin kullanımı birçok ülkede yasaklanmıştır. Fakat günümüzde geri kalmış ülkelerde sıtmayı engellemek ve diğer tropikal hastalıkları önlemek amacıyla yaygın biçimde kullanılmaktadır. Organoklorlu pestisitlerin kullanımının sınırlandırılmasıyla birlikte organofosfatlar daha yaygın biçimde kullanılan insektisitler olmuştur. Kısa bir süre sonrasında ise insektisit olarak karbamatlar piyasada yerini almıştır. 1970'de sentetik insektisitlerin sınıflandırılmasında önemli olan piretroidler keşfedilmiştir. Piretroidler düşük çevresel dayanıklılık ve düşük memeli toksisitesi ile karakterize edilmiştir (Bolognesi ve Merlo, 2011).

Pestisitler kimyasal yapılarına ve etki ettikleri zararlı gruplarına göre sınıflandırıldığında dünyada en çok kullanılan pestisit türü sıralaması şöyledir: % 47 herbisit, % 29 insektisit, % 19 fungusit ve % 5 diğer pestisit grupları (Tiryaki, Canhilal ve Horuz, 2010).

Amerika Çevre Koruma Ajansına (EPA) göre, Amerika'da 1997 yılında yaklaşık 2 milyar kg kimyasal, pestisit olarak kullanılmıştır. Bu pestisit kullanımının büyük bir çoğunluğu tarımsal amaçlıdır. Pestisitlerin % 53'ü atık su havuzlarının ve içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılan klor ve hipokloritlerdir.

“Geleneksel pestisitler” yalnızca pestisit olarak üretilen ve kullanılan pestisit olarak tanımlanır. Bu gruba giren pestisitler, toplam pestisitlerin % 47'sini oluşturur. Geleneksel pestisitlerin % 77'si tarımsal kullanım, % 12'si endüstriyel/hükümet/ticari kullanım ve geriye kalan % 11'i ise ev ve bahçede kullanılan pestisitlerdir (Biehl ve Ziegleder, 2003).

Türkiyede 2006 ile 2013 yılları arasında kullanılan tarımsal ilaç tüketimi ortalama 41 192 tondur. Bunun yaklaşık % 23,1'i insektisit, % 42,3'ü fungusit, % 16,8'i herbisit, % 2,4'ü akarisit, % 0,43'ü rodentisit ve % 15'i de diğer tarımsal ilaçlardan oluşmaktadır (www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001)

2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması

Dünya sağlık örgütüne göre çoğu ülkede pestisitler akut memeli toksisitesine göre sınıflandırılır (World Health Organization (WHO), 2006). Bu sınıflandırma Çizelge 2.1’de gösterilmektedir. Sınıflandırma teknik bileşiklere ve aktif maddelere göre yapılmaktadır. Aktif maddeleri uçucu, etkisi giderek artan ya da direk zararları gözlemlenen, insanlar için alerjik olan ve geri dönüşümü olmayan hasarlar bırakan pestisitler, yüksek tehlikeli sınıf içerisinde yer almaktadır.

Fakat ağız ve ciltte absorbe olduğunda farklı kriterler kullanılmaktadır. Bu sınıflandırma gelişmekte olan ülkelerde hala büyük bir problem olan akut zehirlenmelerde pestisitlerin belirlenmesinde faydalıdır. Pestisitlerin tehlikelerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Pestisitlerin tehlikelerine göre sınıflandırılması (www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf; Colosio ve Moretto, 2008)

Sınıflandırma	Farelerde LD ₅₀ (mg kg ⁻¹ vücut kütlesi)			
	Ağız yoluyla		Cilt yoluyla	
	Katılar*	Sıvılar*	Katılar*	Sıvılar*
Ia Aşırı Tehlikeli	≤5	≤20	≤10	≤40
Ib Yüksek Tehlikeli	5–50	20–200	10–100	40–400
II Orta Tehlikeli	50–500	200–2000	100–1000	400–4000
III Az Tehlikeli	>500	>2000	>1000	>4000

*Katı ve sıvı terimleri ürün ve formülasyonların fiziksel durumlarını gösterir.

Pestisitler kimyasal yapılarına göre de sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma, Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması (Colosio, 2008)

Kimyasal Grup	Grubun Temel Bileşikleri
Karbamatlar (Herbisitler, İnsektisitler)	Aldikarb, aminokarb, karbosülfan, formetanat, furatiokarb, mekarbam, oksamil, pirimikarb, propoksür, vb.
Kumarin Türevleri	Brodiafakum, bromadiolon, difenakoum, flokumafen, kumaklor, kumatethril, varfarin vb.
Ditiyokarbamatlar (Mantar Öldürücüler)	Ferbam, nabam, mankozeb, maneb, tiram, zineb, ziram, vb.
İnorganik Bileşikler (Herbisitler ve İnsektisitler)	Arsenik, bakır, kükürt, civa, vb.
Organoklorlu Bileşikler, Alifatik, Aromatik (Herbisitler, İnsektisitler)	Klordan, DDT, dibromopropan, dieldrin (aldrin), heptaklor, lindan, metoksiklor, pentaklorofenol, dibromopropan, vb
Organofosforlu Bileşikler	Cephate, klorpirifos, diazinon, diklorvos, dimephoks, dimetoat, fenklorfos, fenitroton, glifosat, malokson, malation, mevinfos, paration, paration-metil, forat, triklorfon, vb.
Fenoksi Herbisit	2,4-dinitrofenol, 2,4,5-triklor fenol, 2-metil-4-kloro fenoksi asetik asit, fenoprop, diklorprop, mekoprop, vb.
Kuaterner Amonyum Bileşikleri	Dikuat, parakuat.
Sentetik Pretroitler (Böcek ve Kene Öldürücüler)	Salotrin, siflutrin, deltametrin, fenvalerat, flusitrat, permetrin, teflutrin, α -sipermetrin, vb.

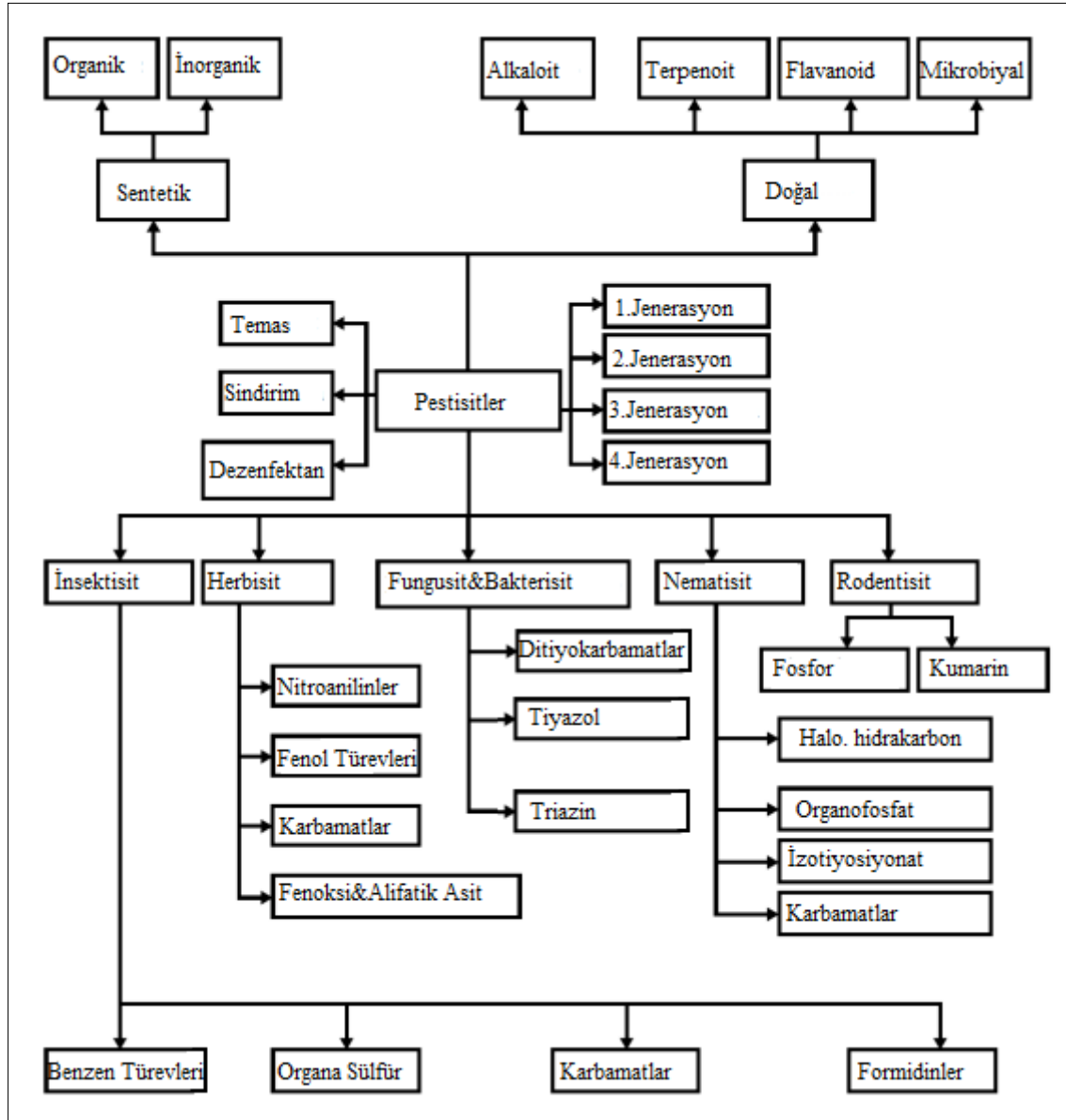
Pestisitler hedef aldıkları zararlılara göre sınıflandırıldıklarında ise, Çizelge 2.3'te gösterildiği gibi bir görünüm ortaya çıkmaktadır (Vasilescu ve Medvedovici, 2005).

Çizelge 2.3. Hedef zararlıya göre pestisitlerin sınıflandırılması (Vasilescu ve Medvedovici, 2005)

Pestisitlerin Sınıflandırılması	Hedef Organizmalar
Böcek Öldürücüler (Akarisit)	Hayvanlar ve bitkilerin üzerindeki zararlılar
Yosun Öldürücü (Algisit)	Yosun
Çürümeyi Önleyici	Yaşayan organizmalar, su altında yüzeye yapışmış (örneğin, tekne dibi)
Kuş Öldürücü (Avisit)	Kuşlar
Canlı Organizma Öldürücü	Mikroorganizmalar
Mantar Öldürücü (Fungisit)	Mantarlar
Bitki Öldürücü (Herbisit)	Otlar
Böcek Öldürücü (İnsektisit)	Böcekler ve eklem bacaklılar
Yumuşakça Öldürücü (Mollussisit)	Salyongoz ve sümüklü böcek
Yuvarlar Solucan Öldürücü (Nematisit)	Yuvarlak solucan
(Böcek) Yumurta Öldürücü (Ovisit)	Böcek ve böcekçikler
Kemirgen Öldürücü (Rodentisit)	Fare ve kemirgenler
Virüs Öldürücü (Virusit)	Virüs

Pestisitler, hedef türleri, kimyasal yapıları, etki şekli ve evrim süreçlerine bağlı olarak sınıflandırıldığında, Çizelge 2.4.te gösterilen pestisitlerin kategorizasyonu için bir sistematik elde edilmektedir.

Çizelge 2.4. Pestisitlerin sınıflandırılması (Srivastava, Goyal ve Sirivastava, 2010)



2.1.3. Pestisitlerin insan sağlığı üzerine etkileri

Zararlıları etkisiz hale getirmek amacıyla kullanılan pestisitlerin etki mekanizması spesifik değildir. Pestisitler zararlılar kadar etkilediği bölgede bulunan diğer organizmaları da öldürebilmektedir. Özellikle doğru uygulanmadığı durumlarda pestisitler, uygulama bölgesindeki diğer organizmalar için yıkıcı etkilere sahip olabilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü, gelişmekte olan ülkelerde her yıl 3 milyon pestisit zehirlenmesi vakası ve 220 000'in üzerinde ölümün gerçekleştiğini tahmin etmektedir.

Gelişen organizmalar pestisitlerin zararlı etkilerine karşı daha korunmasızdır. Çok düşük seviyelerde pestisite maruz kalmak çocuklarda hafıza ve koordinasyon kaybı, görsel yetenekte azalma, cevap vermede yavaşlama, motor davranışlarda azalma, değişen ya da kontrol edilemeyen ruh hali gibi nörolojik sağlık bozukluklarına neden olur. Bu semptomlar çok zayıf olduğunda tıbbi teşhis konamayabilir. Bununla birlikte pestisitler, astım, alerji ve aşırı duyarlılık yanında kanser, hormon bozuklukları, üreme ve fetal gelişim gibi telafisi mümkün olmayan sorunlara neden olabilmektedir.

Pestisitler formülasyonlarında hem aktif hem de katkı maddesi içerir. Aktif maddeler zararlıları etkisiz hale getirirken, katkı maddeleri ise, aktif maddelerin daha etkili olmasına yardımcı olur. Bu katkı maddeler nadiren ürün etiketi üzerine yazıldığından test edilemezler (Lah, 2011).

2.2. Çalışılan Pestisitler

2.2.1. Organoklor pestisitler

Organoklor pestisitler, klorlu hidrokarbon yapısındaki sentetik insektisitlerdir (Blaylock, 2005). 1940 yılından bu yana hastalıkların ve haşerelerin kontrolünde güçlü bir etkisi olduğundan, halk sağlığının korunmasında ve tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır (Chen, Shi, Shan ve Hu, 2007). Organoklorlu pestisitler eliminasyona karşı dirençli ve lipofilik olduklarından kolayca organizma tarafından adsorbe edilirler ve bu nedenle çevre üzerinde kirletici etkisi yüksektir. Çevrede biriken organoklor pestisitler besin zincirine girerek insanlara, evcil hayvanlara ve doğal yaşama, endokrin ve sinir sistemlerini etkileyerek zarar vermektedir (Raisbeck, 2013). Ayrıca, hayvanların üreme, gelişme ve immün sistemi üzerinde toksik etkisi bulunmaktadır. Bunların yanında kansorejen ve mutajenik potansiyele de sahiptir (Blaylock, 2005; Toft ve Thulstrup, 2011). Bu özelliklerinden dolayı organoklorlu bileşiklerin kullanımı bir çok ülkede yasaklanmıştır.

Dikofol

Dikofol, doğada uzun bir zaman varlığını sürdüren bir organoklorlu akarisitlerdir. Süs bitkileri, marul, üzüm, şerbetçiotu, domates, salatalık, yumuşak meyveler, armut ve

elmadaki örümcek ve yumuşak vücutlu akarları kontrol etmek amacıyla tarımda kullanılmaktadır (www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/dicofol.pdf).

Dikofol DDT'den sentezlenmesi nedeniyle yapısal olarak DDT'ye benzemektedir. Bu nedenle dikofolün kalıntı süresi, biyobirikimi, dayanıklılığı, akut toksisitesi, insan ve hayvanlardaki nörolojik hasarları da DDT'ninkine benzemektedir (Fujii ve diğerleri, 2011).

Dikofolün bozunma ürünü p,p-diklorobenzofenondur. Sulu alkali ortamda ve fotoliz şartları altında bozunarak p,p-diklorobenzofenona dönüşmektedir (Walsh ve Hites, 1979; Brown, Ruzo ve Casida, 1986; Thiel, Guth, Böhm ve Eisenbrand, 2011).

Dikofol hakkında genel bilgi

Cas No: 115-32-2

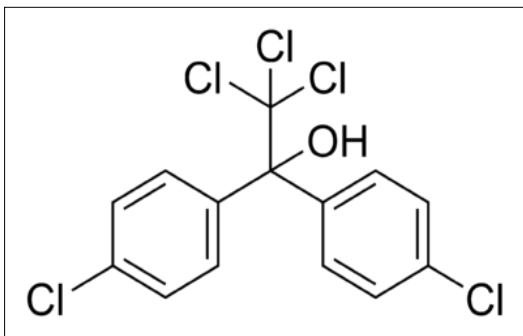
Molekül Formülü: $C_{14}H_9Cl_5O$

Molekül Kütlesi: 370,5 g/mol

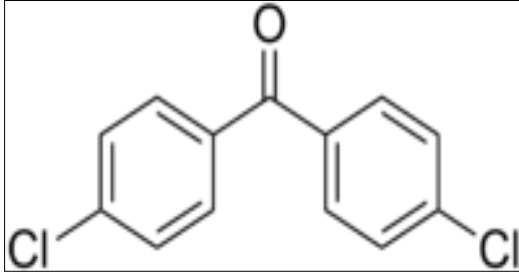
IUPAC İsmi: 2,2,2-trikloro-1,1-bis (4-klorofenil) etanol

Yoğunluğu: 1,45 g/mL (25 °C)

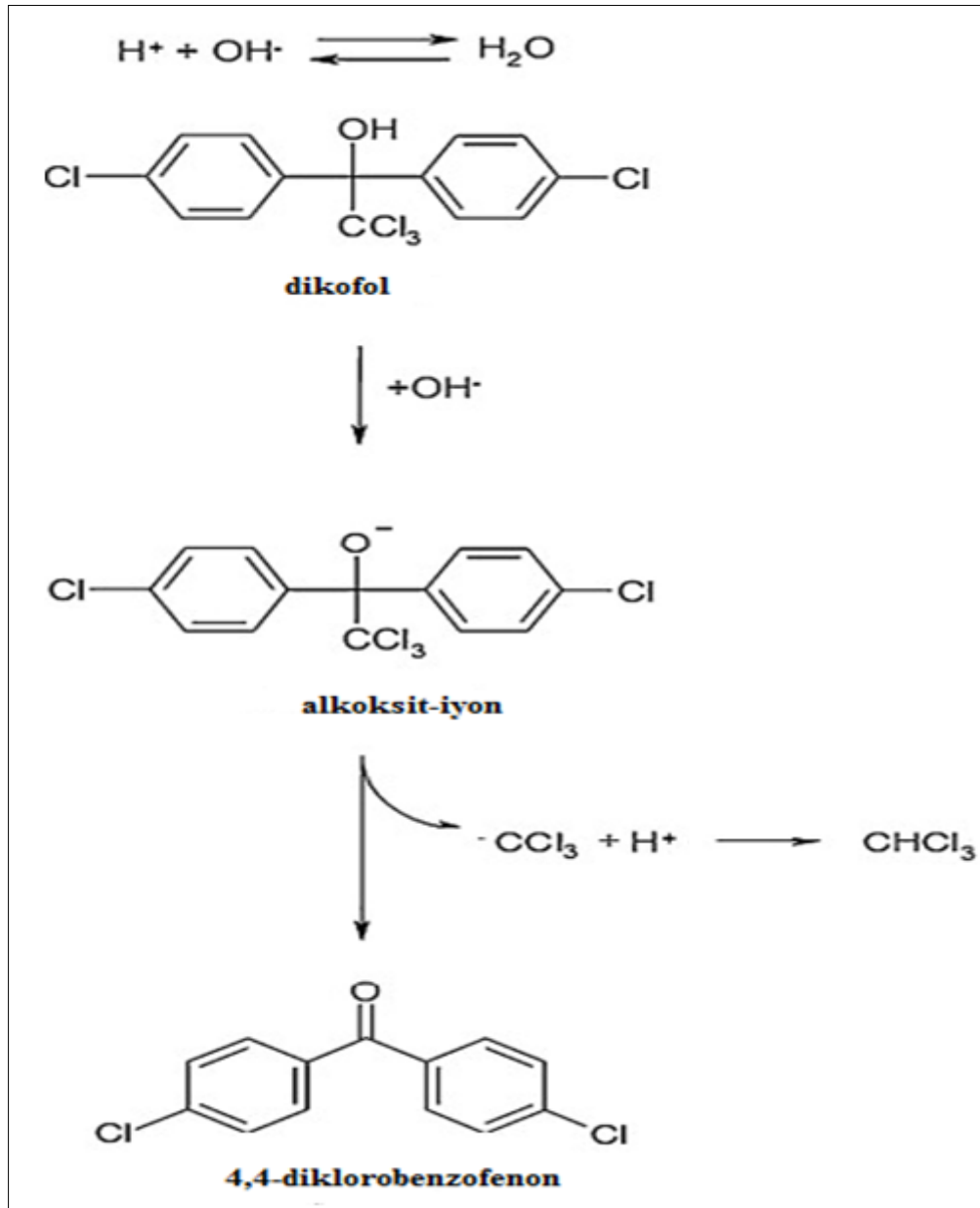
Erime Sıcaklığı: 78,5- 79,5 °C (Manisankar, 2008)



Şekil 2.1. Dikofolün molekül yapısı



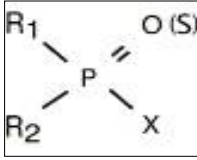
Şekil 2.2. 4,4-diklorobenzofenon molekül yapısı



Şekil 2.3. Dikofolün bozunma mekanizması (Thiel ve diğerleri, 2011)

2.2.2. Organofosfat pestisitler

Organofosfat pestisitler yapılarında fosfor ve karbon atomu içeren bileşiklerdir. Bu yapılar birbirlerine oksijen ya da sülfür gibi atomlarla bağlanmaktadır. Organofosfat pestisitleri tarımda, evde, bahçede ve halk sağlığının korunmasında, zararlı canlılardaki asetilkolinesterazı inaktif hale getirici sinir ajanı etkisi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Liu ve Lin, 2005; Mulchandani, Chen, Mulchandani, Wang ve Rogers, 2001). Organofosfat pestisitlerin çoğu lipitler içerisinde çözünür ve hepsi hidrolize uğrar (Rogers, Wang, Mulchandani, Mulchandani ve Chen, 1999).



Şekil 2.4. Organofosfat pestisitlerin moleküler yapısı (Costa, 2006)

Klorpirifos

Klorpirifos tarımda, kent yaşamında ve ev böceklerinin kontrolünde yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu bir organofosfat insektisitidir (Sirisha, Mallipattu ve Jayarama Reddy, 2007; Pope, Karanth ve Liu, 2005; Nallapaneni ve Pope, 2005).

Bu pestisit tahıl, pamuk, tarla, meyve, fındık, sebze bitkileri, süs bitkileri ve çimenler üzerinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda klorpirifos kurtlar, hamamböceği, pire böcekleri, sinekler, termitler ve bit kontrolünde de etkilidir.

Klorpirifos merkezi sinir sistemi, kalp ve solunum sistemini etkilemektedir. Klorpirifosa maruz kalındığında görülen akut belirtiler koordinasyon bozukluğu, baş dönmesi, baş ağrısı, titreme, kramp, bulanık görme ve nefes darlığıdır. Yüksek derecede maruz kalındığında ise bilinç kaybı, gülme krizi ve ölüm meydana gelmektedir (Nallapaneni ve Pope, 2005).

Klorpirifos hakkında genel bilgi:

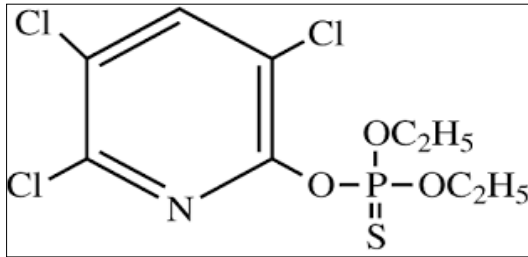
Cas No: 2921-88-2

Molekül Formülü: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

IUPAC İsmi: *o,o*-dietil-o-(3,5,6-trikloro-2-piridinil) fosforotioat

Yoğunluğu: 1,398 g/cm³ (43,5 °C)

Molekül Kütlesi: 350,59 g/mol



Şekil 2.5. Klorpirifosun molekül yapısı

2.3. Pestisitlerin Tayininde Kullanılan Yöntemler

2.3.1. Kromatografik yöntemler

Kromatografi bir ayırma yöntemidir. Kimyasal yapıları birbirine benzeyen ve yüksek sıcaklıkta ayrılması zor olan protein, aminoasit gibi maddeleri ayırmada kullanılmaktadır. Kromatografi ilk kez Rus bilim adamı botanikçi Michael Tswett tarafından bitki pigmentlerini ayırmak amacıyla kullanılmıştır. Kromatografinin temeli maddelerin sabit fazla ve hareketli faza farklı davranışlarına dayanmaktadır. Hareketli faz olarak gaz, sıvı ve süperkritik akışkanlar kullanılmaktadır. Sabit faz olarakta alümina, silikajel, kalsiyum karbonat, nişasta, talk ve vb. maddeler kullanılmaktadır. Kromatografide hareketli faz kolon içerisindeki sabit faz içerisinde yer çekimi kuvveti ya da basınç ile geçirilir. Bu sırada hareketli faz içerisindeki ayrılacak maddeler ile sabit faz arasında kimyasal ya da fiziksel bir çekim meydana gelir. Bu çekim kuvvetleri her madde için farklıdır. Madde ile sabit faz arasındaki çekim kuvveti fazla ise madde kolon içerisinde yavaş yol alırken, çekim kuvveti az ise kolon içerisinde hızlı yol alır. Böylece kolonun tepesine aynı anda bırakılan maddeler sabit faz ile etkileşiminden farklı tutunma kuvvetlerine sahip olmaları sebebiyle kolonu farklı sürelerde terk eder (Gündüz, 2012). Kolondan ayrılan maddelerin

derişimlerinin zamana ya da hareketli fazın hacmine karşı çizilen grafiğe kromatogram denir (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997). Kromatografi metotları sabit fazın konumuna göre sınıflandırıldığında kolon ve düzlemsel (kağıt ve ince tabaka) olarak ikiye ayrılır. Kolon kromatografisinde bir kolon ve içerisinde sabit faz bulunur. Hareketli faz bunun üzerinden geçirilir. Kağıt kromatografisinde sabit faz kağıttır. İnce tabka kromatografisinde bir cam ve alüminyum gibi maddeler üzeri adsorban bir madde ile kaplanarak sabit faz olarak kullanılır. Kromatografi genel olarak hareketli fazın fiziksel haline göre sınıflandırıldığında sınıflandırıldığında gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi ve süperkritik akışkan kromatografisi olarak üçe ayrılır (Gündüz, 2012).

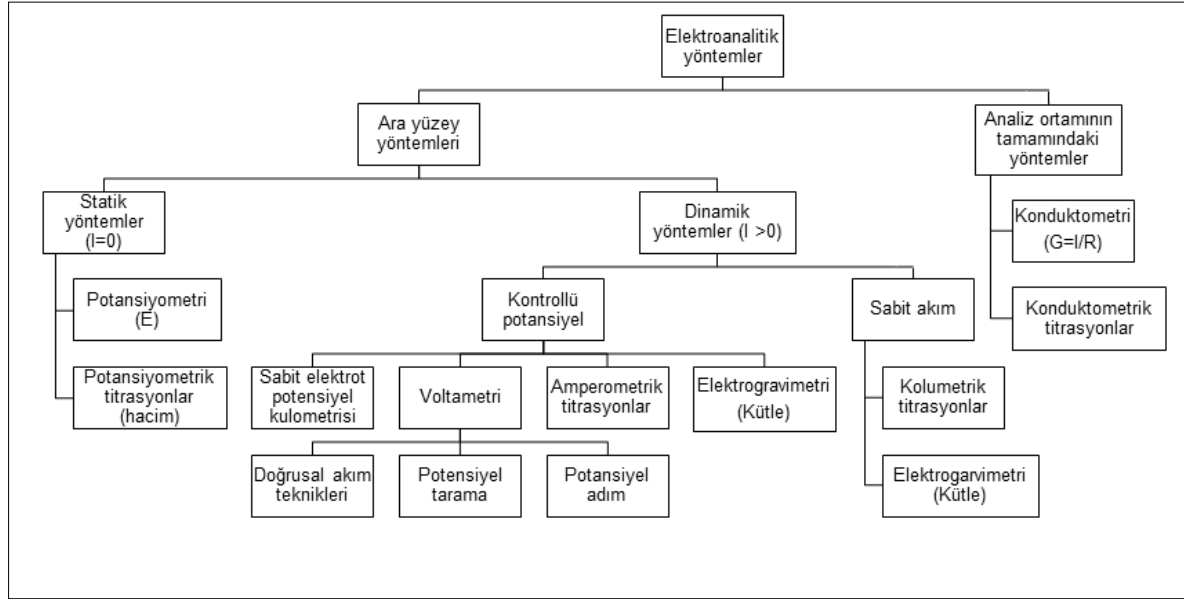
2.3.2. Elektroanalitik yöntemler

Voltametrik yöntemler hücreye uygulanan potansiyelin etkisiyle oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Elektroanalitik yöntemler ise, sadece akım değil potansiyel, impedans gibi elektrokimyasal hücrenin verdiği bütün cevapların ölçüldüğü yöntemlerin tamamına verilen genel isimdir.

Elektroanalitik yöntemler arayüzeyde ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olarak ikiye ayrılır. Ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler, elektrot ara yüzeyindeki değişim gücünün ölçülmesine bağlı olarak pasif (statik) ya da dinamik olarak sınıflandırılır. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması Çizelge 2.5’de gösterilmektedir.

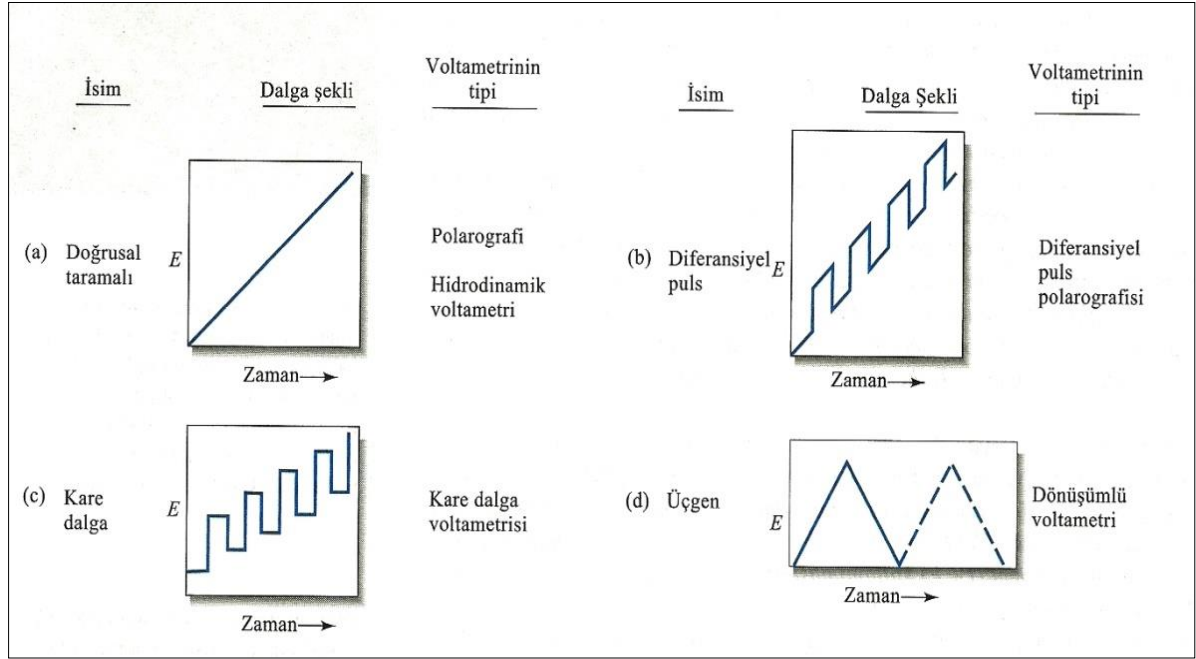
Bütün elektroanalitik yöntemler, çevre analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pestisitlerin belirlenmesi için kullanılan elektroanalitik yöntemler polagrafi/voltametri, potansiyometri, kondüktometri ve kolumetri olarak sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.5. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması (Skoog, Holler ve West 1998)



Voltametri

Elektroda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak, hücredeki akımın ölçüldüğü elektrokimyasal yöntemlere voltametri denir. Potansiyelin uygulandığı elektrot indikatör ya da çalışma elektrotudur. Voltametrik analizler çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında oluşan akımın ölçülmesine dayanmaktadır (Skoog ve diğerleri, 1998). Voltametrik hücre, analit çözeltisine daldırılmış genellikle üç elektrotlu sistemden oluşmaktadır (Pravda, 2011). Voltametri hücresinde elektrik akımının çözeltiye iletilmesi ve iyonların elektrot yüzeyine sadece difüzyonla gelmelerini sağlamak için destek elektrolit çözeltisi kullanılır.



Şekil 2.6. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (O'Connel, 2002)

Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, kimyasal bileşiklerin elektrodinamik özellikleri ve elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında kalitatif bilgi edinmek amacıyla, potansiyel taramasına dayalı yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Yaygın olarak kullanılmasının sebebi redoks tepkimelerinin termodinamiği, heterojen elektron transferinin reaksiyon kinetiği, kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon süreci hakkında hızlı bilgi edinilmesidir.

Dönüşümlü voltametri analit derişiminin tayini için seçilen nadir bir tekniktir, çünkü elektrot/elektrolit yüzeyindeki kapasitif akım nedeniyle hassasiyeti alternatif yöntemlere göre daha azdır. Bu nedenle kantitatif analizde pek tercih edilmez. Dönüşümlü voltametri ile belirlenen mekanizma ile hidrodinamik voltametri ya da ileri tekniklerle kantitatif tayin yapılabilir.

Dönüşümlü voltametri, üçgen dalga potansiyeli kullanılarak sabit çalışma elektroduna uygulanan potansiyel karşı oluşan akımın okunmasına dayanır. Dönüşümlü voltametrde uygulanan başlangıç potansiyelinde doğrusal bir artış sonrasında potansiyel belirli bir değere ulaştığında tekrar başlangıç potansiyeline döner. Potansiyel taraması boyunca uygulanan potansiyel sonucunda ortaya çıkan akım ölçülür ve oluşan akım-potansiyel

grafiğine voltamogram denir. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi şekil 2.6’da gösterilmektedir (Wang, 2006).

Dönüşümlü voltametrde çoklu voltamogramlar da alınabilmektedir. Dönüşümlü voltametri yalnızca durgun çözeltide çalışılan ve anodik ve katodik pik yüksekliklerinin oranı, türlerin elektrokimyasal reaksiyonlarının geri dönüşümlü olup olmadığını ya da yükseltgenmiş türlerin indirgenip indirgenmediği hakkında bilgi vermektedir. Pikler eşit yükseklikteyse, o zaman bütün yükseltgenmiş türler indirgenmiştir. İndirgenme potansiyeli aşağıdaki eşitliğe göre bulunur (Pravda, 2011).

$$E^{\circ} = \frac{E_{pk} + E_{pa}}{2}$$

Elektroaktif türlerin yükseltgenme\indirgenme potansiyeline yaklaşıncaya kadar, anodik\katodik akım artar. Bu elektrotta derişim polarizasyonuna neden olmaktadır.

Dönüşümlü voltametrde en yaygın olarak kullanılan elektrotlar düzlemsel platin disk, platin tel, damlayan cıva elektrodu ve karbon pasta elektrotlardır (Manisankar, 2010).

Tersinir sistemler

Dönüşümlü voltametrde tersinir bir redoks çifti için pik akımı (25 °C’ta) Randles-Sevcik eşitliğine verilir:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu eşitlikteki simgeler I_p ; pik akımını (A), n ; aktarılan edilen elektron mol sayısını, A ; elektrot yüzey alanını (cm^2), D ; difüzyon katsayısını ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C ; derişimi (mol cm^{-3}), v ; tarama hızı (V s^{-1}) göstermektedir. Buna göre akım, tarama hızının karekökü ve derişim ile doğru orantılıdır. Dönüşümlü voltametrde bir sistemin tersinir olup olmadığını anlamak için tersinirlik testi yapılabilir.

Bunun için tersinir sistemler aşağıdaki kriterleri sağlamalıdır;

- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$
- $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
- $I_{pa}/I_{pk} = 1$
- $I_p \propto v^{1/2}$
- E_p , v den bağımsızdır.
- E_p 'den daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde $i^2 \propto t$ 'dir.

Tersinmez sistemler

Bir sistemin tersinmez olup olmadığını anlamak için dönüşümlü voltametrinde tersinirlik testi yapılabilir. Sistemin tersinmez olabilmesi için aşağıdaki kriterlerin tamamına uyması gerekir;

- Geri yöndeki potansiyel taramasında (anodik) pik gözlenmez.
- $I_{pk} \propto v^{1/2}$
- Tarama hızındaki 10 birimlik artışa karşılık E_{pk} kayması $30/\alpha n_\alpha$ dir (α : elektron transfer katsayısıdır, n_α hızlı basamaktaki elektron transfer sayısıdır).
- Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha n_\alpha) \text{ mV}$ ' dur.

Yarı tersinir sistemler

Bir sistemin yarı tersinir bir sistem olabilmesi için dönüşümlü voltametrinde aşağıdaki kriterlerin tamamına uyması gerekmektedir;

- i_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- $I_{pa}/I_{pk} = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- $\Delta E_p > 59/n \text{ mV}$ ve ΔE_p , v ile artar.
- E_{pk} , v 'nin artması ile negatif değerlere kayar (Wang, 2006).

Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

1960'larda ortaya çıkan doğrusal taramalı polarografi, tayin sınırı düşük ve daha kullanışlı spektroskopik yöntemlerin ortaya çıkmasıyla önemini kaybetmiştir. Bu sınırlamalar puls tekniklerin gelişmesini sağlamıştır. Diferansiyel puls polarografisi damlayan cıva

elektrotundan başka elektrot kullanıldığında diferansiyel puls voltametrisi olarak adlandırılmaktadır. Diferansiyel puls voltametrisinde iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan ilki DC pulstan 16,7 ms önce (S1) diğeri ise pulstan 16,7 ms sonra ölçüm (S2) ile alınan akımlardır. Puls başına akımdaki fark doğru olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel akım, pik şeklinde olup yüksekliği derişimle doğru orantılıdır. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık eşittir. Diferansiyel puls voltametrisinde pik akımı aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \cdot \frac{(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)}$$

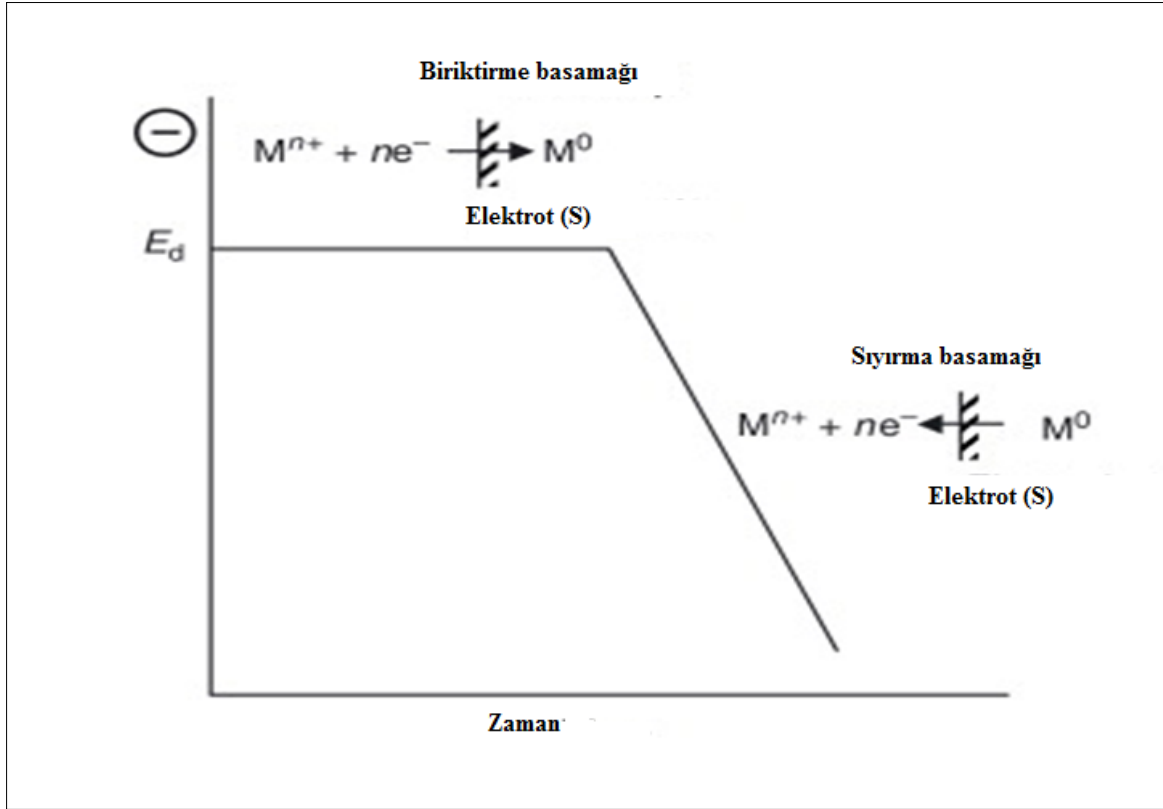
Bu eşitlikte, $\sigma = \exp(nF/RT) [(E_2 - E_1)/2]$ ve $E_2 - E_1 = \Delta E$ puls genliği, E_2 ; puls uygulamasından sonraki i_2 akımının ölçüldüğü potansiyel değeri, E_1 ; puls uygulamasından önceki i_1 akımının ölçüldüğü potansiyel değerini gösterir (Wang, 2000).

Sıyırma voltametrisi

Sıyırma voltametrisi 10^{-10} - 10^{-11} mol L⁻¹ gibi çok düşük tayin sınırına sahip elektroanalitik bir yöntemdir. Sıyırma metotları başlangıç basamağı yaygın ve karakteristik olan çok sayıdaki elektrokimyasal yöntemi kapsar. Bütün bu işlemlerde, analit genellikle karıştırılan çözeltide önce bir çalışma elektrodu üzerine önderişme ile biriktirilir. Hassas bir şekilde ölçüldükten bir süre sonra, elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit voltametrik yöntemlerin biriyle tayin edilir Tayinin ikinci basamağında analit çalışma elektrodu yüzeyinden sıyrılır; bu yüzden sıyırma potansiyelinin tarama yönüne göre sıyırma yöntemleri farklı isimler alır (Daniele, 2013; Kılıç ve Yılmaz, 2007).

Anodik sıyırma voltametrisi

Anodik sıyırma yönteminde, metal, kontrollü negatif potansiyelde elektrolitik indirgenme ile çalışma elektrotu üzerine biriktirilir ve daha sonra anodik (pozitif) yönde potansiyel taraması uygulanarak birikmiş analitin çalışma elektrodu üzerinde uzaklaştırılması sağlanarak ölçüm alınır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. İndirgenmeyle metal iyonun anodik sıyırma voltametrisi basamakları- sabit potansiyelde indirgeyerek biriktirme ve sonra, yükseltgeyerek elektrottan çözeltiye geçme

Anodik sıyırma voltametrisi metalik durumda kolaylıkla indirgenebilen ve tekrar yükseltgenebilen elementlerin ölçümlerinde kullanılmıştır. Anodik sıyırma voltametrisi, damlayan cıva elektrodunda kurşun, kadmiyum, bakır, bizmut, antimon, talyum ve çinko gibi amalgam oluşturan elementlerin ölçümlerinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bunun sebebi yüksek doğruluk, düşük fiyat ve kalıntı metal tayinleri için yerinde ve online ölçüm yapılabilen güçlü bir teknik olmasıdır (Daniele, 2005).

Katodik sıyırma voltametrisi

Katodik sıyırma voltametrisi, önderişme basamağı boyunca çalışma elektrodu üzerinde çözünmeyen organik ve inorganik bileşiklerin tayininde kullanılmaktadır. Katodik sıyırma voltametrisinde en yaygın olarak kullanılan çalışma elektrodu asılı cıva damlası elektrodudur.

Katodik sıyırma voltametrisi metodu anodik sıyırma voltametrisi metodunun tam tersidir. Çalışma elektrodu biriktirme sırasında anot, sıyırma sırasında katot olarak davranır. Biriktirme basamağında, pozitif yönde bir potansiyel uygulanarak analit elektrokimyasal olarak bir önderiştirme işlemine uğrar yani çalışma elektrodu yüzeyindeki analit derişimi yığın çözeltidekinden çok büyük olur. Daha sonra ise negatif bir potansiyel uygulanarak analitin indirgenmesi sağlanarak ölçüm alınır (Achterberg ve diğerleri, 2005).

Adsorptif sıyırma voltametrisi

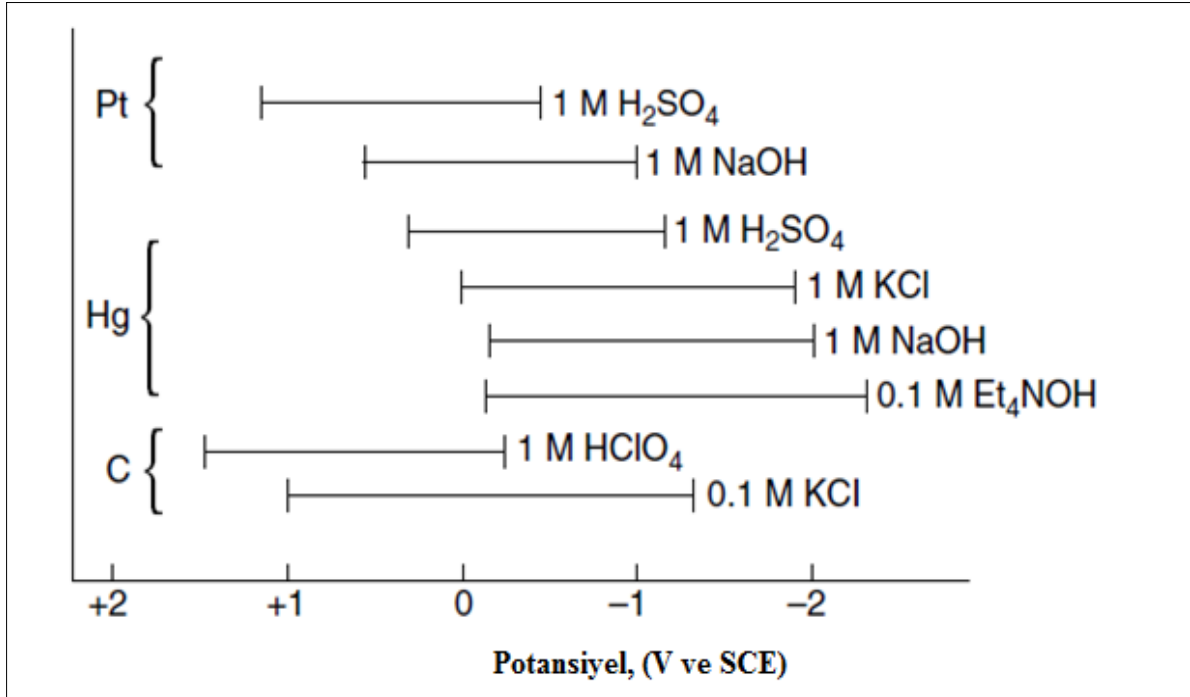
Bu yöntemde en yaygın olarak kullanılan elektrot damlayan civa elektrotudur. Bu metotta karıştırılan analit çözeltisine elektrot birkaç dakika daldırılır. Sonra elektrot yüzeyinde analitin birikmesi elektrolitik olarak değil fiziksel adsorpsiyonla meydana gelir. Yeterince analit biriktirildikten sonra karıştırma kesilir ve birikmiş madde doğrusal taramalı veya puls voltametrisi ile tayin edilir (Kılıç ve Yılmaz, 2007).

2.4. Çalışma Elektrotları

Voltametrik çalışmaların performansı, çalışma elektrodunun yapıldığı malzemeden etkilenmektedir. Çalışma elektrodu, yüksek sinyal ve tekrar edilebilir cevaplar vermelidir. Bu yüzden çalışma elektrodunun seçimi öncelikle iki faktöre bağlıdır: i) hedeflenen analitin redoks davranışları ve ii) ölçüm için gerekli potansiyel bölge üzerindeki zemin akımıdır. Çalışma elektrodunun seçimindeki diğer şartlar ise potansiyel aralığı, elektriksel iletkenlik, yüzey tekrar edilebilirliği, mekanik özellikler, fiyat, ulaşılabilirlik ve toksitesidir. Birçok malzeme çalışma elektrodu olarak elektroanalizde kullanılmıştır. Bunlardan en popülerleri cıva, karbon ya da altın ve platin gibi soy metallerdir (Wang, 2006).

2.4.1. Cıva elektrotlar

Cıva elektrot, geniş katodik potansiyel aralığı, yüksek tekrar edilebilirlik, kolay bir şekilde yeniden elde edilebilme ve düz bir yüzeye sahip olduğundan dolayı elektrot seçiminde oldukça tercih edilmektedir. Dezavantajları ise sınırlı anodik aralık ve toksitesidir. Bu nedenle cıva elektrotlar yükseltgenen bileşiklerin çalışmalarında uygun değildir.



Şekil 2.8. Farklı destek elektrot içerisindeki platin, cıva ve karbon elektrotun potansiyel çalışma aralıkları

Cıva elektrodunun damlayan cıva elektodu, asılı cıva damlası elektrodu ve cıva film elektrot olmak üzere üç çeşiti bulunmaktadır. Damlayan cıva elektrodu, polarografide ve elektrokapiller çalışmalarda kullanılmaktadır. Asılı cıva damlası elektrodu dönüşümlü voltametri ve sıyırma voltametrisinde elektrot olarak kullanılır. Cıva film elektrot ise çok ince cıva kalınlığından dolayı sıyırma analizlerinde ve amperometride kullanılmaktadır (Wang, 2006).

2.4.2. Katı elektrotlar

Katı elektrotlar genellikle çalışma elektrodu olarak kullanılır. Geniş bir anodik potansiyele sahip olduğundan dolayı anodik çalışmalarda tercih edilir. Karbon, platin, altın, gümüş, nikel ve bakır en yaygın kullanılan katı elektrot çeşitleridir.

Katı elektrotlarının kullanılmasının en önemli nedeni, elektrodun yüzeyindeki cevabıdır. Katı elektrotların kullanılmasında tekrar edilebilir sonuçlar elde edebilmek için parlatılması ve ön temizleme işleminin yapılması gerekmektedir. Metallerin ön temizlemesinde kullanılan en yaygın yöntem, parlatma ve ters potansiyel uygulamasıdır. Yapılan ön temizleme işleminin niteliği kullanılan malzemeye bağlıdır (Wang, 2006).

Karbon elektrotlar

Karbon temelli katı elektrotlar geniş potansiyel aralığı, düşük zemin akımı, zengin yüzey kimyası, düşük fiyatı, inert özellik, çeşitli ve hassas tayin uygulamaları için elverişli olmasından dolayı elektroanalizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi karbon elektrotlarında görünen elektron transfer hızının, metal elektrotlara göre daha yavaş olmasıdır. Ayrıca, elektro aktif madde karbon yüzeyinden çokça etkilenir. Bütün yaygın kullanılan karbon elektrot metaryelleri, sp^2 melezleşmesi ve altı üyeli aromatik zincirin temel yapısındayken, bunlar arasındaki farklılık bazal ve kenar yüzeylerdeki yoğunluk farkıdır. Kenar yüzey adsorpsiyon ve elektron transferinde grafit, bazal yüzeyine kıyasla daha reaktiftir. Bazal-kenar yüzey oranı farklı malzemeler, verilen redoks analiti için farklı elektron transfer hızına sahiptir (Wang, 2006).

Camsı karbon elektrotlar

Mükemmel mekanik ve elektriksel özellik, geniş potansiyel aralığı, kimyasal inertlik, tekrar edilebilirlik özelliği nedeniyle elektrokimyasal çalışmalarda camsı karbon elektrotlar tercih edilmektedir. Bu elektrotlar inert atmosfer içerisinde polimerik reçine yapısının, dikkatli ve kontrollü bir şekilde ısıtılmasıyla hazırlanır. Karbonizasyon işlemi oksijen, azot ve hidrojenin uzaklaştırılmasını sağlamak amacıyla 300-1200 °C'ta çok yavaş bir şekilde yapılır. Yüzeyin ön temizleme işlemi genellikle analitik performansı artırmak, camsı karbon elektrottan tekrar edilebilir sonuçlar elde edebilmek ve aktif hale getirmek için yapılır. Ön temizleme işlemi küçük alimüna partikülleri yardımıyla parlatma işlemiyle yapılır. Elektrot kullanılmadan önce mutlaka deiyonize su ile yıkanmalıdır (Wang, 2006).

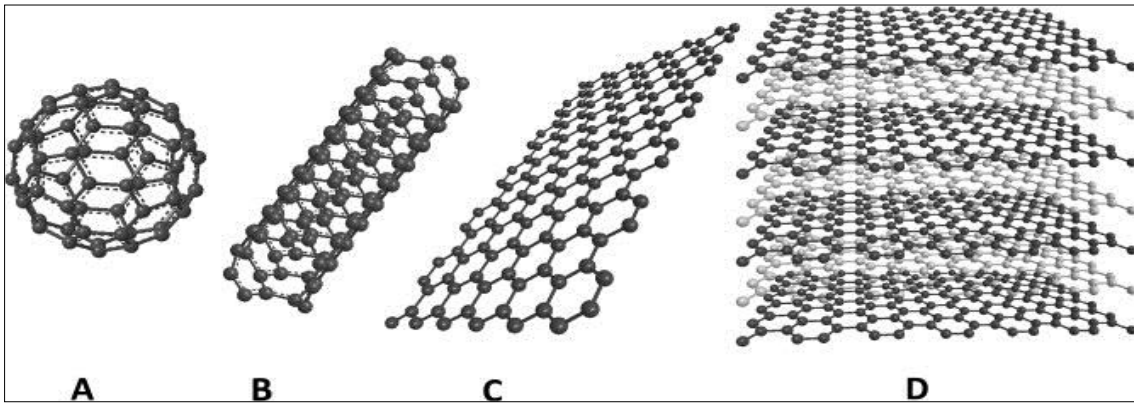
2.4.3. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar, elektrot sistemine olan modern yaklaşımı temsil eder. Bu tür elektrotlar, yüzeyin üzerine reaktifin yerleştirilmesiyle elde edilir. Modifiye yüzeylerde reaktifin davranışı önemlidir. Elektrot yüzeyinin tasarlanmış değişimi, hassas cihazlar ve yeni analitik uygulamaların temellini oluşturur. Moleküler reaktifler ile elektrot yüzeyinin modifikasyonu, mikroelettronik cihazlar, elektrokimyasal sentez, enerji dönüşümü gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotların analitik uygulamalar için farklı yönleri vardır; elektron transfer

reaksiyonunu hızlandırma, öncelikli biriktirme ya da seçici membran geçirgenliğidir. Bunlar daha seçici, hassas ya da elektrokimyasal cihazlar üzerindeki kararlılığı önemli kılar. Bu analitik uygulamalar ve gelişmelerle ilgili yoğun bir şekilde araştırmalar yapılmıştır. Bu uygulamalar kontrollü ilaç salınımı, elektrosentez, yakıt hücreleri, korozyondan koruma, elektrokromik ekran cihazlarını kapsamaktadır. Yüzey modifikasyonunda kullanılan en yaygın bileşim, yüzeyi uygun bir polimer film ile kaplamaktır. Polimer ile modifiye elektrotlar genellikle, yüzey üzerine çözünmüş polimer içeren bir damlacığın dökülmesi ve çözücünün buharlaştırılması ya da çözünmüş nanomer varlığında elektropolimerizasyon ile hazırlanır (Wang, 2006).

2.5. Grafen

Peryodik cetvelin en önemli elementlerinden biri olan karbonun fulleren, karbon nanotüp, grafen, grafit ve elmas olmak üzere toplam beş tane allotropu bulunmaktadır. Bunlardan en eski zamanlardan beri bilinen elmas ve grafit üç boyutlu iken, 90'lı yıllarda keşfi yapılan nanotüp tek boyutlu ve fulleren ise sıfır boyutludur. Henüz yeni keşfi yapılan ve keşfinin ardından oldukça büyük ilgi uyandıran grafen ise iki boyutludur. Grafenin yapısı Şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9. sp^2 melezleşmiş karbon yapıları. A: fulleren B: tek duvarlı karbon nanotüp C: grafen D: grafit (Pumera, Ambrosi, Bonanni, Chng ve Poh, 2010)

Grafen tabakalarının elektronik yapısı ilk kez 1947 yılında Wallace tarafından tartışılmıştır (Wallace, 1947). 2004 yılında ise Novoselov ve Geim, grafenin tek tabakasını eksfoliasyon yöntemiyle mekanik olarak grafitten ayırarak, elektrokimyasal sensörlerin yapılmasındaki araştırmanın ön işlemi olarak sıkışmış grafeni çeşitli yöntemlerle

karakterize etmişlerdir (Novoselov ve diğerleri, 2004). Grafen, genellikle istiflenmiş tabaka sayısına göre; tek tabaka, birkaç tabaka (2-10 tabaka) ve ince grafit olarak bilinen çoklu tabaka olarak sınıflandırılır (Choi, Lahiri, Seelaboyina ve Kang, 2010).

Grafen, ideal bir özellik gösterebilmesi için tek ya da birkaç katmanlı olmalıdır. Bununla birlikte grafenin avantajlı özellikleri grafit yapısında da görülebilir. Grafenin özellikleri için gerekli tabakaların sayısı, 100'ün üzerindeki grafit yığının birleştirilmesine eşittir (Artiles, Rout ve Fisher, 2011). Grafenin katman sayısı en yaygın biçimde Raman spektroskopisi (Ferrari ve diğerleri, 2006), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Calizo ve diğerleri, 2008), Rayleigh görüntüleme (Casiraghi ve diğerleri, 2007) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (Artiles ve diğerleri, 2011) yöntemleri ile belirlenir.

2.5.1. Grafenin avantajları

Grafen, karbon nanotüp ve fullerenlere göre düşük maliyeti, geniş spesifik yüzey alanı (teorik olarak $2630 \text{ m}^2/\text{g}$) (Manisankar ve diğerleri, 2008) ve yüksek elektron hareketliliğinden ($15\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) (Yang ve diğerleri, 2010; Geim ve Novoselov, 2007) dolayı, elektrokimyasal uygulamalar için uygundur (Liang ve Zhi, 2009; Pumera ve diğerleri, 2010; Brownson ve pumera, 2010; Goh ve Pumera, 2010). Grafenin çok geniş spesifik yüzey alanına sahip olması, yüksek adsorpsiyon kapasitesini beraberinde getirir. Bu özellik grafenin tek tabakalı yapısından ileri gelir. Karbon nanotüp ve fullerenler sterik engelden dolayı adsorpsiyona genellikle cevap vermez. Buna karşın, grafenin nanotabaka yapısı, analit elüsyonu ve hızlı adsorpsiyon dengesine yol açar.

Grafenin karbon nanotüp ve fullerene göre en önemli avantajlarından bir tanesi çok yaygın, spesifik olmayan cihazlar ve basit kimyasal metodlarla ucuz bir hammadde olan grafitten sentezlenebilir olmasıdır (Park ve Ruoff, 2009). Bu da grafene düşük maliyetle üretimi yapılabilen geniş kapsamlı bir uygulama alanı sağlar (Pumera ve diğerleri, 2010). Karbon nanotüpün sentezlenmesinde kullanılan metal katalizörlerden dolayı metal kalıntılarının yarattığı kirlilik kaçınılmazdır. Ancak, grafenin grafitten sentezlenmesi sırasında metal katalizörler kullanılmadığından daha kolay bir şekilde temiz ürün elde edilebilir. Bu durumda grafenin saflığı yalnızca grafitin kalitesine bağlıdır (Ambrosi, ve diğerleri, 2012; Pumera ve diğerleri, 2010; Pumera, 2009). Grafenin π -elektron sisteminin geniş delokalizasyonu, ilaçlarda, kirleticilerde ve biyomoleküllerdeki karbon temelli zincir yapısı

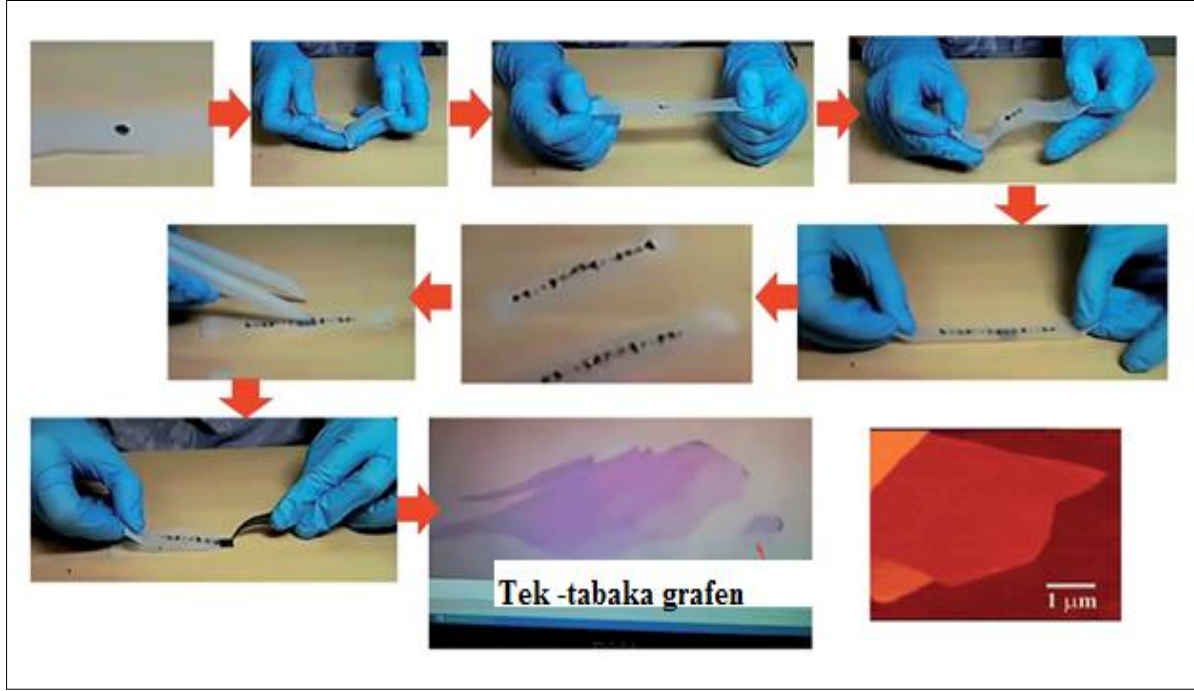
için güçlü bir çekim sağlayabilmektedir. Analitlerin diğer tipleri için grafen, geniş yüzey alanı ve kenarlarında fonksiyonel gruplar sayesinde kimyasal modifikasyona uygundur. Dahası, kimyasal olarak grafenin sentezine öncülük eden ve birçok reaktif gruba sahip olan grafen oksit aracılığıyla grafen, kolay bir şekilde kimyasal olarak işlevselleştirilebilir (Liu ve diğerleri, 2012; Loh, Bao, Eda ve Chhowalla, 2010). Grafen tabakaları karbon nanotüp ve fullerenlere göre daha yumuşak ve esnek olduğu gibi yüzeye daha kolay bir şekilde yapışabilmektedir. Bu özellik, katı-faz mikroekstraksiyon malzemelerin ve kompozit adsorbanların hazırlanmasında oldukça avantaj sağlamaktadır (Liu ve diğerleri, 2012).

2.5.2. Grafenin sentez yöntemleri

Eksfoliasyon yöntemi

Mikromekanik eksfoliasyon yöntemi

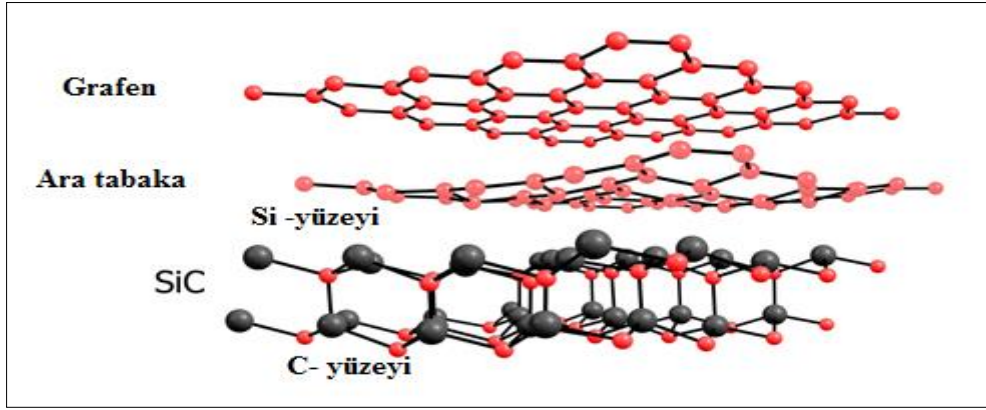
Grafenin sentezinde kullanılan fiziksel bir yöntemdir (Lu, Yang, Zhu, Chen ve Chen, 2009) Grafenin sentezinde kullanılan bu teknik yapışkan bantların grafit üzerine tekrar tekrar (yaklaşık 10 tekrar) katlanıp yapıştırılması ile grafitik tabakaların neredeyse şeffaf hale gelinceye kadar ince tabakalar halinde ayrışması sağlanmaktadır (Yi ve Shen, 2015) (Şekil 2.10). Bu yöntemle tek atom kalınlığında grafen yapısı elde edilmektedir. Bu yöntemi ilk kez Novoselov ve Geim 2004 yılında kullanarak yüksek derecede yönlenmiş pirolitik grafitten (HOPG) tek katlı grafeni izole etmişlerdir (Novoselov ve diğerleri, 2004).



Şekil 2.10. Yüksek derecede yönlendirilmiş pirolitik grafitten selobant aracılığıyla mikromekanik ayrıştırma ile grafen eldesinin örnek gösterimi (Yi ve Shen, 2015)

Silisyum karbür (SiC) üzerinde grafenin epitaksiyel büyütülmesi

Hekzagonal silisyum karbürdeki epitaksiyel büyüme homejen bir sentez için umut vericidir. 1961 yılında Badami tarafından yüksek sıcaklıkta, vakumda, tavlama süresince, hekzagonal SiC kristallerinin grafitlenmesi gerçekleştirilmiştir (Badami, 1962). Bu yüksek sıcaklıkta SiC'ün ısıtılmayla birlikte SiC kristallerinin üst tabakası bozunmaya uğrar ve silisyum süblimasyon hızı, karbondan daha yüksek olduğundan, fazla karbon yeniden grafen oluşturmak için yüzeyde kalır (Guo ve Dong, 2011). Oluşan grafenin kinetiği, yapısı ve özellikleri gaz atmosferinin tipine ve reaktör basıncına bağlıdır. Grafen oluşumu yüzeyden başlar ve iç kısımlara doğru devam eder. Yaklaşık üç SiC çift tabakasının (0,75 nm) bozunmasından bir grafen tabakası (0,34 nm) oluşur (Avouris ve Dimitrakopoulos, 2012; Norimatsu ve Kusunoki, 2014). Bu yöntemle geniş bir yüzeye sahip grafen elde edilmektedir. 1500 °C civarındaki sıcaklıkta SiC'den silisyumun kontrollü süblimasyonu sağlanarak geniş bir alana sahip grafen, 1-2 atomik tek tabaka kalınlığında ve birkaç cm² büyüklüğündeki bir plakayı tamamıyla kaplayabilmektedir.

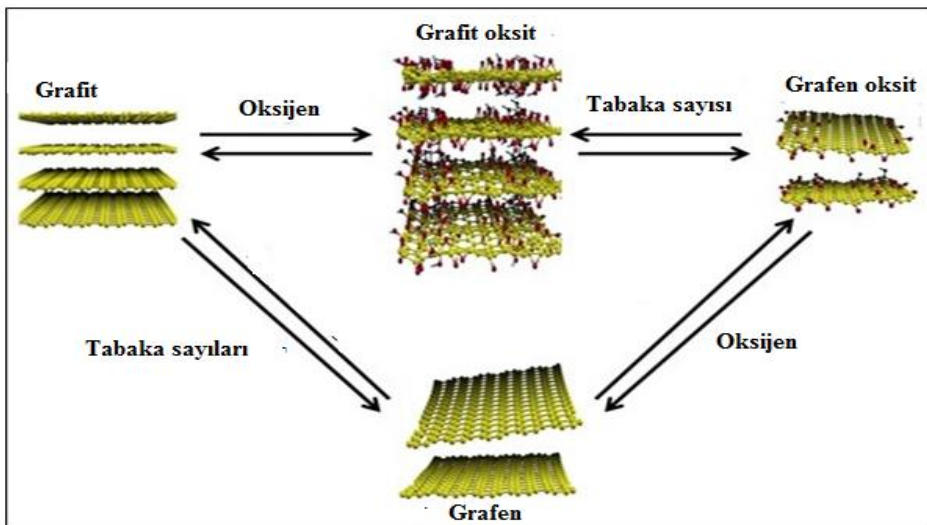


Şekil 2.11. SiC'den grafen oluşumu (Van den Berg, Huisman, and Wees, 2015).

Kimyasal yoldan grafen elde edilmesi

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit

Büyük miktarlarda grafen ve grafen türevlerini üretmek amacıyla kullanılan en yaygın yöntem, grafitten ekfoliasyon ile ayrılmış tek tabakalı grafen oksitin indirgenmesidir. Aromatik yapıda olan grafit kuvvetli asitler ve yükseltgeyiciler varlığında yükseltgendiğinde grafitin tabakaları içinde farklı oksijen içeren grupları oluşur. Fonksiyonel oksijenli gruplar içeren grafen oksit, termal ya da kimyasal yoldan indirgenebilir. İndirgenme işlemiyle grafen oksit yapısındaki oksijen grupları büyük oranda elimine edilerek grafenleşme sağlanır ve elektriksel özelliklerde grafen oksite göre iyileşme sağlanır (Hernandez ve diğerleri, 2012).

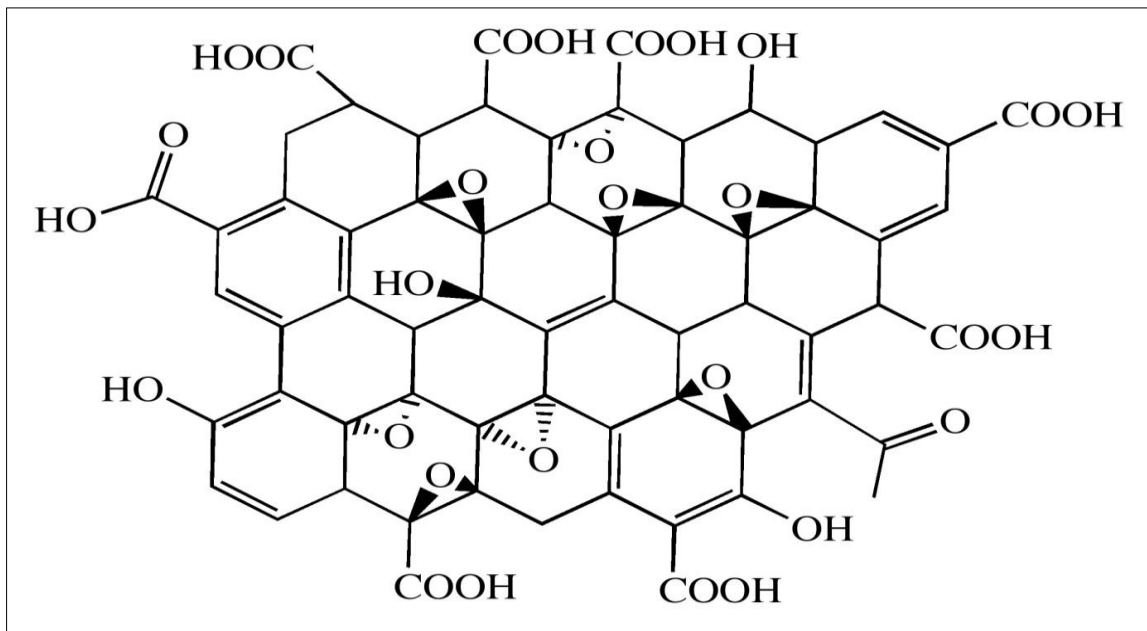


Şekil 2.12. Grafit, grafit oksit, grafen oksit ve grafen arasındaki ilişki (Ghaffarzadeh, 2012)

Grafen oksitin sentezlenmesi

1859 yılında Benjamin Brodie tarafından ilk kez GO tabakalarının istiflenmiş hali olan grafit oksit sentezlenmiştir (Brodie, 1860). Bu sentez prosedürü Staudenmaier (Staudenmaier, 1898) ve Hummers ve Offeman (Hummers ve Offeman, 1958) tarafından değiştirilmiştir. Bu yeni prosedür yükseltgenme düzeylerine, reaksiyon koşullarına ve kullanılan grafit kaynağına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Genel olarak bu sentez, grafit ile güçlü asit (HNO_3) ve yükseltgenlerin (KMnO_4 , KClO_3 ve NaNO_3) yükseltgenme reaksiyonu ve ekfoliasyonunu kapsar. Günümüzde Hummers metoduyla sentez kısa sürede ve CO_2 gibi zararlı gazlar çıkarmadığı için yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhu ve diğerleri, 2010). Güçlü asitlerle yükseltgenmede farklı oksijen grupları hekzagonal karbon yapısını bozacak şekilde grafit yapısına katılır. GO, sulu çözelti içerisinde ekfoliasyonla elde edilirken ultrasonik etki bu süreci tamamlar. Aşırı ultrasonikasyonun, GO'yu küçük parçalara ayırabileceği de unutulmamalıdır.

IR, Raman, X-ray fotoelektron spektroskopisi, NMR ve TEM gibi farklı karakterizasyon yöntemleri GO'nun kimyasal yapısını açıklamada kullanılmıştır (Gao, Alemany, Ci ve Ajayan, 2009). Son araştırmalara göre GO, her bir tabakanın alt ve üst yüzeylerindeki hidroksi ve epoksi fonksiyonlu yapılarına rastgele karışmış sağlam grafit alanları ile çoğunlukla tabaka kenarlarında bulunan karbonil ve karboksil gruplarından oluşur.

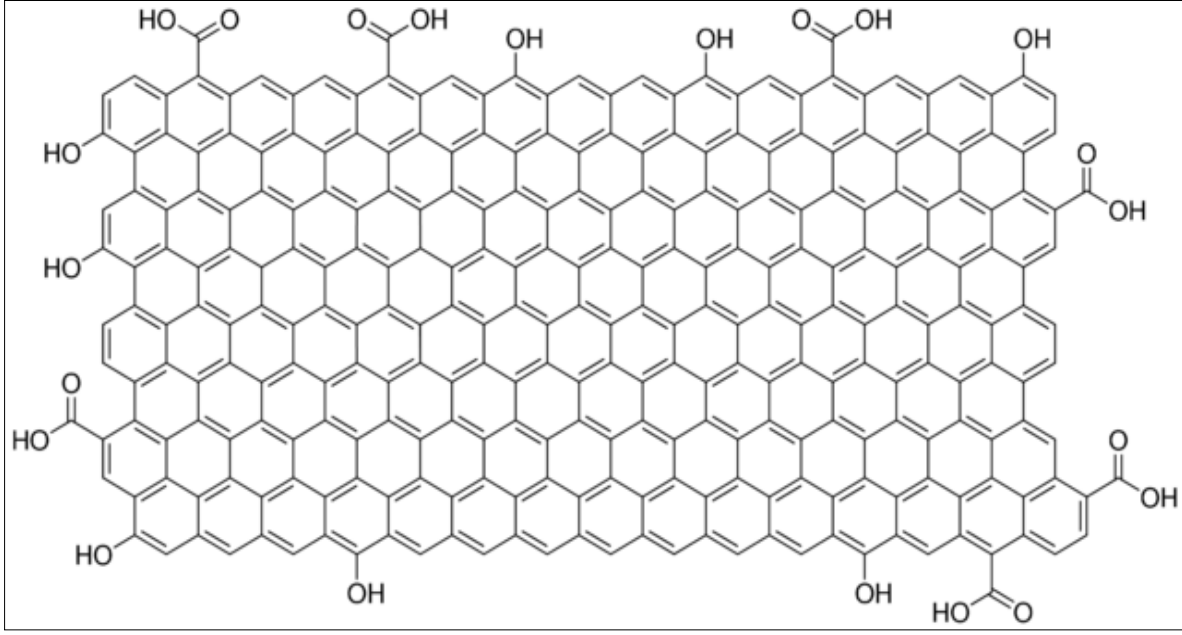


Şekil 2.13. Grafen oksitin yapısı (Jerew, 2013)

İndirgenmiş grafen oksit (RGO) tabakaları

GO yalıtkandır ve elektriksel özellikleri, oksijen içeren gruplarla kısmen düzeltilebilir ve bu da hali hazırda GO'ya karışmış birkaç nanometre sp^2 alan arasında sızma noktası yaratır. Bu anlamda indirgeme, GO'nun belirli uygulamalarda kullanılması yolundaki en önemli adımlardan biri olarak düşünülmektedir. Grafitin doğada bolca bulunması ve GO'nun çözelti içerisinde kolay sentezlenmesi ve işlenmesi nedeniyle, GO indirgenmesi grafen içeren malzeme üretimi için en uygun yolu içermektedir. Grafenin elektriksel özellikleri RGO'nunkine kıyasla daha üstün olsa da RGO maliyet-etkin bir sentezin öncelikli hususlardan biri olduğu iletken elektrotlar, kataliz ve enerji depolama gibi çeşitli uygulamalar için halen umut vaat etmektedir (Hernandez ve diğerleri, 2012). GO'nun elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi, kimyasal, termal, foto-katalitik indirgeme yöntemleriyle yapılmaktadır (Li, Pang, Feng, Müllen ve Bubeck, 2010; Williams, Seger ve Kamat, 2008). Elektrokimyasal yöntemler gibi diğer indirgeme yöntemleri önerilmiş olsa da bunlar ölçülebilir RGO sentezi imkânından yoksundurlar. RGO'nun restorasyon düzeyleri GO öncüsünün yapısına ve indirgeme metoduna bağlıdır. İndirgenmiş grafen oksit tabakaları, iletken elektrot yapmak için işlendiğinde, elektriksel iletkenlikteki artış, doğal olarak grafen filminin geçirgenliğinin azalmasıyla ilintilendirilir.

Çeşitli kimyasal indirgeme ajanları, herhangi bir substrat üzerindeki GO filmlerini ya da kolloidal GO dağılımlarını indirgemek amacıyla incelenmiştir. Yaygın olarak kullanılan indirgeyiciler genellikle hidrazin monohidrat (Gomez-Navarro ve diğerleri, 2007; Stankovich ve diğerleri, 2007), sodyum borohidür (Shin ve diğerleri, 2009), *p*-fenilen diamin (Chen, Zhang, Zhang, Yu ve Ma, 2011) ve güçlü alkali çözeltilerdir (Fan ve diğerleri, 2008). Bu indirgeyici ajanlar arasında en güçlüsünün, epoksi ve hidroksi parçaları gibi düzlem-içi fonksiyonel grupların eliminasyonuna yönelik yüksek reaktivitesi nedeniyle hidrazin olduğu belirlenmiştir. Azot gibi heteroatomlar, hidrazin indirgenmesi esnasında yapıya dâhil edilebilir; bu ise RGO'nun elektriksel özelliklerini etkileyebilir. Bununla birlikte GO'nun indirgenme mekanizması henüz tam olarak anlaşılamamıştır. İndirgenme süreci boyunca hidrofilik GO, hidrofobik RGO'ya kolayca dönüştürülebilir ancak bunun sonucunda sulu çözelti içerisinde yoğun şekilde topaklanır. Bu nedenle RGO tabakalarının kararlı kolloidal biçimde dağılmasını sağlamak için aromatik yüzey etkin maddelerine veya amonyum çözeltilerine ihtiyaç vardır (Hernandez, Pang, Feng ve Müllen, 2012).



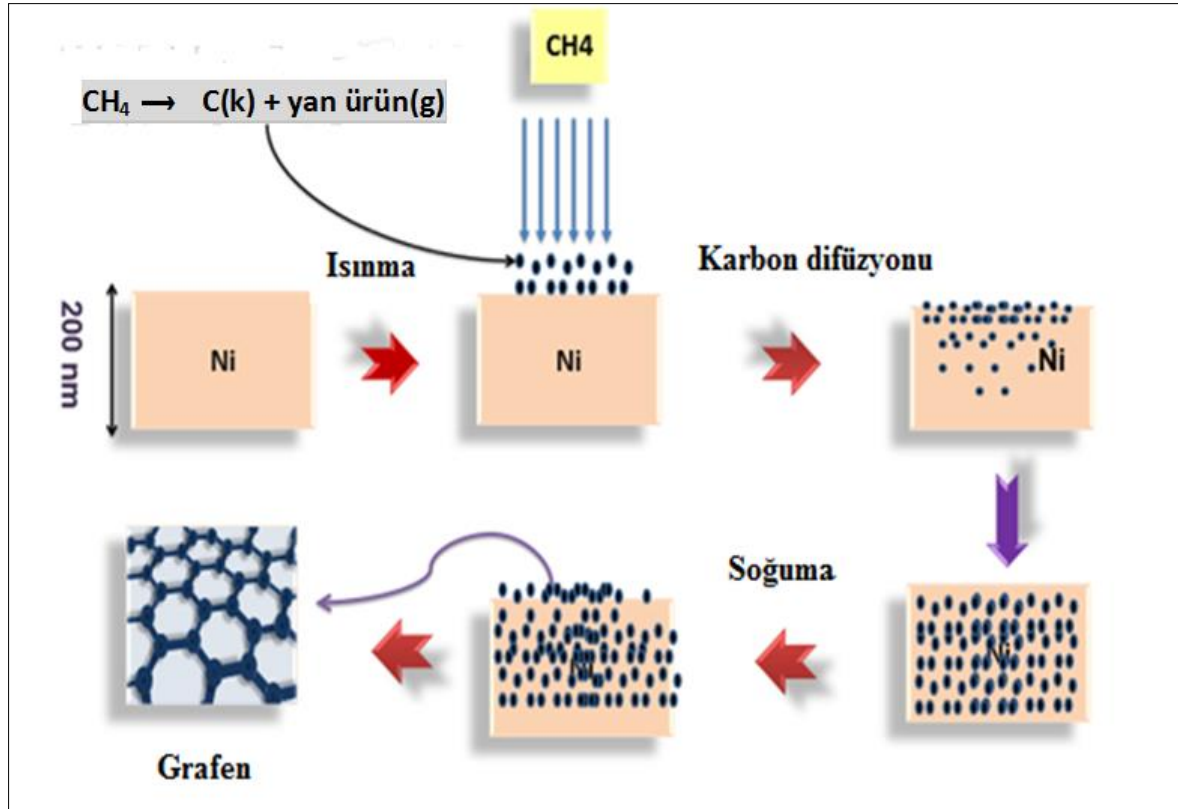
Şekil 2.14. İndirgenmiş grafen oksitin yapısı

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle grafen büyütme

Kimyasal buhar yöntemi ile grafenin büyütülmesi karbon içeren moleküllerin geçiş metalleri yüzeyine biriktirilmesiyle yapılmaktadır. Karbon kaynağı olarak metan ya da etan kullanılmaktadır. Bunların dışında daha geniş karbon temelli moleküller kullanılarak grafenin büyümesi mümkün olabilir. Geçiş metallerinin yüzeyine hidrokarbonlar biriktirilmenden önce temizlenir (Tetlow ve diğerleri, 2014). CVD ortamı genellikle, bir gaz karışımının (hidrokarbon ve inert gazlar) içine konulabildiği bir yüksek sıcaklık fırınında yapılır. Bu gazlar, yüksek sıcaklıkta karbon radikal türleri oluşturacak şekilde ayrışır. Bu ise soğuma prosedürü sırasında mevcut olan katalizör parçacıkları aracılığıyla karbon çekirdeklenmesiyle grafen oluşumunu sağlar.

Grafen sentezi CVD yöntemiyle yapılırken, ısıl yöntemle ayrıştırılmış hidrokarbonlu ortamda yüksek sıcaklıkta (500-1000 °C arasında) grafen büyütülmesi için Pt, Ru, Ni ve Cu gibi katalizör yüzeyler kullanılmaktadır. CVD ile bakır üzerinde büyütülmüş grafen, geniş alanlarda çok küçük yapısal kusurlarla üretilmektedir. Nikel yüzeyler üzerinde grafenin CVD ile büyümesi, karbon birikimi veya çökelişi süreçleriyle oluşurken, Cu substrat üzerindeki büyüme mekanizmasının, Raman spektroskopisi ile birlikte karbon izotop işaretlemesi yoluyla yapılan araştırmalar sonucunda yüzey adsorbsiyonuyla

gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Nikel ve bakır üzerindeki grafen büyüme mekanizmasındaki farklılık, bu iki metaldeki karbonun çözünürlüğünün önemli derecede farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Karbonun sadece çok küçük bir miktarı bakır içerisinde çözünebildiği için, yüzey tamamen grafenle kaplandığında büyüme durur. Buna karşın, nikel yüzeyinde daha fazla karbon atomu çözebilir ve bu nedenle soğuma işlemi sırasında fazla karbon çökmesinden dolayı tek tip grafen filmi elde etmek zordur. Bu nedenle bakır gibi karbon çözme özelliği düşük olan metaller esas olarak yüzeyler üzerinde biriken tek katmanlı grafen tabakalarına yol açar ve grafenin geniş alan büyümesi için muhtemel bir yol sunmaktadır (Chen ve Zhang, 2015; Hernandez ve diğerleri, 2012; Krane, 2011).



Şekil 2.15. Nikel üzerinde CVD ile grafen büyütülmesinin sistematik gösterimi (Al-Shurman ve Naseem, 2014)

2.6. Karakterizasyon Yöntemleri

2.6.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu 1986 yılında Binning tarafından geliştirilmiştir. Daha önceden icat edilen taramalı tünel mikroskobunda kullanılan örneklerin iletken olması gerekliliği ile ilgili dezavantajlar, atomik kuvvet mikroskobuyla bütün örneklerin, yani iletken ve iletken olmayan maddelerin, araştırılmasıyla üstesinden gelinmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu ile hemen hemen her yüzeyin profilini ve topografyasını nanometre çözünürlüğünde ölçmek mümkün olabilir. Bu çözünürlük optik tekniklerden en az 1000 kat daha fazladır. Cihaz, nanometre boyutunda çözünürlükte maddenin özelliklerini, yüzeyin spektroskopik analizini, görüntüleme hizmeti ve çok ince bir uç yardımıyla yüzeyin mekanik algılanmasına dayanarak yapmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobu yüksek çözünürlüklü çok yönlü bir alettir. Yanlızca kimya, fizik, biyoloji alanındaki nanoteknolojik sorular için değil bunun yanında malzeme bilimi için de uygulanmaktadır. Bir atomik kuvvet mikroskobuyla doğrudan görüntü ve yüzeyin üç boyutlu (3D) yapısını kantitatif olarak ölçmek mümkündür. Atomik kuvvet mikroskobu yüzeyin mekanik, elektronik, manyetik ve kimyasal özelliklerini eş zamanlı olarak analiz ederek, yüzey üzerindeki yanal dağılımları şekil olarak gösterebilir. Atomik kuvvet mikroskobu, atmosferde, vakumda ve sıvılarda kullanılabilir. Potansiyometrik kontrol ile elektrokimyasal hücre içerisindeki in-situ örneklerinin analizi yapılabilir ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında yüzeyler görüntülenebilir (Hiesgen ve Haiber, 2009).

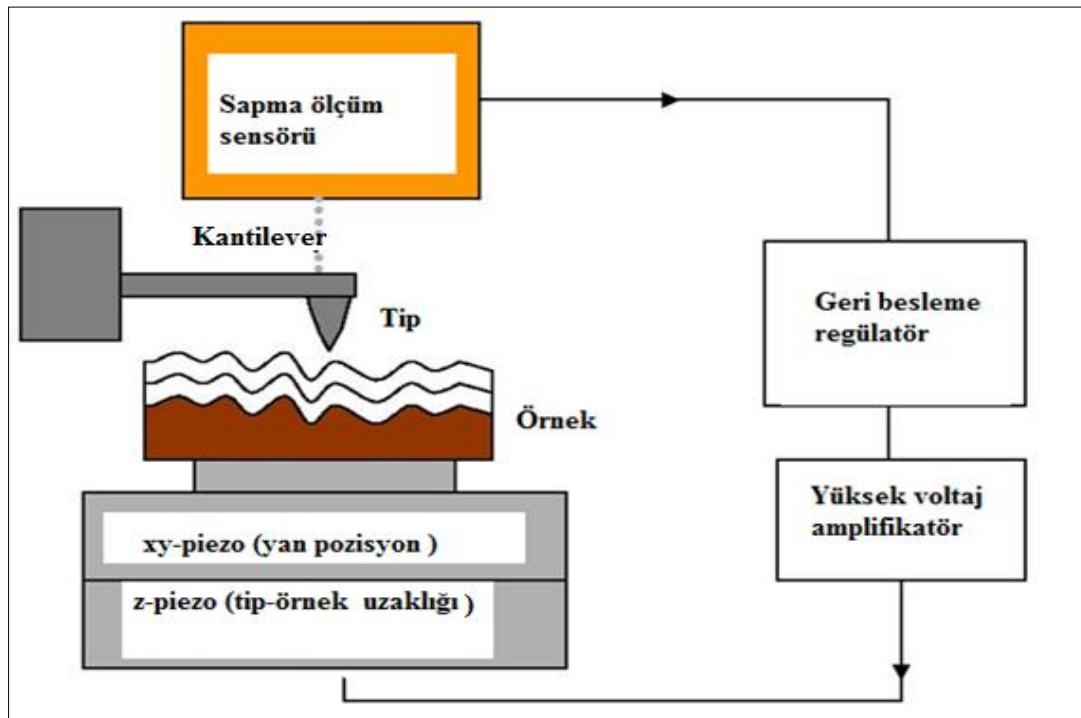
Atomik kuvvet mikroskobunun avantajları şunlardır;

- Hava, sıvı ve vakumda ölçüm yapılabilir
- Malzeme sınırlaması yoktur
- Bütün boyutlarda çözünürlüğü 1nm'den daha iyidir
- Yüzey pürüzlerinin ve profillerinin 3 boyutlu ölçümü yapılabilir.
- Kırılma ve adezyon kuvvetleri, sertlik, iletkenlik, elektrik ve manyetik alan ile kimyasal bileşim gibi yüzey özelliklerinin analizi yapılabilir (Hiesgen ve Haiber, 2009).
- Atomik kuvvet mikroskobunun dezavantajları şunlardır:
- Taranan alanı genellikle 150 µm x 150 µm geçmeyen ve maksimum yükseklik mikrometre mertebesinde olmalıdır

- Görüntü kalitesi (tüm prob mikroskoplar gibi) prob geometrisine bağlıdır
- Tarama hızı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karşılaştırıldığında genellikle yavaştır (Hiesgen ve Haiber, 2009).

Atomik kuvvet mikroskobunun çalışma prensibi

Atomik kuvvet mikroskobuyla bir kantilever bunun sonuna yerleştirilmiş keskin ve ince bir prob ucunun yardımıyla yüzeyin topografik görüntüsü alınır. Kantilever genellikle Si ve SiN'den üretilir. Kantilever esneyebilme özleğine sahip bir yay gibi düşünülürse, yüzey ile prob ucunun etkileşiminden dolayı kantileverde meydana gelen değişim bir sensor tarafından algılanır. Atomik kuvvet mikroskobu prob ucu ve yüzey arasındaki uzaklık ya da itme kuvveti sabit tutularak iki şekilde yapılabilir. Prob ucu sabit bir yükseklikte tarama yapacaksa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma ihtimali olabilir. Bu nedenle genellikle prob ucu ile yüzey arasındaki itme kuvvetini sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılabilir. Tipik olarak numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır (Binnig ve Quate, 1986). AFM çalışma prensibini Şekil 2.16’de gösterilmektedir.



Şekil 2.16. AFM'nin çalışma prensibi (Doğan, 2004)

2.6.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

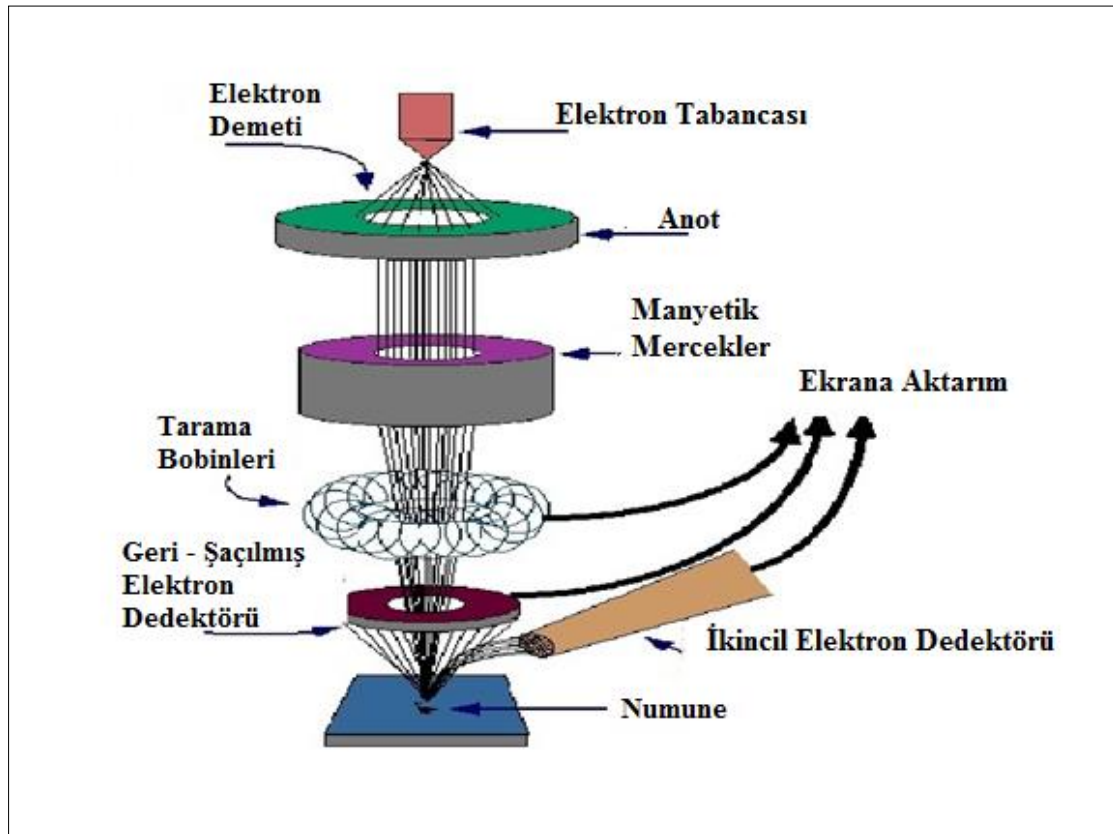
İlk taramalı elektron mikroskobu Zworykin ve arkadaşları tarafından 1942 yılında kalın numuneleri incelemek için kullanılmıştır. Fakat ilk ticari taramalı elektron mikroskopların kullanımı 1965 yılında Oatley ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalarla piyasaya sürülmüştür. Günümüzde spesifik amaçlar için dizayn edilmiş birçok farklı tipte taramalı elektron mikroskobu vardır.

Taramalı Elektron mikroskobu, incelenen numune ile elektronlar arasındaki fiziksel etkileşim sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanmasına ve incelenmesine dayanır. Bunun yanında taramalı elektron mikroskobu numune yüzeyine gönderilen elektronlar vasıtasıyla yüzeyin yüksek çözünürlüklü görüntüsünün alınmasını sağlayan bir sistemdir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), modern bilimde çeşitli materyellerin hem bileşimini hem de morfolojisini belirlemek amacıyla kullanılan çok yönlü ve yaygın yüzey analiz yöntemlerinden biridir. Taramalı elektron mikroskobu kataliz, yarı iletken araştırmaları, metalurji, jeoloji, biyoloji gibi uygulamaların birçoğunu kapsamaktadır. Taramalı elektron mikroskobu ürün kontrolünde de kullanılmaktadır. Elektron mikroskobunun uygulama alanında güçlenmesi, yarıiletken endüstrinin gelişmesiyle başlamıştır. Yarı iletken endüstrisinde taramalı elektron mikroskobu, yarı iletken levha üzerindeki kritik boyutları otomatik olarak incelemek için kullanılmıştır (Szyrkowska, 2005).

Taramalı elektron mikroskobunun yüzey analizlerine temel yaklaşımı bozucu olmayan, ucuz ve oldukça hızlı bir yöntemdir. Taramalı elektron mikroskobunun avantajları şöyledir: yüksek lateral çözünürlük (1-10 nm), odağın geniş derinliği, kimyasal analiz ya da şekil için kullanılan elektron-numune etkileşiminin sayısız tipi gibi birçok avantajı vardır. Taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobunun aksine farklı boyutta ve özensiz hazırlanmış katı ve kaba numuneler incelenebilir. Farklı şartlar ve numuneler kullanılarak, taramalı elektron mikroskobuyla numune yüzeyinin topografyasını, ortalama atom numarası, yüzey potansiyeli dağılımı, manyetik alanlar, kristal yönelim ve katı numunelerde kristal kusurlarını belirlemek mümkündür (Wells, 2001; Szyrkowska, 2005).

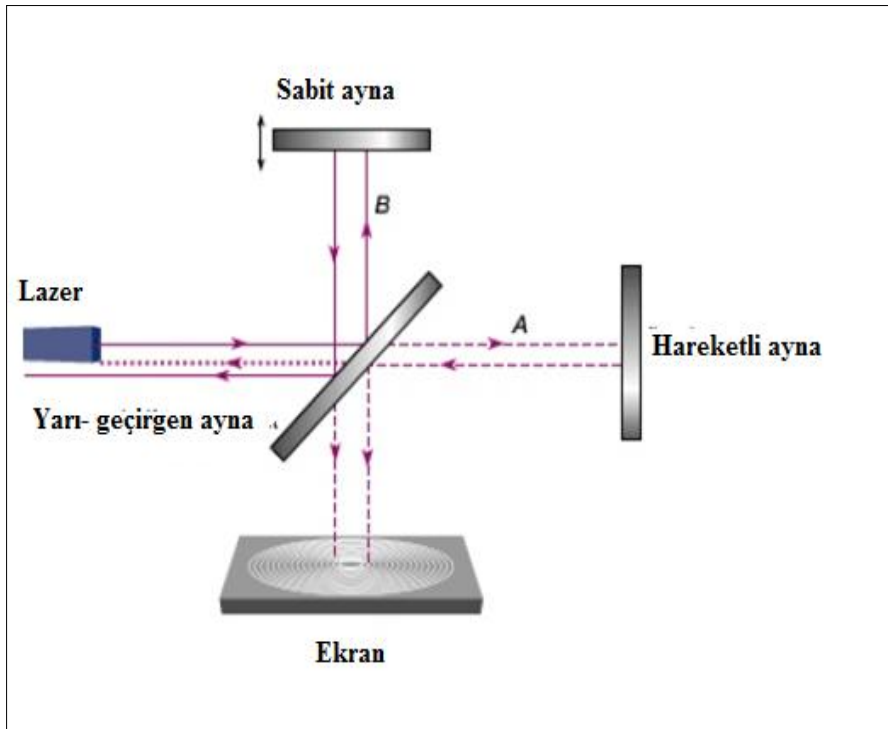
Taramalı elektron mikroskobu üç bölümden oluşmaktadır: optik kolon, numune haznesi, görüntüleme sistemi. Optik kolonda, kararlı bir elektron demeti oluşturan ve elektron kaynağı olan elektron tabancası, elektron tabancasından salınan elektronların geri dönüşümünü engellemek ve optik kolon yönünde hızla ilerlemesini sağlamak amacıyla yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, elektron demetini kesişme noktasında daraltıp yoğunlaştırarak küçük bir görüntüsünü oluşturan kondansör mercekle, elektron demetini numune üzerine odaklamak için objektif merceği, elektron demetinin numune yüzeyini tarayabilmesi için aşağı yukarı hareketini sağlayan tarama bobinleri bulunmaktadır. Numune haznesi, numune tutucusu ve algılayıcısının bulunduğu kısımdır. Elektron tabancası tarafından gönderilen birincil elektronlar numune yüzeyine çarpar ve enerjisini kaybetmeden geri saçılırsa buna geri saçılan elektron denir. Enerjisinin bir kısmını kaybederse, buna da ikincil elektronlar denir. Elektron demeti ve numune yüzeyinin etkileşimi sonucunda oluşan geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronlar görüntü oluşumunda, X-ışınları ve Auger elektronları ise ince bir yüzey tabakasının kimyasal analizinde kullanılmaktadır (Erdin, 1986). Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibine ait şematik gösterim, Şekil 2.17’de verilmektedir.



Şekil 2.17. SEM'in çalışma prensibi (www.purdue.edu/ehps/rem.htm)

2.6.3. Fourier transform infrared spektrometrisi (FTIR)

Bu spektrometrede diğer spektrometrik yöntemlerden farklı olarak monokromatörler kullanılmaz. Bu nedenle ışık kaynağından gelen bütün frekansların örnek ile aynı anda etkileşimi sağlanarak, tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi incelenir yani zaman ölçeği elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen verilere interferogram denir. Bu bilinen adsorbsiyon spektrumunun Fourier transformudur. Bu cihazda bulunan bilgisayar, ters Fourier transform ad/rs/sem.ını alan matematiksel bir işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere çevirir. Bu şekilde absorpsiyon spektrumu elde edilmiş olur. Fourier transformlu spektrometrelerde, Michelson interferometresi denilen bir düzenek kullanılır. Bu düzenek Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Michelson interferometresi

Bu düzeneğin ortasında bulunan yarı geçirgen yüzey yardımıyla ışın demeti şiddetleri aynı olacak şekilde ikiye ayrılır. Bunlarda bir tanesi sabit bir şekilde bulunan A aynasına, diğeride hareketli olan B aynasına giderek örneğe yansiyarak etkileşirler. İki ışın demetinin aldığı yol birbirine eşitse, dalga kuvvetlenir; birinden farklıysa dalga ortadan kaybolur. Michelson interferometresi ışın demetine yapıcı bir girişim uygulayarak yani dalga boyunu kuvvetlendirerek örneğe ulaşmasını sağlar (Yıldız ve diğerleri, 1997).

Fourier transformlu spektrometrelerde yapılan spektroskopik ölçümler ile katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapısındaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının alifatik ya da aromatik olup olmadığı tayin edilebilir. Fourier transformlu spektrometrelerde monokromatörler kullanılmadığından duyarlılıkları fazla ve ayırma güçleri yüksektir. Bunun yanında ölçüm süresi hızlı olduğundan kısa sürede sonuçlar elde edilir (Yıldız ve diğerleri, 1997).

2.7. Literatür Özetleri

Dikofol ile ilgili yapılan analiz çalışmaları

Manisankar ve diğerleri (2008), izoproturon, voltage ve dikofolün elektrokimyasal davranışını camı karbon elektrot (GCE), çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot (MWCNTs/GCE) ve polianilin (PANI) ve polipirol (PPY) biriktirilmiş MWCNTs/GCE ile dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Modifiye elektrotlar taramalı elektron mikroskobu (SEM), X ışını difraksiyon yöntemi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla pestisitlerin elektroaktif davranışlarını belirlenmiştir. Bu pestisitler GCE, MWCNTs/GCE ve PPY/MWCNTs/GCE ile diferansiyel puls voltametrisi yöntemiyle analiz edilmiştir. Sıyırma şartları için biriktirme potansiyeli, biriktirme zamanı, başlangıç tarama potansiyeli, puls genliği ve genişliği gibi parametreler optimize edilmiştir. Kullanılan üç elektrot içerisinde en iyi performansı PPY/MWCNTs/GCE'nin gösterdiği belirlenmiştir. Bu elektrodu kullanarak her pestisit için çalışma aralığı belirlenmiştir. Dikofolün dönüşümlü voltametri çalışmalarında pH taramasını pH: 1-13 aralığında yapılmıştır. Dikofolün en iyi katodik cevabı pH: 13'te alınmıştır. Dikofolün PPY/ MWCNTs/GCE ile belirlenen dönüşümlü voltamogramlarında indirgenme pikinin potansiyeli -1,419 V'ta görülmüştür. Diferansiyel puls voltametrisinde sıyırma esnasında, optimum şartlarda dikofol için puls genişliği 0,025 s olarak seçilmiştir. Dikofol için çalışma aralığı 0,01-100 mg L⁻¹ olarak belirlenmiştir. Dikofolün LOD değeri ise, 0,05 µg L⁻¹ olarak elde edilmiştir. Voltage ve izoproturon için gözlenebilme sınırı (LOD) sırasıyla şöyle bulunmuştur: 0,01 µg L⁻¹, 0,1 µg L⁻¹ dir. Bu kullanılan yöntem, pestisit kalıntılarının topraktaki analizi için başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Dikofol, voltaj, izoproturon için toprak numunelerindeki

geri kazanım değerlerini sırasıyla şöyle bulunmuştur: % (86,3- 88,7), % (87,6-91,0), % (85,5-90,6).

Manisankar ve diğerleri (2005), dikofol (DCF), sipermetrin (CYP), monokrotofos (MCP), klorpirifos (CPF), fosalon (PAS) gibi yaygın beş pestisiti poli 3,4-etilendioksitiyofen ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodu kullanarak (PEDOT/GCE) elektrokimyasal davranışlarını kare dalga sıyırma voltametrisi ile incelemişlerdir. Optimum şartlar için uygun biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, başlangıç tarama potansiyeli, kare dalga puls genliği, basamak potansiyeli ve frekansı belirlenmiştir. Her bir pestisit için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. DCF, CYP, MCP, CPF ve PAS için sırasıyla derişim aralığı şöyle belirlenmiştir: 0,10-72,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,41-198,24 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,22-220,95 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,35-259,69 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1,07-141,46 $\mu\text{g L}^{-1}$. Beş pestisit için bulunan tayin sınırı $<0,09$ ve $< 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığındadır. Bu yöntem, pestisitlerin topraktaki analizleri için de uygulanmıştır. DCF, CYP, MCP, CPF ve PAS için geri kazanım değerleri sırasıyla şöyledir: % (95,4 $\pm$ 5,4), % (93,7 $\pm$ 4,2), % (85,3 $\pm$ 8,4), % (94,6 $\pm$ 6,66).

Wang, Yan, Qiu, Qiao ve Yang (2011), özel bir sorbent olarak uygulanabilen yeni bir moleküler baskılanmış mikroküreyi 1,1-bis(4-klorofenil)-1,2,2,2-tetrakloroetan(α -kloro-DDT) kullanarak sulu süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Elde edilen sorbent, dikofolün seçiciliğinde ve tanınmasında iyi nitelikte olup, dikofolün tayini için katı faz ekstraksiyonun seçici bir sorbenti olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Optimum şartlar altında GC-ECD ile bağlanmış moleküler baskılanmış katı faz ekstraksiyonu, 0,4-100 ng g^{-1} ($r^2=0,9995$) aralığında iyi bir doğrusallık göstermiştir. Su ürünleri için yapılan geri kazanım çalışmaları % (85,8–101,2) ve bağıl standart sapma % 5,6'dan daha az olarak bulunmuştur. Bu yöntem dikofolün basit, hassas, seçici ve komplike su ürünlerindeki tayini için uygulanmıştır.

Yan ve diğerleri (2013), yeni iyonik sıvı aracılı moleküler baskılanmış polimerleri, örnek model olarak α -kloro-DDT ve yardımcı çözücü olarak 1-bütill-3-metil-imidazolyum heksafluorofosfatın çökelme polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Bunlar katı faz ekstraksiyon sorbenti olarak, lahana, domates, havuç örneklerindeki dikofolün hızlı bir şekilde görüntülenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Elde edilen yeni polimer FTIR, SEM, statik adsorbsiyon ve kromatografik olarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar yeni iyonik sıvı aracılı moleküler baskılanmış polimerin, sulu çözelti içerisinde dikofölü,

iyonik sıvı aracılı baskılanmamış polimerler ve baskılanmamış polimerden daha iyi seçtiğini ve yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Optimum şartlar altında bu yöntemle dikofol için iyi bir doğrusal çalışma aralığı ($0,4\text{--}40,0\text{ ng g}^{-1}$, $r^2=0,9995$) elde edilmiştir.

Zhu ve Wang (2000), sağlık için zararlı olan ve her geçen gün bir çok ülkede kullanımı yasaklanan ve sınırlanan dikofolün çaydaki kalıntısını tayin etmek için etkili bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada % 20 aseton-hekzan kullanarak dikofol çay örneğinden ekstrakte edilmiş ve florosil ve asidik silisyum kolon yüzeyi üzerinde temizlenmiştir. Daha sonra kolon 1mL/dk akış hızıyla % 20'lik 10 mL diklormetan-hekzan ile yıkanmıştır. Potasyum hidroksit çözeltisi içerisinde hidroliz edilmiştir. Hidroliz sonucunda oluşan ürün olarak 4,4-diklorobenzofenonu, aldirin iç standardı kullanarak elektron yakalama detektörlü bir gaz kromatografisiyle tayin edilmiş ve geniş çaplı kapiler aracılığıyla diğer maddelerden ayrılmıştır. Dikofolün kütle oranı 0,05-3,0 mg/kg aralığında olduğundan, geri kazanımı % (78-104) ve tayin sınırını 0,5 µg/kg olarak bulunmuştur. Bu yöntemin pestisit kalıntılarının analizi için basit, hassas olarak meyve, sebze gibi diğer bitki örneklerindeki dikofol tayini için uygulanabilir bir yöntem olduğu ortaya konmuştur.

Su ve diğerleri (2010), gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ile yılan balığındaki kalıntı dikofölü tayin etmek için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada kalıntı dikofölü sıvı-sıvı kısım ile ayrılmış, n-hekzanla asetonitril-su ile homojenize edilmiş dokudan ekstrakte edilmiştir. Süzüntü kısmı, katı faz ekstraksiyonu kullanılarak saflaştırılmıştır. Kantitatif analiz için, dış kalibrasyon ile seçilen iyon görüntüleme modu birlikte uygulanmıştır. Optimum şartlar altında yöntemin tayin sınırı 0,01 mg/kg'dan daha küçük olduğu belirlenmiştir. 0,01 ~ 0,1 mg/kg derişiminde eklenmiş standart için geri kazanım değeri % (91 - 105) ve bağıl standart sapması (BSS) % (4,3 - 6,1) olarak bulunmuştur. Bu yöntem kolay, hızlı ve daha hassastır ve yılan balığı içerisindeki dikofölün tayini için kullanılabilecektir.

Klorpirifos ile ilgili yapılan tayin çalışmaları

Sreedhar, Kumar ve Krishnaveni (2015), Ag/Cu alaşım nanopartiküllerini ve grafen nanokompozit pasta elektrodu geliştirerek, bu elektrodun elektrokimyasal özelliklerini dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans çalışmalarıyla incelemişlerdir.

Nanokompozit kullanılarak klorpirifosun elektrokimyasal indirgenmesi, triklorpiridin parçasında C-Cl bandının ayrılmasıyla $2e^-$ indirgenmesine bağlı pik sinyali oluşturur. Klorpirifos için pik akımındaki artış ve aşırı potansiyeldeki azalma Ag-grafen, Cu-grafen, grafen pasta ve karbon pasta elektrotlarla karşılaştırılan Ag/Cu-grafen nanokompozit elektrotta görülmüştür. Diferansiyel puls sıyırma voltametri ile optimum cihaz ve çalışma şartları altında klorpirifosun yüksek hassasiyette tayinini Ag/Cu-grafen nanokompozit elektrotla yapılmıştır. Klorpirifosun çalışma aralığını 0,01-100 nM ve tayin sınırı 4×10^{-12} M olarak bulunmuştur. Bu elektrot kullanılarak su ve topraktaki klorpirifos tayini yapılmıştır. Suda geri kazanım değeri % (86,4-95,3) ve bağıl standart sapma % (3,8-5,6) iken, toprakta geri kazanım değeri % (85,6-93,4) ve bağıl standart sapma % (3,9-6,2) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar HPLC-UV ile karşılaştırıldığında yöntemin geçerliliği ortaya konmuştur.

El-Shahawi ve Kamal (1998), asılı cıva damlası elektroduyla (HMDE), diferansiyel puls katodik adsorptif sıyırma voltametri yöntemi kullanarak, klorpirifosun adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Pestisit HMDE üzerine biriktirilerek, en iyi sıyırma piki pH 7,5'te Ag/AgCl elektrotla, -1,2 V'ta görülmüştür. Klorpirifosun kalıntı tayini için diferansiyel puls katodik sıyırma voltametri kullanılarak voltametrik prosedür geliştirilmiştir. Optimum şartlar altında klorpirifos derişiminin $9,90 \times 10^{-8}$ M- $5,96 \times 10^{-7}$ M arasında doğrusallık gösterdiği belirlenmiştir. Klorpirifosun tayinine çeşitli iyon ve bazı pestisitlerin etkisi araştırılmıştır. Bu yöntem ticari formülasyonlarda ve atık sulardaki klorpirifosun tayini için uygulanmıştır. Ticari formülasyonlardaki geri kazanımı % (86-97) ve atık sularda geri kazanımı % (90-97) ve bağıl standart sapması % 4,92 olarak bulunmuştur.

Pelit, Ertaş ve Ertaş (2011), Endokrin sistemini bozan klorpirifosun tayini için hassas bir yöntem geliştirmişlerdir. Klorpirifos asılı cıva damlası elektrodu üzerine biriktirilmiştir. Klorpirifos % 5'lik sulu etanol çözeltisinde, pH: 2,0'de, -1,2 V'ta kararlı bir indirgenme piki vermiştir. Tayini, optimum şartlar altında -0,5 V biriktirme potansiyelinde ve 60 s'lik biriktirme zamanında yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisi çizilerek çalışma aralığı 0,2-1,2 ng mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) 0,14 ng mL⁻¹, tayin sınırı (LOQ) 0,45 ng mL⁻¹ ve bağıl standart sapma BSS % 7,4 (N=8) olarak bulunmuştur.

Sirisha ve diğerleri (2007), karbon elektrot ve kil ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodu kullanarak organofosfat insektisit olan klorpirifosun tayini için adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemini geliştirmişlerdir. Diferansiyel puls voltametrisi için pH, biriktirme parametreleri gibi çeşitli deneysel şartlar optimize edilmiştir. Kil ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot kullanarak daha hassas sonuçlar elde edilmiştir. 80 s biriktirme süresinde çalışma aralığı 0,0001-2,0 ppm ve tayin sınırı 0,08 ppb olarak bulunmuştur. Meyve suyu ve toprakta klorpirifosun geri kazanım çalışmalarının sonuçları sırasıyla şöyle bulunmuştur: % (96-97,6) ve % (97-98).

Xue-Cai ve arkadaşları (2015), yüksek hassasiyette moleküler basılı elektrokimyasal sensörü hazırlamak için grafen ve yeni çapraz bağlayıcı olan etilen glikol maleik rosinat akrilatı kullanmışlardır. Moleküler baskılama polimer (MIP) filmi, serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanarak klorpirifosun tayininde, grafen ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot üzerinde oluşturulmuştur. MIP ve baskılı olmayan polimer (NIP) sensörleri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve doğrusal taramalı voltametri aracılığı ile incelenmiştir. Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Optimum deney şartları altında klorpirifosun $2,0 \times 10^{-7}$ M- $1,0 \times 10^{-5}$ M aralığında doğrusallık gösterdiği belirlenmiştir. Tayin sınırı $6,7 \times 10^{-8}$ mol/L olarak bulunmuştur. Lineer eşitliği $I_p(\mu A) = -7,1834 - 0,2424 \times C$ ($\mu mol/L$) ($R^2=0,9959$) belirlenmiştir. Moleküler baskılanmış sensörün adsorbsiyon modeli araştırılarak ölçülen baskı modeli sabiti 12, 2324 s, bağlama oranı sabiti 2,59 olarak ölçülmüştür. Grafenle modifiye edilmiş elektroda dayalı elektrokimyasal sensör ve moleküler baskılı polimerin iyi tekrar edilebilirlik kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu elektrotla su ve meyve içerisindeki klorpirifosun tayini başarılı bir şekilde yapılarak, geri kazanım değeri % (94,1-101) olarak bulunmuştur.

Salm, Taylor, Roberts ve de Silva (2009), insan kanındaki dimethoate, fention, diazinon ve klorpirifos gibi organofosfat pestisitlerin HPLC-MS ile eş zamanlı tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Pestisitler basit olarak tek aşamalı protein çöktürme yöntemiyle ekstrakte edilmiştir. Bütün pestisitlerin 0,5-100 ng/mL ($r^2>0,992$, N=24) aralığında doğrusallık gösterdiği belirlenmiştir. Gün içi ve günler arası yöntemin doğruluğu ve kesinliği sırasıyla şöyle bulunmuştur: % (96,6- 106,1) ve < % 10. Tayin sınırı 0,5 ng/mL olarak bulunmuştur.

Karasali, Balayannis, Hourdakakis ve Ambrus (2006), alaklor, klorpirifos metil, fention ve trifluralin içeren ticari pestisitleri tek bir laboratuvarında kalite kontrolü için geçerli çoklu pestisit yöntemi geliştirmişlerdir. Kapiller gaz kromatografik sistem, alev iyonizasyon algılama ve programlanabilir sıcaklık buharlaştırma ayırma enjektörü kullanılmıştır. Yöntemin geçerliliği, özgünlüğü, doğrusallığı, kesinliği, tekrar edilebilirliği ve uluslararası geçerliliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Armenta, Quintás, Garrigues ve Guardia (2005), ticari formülasyonlarda yaygın olarak bulunan klorpirifos ve sipermetrinin eş zamanlı tayinini FTIR yöntemiyle yapmışlardır. Sipermetrin ve klorpirifos için tayin sınırı sırasıyla % 0,7 ve % 0,4 (m/m) olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma değerini sipermetrin ve klorpirifos için sırasıyla % 0,4 ve % 0,2 olarak hesaplanmıştır. FTIR ile elde edilen sonuçların HPLC ile elde edilen sonuçlara yakın olduğu belirlenmiştir.

Grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotta yapılan voltametrik tayin çalışmaları

Du, Ye, Zhang, Huang ve Yu (2011), hidrokinon (HQ) ve katekolun (CC) eş zamanlı tayini için grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanmışlardır. Grafen, grafitin kimyasal yükseltgenmesi-indirgenmesi ile sentezlenmiştir. Grafen dimetilformamitte derişimi 1 mg mL^{-1} olacak şekilde çözülmüştür. HQ ve CC elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemiyle 0,1 M asetat tamponunda camsı karbon elektrot ve grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanılarak incelenmiştir. GCE ile $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ HQ'nun anodik pik akımı 358 mV ve katodik pik akımı 77 mV iken, grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotta anodik pik akımının 212 mV ve katodik pik akımının 181 mV olduğu belirlenmiştir. Yani grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla ΔE_p 31 mV azalmıştır. GCE ile $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ CC'nun anodik pik akım 435 mV ve katodik pik akımı 185 mV iken grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla anodik pik akımının 316 mV ve katodik pik akımının 290 mV olduğu belirlenmiştir. Modifiye edilmiş elektrotla HQ ve CC nin yükseltgenmesi için anodik pikte artış görülmüştür. Bu sonuçlar, HQ ve CC'nin aynı anda tayinini mümkün kılmıştır. Optimum şartlar altında $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ HQ varlığında, CC için çalışma aralığı $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ - $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ iken, $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ CC varlığında, HQ'nun derişimi $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ile $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ arasında doğrusaldır ve tayin sınırı $1 \times 10^{-8} \text{ M}$ 'dır.

Navaee, Salimi, Teymourian (2012), camısı karbon elektrodun yüzeyini grafen nano tabakaları ile modifiye ederek morfin, noskapin ve eroinin eş zamanlı tayinini gerçekleştirmişlerdir. Doğal grafitten Hummers yöntemiyle grafen oksit elde edilmiştir. Grafen oksit hidrazin ile indirgenerek grafen elde edilmiştir. Grafen nanotabakalarının derişimi 0,5 mg/mL olacak şekilde etanolde çözülmüştür. 10 µl grafen GCE yüzeyine damlatılarak, 50 °C'ta 5 dk bekletilerek kurutulmuştur. GCE yüzeyinde grafen nano tabakalarının stabilitesini artırmak için 0 ile +1,5 V arasında 20 dönüşümlü voltamogram alınmıştır. GCE yüzeyindeki grafen nano tabakalarının şekilleri SEM ile incelenmiştir. Modifiye edilmiş elektrot geniş bir pH aralığında morfin, noskapin ve eroinin yükseltgenmesi için mükemmel bir elektro katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda morfin, noskapin ve eroinin diferansiyel puls voltametrisi ile tayininde sırasıyla doğrusal çalışma aralığı; 65, 40 ve 100 µM, duyarlık; 275, 500 ve 217 nA µM⁻¹ cm⁻² ve alt tayin sınırı; 0,4, 0,2 ve 0,5 µM olarak bulunmuştur.

Wang, Das, Li, Boukherroub ve Szunerits (2012), grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrotta L-dopa ve karbidopa'nın voltametrik tayinini yapmışlardır. Grafen oksit Hummers yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen grafen oksite hidrazin hidrat ilave edilerek 100 °C'ta 24 saat karıştırılarak grafenin indirgenmesi sağlanmıştır. Elde edilen grafeni PVDF membranı ile süzdükten sonra su ve metanol ile yıkanarak kurutulmuştur. Grafen derişimi 0,3 mg/mL olacak şekilde DMSO'da çözülmüştür. Bu grafenden 60 µL camısı karbon elektrot üzerine damlatılarak, 24 saat 70 °C'ta kurutulmuştur. 1 mM L⁻¹ dopa'nın ve karbidopanin 0,1M KCl (pH: 7,4) ortamında grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot ile elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. DPV yöntemi her iki katekolaminin kantitatif değerlendirilmesi için hasas ve seçici bir yöntem olduğu belirlenerek, L-dopa ve karbidopanin negatif ve pozitif potansiyellerde taramaları yapılmıştır. L-dopa ve karbidopanin yükseltgenme piki 0,34 V iken karbidopanin ikinci piki 0,81 V'ta olduğu belirlenmiştir. DPV yöntemiyle, iki analit arasında derişim, yükseltgenme pikindeki doğrusallığa bağlı olarak L-dopa ve karbidopanin kantitatif tayini yapılmıştır. L-dopanin doğrusal çalışma aralığı 3x10⁻⁶ µM-1,4x10⁻⁵ µM aralığında doğrusallık gösterirken, tayin sınırı 0,8 µM olduğu bulunmuştur. Karbidopanin ise, doğrusal derişim aralığı 4x10⁻⁶ µM-1,6x10⁻⁵ µM arasında doğrusallık gösterirken, tayin sınırının 1,8 µM olduğunu belirlenmiştir. L-dopanin akım duyarlılığı (2,15±0,5) µA µM⁻¹ iken karbidopa'nın (0,48±0,3) µA µM⁻¹'dir.

Li, Xing ve Wang (2012), grafen ile hazırlanmış elektrodu voltametrik olarak hidrokinon (HQ) tayini için yüksek hassasiyet ve seçicilikte kullanmışlardır. Katodik potansiyelde grafen oksidin indirgenmesiyle grafen elde edilmiştir. Elde edilen grafenle camsı karbon elektrot modifiye edilerek pH: 5,7 asetat tamponunda HQ'nun redoks pik akımının önemli biçimde arttığı görülmüştür. Bu durum, grafenin HQ'a karşı elektroaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, grafenle modifiye edilmiş elektrot HQ'yu katekol veya rezorsinol girişim etkileri olmaksızın algıladığından, camsı karbon elektrot ile kıyaslandığında seçimlik sağlandığı görülmüştür. Optimum şartlar altında bu elektrot ile 0,80 μM tayin sınırı, % 2,5'lik tekrar edilebilirlik ve % 98,4'den 101,2'ye değişen geri kazanımla HQ'nun tayini yapılmıştır.

Wang, Li, Tang, Lu ve Li (2009), Hummers ve Offeman metoduyla grafen hazırlamışlardır. Askorbik asit varlığında dopaminin voltametrik tayini yapılarak, doğrusal çalışma aralığı 5 μM -200 μM olarak elde edilmiştir. Grafen ve dopamin arasındaki π - π etkileşimi, grafenle modifiye edilmiş elektrot üzerindeki askorbik asidin yükseltgenme pikini azaltırken, elektron transferini de artırdığı gözlenmiştir. Bu sonuçtan yararlanarak grafenle modifiye edilmiş elektrot, karbon nanotüple modifiye edilmiş elektroda göre daha iyi bir performans göstermiştir.

Kang ve diğerleri (2010), parasetamolün hassas biçimde tayini için grafenle modifiye edilmiş elektrokatalitik bir sensör hazırlamışlardır. Grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla parasetamolün elektrokimyasal davranışı, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametriyle incelenmiştir. Optimum şartları belirlemek için pH, grafen hacmi, biriktirme potansiyeli ve süresinin akım üzerine etkisi incelenmiştir. Parasetamolün GCE ile alınan dönüşümlü voltamogramlarında anodik pik potansiyeli 0,368 V ve katodik pik potansiyeli 0,101 V iken, grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla anodik pik potansiyeli 0,273 V ve katodik pik potansiyeli 0,231 V olarak bulunmuştur. Yani modifiye edilmiş elektrotla pik potansiyeli 95 mV daha düşük bir potansiyele düşmüştür. Sonuçlar grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun parasetamol için mükemmel bir elektrokatalitik özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. Modifiye edilmiş elektrotla camsı karbon elektrot karşılaştırıldığında, yarı tersinir bir redoks süreci ve parasetamolün aşırı geriliminde önemli bir azalma görülmüştür. Grafenin elektrokatalitik davranışıyla ilgili olarak güçlü adsorpsiyon kapasitesi, π - π etkileşimi kabiliyeti ve iyi elektronik özellikleri analitik performansta artışa sebep olmuştur. Bu çalışmada % 5,2'lik bağıl standart sapma

ile tekrar edilebilirlik, $3,2 \times 10^{-8}$ M'lık bir tayin sınırı ve geri kazanımın % 96,4'ten %103,3'e değiştiği ortaya konmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Voltametrik ölçümler için iki farklı potansiyostat kullanılmıştır. Klorpirifosun camsı karbon elektrot (GCE) ve grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla (GR/GCE) yapılan voltametrik çalışmaları ile dikofolün GCE’de kalibrasyon grafiği ve GR/GCE’de yapılan musluk suyunda geri kazanım çalışmalarında Ivium pocketstat (potansiyostat galvanostat impedans analizörü) kullanılmıştır (Resim 3.1). Bu cihazla elde edilen veriler Ivium yazılımı ile değerlendirilmiştir. Hücre standı olarak C4 Cell Stand kullanılmıştır (Resim 3.2).



Resim 3.1. Ivium pocketstat analizör



Resim 3.2. C4 hücre standı

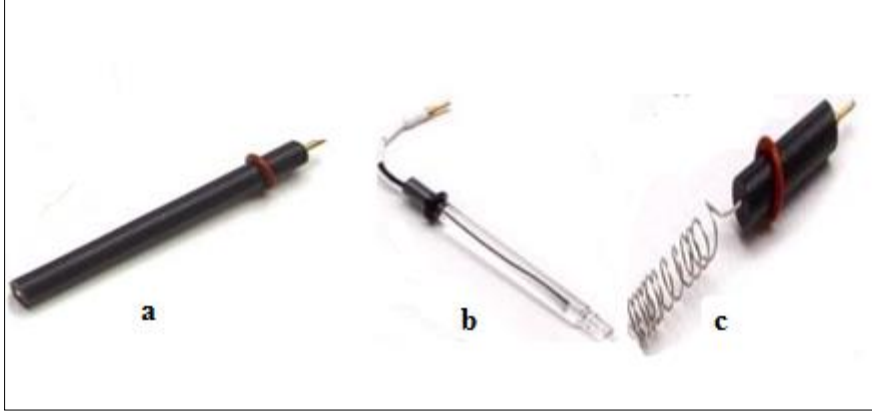
Dikofolün GR/GCE ile yapılan voltametrik çalışmalarında ve GCE ile yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında CHI Electrochemical Workstation CHI660B potansiyostat sistemi kullanılmıştır. Bu cihazla elde edilen verileri değerlendirmek amacıyla bilgisayarında bulunan CHI yazılımı kullanılmıştır. Hücre standı olarak BAS C3 kullanılmıştır.

pH ölçümleri Ohaus starter 3000 Bench pH metre ile yapılmıştır. Ölçüm yapılmadan önce pH metre, Ohaus standart pH tamponları kullanılarak üç noktada kalibre edilmiştir. Tartım işlemleri Bell marka ($\pm 0,0001$ g hassasiyetinde) terazi kullanılarak yapılmıştır.

Grafen oksit ve grafenin FTIR spektroskopisi ile fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Shimadzu IR Affinity-1 cihazı kullanılmıştır. Grafen tabakalarının kalınlığını ve büyüklüğünü belirlemek amacıyla sırasıyla atomik kuvvet mikroskobu (Nanosurf Easyscan 2, Nanosurf Instruments Inc.) ve geçirimli elektron mikroskobu (JEOL TEM 1400) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Elektrotlar

Deneysel çalışmalar sırasında üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (CHI104) kullanılmıştır (Resim 3.3)



Resim 3.3. a) Karbon elektrot, b) Ag/AgCl (3M NaCl) elektrot, c) Platin tel

Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrot (MF-2052, BAS) kullanılmıştır (Resim 3.3). Dikofolün GR/GCE ile yapılan çalışmalarında ve dikofolün GCE ile yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında farklı olarak doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır (Resim 3.3).

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddelerin hepsi analitik saflıkta olup formülü, markası Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Formülü	Markası
Asetonitril	CH ₃ CN	Merck
Grafit	C	Sigma-Aldrich
Potasyum Permanganat	KMnO ₄	Sigma-Aldrich
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Sodyum borhidrür	NaBH ₄	Merck

Çizelge 3.1. (devam) Kullanılan kimyasal maddeler

Sülfirik asit	H ₂ SO ₄	Carbo Erba
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Sodyum nitrat	NaNO ₃	Merck
Sodyum klorür	NaCl	Merck
Sodyum karbonat	Na ₂ CO ₃	Merck
Argon gazı	Ar	%99,99 spektro saflıkta
Kalsiyum klorür dihidrat	CaCl ₂ .2H ₂ O	Merck
Kurşun nitrat	Pb(NO ₃) ₂	Merck
Nikel nitrat hekzahidrat	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Merck
Kobalt nitrat	Co(NO ₃) ₂	Merck
Bakır nitrat trihidrat	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Merck
Dikofol	C ₁₄ H ₉ Cl ₅ O	Dr. Ehrenstorfer GmbH
Klorpirifos	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	Dr. Ehrenstorfer GmbH

3.4. Kullanılan Diğer Cihazlar ve Malzemeler

Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan camsı karbon elektrotla tekrar edilebilir sonuçlar elde edebilmek amacıyla her deneyden önce mekanik yoldan ön parlatma işlemi yapılmıştır. Bu amaçla parlatma pedi üzerine az miktarda alüminyum oksit (alümina, Al₂O₃, 0,05 µm) dökülerek deiyonize suyla bulamaç haline getirilmiştir. Elektrot yüzeyi bu bulamaç üzerinde 8 çizcek şekilde hareketler yapılarak temizlendikten sonra deiyonize suyla yıkanmıştır. Daha sonra içerisinde deiyonize su bulunan beher içerisinde konularak ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilerek elektrot yüzeyi temizlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan deiyonize su Millipore marka deiyonize su cihazından elde edilmiştir.

Elektrot yüzeyinin temizlenmesinde ve elektrot yüzeyini modifiyesinde kullanılan grafen süspansiyonun homojenize edilmesi amacıyla ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalarda hücre içerisindeki oksijeni uzaklaştırmak için % 99,99 saflıkta argon gazı kullanılmıştır.

Çözeltilerin hazırlanmasında ve ilave edilmesinde, mikro pipet olarak Microlit marka (0,5-10 µL), Genex Beta (5-50 µL) ve Thermo Finnpiette marka pipetler kullanılmıştır.

3.5. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.5.1. 0,1 M NaOH çözeltisinin hazırlanması

1,0 g sodyum hidroksit (NaOH) 250 mL'lik ölçülü bir balonda bir miktar deiyonize su ile çözüldükten sonra hacmi deiyonize su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

3.5.2. Elektrokimyasal özellikleri incelenen pestisit çözeltilerinin hazırlanması

1x10⁻² M dikofol stok çözeltisi

0,0074 g dikofol alınarak falkon tüp içerisinde çözünerek hacmi asetonyitril ile 2 mL'ye tamamlanmıştır.

1x10⁻² M klorpirifos stok çözeltisi

0,0070 g klorpirifos alınarak falkon tüp içerisinde çözünerek hacmi asetonyitril ile 2 mL'ye tamamlanmıştır.

3.5.3. Girişim etkisi incelenen katyon ve anyon çözeltilerinin hazırlanması

0,1 M Ca²⁺ stok çözeltisinin hazırlanması

0,147 g kalsiyum klorür dihidrat (CaCl₂. 2H₂O) alınarak 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra hacmi deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1M Pb²⁺ stok çözeltisinin hazırlanması

0,331 g kurşun(II) nitrat (Pb(NO₃)₂) alınarak 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra hacmi deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Ni²⁺ stok çözeltisinin hazırlanması

0,287 g nikel (II) nitrat hekzahidrat (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) alınarak 10 mL'lik ölçülü bir balonda bir miktar deiyonize su içerisinde çözöldükten sonra hacmi deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1M Co²⁺ stok çözeltisinin hazırlanması

0,291 g kobalt (II) nitrat (Co(NO₃)₂) alınarak 10 mL'lik bir ölçölü balonda bir miktar deiyonize su içerisinde çözöldükten sonra hacmi deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1M Cu²⁺ stok çözeltisinin hazırlanması

0,242 g bakır (II) nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) alınarak 10 mL'lik bir ölçölü balonda bir miktar deiyonize su içerisinde çözöldükten sonra hacmi deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1M CO₃²⁻ stok çözeltisinin hazırlanması

0,106 g sodyum nitrat (Na₂CO₃) alınarak 10 mL'lik bir ölçölü balonda bir miktar deiyonize su içerisinde çözöldükten sonra hacmi deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1M Cl⁻ stok çözeltisinin hazırlanması

0,0585 g sodyum klorür (NaCl) alınarak 10 mL'lik bir ölçölü balonda bir miktar deiyonize su içerisinde çözöldükten sonra hacmi deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1M NO₃⁻ stok çözeltisinin hazırlanması

0,0850 g sodyum nitrat (NaNO₃) alınarak 10 mL'lik bir ölçölü balonda bir miktar deiyonize su içerisinde çözöldükten sonra hacmi deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır.

3.5.4. Geri kazanım numunelerinin hazırlanması

Klorpirifosun çeşme suyu numunelerinin hazırlanması

1×10^{-4} M klorpirifos içeren musluk suyu numuneleri hazırlamak için 1×10^{-3} M standart klorpirifos çözeltisinden 0,1 mL alınarak musluk suyuyla hacmi 1 mL'ye tamamlanmıştır. Tanık çözelti olarak 1 mL musluk suyu, 1 mL asetonitril ve 8 mL 0,1M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Dikofolün çeşme suyu numunelerinin hazırlanması

1×10^{-4} M dikofol içeren musluk suyu numuneleri hazırlamak için 1×10^{-3} M standart dikofol çözeltisinden 0,1 mL alınarak musluk suyuyla hacmi 1 mL'ye tamamlanmıştır. Tanık çözelti olarak 1mL musluk suyu, 9 mL 0,1M NaOH çözeltisi kullanılmıştır

Dikofolün toprak numunelerinin hazırlanması

Toprak örneklerine 3,70 mg/kg dikofol bulunacak şekilde pestisit ilave edilmiştir. Toprak numunelerinden pestisit geri alınmak üzere, toprak numuneleri asetonitril ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra ekstrakte edilen dikofol suda hazırlanmış 10 mL 0,1 M NaOH çözeltisine ilave edilerek, standart ekleme yöntemi ile analiz edilmiştir.

3.6. Grafenin Sentezlenmesi

Grafenin kimyasal yoldan sentezi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamak grafitten grafen oksit eldesi, ikinci basamak ise grafen oksitten indirgeme yöntemiyle grafenin elde edilmesinden oluşmaktadır.

3.6.1. Grafitten grafen oksit elde edilmesi

Sentetik grafit Hummers yöntemiyle (Hummers ve Offeman, 1958) grafen oksite (GO) çevrilmiştir. Bu amaçla 1,0 g grafit beher içerisine alındıktan sonra buz banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Üzerine 23 mL derişik H_2SO_4 ve 3,0 g $KMnO_4$ eklendikten sonra sıcaklık

20 °C'un altında kalacak şekilde 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti buz banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılarak, üzerine 46 mL deiyonize su yavaşça ve dikkatli bir şekilde eklenmiştir. Sıcaklık 98 °C'a ulaştıktan sonra 30 dakika daha karıştırılmıştır. Daha sonra karışım üzerine 140 mL saf su ve 8,5 mL H₂O₂ ilave edilerek karışım sarı-kahve rengine dönüşmüştür. Burada reaksiyona girmeyen potasyum permanganat ve mangan dioksit, H₂O₂ ilavesiyle Mn²⁺ye indirgenmiştir. Karıştırma işlemi bittikten sonra çözelti santrifüjlenmiştir. Çökelek % 5'lik HCl çözeltisi ile 5 defa yıkanmıştır. Yıkama işleminin tamamlandığını anlamak için yıkama suyuna BaCl₂ ilave edilmiştir. BaSO₄ çökeleği gözlemlendiğinde yıkama işlemine devam edilmiştir. Yıkama işlemi bittikten sonra elde edilen katı grafen oksit 60 °C'de vakum etüvde kurutulmuştur.

3.6.2. Grafen oksitten grafen eldesi

Elde edilen grafen oksit derişimi 1mg/mL olacak şekilde deiyonize suya alınmıştır. Bunun için 100 mg grafen oksit tartılarak 100 mL deiyonize su içerisinde konulmuş ve grafen oksitin homojen bir süspansiyonunu sağlamak için 2 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra grafen oksit çözeltisinin pH'sını 10'a getirmek için 1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Daha sonra grafen oksitin indirgenmesi için bu çözeltinin üzerine yavaşça 200 mg NaBH₄ ilave edilmiş ve 80 °C'de 6 saat karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen grafen süspansiyonu saf su ile 5 defa yıkanmıştır. Son olarak çözeltinin hacmi 100 mL'ye deiyonize su ile tamamlanmıştır (1 mg/mL olacak şekilde). Daha sonra elde edilen grafen çözeltisi karakterizasyon için 60 °C sıcaklıktaki vakum etüvde 2 gün bekletilerek kurutulmuştur.

3.7. Grafen ile Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotun Hazırlanması

Su içerisinde derişimi 1 mg/mL olan grafen çözeltisi ultrasonik banyoda dispers oluncaya kadar bekletilmiştir. Dispers olan grafen çözeltisinden 5 µL alınarak yüzeyi temizlenmiş ve kurutulmuş camsı karbon elektrot yüzeyine damlatılarak oda şartlarında kurumaya bırakılmıştır. Gün içerisinde kuruyan elektrot, elektrokimyasal çalışmalar için deiyonize su ile yıkandıktan sonra kullanılmıştır.

3.8. Elektrokimyasal Çalışmalardaki Deneysel İşlemler

3.8.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot elektrokimyasal hücre içerisindeki destek elektrot içerisine daldırılarak dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Analit ilave edildikten sonra 5 dakika argon gazı geçirilmiş ve bu şekilde en az 1 dakika karıştırıldıktan sonra ölçüm alınmıştır. Çalışma elektrotu olarak camı karbon ve grafen ile modifiye edilmiş camı karbon kullanılmıştır. Her pestisit için uygun çalışma potansiyel aralığı belirlenerek bu aralıkta ölçümler alınmıştır. Dönüşümlü voltametriden, elektrodun şartlandırılması ve pestisitlerin elektrokimyasal karakterizasyonu amacıyla faydalanılmıştır.

3.8.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

Dönüşümlü voltametride belirlenen uygun potansiyel aralığı diferansiyel puls voltametrisi için de kullanılmıştır. Her pestisit için uygun parametreler belirlenerek diferansiyel puls voltamogramları alınmıştır. Her pestisit ilavesinden sonra mutlaka 5 dakika argon gazı geçirilerek çözelti en az 1 dakika karıştırılmıştır. Hem camı karbon elektrot hemde grafen ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotla her pestisit için kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve analiz yöntemi geliştirilmiştir.

3.8.3. Diferansiyel adsorptif sıyırma voltametrisi (DPAdSV)

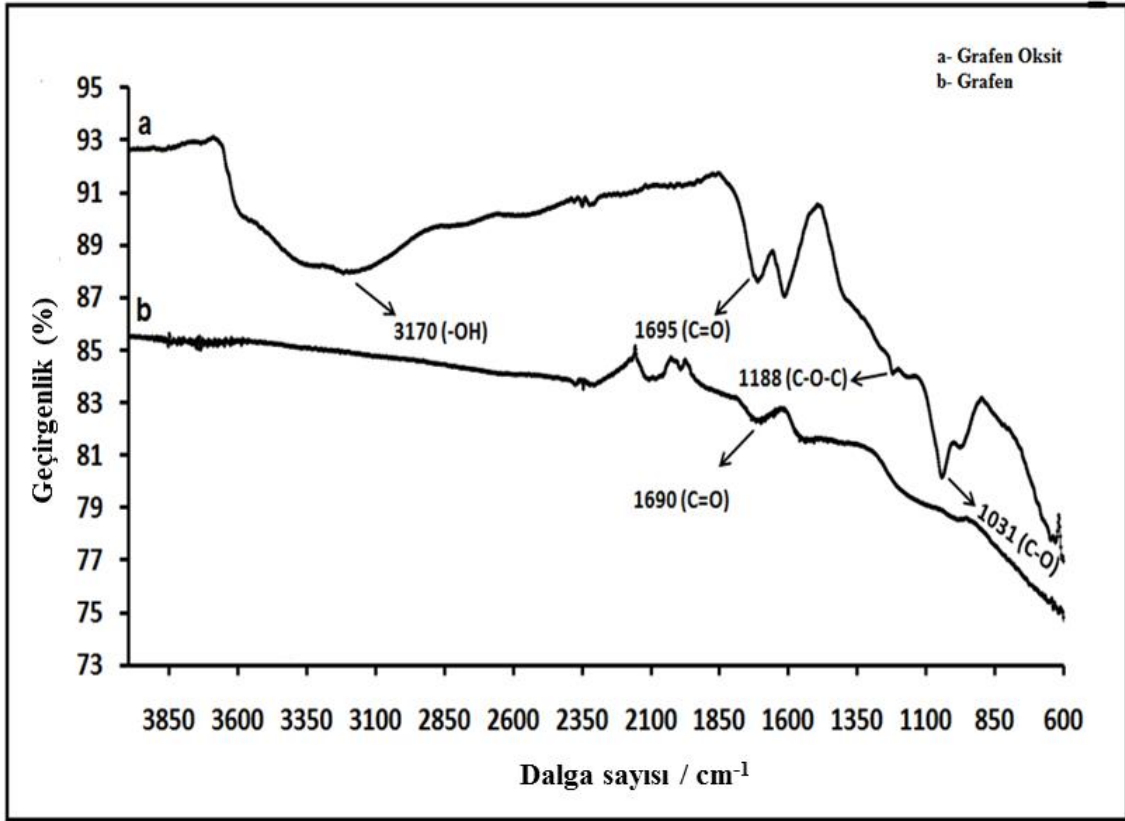
Dönüşümlü voltametri çalışmalarında belirlenen potansiyel aralığında adsorptif sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Bunu için biriktirme süresi ve biriktirme potansiyelinin akım üzerine etkisi incelenerek uygun biriktirme süresi ve potansiyeli belirlenmiştir. Optimize edilen şartlar altında kalibrasyon grafiği ve tayin yöntemi oluşturulmuştur.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle grafitten, grafen oksit ve grafen oksitten de grafen sentezlenmiştir. Grafen oksit (GO) ve grafenin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Grafenin tabaka kalınlığını ve plaka genişliğini belirlemek amacıyla AFM ve TEM kullanılmıştır. Daha sonra iki farklı gruba ait pestisitlerin elektrokimyasal davranışları camı karbon elektrot ve grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanarak, dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi ile incelenmiştir. Organofosfat grubundan klorpirifos, organoklorür grubundan dikofol, tayini yapılan pestisitlerdir. Bu pestisitlerin tayini için en uygun deneysel şartlar belirlendikten sonra yöntem doğrulaması yapılmıştır. Bunun yanında bu pestisitlere doğal su ve toprakta bulunun inorganik türlerin girişim etkisi incelenmiştir. Geliştirilen yöntem musluk suyunda ve toprakta pestisitlerin analizi için uygulanmıştır.

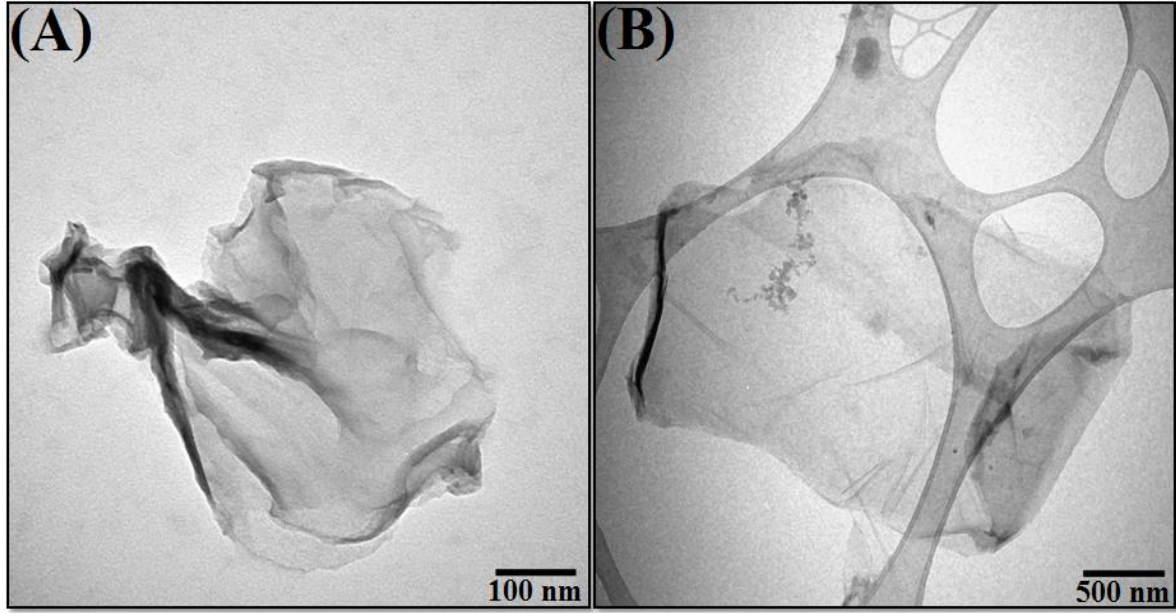
4.1. Grafen Oksit (GO) ve Grafenin (GR) Karakterizasyonu

FTIR spektroskopisi: GO ve GR'nin fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde FTIR çok etkili bir yöntemdir. Şekil 4.1'de GO'nun spesifik bandları gösterilmektedir. 3170 cm^{-1} civarındaki yayvan ve geniş pik -OH gerilme bandını, 1695 cm^{-1} deki C=O gerilme bandını, 1188 cm^{-1} deki C-O-C gerilme bandını ve 1031 cm^{-1} deki alkoksi grubuna ait C-O gerilme bandını göstermektedir (Paredes, Villar-Rodil, Martinez-Alonso ve Toscon, 2008). GO'nun indirgenmesi sırasında grafen oksit bandları azalır ya da tamamen kaybolur. Şekil.4.1'de gösterilen 1560 cm^{-1} 'deki band grafenin karbon iskeletine ait C=C bandını göstermektedir. Bunun yanında grafen üzerindeki C=O grubu tamamen indirgenmediğinden zayıf bir band olarak varlığını sürdürmektedir.



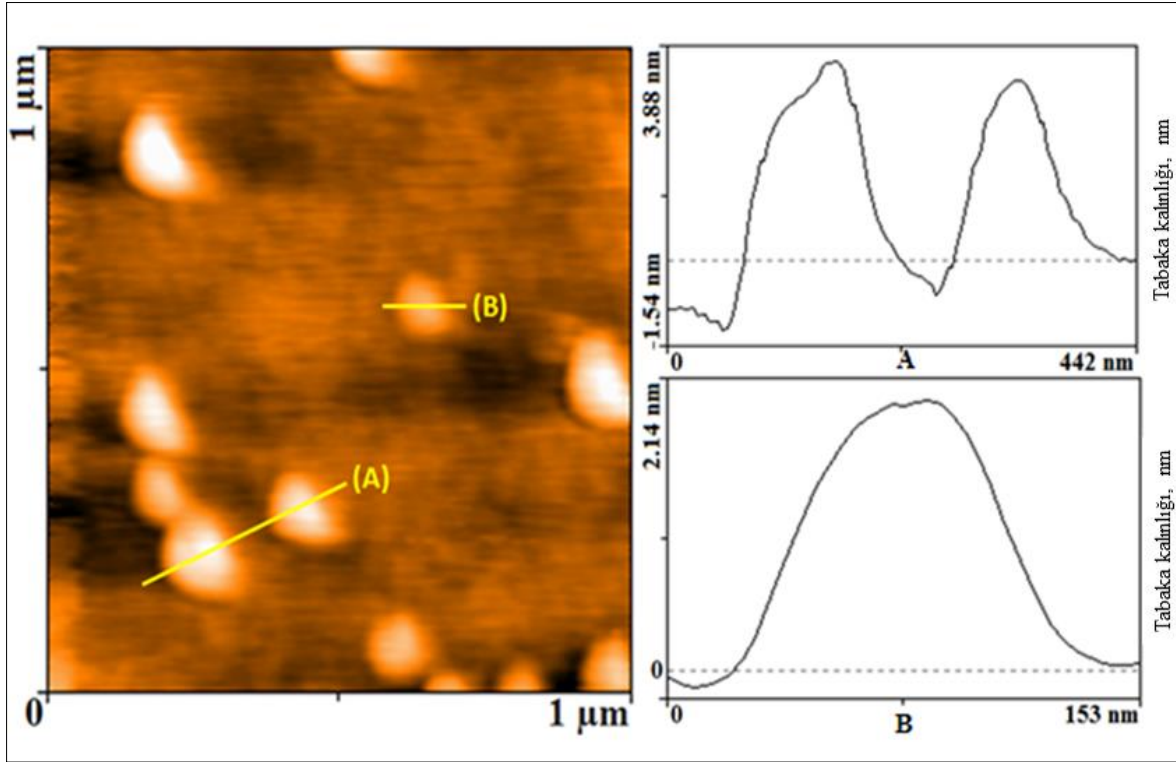
Şekil 4.1. Grafen oksit (a) ve grafenin (b), FTIR spektrumları

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM): GO ve GR'nin plaka genişliği TEM ile karakterize edilmiştir. GO ve GR'nin buruşuk yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir. % 0,5 nafyon içeren GO ve GR örnekleri deiyonize su ile 1000 kat seyreltilmiştir. Daha sonra 1 saat boyunca ultrasonik banyo içerisinde bekletilerek TEM ölçümleri için hazırlanmıştır. TEM görüntüleri holey karbon TEM gridi kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 4.2'de GO tabakalarının indirgenmeden sonra birkaç tabakadan oluşan grafene dönüştüğünü açıkça göstermektedir.



Şekil 4.2. GO (a) ve GR (b) tabakalarının TEM görüntüleri

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM): Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) GR tabakalarının kalınlıklarını tayin etmede kullanılan önemli bir tekniktir. NaBH_4 ile indirgenen GO tabakalarından elde edilen GR, N-metil-2-pirolidon içerisinde 1 mL’de 1 mg olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu çözelti N-metil-2-pirolidon ile 1000 kat seyreltildikten sonra, ultrasonik banyo içerisinde 2 saat bekletilerek temiz silikon yonga üzerine damlatılmıştır. Şekil 4.3’te AFM görüntüleri ve GR tabakalarının kalınlıkları gösterilmektedir. Grafen tabakalarının kalınlığı yaklaşık 2 nm’dir. Bu tabaka kalınlığı, 5 veya 6 grafen tabakasına karşılık gelmektedir.



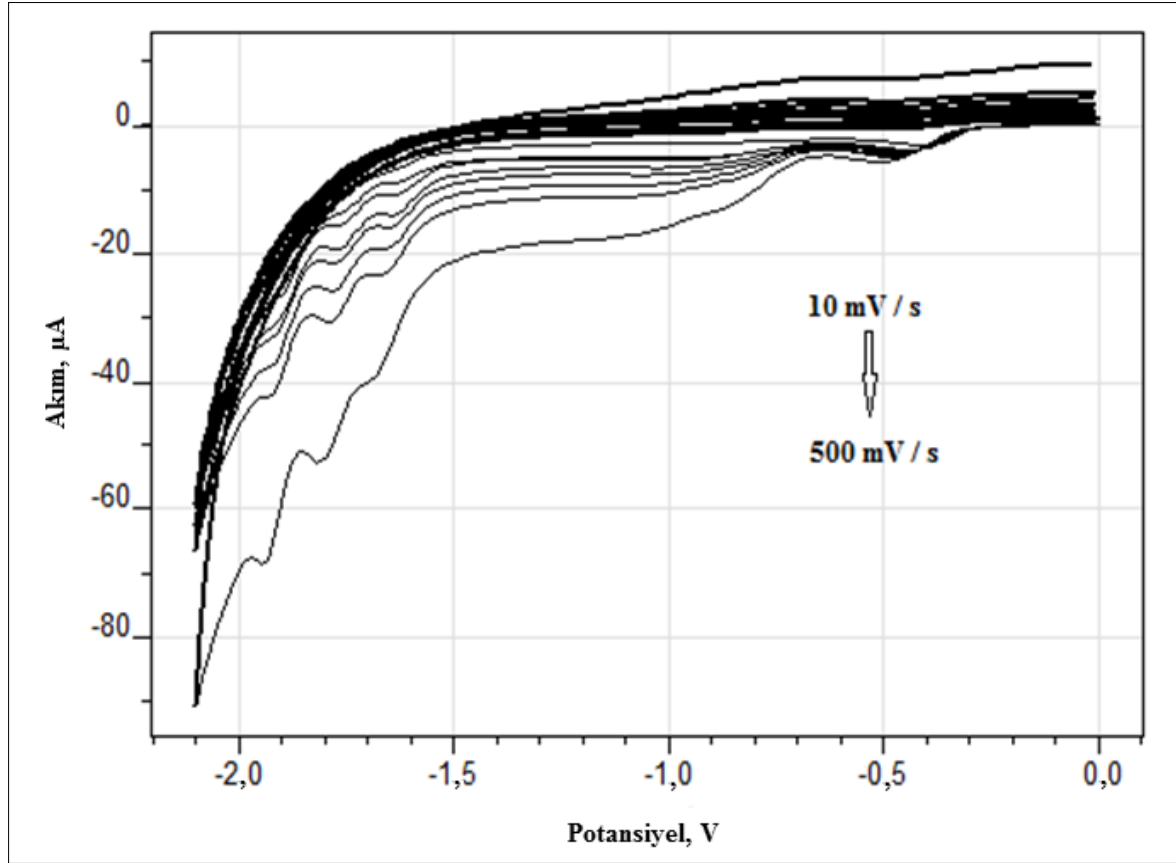
Şekil 4.3. Ayırıştırılmış GR tabakalarının AFM görüntüleri

4.2. Klorpirifosun Camsı Karbon Elektrotla Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Klorpirifosun elektrokimyasal davranışının incelenmesine yönelik voltametrik çalışmalar camsı karbon elektrot (GCE) ve grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot (GR/GCE) kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV), diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi (DPAdSV) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Klorpirifosun camsı karbon elektrotla dönüşümlü voltametri çalışmaları

Klorpirifosun CV çalışmaları ilk olarak 0,1 M NaOH içerisinde çalışma elektrodu olarak GCE ile gerçekleştirilmiştir. Klorpirifosun dönüşümlü voltamogramları 0 V'tan başlayarak negatif yönde -2,1 V'a ve -2,1 V'tan geri yönde 0 V'a kadar potansiyel taraması yapılmıştır. $4,98 \times 10^{-5}$ M derişimindeki klorpirifosun 10, 25, 50, 100, 150, 200, 500 mV s^{-1} deki potansiyel tarama hızlarındaki voltamogramları incelenmiştir (Şekil 4.4).

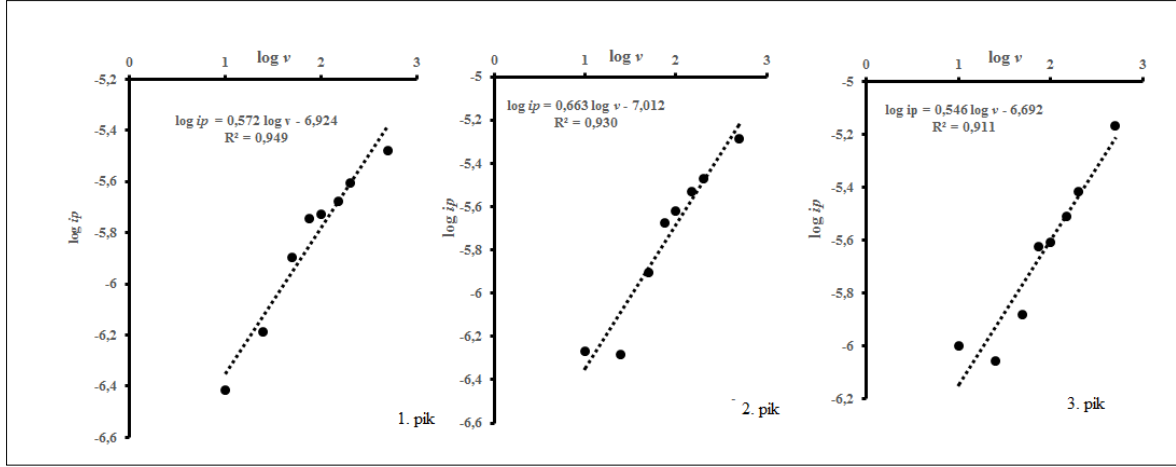


Şekil 4.4. Klorpirifosun GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları (0,1 M NaOH, $C_{\text{klorpirifos}}: 4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Çizelge 4.1. GCE ile klorpirifosun pik akımına ve potansiyeline farklı potansiyel tarama hızlarının etkisi (0,1 M NaOH, $C_{\text{klorpirifos}}: 4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Tarama Hızı mV / s	1. Pik Potansiyeli (mV)	2. Pik Potansiyeli (mV)	3. Pik Potansiyeli (mV)	1. Pik akımı (μA)	2.pik akımı (μA)	3.pik akımı (μA)
10	-1636	-1765	-1883	0,39	0,54	1,01
25	-1620	-1741	-1886	0,65	0,52	0,88
50	-1620	-1749	-1892	1,27	1,25	1,31
75	-1632	-1761	-1899	1,81	2,12	2,38
100	-1636	-1768	-1900	1,88	2,39	2,46
150	-1650	-1776	-1914	2,10	2,94	3,09
200	-1648	-1784	-1920	2,47	3,38	3,83
500	-1670	-1810	-1940	3,31	5,16	6,80

$4,98 \times 10^{-5}$ M klorpirifosun pik akımına ve potansiyeline farklı potansiyel tarama hızlarının etkisini incelemek için $\log ip$ - $\log v$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Klorpirifosun GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen $\log ip$ - $\log v$ grafiği (0,1 M NaOH, $C_{\text{klorpirifos}}: 4,98 \times 10^{-5}$ M)

Her pik akımının logaritma değerinin farklı potansiyel tarama hızının logaritma değeri ile değişimi incelendiğinde aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir:

- | | |
|--|---|
| 1. pik için; $\log ip$ (A) = $0,572 \log v$ (mV s^{-1}) - 6,924 | $R^2 = 0,949$ ($v = 10\text{-}500 \text{ mV s}^{-1}$) |
| 2. pik için; $\log ip$ (A) = $0,663 \log v$ (mV s^{-1}) - 7,012 | $R^2 = 0,930$ ($v = 10\text{-}500 \text{ mV s}^{-1}$) |
| 3. pik için; $\log ip$ (A) = $0,546 \log v$ (mV s^{-1}) - 6,692 | $R^2 = 0,911$ ($v = 10\text{-}500 \text{ mV s}^{-1}$) |

Bu eşitliklerden yararlanarak elektrot reaksiyonunun davranışı belirlenir. $\log v$ 'ye karşı $\log ip$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden yararlanarak elektrot yüzeyindeki reaksiyonun difüzyon kontrollü ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığına karar verilir. Randles-Sevcik eşitliğinden, difüzyon kontrollü reaksiyonlar için $\log ip$ ve $\log v$ arasında eğimi 0,5 olan bir doğru elde edilir. Eğer reaksiyon adsorpsiyon kontrollü ise eğim 1'e eşit olur. 0,75 gibi ara değerlerde ise difüzyon ve adsorpsiyon kontrolünün beraber olduğu durum söz konusudur (Bard and Faulkner, 2001). Burada klorpirifosun her piki için oluşturulan $\log v$ 'ye karşı $\log ip$ denkleminde elde edilen eğimler 0,5'ten bir miktar büyük ve 0,5'e yakın olduğundan adsorpsiyon etkisi altında difüzyon kontrolü olduğuna karar verilmiştir.

4.2.2. Klorpirifosun camısı karbon elektrotla diferansiyel puls voltametrisi çalışmaları

Klorpirifosun GCE ile yapılan çalışmalarında en iyi sonuç pH: 13'te gözlenmiştir (Manisankar, 2005). Bu nedenle klorpirifos için yapılan bütün elektrokimyasal çalışmalarda 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Cihaz parametrelerinin optimizasyonu

Voltametik çalışmalarda kullanılan cihazların puls genişliği, puls süresi, tarama hızı, basamak potansiyeli gibi parametreleri tayin edilecek maddeye ait pik akımını ve şeklini etkilemektedir. Bu nedenle cihazın optimizasyonu tayin edilecek her madde için ayrıca yapılmalıdır. Çizelge 4.2'de klorpirifos için yapılan optimizasyon çalışmalarının sonuçları gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Klorpirifosun GCE ile DPV yöntemi için belirlenen optimum cihaz parametreleri

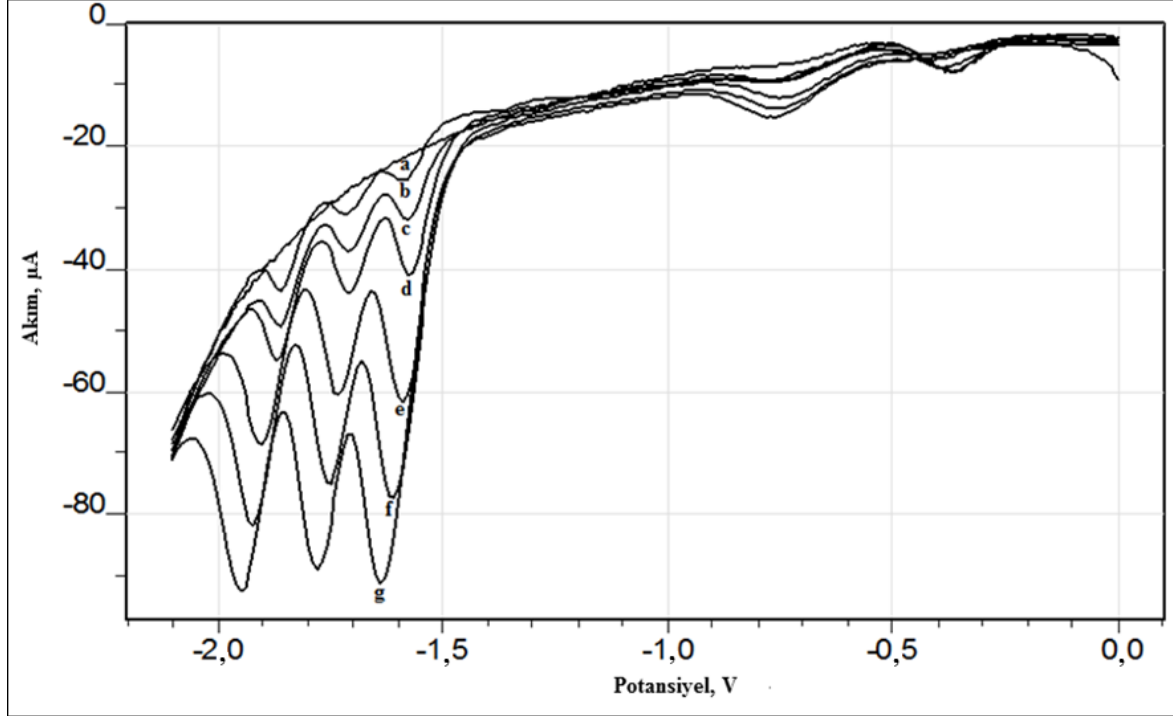
Parametre	DPV
Başlangıç potansiyeli, V	0
Bitiş potansiyeli, V	-2,1
Puls genişliği, mV	90
Basamak potansiyeli, mV	10
Tarama hızı, mV s ⁻¹	50
Puls süresi, ms	7
Durulma süresi, s	15

(C_{klorpirifos}=4,98x10⁻⁵ M, 0,1M NaOH çözeltisinde)

Klorpirifosun camısı karbon elektrot kullanılarak diferansiyel puls voltametrisi yöntemiyle tayini

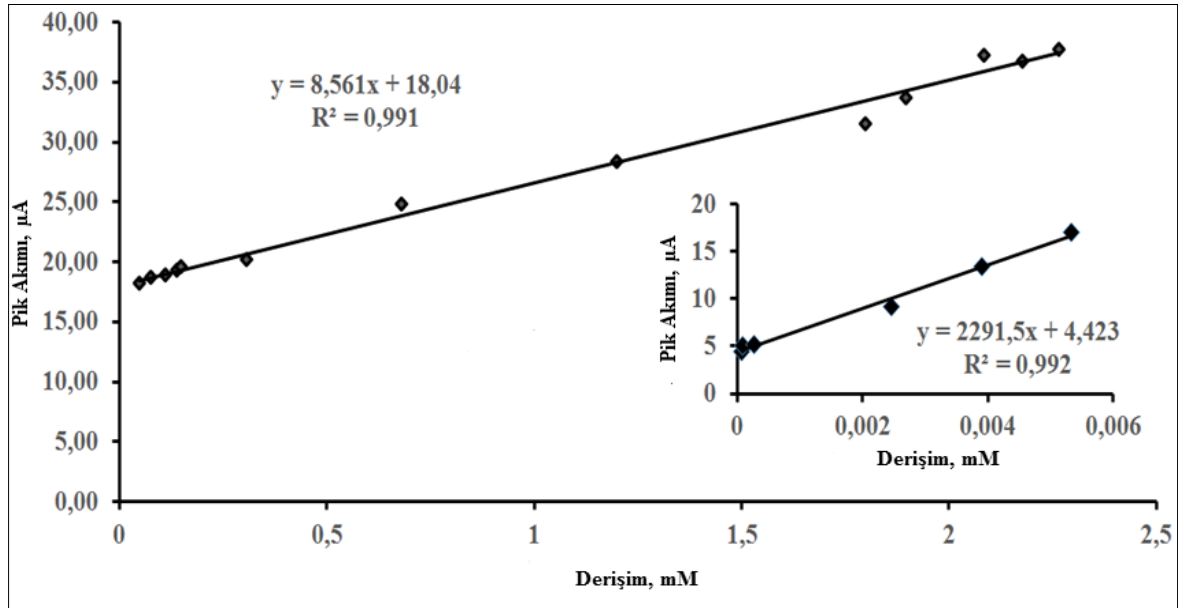
Klorpirifos 0,1 M NaOH içerisinde çalışma parametreleri optimize edildikten sonra analitik derişim aralığı belirlenmiştir. Bu amaçla destek elektrolit üzerine klorpirifosun farklı derişimlerindeki standart çözeltilerinden µL düzeyinde eklemeler yapılarak voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.6). Klorpirifosun farklı derişimleri ile alınan

voltamogramlardan yararlanarak derişime karşı pik akımı grafiğıe geçirilerek kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur (Şekil 4.7).



Şekil 4.6. Farklı derişimlerdeki klorpirifosun GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisinde DPV yöntemiyle elde edilen voltamogramları; a) 0,1 M NaOH, b) $6,08 \times 10^{-8}$ M, c) $4,19 \times 10^{-7}$ M, d) $3,91 \times 10^{-6}$ M, e) $1,49 \times 10^{-3}$ M, f) $1,70 \times 10^{-3}$ M, g) $2,08 \times 10^{-3}$ M klorpirifos ($\Delta E=90$ mV, $E_s=10$ mV, $\nu=50$ mV s $^{-1}$)

GCE kullanılarak DPV yöntemiyle alınan voltamogramlardan klorpirifosun iki farklı derişim bölgesinde doğrusallık gösterdiği görölmüştür.



Şekil 4.7. GCE ile DPV yöntemi kullanılarak klorpirifosun derişimle pik akımı değışimi (0,1 M NaOH çözeltisi, $\Delta E=90$ mV, $E_s=10$ mV, $\nu=50$ mV s⁻¹)

Şekil 4.7’de görülen kalibrasyon grafiğinde iki ayrı doğrusal çalışma aralığı vardır. Bu doğrusal çalışma aralıkları; $6,31 \times 10^{-7}$ - $5,32 \times 10^{-6}$ M ile $5,32 \times 10^{-6}$ - $2,27 \times 10^{-3}$ M’dir. Bu iki doğrusal çalışma aralıklarının kalibrasyon denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$\begin{array}{lll} I (\mu A) = 2291,5 C (mM) + 4,423 & R^2 = 0,992 & (6,31 \times 10^{-7} - 5,32 \times 10^{-6} \text{ M}) \\ I (\mu A) = 8,561 C (mM) + 18,04 & R^2 = 0,991 & (5,32 \times 10^{-6} - 2,27 \times 10^{-3} \text{ M}) \end{array}$$

Klorpirifosun GCE ile DPV yöntemi kullanılarak gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerlerinin hesaplanması

Klorpirifos için DPV yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiğinden LOD değeri, 3 s/m formülünden, LOQ değeri ise 10 s/m formülünden hesaplanmıştır. Burada m değeri kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Matrikste klorpirifos varlığının bulunması amacıyla çok düşük bir derişimde olacak şekilde $6,03 \times 10^{-8}$ M klorpirifosun 10 kez voltamogramı alındı. Ölçülen pik akımlarına Q testi % 95 GS’nde uygulanarak birbirine en yakın 7 pik akımı belirlenerek pik akımının standart sapmasından s değeri bulunmuştur.

Klorpirifosun GCE ile DPV yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon doğrusu için LOD ve LOQ sırasıyla $1,89 \times 10^{-7}$ M ve $6,31 \times 10^{-7}$ M değerindedir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen tüm veriler Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Klorpirifosun GCE kullanılarak DPV yöntemiyle 0,1 M NaOH ortamında tayin edilebilmesi için gerekli analitik parametreler

Parametreler	1. kalibrasyon doğrusu	2. kalibrasyon doğrusu
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$6,31 \times 10^{-7}$ - $5,32 \times 10^{-6}$	$5,32 \times 10^{-6}$ - $2,27 \times 10^{-3}$
Eğim ($\mu\text{A} / \text{mM}$)	2291,5	8,561
Korelasyon katsayısı	0,992	0,991
Gözlenebilme sınırı, LOD (M)	$1,89 \times 10^{-7}$	
Tayin sınırı LOQ (M)	$6,31 \times 10^{-7}$	
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (% BSS)	0,53*	
Pik akımının tekrarlanabilirliği (% BSS)	9,33*	

N*=7

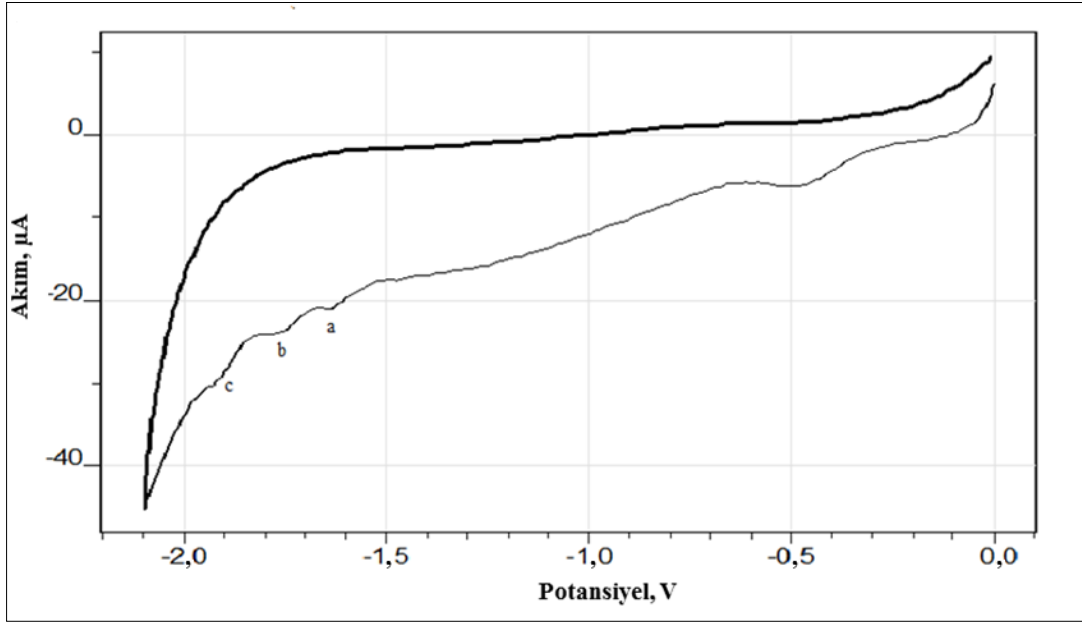
4.3. Klorpirifosun Grafenle Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrotla Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

4.3.1. Grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrodun hazırlanması

Derişimi 1 mg mL^{-1} olan grafen alınarak ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildikten sonra $5 \mu\text{L}$ alınarak camı karbon elektrot üzerine damlatılmıştır. Oda şartlarında kuruyana kadar beklenerek grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrot fiziksel yoldan hazırlanmıştır. Hazırlanan modifiye elektrotun kararlı bir hale gelmesi için 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde 25 kez dönüşümlü voltametri alınarak elektrot şartlandırılmıştır.

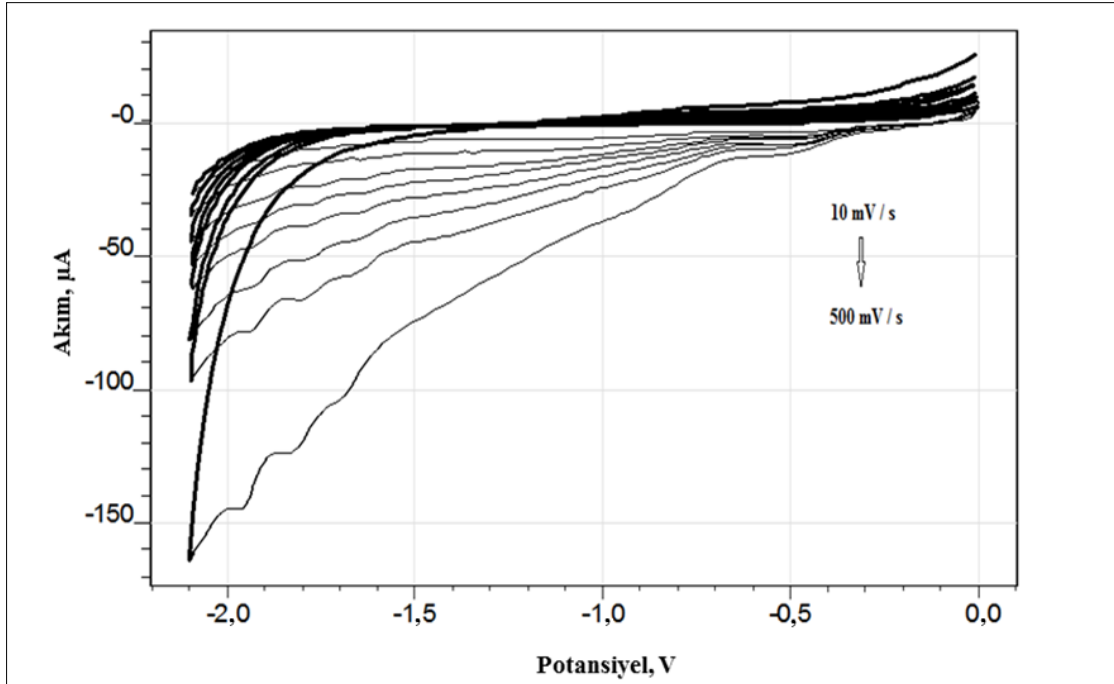
4.3.2. Klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrotla dönüşümlü voltametri çalışmaları

Klorpirifosun dönüşümlü voltametri çalışmaları 0,1 M NaOH içerisinde GR/GCE ile incelenmiştir. Klorpirifosun dönüşümlü voltamogramları 0 V'dan başlayarak negatif yönde -2,1 V'a ve -2,1 V'dan pozitif yönde 0 V'a kadar potansiyel taraması yapılmıştır. $4,98 \times 10^{-5}$ M derişimindeki klorpirifosun 0,1 M NaOH içerisinde GR/GCE ile alınan voltamogramı Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. $4,98 \times 10^{-5}$ M klorpirifosun GR/GCE ile 0,1M NaOH içerisindeki dönüşümlü voltamogramı (a: 1. pik, b: 2. pik, c: 3. pik, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$)

$4,98 \times 10^{-5}$ M klorpirifosun 10, 25, 50, 100, 150, 200, 500 mV s^{-1} deki potansiyel tarama hızlarında voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.9). Bu farklı potansiyel tarama hızlarının pik akımına ve potansiyeline etkisi incelenmiştir (Çizelge 4.4).

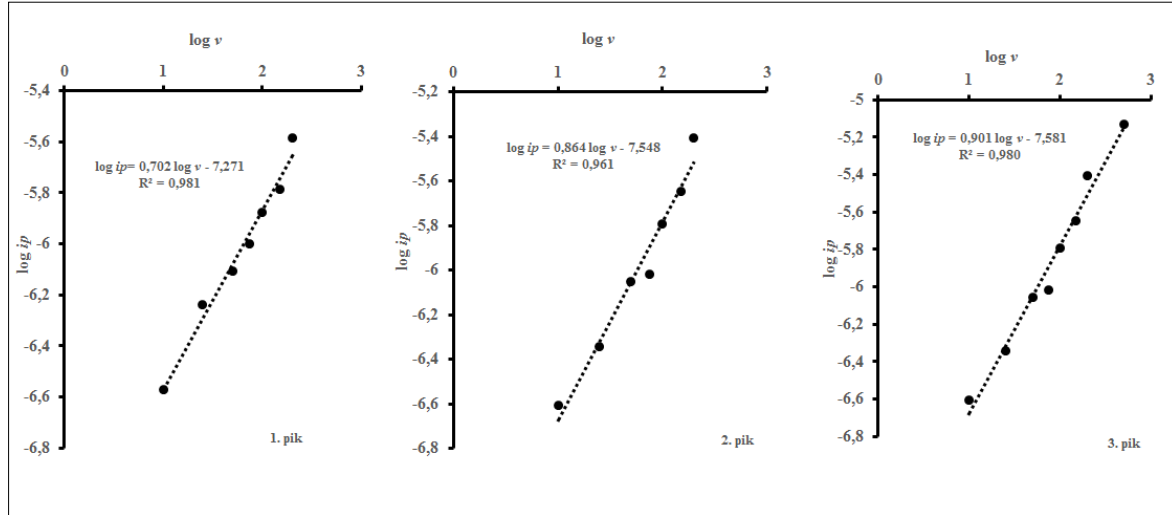


Şekil 4.9. $4,98 \times 10^{-5}$ M klorpirifosun GR/GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları (0,1M NaOH)

Çizelge 4.4. GR/GCE ile klorpirifosun pik akımına ve potansiyeline farklı potansiyel tarama hızlarının etkisi (0,1 M NaOH, $C_{\text{klorpirifos}}: 4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$)

Tarama Hızı (mV s^{-1})	1. Pik Potansiyeli (mV)	2. Pik Potansiyeli (mV)	3. Pik Potansiyeli (mV)	1. Pik akımı (μA)	2. pik akımı (μA)	3. pik akımı (μA)
10	-1603	-1741	-1892	0,27	0,18	0,25
25	-1617	-1752	-1897	0,58	0,54	0,45
50	-1623	-1754	-1903	0,78	1,09	0,84
75	-1635	-1770	-1917	1,00	0,92	0,60
100	-1644	-1768	-1928	1,34	1,34	1,62
150	-1650	-1782	-1932	1,64	2,24	2,26
200	-1664	-1800	-1928	2,61	2,83	3,92
500	-1690	-1820	-1960	4,22	5,88	7,46

Akımın difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını belirlemek amacıyla $\log ip$ - $\log v$ grafikleri her bir pik için çizilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. $4,98 \times 10^{-5} \text{ M}$ klorpirifosun GR/GCE’te farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen $\log ip$ - $\log v$ grafiği (0,1M NaOH, pH :13)

Her pik akımının logaritma değerinin farklı potansiyel tarama hızının logaritma değeri ile değişimi incelendiğinde aşağıdaki eşitler elde edilmiştir;

- | | |
|---|--|
| 1. pik için; $\log i_p (A) = 0,702 \log v (mV s^{-1}) - 7,227$ | $R^2 = 0,980$ ($v = 10-500 mV s^{-1}$) |
| 2. pik için; $\log i_p (A) = 0,864 \log v (mV s^{-1}) - 7,548$ | $R^2 = 0,961$ ($v = 10-500 mV s^{-1}$) |
| 3. pik için; $\log i_p (A) = 0,9011 \log v (mV s^{-1}) - 7,581$ | $R^2 = 0,980$ ($v = 10-500 mV s^{-1}$) |

Her pik için potansiyel tarama hızının logaritmasının pik akımının logaritmasına karşı grafiğe geçirildiğinde eğimin 0,5'ten büyük ve 1'e daha yakın olduğundan dolayı ağırlıklı olarak adsorpsiyon kontrollü olduğu düşünülmüştür (Bard and Faulkner, 2001).

Klorpirifosun GC elektrota kıyasla GR/GCE üzerinde adsorpsiyon etkisinin hayli yüksek olması nedeniyle, grafen modifikasyonun hedeflenen sonucu verdiği ve klorpirifosun analitik tayininde diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisinin (DPAdSV) kullanılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

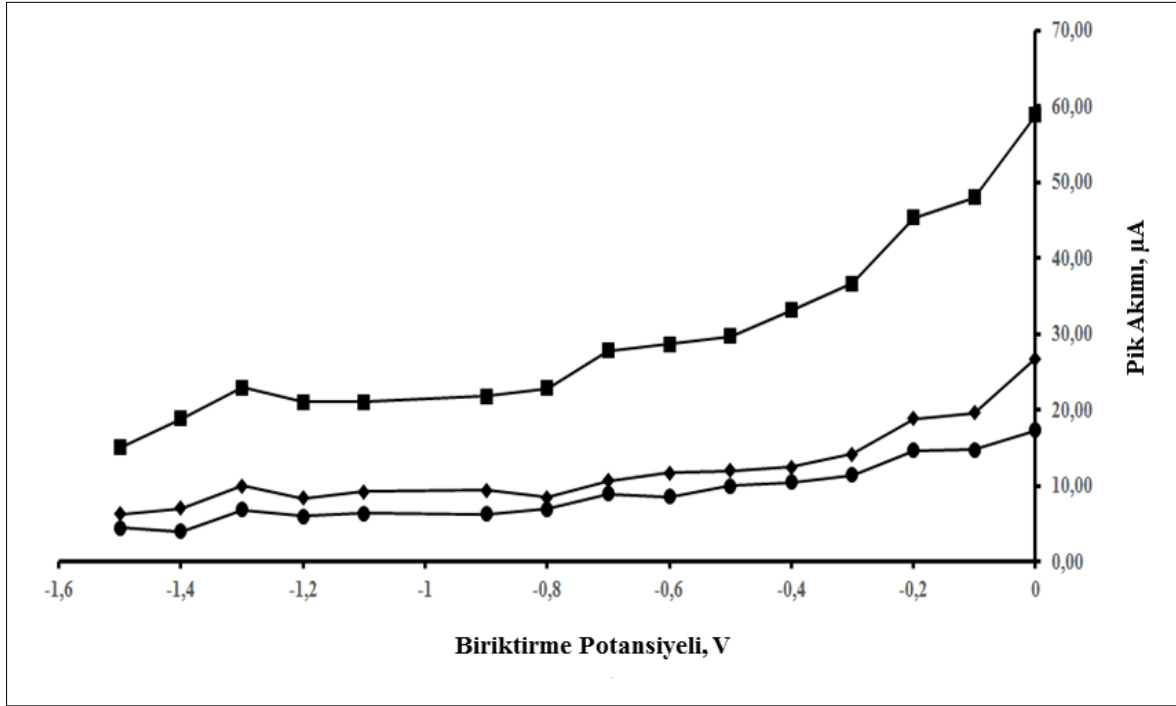
4.3.3. Klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrotla diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi çalışmaları

Klorpirifosun GR/GCE ile tayininde 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Klorpirifosun GR/GCE ile yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında her bir pik için çizilen $\log i_p - \log v$ grafiklerinden klorpirifosun elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü olduğu tespit edilmiş ve diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi ile analizine karar verilmiştir. Bunun için adsorpsiyonun gerçekleşeceği uygun biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi tespit edilmiştir. Uygun biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi belirlendikten sonra cihaz parametreleri olan basamak potansiyeli, puls süresi ve basamak potansiyeli optimize edilmiştir.

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi

Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde optimum biriktirme potansiyelinin (E_{bir}) belirlenmesinde $4,98 \times 10^{-5}$ M klorpirifos kullanılmıştır. 15 s biriktirme süresinde, biriktirme potansiyeli 0 V'tan -1,5 V'a kadar 100 mV aralıklarla değiştirilerek, pik akımı ile değişimi grafiğe geçirilmiştir. Biriktirme potansiyelinin akım

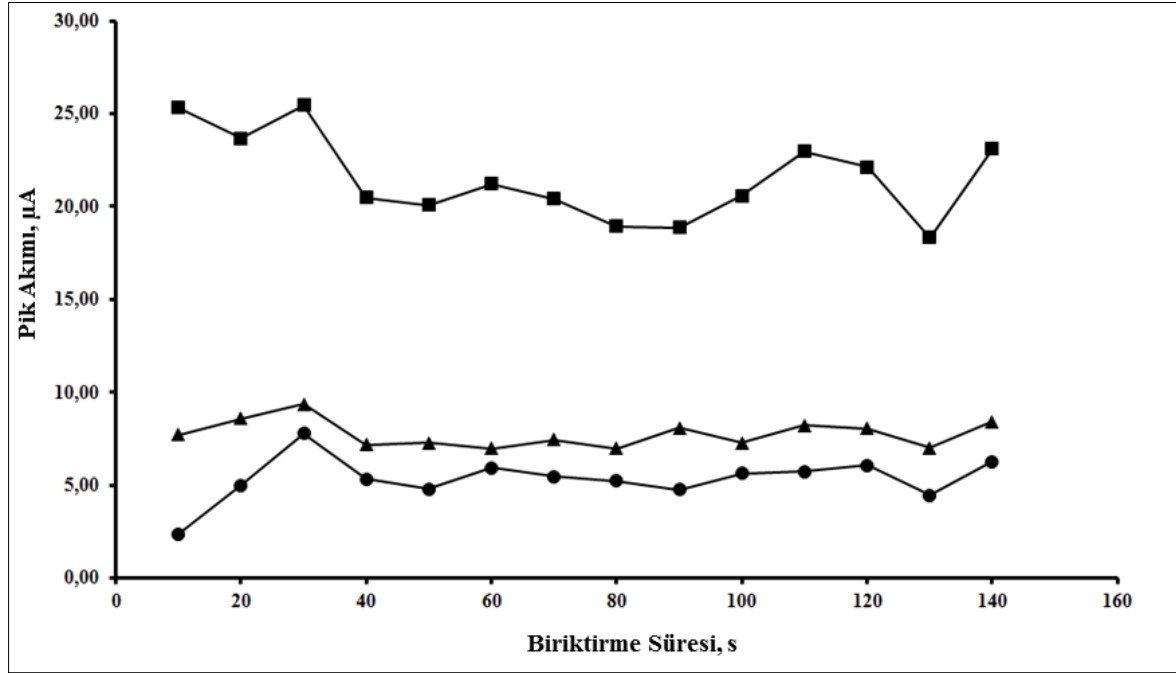
üzerine etkisi incelendiğinde en iyi pik akımın 0 V'ta elde edildiği görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda bu potansiyel kullanılmıştır. Şekil 4.11'de biriktirme potansiyelinin pik akımına olan etkisini göstermektedir.



Şekil 4.11. $4,98 \times 10^{-5}$ M klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen pik akımın biriktirme potansiyeli ile değişimi (●: 1. pik, ▲: 2. pik, ■: 3. pik, $\Delta E=80$ mV, $E_s=6$ mV, $v=50$ mV s⁻¹, $t_{bir}=15$ s)

Biriktirme süresinin belirlenmesi

$4,98 \times 10^{-5}$ M klorpirifosun 0,1 M NaOH çözeltisinde DPAdSV yöntemi kullanılarak GR/GCE ile pik akımı üzerine biriktirme süresinin etkisi incelenmiştir. Biriktirme süresi 10 s'den 140 s'ye kadar değiştirilerek pik akımına olan etkisinden yararlanarak optimum biriktirme süresi belirlenmiştir. 0 V biriktirme potansiyelinde, biriktirme süresinin pik akımına etkisi incelendiğinde 1. pik ve 2. pikte 30 s kadar pik akımının arttığı, bundan sonra akımın azaldığı gözlenmiştir. 3. pikte ise en yüksek pik akımı 30 s'de gözlenmiştir. Bunlardan yararlanarak biriktirme süresi 30 s olarak belirlenmiştir. Şekil 4.12, biriktirme süresinin pik akımına olan etkisini göstermektedir.



Şekil 4.12. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen, $4,98 \times 10^{-5}$ M klorpirifos pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (●: 1. pik, ▲: 2. pik, ■: 3. pik, $E_{bir}=0$ V, $v=50$ mV s⁻¹)

Biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi belirlendikten sonra cihaz parametrelerinin optimizasyonu yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

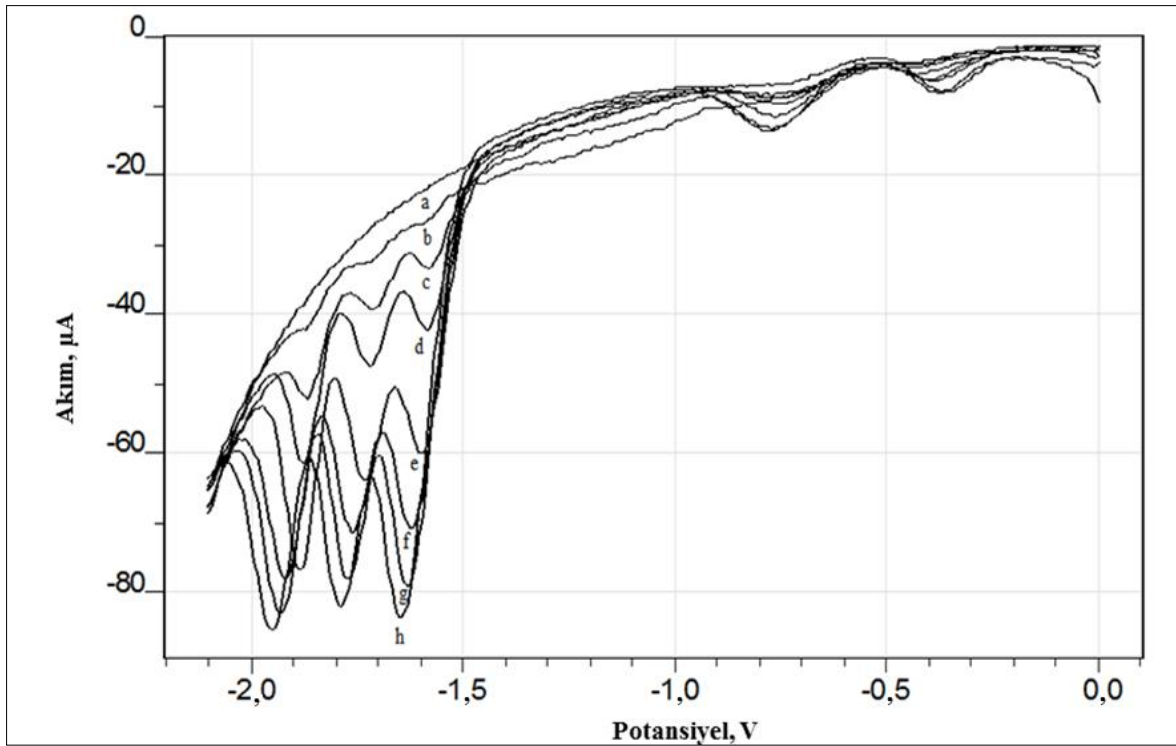
Çizelge 4.5. Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak cihaz parametrelerinin optimizasyonu

Parametre	DPV
Başlangıç potansiyeli, V	0
Bitiş potansiyeli, V	-2,1
Biriktirme potansiyeli, V	0
Biriktirme süresi, s	30
Puls genliği, mV	80
Basamak potansiyeli, mV	6
Tarama hızı, mV/s	50
Puls süresi, ms	7
Durulma süresi, s	15

($C_{\text{klorpirifos}}=4,98 \times 10^{-5}$ M)

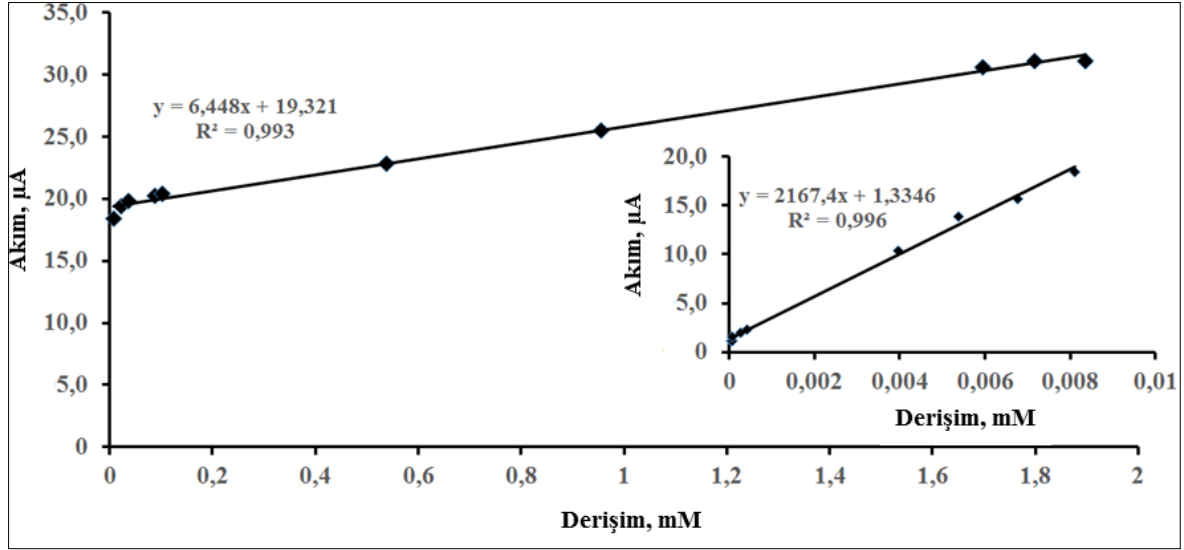
Klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrot ile DPAdSV yöntemi kullanılarak tayini

Klorpirifosun 0,1M NaOH içerisinde çalışma şartları optimize edildikten sonra doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Bu amaçla destek elektrolit üzerine klorpirifosun farklı derişimlerdeki standart çözeltilerinden μL düzeyinde eklemeler yapılarak voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.13). Klorpirifosun farklı derişimlerinden alınan diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltamogramlarından yararlanarak derişime karşı pik akımı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.14).



Şekil 4.13. Farklı derişimlerdeki klorpirifosun GR/GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisindeki DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen voltamogramları; a) 0,1 M NaOH, b) $6,03 \times 10^{-8}$ M, c) $7,19 \times 10^{-7}$ M, d) $3,91 \times 10^{-6}$ M, e) $3,64 \times 10^{-5}$ M f) $1,59 \times 10^{-3}$ M, g) $1,80 \times 10^{-3}$ M, h) $2,08 \times 10^{-3}$ M klorpirifos ($\Delta E=80$ mV, $E_s=6$ mV, $E_{bir}=0$ V, $t_{bir}=30$ s $v=50$ mV s^{-1})

GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak alınan voltamogramlardan klorpirifosun iki farklı derişim bölgesinde doğrusallık gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.14. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak 0,1M NaOH çözeltisindeki klorpirifosun derişimle pik akımı değişimi ($\Delta E=80$ mV, $E_s=6$ mV, $E_{bir}=0$ V, $t_{bir}=30$ s, $v=50$ mV s⁻¹)

Şekil 4.14'te görülen kalibrasyon grafiğinde iki ayrı doğrusal çalışma aralığı vardır. Bu doğrusal çalışma aralıkları $5,19 \times 10^{-7}$ M ile $8,12 \times 10^{-6}$ M ve $8,12 \times 10^{-6}$ M ile $2,18 \times 10^{-3}$ M'dir.

Bu iki doğrusal çalışma aralıklarının kalibrasyon denklemleri aşağıdaki gibidir;

$$I (\mu A) = 2167,4 C (mM) + 1,345 \quad R^2 = 0,996 \quad (5,19 \times 10^{-7} \text{ M} - 8,12 \times 10^{-6} \text{ M})$$

$$I (\mu A) = 6,448 C (mM) + 19,321 \quad R^2 = 0,993 \quad (8,12 \times 10^{-6} \text{ M} - 2,18 \times 10^{-3} \text{ M})$$

Klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot ile DPAdSV yöntemi kullanılarak gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerlerinin hesaplanması

Klorpirifos için DPAdSV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinden LOD değeri, 3 s/m formülünden, LOQ değeri ise 10 s/m formülünden hesaplanmıştır. Burada m değeri kalibrasyon grafiğinin eğimidir. $6,03 \times 10^{-8}$ M klorpirifosun 10 kez tekrarlanan voltamogramları alındı ve bunlardan % 95 GS'ndeki birbirine yakın 5 pik akımı belirlenerek pik akımının standart sapması hesaplanmış ve s değeri bulunmuştur.

LOD ve LOQ değeri sırasıyla $1,56 \times 10^{-7}$ M, $5,19 \times 10^{-7}$ M değerindedir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen tüm veriler Çizelge 4.6'te verilmiştir.

Çizelge 4.6. Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak 0,1 M NaOH çözeltisinde tayin edilebilmesi için belirlenen analitik parametreler

Parametreler	1. kalibrasyon doğrusu	2. kalibrasyon doğrusu
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$5,19 \times 10^{-7}$ - $8,12 \times 10^{-6}$	$8,12 \times 10^{-6}$ - $2,18 \times 10^{-3}$
Eğim ($\mu\text{A} / \text{mM}$)	2167,4	6,6448
Korelasyon katsayısı	0,996	0,993
Gözlenebilme sınırı, LOD (M)	$1,56 \times 10^{-7}$	
Tayin sınırı, LOQ (M)	$5,19 \times 10^{-7}$	
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (% BSS)	0,005*	
Pik akımının tekrarlanabilirliği (% BSS)	0,069*	

N*=5

Klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrotla DPAdSV yöntemi kullanılarak tayinine bazı katyonların girişim etkisi

Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle tayininde geliştirilen yöntemin seçiciliğini belirlemek için toprak ve su içerisinde bulunan bazı katyonların klorpirifosa girişim etkisi incelenmiştir. Bunun için yapılan çalışmalarda herhangi bir katyon yokken alınan DPAdSV ile ölçülen pik akımlarının katyonların varlığında ölçülen pik akımlarına oranı yüzde olarak verilmiştir (Çizelge 4.7). Girişim etkisini incelemek için 1×10^{-4} M derişimindeki klorpirifosa 1×10^{-4} M ve 5×10^{-4} M katyonlar ilave edilerek girişim etkisi incelenmiştir. Girişim etkisi incelenen katyonlar Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ca^{2+} ’dir.

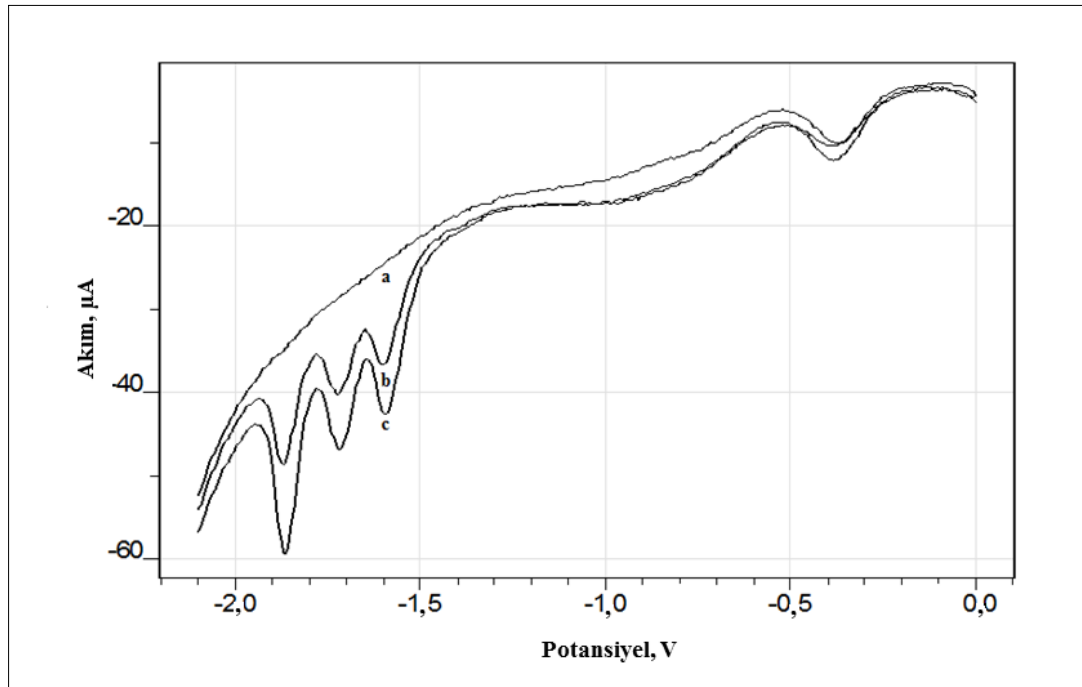
Çizelge 4.7. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak klorpirifosa bazı katyonlarının girişim etkisi

Girişim etkisi incelenen katyonlar	1. pik akımı için 1×10^{-4} M katyon varlığındaki geri kazanım, (%)	2. pik akımı için 1×10^{-4} M katyon varlığındaki geri kazanım, (%)	3. pik akımı için 1×10^{-4} M katyon varlığındaki geri kazanım, (%)	1. pik akımı için 5×10^{-4} M katyon varlığındaki geri kazanım, (%)	2. pik akımı için 5×10^{-4} M katyon varlığındaki geri kazanım, (%)	3. pik akımı için 5×10^{-4} M katyon varlığındaki geri kazanım, (%)
Cu^{2+}	106,9	101,4	78,2	46,6	35,7	17,0
Ni^{2+}	96,9	101,0	99,9	92,2	80,1	84,8
Co^{2+}	95,6	101,0	105,0	76,4	46,9	51,3
Ca^{2+}	95,2	98,5	111,0	91,4	59,2	59,9
Pb^{2+}	98,1	111,0	111,0	85,4	38,2	27,7

($C_{\text{klorpirifos}}=1 \times 10^{-4}$ M, $\Delta E=80$ mV, $E_s=6$ mV, $E_{\text{bir}}=0$ V, $t_{\text{bir}}=30$ s, $v=50$ mV s⁻¹, 0,1M NaOH)

GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle çeşme suyunda klorpirifosun analizi

Çeşme suyunda klorpirifosun tayini için 8,0 mL 0,1 M NaOH çözeltisine, 1,0 mL asetonitril ve içerisinde 1,0 mL klorpirifos bulunan çeşme suyu ilave edilerek DPAdSV yöntemi kullanılarak GR/GCE ile voltamogramı alındı. Hazırlanan bu çözeltiyle aynı derişimde olan 1×10^{-3} M standart klorpirifos çözeltilerinden ilaveler yapılarak voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. 1×10^{-4} M klorpirifos içeren musluk suyunun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak analizi; a: 8 mL 0,1 M NaOH+1 mL asetonitril+ 1 mL musluk suyu, b: 8 mL 0,1 M NaOH+1 mL asetonitril+1 mL 1×10^{-4} M klorpirifos içeren musluk suyu, c: b+0,05 mL 1×10^{-3} M klorpirifos standart çözeltisi ($\Delta E=80$ mV, $E_s=6$ mV, $E_{\text{bir}}=0$ V, $t_{\text{bir}}=30$ s, $v=50$ mV s⁻¹, 0,1 M NaOH)

Elde edilen bu voltamogramlardan yararlanarak musluk suyunda klorpirifosun geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 4.8’de % 95 Güven seviyesinde hesaplanmış geri kazanımları göstermektedir.

Çizelge 4.8. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak musluk suyunda klorpirifosun geri kazanım değerleri

Eklenen ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	Bağıl standart sapma (%)	Bağıl hata (%)
3,51	3,5 $\pm$ 0,3	101,0	3,26	0,99
7,01	7,1 $\pm$ 0,4	101,0	2,46	0,97

N=3, % 95 Güven seviyesinde, $\{ \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \}$

Musluk suyunda klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerlerinin yüksek olması ve bağıl standart sapma değerinin düşük olması, yöntemin kesinliğinin ve doğruluğunun iyi olduğunu göstermiştir.

4.4. Dikofolün Camsı Karbon Elektrotla Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

4.4.1. Dikofolün camsı karbon elektrotla dönüşümlü voltametri çalışmaları

Dikofolün destek elektrolit seçiminde literatür çalışmalarından yararlanarak 0,1 M NaOH kullanılmıştır (Altunsoy, 2006; Kılıç, 2011; Manisankar, 2005; Manisankar, 2008). Seçilen elektrolit çözeltisi iki şekilde hazırlanmıştır. İlki % 50 asetonitril-su karışımında hazırlanırken, ikincisi su içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrolit çözeltileri içerisinde GCE ile dikofolün dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.

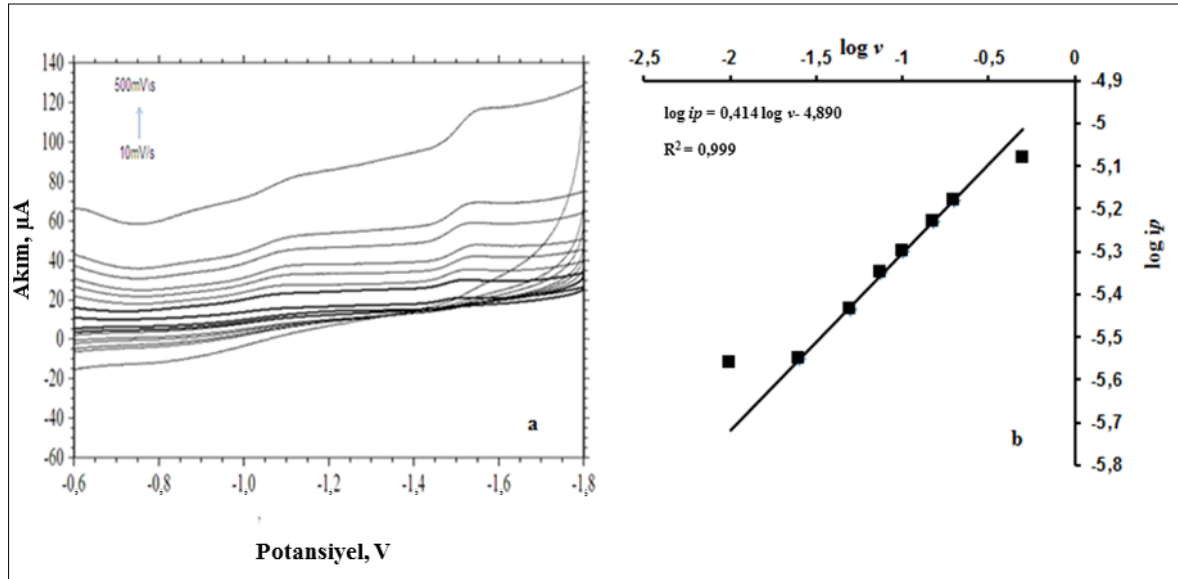
Dikofolün ilk olarak dönüşümlü voltametri çalışmaları %50 asetonitril–su karışımında hazırlanmış 0,1 M NaOH içerisinde, GCE ile incelenmiştir. Dikofolün dönüşümlü voltamogramları -0,6 V’tan başlayarak negatif yönde -1,8 V’a ve -1,8 V’tan pozitif yönde -0,6 V’a kadar potansiyel taraması yapılmıştır. $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün 10, 25, 50, 100, 150, 200, 500 mV s⁻¹’deki potansiyel tarama hızlarında voltamogramları incelenmiştir (Şekil 4.16.a).

$1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün pik akımına ve potansiyeline, potansiyel tarama hızının etkisini incelemek için $\log ip$ - $\log v$ grafiği çizilmiştir (Şekil 4.16.b).

Bu grafikten yararlanarak aşağıdaki doğru elde edilmiştir;

$$\log Ip (\mu A) = 0,414 \log v (mV s^{-1}) - 4,890 \quad R^2 = 0,999 \quad (v = 10-500 mV s^{-1})$$

Elektrokimyasal çalışmalarda pik akımının logaritması ($\log ip$), potansiyel tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden yararlanarak difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olduğuna karar verilmektedir (Bard ve Faulkner, 2001). Burada eğim 0,5'ten küçük ve 0,5 değerine yakın olduğundan dikofolün GCE ile % 50 asetonitril-su karışımında hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde difüzyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyona girdiğine karar verilmiştir.

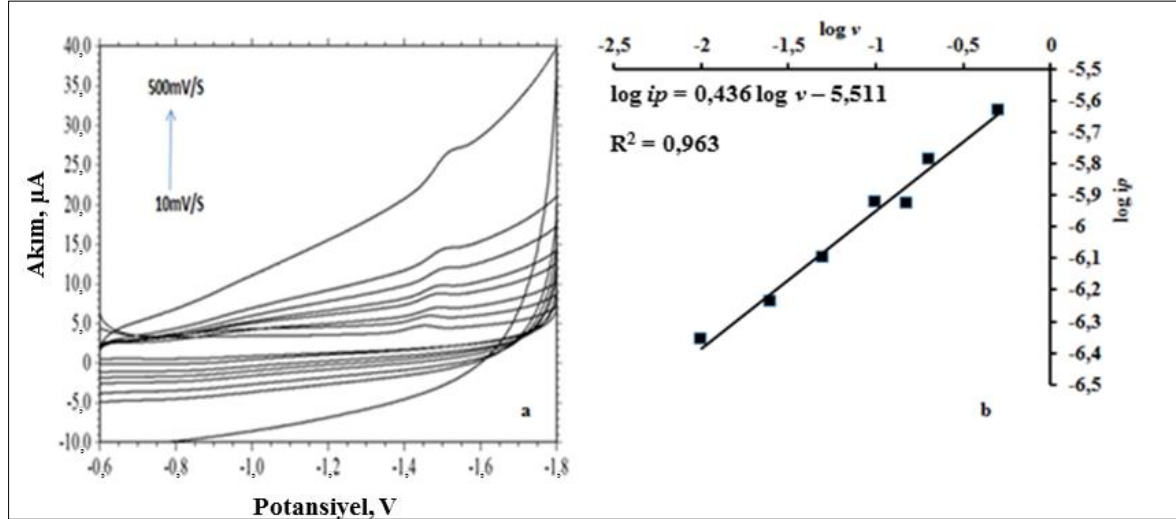


Şekil 4.16. a) % 50 asetonitril-su karışımında hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisindeki $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofol çözeltisinin GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları b) $\log ip$ - $\log v$ grafiği

Aynı işlem benzer bir şekilde GCE ile $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün 0,1 M NaOH (suda) içerisinde farklı potansiyel tarama hızlarında voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.17.a). Bu voltamogramlardan yararlanarak pik akımının logaritması ($\log ip$), tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı grafiğe geçirildiğinde aşağıda belirtilen doğru elde edilmiştir (Şekil 4.17.b).

$$\log ip (\mu A) = 0,436 \log v (mV s^{-1}) - 5,511 \quad R^2 = 0,983 \quad (v = 10-500 mV s^{-1})$$

Bu doğrunun eğiminden yararlanarak dikofolün GCE ile suda hazırlanmış 0,1M NaOH içerisinde difüzyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyona girdiğine karar verilmiştir.



Şekil 4.17. a) 0,1 M NaOH çözeltisindeki (suda) $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofol çözeltisinin GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları
b) $\log i_p$ - $\log v$ grafiği

Çizelge 4.9. GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisinde (suda) $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün pik akımına ve potansiyeline potansiyel tarama hızının etkisi

Tarama hızı (mV s^{-1})	Pik potansiyeli (mV)	Pik akımı (μA)
10	-1469	0,442
25	-1488	0,581
50	-1477	0,804
100	-1489	1,20
150	-1528	1,18
200	-1505	1,63
500	-1525	2,35

4.4.2. Dikofolün camı karbon elektrotla diferansiyel puls voltametrisi yöntemi kullanılarak yapılan çalışmaları

Dikofolün camı karbon elektrotla diferansiyel puls voltametrisi yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarında destek çözelti olarak suda hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Cihaz parametrelerinin optimizasyonu

Voltametik çalışmalarda kullanılan cihazların, puls genliği, puls süresi, tarama hızı, basamak potansiyeli gibi parametreleri tayin edilecek maddeye ait pik akımını ve şeklini etkilemektedir. Bu nedenle cihazın optimizasyonu tayin edilecek her madde için ayrıca yapılmalıdır. Dikofolün GCE ile diferansiyel puls voltametrisi çalışmaları Ivium pocketstat ile yapılmıştır. Çizelge 4.10’de dikofol için yapılan optimizasyon çalışmalarının sonuçları gösterilmektedir.

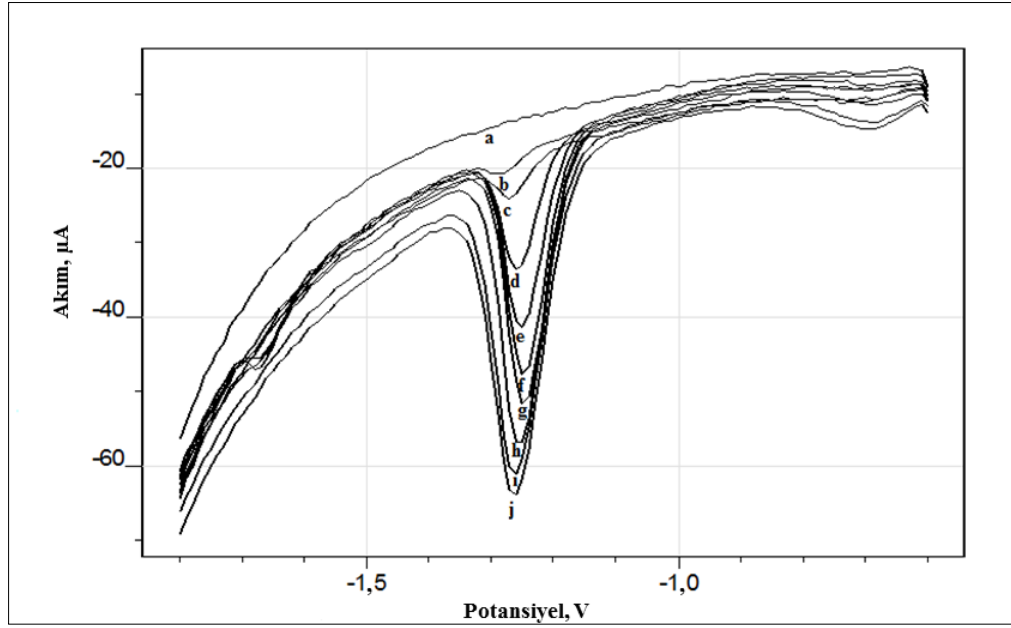
Çizelge 4.10. Dikofolün GCE ile DPV yöntemi için belirlenen optimum cihaz parametreleri

Parametre	DPV
Başlangıç potansiyeli, V	-0,6
Bitiş potansiyeli, V	-1,8
Puls genliği, mV	100
Basamak potansiyeli, mV	10
Tarama hızı, mV s ⁻¹	50
Puls süresi, ms	5
Durulma süresi, s	15

(C_{dikofol} = 1,5x10⁻⁴ M, 0,1 M NaOH)

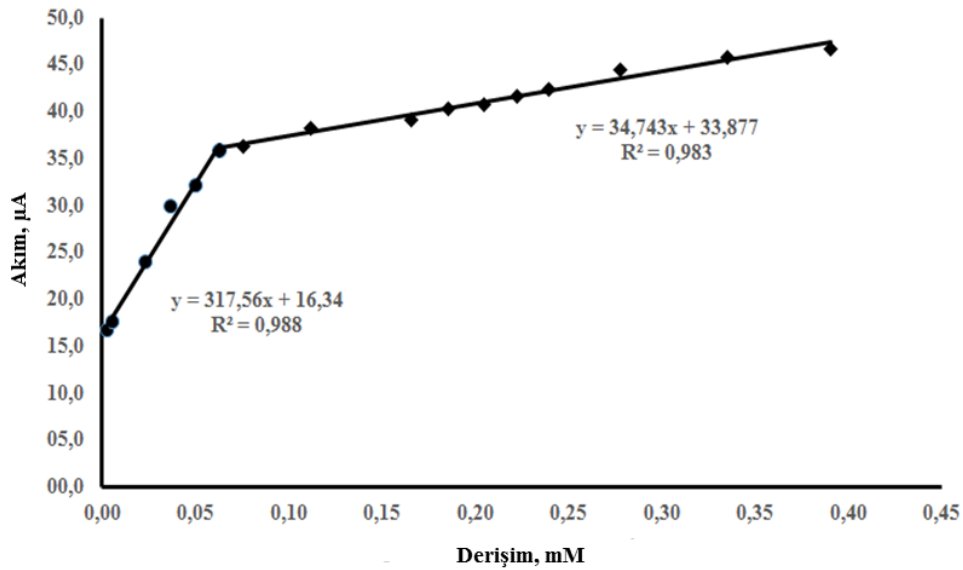
Dikofolün camı karbon elektrot ile diferansiyel puls voltametrisi yöntemi kullanılarak tayini

Dikofolün 0,1M NaOH içerisindeki çalışma parametreleri optimize edildikten sonra doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Bu amaçla destek elektrolit üzerine dikofolün farklı derişimlerdeki standart çözeltilerinden µL düzeyinde eklemeler yapılarak voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.18). Dikofolün farklı derişimlerinden alınan voltamogramlardan yararlanarak derişime karşı pik akımı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.19)



Şekil 4.18. GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisinde farklı derişimlerdeki dikofolün DPV yöntemiyle elde edilen voltamogramları; a) 0,1 M NaOH, b) $7,69 \times 10^{-8}$ M, c) $4,24 \times 10^{-7}$ M, d) $8,71 \times 10^{-7}$ M, e) $2,32 \times 10^{-5}$ M, f) $3,69 \times 10^{-5}$ M, g) $5,02 \times 10^{-5}$ M, h) $8,80 \times 10^{-5}$ M, i) $1,45 \times 10^{-4}$ M, j) $1,95 \times 10^{-4}$ M dikofol ($\Delta E=100$ mV, $E_s=10$ mV, $v=50$ mV s⁻¹, 0,1 M NaOH)

GCE ile DPV yöntemiyle alınan voltamogramlardan dikofolün iki farklı derişim bölgesinde doğrusallık gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. GCE ile DPV yöntemi kullanılarak 0,1M NaOH çözeltisindeki dikofolün derişimle pik akımının değışimi ($\Delta E=100$ mV, $E_s=10$ mV, $v=50$ mV s⁻¹)

Şekil 4.19’te görülen kalibrasyon grafiğinde iki ayrı doğrusal çalışma aralığı vardır. Bu doğrusal çalışma aralıkları; $5,76 \times 10^{-5}$ M- $6,31 \times 10^{-5}$ M ile $6,31 \times 10^{-5}$ - $3,91 \times 10^{-3}$ M’dir. Bu iki doğrusal çalışma aralıklarının kalibrasyon denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} I_p (\mu A) &= 317,56 C (mM) + 16,34 & R^2 &= 0,988 & (5,76 \times 10^{-5} \text{ M} - 6,31 \times 10^{-5} \text{ M}) \\ I_p (\mu A) &= 34,743 C (mM) + 33,743 & R^2 &= 0,983 & (6,31 \times 10^{-5} \text{ M} - 3,91 \times 10^{-3} \text{ M}) \end{aligned}$$

Dikofolün camısı karbon elektrot ile diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanması

Dikofol için DPV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinden LOD değeri, 3 s/m formülünden, LOQ değeri ise 10 s/m formülünden hesaplanmıştır. Burada m değeri kalibrasyon grafiğinin eğimidir. $5,38 \times 10^{-6}$ M dikofolün 10 kez tekrarlanan voltamogramları alınarak, pik akımının standart sapmasından s değeri bulunmuştur. Dikofolün GCE ile DPV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon doğrusu için LOD ve LOQ değeri sırasıyla $1,73 \times 10^{-5}$ M ve $5,76 \times 10^{-5}$ M’dir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen tüm veriler Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Dikofolün GCE ile DPV yöntemi kullanılarak 0,1M NaOH çözeltisinde tayin edilebilmesi için gerekli analitik parametreler

Parametreler	1. kalibrasyon doğrusu	2. kalibrasyon doğrusu
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$5,76 \times 10^{-5}$ - $6,31 \times 10^{-5}$	$6,31 \times 10^{-5}$ - $3,91 \times 10^{-3}$
Eğim ($\mu A / mM$)	317,56	34,743
Korelasyon Katsayısı	0,988	0,983
Gözlenebilme sınırı, LOD (M)	$1,73 \times 10^{-5}$	
Tayin sınırı LOQ (M)	$5,76 \times 10^{-5}$	
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (% BSS)	0,53*	
Pik akımının tekrarlanabilirliği (% BSS)	11,26*	

N*=10

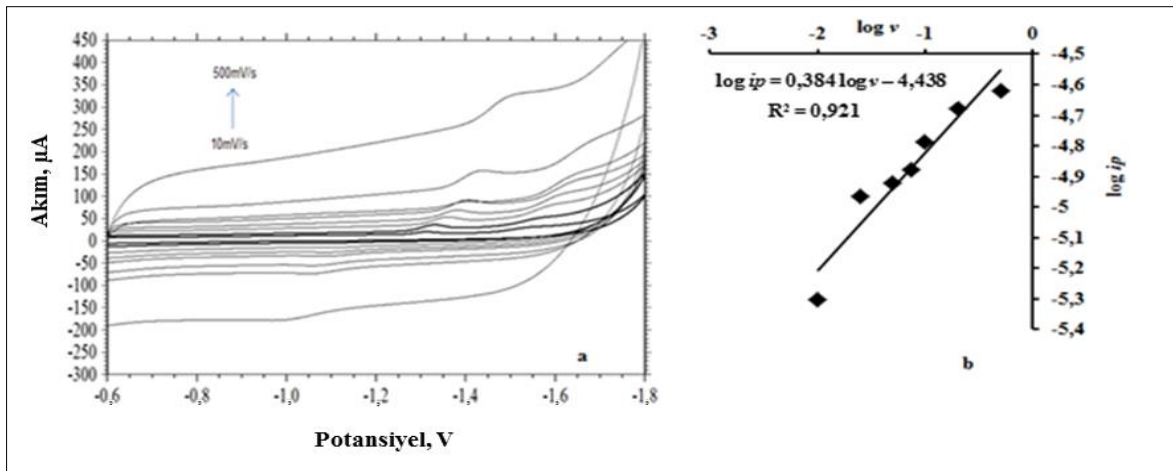
4.5. Dikofolün Grafenle Modifiye Edilmiş Camsı Karbon Elektrotla Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

4.5.1. Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları

Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları camsı karbon elektrotla yapıldığı gibi önce % 50 asetonitril-su karışımında hazırlanmış 0,1 M NaOH içerisinde daha sonrada su içerisinde hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla dikofolün dönüşümlü voltamogramları -0,6 V'tan başlayarak negatif yönde -1,8 V'a ve -1,8 V'tan pozitif yönde -600 mV'a kadar potansiyel taraması yapılmıştır. $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün % 50 asetonitril-su karışımı da hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde 10, 25, 50, 100, 150, 200, 500 mV s⁻¹'deki potansiyel tarama hızlarında voltamogramları incelenmiştir (Şekil 4.20.a).

$1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün pik akımına ve potansiyeline farklı potansiyel tarama hızlarının etkisini incelemek için $\log i_p$ - $\log v$ grafiği çizilmiştir (Şekil 4.20.b). Bu grafikten yararlanarak aşağıdaki doğru elde edilmiştir:

$$\log I_p (\mu A) = 0,384 \log v (mV s^{-1}) - 4,438 \quad R^2 = 0,921 \quad (v = 10-500 mV s^{-1})$$



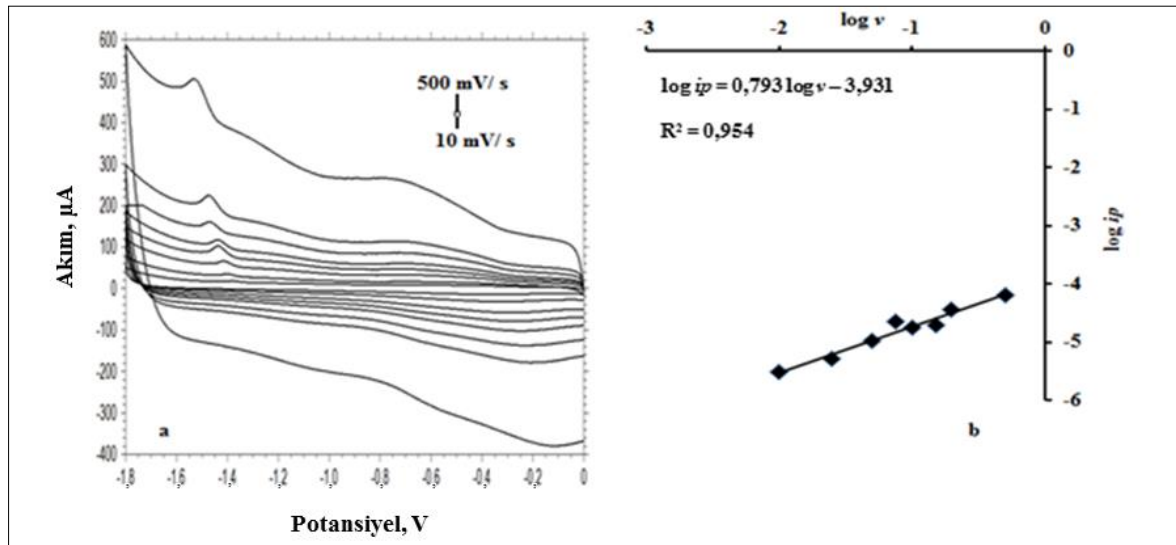
Şekil 4.20. a) % 50 asetonitril-su karışımında hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisindeki $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün GR/GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları, b) $\log i_p$ - $\log v$ grafiği

Aynı işlem benzer bir şekilde GR/GCE ile $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün 0,1M NaOH (suda) içerisinde farklı potansiyel tarama hızlarında voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.21.a). Bu voltamogramlardan yararlanarak pik akımının logaritması ($\log i_p$), potansiyel tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı grafiğe geçirildiğinde aşağıda gösterilen doğru elde edilmiştir (Şekil 4.21.b).

$$\log I_p (\mu A) = 0,795 \log v (mV s^{-1}) - 3,956$$

$$R^2 = 0,985$$

$$(v = 10-500 mV s^{-1})$$



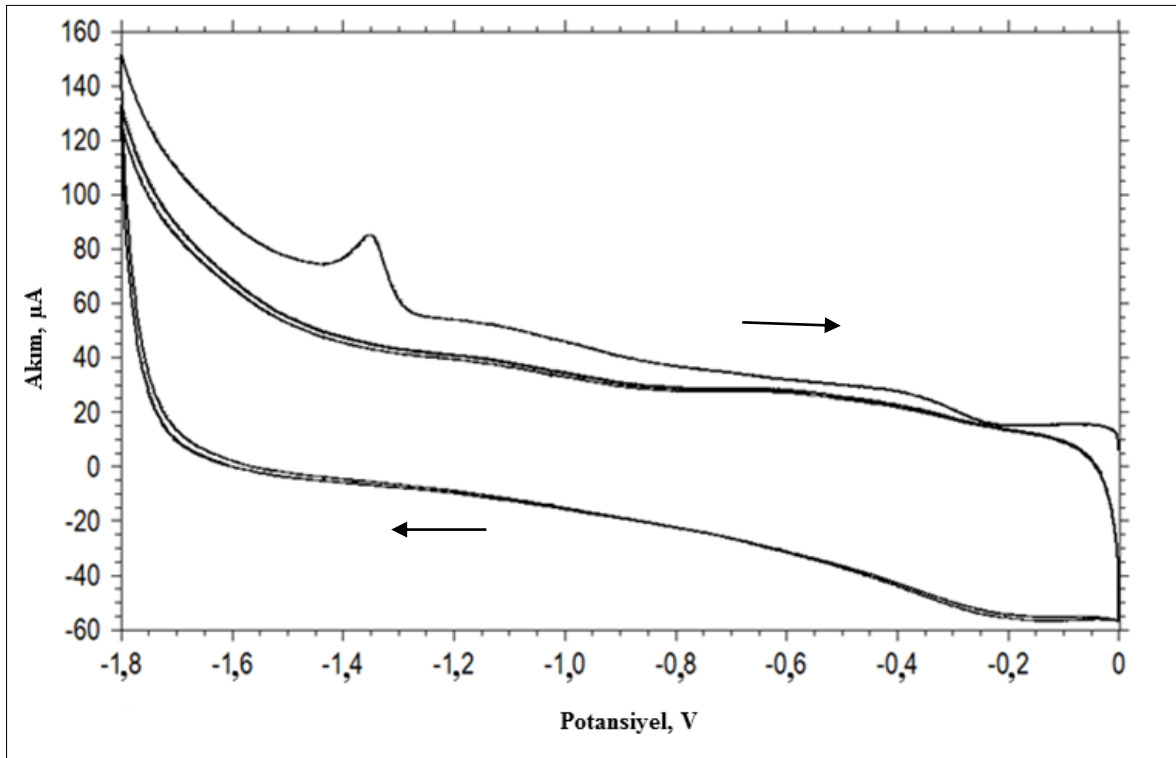
Şekil 4.21. a) 0,1 M NaOH çözeltisindeki (suda) $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün GR/GCE ile farklı potansiyel tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları
b) $\log i_p$ - $\log v$ grafiği

Çizelge 4.12. 0,1M NaOH çözeltisinde (suda) GR/GCE ile $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün pik akımına ve potansiyeline farklı potansiyel tarama hızlarının etkisi

Tarama hızı ($mV s^{-1}$)	Pik potansiyeli (mV)	Pik akımı (μA)
10	-1377	3,12
25	-1401	5,19
50	-1414	10,8
100	-1437	18,0
150	-1469	19,8
200	-1471	36,2
500	-1529	65,6

GR/GCE ile yapılan CV çalışmaları sonucunda oluşturulan log i_p -log v grafiklerinin eğimlerinden yararlanarak, %50 asetonitril-su karışımında hazırlanmış NaOH çözeltisi içerisinde dikofolün elektrot reaksiyonun difüzyon kontrollü, su içerisinde hazırlanan 0,1 M NaOH içerisinde dikofolün eğiminin 0,5'den büyük olması adsorpsiyon-difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır.

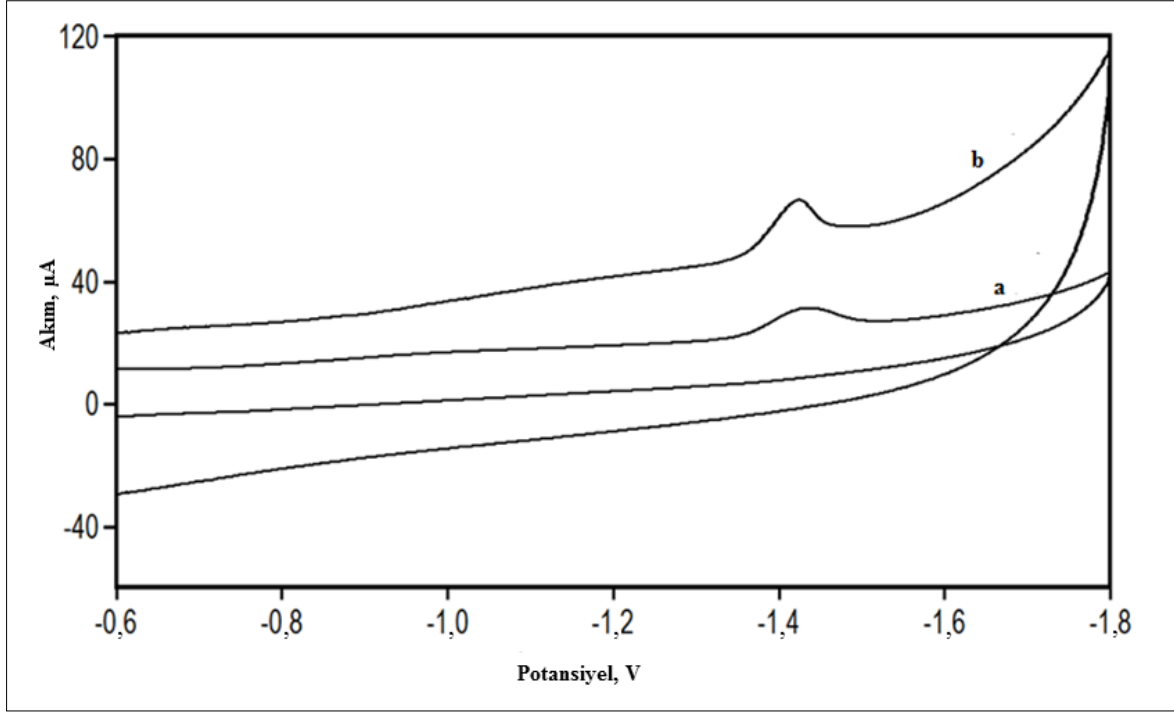
Dikofolün GR/GCE üzerindeki adsorpsiyon etkisini değerlendirmek amacıyla $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün 5 döngülü dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.



Şekil.4.22. $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün 0,1 M NaOH çözeltisinde, GR/GCE ile alınan çok döngülü (5 döngülü) voltamogramları ($v=100 \text{ mV s}^{-1}$)

Bu voltamogramlardan yararlanarak akım değerleri incelenmiştir. Burada yapılan çalışmalar sonucunda dikofole ait birinci voltametrik döngüde akım $1,665 \times 10^{-7}$ A iken, daha sonraki döngülerde akımının sıfırlandığı Şekil 4.22'de görülmektedir. Bu durum, dikofolün elektrot yüzeyine difüzyonun yanında ürünlerin de elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu göstermiştir.

$1,5 \times 10^{-4}$ M dikofol $0,1$ M NaOH destek elektrolit içerisinde GCE ve GR/GC elektrotlarla alınan dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.23’de üst üste çakıştırılarak gösterilmektedir. DCF’nin GCE üzerindeki katodik piki -1433 mV’ta, GR/GCE üzerindeki katodik piki ise -1377 mV görülmektedir. GCE ve GR/GCE karşılaştırıldığında dikofolün pik potansiyeli GR/GCE’te 56 mV daha pozitif değere kaymıştır.



Şekil 4.23. $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün $0,1$ M NaOH (suda) çözeltisinde GCE ve GR/GCE ile alınan voltamogramların karşılaştırması

4.5.2. Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrotla DPAdSV yöntemi kullanarak yapılan çalışmaları

Dikofolün GR/GCE ile % 50 asetonitril-su karışımında hazırlanmış $0,1$ M NaOH ve suda hazırlanmış $0,1$ M NaOH içerisindeki elektrokimyasal davranışları incelendikten sonra suda hazırlanmış NaOH içerisinde GR/GCE ile dikofolün adsorpsiyon özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Dikofolün GR/GCE ile hızlı, güvenilir, tekrar edilebilir ve yüksek doğrulukta tayin yöntemi için diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri kullanılmıştır.

Cihaz parametrelerinin optimizasyonu

Voltametrik yöntemlerde kullanılan cihazın parametreleri, tayin edilecek edilecek maddenin pik şeklini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle tayin edilecek madde için cihaz parametreleri optimizasyon çalışmaları yapılmış ve Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi için belirlenen optimum cihaz parametreleri

Parametre	DPAdSV
Başlangıç potansiyeli, V	-0,6
Bitiş potansiyeli, V	-1,8
Genlik, V	0,05
Basamak potansiyeli, V	0,01
Örnekleme genişliği, s	0,0167
Puls genişliği, s	0,05
Puls süresi, s	0,2
Durulma süresi, s	15

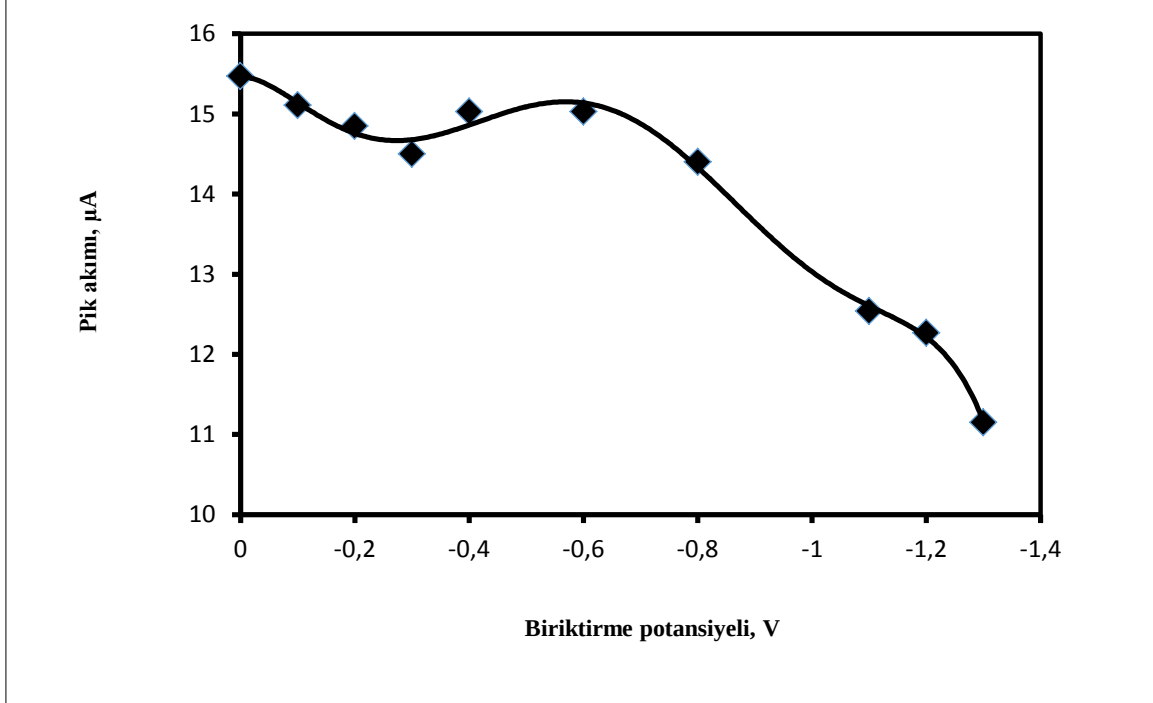
GR/GCE ile dikofolün tayini için yöntem parametrelerinin optimizasyonu

GR/GCE ile dikofolün tayin edilebilmesi için diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri yöntemi (DPAdSV) kullanılmıştır. Bu amaçla biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinin akım üzerine etkisi incelenerek, optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon işlemleri aşağıda belirtilmiştir.

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi

Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde optimum biriktirme potansiyelinin (E_{bir}) belirlenmesinde $1,5 \times 10^{-4}$ M dikofol kullanılmıştır. Biriktirme potansiyeli 0 V’tan -1,4 V’a kadar -0,1 V ve -0,2 V aralıklarla değiştirilerek, pik akımı ile değişimi grafiğe geçirilmiştir. Biriktirme potansiyelinin akım üzerine etkisi incelendiğinde en yüksek pik akımın -0,6 V’ta elde edildiği görülmüştür. Bundan sonraki

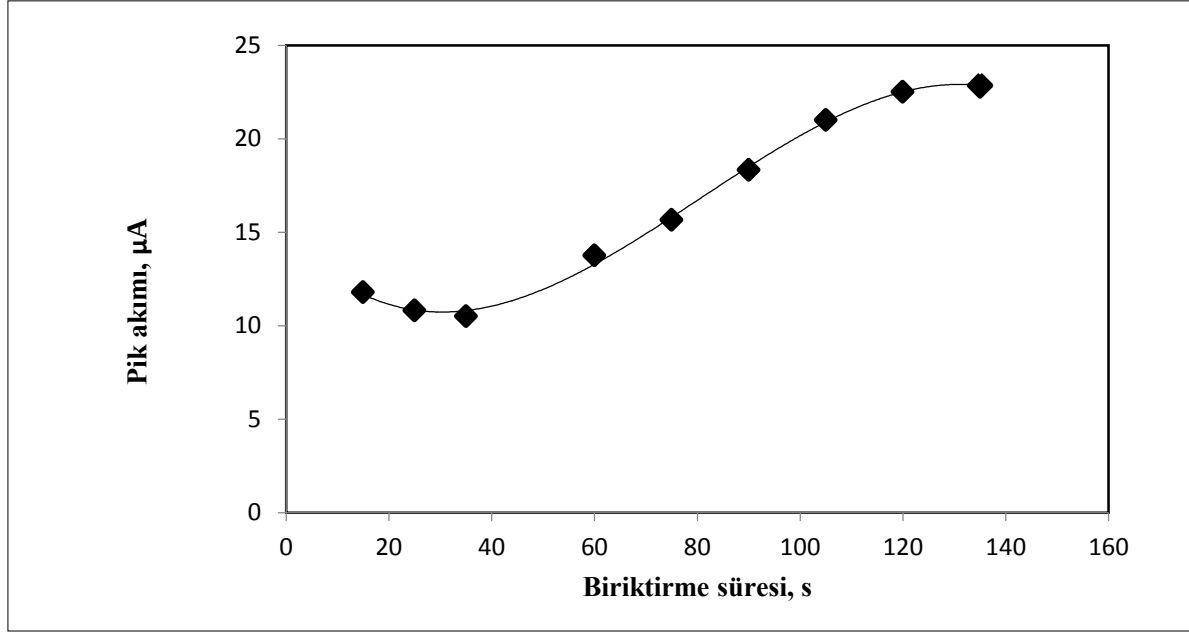
biriktirme çalışmalarında bu potansiyel kullanılmıştır. Şekil 4.24 biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini göstermektedir.



Şekil 4.24. Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi ($\Delta E=0,05$ V, $E_s=0,01$ V, 0,1 M NaOH çözeltisinde, $t_{bir}=15$ s)

Biriktirme süresinin etkisi

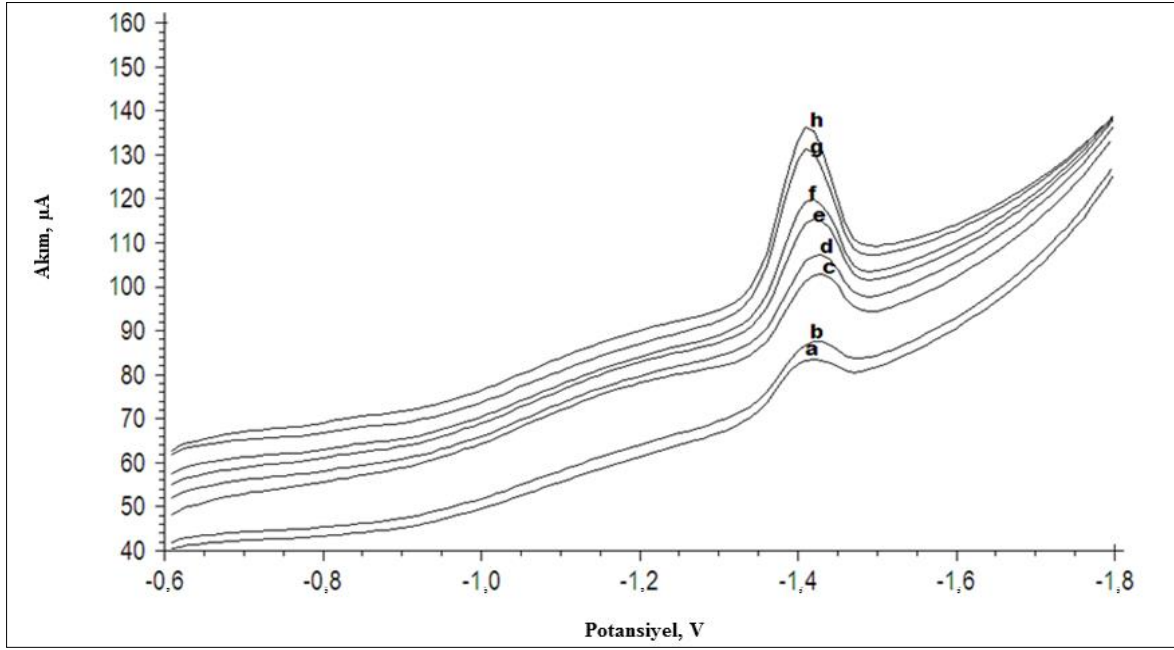
$1,5 \times 10^{-4}$ M dikofolün 0,1M NaOH çözeltisinde DPAdSV yöntemi ile GR/GCE ile pik akımı üzerine biriktirme süresinin etkisi incelenmiştir. Biriktirme süresi 5 s'den 150 s'ye kadar değiştirilerek, pik akımına olan etkisinden yararlanarak optimum biriktirme süresi belirlenmiştir. -0,6 V biriktirme potansiyelinde, biriktirme süresinin pik akımına etkisi incelendiğinde 120 s'ye kadar pik akımının arttığı, bundan sonra değişmediği gözlenmiştir. Bundan yararlanarak biriktirme süresi 120 s olarak belirlenmiştir. Şekil.4.25, biriktirme süresinin pik akımına olan etkisini göstermektedir.



Şekil 4.25. DPAdSV yöntemi ile elde edilen, dikofolün pik akımının biriktirme süresiyle değişimi ($E_{bir}=-0,6$ V, $\Delta E=0,05$ V, $E_s=0,01$ V, 0,1 M NaOH)

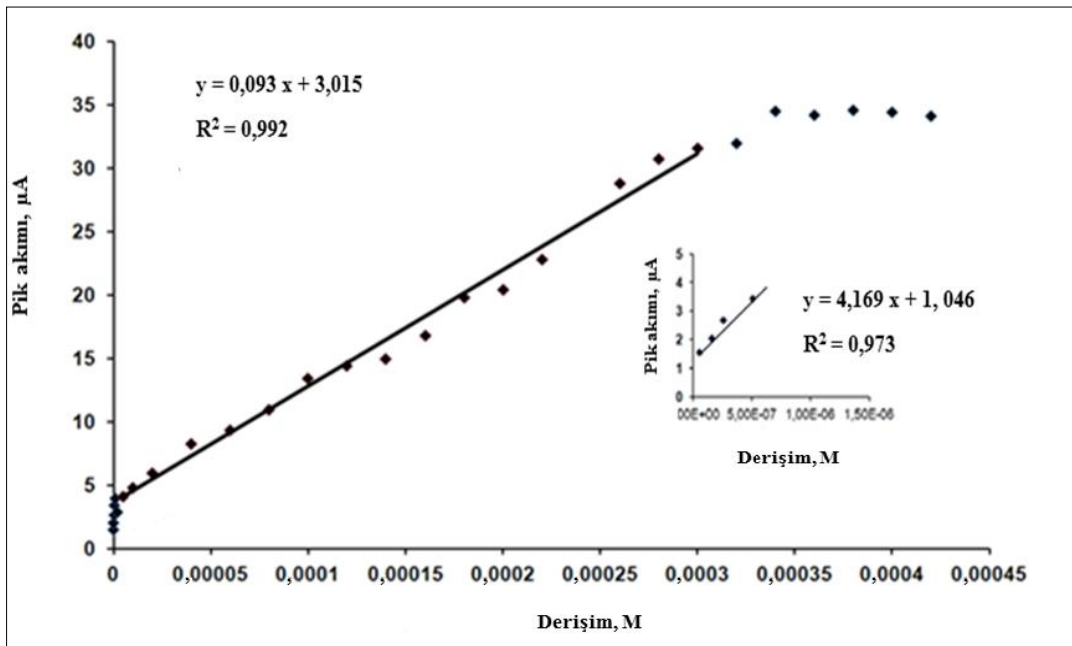
Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrotla diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak tayini

DPAdSV çalışmaları için parametreler optimize edildikten sonra, GR/GCE ile kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon çalışmalarında 10 mL 0,1 M NaOH çözeltisine stok dikofol ($1,0 \times 10^{-3}$ M) çözeltisinden bilinen miktarlarda eklenerek çalışma çözeltileri oluşturulmuştur. Optimum parametreler kullanarak çeşitli derişimler için pik akımları derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Bundan yararlanarak kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Şekil 4.27, dikofolün farklı derişimlerinde alınan diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltamogramlarını göstermektedir.



Şekil 4.26. GR/GCE ile 0,1 M NaOH çözeltisinde farklı derişimlerdeki dikofolün DPAdSV yöntemiyle elde edilen voltamogramları a) $4,0 \times 10^{-5}$ M, b) $6,0 \times 10^{-5}$ M, c) $1,0 \times 10^{-4}$ M, d) $1,2 \times 10^{-4}$ M, e) $2,2 \times 10^{-4}$ M, f) $2,8 \times 10^{-4}$ M, g) $3,2 \times 10^{-4}$ M ($E_{bir} = -0,6$ V, $t_{bir} = 120$ s, $\Delta E = 0,05$ V, $E_s = 0,01$ V)

GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle alınan voltamogramlardan dikofolün iki farklı derişim bölgesinde doğrusallık gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.27. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak 0,1 M NaOH çözeltisindeki dikofolün derişimle pik akımı değişimi ($E_{bir} = -0,6$ V, $t_{bir} = 120$ s, $\Delta E = 0,05$ V, $E_s = 0,01$ V)

Şekil 4.28’de görülen kalibrasyon grafiğinde iki ayrı doğrusal çalışma aralığı vardır. Bu doğrusal çalışma aralıkları; $3,61 \times 10^{-7}$ M- $5,0 \times 10^{-7}$ M ile $5,0 \times 10^{-7}$ M- $4,2 \times 10^{-4}$ M’dir. Bu iki doğrusal çalışma aralıklarının kalibrasyon denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$I (\mu A) = 4,169 C (M) + 1,046 \quad R^2 = 0,973 \quad (3,61 \times 10^{-7} \text{ M} - 5,0 \times 10^{-7} \text{ M})$$

$$I (\mu A) = 0,093 C (M) + 3,015 \quad R^2 = 0,992 \quad (5,0 \times 10^{-7} \text{ M} - 4,2 \times 10^{-4} \text{ M})$$

Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camsı karbon elektrotla DPAdSV yöntemi kullanılarak LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanması

Dikofol için DPAdSV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinden LOD değeri, 3 s/m formülünden, LOQ değeri ise 10 s/m formülünden hesaplanmıştır. Burada m değeri kalibrasyon grafiğinin eğimidir. $5,0 \times 10^{-7}$ M dikofolün 10 defa voltamogramı alınarak (N=10), pik akımının standart sapmasından s değeri bulunmuştur. Dikofolün GCE ile DPAdSV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon doğrusu için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $1,08 \times 10^{-7}$ - $3,61 \times 10^{-7}$ M’dir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen tüm veriler Çizelge 4.14’te verilmiştir.

Çizelge 4.14. Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak 0,1M NaOH çözeltisinde tayin edilebilmesi için gerekli analitik parametreler

Parametreler	1. kalibrasyon doğrusu	2. kalibrasyon doğrusu
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$3,61 \times 10^{-7}$ - $5,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7}$ - $4,2 \times 10^{-4}$
Eğim ($\mu A/M$)	4,169	0,093
Korelasyon Katsayısı	0,973	0,992
Gözlenebilme sınırı, LOD (M)	$1,08 \times 10^{-7}$	
Tayin sınırı, LOQ (M)	$3,61 \times 10^{-7}$	
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (% BSS)	20,3*	
Pik akımının tekrarlanabilirliği (% BSS)	44,4*	

N*=10 için

Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılarak DPAdSV yöntemiyle tayininde bazı anyonların girişim etkisi

Dikofolün GR/GCE ile tayinine inorganik iyonların etkisi incelenmiştir. Bu amaçla NO_3^- , Cl^- ve CO_3^{2-} anyonlarının girişim etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada 0,1 M NaOH çözeltisi içerisindeki $1,5 \times 10^{-5}$ M dikofol çözeltisine içerisinde 0,01 M ve 0,1 M derişimlerinde olacak şekilde anyon eklenmiştir. Girişim etkisini incelemek için 1×10^{-5} M dikofolün diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltamogramı, pik akımının anyon varlığındaki akıma oranı yüzde olarak ifade edilmiştir. Bu yüzde oranlar Çizelge.4.15'te sunulmuştur.

Çizelge 4.15. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak dikofole bazı anyonların girişim etkisi

Girişim etkisi incelenen anyonlar	0,01M anyon varlığında geri kazanım (%)	0,1M anyon varlığında geri kazanım (%)
NO_3^-	$117,5 \pm 0,2$	$103,6 \pm 0,2$
Cl^-	$100,16 \pm 0,02$	$93,5 \pm 0,1$
CO_3^{2-}	$91,96 \pm 0,07$	$130,37 \pm 0,04$

(C_{dikofol} : $1,5 \times 10^{-5}$ M, N=3)

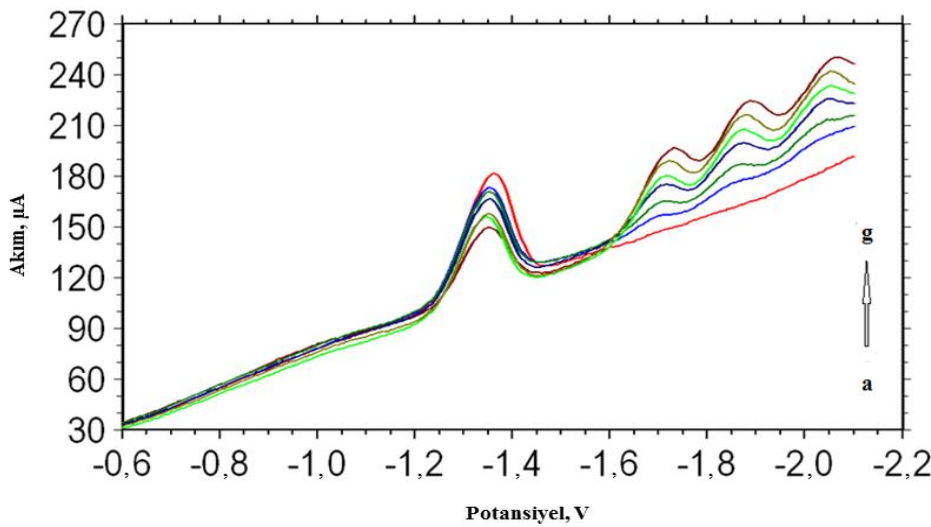
Grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrotla DPAdSV yöntemi kullanılarak toprakta dikofolün analizi

Bu yöntemde dikofolün bilinen derişimleri ile kirlenmiş toprak örneklerinin ekstraksiyonu yapılarak analiz yöntemi uygulanmıştır. Toprak örneklerine 3,70 mg/kg dikofol bulunacak şekilde pestisit ilave edilmiştir. Toprak numunelerinden pestisit geri alınmak üzere, toprak numuneleri asetonitril ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra ekstrakte edilen dikofol suda hazırlanmış 10 ml 0,1 M NaOH çözeltisine alınmıştır. Bu çözeltinin üzerine standart dikofol çözeltileri ilave edilerek DPAdSV yöntemiyle analizi yapılmıştır. Beş sentetik toprak örneğinden elde edilen ortalama geri kazanım değeri % 48,9 ve bağıl standart sapma (BSS) % 5,0 (N=3) olarak bulunmuştur. Verimli topraklara uygulanan pestisit, toprağın bileşenleri tarafından tutunduğundan dolayı (Asensio-Ramos, Hernández-Borges, Borges-Miquel, ve Radriguez-Delgada, 2009) toprağın kalitesini düşürür (Arias-Estevez

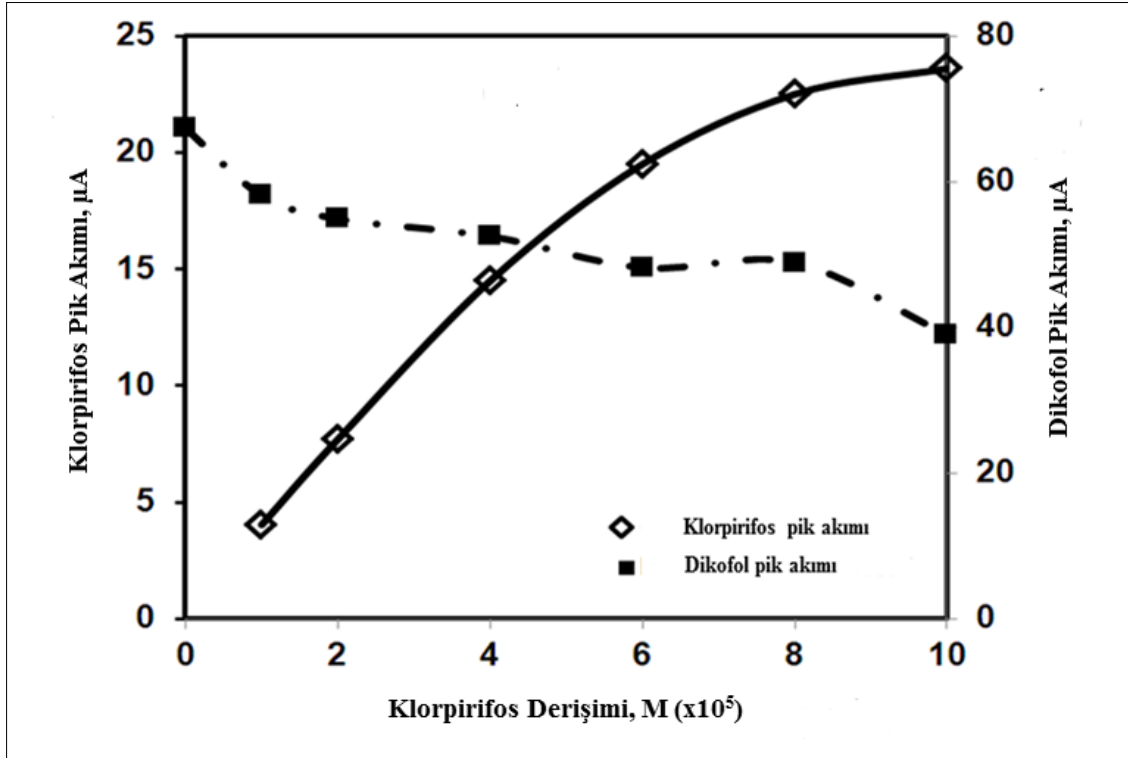
ve diğerleri, 2008). Burada dikofolün topraktaki geri kazanım değerinin düşük olması, toprağa güçlü bir şekilde adsorbe olduğunu göstermektedir.

Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılarak DPAdSV yöntemi ile tayinine klorpirifosun girişim etkisi

Klorpirifos tarımda, yerleşim yerlerinde ve ticari alanda böceklerden korunmak amacıyla kullanılan en yaygın insektisittir (Richardson, 1995). Fakat klorpirifosun kullanımı birçok ülkede yasaklanmış olmasına rağmen dünya çapında hala yoğun biçimde kullanılmaktadır. Bundan dolayı klorpirifosun dikofol analizine girişim etkisinin tez konusu olarak incelenmesi tercih edilmiştir. Klorpirifosun girişim etkisi, dikofol çözeltisinin analizinde klorpirifosun belirli miktarlarda ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. 5×10^{-5} M dikofol varlığında, belirli bir derişimde klorpirifos ilavesiyle DPAdSV yöntemiyle klorpirifosun girişim etkisi incelenmiştir. Buradan elde edilen voltamogramlar Şekil 4.29’de gösterilmiştir. İlave edilen klorpirifosun ve dikofolün pik akımlarının, derişime göre değişimi Şekil.4.30’de gösterilmektedir. Klorpirifos varlığında elde edilen dikofolün pik akımı ile klorpirifos kullanılmadan elde edilen dikofolün pik akımları arasındaki fark 5×10^{-5} M klorpirifos varlığında % 21’dir. Bu etki (klorpirifos varlığında dikofolün pik akımı üzerine etkisi) klorpirifos varlığında dikofol analizinin, kalibrasyon eğrisi yerine standart ekleme metodu ile yapılmasını zorunlu kılmaktadır.



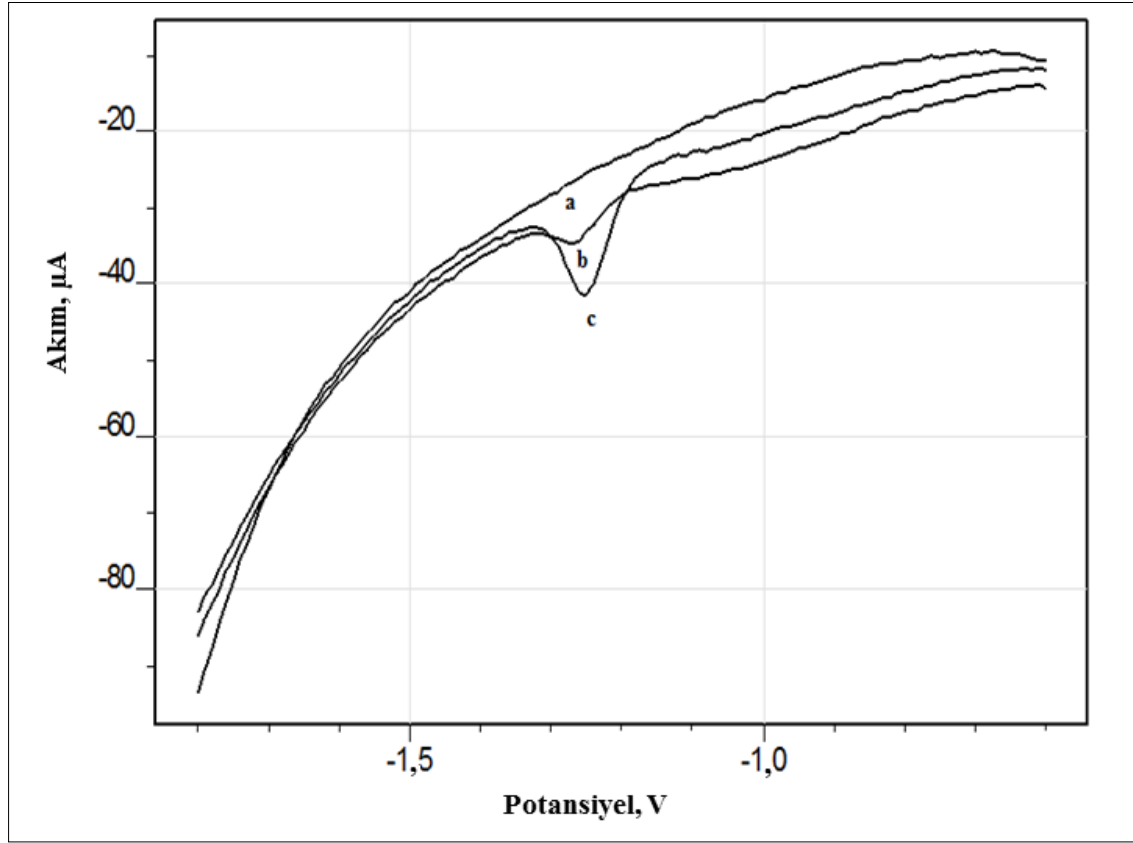
Şekil 4.28. 5×10^{-5} M dikofol varlığında çeşitli derişimlerdeki klorpirifosun DP voltamogramları: a) $5,0 \times 10^{-5}$ M dikofol, b) a+ $1,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, c) a+ $2,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, d) a+ $4,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, e) a+ $6,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, f) a+ $8,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos, g) a+ $10,0 \times 10^{-5}$ M klorpirifos



Şekil 4.29. Dikofolün pik akımlarının klorpirifosun derişimi ile değişimi

Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camı karbon elektrotla diferansiyel puls adsorptif sıyrma voltametrısı yöntemi kullanılarak çeşme suyunda analizi

Çeşme suyunda dikofolün analizi için 9,0 mL 0,1 M NaOH çözeltisine, içerisinde 1,0 mL dikofol bulunan çeşme suyu ilave edilerek DPAdSV yöntemiyle GR/GCE ile voltamogramı alındı. Hazırlanan bu çözeltiyle aynı derişimde olan 1×10^{-3} M standart dikofol çözeltilerinden ilaveler yapılarak voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.30).



Şekil 4.30. $2,0 \times 10^{-4}$ M dikofol içeren musluk suyunun GR/GCE ile DPAdSV ile analizi (a: 9 mL 0,1M NaOH+ 1 mL musluk suyu, b: 9 mL 0,1 M NaOH +1 mL $2,0 \times 10^{-4}$ M klorpirifos içeren musluk suyu, c: b+0,1 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M klorpirifos standart çözeltisi)

Çizelge 4.16. GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak musluk suyunda dikofolün geri kazanım değerleri

Eklenen ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	Bağıl standart sapma (%)	Bağıl hata (%)
3,705	$3,779 \pm 0,094$	102,0	0,996	1,958
7,410	$7,336 \pm 0,198$	99,0	1,090	0,969

N=3, %95 Güven seviyesinde, $\{ \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \}$

Musluk suyunda dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle elde edilen geri kazanım değerlerinin yüksek olması ve bağıl standart sapma değerinin düşük olması, yöntemin kesinliğinin ve doğruluğunun iyi olduğunu göstermiştir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tez kapsamında birinci aşamada camısı karbon elektrodun modifiye edilmesi amacıyla grafen sentezlenmiştir. Sentezlenen grafenin karakterizasyonu yapıldıktan sonra pestisit tayinlerinden kullanılan camısı karbon elektrodu modifiye etmek amacıyla kullanılmıştır. İkinci aşamada ise organoklorür grubu pestisitlerinden dikofol ve organofosfat grubu pestisitlerinden klorpirifosun elektrokimyasal tayinine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Literatürde çalışılan pestisitlerle ilgili olarak elektrokimyasal tayinlerine yönelik çalışmalar bulunurken, grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla tayini hakkında çalışmalara rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, dikofol ve klorpirifosun elektrokimyasal çalışmaları camısı karbon elektrot ve grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla farklı voltametrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu pestisitlerin her iki elektrotla dönüşümlü voltametri çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalardan elektrot tepkimesi hakkında bilgi edinerek hangi yöntemin tayinde kullanılacağına karar verilmiştir. Klorpirifos ve dikofolün tayin yöntemleri için optimum şartlar belirlendikten sonra bu şartlar altında tayin çalışmaları yapılmıştır. Dikofol için önerilen yöntem toprak ve musluk suyu numunelerine uygulanırken, klorpirifos için uygulanan yöntem ise sadece musluk suyu numunelerine uygulanmıştır.

Klorpirifos: Klorpirifosun elektrokimyasal davranışı camısı karbon elektrot ve grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve diferansiyel puls asdortif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Klorpirifosun dönüşümlü voltametri çalışmalarında katodik (negatif) yönde yapılan potansiyel taramasında 3 indirgenme piki gözlenirken, pozitif yöndeki geri taramada herhangi bir pik gözlenmemiştir. Buradan, klorpirifosun tersinmez biçimde indirgendiği ve 3 ayrı basamakta elektron transferinin gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu indirgenme piklerinden birincisi piridin C=N yapısının indirgenmesi, 2. pik ise oluşan ara ürünün $2e^-$ vermesiyle oluşan indirgenmedir. Literatürde bu piklerin difüzyon kontrollü oldukları bildirilse de tez çalışmasında elde edilen log *ip*-log *v* grafiklerinden bu piklere adsorpsiyonun da katkısının olduğu görülmüştür. Şöyle ki klorlorpirifosun camısı karbon

elektrotta yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarından hazırlanan log *ip*-log *v* grafiğinin eğimi birinci pik için 0,572, ikinci pik için 0,663 ve üçüncü pik için 0,546 olarak bulunmuştur. Klorpirifosun grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla alınan dönüşümü voltametri çalışmalarından yararlanarak oluşturulan log *ip*-log *v* grafinin eğimi birinci pik için 0,702, ikinci pik için 0,864 ve üçüncü pik için 0,901 olarak bulunmuştur. Bu eğimlerden yararlanarak klorpirifosun camısı karbon elektrotta adsorpsiyon etkisinin de olduğu ancak nihai olarak difüzyonla kontrol edilen elektron transferlerinin gerçekleştiği; ancak grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot ile adsorpsiyon kontrollü reaksiyonların gerçekleştiğine karar verilmiştir. Bu sonuçlardan yararlanarak klorpirifosun GCE ile DPV yöntemi, GR/GCE ile ise, DPAdSV yöntemi kullanılarak elektrokimyasal tayinlerinin yapılmasına karar verilmiştir.

Klorpirifosa ait pikler, hidrojen artık akımına yakın bir bölgede çıkmasına sebep olarak molekülde bulunan klor atomlarının elektronegatifliği gösterilmektedir. Literatürden, C=N üzerindeki elektron yoğunluğunun klor atomları nedeniyle azaldığı, bunun bir sonucu olarak da pik potansiyelinin daha negatif potansiyelde gözlemlendiği anlaşılmıştır (Manisankar, 2005; Kumaravel ve Chandrasekaran, 2015).

Klorpirifosun camısı karbon elektrot ve grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrottaki tayin sınırları karşılaştırıldığında grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla daha düşük (%17,46) tayin sınırlarında tayini mümkün olmuştur. Grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot, camısı karbon elektrotla karşılaştırıldığında yüzeyi temizlenmeden defalarca kullanılmasından dolayı bundan sonraki çalışmalarda grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrodu kullanılmıştır.

Klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemiyle tayinine Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} katyonlarının girişim etkisi incelenmiştir. Klorpirifosla aynı derişimdeki katyonların girişim etkisi gözlenmezken, katyonların derişimleri klorpirifosun derişiminin beş katı kadar artırıldığında, Cu^{2+} katyonunun varlığında geri kazanım değerinin düştüğü, Ni^{2+} katyonu varlığında geri kazanım değerinin değişmediği, Cu^{2+} , Ca^{2+} ve Pb^{2+} katyonları varlığında klorpirifosun 1. pik akımının geri kazanım değerleri değişmezken, 2. ve 3. pik akımlarının geri kazanım değerleri yaklaşık % 50 oranında azaldığı görülmüştür.

İki farklı musluk suyu numunesine ilave edilen klorpirifosun GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri % 101,0'dır. Bu değerlere ait bağıl standart sapma değerleri 3,26 ile 2,46 gibi düşük değerler olduğundan sonuçların kesinliğinin iyi olduğu anlaşılmıştır. Sonuçların doğruluğu ise bağıl hata değerlerinden yararlanarak belirlenmiştir. Bağıl hata değerleri sırasıyla 0,99 ile 0,97 gibi düşük değerlerdir. Bu da yöntemin doğruluğunun iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.1'de klorpirifos için geliştirilen tayin yöntemiyle literatürdeki LOD değerlerinin karşılaştırması sunulmuştur.

Çizelge 5.1. Klorpirifosun elektrokimyasal tayiniyle ilgili literatürdeki çalışmaların LOD değerleri (LOD değerleri molariteye dönüştürülmüştür)

Elektrot	LOD	Yöntem	Kaynak
Damlayan civa	$8,7 \times 10^{-7}$ M	Diferansiyel puls polarografisi	(Al-Meqbali, El-Shahawi ve Kamal, 1998).
Poli 3,4-etilendioksitiyofen ile modifiye edilmiş GCE	$8,0 \times 10^{-10}$ M	Kare dalga adsorptif sıyırma voltametri	(Manisankar ve diğerleri, 2005)
Asılı civa damlası	$9,9 \times 10^{-9}$ M	Diferansiyel puls katodik adsorptif sıyırma voltametri	(El-Shahawi and Kamal, 1998)
Asılı civa damlası	$3,9 \times 10^{-10}$ M	Adsorptif katalizör sıyırma voltametri	(Pelit ve diğerleri, 2011)
Sepiolit kil ile modifiye edilmiş karbon pasta	$2,28 \times 10^{-10}$ M	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri	(Sirisha ve diğerleri, 2007)
Ag/Cu alaşım nanaparçakları ve grafen kompozit pasta	4×10^{-12} M	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma volta.	(Sreedhar ve diğerleri, 2015)
Nano-TiO ₂ /selüloz asetat kompozit ile modifiye edilmiş camsı karbon	$4,4 \times 10^{-6}$ M	Dönüşümlü voltametri	(Kumaravel and Chandrasekaran 2015)
Nano-TiO ₂ /selüloz asetat kompozit ile modifiye edilmiş camsı karbon	$3,5 \times 10^{-6}$ M	Diferansiyel puls voltametri	(Kumaravel and Chandrasekaran, 2015)

Çizelge 5.1. (devam) Klorpirifosun elektrokimyasal tayiniyle ilgili literatürdeki çalışmaların LOD değerleri (LOD değerleri molariteye dönüştürülmüştür)

Nano-TiO ₂ /selüloz asetat kompozit ile modifiye edilmiş camısı karbon	11,8x10 ⁻⁶ M	Amperometri	(Kumaravel and Chandrasekaran 2015)
GCE	1,89x10 ⁻⁷ M	Diferansiyel puls voltametri	Bu çalışmada
GR/GCE	1,56x10 ⁻⁷ M	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi	Bu çalışmada

Dikofol: Dikofolün elektrokimyasal davranışı camısı karbon elektrot ve grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametrisi ve diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Dikofolün dönüşümlü voltametri çalışmalarında negatif (katodik) yönde yapılan potansiyel taramasında tek bir katodik pik gözlenirken, geri yöndeki anodik taramada herhangi bir pik alınamamıştır. Bu durum dikofolün tersinmez biçimde indirgendiğini göstermektedir. 0,1 M NaOH (pH:13) içerisindeki dikofolün katodik taramasında elde edilen pik, dikofolün bazik ortamdaki hidroliz ürünü olan 4,4-diklorobenzofenonun indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (Manisankar ve diğerleri, 2005).

Yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarından yararlanarak tarama hızının logaritması pik akımının logaritmasına karşı grafiğe geçirilmiştir. Dikofolün camısı karbon elektrot ile yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında % 50 asetonitril - su ortamında hazırlanmış NaOH çözeltisi için hazırlanmış log *ip*-log *v* grafiğinin eğimi 0,414 iken suda hazırlanmış NaOH çözeltisi için hazırlanan log *ip*- log *v* grafinin eğimi 0,436'dır. Burada her iki çözelti içerisinde dikofolün camısı karbon elektrotta difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarından yararlanarak log *ip*-log *v* grafikleri oluşturulmuştur. % 50 asetonitril- su karışımında grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla alınan dönüşümlü voltametri çalışmalarından yararlanarak oluşturulan log *ip*-log *v* grafiğinin eğimi 0,384 iken, suda hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisi içerisindeki log *ip*-log *v* grafiğinin eğimi

0,793'tür. Burada % 50 asetonitril içerisinde grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrotla dikofol difüzyon kontrollü iken, suda hazırlanmış 0,1 M NaOH özeltisi içerisinde adsorpsiyon- difüzyon kontrollü olduğuna karar verilmiştir.

Dikofolün bundan sonraki elektrokimyasal çalışmalarında suda hazırlanmış 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır

Dikofolün grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrottaki reaksiyonu adsorbsiyon - difüzyon kontrollü olduğundan diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemiyle tayinine karar verilmiştir

Dikofolün camısı karbon elektrot ve grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrottaki tayin sınırları karşılaştırıldığında grafenle modifiye edilmiş camısı karbon elektrot ile daha düşük tayin sınırlarında analizi mümkün olmuştur. Bu grafenin aktif yüzeyinin geniş olması ve elektirik iletkenliğinden kaynaklanmaktadır. GR/GCE yüzeyi temizlenmeden defalaraca kullanılması ve GCE'un her kullanımından önce yüzeyinin mutlaka temizlenmesinden kaynaklanan zaman kaybını önlemek amacıyla bundan sonraki çalışmalarda GR/GCE kullanılmıştır.

Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi ile tayinine Cl^- , NO_3^- ve CO_3^{2-} anyonların girişim etkisi incelenmiştir. 0,01M NO_3^- varlığında dikofolün geri kazanımı $117,53 \pm 0,19$ iken, 0,1M CO_3^{2-} varlığında dikofolün geri kazanımı $130,37 \pm 0,04$ 'dür.

Dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak tayinine klorpirifosun girişim etkisi incelenmiştir. Burada klorpirifosun, dikofolün seçimli olarak voltametrik analizine etkisi görülmemiştir. Fakat klorpirifos, yüzeye kuvvetli adsorpsiyonu nedeniyle dikofolün pik büyüklüklerini etkilediğinden kalibrasyon doğrudan dikofol tayinini imkansız kılmıştır. Klorpirifos varlığında, dikofol standart ekleme yöntemi ile analiz edilmek suretiyle matriks etkisi giderilmiştir.

Toprak numunelerine ilave edilen dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen geri kazanımı % 48,9'dur. Bu sonuç, dikofolün toprak tarafından adsorbe edildiğini ve ekstarsksiyon ile alınamadığını göstermektedir. Musluk suyu numunelerine

ilave edilen dikofolün GR/GCE ile DPAdSV yöntemi kullanılarak elde edilen geri kazanımı, iki farklı numune için % 102,0 ve 99,0 olarak bulunmuştur. Bu analizlere ait bağıl standart sapmalar, 0,996 ile 1,090 gibi düşük değerlerde ölçülerek, yöntemin kesinliğinin iyi olduğu gösterilmiştir. Aynı analiz işleminde ölçülen bağıl hata değeri ise 1,958 ile 0,969'dur. Bu değerlerin düşük olması yöntemin doğruluğunun iyi olduğunu göstermiştir.

Çizelge 5.2'de dikofol için geliştirilen tayin yöntemiyle literatürdeki LOD değerlerinin karşılaştırması sunulmuştur.

Çizelge 5.2. Dikofolün elektrokimyasal tayiniyle ilgili literatürdeki çalışmaların LOD değerleri (LOD değerleri molariteye dönüştürülmüştür)

Elektrot	LOD	Yöntem	Kaynak
Poli 3, 4-etilendioksitiyofen ile modifiye edilmiş GCE	2×10^{-10} M	Kare dalga adsorptif sıyırma voltametri	(Manisankar, 2005)
Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camısı karbon	$2,7 \times 10^{-9}$ M	Diferansiyel puls sıyırma voltametri	(Manisankar, 2008)
Polianilin/ Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camısı karbon	$1,0 \times 10^{-10}$ M	Diferansiyel puls sıyırma voltametri	(Manisankar, 2008)
Polipirol/ Çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camısı karbon	$3,0 \times 10^{-10}$ M	Diferansiyel puls sıyırma voltametri	(Manisankar, 2008)
Nano poli (3-metil tiyofen)/çok duvarlı karbon nano tüp	$1,46 \times 10^{-11}$ M	Diferansiyel puls sıyırma voltametri	(Sundari and Manisankar, 2011).
GCE	$1,73 \times 10^{-5}$ M	Diferansiyel puls voltametri	Bu çalışmada
GR/GCE	$1,08 \times 10^{-7}$ M	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri	Bu çalışmada

Çizelge 5.3. Dikofol ve klorpirifosun GCE ve GR/GCE ile DPV ve DPAdSV yöntemleriyle elde edilen çalışma aralığı, LOD ve LOQ değerlerini göstermektedir.

Çizelge 5.3. Klorpirifos ve dikofolün GCE ve GR/GCE ile DPV ve DPAdSV Yöntemi kullanılarak elde edilen analitik parametreleri

Analit	Klorpirifos		Dikofol	
Elektrot	GCE	GR/GCE	GCE	GR/GCE
Yöntem	DPV	DPAdSV	DPV	DPAdSV
Çalışma Aralığı	$6,31 \times 10^{-7}$ - $5,32 \times 10^{-6}$ $5,32 \times 10^{-6}$ - $2,27 \times 10^{-3}$	$5,19 \times 10^{-7}$ - $8,12 \times 10^{-6}$ $8,12 \times 10^{-6}$ - $2,18 \times 10^{-3}$	$5,76 \times 10^{-6}$ - $6,31 \times 10^{-5}$ $6,31 \times 10^{-5}$ - $3,9 \times 10^{-3}$	$3,61 \times 10^{-7}$ - $5,0 \times 10^{-7}$ $5,0 \times 10^{-7}$ - $4,2 \times 10^{-4}$
Korelasyon Katsayısı	0,992 0,991	0,996 0,993	0,988 0,983	0,973 0,992
Eğim($\mu A / mM$)	2291,5 8,861	2167,4 6,448	317,56 34,74	4169 93,0
LOD (M)	$1,89 \times 10^{-7}$	$1,56 \times 10^{-7}$	$1,73 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-7}$
LOQ (M)	$6,31 \times 10^{-7}$	$5,19 \times 10^{-7}$	$5,76 \times 10^{-5}$	$3,61 \times 10^{-7}$
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (%BSS)	0,53	0,005	0,53	20,3
Pik akımının tekrarlanabilirliği (%BSS)	9,33	0,069	11,26	44,4

Çizelge 5.3’deki analitik parametrelerden görüldüğü üzere klorpirifos ve dikofol GR/GCE elektrotla daha düşük tayin edilebilme sınırına sahiptir.

KAYNAKLAR

- Achterberg, E. P., Barriada, J. L. and Braungardt, C.B. (2005). Voltammetry, *Cathodic Stripping. Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. Elsevier, 203-211.
- Agnihatri, N.P. (1999). Pesticide safety and monitoring. All India Coordinated Research Project on Pesticide on Residues, Indian Council of Agricultural Research, New Delhi, India.
- Al Meqbali, A. S. R., El Shahawi, M. S. and Kamal, M. M. (1998). Differential pulse polarographic analysis of chlorpyrifos insecticide. *Electroanalysis*, 10(11), 784-786.
- Al-Shurman, K. M. and Naseem, H. (2014). CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films. In Excerpt from the Proceedings. 2014 COMSOL Conference.
- Ambrosi, A., Chee, S. Y., Khezri, B., Webster, R. D., Sofer, Z. and Pumera, M. (2012). Metallic impurities in graphenes prepared from graphite can dramatically influence their properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(2), 500-503.
- Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J. C. and Garcia-Rio, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soil sand the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123(4), 247-260.
- Armenta, S., Quintas, G., Garrigues, S. and De La Guardia, M. (2005). A validated and fast procedure for FTIR determination of cypermethrin and chlorpyrifos. *Talanta*, 67(3), 634-639.
- Artiles, M. S., Rout, C. S. and Fisher, T. S. (2011). Graphene-based hybrid materials and devices for biosensing. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 63, 1352-1360.
- Asensio-Ramos, M., Hernandez-Borges, J., Borges-Miquel, T. M. and Radriguez-Delgada, M. A. (2009). Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extracriion adsorbents of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils. *Analytica Chimica Acta*, 647(2), 167-176.
- Avouris, P. and Dimitrakopoulos, C. (2012). Graphene: synthesis and applications. *Materials Today*, 15(3), 86-97.
- Badami, D. V. (1962). Graphitization of α -silicon carbide. *Nature*, 193, 569-570.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals Applications, John Wiley and Sons Inc., New York, 156-261.
- Baskaran, S., Kookana, R. S. and Naidu, R. (1997). Determination of the insecticide imidacloprid in water and soil using high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 787(1), 271-275.

- Berny, P. J., Buronfosse, F., Videmann, B. and Buronfosse, T. (1999). Evaluation Of The Toxicity of imidacloprid in wild birds. A new high performance thin layer chromatography (HPTLC) method for the analysis of liver and crop samples in suspected poisoning cases. *Journal of Liquid Chromatograph, Related Technologies*, 22(10), 1547-1559.
- Biehl, B. and Ziegler, G.(Editörler). (2003). Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (2. Second): Academic Press, 4494-4501.
- Binnig, G. and Quate, C. F. (1986). Gerber: Atomic force microscope. *In: Physical Review Letters*. 56, 930–933.
- Blaylock, B. L. (2005). Organochlorine Insecticides. *Encyclopedia of Toxicology*, (Second Edition). Elsevier, 301-302.
- Bolognesi, C. and Merlo, F.D. (2011). Pesticides: Human Health Effects. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, 438-453.
- Brodie, B. C. (1860). Sur le poids atomique du graphite. *Annales de Chimie et de Physique*, 59, 466.
- Brown, M. A., Ruzo, L. O. and Casida, J. E. (1986). Photochemical conversion of a dicofol impurity, α -chloro-DDT, to DDE. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(1), 791-796.
- Calizo, I., Teweldebrhan, D., Bao, W.,Miao, F., Lau, C. and Balandin, A. (2008). Spectroscopic raman nanometrology of graphene and graphene multilayers on arbitrary substrates. *In Journal of Physics: Conference Series*, 109(1), 012008.
- Casella, I. G. and Guascito, M. R. (1997). Electrocatalysis of ascorbic acid on the glassy carbon electrode chemically modified with polyaniline films. *Electroanalysis*, 9(18), 1381–1386.
- Casiraghi, C., Hartschuh, A., Lidorikis, E., Qian, H.,Harutyunyan, H., Gokus, T., Novoselov, K. and Ferrari, A. (2007). Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. *Nano Letters*, 7(9), 2711-2717.
- Chen, S., Shi, L., Shan, Z. and Hu, Q. (2007). Determination of organochlorine pesticide residues in rice and human and fish fat by simplified two-dimensional gas chromatography. *Food Chemistry*, 104(3), 1315-1319.
- Chen, X., Zhang, L. and Chen, S. (2015). Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals*, 210, 95-108.
- Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., Yu, P. and Ma, Y. (2011). High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 49(2), 573-580.

- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. and Kang, Y. (2010). Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71.
- Colosio, C. and Moretto, A. (Editörler). (2008). International Encyclopedia of Public Health, Oxford: Academic Press, 59-66.
- Costa, L. G. (2006). Current issues in organophosphate toxicology. *Clinica Chimica Acta*, 366(1), 1-13.
- Daniele, S. (2005). Voltammetry | Anodic Stripping. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. Elsevier, 197-203.
- Dky, S. V. and Pletschke, B. (2010). Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment. *Chemosphere*, 82, 291-307.
- Du, H., Ye, J., Zhang, J. and Huang, X., Yu, C. (2011). A voltammetric sensor based on graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650(2), 209-213.
- El-Shahawi, M. S. and Kamal, M. M. (1998). Determination of the pesticide Chlorpyrifos by cathodic adsorptive stripping voltammetry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 362(3), 344-347.
- Erdin, N. (1986). Taramalı elektron mikroskopunun temel prensipleri ve numune hazırlama. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 36(2), 103-124.
- Fan, X., Peng, W., Li, Y., Li, X., Wang, S., Zhang, G. and Zhang, F. (2008). Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation. *Advanced Materials*, 20(23), 4490-4493.
- Ferrari, A., Meyer, J., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, M., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K., Roth, S. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401.
- Fujii, Y., Haraguchi, K., Harada, K. H., Hitomi, T., Inoue, K., Itoh, Y., Watanabe, T., Takenaka, K., Uehara, S., Yang, H. R., Kim, M. Y., Moon, C. S., Kim, H. S., Wang, P., Liu, A., Hung, N. and Koizumi, A. (2011). Detection of DCF and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan. *Chemosphere*, 82(1), 25-31.
- Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. and Ajayan, P. M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1(5), 403-408.
- Gomez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. and Kern, K. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Letters*, 7(11), 3499-3503.

Goyal, R. N., Kaur, D. and Pandey, A. K. (2010). Voltammetric sensor based on nano TiO₂ powder modified glassy carbon electrode for determination of dopamine. *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, 3, 115-122.

Guo, S. and Dong, S. (2011). Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2644-2672.

Gündüz, T. (2012). *İnstrümental Analiz* (11. Baskı).Türkiye: GAZİ kitabevi, 1115-1119.

Hernandez, S., Pang, S., Feng, X. and Müllen, K. (2012). Graphene and Its Synthesis. *Polmer Science: A Comprehensive Reference*, 8, 415-437

Hiesgen, R. and Haiber, J. (2009). Measurement Methods | Structural Properties: Atomic Force Microscopy. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, 696-717.

Hummers, W. S. and Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.

İnternet: Doğan, M. (2004).21. Yüz Yıl'ın Teknolojisi nanoteknoloji. Popüler bilim dergisi.

URL:<http://yunus.hacettepe.edu.tr/~dogan/41.html>.URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fyunus.hacettepe.edu.tr%2F%7Edogan%2F41.html&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03. 02. 2016.

İnternet: Ghaffarzadeh, K. (2012). IDTechEx forecasts a \$100 million Graphene market in 2018.URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.idtechex.com%2Fsearch%2Farticles%2Fidtechex-forecasts-a-100-million-graphene-market-in-201800004721.asp&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03. 02. 2016.

İnternet: Jerew, B. (2013).Graphene oxide offers new hope for water decontamination.URL:

<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.greenoptimistic.com%2Fgraphene-oxide-offers-new-hope-for-water-decontamination-20130109%2F%23.VrKQFvntmkp&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03. 02. 2016.

İnternet:Lah, K. (2012). Effects of pesticides on human health.URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.toxipedi.org%2Fdisplay%2Ftoxipedia%2FEffects%2Bof%2BPesticides%2Bon%2BHuman%2BHealth&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03.02.2016.

İnternet:Purdue University Radiological and Enviromental Management.Scanning electron microscope

.URL:<http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.purdue.edu%2Fehps%2Frem%2Frs%2Fsem.htm&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03. 02. 2016.

İnternet:The WHO recommended Classification of pesticides by hazard. .URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.who.int%2Fipcs%2Fpublications%2Fpesticides_hazard_2009.pdf&date=2016-02-03, Son Erişim Tarihi: 03. 02. 2016.

İnternet:Türkiye İstatistik Kurumu.URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.tuik.gov.tr%2FPreTablo.do%3Falt_id%3D1001&date=2016-02-03, Son Erişim Tarihi: 03. 02. 2016.

İnternet: Van den Berg, J.,Huisman, E.and Wees, B. V. (2015). Epitaxial graphene.URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.rug.nl%2Fresearch%2Fzer-nike%2Fphysics-of-nanodevices%2Fresearch%2Fgraphene%2Fepitaxial-graphene&date=2016-02-03, Son Erişim Tarihi: 03. 02. 2016.

İnternet: Schweitzer, J. Scanning electron microscope. URL:
http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.purdue.edu%2Fehps%2Frem%2Frs%2Fsem.htm&date=2016-02-03, Son Erişim Tarihi: 03. 02. 2016.

Ju, H. and Kandimalla, V.B. (2008). Biosensors for pesticides. *Sensors Biosensors and Their Biomedical Applications*, 185, 31-56.

Kang, X., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A. and Lin, Y. (2010). A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. *Talanta*, 81(3), 754-759.

Karasali, H., Balayannis, G., Hourdakis, A. and Ambrus, A. (2006). Development and single-laboratory validation of a new gas chromatographic multi-pesticide method of analysis of commercial emulsifiable concentrate formulations containing alachlor, chlorpyrifos methyl, fenthion and trifluralin as active ingredients. *Journal of Chromatography A*, 1129(2), 300-303.

Kılıç, E. ve Yılmaz, H. (2007). Analitik Kimyanın Temelleri, Bilim Yayıncılık.

Kılıç, K. (2011). *Voltammetric determination of dicofol pesticides using metal nano particles modified polyaminophenol covered glassy carbon electrode*, Master's Thesis, Ege University, İzmir.

Krane, N. (2011). Preparation of Graphene. Selected Topics in Physics: *Physics of Nanoscale Carbon*.

Kumar, S., Vicente-Becket V. (2012). Glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes for the determination of ascorbic acid by square-wave voltammetry, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 3(1), 388–396.

Li, H., Pang, S., Feng, X., Müllen, K. and Bubeck, C. (2010). Polyoxometalate assisted photoreduction of graphene oxide and its nanocomposite formation. *Chemical Communications*, 46(34), 6243-6245.

Li, S.J., Xing, Y. and Wang, G.F. (2012). A graphene-based electrochemical sensor for sensitive and selective determination of hydroquinone. *Microchimica Acta*, 176(1-2),163-168.

Liu, G. and Lin, Y. (2005). Electrochemical stripping analysis of organophosphate pesticides and nerve agents. *Electrochemistry Communications*, 7(4), 339-343.

- Liu, Q., Shi, J. and Jiang, G. (2012). Application of graphene in analytical sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 37, 1-12.
- Loh, K. P., Bao, Q., Eda, G. and Chhowalla, M. (2010). Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature chemistry*, 2(12), 1015-1024.
- Lu, C. H., Yang, H. H., Zhu, C. L., Chen, X. and Chen, G. N. (2009). A graphene platform for sensing biomolecules. *Angewandte Chemie*, 121(26), 4879-4881.
- Lu, J., Yang, J., Wang, J., Lim, A., Wang, S. and Loh, K. P. (2009). One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*, 3(8), 2367-2375.
- MacDonald, L. M. and Meyer, T. R. (1998). Determination of imidacloprid and triadimefon in white pine by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(8), 3133-3138.
- Macke, M. M., Ambrose, R., Benke, L., Denning, R., De Ryckel, B., Focht, C. and Stroh, S. (1998). Quantitation of imidacloprid in liquid and solid formulations by reversed-phase liquid chromatography: Collaborative study. *Journal of AOAC International*, 81(2), 344-348.
- Manisankar, P., Sundari, P. A., Sasikumar, R. and Palaniappan, S. P. (2008). Electroanalysis of some common pesticides using conducting polymer/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Talanta*, 76(5), 1022-1028.
- Manisankar, P., Viswanathan, S. and Vehdi, C. (2010). Analysis of Pesticide Residue Using Electroanalytical Techniques. *Methods of Pesticide Residues Analysis, Handbook of Pesticides, CRC pres*, 165-187.
- Manisankar, P., Viswanathan, S., Pusphalatha, A. M. and Rani, C. (2005). Electrochemical studies and square wave stripping voltammetry of five common pesticides on poly 3, 4-ethylenedioxythiophene modified wall-jet electrode. *Analytica Chimica Acta*, 528(2), 157-163.
- Miller, G.T. (2002). Living in the Enviroment 12 th ed. *Wadsworth/Thomson Learning*, Belmont, 275.
- Mulchandani, A., Chen, W., Mulchandani, P., Wang, J. and Rogers, K. R. (2001). Biosensors for direct determination of organophosphate pesticides. *Biosensors and Bioelectronics*, 16(4), 225-230.
- Naik, S. N. and Parasad, R. (2006). Pesticide residue in organic and conventional food-risk analysis. *Journal of Chemical Health and Safety*, 13(6), 12-19.
- Nallapaneni, A., Pope, C. N. (2005). Chlorpyrifos, *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*. Elsevier, 583-586.

- Nan, J., Wang, J., Piao, X., Yang, C., Wu, X., Quinto, M. and Li, D. (2015). Novel and rapid method for determination of organophosphorus pesticide residues in edible fungus using direct gas purge microsyringe extraction coupled on-line with gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 142, 64-71.
- Navaee, A., Salimi, A., Teymourian, H. (2012). Graphene nanosheets modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of heroine, morphine and noscapine. *Biosensors and Bioelectronics*, 31(1), 205-211.
- Navalon, A., El-Khattabi, R., Gonzalez-Casado, A. and Vilchez, J. L. (1999). Differential-pulse polarographic determination of the insecticide imidacloprid in commercial formulations. *Microchimica Acta*, 130(4), 261-265.
- Norimatsu, W. and Kusunoki, M. (2014). Epitaxial graphene on SiC {0001}: advances and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(8), 3501-3511.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. A. and Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- O’Connel, P. (2002). *Electrochemical Analysis*, University Collage, Cork, Ireland.
- Ongley, E. A. (1996). Control of Water Pollution from Agriculture – FAO Irrigation and Drainage Paper 55. Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome.
- Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martinez-Alonso, A. and Toscon, J. M. D. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24(19), 10560-10564.
- Park, S. and Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224.
- Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R. and Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39(4), 507-514.
- Pelit, F. O., Ertas, H. and Ertas, F. N. (2011). Development of an adsorptive catalytic stripping voltammetric method for the determination of an endocrine disruptor pesticide chlorpyrifos and its application to the wine samples. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(11), 1279-1285.
- Pope, C., Karanth, S. and Liu, J. (2005). Pharmacology and toxicology of cholinesterase inhibitors: uses and misuses of a common mechanism of action. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 19 (3), 433–446.
- Pravda, M. (2011). Analytical Methods | Electrochemical Analysis. *Encyclopedia of Dairy Sciences (Second Edition)*. Academic Press, 193-197.
- Pumera, M. (2009). The electrochemistry of carbon nanotubes: fundamentals and applications. *Chemistry-A European Journal*, 15(20), 4970-4978.

- Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Chng, E. L. K., Poh, H. L. (2010). Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(9), 954-965.
- Raisbeck, M. F. (2013). Organochlorine Insecticides. *Small Animal Toxicology* (Third Edition). Elsevier, 709-713.
- Richardson, R. J. (1995). Assessment of the neurotoxic potential of chlorpyrifos relative to other organophosphorus compounds: A critical review of the literature. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues*, 44, 135-165.
- Rogers, K. R., Wang, Y., Mulchandani, A., Mulchandani, P. and Chen, W. (1999). Organophosphorus Hydrolase, Based Assay for Organophosphate pesticides. *Biotechnology Progress*, 15(3), 517-521.
- Saby, C., Ortiz, B., Champagne G. Y. and Bélanger D. (1997). Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. 1. Blocking effect of 4-nitrophenyl and 4-carboxyphenyl groups. *Langmuir*, 13(25), 6805–6813.
- Salm, P., Taylor, P. J., Roberts, D. and De Silva, J. (2009). Liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the simultaneous quantitative determination of the organophosphorus pesticides dimethoate, fenthion, diazinon and chlorpyrifos in human blood. *Journal of Chromatography B*, 877(5), 568-574.
- Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S. and Lee, Y. H. (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992.
- Sirisha, K., Mallipattu, S. and Jayarama Reddy, S. R. (2007). Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of chlorpyrifos at a sepiolite modified carbon paste electrode. *Analytical Letters*, 40(10), 1939-1950.
- Skoog, D.A., Holler, F. J. and West, D.M. (1998). *Principles of instrumental analysis*, United States Of America: Saunders collage publishing, 588,639.
- Sreedhar, N. Y., Kumar, M. S. and Krishnaveni, K. (2015). Sensitive determination of chlorpyrifos using Ag/Cu alloy nanoparticles and graphene composite paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 475-482.
- Srivastava, S., Goyal P. and Srivastava M. S. Pesticides: Past, Present and Future. *Methods of Pesticide Residues Analysis, Handbook of Pesticides*, CRC pres,48.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565.
- Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.

- Su, J., Chen, J., Chen, j., Zhong, M., Zhang, G. and Liu, J. (2010). Determination of dicofol residue in eel by gas chromatography-mass spectrometry. *Chinise Journal of Chromatograph*, 28(1), 84-88.
- Sundari, P. A. and Manisankar, P. (2011). Development of nano poly (3-methyl thiophene)/multiwalled carbon nanotubes sensor for the efficient detection of some pesticides. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(4), 746-755.
- Szynkowska, M.I. (2005). Microscopy Techniques| Scanning Electron Microscopy. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. Elsevier, 134-143.
- Tetlow, H., De Boer, J. P., Ford, I. J., Vvedensky, D. D., Coraux, J. and Kantorovich, L. (2014). Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment. *Physics Reports*, 542(3), 195-295.
- Thiel, A. Guth, S., Böhm, S. and Eisenbrand, G. (2011). Dicofol degradation to p, p'-dichlorobenzophenone—A potential antiandrogen. *Toxicology*, 282(3), 88-93.
- Tiryaki, O., Canhilal, R. ve Horuz, S. (2010). Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2), 154-165.
- Toft, G. and Thulstrup, A. M. (2011). Organochlorines and the Effect on Female Reproductive System. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, *from Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, 275-282.
- Tsygankov, V. Y., Boyarova, M. D. (2015). Sample preparation method for the determination of organochlorine pesticides in aquatic organisms by gas chromatography. *Achievements in the Life Sciences*, 9(1), 65-68.
- Ünal G. ve Gürkan M. O. (2001). *İnsektisitler, kimyasal yapıları toksikolojileri ve ekotoksikolojileri*. Ankara: Ethemoglu Ofset matbacılık, 12-30.
- Van Dyk, J. S., Pletschke, B. (2011). Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment. *Chemosphere*, 82(3), 291-307.
- Vasilescu, M.N., Medvedovici, A.V. (Editörler). (2005). *Encyclopedia of Analytical Science (Second):Elsevier*, 55-71.
- Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9), 622.
- Walsh, P. R., Hites, R. A. (1979). Dicofol solubility and hydrolysis in water. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 22(1), 305-311.
- Wang, H., Yan, H., Qiu, M., Qiao, J., Yang, G. (2011). Determination of dicofol in aquatic products using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with GC-ECD detection. *Talanta*, 85(4), 2100-2105.
- Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry*. Third Edition, John Wiley and Sons. Inc., New Jersey, 69.

- Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry*, Third Edition. John Wiley and Sons. Inc., New Jersey, 1-28.
- Wang, Q., Das, M. R., Li, M., Boukherroub, R. and Szunerits, S. (2013). Voltammetric detection of l-dopa and carbidopa on graphene modified glassy carbon interfaces. *Bioelectrochemistry*, 93, 15-22.
- Wang, Y., Li, Y., Tang, L., Lu, J., Li, J. (2009). Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine. *Electrochemistry Communications*, 11(4), 889-892.
- Wang, Y., Wan, Y., Zhang, D. (2010). Reduced graphene sheets modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 12(2), 187-190.
- Wells, O. C. (2001). Scanning Electron Microscopy. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition). Elsevier, 8265-8269.
- Williams, G., Seger, B. and Kamat, P. V. (2008). TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS nano*, 2(7), 1487-1491.
- Xue-Cai, T., Jia-Wen, W., Qi, H., Xiao-Yu, L., Peng-Fei, L., Hui-Cheng, Y. and Fu-Hou, L. (2015). Electrochemical sensor for determination of chlorpyrifos based on graphene modified electrode and molecularly Imprinted polymer. *Chinese Journal Of Analytical Chemistry*, 43(3), 387-393.
- Yan, H., Sun, N., Han, Y., Yang, C., Wang, M. and Wu, R. (2013). Ionic liquid-mediated molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-electron capture detector for rapid screening of dicofol in vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1307, 21-26.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (Editörler). (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemler*, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Basımevi, 189-191.
- Yi, M., Shen, Z. (2015). A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), 11700-11715.
- Yin, H., Zhou, Y., Ma, Q., Ai, S., Ju, P., Zhu, L. and Lu, L. (2010). Electrochemical oxidation behavior of guanine and adenine on graphene–nafion composite film modified glassy carbon electrode and the simultaneous determination. *Process Biochemistry*, 45(10), 1707-1712.
- Zhu, M. X. and Wang, Y. (2000). Determination of dicofol residue in tea by wide-bore capillary gas chromatographic column. *Se pu= Chinese journal of chromatography/Zhongguo hua xue hui*, 18(1), 64-66.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KOÇAK, Berna
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 13.07.1983 Kahramanmaraş/Pazarcık
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 530 924 11 52
 e-mail : berna.kocak@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Sütçü İmam Üniversitesi	2008
Lisans	Sütçü İmam Üniversitesi	2006
Lise	Elbistan Sağlık Meslek Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009-Halen	Tunceli Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- Golcu, A., Dolaz, M., Kocak, B., Demirelli, H., Kavak, N. And Tumer, M. (2009). Spectroscopic, analytical and biological properties of new copper(II) complexes of antiviral drug 2-amino-1,9-dihydro9-[(2-hydroxyethoxy)methyl]-6H-purin-6-one (Acyclovir). *Asian Journal of Chemistry*, 21(1), 337-354.
- Golcu, A., Dolaz, M., Kocak, B., Kavak, N., Demirelli H (2009). Spectrophotometric determination of levofloxacin in pharmaceutical formulations. *Asian Journal Of Chemistry*, 21(1), 528-540.

Koçak, B., Er E. and Çelikkan H. (2015). Stripping voltammetric analysis of dicofol on graphene-modified glassy carbon electrode. *Ionics*, 21(8), 2337-2344.

Bildiriler

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler

Koçak, B., Er E. and Çelikkan H. (2013). Stripping voltammetric analysis of dicofol on graphene modified glassy carbon electrode. *10 th International Electrochemistry*, Konya.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

Avcıoğlu, V., Demirezen, N., Koçak, B., Muslu, H., Uraş, S., Tümer, M. And Gölcü, A (2010). Asiklovir'in bazı geçiş metal komplekslerinin kataliz özelliklerinin incelenmesi. *Organometalik kimya ve Kataliz Çalıştayı*, Malatya.

Çeşme, M., Koçak, B., Dolaz, M. and Gölcü, A. (2008). Punica granatum L'den luteonilin, kampferol ve quercet'in sıvı kromatografisi ile tayini. *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, , Magusa-K.K.T.C.

Çeşme, M., Koçak, B., Dolaz, M., Gölcü, A., Tümer, M., Serin, S. (2008). Fosfonil Grubu içeren bazı azo boyar maddelerin Cu(II) komplekslerinin mol oranlarının ve kararlılık sabitlerinin tayini. *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, Magusa-K.K.T.C.

Çeşme, M., Koçak, B., Tarıncı, D. Dolaz, M. Gölcü, A. (2008). 4-[(2-Hidroksi-5-metoksi)Fenilazo]Benzilfosfonik Asitin Cu(II), Co(II), Ni(II) , Zn(II), Cd(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), Ag(I) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve analitik yönlerinin incelenmesi. *IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Elazığ.

Demirezen, N., Tarıncı, D., Koçak, B., Muslu, H., Avcıoğlu, V., Uraş, S., Tümer and M. Gölcü, A. (2010). Trimethoprim'in bazı geçiş metal komplekslerinin kataliz özelliklerinin incelenmesi. *Organometalik Kimya ve Kataliz Çalıştayı*, Malatya.

Dolaz, M., Gölcü, A., Koçak, B., Cesme, M. ve Tümer, M. (2008). 4-[(β -hidroksi)- α -naftilazo]benzilfosfonik asitin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. *IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Elazığ.

Dolaz, M., Gölcü, A. Koçak, B., Tümer, M. ve Özkan, S.A. (2008). Lorakarbefin Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) ile verdiği komplekslerin sentezi, karakterizasyonu ve analitik yönlerinin incelenmesi. *IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Elazığ.

Gölcü, A., Dolaz, M., Koçak, B., Demirelli, H. ve Kavak, N. (2008). Antiviral ilaç 2-amino-9-[4-hidroksi-3-(hidroksimetil)butil]-1,9-dihidro-6H-purin-6-on'un(asiklovir) bakır(II) komplekslerinin spektroskopik ve analitik özellikleri. *IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Elazığ.

- Gölcü, A., Dolaz, M., Kocak, B., Serin, S. ve Özkan, S. A. (2008). Sefaklorun Pt(II), Pd(II), Ru(III), Fe(III) ile verdiği komplekslerin sentezi, karakterizasyonu ve analitik yönlerinin incelenmesi. *IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Elazığ.
- Kılıç, F. Koçak, B. Dolaz, M. Tümer, M., Gölcü, A. ve Özkan, S. A. (2008). Sefotaksim ve o-vanilin ile oluşturduğu schiff bazının elektrokimyasal davranışının incelenmesi. *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, Magusa-K.K.T.C.
- Kılıç, F. Koçak, B., Dolaz, M. Tümer, M. ve Gölcü, A. (2008). Seftazidimin 2,3-dihidroksibenzaldehit ile oluşturduğu schiff bazının elektrokimyasal davranışının incelenmesi. *IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Elazığ.
- Koçak, B., Gölcü, A. (2008). Lorakarbef-o-vanilinin Cu(II), Zn(II), Fe(III), Pt(II), Ru(III) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve analitik yönlerinin incelenmesi. *IV. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Elazığ.
- Tarınc, D., Kocak, B., Golcu, A., Dolaz, M. Kavak, N. ve Demirelli, H. (2008). Spectroscopic Determination of Levofloxacin in Pharmaceutical Formulations. *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, Magusa-K.K.T.C.
- Tarınc, D., Kocak, B., Dolaz, M. Golcu, A. and M Tumer, (2008). Synthesis, characterization and analytical investigation of loracarbef-o-vanilin Schiff Base". *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, Magusa-K.K.T.C.

Yayın Hakemliği

Dergi SCI, Analytical letters, Hakemlik Sayısı: 1

Projeler

Grafen ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların hazırlanması ve voltametrik olarak pestisit analizinde kullanımı, BAP, Arastirmacı, 2013-2014.

Sefalosporin grubu A (Lorakarbef, Sefaklor, Sefotaksim, Seftazidim) antibiyotiklerin bazı aldehit grupları ile verdiği schiff bazlarının ve bunların geçiş metal Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Pt(III) ve Ru(III) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, elektroanalitik ve biyolojik (antibakteriyal, genotoksik, ve antigenotoksik) özellikler, Tübitak projesi, Bursiyer, 2007-2008.

Sefalosporin grubu antibiyotiklerinden lorakarbef'in bazı aldehit grupları ile verdiği schiff bazlarının ve bunların geçiş metal (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Pt(III) ve Ru(III)) komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, elektroanalitik ve biyolojik özelliklerinin araştırılması, BAP, Arastirmacı, 2007-2008.

Hobiler

Kitap okumak, Müzik dinlemek, Doğa gezileri.



GAZİ GELECEKTİR...