

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2017-YL-018**

**BAZI NEONİKOTİNOİD İNSEKTİSİTLERİN MODİFİYE
OLMUŞ VE OLMAMIŞ ELEKTROTLARLA
VOLTAMETRİK TAYİN KOŞULLARIN
ARAŞTIRILMASI**

Baha ÖNDEŞ

**Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Mihrican ERDEM**

AYDIN

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

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Baha ÖNDEŞ tarafından hazırlanan Bazı Neonikotinoid İnsektisitlerin Modifiye Olmuş ve Olmamış Elektrotlarla Voltametrik Koşulların Araştırılması başlıklı tez, 19/06/2017 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Doç. Dr. Mührican ERDEM	Adnan Menderes Ünv.	
Üye :	Prof. Dr. Cafer TURGUT	Adnan Menderes Ünv.	
Üye :	Doç. Dr. Filiz KURALAY	Ordu Ünv.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY

Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

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

19/06/2017

Baha ÖNDEŞ

ÖZET

BAZI NEONİKOTİNOİD İNSEKTİSİTLERİN MODİFİYE OLMUŞ VE OLMAMIŞ ELEKTROTLARLA VOLTAMETRİK KOŞULLARIN ARAŞTIRILMASI

Baha ÖNDEŞ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mihrican ERDEM

2017, 87 sayfa

Pestisitler, zararlı hayvanların ya da böceklerin gelişimini önlemek, yok etmek veya azaltmak için geliştirilmiş kimyasal maddeler veya bunların karışımlarıdır. Pestisitler, insanlar için yararlı olan organizmaların yok olmasına sebep olarak doğal ekosisteme de tehdit oluşturmaktadır. Neonikotinoid insektisitler, böceklerin merkezi sinir sisteminde bulunan nikotinik asetilkolin reseptörlerinde birikerek ölümlerine yol açar.

Bu tez çalışmasında, literatürde ilk kez, nanomalzeme ile modifiye olmuş/olmamış tek kullanımlık kalem grafit elektrotlar kullanılarak neonikotinoid insektisitlerinin tayini için voltametrik sensör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Neonikotinoid insektisitlerin elektrokimyasal tayinine yönelik geliştirilen modifiye olmuş ve olmamış kalem grafit elektrotların, duyarlılığı, tekrarlanabilirliği ve kullanım ömrü gibi parametreleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Çalışmamızda geliştirilen elektrotların, neonikotinoid insektisit olan imidacloprid ve clothianidin, basit, hızlı ve ucuz yoldan tayinine imkan sağlaması ve pahalı ve zaman alıcı bir yöntem olan kromatografik tekniklere bir alternatif olması ümit edilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pestisit, neonikotinoid insektisit, kalem grafit elektrot, nanomalzeme, elektrokimyasal sensörler

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF VOLTAMMETRIC DETECTION CONDITIONS OF SOME NEONICOTINOID INSECTICIDES BY MODIFIED AND UNMODIFIED ELECTRODES

Baha ÖNDEŞ

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Mihrican ERDEM

2017, 87 pages

Pesticides are the chemical substances or mixtures which developed to prevent, destroy or reduce the development of harmful animals or insects. Pesticides threat to the natural ecosystem by causing the destruction of organisms useful to humans. Neonicotinoid insecticides lead to the death of the insects by accumulating at nicotinic acetylcholine receptors present in the central nervous system of the insects.

In this thesis it is aim to developed a voltammetric sensor for the detection of neonicotinoid insecticides by modified and unmodified disposable graphite electrodes for the first time in the literature. Some parameters such as sensitivity, repeatability, life time of the modified and unmodified electrodes which developed for the electrochemical determination of the neonicotinoid insecticides have been determined and compared.

It is hoped that the electrodes developed in our work will enable simple, rapid and inexpensive identification of the neonicotinoid insecticides, imidacloprid and clothianidin and will be an alternative to the expensive and time consuming chromatographic techniques.

Key Words: Pesticide, neonicotinoid insecticide, pencil graphite electrode, nanomaterial, electrochemical sensors.

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimime başladığım ilk günden itibaren, bilimsel öneri ve yönlendirici olumlu katkılarıyla her zaman bana destek veren, her konudaki tavsiyelerine önem verdiğim, kendisi ile çalışmaktan mutluluk duyduğum danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mhrican ERDEM'e

Laboratuvar çalışmalarım boyunca, elektrokimya alanındaki bilgi birikimi ve tecrübesinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali Ersin KARAGÖZLER'e

Lisansüstü eğitim dönemim boyunca desteğini her zaman hissettiğim, her konudaki tavsiyelerine önem verdiğim, her zaman bende ayrı yeri olacak ve kendisi ile çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli hocam Sayın Öğr. Gör. Dr. Mert SOYSAL'a

Laboratuvarda her zaman beni sabırla dinleyen, kendisi ile çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli hocam Sayın Dr. Kübra GENÇDAĞ ŞENSOY'a

Hayatımın her anında maddi manevi desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bugünleri görmemde bana en büyük katkıyı sağlamış olan canım annem ve babama çok teşekkür ederim.

Baha ÖNDEŞ

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Pestisitler	1
1.1.1. Pestisitlerin Tarihçesi	1
1.1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	2
1.2. İnsektisitler.....	3
1.2.1. İnsektisitlerin Sınıflandırılması	3
1.2.1.1. Organik Klorlu İnsektisitler	3
1.2.1.2. Organik Fosforlu İnsektisitler	3
1.2.1.3. Karbamat İnsektisitleri	4
1.2.1.4. Pretroidler.....	4
1.2.1.5. Neonikotinoid İnsektisitler	4
1.2.2. Deneylerde Kullanılan Neonikotinoid İnsektisitler Hakkında Genel Bilgiler	6
1.2.2.1. İmidacloprid	6
1.2.2.2. clothianidin.....	7
1.3. Elektrokimya	8
1.3.1. Elektrokimyasal Bir Olayda Kütle Aktarım Yolları.....	9
1.3.2. Elektroanalitik Yöntemler	10
1.3.2.1. Voltametri	11
1.3.2.2. Voltametrik Akımlar	10
2. KAYNAK ÖZETLERİ	24

3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	34
3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	34
3.3. Deneylerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması	35
3.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....	35
3.3.1.1. 0.1 M Britton Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması	35
3.3.1.2. 0.5 M Asetat Tampon (ABS) Çözeltisinin Hazırlanması	35
3.3.2. Redoks Çözeltisinin Hazırlanması	35
3.3.3. Stok Çözeltilerin Hazırlanması.....	35
3.3.3.1. Stok Imidacloprid Çözeltisinin hazırlanması	35
3.3.3.2. Stok Clothianidin Çözeltisinin hazırlanması	35
3.3.3.3. Grafen Oksit (GRPox) Çözeltisinin hazırlanması	35
3.3.3.4. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT) Çözeltisinin hazırlanması.....	35
3.4. Deneylerde Kullanılan Çalışma Elektrotların Hazırlanması	36
3.4.1. Kalem Grafit Elektrotların (PGE) Hazırlanması	36
3.4.2. Kalem Grafit Elektrotların Yüzey Aktivasyonu	36
3.4.3. Grafen Oksit ile Modifiye Edilmiş Kalem Grafit Elektrotların (GRPox-PGE) Hazırlanması	36
3.4.4. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Edilmiş Kalem Grafit Elektrotların (SWCNT-PGE) Hazırlanması.....	37
3.5. Elektrokimyasal Ölçümler.....	37
3.5.1. Voltametrik Ölçümler.....	37
3.5.2. Elektrokimyasal Empedans Spektrometri (EIS) Ölçümleri.....	38
3.6. Modifiye Elektrotların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Karakterizasyonu.....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Pestisitlerin Elektrokimyasal Davranışlarının Belirlenmesi.....	39
4.1.1. Imidacloprid'in Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	39

4.1.2. Clothianidin'in Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	40
4.2. Ölçümlerin Alınacağı Elektrolitin Belirlenmesi.....	42
4.3. SWCNT ile Yapılmış Olan Çalışmalar	44
4.3.1. Elektrot Yüzeyine İmmobilize Edilecek SWCNT Derişiminin Belirlenmesi	44
4.3.2. SWCNT ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Mikroskopik Karakterizasyonu	46
4.3.3. SWCNT ile Modifiye Edilmiş Elektrot ile IMD ve CLT'nin Elektrokimyasal Tayininde Tarama Hızının Etkisinin İncelenmesi.....	48
4.3.4. SWCNT-PGE ile Ölçülmüş IMD ve CLT İndirgenme Sinyallerinin Yalın Elektrot ile Ölçülmüş İndirgenme Sinyalleri ile Karşılaştırılması	50
4.3.5. Yalın PGE ve SWCNT-PGE ile IMD ve CLT Derişim Çalışması	53
4.3.6. SWCNT-PGE'lerin Elektrot Ömrünün Tespitine İlişkin Yapılmış Çalışmalar	57
4.4. GRPox ile Yapılmış Olan Çalışmalar	60
4.4.1. Elektrot Yüzeyine İmmobilize Edilecek GRPox Derişiminin Belirlenmesi	60
4.4.2. GRPox ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Mikroskopik Karakterizasyonu	62
4.4.3. GRPox ile Modifiye Edilmiş Elektrot ile IMD ve CLT'nin Elektrokimyasal Tayininde Tarama Hızının Etkisinin İncelenmesi.....	63
4.4.4. GRPox-PGE ile Ölçülmüş IMD ve CLT İndirgenme Sinyallerinin Yalın Elektrot ile Ölçülmüş İndirgenme Sinyalleri ile Karşılaştırılması	65
4.4.5. Yalın PGE ve GRPox-PGE ile IMD ve CLT Derişim Çalışması	68
4.4.6. GRPox-PGE'lerin Elektrot Ömrünün Tespitine İlişkin Yapılmış Çalışmalar	72
5. SONUÇ	75
KAYNAKÇA.....	77
ÖZGEÇMİŞ	87

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABS	: Asetat Tampon Çözeltisi
BR	: Britton-Robinson
BSS	: Bağlı standart sapma
CLT	: Clothiainidin
CPE	: Karbon Pasta Elektrot
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DDT	: Dikloro Difenil Trikloroetan
DMF	: Dimetil formamid
DPV	: Diferansiyel Puls Voltametri
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EPA	: Environmental Protection Agency
FAO	: Food and Agriculture Organization
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
GRPox	: Grafen oksit
IMD	: Imidacloprid
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	: Tayin sınırı
PGE	: Kalem Grafit Elektrot
RGO	: İndirgenmiş Grafen oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPCE	: Perde Baskılı Karbon (Grafit) Elektrot
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Birleşik Krallıkta yıllara göre kullanılan neonicotinoid miktarı	6
Şekil 1.2. Imidacloprid açık yapısı.....	7
Şekil 1.3. Clothianidin açık yapısı	8
Şekil 1.4. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	10
Şekil 1.5. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri	14
Şekil 1.6. Dönüşümlü Voltametri.....	15
Şekil 1.7. Dönüşümlü voltametrde potansiyelin zamana bağlı tarama döngüsü...15	
Şekil 1.8. Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri16	
Şekil 1.9. (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması. (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen I-E eğrisi ..17	
Şekil 1.10. Üçlü elektrot sistemi a) Karbon pastası elektrodu (CPE), b) Perde baskılı karbon (grafit) elektrot (SPCE), c) Kalem grafit elektrot (PGE)	21
Şekil 1.11. Damlayan cıva elektrot, hava ile doyurulmuş 0.1 M KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları.....	23
Şekil 4.1. A) 10^{-3} M Imidacloprid ve B) pH 6 BR tamponu çözeltisi içinde alınmış dönüşümlü voltamogram	40
Şekil 4. 2. A) 10^{-3} M Clothianidin ve B) pH 6 BR tamponu çözeltisi içinde alınmış dönüşümlü voltamogram	41
Şekil 4.3. Farklı pH'larda elektrolit içinde 10^{-3} M imidacloprid'in indirgenme sinyalini gösteren diferansiyel puls voltamogramları	42
Şekil 4.4. Farklı pH'larda elektrolit içinde 10^{-3} M clothianidin'in indirgenme sinyalini gösteren diferansiyel puls voltamogramları	43
Şekil 4.5. Farklı derişimlerde SWCNT ile modifiye edilmiş elektrotlarla ölçülen 10^{-3} M IMD indirgenme sinyallerini gösteren A) Voltamogram ve B) Histogram.....	45
Şekil 4.6. Yalın (A, C, E) ve SWCNT modifiye edilmiş (B, D, F) PGE'ye ait SEM fotoğrafları. 2500 büyütme (A, B), 10000 büyütme (C, D) ve 50000 büyütme (E, F)	47

- Şekil 4.7. Farklı tarama hızlarında ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren diferansiyel puls voltamogramları A) 10^{-3} M IMD pH 6 BR içinde ve B) 10^{-4} M CLT pH 8 BR içinde..... 49
- Şekil 4.8. Yalın PGE ve SWCNT PGE ile ölçülmüş A) 5×10^{-5} M IMD ve B) 5×10^{-5} M CLT indirgenme sinyallerinin ortalamasını gösteren histogram 51
- Şekil 4.9. Farklı derişimlerde IMD'nin pH 6 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren kalibrasyon grafiği A) Yalın PGE ve B) SWCNT PGE 54
- Şekil 4.10. Farklı derişimlerde CLT'nin pH 8 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren kalibrasyon grafiği A) Yalın PGE ve B) SWCNT PGE 55
- Şekil 4.11. SWCNT PGE ile ölçülmüş IMD ve CLT indirgenme sinyallerini gösteren histogram A) 10^{-5} M IMD pH 6 BR içinde B) 10^{-5} M CLT pH 8 BR içinde..... 58
- Şekil 4.12. Farklı derişimlerde GRPox ile modifiye edilmiş PGE'lerin R_{ct} değerlerini gösteren A) Nyquist eğrisi ve B) Histogram..... 61
- Şekil 4.13. Yalın (A, C, E) ve GRPox ile modifiye edilmiş (B, D, F) PGE'ye ait SEM fotoğrafları. 50 büyütme (A, B), 2500 büyütme (C, D) ve 10000 büyütme (E, F) 63
- Şekil 4.14. Farklı tarama hızlarında ölçülmüş 10^{-4} M CLT pH 8 BR içinde indirgenme sinyallerini gösteren diferansiyel puls voltamogramları 64
- Şekil 4.15. Yalın PGE ve GRPox PGE ile ölçülmüş A) 5×10^{-5} M IMD ve B) 5×10^{-5} M CLT indirgenme sinyallerinin ortalamasını gösteren histogram 66
- Şekil 4.16. Farklı derişimlerde IMD'nin pH 6 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren kalibrasyon grafiği A) Yalın PGE ve B) GRPox PGE69
- Şekil 4.17. Farklı derişimlerde CLT'nin pH 8 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren kalibrasyon grafiği A) Yalın PGE ve B) GRPox PGE70
- Şekil 4.18. GRPox PGE ile ölçülmüş IMD ve CLT indirgenme sinyallerini gösteren histogram A) 10^{-5} M IMD pH 6 BR içinde B) 10^{-5} M CLT pH 8 BR içinde..... 73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yaygın kullanılan neonikotinoid insektisitlerin açık yapıları	5
Çizelge 3.1. Imidacloprid için Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Koşulları	37
Çizelge 3.2. Clothianidin için Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Koşulları	37
Çizelge 4.1. Farklı derişimlerde SWCNT ile modifiye edilmiş elektrotlarla ölçülmüş olan IMD indirgenme sinyali, ölçüm sayısı ve % BSS	46
Çizelge 4.2. Yalın PGE ve SWCNT PGE ile ölçülmüş IMD indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	52
Çizelge 4.3. Yalın PGE ve SWCNT PGE ile ölçülmüş CLT indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	52
Çizelge 4.4. Farklı derişimlerde IMD'nin Yalın PGE ile ölçülmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	56
Çizelge 4.5. Farklı derişimlerde IMD'nin SWCNT PGE ile ölçülmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	56
Çizelge 4.6. Farklı derişimlerde CLT'nin Yalın PGE ile ölçülmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	57
Çizelge 4.7. Farklı derişimlerde CLT'nin SWCNT PGE ile ölçülmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	57
Çizelge 4.8. SWCNT PGE'nin farklı zamanlarda pH 6 BR içinde alınmış 10^{-5} M IMD indirgenme sinyali, ölçüm sayısı, % BSS	59
Çizelge 4.9. SWCNT PGE'nin farklı zamanlarda pH 8 BR içinde alınmış 10^{-5} M CLT indirgenme sinyali, ölçüm sayısı, % BSS	59
Çizelge 4.10. Farklı tarama hızlarında elde edilmiş 10^{-4} M CLT'nin pH 8 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyalleri	64
Çizelge 4.11. Yalın PGE ve GRPox PGE ile ölçülmüş IMD indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	67
Çizelge 4.12. Yalın PGE ve GRPox PGE ile ölçülmüş CLT indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	67
Çizelge 4.13 Farklı derişimlerde IMD'nin Yalın PGE ile ölçülmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS	71

Çizelge 4.14. Farklı derişimlerde IMD'nin GRPox PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS.....	71
Çizelge 4.15. Farklı derişimlerde CLT'nin Yalın PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS.....	72
Çizelge 4.16. Farklı derişimlerde CLT'nin GRPox PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS.....	72
Çizelge 4.17. GRPox PGE'nin farklı zamanlarda pH 6 BR içinde alınmış 10^{-5} M IMD indirgenme sinyali, ölçüm sayısı, % BSS.....	74
Çizelge 4.18. GRPox PGE'nin farklı zamanlarda pH 8 BR içinde alınmış 10^{-5} M CLT indirgenme sinyali, ölçüm sayısı, % BSS.....	74

1. GİRİŞ

1.1. Pestisitler

Pestisitler, tarımsal ürünlerde verim kaybına neden olan zararlı organizmalara, hastalıklarına ve yabancı otların gelişimini önlemek, yok etmek veya azaltmak için geliştirilmiş kimyasal maddeler veya bunların karışımlarıdır. Pestisit, kimyasal bir madde, virüs veya bakteri gibi biyolojik bir ajan, anti mikrobiyel dezenfektan olabilir. Zararlı organizmalar, insanların besin kaynaklarına zarar veren, hastalık yayan böcekler, bitki patojenleri, yabancı otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler, balıklar, solucanlar ve mikroplar olabilir. Genel olarak pestisitler, insektisitler, fungusitler, herbisitler, nematisitler ve rodentisitleri içermektedir. İnsan nüfusu her geçen gün artmakta ve buna bağlı olarak da tarımsal üretimin de aynı oranda yükselmesi gerekmektedir. Bu talepleri karşılamak, ürün rekoltesini arttırmak ve ürünlerin yetiştirilmesi veya depolanması sırasında ortaya çıkan zararlılardan ürünleri korumak için tarımsal ürünlerde modern teknolojiyi ve bu teknolojinin bir parçası olan pestisitleri kullanmak gerekmektedir. Her ne kadar pestisitlerin kullanılmasının bazı yararları olsa da insanlar, hayvanlar ve çevre sağlığı için potansiyel toksisiteleri nedeniyle bazı sorunlara neden olmaktadır (EPA, 2006; FAO, 2003).

1.1.1. Pestisitlerin Tarihçesi

İsa'dan önce 1000 yıllarında Homer, kükürt fumigasyonu hakkında bilgi vermiştir. Democraticus, bitki küfünü (blight) önlemek için yaprakları zeytin ekstreleri ile yağlamıştır. İsa'dan önce 200 yıllarında Cato, üzüm bağlarında kükürt dumanını kullanmıştır. Romalılar tarafından sıçanlarla savaşmak için *Helleborus* bitkisi kullanılmıştır. Çinliler, ağaçları böceklerden korumak için karıncalardan faydalanmışlardır. 900'lü yıllarda meyve zararlıları ile savaşmak için arsenik kullanılmıştır (Açar, 2015).

Pestisit olarak kullanılan ilk materyaller arsenik ve kükürttür. Daha sonra 16.yy'da bitkisel kökenli maddelerden olan nikotin kullanılmaya başlanmıştır. 19.yy'dan itibaren krizantemden elde edilen *pyrethum* pestisit olarak kullanılmaya başlanmıştır. Sonrasında cıva ve kurşun metal bileşikleri de kullanıma ilave edilmiştir (Açar, 2015).

II. Dünya savaşına kadar kimyasal madde kontrollerini sağlamak birkaç kimyasal maddenin kullanımıyla sınırlı olduğu, bu sınırlamanın büyük oranda bakır ve cıva tuzlarının kullanımı, kükürdün fungusit olarak kullanımı, böceklerle karşı ise arsenik, siyanür gibi zehirlerin kullanımı şeklinde olduğu bildirilmektedir. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller, diklorodifenil trikloroetan (DDT)'nin pestisit özelliklerini belirlemiştir. 1942 yılında DDT kullanımı hızla yaygınlaşmış ve aynı yıl İtalya'da askeri birliklerdeki tifüs salgınında DDT kullanımı ile salgın kısa bir sürede kontrol altına alınmıştır. 1940 yılında, benzen heksaklorür, İngiltere ve Fransa'da insektisit olarak kabul edilmiştir. II. Dünya savaşında yeni bir sinir gazı üzerinde çalışan Alman bilim adamları organik fosforlu bir insektisit olan parathionu keşfetmişlerdir. Fenoksi herbisitlerin (2,4-D ve 2,4,5-T) kullanımına da 1940 yıllarında başlanmıştır. II. Dünya savaşında botanik kökenli pestisitlerin tedarikinin güçleşmesi nedeniyle ABD ve diğer ülkeler organik kimyasallara yönelmişlerdir. İlk pestisit yasası ABD'de 1947 yılında çıkartılmış ve 1970 yılında EPA (Environmental Protection Agency) kurulmuştur (Açar, 2015).

1.1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Kullanım alanları bakımından pestisitler;

1. Algisitler: Algilere etki ederler.
2. Bakterisitler: Bakterilere etki ederler.
3. Fungusitler: Mantarlara etki ederler.
4. Herbisitler: Yabani otlara etki ederler.
5. İnsektisitler: Böceklerle etki ederler.
6. Rodentisitler: Kemirgenlere etki ederler.
7. Akarisitler: Akarlara etki ederler.
8. Mitisitler: Parazitlere etki ederler.

şeklinde sınıflandırılan kimyasal maddelerin tümünü kapsamaktadır.

1.2. İnektisitler

İnektisitler, tarım alanlarında, seralarda, zararlı böceklerle karşı yaygın olarak kullanılan pestisitlerin bir alt grubudur. Bir tarım ülkesi olan Türkiye’de inektisitlerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde çokça kullanılan bu inektisitlerin, uygulanış yöntemlerinin ve uygulama miktarlarının bilinçsizce belirlenmesi, sadece hedef organizmanın değil, diğer canlıların da toksik etkilerle karşı karşıya kalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, doğa olayları (su, rüzgâr vb.) bu kimyasalların çevreye dağılması ve birçok organizmaya daha kolay ulaşmasını sağlamaktadır (Öztürk, 1990).

1.2.1. İnektisitlerin Sınıflandırılması

İnektisitler, organik klorlu, organik fosforlu, karbamat, pretroidler ve neonikotinoid inektisitler olmak üzere beş ana gruba ayrılmaktadır.

1.2.1.1. Organik klorlu İnektisitler

Organik klorlular; karbon, hidrojen ve klor atomları ihtiva eden bir gruptur. DDT, aldrin, dieldrin, heptachlor, endosulfan, lindane, endrin bu gruba örnek olarak verilebilir. Çevreye verdikleri zararlar nedeniyle bu grubun üyelerinin kullanımı yasaklanmıştır. Temas ve solunum yolu ile etkilidirler (Açar, 2015). Organik klorlu inektisitler merkezi sinir sistemi üzerine etkili bileşiklerdir. Nöron membranlarında katyon transferini etkileyerek nörotoksin etki ve merkezi sinir sisteminin bozunmasına neden olur. Etki mekanizmaları inektisit yapısına göre değişebilmektedir (Ray ve Fry, 2006; Shafer vd., 2008).

1.2.1.2. Organik fosforlu İnektisitler

Organik fosforlular; genel olarak triester yapısında olup fosforik asit türevleridir, etken maddelerinin yapısında fosfor atomu bulunur. Chlorpyrifos, coumaphos, diazinon, dichlorvos bu gruba örnek verilebilir (Açar,2015). Organik fosforlu inektisitler, sinir uçlarındaki asetilkolinesteraz aktivitesini engelleyerek, fosforilasyon basamağındaki enzimi inaktive eder, böylece nöral transmisyonu bloke ederler (Ray ve Fry, 2006; Shafer vd., 2008).

1.2.1.3. Karbamat İsektisitleri

Karbamat insektisitleri, karbamik asit esterleridir. Organik fosforlu insektisitlere benzer şekilde etki gösterirler (Ray ve Fry, 2006; Shafer vd., 2008).

1.2.1.4. Pretroidler

Pretroidler, *Chrysanthemum* cinsi bitkilerden izole edilen doğal maddelerdir. İlk sentezlenen pretroid olan alletrinin de dahil olduğu Tip I pretroidler daha çok siklopropan karboksilik asit esterleridir. Tip I pretroidler arasında bioalletrin, fenotrin, permetrin, piretrin, sismetrin ve tetrametrin sayılabilir. Bunlara siyano gruplarının eklenmesi ile insektisidal özellikleri geliştirilen Tip II pretroidler elde edilmiştir. Bu grubun en bilinen örneği sipermetrindir. Diğer Tip II pretroidler ise deltametrin, fenvalerat ve siyaletindir (Bradberry vd., 2005). Pretroidler, merkezi sinir sistemi üzerine toksik etkilerini, özellikle elektriksel potansiyel bağımlı sodyum kanallarının aktivasyonunu ve kapanmasını inhibe edip, membran geçirgenliğini arttırarak, daha çok sodyum iyonunun geçişine neden olmak şeklinde gösterirler (Ray ve Fry, 2006; Shafer vd., 2008).

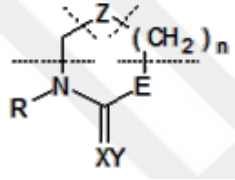
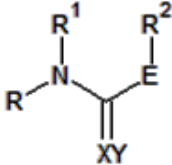
1.2.1.5. Neonikotinoid İsektisitler

Nikotin, tütün bitkisi *Nicotiana tabacum*'dan elde edilen doğal bir insektisittir. Bu madde, uzun yıllar böcek öldürücü olarak kullanılmıştır. Neonikotinoidler, günümüzde yaygın olarak kullanılan insektisitlerin bir grubudur. Son yıllarda neonikotinoidler, hedef seçici özellik gösterdikleri için organik fosforlu ve karbamat grubu pestisitlerin yerine sıklıkla kullanılmaktadır. Çoğunlukla emici böcekler ve bazı kelebekler ile kın kanatlı zararlıları kontrol etmek için kullanılmaktadır (Casida vd., 2004).

Neonikotinoidler 1980'lerin sonunda geliştirilmiştir. 1990'ların başından itibaren bir neonikotinoid pestisit türü olan imidacloprid, insektisit olarak piyasada kullanılmaya başlamıştır (Kollmeyer vd., 1999). Neonikotinoid pestisitler, böceklerin merkezi sinir sisteminde bulunan nikotinik asetilkolin reseptörlerinde birikerek insektisitlerin ölümüne yol açar (Tomizawa ve Casida, 2005).

Neonikotinoid pestisitler kendi içerisinde 3 farklı kimyasal grubu içermektedir. Bu sınıflar; N-nitroguanidin (imidacloprid, thiamethoxam, clothianidin ve dinotefuran), nitrometilen (nitenpyram) ve N-siyanoamidin (acetamiprid ve thiacloprid)'dir (Jeschke vd., 2011).

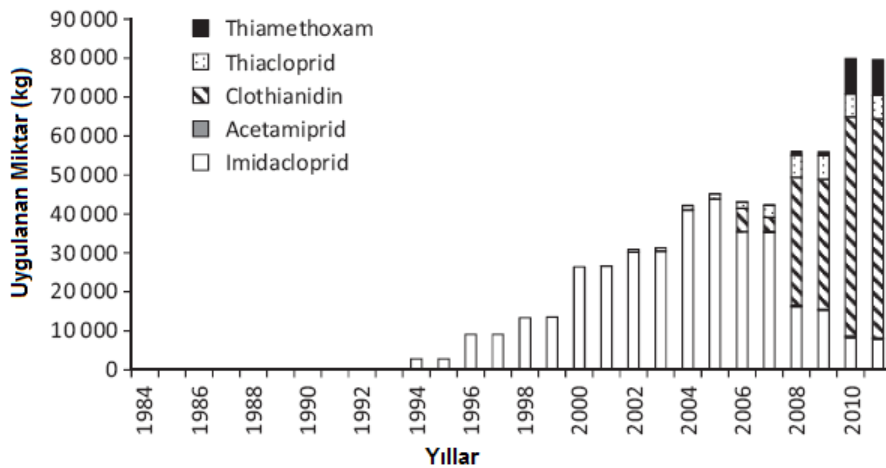
Çizelge 1.1. Yaygın kullanılan neonikotinoid insektisitlerin açık yapıları

 Halkalı yapıdaki neonikotinoidler	Imidacloprid	R: 6-kloro-pyrid-3-ylmetil, n: 0, Z: CH ₂ , E: NH, XY: NNO ₂
	Thiacloprid	R: 6-kloro-pyrid-3-ylmetil, n: 0, Z: CH ₂ , E: S, XY: NCN
	Thiamethoxam	R: 2-kloro-1,3-thiazol-5-ylmetil, n: 1, Z: O, E: NMe, XY: NNO ₂
 Halkalı yapıda olmayan neonikotinoidler	Nitenpyram	R: 6-kloro-pyrid-3-ylmetil, R ¹ : Et, E-R ² : NHMe, XY: CHNO ₂
	Acetamiprid	R: 6-kloro-pyrid-3-ylmetil, R ¹ : Me, E-R ² : Me, XY: NCN
	Clothianidin	R: 2-kloro-1,3-thiazol-5-ylmetil, R ¹ : H, E-R ² : NHMe, XY: NNO ₂
	Dinotefuran	R: (±)-6-tetrahydrofur-3-ylmetil, R ¹ : H, E-R ² : NHMe, XY: NNO ₂

Neonikotinoidler suda çözünür ve kolaylıkla bitkinin kökleri veya yaprakları vasıtasıyla emilerek bitki dokularına taşınırlar. Neonikotinoidler bitkinin tüm parçalarının korunumu için birçok avantaj sağlamaktadır (Goulson, 2013).

Gelişmiş ülkelerde, neonikotinoidler, özellikle imidacloprid, clothianidin ve thiamethoxam, farklı ürünlerin (mısır gevreği, ayçiçeği, pancar, patates vb.) tohumlarının ilaçlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, Birleşik Krallıkta 2011 yılı verilerine göre tarım alanında (bahçe hariç) tohumlama için % 91 oranında neonikotinoidler kullanılmıştır (Hoar, 2012).

Aşağıdaki tabloda, yıllara göre Birleşik Krallıkta neonikotinoid kullanım miktarı kg cinsinden gösterilmiştir (Goulson, 2013).



Şekil 1.1. Birleşik Krallıkta yıllara göre kullanılan neonicotinoid miktarı

Dünya ölçeğinde tohumlamada neonicotinoidler % 60 oranında kullanılmaktadır (Jeschke vd., 2011). Türkiye’de 2012 yılı içerisinde zirai mücadele amacıyla kullanılan insektisitlerin % 2.75’ini neonicotinoid grubu insektisitler oluşturmaktadır (Türkiye Büyük Millet Meclisi tutanakları, 2013).

1.2.2. Deneylerde Kullanılan Neonikotinoid İnsektisitler Hakkında Genel Bilgiler

1.2.2.1. Imidacloprid

Imidacloprid, neonicotinoid insektisit sınıfına ait yeni bir pestisit (El-Gendy vd., 2010). İnsektisit olarak dünya üzerinde hızla artan bir kullanıma sahiptir (Liu vd., 2010). Kalıcılık etkileri yüksek ve toprak içerisinde hareket etme yeteneğine sahiptirler. Topraktaki yarılanma ömürleri 48-190 gün arasında değişmektedir. Su içerisindeki yarılanma ömürleri, pH 5, 7 ve 9’da 31 günden daha fazladır. Imidacloprid, toprak böcekleri, arılar, termitler, beyaz sinekler gibi emicilerin kontrolü amacıyla ağaç yaprakları, tohum ve toprakta kullanılır (Buckingham vd., 1997).

Kimyasal Adı (IUPAC):

1-(6-kloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ylideamin

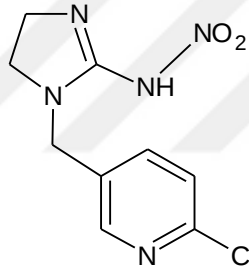
Kimyasal Formül: $C_9H_{10}ClN_5O_2$

Moleküler Ağırlık: 255.66 g/mol

Erime Noktası: 136.4-143.8 °C

Sudaki Çözünürlüğü (20°C): 0.51 g/L

Fiziksel Durumu: Renksiz kristal yapıda (Saf halde)



Şekil 1.2. Imidacloprid açık yapısı

1.2.2.2. Clothianidin

Clothianidin, neonikotinoid insektisit sınıfına ait bir pestisittir. Bal arıları üzerinde kronik maruziyet sonucu toksisiteye sebep olabileceği ve aynı şekilde hedefte olmayan polen taşıyıcı böceklerde, bitkilerin nektar ve polenlerinde birikime sebep olabileceği gösterilmiştir. Yeryüzünde veya suda yaşayan sucul damarlı/damarsız bitkilerde, tatlı su ve deniz balıklarında, clothianidin akut veya kronik bir riskinin bulunmadığı gösterilmiş olup, sucul omurgasızlarda ise toksik olduğu bildirilmiştir (EPA, 2003a). Clothianidin ile kontamine olmuş gıdalar, nesli tükenme tehlikesinde olan canlılar için büyük risk taşımaktadırlar. Özellikle, clothianidin ile kontamine olmuş mısır ve kanola yemleri, polen ve nektarlı besinleri tüketen canlıların yaşamını tehlikeye atmaktadır (EPA, 2003).

Kimyasal Adı (IUPAC):

(E)-1-(2 - kloro-1,3-tiazol-5-ilmetil)-3-metil-2-nitroguanidin

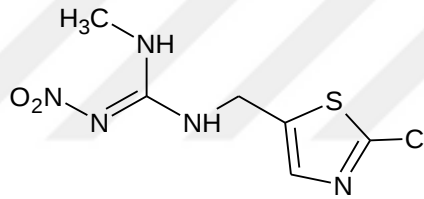
Kimyasal Formül: $C_6H_8ClN_5O_2S$

Moleküler Ağırlık: 249.68 g/mol

Erime Noktası: 179 °C

Sudaki Çözünürlüğü (20°C): 0,33 g/L

Fiziksel Durumu: Renksiz toz halde



Şekil 1.3. Clothianidin açık yapısı

1.3. Elektrokimya

Elektrokimya, çözücülerde homojen olarak ya da elektrot/çözücü ara yüzeyinde heterojen olarak meydana gelen yük ayrılması ve yük aktarımı ile ilişkili olan olaylarla ilgilenir. Elektrokimya uzun bir geçmişe sahiptir ve 200 yıl önce Volta'nın elektrik pilini (1799) keşfi ile başlar. Son yıllardaki ilerlemeler oldukça fazladır. Bugün, bilim ve teknolojinin yeni alanlarının geliştirilmesinde önemli rol oynar ve küresel enerji ve çevre sorunlarının çözümüne gerekli katkılar sağlar (Izutsu, 2002).

Elektrokimya, elektrik ve kimya arasındaki ilişkiyi inceleyen bir kimya dalıdır. Akım, potansiyel, yük gibi elektriksel büyüklüklerin ölçümüne ve bunların kimyasal değişkenler ile arasındaki ilişkiye dayanır (Bard, 2001; Faulkner, 2001). Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme-indirgenme türü tepkimelerdir; elektron transferi söz konusudur ve elektrokimyasal hücre adı verilen bir hücrede gerçekleştirilir (Skoog vd., 1996).

Elektrokimyasal hücreler, elektrik enerjisi üretiminde kullanılıyorsa "galvanik", bir dış kaynaktan elektrik alıp harcıyorsa "elektrolitik" olarak sınıflandırılır. Analitik kimyada iki tür hücre de kullanılır. Hücrelerin çoğu, deney koşulları değiştirilerek galvanik veya elektrolitik amaçlarla çalıştırılabilir. Elektrokimyasal bir hücrede, uygun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış, iki metalik iletken (elektrot) bulunur. Elektrik akımı elde edilmesi için elektrotların dıştan iletken bir tel ile bağlanması ve iki elektrolit çözeltisinin, iyonların birinden diğerine hareketini sağlayacak şekilde birbiriyle bağlantı halde bulunması gerekir. Bir elektrokimyasal hücrenin katodunda indirgenme, anodunda yükseltgenme reaksiyonu olur (Skoog vd., 1996).

1.3.1. Elektrokimyasal Bir Olayda Kütle Aktarım Yolları

Bir elektrolitteki herhangi bir taneciğin bir yerden başka bir yere taşınabilmesi için, o taneciğe bir kuvvetin etki etmesi gerekir. Bu kuvvet, kimyasal, elektriksel ya da mekanik bir kuvvet olabilir (Tural vd., 2006). Bir elektrokimyasal hücrenin çalışması sırasında maddenin elektrot yüzeyine aktarım yolları üç şekilde gerçekleşmektedir (Yıldız ve Genç, 1993). Bu kütle aktarım yolları:

Elektriksel Göç (MİGRASYON): Elektriksel alan altında iyonlar, bu alandan kaynaklanan kuvvet etkisiyle hareket ederler. Bu hareket, dışarıdan elektriksel alan uygulandığında olduğu gibi, çözeltide herhangi bir nedenle yük dengeliği bozulduğunda da oluşabilir. Elektrotlara dışarıdan bir gerilim uygulandığında, bu kuvvet anyonları anoda, katyonları da katoda doğru sürükler. Bu tür taşınmaya elektriksel göç (migrasyon) denir (Tural vd., 2006).

Karıştırma (KONVEKSİYON): Karıştırma ve elektrodun dönmesi gibi mekanik kuvvetlerin neden olduğu kütle aktarım yoludur (Tural vd., 2006).

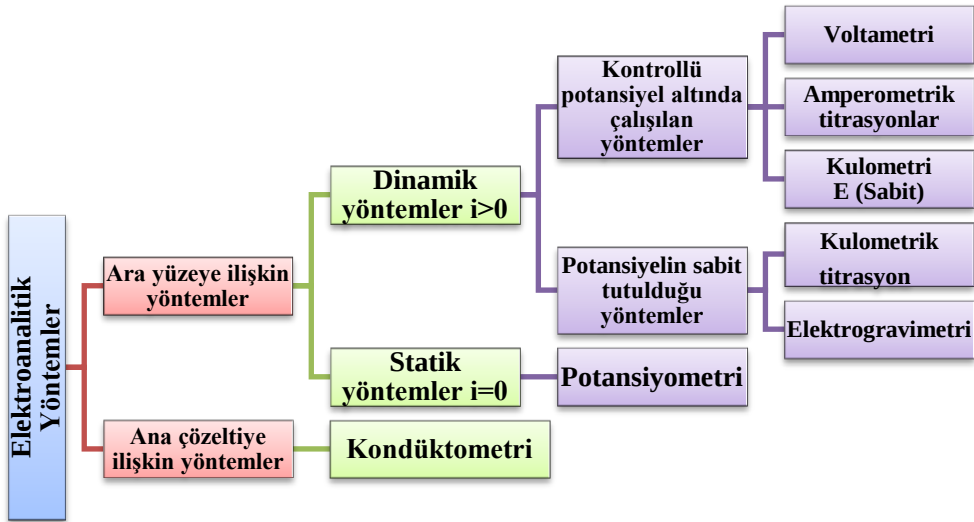
Difüzyon: Derişim farkından kaynaklanan kimyasal kuvvetin oluşturduğu kütle aktarım yoludur (Tural vd., 2006). DeneySEL koşullara bağlı olarak bunlardan bir tanesi veya birkaçı kütle aktarımına katkıda bulunabilir.

1.3.2. Elektroanalitik Yöntemler

Maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerin yapıldığı yöntemlere elektroanalitik yöntemler denir.

Elektroanalitik yöntemler, değişik yükseltgenme basamağına sahip türlerin kolayca saptanabilmesi, bu yöntemlerin uygulanmasını sağlayan ticari cihazların kromatografik cihazlara ve spektrofotometrelere göre çok daha ucuz olması ve genellikle kimyasal türlerin analitik derişimini belirtmesi gibi üstünlüklere sahiptir (Henden vd., 2001).

Elektroanalitik yöntemler, akım, potansiyel veya yük gibi elektrokimyasal büyüklükleri ölçerek ve onların kimyasal parametrelerle aralarındaki ilişkilerini araştırarak elektrik ve kimyanın birbiriyle etkileşimini inceler. Elektriksel ölçümlerin bu tip analitik amaçlı kullanımı, çevresel görüntüleme, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analiz olmak üzere çok yaygın uygulama alanı bulmaktadır. Kimyasal ölçümlerin çoğu homojen çözeltilerde yapılırken, elektrokimyasal çalışmalar elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleştirilmektedir (Wang, 2004).



Şekil 1.4. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

1.3.2.1. Voltametri

Voltametrimin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede, polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasına değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanması sonucu ortaya çıkan akımın, üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasından ölçülmesi ilkesine dayanır (Yıldız ve Genç, 1993). Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Genel olarak, voltametriye kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla bir kaç milimetre kare veya daha küçük olan mikro elektrotlardır (Skoog vd., 1996; Yıldız ve Genç, 1993).

Voltametri yönteminde, alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında meydana gelen akım ölçülür. Herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolit türlerine bağlıdır (Skoog vd., 1996; Yıldız ve Genç, 1993).

1.3.2.2. Voltametrik Akımlar

Voltametriye uygulanan gerilimin belli bir değerinde devreden geçen akım, analitin difüzyon tabakasının dış kısmından elektrot yüzeyine taşınma hızı ile kontrol edilir ve bu hız $\partial C_A / \partial x$ ile verilir. Burada x, cm cinsinden elektrottan olan uzaklığı göstermektedir. Düzlemsel bir elektrot için, akım

$$I = nFAD_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)$$

şeklinde ifade edilir.

I = Amper cinsinden akımı,

N = Analitin molü başına elektronların mol sayısını,

F = Faraday sabiti (96487 Coulomb/mol elektron),

$A = \text{cm}^2$ cinsinden elektrot yüzey alanını,

$D_A = A'$ nın difüzyon katsayısını, (cm^2s^{-1})

$C_A = \text{mol/cm}^3$ cinsinden A'nın derişimini göstermektedir.

Voltamogram

Uygulanan gerilime karşı ölçülen akım arasında çizilen eğrilere voltamogram denir. Doğrusal taramalı voltamogramlar sigmoidal (S şekilli) görünümündedir. Bunlar voltametrik dalga olarak bilinir. Dik artıştan sonra akım sabit kalır bu sabit akıma sınır akımı, I_s denir. Çünkü akım, analizlenecek maddenin kütle aktarım işlemiyle elektrot yüzeyine taşınma hızıyla sınırlıdır. Sınır akımları, analizi yapılacak madde derişimiyle doğru orantılıdır. Aralarındaki bağlantı;

$$I_s = k.C_A$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemde;

C_A analit derişimi ve k ise bir sabittir. Kantitatif doğrusal taramalı voltametri bu ilişkiye dayanır.

Sınır akımının yarısına eşit olan akıma karşılık gelen potansiyele yarı-dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir ve derişimden bağımsızdır.

Çözelti veya elektrodun sürekli hareket içinde olduğu doğrusal taramalı voltametriye hidrodinamik voltametri adı verilir.

Kapasitif akım (I_c)

Bir elektrodun bir elektrolit çözeltisine daldırılması ve negatif yükle yüklenmesiyle çözeltideki pozitif yüklü iyonlar elektroda doğru çekilir. Böylece ara yüzeyde bir gerilim farkı oluşur. Ters işaretli yüklerin ara yüzeyin iki tarafında birikmesi ile bu bölgede bir elektriksel çift tabaka oluşur. Oluşan bu çift tabaka, bir kapasitör gibi davranır. Bu kapasitörü yüklemek için ortamda yükseltgenecek veya indirgenecek madde olmasa dahi bir akım oluşur. Bu akım reaksiyona bağlı değildir; sistemden kaynaklanır ki bu akıma kapasitif akım denir. Ne kadar düşük olursa, o kadar doğru ölçüm yapılır. Kapasitif akım zemin akımının oluşmasına neden olan etkenlerden biridir.

Faradayik akım (I_f)

Çözelti ve elektrot arasındaki yüzeyden akımın iletimi sırasında, elektrotlardan birinde yükseltgenme reaksiyonu olurken diğerinde indirgenme reaksiyonu meydana gelir, bu sırada elektrotların doğrudan aktarımı ile akım iletilir. Bu şekilde oluşan akımlara faradayik akım denir.

$$I = I_f + I_c \text{ olduğundan } I_c \text{ azalırsa duyarlılık artar.}$$

Analit derişimi genellikle 10^{-3} M ve daha büyük ise; $I_c < I_f$ 'dir ve doğru bir kantitatif analiz yapılabilir. 10^{-4} M da kısmen iyi sonuç alınır. 10^{-5} M ve daha düşük ise; $I_c \gg I_f$ olacağı için doğru sonuç alınamaz.

Elektrokimyasal Bir Olayda Faradayik İşlemler

Elektrot çözelti ara yüzeyinden akım iki tip işlemle iletilir. Birincisinde, elektrotlardan birinde yükseltgenme reaksiyonları olurken diğerinde indirgenme reaksiyonu olur. Bu tip işlemlere faradayik işlemler adı verilir. Bu reaksiyonlarda;



O ve R'nin, sırasıyla, redoks çiftinin, yükseltgenmiş ve indirgenmiş şeklini ifade ettiği tepkime ile gösterilmektedir. Çözeltideki elektroaktif türün elektrot yüzeyindeki derişimi $[C_o]$ ve $[C_R]$ ile ölçülen gerilim arasındaki ilişki;

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{C_o}{C_R}$$

şeklinde ifade edilen Nernst denkleminde göre belirlenir.

E^0 = Redoks tepkimesi için standart potansiyel

R = Gaz sabiti ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T = Sıcaklık (K)

n = Reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı

F = Faraday sabiti (96487 coulomb)

Voltametrik Yöntemler

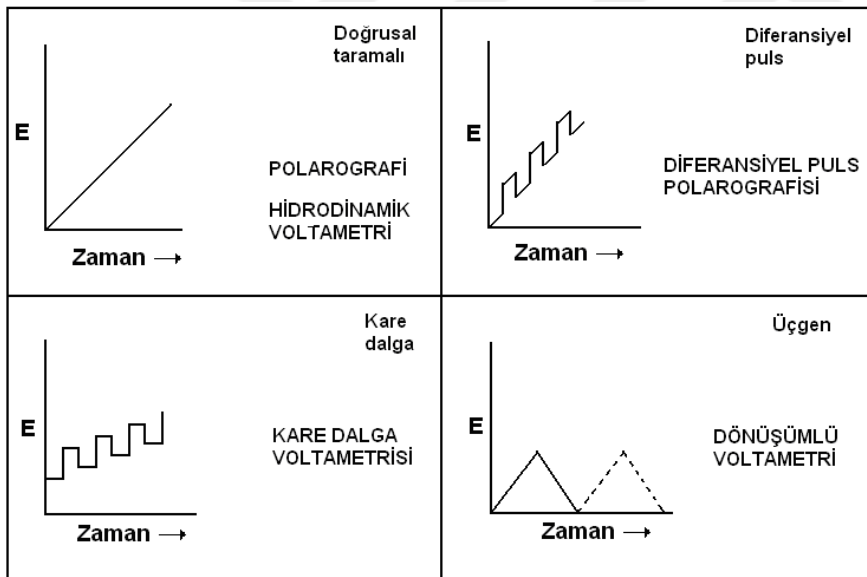
Voltametri de en çok kullanılan dört uyarma sinyali ve bu sinyallere bağlı olarak oluşan voltametrik yöntemler:

Üçgen Dalga → Dönüşümlü Voltametri

Diferansiyel Puls → Diferansiyel Puls Voltametri

Kare Dalga → Kare Dalga Voltametri

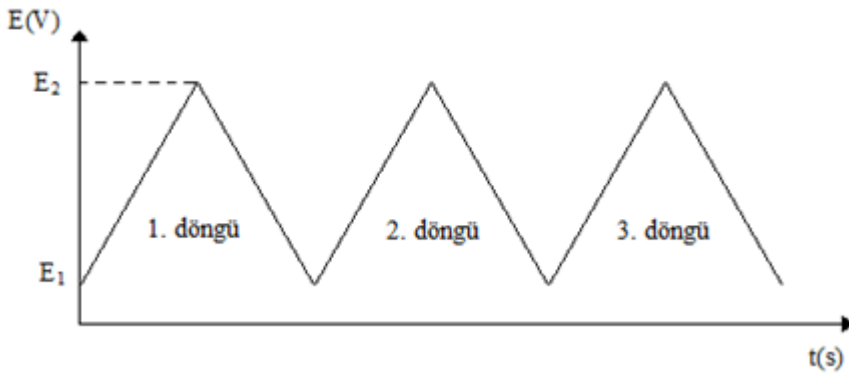
Doğrusal Taramalı → Doğrusal Taramalı Voltametri



Şekil 1.5. Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

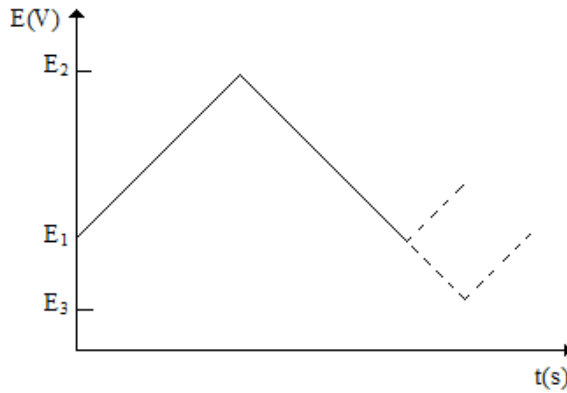
Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV) tekniğinde, potansiyel tarama işlemi döngüseldir. Potansiyel E_1 değerinden E_2 değerine belli bir hızla tarandıktan sonra, taramanın yönü çevrilerek çoğunlukla aynı hızla E_1 değerine ulaşılır (Şekil 1.6.). Böylece elektrokimyasal tepkimeyle oluşan ürünün, ters döngüyle elektrokimyasal davranışını incelenir. Tarama tek bir döngüyle sonlanabileceği gibi, ardışık döngülerle defalarca yapılabilir (Nişli vd., 2012).



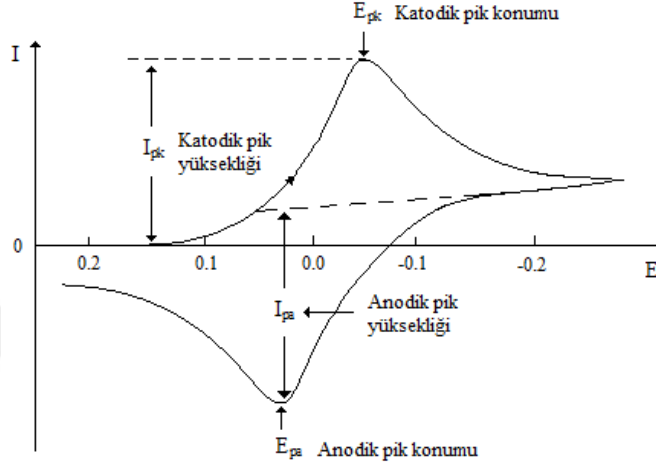
Şekil 1.6. Dönüşümlü Voltametri

Bu teknikte, başlangıç potansiyeli E_1 , elektrot tepkimesinin daha başlamadığı bir potansiyel olabileceği gibi, herhangi bir potansiyel de olabilir. Benzer şekilde bitirme potansiyeli de E_1 , değerinden farklı bir E_3 potansiyeli olabilir (Nişli vd., 2012).



Şekil 1.7. Dönüşümlü voltametrde potansiyelin zamana bağlı tarama döngüsü

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir kimyasal tepkime ile el ele gidip gitmediğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür.



Şekil 1.8. Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Puls Voltametrиси

1960’larda normal polarografi, birçok laboratuvarında analitik bir araç olarak önemini kaybetmiştir. Bunun en önemli sebebi, spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla birlikte bu yöntemin yavaş, kullanımı zor ve tayin sınırının oldukça düşük olmasıdır. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının düşük olmasının nedeni; düşük derişimlerde elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımın, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer kapasitif akımın ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa, daha küçük değerlerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar. Bu yüzden normal puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir (Nişli vd., 2012).

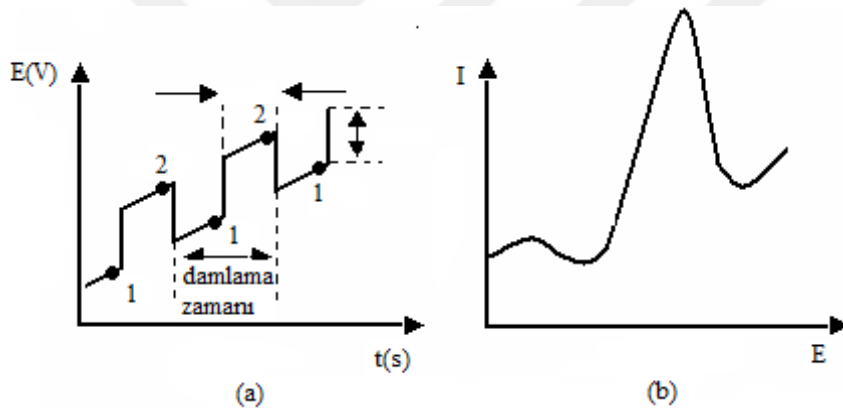
Diferansiyel Puls Voltametrиси

Normal puls voltametrisinde pulsun sonunda saptanan akım az da olsa kapasitif bileşen içerir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki payını daha da azaltmak ve böylece seçiciliği arttırmak için pulsun başında ve sonundaki akımları ölçüp, farklarını alma yoluna gidilmiştir.

Bu teknikle çalışan yöntemle diferansiyel puls voltametrиси denir. Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması ve diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 1.9’da verilmiştir.

Damlayan cıvanın çalışma elektrodu olarak kullanıldığı polarografide, elektroda potansiyel pulsu ilk uygulandığında, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik olmayan akımda bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının çok az değiştiği damla ömrünün sonuna doğru sifıra yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek sureti ile faradayik olmayan artık akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlık artar (Nişli vd., 2012).

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



Şekil 1.9. (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması. (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen I-E eğrisi

Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda bu yöntem en yaygın kullanılan elekranalitik yöntem haline gelmiştir.

Voltametrde Kullanılan Elektrotlar

A. Çalışma (İndikatör) Elektrotları

Referans elektroda bağlı olarak çalışan ve yanıtı (potansiyeli) analit derişimine bağlı olan elektrottur. Bu elektrot, yüzeyinde analitin yükseltgendiği veya indirgendiği elektrottur. Potansiyel aralığı elektrot türüne bağlı olduğu gibi, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH'a da bağlıdır. Katodik sınırı hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitinin indirgenmesi, anodik sınırı ise elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi belirler (Tural vd., 2006).

Karbon Elektrotlar

Karbon, geniş bir anodik potansiyel aralığına, düşük elektriksel dirence, düşük artık akıma ve tekrarlanabilir yüzeye sahip olması gibi pek çok özellikleri nedeniyle ideal bir elektrot malzemesidir (Tural vd., 2006). Karbon elektrotlarla yapılan voltametri, hem yükseltgenme hem de indirgenme bölgesinde geniş bir çalışma aralığına imkan tanımaktadır (Tunçel vd., 1996).

Karbon elektrotlar; camsı karbon, karbon pasta, perde baskılı karbon (grafit), metal ve kalem grafit olmak üzere beş başlık altında incelenebilir.

a) Karbon Pasta Elektrotlar (CPE)

Karbon pasta elektrotlar, toz grafit ve nujol gibi organik bir sıvı ile karıştırılması yoluyla hazırlanır. Pasta hazırlandıktan sonra bir elektrot (örneğin teflon elektrot) içine sıkıştırılarak doldurulur. Elektriksel bağlantı için platin veya bakır bir tel kullanılır. Karbon pasta elektrotlar oldukça geniş bir potansiyel aralığına sahiptir. Yapımları ve yenilenmeleri zaman alıcı olmayıp, zemin akımları oldukça düşüktür. Eğer karbon pasta üzerinde soğurulmuş oksijen kalmışsa, bunun indirgenmesi nedeniyle önemli miktarda bir artık akım oluşur. Bunu bir ön elektrolizle gidermek gerekir (Tural vd., 2006).

b) Camsı Karbon Elektrot (GCE)

Camsı karbon elektrot, çok yüksek mekanik ve elektriksel özellikleri, geniş gerilim çalışma aralığı, kimyasal inertliği ve tekrar edilebilirlik performansı nedeniyle kullanımı oldukça yaygın olan bir elektrottur.

GCE, inert bir malzemeden yapılmış elektrot gövdesi içerisine camsı karbonun elektrot yüzeyinden sadece 1–2 mm konuma sıkıştırılması ile elde edilir. Camsı karbon materyali ya fenol-formaldehit polimerlerinin kontrollü ısı programlarıyla (300–1200 °C) ya da poliakrilonitrilin 1000–3000 °C sıcaklık aralığında basınç altında karbonizasyona uğratılması ile elde edilir. Camsı karbon elektroda uygulanacak olan yüzey ön işlemi, elektrotta tekrar edilebilirliği ve aktivasyonu sağlayarak analitik performansı artırır. Karbon pastası elektroda göre fiziksel dayanıklılığı daha fazla olup yüzeyinin çok daha pürüzsüz ve düzgün olması nedeniyle elektrot yanıtı daha tekrar edilebilirdir (Wang, 2004; Şahinçi, 2005).

c) Perde Baskılı Karbon (Grafıt) Elektrotlar (SPCE)

Son yıllarda tek kullanımlık perde baskılı karbon elektrotlar çok yaygın şekilde kullanım alanı bulmuştur. Özellikle biyosensör teknolojisinin geleceği olan DNA teknolojisine uygulanabilirliği nedeniyle bu elektrotlar, geleceğin elektrotları olarak gösterilmektedir (Lucarelli vd., 2002, Marazza vd.,1999).

d) Kalem Grafıt Elektrot (PGE)

Kalem grafıt elektrotlar tatmin edici tekrarlanabilirliğe sahip olmaları, daha düşük tayin sınırına sahip olması, ucuz ve tek kullanımlık olması sebebiyle kullanımları gün geçtikçe artmaktadır (Karadeniz vd., 2003, Wang vd., 2001).

e) Metal Elektrotlar

Platin ve altın en çok tercih edilen metal elektrotlardır. Bu elektrotlar yüksek elektron transfer kinetiklerine ve geniş bir pozitif potansiyel aralığına sahiptirler (Carpini vd., 2004; Herne ve Tarlov 1997; Özkan vd., 2002 a,b).

B. Referans (Karşılaştırma) Elektrotları

Potansiyeli çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve deney süresince sabit kalan elektrottur. Referans elektrot olarak en çok Ag/AgCl veya doygun kalomel elektrot (DKE) kullanılmaktadır (Tural vd., 2006).

Elektrokimyada ilk olarak Standart Hidrojen Elektrot (SHE), referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ayrıca hidrojen gaz elektrotlar, eskiden beri elektrokimyasal çalışmalarda sadece referans elektrot olarak değil, aynı zamanda pH tayinlerinde indikatör elektrot olarak da yaygın biçimde kullanılmıştır (Evans 1991; Skoog vd., 1996, 1998; Pietrzyk ve Frank 1979; Service 1998).

a) Kalomel Referans Elektrot

Kalomel (Hg_2Cl_2) ile temasta olan metalik cıvadan oluşan karışım ile bilinen derişimde potasyum klorür (KCl) içerir. Bu elektrodun hazırlanışı kolaydır ve potansiyeli, klorür iyonlarının aktifliğine bağılıdır. İçersinde doygun KCl çözeltisi bulunan doygun kalomel elektrot (DKE)'un standart hidrojen elektroduna (SHE) göre 25 °C de potansiyeli + 0,244 V dur (Evans 1991; Skoog vd., 1996, 1998; Pietrzyk ve Frank 1979; Service 1998).

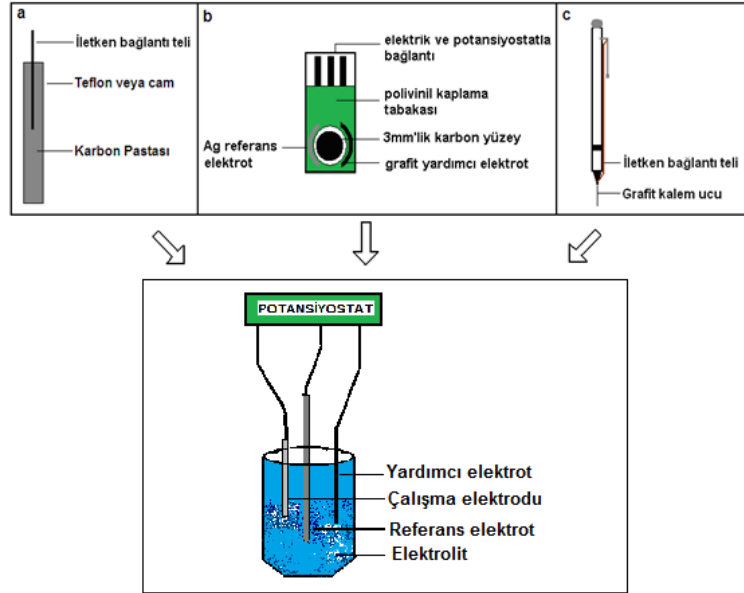
b) Gümüş-Gümüş Klorür Referans Elektrot

En yaygın kullanılan referans elektrotlardan biri olan gümüş/gümüş klorür referans elektrot, gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine gümüş elektrodun daldırılmasıyla elde edilir (Evans 1991; Skoog vd., 1996, 1998; Pietrzyk ve Frank 1979; Service 1998). Doygun KCl çözeltisi kullanıldığı zaman standart hidrojen elektroduna göre potansiyeli, + 0,222 V dur.

C. Yardımcı (Karşıt) Elektrotlar

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan elektrot, üzerinden akım geçtiği için, yüksek akımlarda polarlanır. Ayrıca çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bu iki nedenden dolayı çalışma elektrotunun polarizasyon potansiyeli hatalı okunabilir. Bunun sonucu olarak $i = f(E)$ eğrileri yatıklaşır ve belirli bir noktadan sonra pikler kaybolur. Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak çözülür.

Akım, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrodunun potansiyeli karşılaştırma elektroduna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır. Bu elektrotların alanı, çalışma elektrotu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında, yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrodunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir (Tural vd., 2006).



Şekil 1.10. Üçlü elektrot sistemi a) Karbon pastası elektrodu (CPE), b) Perde baskılı karbon (grafit) elektrot (SPCE), c) Kalem grafit elektrot (PGE)

Voltametrik Analizi Etkileyen Parametreler

A. Destek Elektrolitin Seçimi

Voltametrik tekniklerde kullanılan destek elektrolit yeterince saf olmalıdır. Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analit derişiminin % 1'ini geçmemelidir. Aksi durumda saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır. Ayrıca destek elektrolit çalışma elektrotunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Başka bir deyişle, destek elektrolit anyonu, elektrodun metal iyonu ile kompleks oluşturmamalı, katyon veya çözücü indirgenerek katodik bölgeyi daraltmamalıdır. Bunların dışında eğer örnekte birden fazla analit varsa ve bunlardan bazılarının voltametrik dalgaları çakışıyorsa, destek elektrolit bu çakışmayı giderici biçimde olmalıdır (Tural vd., 2006).

B. pH Ayarı

Organik moleküllerin elektrot tepkimelerinin çoğunda proton görev alır. Bu nedenle akım-potansiyel ilişkileri pH'ya bağımlı olur. Voltametrik çalışmalarda bu bağımlılığın oluşturacağı hatalardan kurtulmak için çözeltilerin tamponlanması gerekir. Seçilen tampon, çalışma penceresini daraltmayacak nitelikte olmalıdır. Çalışma potansiyel aralığı katodik yönde genişletilmek istendiğinde bazik tamponlar kullanılmalıdır. Analit dalgalarının örtüşmesi halinde, bunların birbirinden ayrılabilmesi için analitlerin akım-potansiyel ilişkilerinin pH'ya bağımlılığı göz önüne alınarak, destek elektrolitin pH'sı ayarlanmalıdır (Tural vd., 2006).

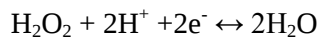
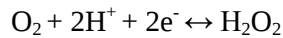
C. Sıcaklık Kontrolü

Tüm voltametrik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değiştirir. Sıcaklıktaki 1 °C'lik değişim, elektroaktif türlerin çoğunun difüzyon katsayısını % 1-2 oranında değiştirir. Bu nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C aralığında sabit tutulmalıdır (Tural vd., 2006).

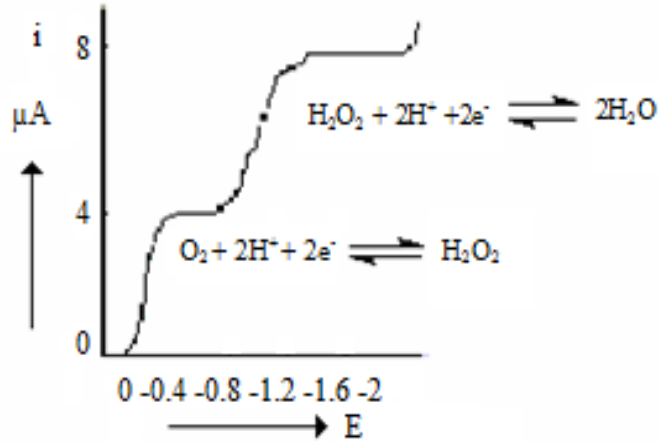
D. Oksijenin Uzaklaştırılması

Çalışma çözeltilerinde çözünmüş oksijen gazı çalışma elektrotlarında iki adımda indirgenir.

Bu adımlar;



tepkimleri ile gösterilebilir. Her iki indirgenme basamağı da iki elektronlu olduğundan dalga yükseklikleri yaklaşık eşittir. Ayrıca, yarı tersinir olan birinci dalganın yarı dalga potansiyeli pH değerinden bağımsız olup doygun kalomel elektrot (DKE)'a karşı yaklaşık - 0,15 V'tur. Tersinmez olan ikinci dalganın yarı dalga potansiyeli ise pH'ya bağlı olup, - 0,95 ile - 1,30 V arasında değişir.



Şekil 1.11. Damlayan cıva elektrot, hava ile doyurulmuş 0.1 M KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları

Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olması gibi nedenlerle, oksijen, voltametik çalışmalarda aşağıdaki sorunları meydana getirir;

- i. O_2 'nin indirgenmesi ek bir faradayik akım meydana getirir.
- ii. O_2 'nin indirgenmesine ilişkin dalgalar, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- iii. Kimi analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametrisinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur. Bu sakıncalar nedeniyle çalışmaya başlamadan önce, çözünmüş oksijenin çözeltiden N_2 , He, CO_2 gibi elektro inert bir gaz geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. İnert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzlenmesini önlemek amacıyla, çözelti inert gaz atmosferinde tutulur. Bazı çözeltilerle çalışıldığında, oksijen, sodyum sülfid ile de giderilebilir (Tural vd., 2006).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Literatürde neonikotionid türü pestisit tayinine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC veya HPLC-tandem MS), misel elektrokinetik kromatografi (MKEC), dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME), kapiler elektroforez, gaz kromatografi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ve az sayıda olmak üzere elektrokimyasal yöntemler rapor edilmiştir.

Nehir suyu örneklerinde pestisit formülasyonlarındaki imidacloprid tayini için kronopotansiyometrik metot geliştirilmesi ve validasyonuna dayalı çalışmada ince cıva film elektrot ve camısı karbon elektrot kullanılmıştır. Kronopotansiyometrinin en önemli deneysel parametreleri imidacloprid analitik sinyali açısından denenmiş ve optimize edilmiştir. Imidaclopridin Britton-Robinson tamponunda ince cıva film elektrot ile Ag/AgCl referans elektroda karşı -1.0 V'ta indirgenme sinyali verdiği camısı karbon elektrot ile ise yine Ag/AgCl referans elektroda karşı - 1.2 V'ta iyi tanımlanmış bir indirgenme sinyali verdiği bildirilmiştir. İnce cıva film elektrot ile indirgenme sinyalinin 0.8 - 30.0 mg/L derişim aralığında, camısı karbon elektrot ile 7.0 - 70.0 mg/L derişim aralığında doğrusal olduğu rapor edilmiştir. Tayin sınırı ince cıva film elektrot ile 0.17 mg/L, camısı karbon elektrot ile 0.93 mg/L olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntemin, ticari pestisit formülasyonları ve nehir suyu numunelerindeki imidacloprid tayinine uygulandığı bildirilmiştir (Durovic vd., 2016).

Imidacloprid tayini için direk elektro biriktirme ile üretilmiş grafen nano tabaka ile modifiye edilmiş elektrotlarla yapılmış bir başka çalışma Yan ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Yüzeyi elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot yüksek seçicilikte imidacloprid tayini için ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Çalışmada optimum koşullar altında ERGO film modifiye elektrotların imidaclopridin 3×10^{-8} M ve 1.1×10^{-6} M derişim aralığında doğrusallık gösterdiği ve tayin sınırının 1.0×10^{-8} M olarak hesaplandığı bildirilmiştir (Yan vd., 2016).

Imidaclopridin (IMD) elektrokimyasal olarak belirlenmesine yönelik hassas bir kare dalga voltametrik yöntem, bor katkılı elmas (BDD) elektrot kullanılarak geliştirilmiştir. IMD'nin ticari formülasyonu olarak sulu çözelti Confidor 200SL olarak ile hazırlandı. Destek elektrolit olarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) kullanılan çalışmada ortam pH'sı, frekansı, puls genliği ve IMD derişimi gibi parametrelerin etkisi incelendi. IMD'nin indirgenme potansiyeli -1.21 V (SCE'ye karşı) olarak bildirilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında doğrusal derişim aralığı $30\text{-}200 \mu\text{M}$ olarak tespit edilmiş, tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı sırasıyla $8.6 \mu\text{M}$ ve $28.67 \mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar spektrofotometri ve HPLC yöntemleri ile belirli koşullar altında karşılaştırıldı ve başarılı bir uyum gözlemlendiği bildirilen çalışmada önerilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliği araştırmak için, erik suyundaki IMD'nin tayinine uygulanmıştır (Brahim vd., 2016).

Daha düşük miktarda organik çözücüler kullanılarak hazırlanan 7 adet neonikotinoid insektisit (acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid, thiamethoxam) salatalık, patlıcan ve ıspanak örneklerindeki analizi için diyet dizi dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-DAD) kullanılmıştır. QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) ekstraksiyon yöntemi kullanılan çalışmada ham örnek ekstratları aktif karbon ve silika jel ile modifiye edilmiş etilen diamin-*N*-propil kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ortalama geri kazanım 7 örnek için % 10 bağıl standart sapma ile % 83-100 aralığındadır. Her bir analit için gözlenebilme sınırı (LOQ) $0.002\text{-}0.037 \text{ mg/kg}$ 'dır (Watanabe vd., 2015).

Lezi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada su örneklerindeki 5 neonikotinoid insektisit (clothianidin, imidacloprid, thiamethoxam, nitenpyram ve dinotefuran) tayini için katodik diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak tek kullanımlık bizmut kalın film perde baskılı elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak karbon elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar, elektrokimyasal ve optik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Dört farklı su matrisinde (distile su, çeşme suyu, mineral su ve yüzey suyu) tayin sınırı (LOQ) $0.76 - 2.10 \text{ mg/L}$ aralığında bulunmuş fakat mineral ve özellikle yüzey su örneklerinin analizinde şiddetli matris etkileri gözlemlendiği bildirilmiştir. Çalışmada ayrıca, katı faz ekstraksiyonu (SPE) kullanılarak matris etkilerinin azaltıldığı ve gözlenebilme sınırının $9 - 17 \text{ mg/L}$ olarak bulunduğu rapor edilmiştir (Lezi vd., 2015).

Tarım ürünlerinde clothianidinin kantitatif tayini için hassas zaman çözümü immuno analiz yöntemi kullanılmıştır. Söz konusu çalışmada Evropiyum (Eu^{3+}) ile işaretlenmiş antikör floresans etiket olarak kullanılmıştır. Optimum koşullar altında, clothianidinin yarım maksimal inhibisyon derişimi (IC_{50}) ve tayin sınırı (LOD, IC_{10}) sırasıyla direk yarışmalı TRFIA (dc-TRFIA) için 9.20 ve 0.0909 $\mu\text{g/L}$ ve indirek yarışmalı TRFIA (ic-TRFIA) için 2.07 ve 0.0220 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Clothianidinin, kaynak suyu, toprak, lahana ve pirinç örneklerinden ortalama geri kazanım aralığı % 74.1-115.9 ile RSD % 3.3-11.7 olarak hesaplanmıştır (Li vd., 2014).

Sekiz neonikotinoid insektisit (acetamiprid, kumianidin, dinotefuran, flonikamid, imidacloprid, nitenpyram, thiachloprid ve thiamethoxam) ve acetamipridin üç özel metabolitinin (N-desmetilasetamiprid, 5-(N-aketil-N-metilaminometil)-2-kloropridin ve 5-(N-asetilaminometil)-2-kloropridin) insan idrarı ve serumunda eşzamanlı olarak tespiti için hızlı ve duyarlı bir analitik yöntem Yamamuro ve arkadaşları tarafından geliştirildi. Kalitatif ve kantitatif analizler, çoklu reaksiyon izleme modlu sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometresi ile yapıldı. On bir bileşiğin saptama limitleri ve miktar sınırlamaları, sırasıyla serum için 0.1-0.2 ng/mL ve 0.5-10 ng/mL aralığında, idrar için ise 0.1-1 ng/mL ve 1-10 ng/mL aralığında tespit edildi. Ekstraksiyon geri kazanımları serum numuneleri için % 80.9 ve % 101.8; idrar numuneleri için % 91.9 ve % 106 idi. Günler arası ve gün içi yüzde bağıl standart sapmalar (BSS) serum için % 11.5 ve % 13.2'den az, idrar için ise % 8.3 ve % 8.8'den daha düşük bulunduğu bildirilen çalışmada önerilen prosedürün, neonikotinoid böcek ilaçlarından kaynaklanan insan zehirlenmesi vakalarının adli araştırmalarında kullanılmaya uygun olacağı ifade edilmiştir (Yamamuro vd., 2014).

Yeni sentezlenen altın nanopartiküllerin, imidaclopridin sulu çözeltide tanınması için pozitif bir etkiye sahip olduğu ve bunun sonucunda test edilen diğer 13 böcek ilacı üzerindeki renk ve emilim özelliklerinde önemli değişiklikler meydana geldiği ifade edilmiştir. Sistemin klasik analizlere göre avantajının, yerinde ve gerçek zamanlı imidaclopridin yüksek hassasiyetle (5×10^{-7} M) tayini olduğu bildirilen çalışmada imidaclopridin kolorimetrik tayini için 1×10^{-5} M ve 1×10^{-6} M kadar düşük kolorimetrik saptama limitli bildirilmiştir (Zhang vd., 2014).

Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 13 adet bebek gıda ürünü (tahıl, pişmiş patates, meyve ve süt) 10 adet sistemik pestisit (methomyl, thiamethoxam, acetamiprid, carbofuran, fosphiazate, metalaxyl, azoxystrobin, diethofencarb, propiconazole ve difenoconazole) tayin edilmiştir. Bu çalışmada, hızlı, kolay, ucuz, etkili bir örnek hazırlama aşamasından sonra örnekler sıvı kromatografi-tandem kütle spektrometri ile analizlenmiştir. R^2 değeri > 0.992 olarak hesaplanmış olan çalışmada iyi bir doğrusalılık elde edildiği bildirilmiştir. Tayin ve gözlenebilme sınırları sırasıyla 0.0015-0.003 ve 0.005-0.01 mg/kg aralığında hesaplanmıştır. Üç farklı derişim aralığında geri kazanım ve bağıl standart sapma $< \% 20$ olan $\% 69.2-127.1$ olarak bulunmuştur. Ticari olarak satılan bu 13 gerçek örneğe bu metot başarılı bir şekilde uygulanmış ve pestisit kalıntısına rastlanmadığı rapor edilmiştir (Yang vd., 2014).

Ölümcül zehirlenme olayına maruz kalmış otopsi örneklerinde neonikotionid insektisit olan acetamiprid ve onun metaboliti olan ((E)-N2-karbamoil-N1-[(6-kloro-3-piridil)metil]-N1-metilasetamidin)) (IM-1-2)'in tayini için diyet dizi dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC-DAD) kullanılmıştır. Ölüm sonrası kan ve dokularında acetamiprid ve metaboliti olan IM-1-2'in dağılımının ilk kez incelendiği bu çalışmada geliştirilen metotla, acetamiprid için standart sapma $< \% 10$ ve IM-1-2 için $\% 1.38$ olarak kabul edilebilir bir kesinlik ve geri kazanım ile belirlenmiştir. Kanda acetamipridin tayin ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.015 $\mu\text{g/mL}$, 0.030 $\mu\text{g/mL}$ ve karaciğer örneklerinde ise, 0.035 $\mu\text{g/g}$, 0.050 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Acetamiprid'in vücuttaki sınır değerleri belirlenmiştir. Bu değerler, karaciğer için 0.79 $\mu\text{g/g}$, mide içeriğinde 47.35 $\mu\text{g/g}$ ve kanda ise 2.7 $\mu\text{g/mL}$ 'dir. Acetamiprid metaboliti olan IM-1-2 ise mide içeriğinde 17.0 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit edilmiştir. Örneklerdeki acetamiprid ve IM-1-2'in varlığı GC-MS ile tayin edilmiştir (Yeter ve Aydın 2014).

Bal likörü özellikle Sırbistan ve birçok Balkan ülkelerinde baldan yapılan alkol düzeyi yüksek meyveli bir içecektir. Avrupa Birliği, neonikotionid insektisitlerin bal ve polendeki düzeylerini belirlemiş olmasına rağmen baldan yapılmış ürünlerde bu bileşiklerin bulunma riski vardır. Bal liköründe 7 neonikotionid insektisit (dinotefuran, nitenpyram, thiamethoxam, clothianidin, imidacloprid, acetamiprid ve thiacloprid) örneği, disperstif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu ile hazırlanmış ve LC- MS/MS kullanılarak analizlenmiştir. Geliştirilen bu metot, yerel marketten alınan bal likörü örneklerine uygulanmış ve dört tanesinde clothianidin veya thiacloprid varlığı tespit edilmiştir (Jovanov vd., 2014).

Limon suyunda dört neonikotionid insektisit (acetamiprid, imidacloprid, thiacloprid ve thiamethoxam) tayinin için geliştirilen bir başka çalışmada ise ekstraksiyon için adsorban malzemesi olarak kullanılmak üzere 3 boyutlu (3D) grafen manyetik nanomateriyal hazırlamıştır. 3D grafen manyetik nanomateriyale adsorbe olan neonicotionid insektisitlerin tayini için UV dedektörlü HPLC kullanılmıştır. Uygulanan bu yöntemle, thiacloprid için 0.3-100.0 ng/mL, imidacloprid için 0.5-100.0 ng/mL ve acetamiprid için 1.0-100.0 ng/mL aralıklarında doğrusallık gözlemlendiği bildirilmiştir. Tayin sınırı bu 4 neonikotinoid insektisiti için 0.08-0.2 ng/mL aralığında bulunmuştur (Liu vd., 2014a).

Domates örneklerindeki imidacloprid insektisit kalıntısının analizlendiği seçici, hassas ve yüksek kesinlikte 3 farklı metot kıyaslamıştır. Birinci metotta, TLC-Densitometrisi ile çalışılmıştır. Bu metotla, domates örneklerinden geri kazanım yüzdesi 92.57 - 96.31 aralığında ve tayin sınırı 1.39 mg/kg olarak bulunmuştur. İkinci metotta ise, indirekt fluorimetrik yöntem kullanılmış ve geri kazanım yüzdesi 96.16 - 99.83, tayin sınırı ise, 0.32 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Son olarak da, UV dedektörlü HPLC'de geri kazanım yüzdesi 85.20 - 93.15 ve tayin sınırı ise 0.12 mg/kg olarak saptanmıştır (Farouk vd., 2014).

Çay yapraklarındaki imidacloprid, chlorpyrifos ve bifenthrin'in tayini için diyet dizi dedektörlü HPLC- ve GC-MS kullanılmıştır. Örnekler öncelikle katı-faz ekstraksiyonu kullanılarak ekstrakte edilmiş ve ekstraksiyon işlemi çözücü olarak asetonitril-toluen (3:1, v/v) kullanılmıştır. Imidacloprid, chlorpyrifos ve bifenthrin insektisitleri için tayin sınırları sırasıyla 0.06, 0.12, 0.05 mg/kg ve gözlenebilir sınırları sırasıyla 0.20, 0.40, 0.17 mg/kg olarak saptanmıştır (Gao vd., 2014).

Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve poliaspartik asit kompozit film ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot, imidacloprid pestisitinin tayininde kullanılmıştır. Elektrot modifikasyonunda kompozit materyal olarak kullanılan MWCNT'nin elektrokimyasal sinyali önemli ölçüde yükselttiği bildirilen çalışmada tayin sınırı 1.15×10^{-5} g/L bulunmuştur (Liu vd., 2014b).

Imidaclopridin elektrokimyasal tayini için yapılmış bir başka çalışmada polykarbazol (Pcz) ve Pcz/ kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (Pcz/CRGO) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılmıştır. Tayin için döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametri teknikleri kullanılmıştır. Her iki modifiye elektrodun da, IMD indirgenmesi için yüksek bir elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. CRGO varlığının Pcz ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotun (GCE) imidaclopridin elektrokimyasal sinyalini arttırdığı ve böylelikle sensörün duyarlılığının da arttığı rapor edilen çalışmada CV ile elde edilen tayin sınırı $0.22 \mu\text{M}$ ve gözlenebilme sınırı $0.74 \mu\text{M}$, DPV ile hesaplanmış olan değerler ise sırasıyla $0.44 \mu\text{M}$ ve $1.52 \mu\text{M}$ olarak bildirilmiştir (Lei vd., 2013).

Geliştirilmiş bir diğer çalışmada indirgenmiş grafen oksit (RGO) ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde, baskılanmış poli (o-fenilendiamin) (PoPD) film ile imidaclopridin seçici ve duyarlı tayini gerçekleştirilmiştir. Çalışmada RGO, elektrokatalitik etkinliği artırmak için camı karbon elektrotunun (GCE) yüzeyine damlatıldı. Imidacloprid baskılı PoPD membran daha sonra elektropolimerizasyon ile RGO yüzeyi üzerinde sentezlendi. Baskılı PoPD-RGO sensörünün, diğer benzer etkileşenlere kıyasla imidaclopride karşı daha yüksek seçicilik sergilediği bildirilen çalışmada doğrusal çalışma aralığı $7.5 \times 10^{-7} - 7 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve tayin sınırı $4 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak hesaplanmıştır. Baskılı elektrokimyasal sensörün, gerçek numunelerde imidaclopridin seçici tespiti için başarıyla kullanıldığı rapor edilmiştir (Kong vd., 2013).

Yılan balığı örneklerinde 7 ayrı neonikotionid insektisidin (dinotefuran, nitenpyram, thiamethoxam, imidacloprid, clothianidin, acetamiprid ve thiacloprid) eş zamanlı tayinine yönelik yapılan bir çalışmada hızlı, hassas ve çevre dostu bir metot geliştirilmiştir. Kritik altı su ekstraksiyonu neonikotinoid ekstraksiyonu için klasik ultrasonik ve karıştırılmalı ekstraksiyon ile kıyaslanmıştır. Yılan balığı matriksinden ekstrakte edilen neonikotionidler, elektrosprey iyonizasyon tandem kütle spektrometresi ile eşleşmiş ultra performanslı sıvı kromatografi ile tayin edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında 7 analitin ortalama geri kazanımları % 10.8 yüzde bağlı standart sapma ile % 84.6-102.0 aralığında bulunmuştur. Neonikotionidler tayin ve gözlenebilme sınırları sırasıyla $0.12-0.36 \mu\text{g/kg}$ ve $0.42-1.12 \mu\text{g/kg}$ aralığında hesaplanmıştır (Xiao vd., 2013).

Suda çözünebilir β -siklodektrin (β -CDP) ve indirgenmiş grafen oksit (β -CDP/rGO) nanokompozitleri ile modifiye edilmiş elektrotlarla imidacloprid pestisidininin (IDP) elektrokimyasal tayini Chen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametri ölçümlerinin, β -CDP/rGO ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların diğer modifiye elektrotlar ile kıyaslandığında IDP'ye karşı mükemmel elektrokimyasal yanıt gösterdiği bildirilmiştir. Farklı IDP derişiminde pH 6.8'de alınan döngüsel voltamogramlara dayanılarak hesaplanan tayin sınırı 1×10^{-7} M olarak bildirilmiştir. IDP indirgenme sinyalinin IDP derişimi ile doğrusal olarak arttığı, 5×10^{-8} - 1.5×10^{-5} M ve 2×10^{-5} - 1.5×10^{-4} M aralığında doğrusal olduğu ve diferansiyel puls voltametri kullanılarak hesaplanan tayin sınırının ise 2×10^{-8} M olduğu bildirilmiştir (Chen vd., 2013).

Balmumu örneğinde bulunma olasılığı olan yedi adet neonikotionid pestisit (acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid ve thiamethoxam) EIS-MS dedektörlü sıvı kromatografisi ile analizine yönelik yapılan bir çalışmada balmumu, n-hekzan-izopropil alkol (8:2, v:v) karışımında kaynatılarak çözülmüştür. Daha sonra, elde edilen sıvı ekstrakt diatom materyal içeren kartuşda su ile yıkanmıştır. Bileşikler aseton ile elue edildikten sonra evaporatörde kurutulularak su:asetonitril (1:1, v:v) karışımında yeniden çözülerek LC'de analizlenmiştir. Tüm analitler için tayin ve gözlenebilme sınırları sırasıyla 0.4-2.3 $\mu\text{g/kg}$ ve 1.5-7.0 $\mu\text{g/kg}$ aralıklarında saptanmıştır. Geliştirilen bu metot, meyve bahçelerinde bulunan arı kovanlarından temin edilen balmumu örneklerine uygulanmıştır (Yanez vd., 2013).

Ettiene ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan başka bir çalışmada su ve toprak matrikslerinde eser düzeyde bulunan neonikotionid insektisitler (thiamethoxam, asetamiprid ve imidacloprid) ve metaboliti olan 6-kloronikotinik asidin tayinine yönelik hassas ve güvenilir bir teknik olan misel elektrokinetik kromatografisi kullanılmıştır. Neonikotionid insektisitlerin birbirinden ayrılması için 58 cm uzunluğunda kapiler kolonda (75 μm çap), 40 mM SDS, 5 mM borat (pH 10.4) ve % 5 (v/v) metanol, hareketli faz olarak kullanılmıştır. Bu metotla tatmin edici doğrusal aralıkta, yüksek doğruluk ve kesinlikte yanıtlar elde edilmiş, nehir sularında tayin sınırı 0.01 - 0.07 $\mu\text{g/mL}$, toprak örneklerinde ise 0.17-0.37 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur (Ettiene vd., 2013).

Salatalık örneğinde bazı neonikotionid insektisitlerin analizinde hızlı, basit ve hassas bir metot olan dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu ile misel elektrokinetik kromatografi Zhang ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır. Geliştirilen metot, thiacloprid, acetamiprid ve imidacloprid için 2.7-200 ng/g aralığında doğrusallık göstermiştir. Salatalık örneklerinde, her bir neonikotionid insektisit için tayin sınırı 0.8-1.2 ng/g aralığında saptanmıştır (Zhang vd., 2012).

Pirinçteki imidaclopridin sıvı kromatografi-tandem kütle spektroskopisi ile eşleşmiş matriks katı-faz dağılımına (MSPD) dayalı yeni bir yöntem Chen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Molekül baskılı polimerler pirinçten imidaclopridin seçici bir şekilde ayrılması için MSPD nin dispersantı olarak sentezlenmiştir. Böylece numune matriksindeki girişim yapan türlerin aynı zanda elimine edilmesi amaçlanmıştır. Imidacloprid için tatmin edici geri kazanım optimize edilmiş ekstraksiyon koşullarında elde edilmiştir. Çalışmada imidacloprid için doğrusal çalışma aralığı 10-1000 ng/g ve tayin sınırı 2.4 ng/g olarak bulunmuştur (Chen ve Li 2012).

Sera koşullarında yetiştirilen papatya tacı, dam kuruğu ve horozibiği bitkilerinde clothianidin ve metabolitlerinin (MNG, TMG, TZMU ve TZNG) tayini için geliştirilen çalışmada tandem kütle spektrometrisi ile eşleştirilmiş sıvı kromatografi kullanılmıştır. Tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.01-0.04 ve 0.04-0.16 mg/kg aralığında bulunmuştur. % 71.7 ve % 120.3 aralığında geri kazanım elde edilmiştir (Kim vd., 2012) .

Tarım örneklerinde (kestane, yeşil soğan, zencefil ve çay) altı neonikotionoid pestisit (dinotefuran, thiamethoxam, clothiandin, imidacloprid, acetamiprid ve thiacloprid) tayinine yönelik yapılan bir başka çalışmada sıvı kromatografi-tandem kütle spektroskopisi ile birleştirilmiş katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Aktive edilmiş karbon ve HLB katı faz ekstraksiyon kartuşları ekstraktları temizlemek için kullanılmıştır. Kantifikasyon D4 etiketli imidacloprid ile iç standart metot kullanılarak gerçekleştirilen çalışmanın mükemmel doğrusallık ($R^2 \geq 0.9991$) ve kesinlik (bağıl standart sapma, % BSS ≤ 8.6) gösterdiği bildirilmiştir. Gözlenebilme sınırı kestane, yeşil soğan, zencefil için 0.01 mg/kg, çay numunesi için ise 0,02 mg/kg olarak bulunmuştur. Metot 150 tarım örneklerinin (kestane, yeşil soğan, zencefil ve çay) analizi için tatmin edilebilir bir şekilde analiz edildi. Çalışmada imidacloprid ve acetamipridin 0.05 ile 3.6 mg/kg derişim aralığında tayin edilebildiği bildirilmiştir (Xie vd., 2011).

Çeşme suyu, elma suyu ve toprak örneklerinde yeni bir nesil pestisit olan clothianidin, kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemiyle tayin edilmiştir. Asılı cıva damla elektrot ile pH 2.2 sitrat tamponunda clothianidinin indirgenme sinyali -1.4 V ta elde edilmiştir. pH, tampon derişimi, frekans, adım potansiyeli, biriktirme zamanı gibi birçok parametre, clothianidinin seçimliliğini artırmak için araştırılmıştır. Destek elektrolit ve çeşme suyunda clothianidin tayini için doğrusal derişim aralığı $9 \times 10^{-9} - 4 \times 10^{-6}$ M, seyreltilmiş elma suyunda $1 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-6}$ M ve toprakta $2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ M olarak belirlenmiştir. Destek elektrolit ve elma suyunun, tayin ve gözlenebilme sınırı sırasıyla 2.6×10^{-9} , 8.6×10^{-9} ve 3×10^{-8} , 1×10^{-7} M olarak bulunmuştur (Dariusz vd., 2011).

İki tip bizmut elektrot, bizmut film modifiye camsı karbon (BiF-GCE) ve bizmut bulk modifiye karbon pasta elektrotlar, neonikotinoid insektisitlerin tayini için kullanılmıştır. Bizmut film modifiye camsı karbon elektrot clothianidinin tayini, bizmut bulk modifiye karbon pasta elektrot ise imidacloprid tayini için kullanılmıştır. Clothianidin için derişim aralığı yüzde bağıl standart sapma (%BSS) 1.5 ile 2.5-23 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ olarak bulunmuştur. Bizmut bulk modifiye karbon pasta elektrot ile imidacloprid için derişim aralığı % BSS 2.4 ile 7-60 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ olarak tespit edilmiştir (Valeria vd., 2011).

Farklı formülasyonlarda ve gerçek numunelerde fizyolojik olarak aktif çeşitli bileşiğin (insektisitlerin ve farmasötik maddelerin) direkt ve indirekt tayini için farklı şekillerde modifiye edilmiş camsı karbon elektrotların (GCE) uygulanabilirliğinin araştırıldığı başka bir çalışmada yine neonikotinoid grubu pestisitlerinden (thiamethoxam ve imidacloprid), siyanoamin grubu içeren (acetamiprid) ve nitrometilen grubu içeren (nitenpyram) seçilmiştir. Yalın ve yüzeyi modifiye edilmiş GCE elektrotları kullanılarak voltametri tekniği ile gerçekleştirilen çalışmada, Trodon ve Akineton gibi farmasötik örneklerde, klorür anyon titrasyonu, yalın ve fosfor katkılı (P-GC) GCE elektrotlar kullanılarak izlendi. P-GC ayrıca, (4-kloro-2-metilfenoksi) asetik asit herbisidinin fotokatalitik bozunumundaki klorür içeriğini takip etmek için kullanılmıştır. Elektrot malzemesinin niteliğinin yanı sıra, analit ve destek elektroliti ve elektrot yüzeyinin ön işleme tabi tutulmasının, kullanılan sensörlerin uygulanabilirliğini önemli ölçüde etkilediği bildirilmiştir (Gaal vd., 2007).

Bal örneklerinde dört neonikotoid insektisit (acetamiprid, imidacloprid, thiacloprid ve thiamethoxam) tayini için rutin bir analitik metot Fidente ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. İşlenmiş bal örneği öncelikle suda çözünmüş ve NT20 kolonundan geçirilmiş ve son olarak da, insektisitler diklorometan ile elue edilmiştir. Eluent evaporatörde kurutulup tekrar metanolde çözülerek LC-ESI-MS ile analizlenmiştir. Dört analitin geri kazanım yüzdeleri 76-99 aralığında ve tayin sınırları ise 0.01-0.1 mg/kg olarak saptanmıştır (Fidente vd., 2005).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar	Marka
Imidacloprid	Sigma-Aldrich
Clothianidin	Sigma-Aldrich
Asetik Asit (CH_3COOH)	Sigma-Aldrich
Fosforik Asit (H_3PO_4)	Sigma-Aldrich
Borik Asit (H_3BO_3)	Merck
Dimetilformamid (DMF)	Sigma-Aldrich
Sodyum hidroksit (NaOH)	Sigma-Aldrich
Sodyum klorür (NaCl)	Sigma-Aldrich
Potasyum hegzasiyanoferrat ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)	Sigma-Aldrich
Potasyum hegzasiyanoferrit ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)	Sigma-Aldrich
Potasyum klorür (KCl)	Sigma-Aldrich
Grafen oksit (GRPOx)	Sigma-Aldrich
Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT)	Sigma-Aldrich

Tüm çalışmalarda ultra saf su kullanıldı. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında (25.0 ± 0.5) $^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirildi.

3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Kullanılan Cihazlar	Marka
Ivium Compact Stat (Elektrokimyasal analizör)	Ivium Technologies B.V.
pH metre	Orion Star, Thermo Scientific
Analitik Hassas terazi	XB Serisi, Precisa
Vorteks	Classic, Velp Scientifica
Manyetik karıştırıcı	MS 3000 serisi, Misung Scientific Co.
Ultrasonikatör	Bandelin Sonorex
Ultra saf su cihazı	LABCONCO WaterPro PS
Cell Stand	C3-BASI
Ag/AgCl Referans Elektrot	BASI
Pt Karşıt Elektrot	BASI

3.3. Deneylerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

3.3.1. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Tüm tampon çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanıldı. Tampon çözeltiler hazırlandıktan sonra cam şişelerde, buzdolabında saklandı.

3.3.1.1. 0.1 M Britton-Robinson (BR) Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

6.1830 g H_3BO_3 , 6.75 mL H_3PO_4 (% 85, $d=1.71$ g/mL), 5.75 mL CH_3COOH (% 100, $d= 1.05$ g/mL) ve 7.45 g KCl karıştırılarak ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan stok tampon çözeltiden alınan 250 mL'lik kısımlar üzerine 2 M NaOH çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH'sı istenilen değere ayarlandı. pH 6 ve 8 Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri elde edilerek bu pH'larda çalışmalar yapıldı.

3.3.1.2. 0.5 M Asetat Tampon (ABS) Çözeltisinin Hazırlanması

28.9 mL asetik asit ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı. Asetat tamponunun hazırlanması ve çözeltinin pH'sının 4.8 değerine ayarlanması işlemi, 2 M NaOH çözeltisinden damla damla ilave ederek pH metre kullanılarak gerçekleştirildi. Çözeltiye 1.168 g NaCl (0.02 mol) eklenerek çözelti hazır hale getirildi.

3.3.2. Redoks Çözeltisinin Hazırlanması

Empedans ölçümlerinde kullanılan redoks çözeltisi, litresinde 0.822 g $K_3Fe(CN)_6$, 1.040 g $K_4Fe(CN)_6$ ve 7.45 g KCl içerecek şekilde ultra saf suda hazırlandı.

3.3.3. Stok Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.3.1. Stok Imidacloprid Çözeltisinin Hazırlanması

14.5 mg Imidacloprid'in, pH 6 BR tampon çözeltisi içinde çözülmesiyle hazırlandı. Stok IMD derişimi 1.135×10^{-3} M.

3.3.3.2. Stok Clothianidin Çözeltisinin Hazırlanması

6.75 mg Clothianidin'in, pH 8 BR tamponu çözeltisi içinde çözülmesiyle hazırlandı. Stok CLT derişimi $1,08 \times 10^{-3}$ M.

3.3.3.3. Grafen Oksit (GRPox) Çözeltisinin Hazırlanması

3000 µg/mL derişimde olacak şekilde grafen oksitin, Dimetilformamit (DMF) içinde sonikatör kullanılarak dağıtılmasıyla hazırlandı.

3.3.3.4. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp (SWCNT) Çözeltisinin Hazırlanması

1000 µg/mL derişiminde olacak şekilde tek duvarlı karbon nanotüpün, DMF içinde sonikatör kullanılarak dağıtılmasıyla hazırlandı.

3.4. Deneylerde Kullanılan Çalışma Elektrotların Hazırlanması

3.4.1. Kalem Grafit Elektrotların (PGE) Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan kalem grafit elektrotlar (Tombo, 0.5 HB), Live firmasından satın alındı ve kalem uçlarının 3.0 cm boyutunda kesilmesiyle hazırlandı. Elektrokimyasal hücre içerisinde 1.0 cm kalacak şekilde kalem içerisine yerleştirildi.

3.4.2. Kalem Grafit Elektrotların Yüzey Aktivasyonu

Kalem grafit elektrotlar, 0.05 M asetat tampon çözeltisi (ABS) içerisinde + 1.4 V potansiyel uygulanarak 30 s süre ile çözelti karıştırılmadan yüzeyleri aktive edildi. Bu işlem ile karbon elektrotların yüzeyindeki gruplar, karboksil gruplarına yükseltgendi.

3.4.3. Grafen Oksit ile Modifiye Edilmiş Kalem Grafit Elektrotların (GRPox-PGE) Hazırlanması

3000 µg/mL derişiminde grafen oksit (GRPox) içeren viallere yüzeyi aktive edilmiş kalem grafit elektrotlar daldırıldı. Elektrot yüzeyi 60 dk pasif adsorbsiyon yöntemi uygulanarak modifiye edildi. Daha sonra elektrotlar yıkanmadan 30 dk boyunca oda sıcaklığında kurutuldu. Modifiye edilmiş PGE'lar elektrokimyasal ölçüme hazır hale getirildi (Muti vd., 2011).

3.4.4. Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Edilmiş Kalem Grafit Elektrotların (SWCNT-PGE) Hazırlanması

1000 $\mu\text{g/mL}$ derişimde hazırlanan tek duvarlı karbon nanotüp içeren viallere kalem grafit elektrotlar daldırıldı. Elektrotlar yüzeyi 15 dk pasif adsorbsiyon yöntemi uygulanarak modifiye edildi. Daha sonra elektrotlar yıkanmadan 30 dk boyunca oda sıcaklığında kurutuldu. Modifiye edilmiş PGE'lar elektrokimyasal ölçüme hazır hale getirildi.

3.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Tüm elektrokimyasal ölçümlerde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, yardımcı elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır.

3.5.1. Voltametrik Ölçümler

Tüm voltametrik ölçümler Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi içinde diferansiyel puls voltametri (DPV) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Imidacloprid için Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Koşulları

	SWCNT-PGE	GRPox -PGE
$E_{\text{başlangıç}}$	-0.600 V	-0.700 V
E_{son}	-1.200 V	-1.400 V
Puls Süresi	50 ms	50 ms
Puls Genişliği	50 mV	50 mV
$E_{\text{adım}}$	4 mV	4 mV
Tarama Hızı	25 mV/s	25 mV/s

Çizelge 3.2. Clothianidin için Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Koşulları

	SWCNT-PGE	GRPOx-PGE
$E_{\text{başlangıç}}$	-0.800 V	-0.700 V
E_{son}	-1.200 V	-1.400 V
Puls Süresi	50 ms	50 ms
Puls Genişliği	50 mV	50 mV
$E_{\text{adım}}$	4 mV	4 mV
Tarama Hızı	20 mV/s	10 mV/s

3.5.2. Elektrokimyasal Empedans Spektrometri (EIS) Ölçümleri

Empedans ölçümleri 0.1 M KCl içeren 2.5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ (1:1) karışımı içerisinde Faraday kafesinde gerçekleştirildi. Empedans spektrometrisinde, uygulanan 100 mHz -100 kHz frekans aralığında 98 farklı frekansta, elektrot yüzeyinde elektron transferine karşı oluşan direnç ölçüldü.

3.6. Modifiye Elektrotların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Karakterizasyonu

Tek duvarlı karbon nanotüp ve yükseltilmiş grafen ile modifiye edilmiş PGE yüzeylerinin mikroskobik karakterizasyonu, Quanta 400 FEI (FE-SEM, Tokyo, Japan) alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (hızlandırma potansiyeli 5.0 KV) kullanılarak, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde uzman personel tarafından gerçekleştirildi.

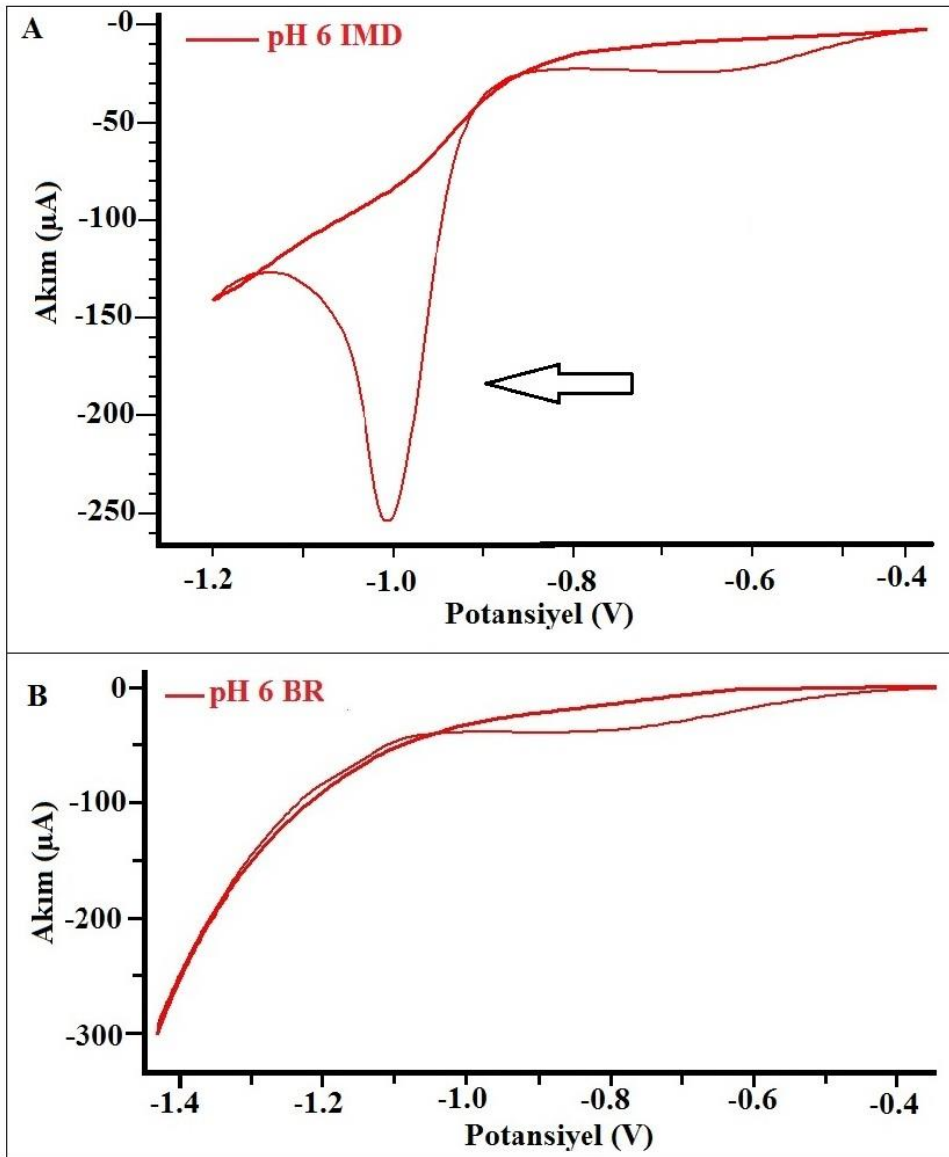
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Pestisitlerin Elektrokimyasal Davranışlarının Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan pestisitlerin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek amacıyla pH 6 BR tampon çözeltisi içinde - 0.4 V ile - 1.2 V potansiyel aralığında yalın kalem grafit elektrot kullanılarak dönüşümlü voltamogramları alındı.

4.1.1. Imidacloprid'in Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

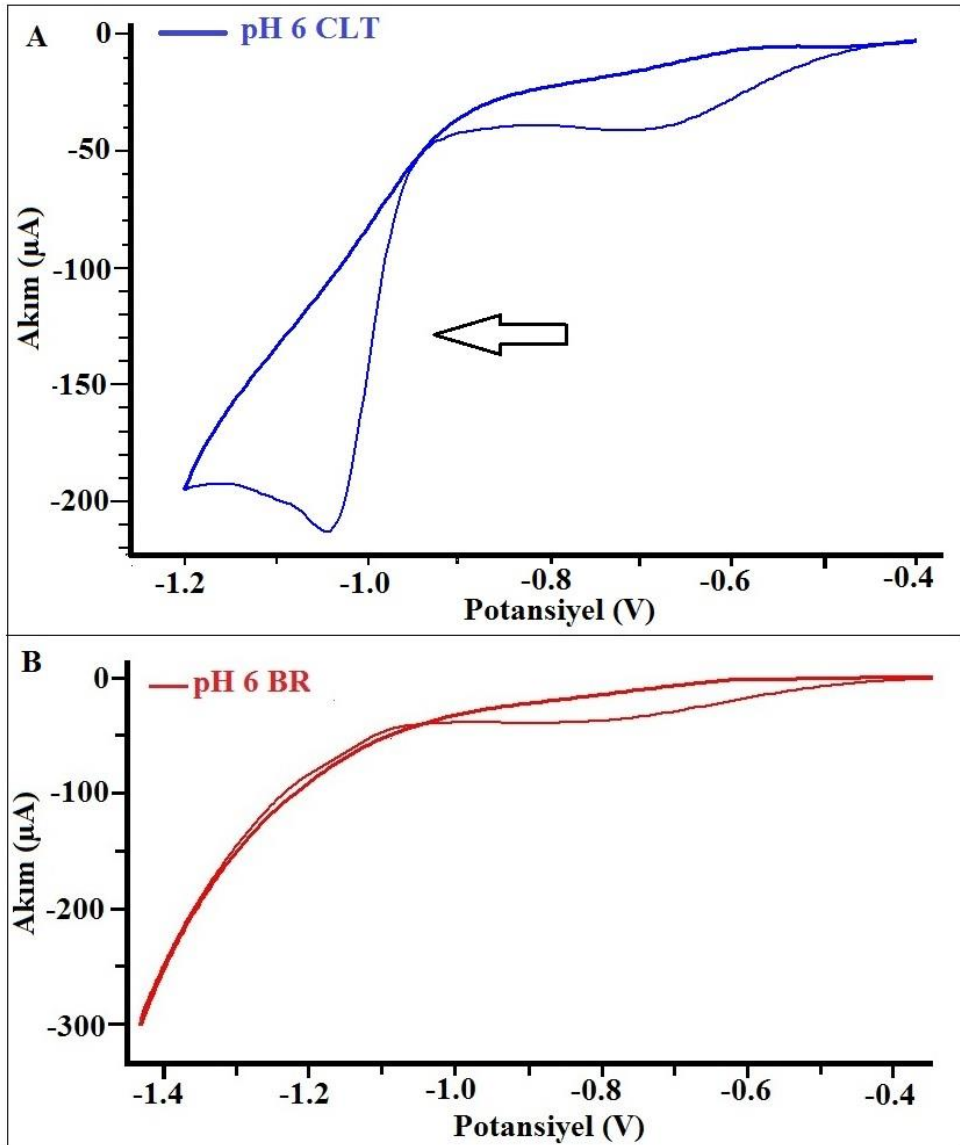
10^{-3} M imidacloprid (IMD) içeren ve içermeyen pH 6 BR çözeltisi içerisinde alınmış olan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.1'de gösterilmektedir. IMD'in - 1.0 V civarında bir adet tersinmez bir indirgenme sinyali verdiği şekilden görülmektedir.



Şekil 4.1. A) 10^{-3} M Imidacloprid ve B) pH 6 BR tamponu çözeltisi içinde alınmış dönüşümlü voltamogram

4.1.2. Clothianidin'in Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

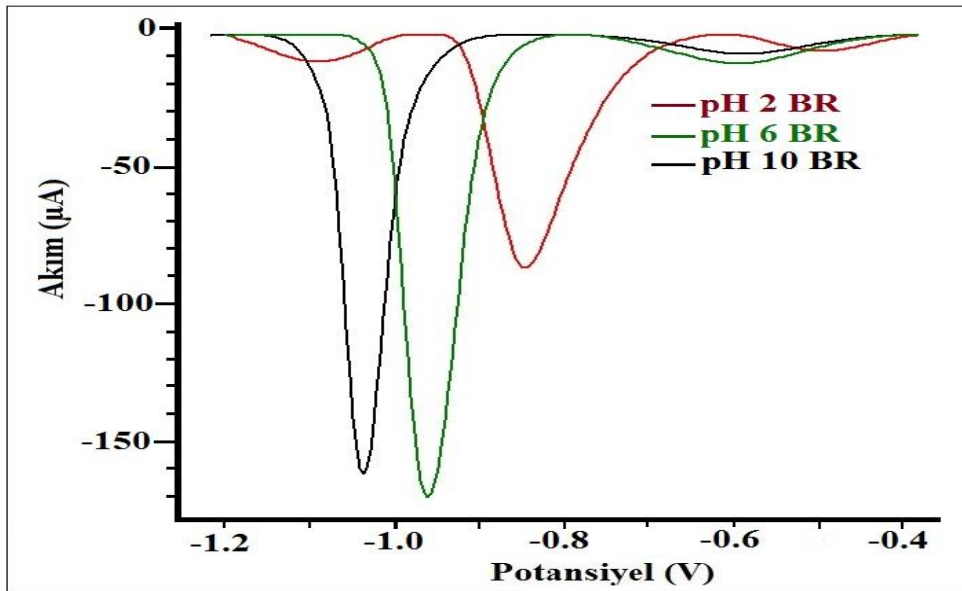
10^{-3} M Clothianidin (CLT) içeren ve içermeyen pH 6 BR tamponu içerisinde alınmış olan dönüşümlü voltamogram Şekil 4.2'de gösterilmektedir. CLT -1.0 V civarında bir adet tersinmez bir indirgenme sinyali verdiği şekilden görülmektedir.



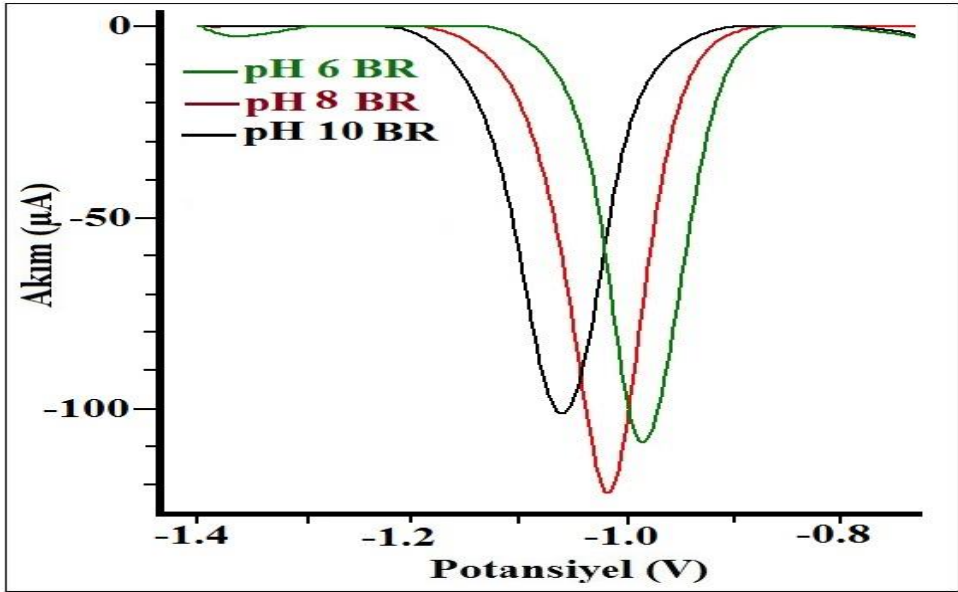
Şekil 4.2. A) 10^{-3} M Clothianidin ve B) pH 6 BR tamponu çözeltisi içinde alınmış dönüşümlü voltamogram

4.2. Ölçümlerin Alınacağı Elektrolitin Belirlenmesi

Her iki pestisit in indirgenme sinyallerinin ölçüleceği elektrolitin belirlenmesi amacıyla, 10^{-3} M imidaclopridin pH 2, 6 ve 10 BR tampon çözeltileri içinde, 10^{-3} M clothianidinin pH 6, 8 ve 10 BR tampon çözeltileri içinde indirgenme sinyalleri, diferansiyel puls voltametri tekniği kullanılarak ölçüldü. Her bir tampon çözelti ile elde edilen voltamogramlar, IMD ve CLT için sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Farklı pH'larda elektrolit içinde 10^{-3} M imidacloprid'in indirgenme sinyalini gösteren diferansiyel puls voltamogramları



Şekil 4.4. Farklı pH'larda elektrolit içinde 10^{-3} M clothianidin'in indirgenme sinyalini gösteren diferansiyel puls voltamogramları

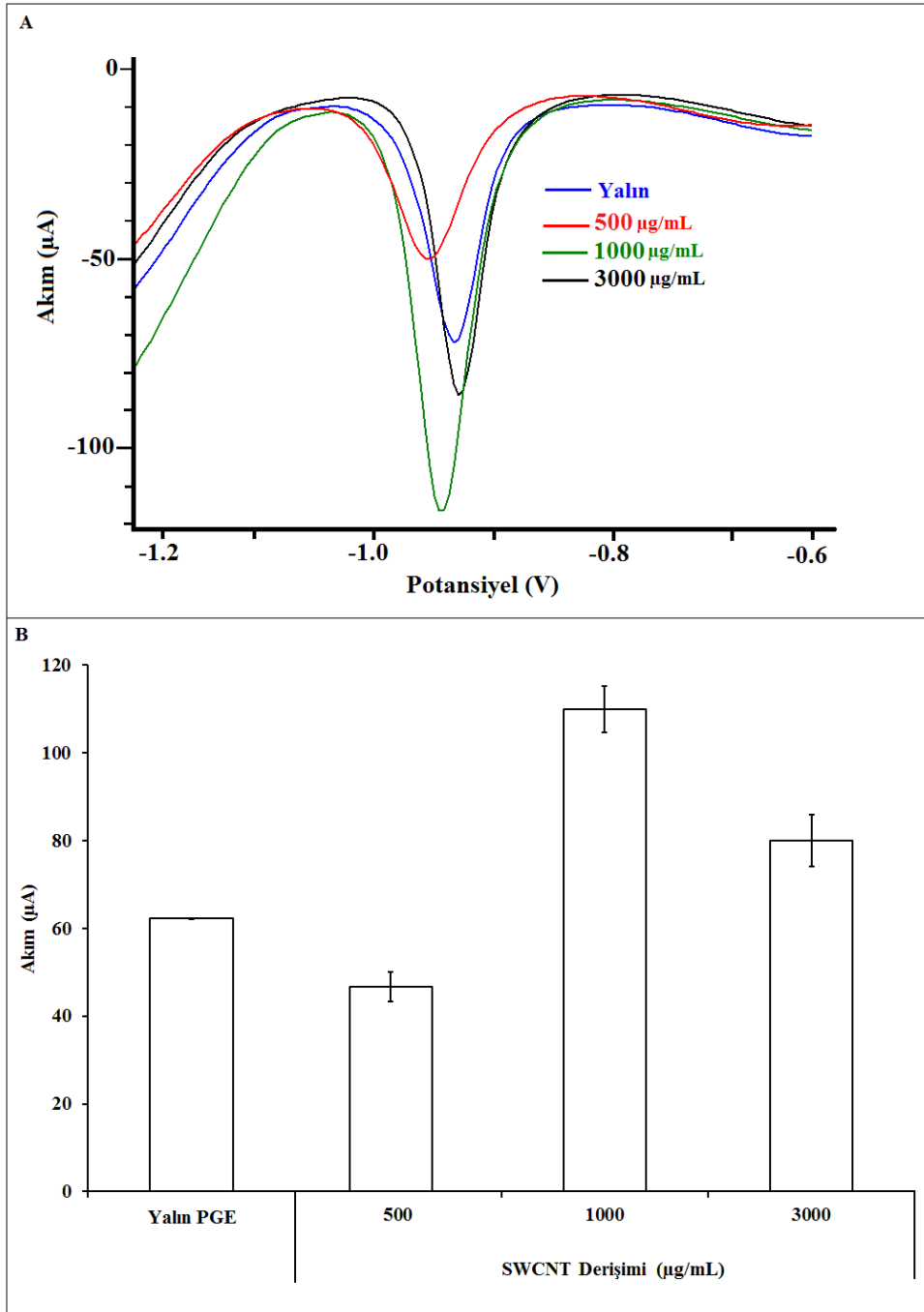
Şekillerden de görüldüğü gibi IMD'nin en yüksek şiddette ve en kararlı, iyi tanımlanmış indirgenme sinyali, pH 6 BR tamponunda, CLT'nin ise pH 8 BR tamponunda elde edildiği için bundan sonraki tüm çalışmalarda IMD için voltametrik ölçümlerin pH 6 BR tamponunda, CLT için ise pH 8 BR tamponunda alınmasına karar verildi.

Çalışmamızın bundan sonraki kısmı iki ayrı bölüm halinde ilerleyecek olup, her iki pestisit için de elde edilen sonuçlar, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve yükseltgenmiş grafen (GRPox) başlığı altında ayrı değerlendirilecektir.

4.3. SWCNT ile Yapılmış Olan Çalışmalar

4.3.1. Elektrot Yüzeyine İmmobilize Edilecek SWCNT Derişiminin Belirlenmesi

Elektrot yüzeyinin en fazla miktar ve kararlılıkta SWCNT ile modifiye edilebilmesi için, farklı derişimlerde hazırlanmış SWCNT çözeltilerine elektrotlar 15 dakika süreyle daldırıldı. 15 dakikanın sonunda elektrotlar çözeltiden çıkarılarak 30 dakika boyunca ters çevrilerek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Yüzeyi farklı derişimlerde SWCNT ile modifiye edilmiş olan elektrotlar 10^{-3} M IMD içeren pH 6 BR çözeltisinde daldırılarak DPV'leri alındı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Farklı derişimlerde SWCNT ile modifiye edilmiş elektrotlarla ölçülen 10^{-3} M IMD indirgenme sinyallerini gösteren A) Voltamogram ve B) Histogram

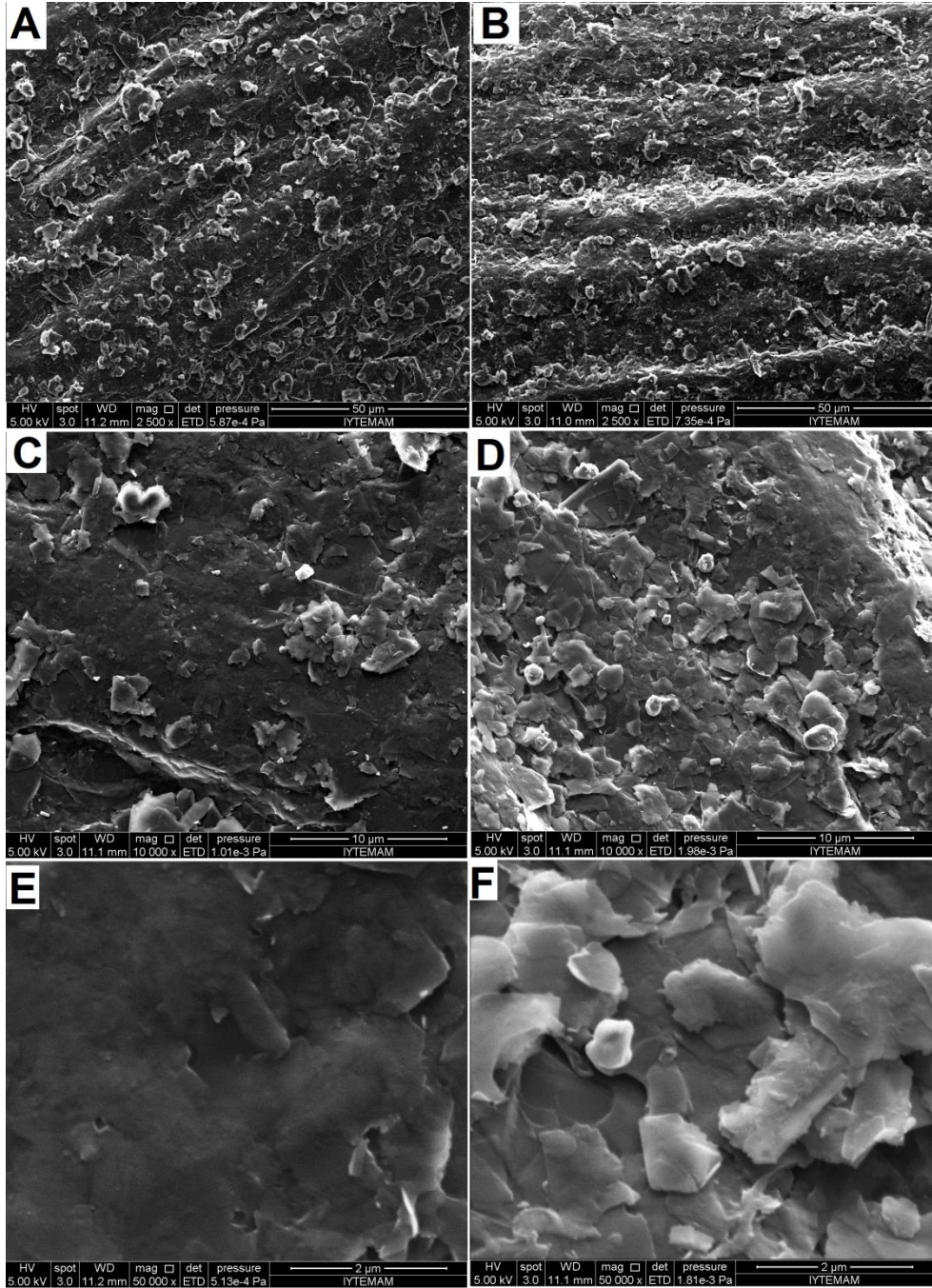
Elektrot yüzeyi 1000 $\mu\text{g/mL}$ SWCNT ile modifiye edilmiş elektrot ile en yüksek IMD sinyali ölçülmüştür. Bu durum, elektrot yüzeyini en yüksek miktar ve kararlılıkta SWCNT ile modifiye edebilmek için kullanılması gereken SWCNT derişiminin 1000 $\mu\text{g/mL}$ olduğunu göstermektedir. SWCNT ile modifiye edilmiş elektrotlarla yapılacak bundan sonraki çalışmalarda elektrot yüzeyinin 1000 $\mu\text{g/mL}$ SWCNT ile modifiye edilmesine karar verildi. Her bir derişimde SWCNT ile modifiye edilmiş elektrotlar kullanılarak ölçülmüş olan IMD indirgenme sinyali, ölçüm sayısı ve yüzde bağıl standart sapmalar (% BSS) ayrıca aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı derişimlerde SWCNT ile modifiye edilmiş elektrotlarla ölçülmüş olan IMD indirgenme sinyali, ölçüm sayısı ve % BSS

SWCNT derişimi ($\mu\text{g/mL}$)	Sinyal büyüklüğü (μA)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
500	44.9	3	7.2
1000	109.9	5	4.8
3000	79.9	6	7.4

4.3.2. SWCNT ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Mikroskopik Karakterizasyonu

Yalın PGE ve 1000 $\mu\text{g/mL}$ SWCNT ile modifiye edilmiş PGE yüzeylerinin mikroskopik karakterizasyonu 3 farklı büyütme için Şekil 4.6'da görülmektedir.

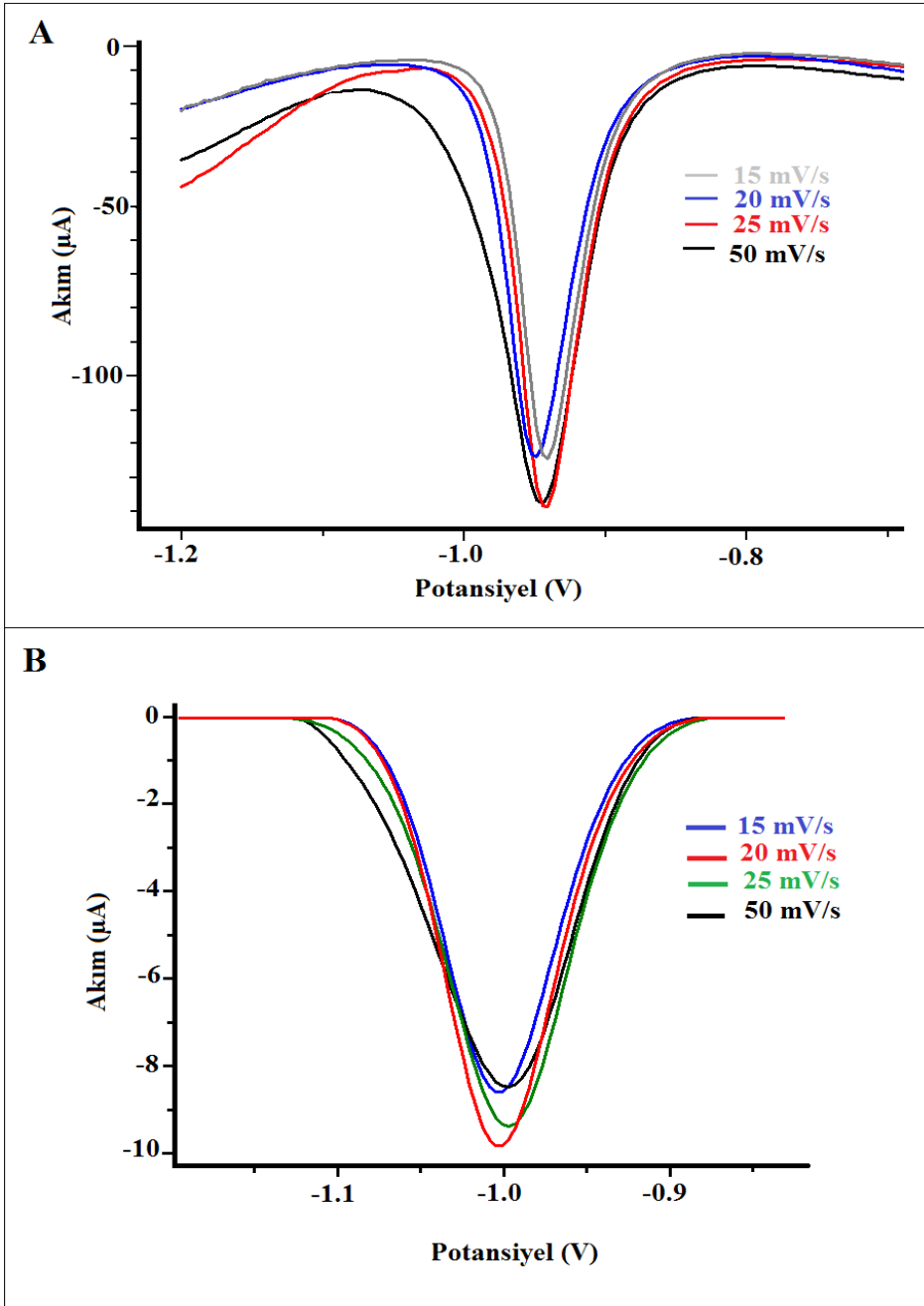


Şekil 4.6. Yalın (A, C, E) ve SWCNT modifiye edilmiş (B, D, F) PGE'ye ait SEM fotoğrafları. 2500 büyütme (A, B), 10000 büyütme (C, D) ve 50000 büyütme (E, F)

Üç farklı büyütmede (X2500, X10000, X50000) çekilmiş SEM fotoğraflarından, SWCNT ile modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin (Şekil 4.6 - B, D, F), yalın elektrotlara (Şekil 4.6 - A, C, E), kıyasla daha pürüzlü olduğu görülmektedir. Özellikle 50000 büyütmede alınmış SEM fotoğraflarından, SWCNT ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyinin, yalın elektroda kıyasla çok daha katmanlı görünmesi, elektrot yüzeyinin SWCNT ile modifiye edildiğine bir kanıt olarak gösterilebilir.

4.3.3. SWCNT ile Modifiye Edilmiş Elektrot ile IMD ve CLT'nin Elektrokimyasal Tayininde Tarama Hızının Etkisinin İncelenmesi

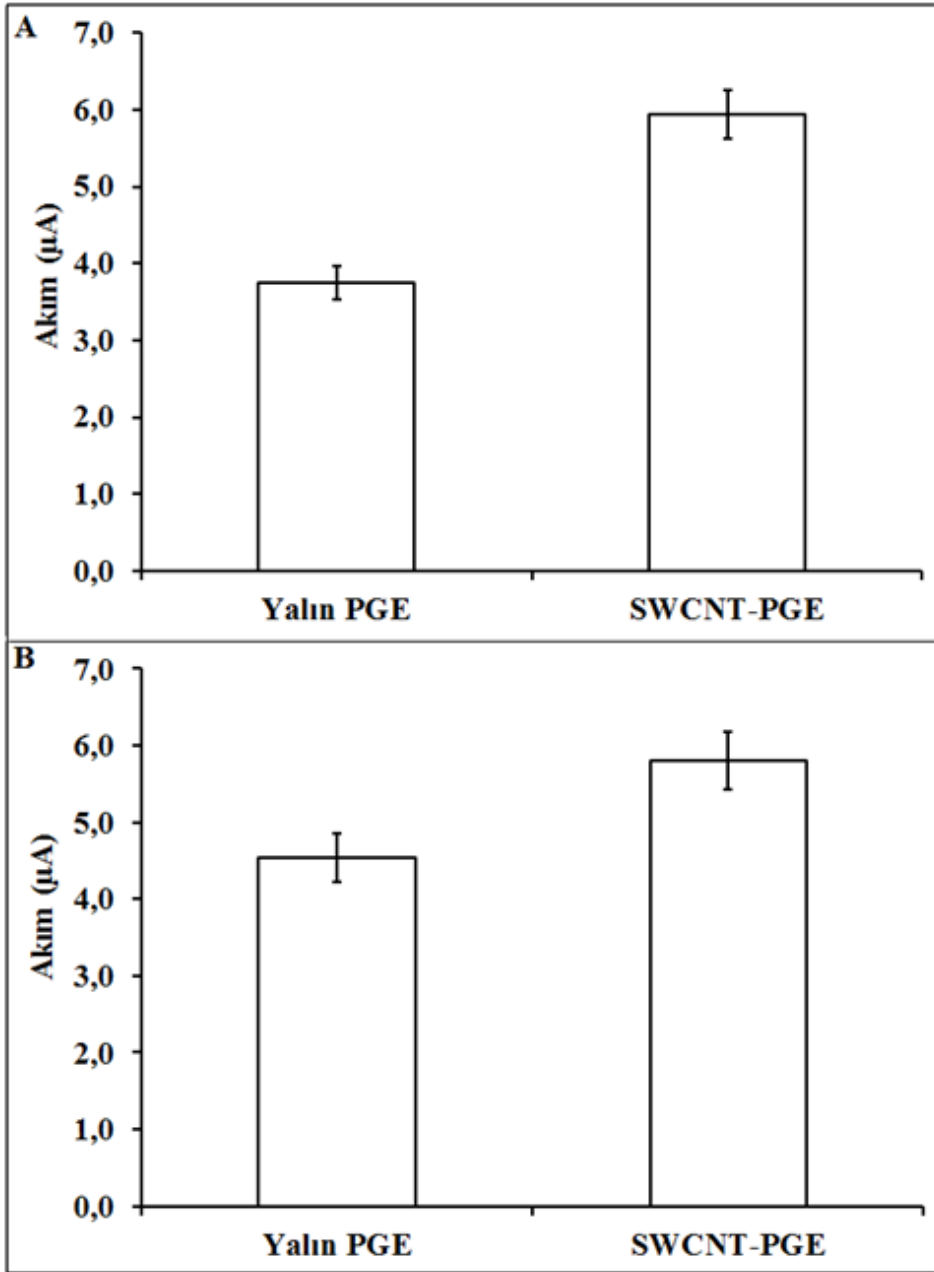
Imidacloprid ve clothianidinin voltametrik tayin koşullarının optimize edilebilmesi için SWCNT ile modifiye edilmiş elektrotlar kullanılarak farklı tarama hızlarında IMD ve CLT indirgenme sinyalleri ölçüldü, elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de görülmektedir. IMD indirgenme sinyali 25 mV/s tarama hızı koşulunda en yüksek değerde ölçüldüğü için IMD ile yapılan ölçümlerde tarama hızının 25 mV/s olarak uygulanmasına, CLT indirgenme sinyali 20 mV/s tarama hızında en yüksek elde edildiği için, CLT ölçümlerinin 20 mV/s tarama hızı uygulayarak alınmasına karar verildi.



Şekil 4.7. Farklı tarama hızlarında ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren diferansiyel puls voltamogramları A) 10^{-3} M IMD pH 6 BR içinde ve B) 10^{-4} M CLT pH 8 BR içinde

4.3.4. SWCNT-PGE ile Öölümlüş IMD ve CLT İndirgenme Sinyallerinin Yalın Elektrot ile Öölümlüş İndirgenme Sinyalleri ile Karşılaştırılması

Elektrot modifikasyonunun IMD ve CLT sinyali üzerine etkisini incelemek amacıyla Yalın PGE ve SWCNT PGE ile 5×10^{-5} M IMD'nin pH 6 BR çözeltisi içinde, 5×10^{-5} M CLT'nin pH 8 BR çözeltisi içinde diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen sonuçlar histogram olarak Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Ayrıca sinyal büyüklükleri, ölçüm sayısı ve % BSS Çizelge 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.8. Yalın PGE ve SWCNT PGE ile ölçülmüş A) 5×10^{-5} M IMD ve B) 5×10^{-5} M CLT indirgenme sinyallerinin ortalamasını gösteren histogram

Çizelge 4.2. Yalın PGE ve SWCNT PGE ile ölçülmüş IMD indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

IMD 5×10^{-5} M	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS	%Artış
Yalın PGE	3.76	4	5.7	1.6 kat
SWCNT PGE	5.95	4	5.3	

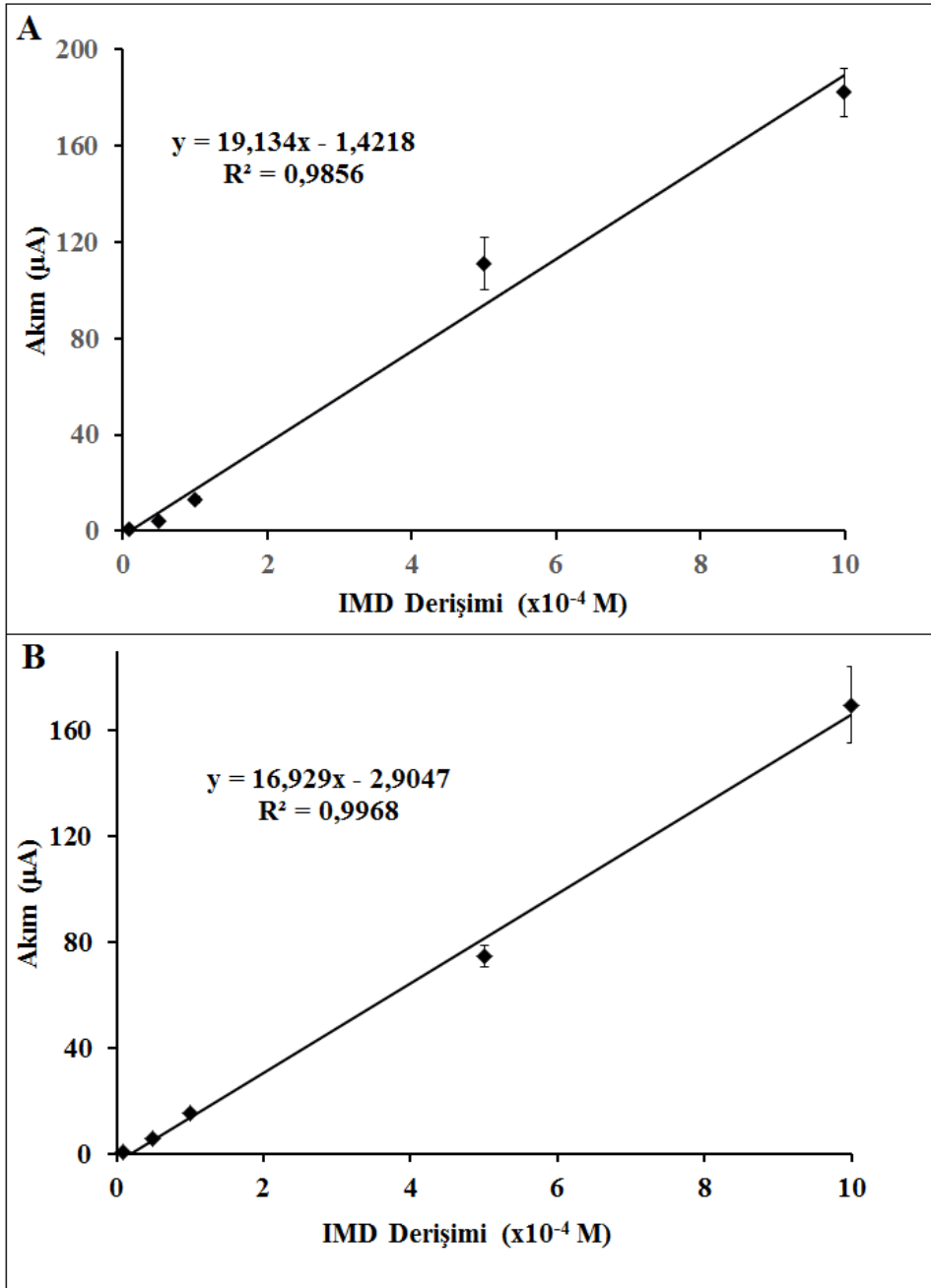
Çizelge 4.3. Yalın PGE ve SWCNT PGE ile ölçülmüş CLT indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

CLT 5×10^{-5} M	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS	% Artış
Yalın PGE	4.54	4	6.9	1.3 kat
SWCNT PGE	5.84	4	6.3	

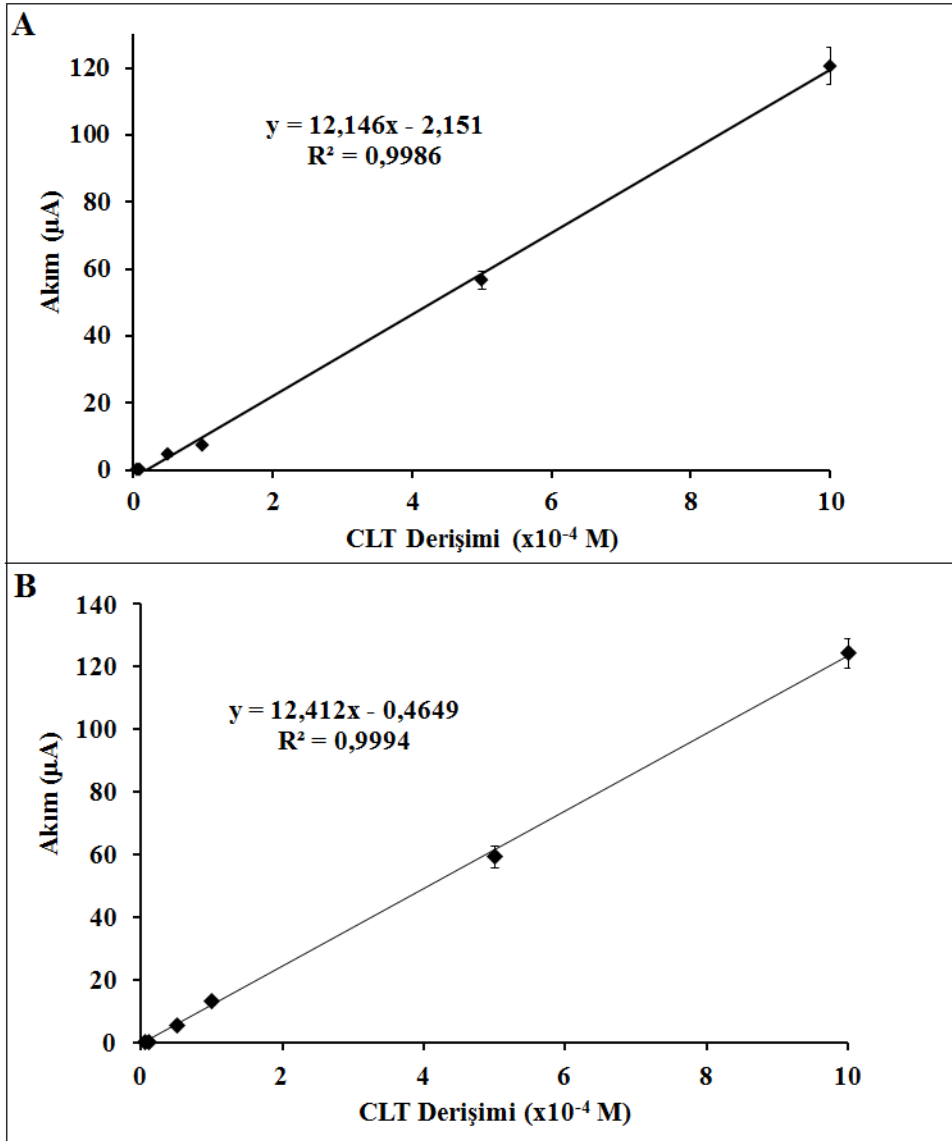
Elektrot yüzeyi 1000 μ g/mL SWCNT ile modifiye edildiğinde, yalın elektroda kıyasla IMD indirgenme sinyalinde 1.6 kat, CLT indirgenme sinyalinde ise 1.3 kat artış elde edilmiştir.

4.3.5. Yalın PGE ve SWCNT-PGE ile IMD ve CLT Derişim Çalışması

Derişimi 10^{-3} M'dan 10^{-5} M'a kadar 5 farklı derişimde IMD'nin ve derişimi 10^{-3} M'dan 5×10^{-6} M'a kadar 6 farklı derişimde CLT'nin indirgenme sinyalleri, hem yalın hem de SWCNT PGE ile ölçüldü. Elde edilen verilerden her iki elektrot için de kalibrasyon grafiğı çizilerek tayin sınırı hesaplandı (Miller ve Miller, 2000). IMD için tayin sınırı (LOD) Yalın PGE ile $176 \mu\text{M}$ ($45 \mu\text{g/mL}$), SWCNT PGE ile $82.9 \mu\text{M}$ ($21.2 \mu\text{g/mL}$) CLT için tayin sınırı ise Yalın PGE ile $51.1 \mu\text{M}$ ($12.8 \mu\text{g/mL}$), SWCNT PGE ile $31.9 \mu\text{M}$ ($8.0 \mu\text{g/mL}$) olarak hesaplandı. Ayrıca CLT'nin IMD'ye kıyasla daha düşük derişimlerinin bile hem Yalın PGE hem de SWCNT PGE ile ölçülebildiğı görülmektedir.



Şekil 4.9. Farklı derişimlerde IMD'nin pH 6 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren kalibrasyon grafiğı A) Yalın PGE ve B) SWCNT PGE



Şekil 4.10. Farklı derişimlerde CLT'nin pH 8 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren kalibrasyon grafiğı A) Yalın PGE ve B) SWCNT PGE

Bu çalışmada, her bir derişim için ölçülen sinyal büyüklüğü, ölçüm sayısı ve % BSS aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

Çizelge 4.4. Farklı derişimlerde IMD'nin Yalın PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

Derişim ($\times 10^{-4}$ M)	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
0.1	0.53	4	> 20
0.5	3.76	4	5.7
1	12.41	3	5.0
5	110.97	4	5.8
10	182.25	5	5.5

Çizelge 4.5. Farklı derişimlerde IMD'nin SWCNT PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

Derişim ($\times 10^{-4}$ M)	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
0.1	0.69	3	6.6
0.5	5.95	4	5.3
1	15.41	4	6.3
5	74.74	6	5.5
10	169.71	5	8.6

Çizelge 4.6. Farklı derişimlerde CLT'nin Yalın PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

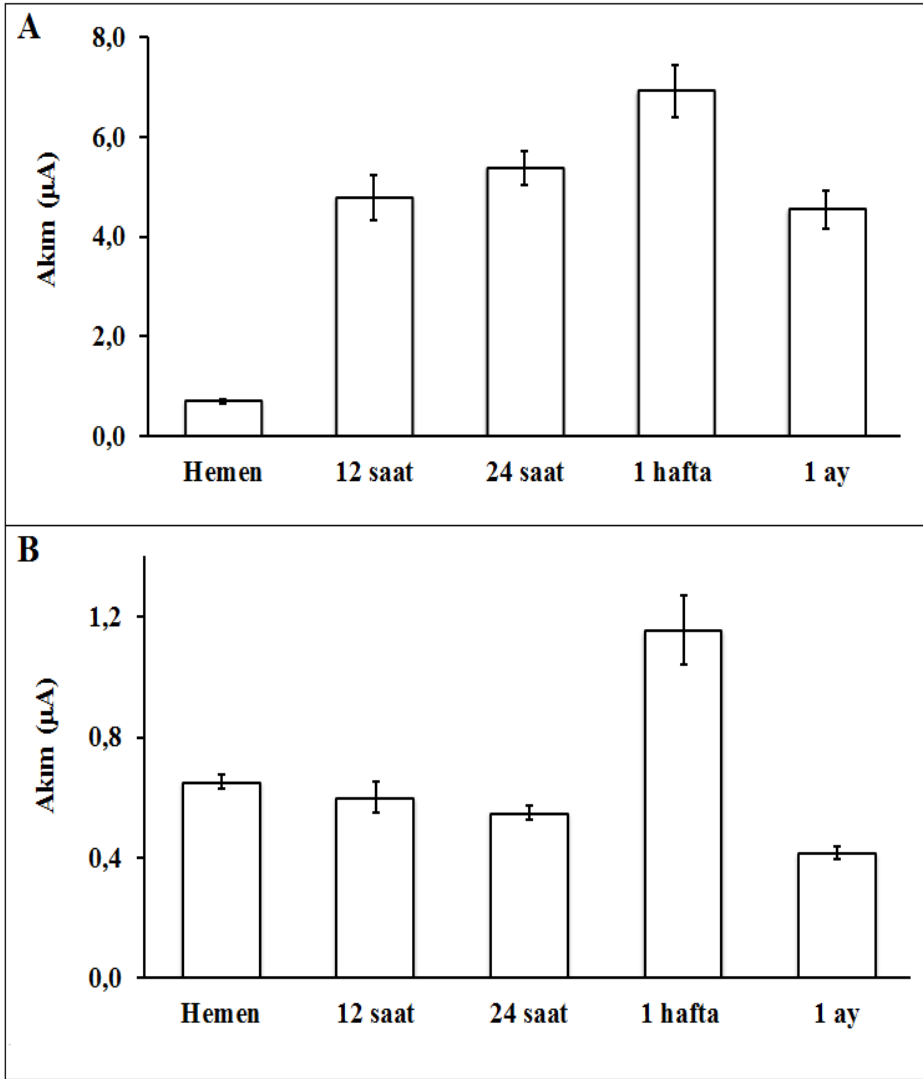
Derişim ($\times 10^{-4}$ M)	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
0.05	0.08	3	16.5
0.1	0.25	3	14.9
0.5	4.54	4	6.9
1	7.36	5	3.4
5	56.57	4	4.5
10	120.53	5	4.7

Çizelge 4.7. Farklı derişimlerde CLT'nin SWCNT PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

Derişim ($\times 10^{-4}$ M)	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
0.05	0.19	3	11.6
0.1	0.52	3	13.0
0.5	5.69	4	6.5
1	13.57	5	8.6
5	59.57	5	6.0
10	124.53	5	3.5

4.3.6. SWCNT-PGE'lerin Elektrot Ömrünün Tespitine İlişkin Yapılmış Çalışmalar

1000 μ g/mL SWCNT ile modifiye edilmiş olan elektrotların bekletme süresine bağılı olarak IMD ve CLT indirgenme yanıtlarının değışimini belirlemek ve bu yolla elektrotların kullanım ömürlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada, modifiye edilmiş olan elektrotlar oda koşullarında 20 ± 0.5 °C ve karanlık ortamda farklı sürelerde bekletildi. Modifikasyondan hemen sonra, 1 saat, 12 saat, 1 hafta ve 1 ay sonra 10^{-5} M IMD ve 10^{-5} M CLT çözeltilerine daldırılan elektrotlar ile IMD ve CLT indirgenme sinyalleri ölçöldü. Elde edilen sonuçlar şekil 4.11'de görölmektedir.



Şekil 4.11. SWCNT PGE ile ölçülmüş IMD ve CLT indirgenme sinyallerini gösteren histogram A) 10^{-5} M IMD pH 6 BR içinde B) 10^{-5} M CLT pH 8 BR içinde

Çizelge 4.8. SWCNT PGE'nin farklı zamanlarda pH 6 BR içinde alınmış 10^{-5} M IMD indirgenme sinyali, ölçüm sayısı, % BSS

Ölçüm zamanı	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
Hemen	0.7	3	6.6
12 saat sonra	4.8	7	9.4
24 saat sonra	5.4	4	6.3
1 hafta sonra	6.9	4	7.7
1 ay sonra	4.5	4	8.3

Çizelge 4.9. SWCNT PGE'nin farklı zamanlarda pH 8 BR içinde alınmış 10^{-5} M CLT indirgenme sinyali, ölçüm sayısı, % BSS

Ölçüm zamanı	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
Hemen	0.65	4	3.5
12 saat sonra	0.60	4	8.6
24 saat sonra	0.55	3	4.4
1 hafta sonra	1.16	5	10.0
1 ay sonra	0.42	3	5.1

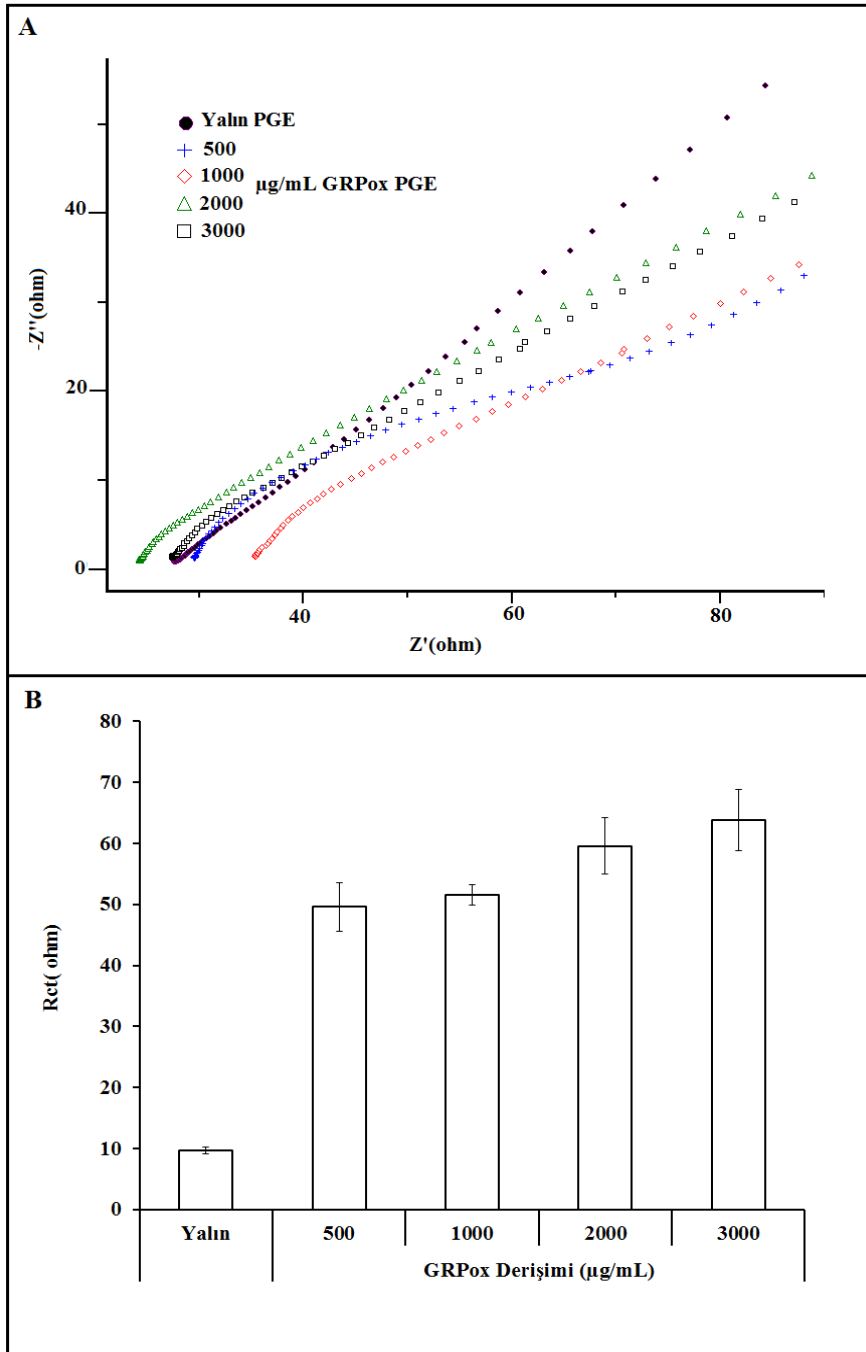
Şekilden de görüleceği gibi, modifiye edilmiş elektrotlar kullanılarak ölçülmüş IMD indirgenme sinyali, modifikasyondan 1 hafta sonra en yüksek değerde (IMD için 9.8 kat artmakta), 1 ay sonra ölçüldüğünde ise modifikasyondan hemen sonraki ölçüme kıyasla daha da düşük değerlerdedir. CLT için ise modifikasyondan bir hafta sonra CLT indirgenme sinyali, modifikasyondan hemen sonra ölçülen CLT sinyaline kıyasla % 78 oranında yüksek olarak ölçülmüş, 1 ay sonra ise ilk ölçümden daha da düşük değerde elde edilmiştir.

Bu sonuçlardan SWCNT PGE ile yapılan ölçümlerin, elektrot modifikasyonundan 1 hafta sonra yapılmasının daha uygun olduğu şeklinde bir yorum yapmak mümkündür.

4.4. GRPox ile Yapılmış Olan Çalışmalar

4.4.1. Elektrot Yüzeyine İmmobilize Edilecek GRPox Derişiminin Belirlenmesi

Elektrot yüzeyinin en fazla miktar ve kararlılıkta GRPox ile modifiye edilebilmesi için, farklı derişimlerde hazırlanmış GRPox çözeltilerine elektrotlar 60 dakika süreyle daldırıldı. 60 dakikanın sonunda elektrotlar çözeltiden çıkarılarak 30 dakika boyunca ters çevrilerek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Yüzeyi farklı derişimlerde GRPox ile modifiye edilmiş olan elektrotların, modifikasyondan önce (Yalın PGE) ve farklı derişimlerde GRPox ile modifikasyondan sonra redoks çözeltisi içinde, elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen elektron transfer dirençleri (R_{ct}) ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de Nyquist eğrisi ve histogram şeklinde gösterilmektedir.



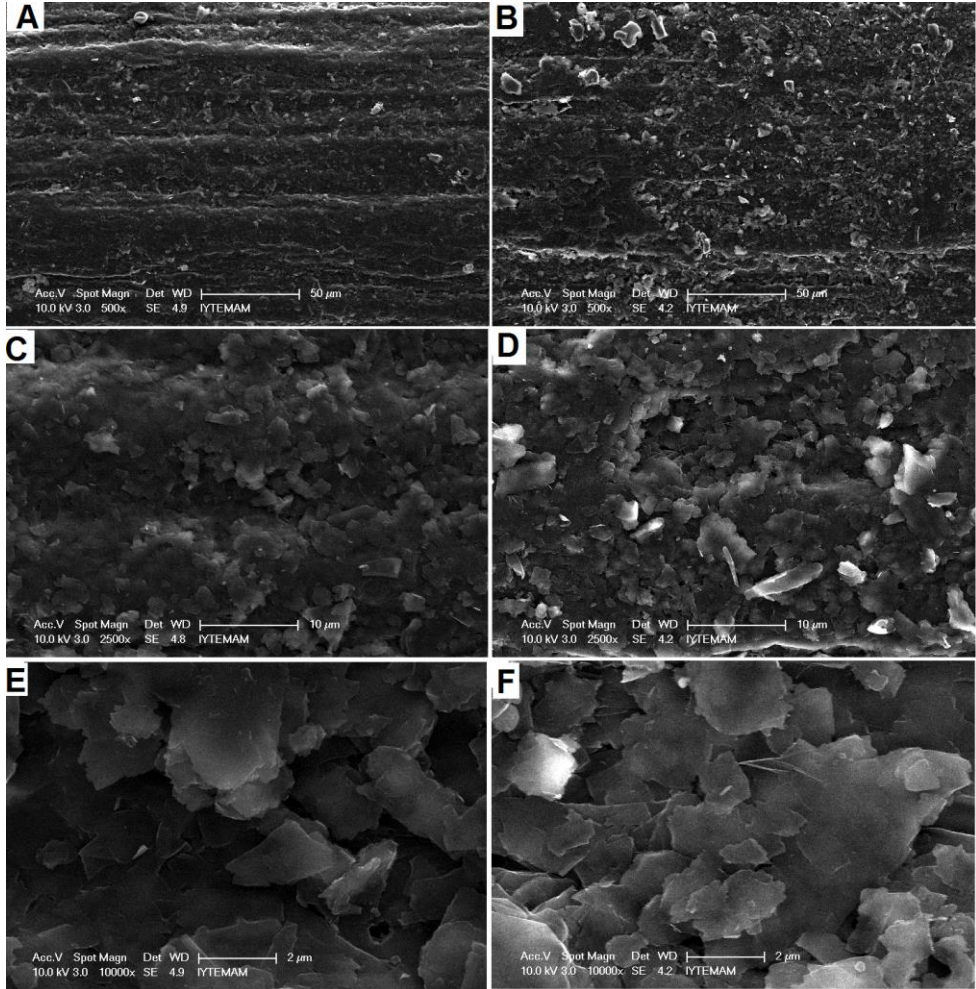
Şekil 4.12. Farklı derişimlerde GRPox ile modifiye edilmiş PGE'lerin Rct değerlerini gösteren A) Nyquist eğrisi ve B) Histogram

Şekilden de görüleceği gibi, elektrot yüzeyini en fazla miktar ve kararlılıkta kaplayacak GRPox derişimi 3000 µg/mL’dir. Bu sonuç önceki çalışmalarımızda elde ettiğimiz sonuçla uyumludur (Muti vd., 2011).

GRPox ile modifiye edilmiş elektrotlarla yapılan bundan sonraki çalışmalarda PGE yüzeyinin 3000 µg/mL GRPox ile modifiye edilmesine karar verildi.

4.4.2. GRPox ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Mikroskopik Karakterizasyonu

Yalın PGE ve 3000 µg/mL GRPox ile modifiye edilmiş PGE yüzeylerinin mikroskopik karakterizasyonu 3 farklı büyütme için şekil 4.13’te gösterilmektedir. Üç farklı büyütmede (X50, X2500, X10000) çekilmiş SEM fotoğraflarında, GRPox ile modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin (şekil 4.13-B, D, F), yalın elektrotlara (Şekil 4.13- A, C, E) kıyasla daha pürüzlü olduğu görölmektedir. Özellikle 10000 büyütmede alınmış SEM fotoğrafında (Şekil 4.13-F), elektrot yüzeyinin nano tabaka yapısındaki GRPox ile modifiye edildiği açıkça görölmektedir.



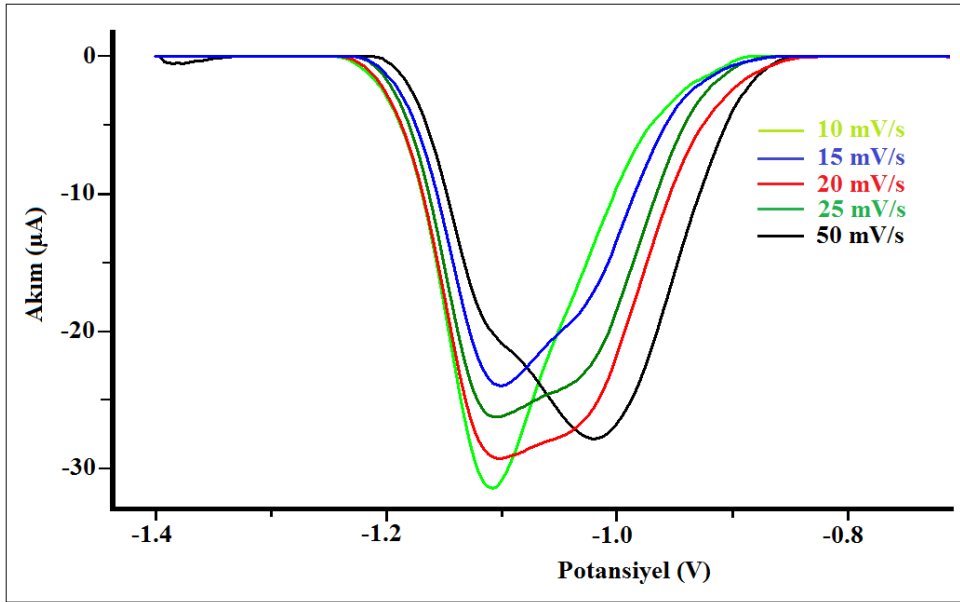
Şekil 4.13. Yalın (A, C, E) ve GRPox ile modifiye edilmiş (B, D, F) PGE'ye ait SEM fotoğrafları. 50 büyütme (A, B), 2500 büyütme (C, D) ve 10000 büyütme (E, F)

4.4.3. GRPox ile Modifiye Edilmiş Elektrot ile IMD ve CLT'nin Elektrokimyasal Tayininde Tarama Hızının Etkisinin İncelenmesi

Imidacloprid ve clothianidinin voltametrik tayin koşullarının optimize edilebilmesi için, daha önce SWCNT PGE kullanılarak yapılan tarama hızı çalışmasının sonuçlarına göre IMD'nin voltametrik ölçümünde tarama hızının 25 mV/s, CLT için ise 20 mV/s olarak uygulanmasına karar verilmişti.

Ancak GRPox PGE ile CLT'nin indirgenme pikleri iyi tanımlanmamış, omuzlu pikler olarak elde edilince, CLT için GRPox PGE ile tarama hızı çalışmasının tekrar edilmesine karar verildi.

10 mV/s'den 50 mV/s'ye kadar 5 mV'luk artışlarla 5 farklı tarama hızında CLT indirgenme sinyali ölçüldü. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.14'de görülmektedir.



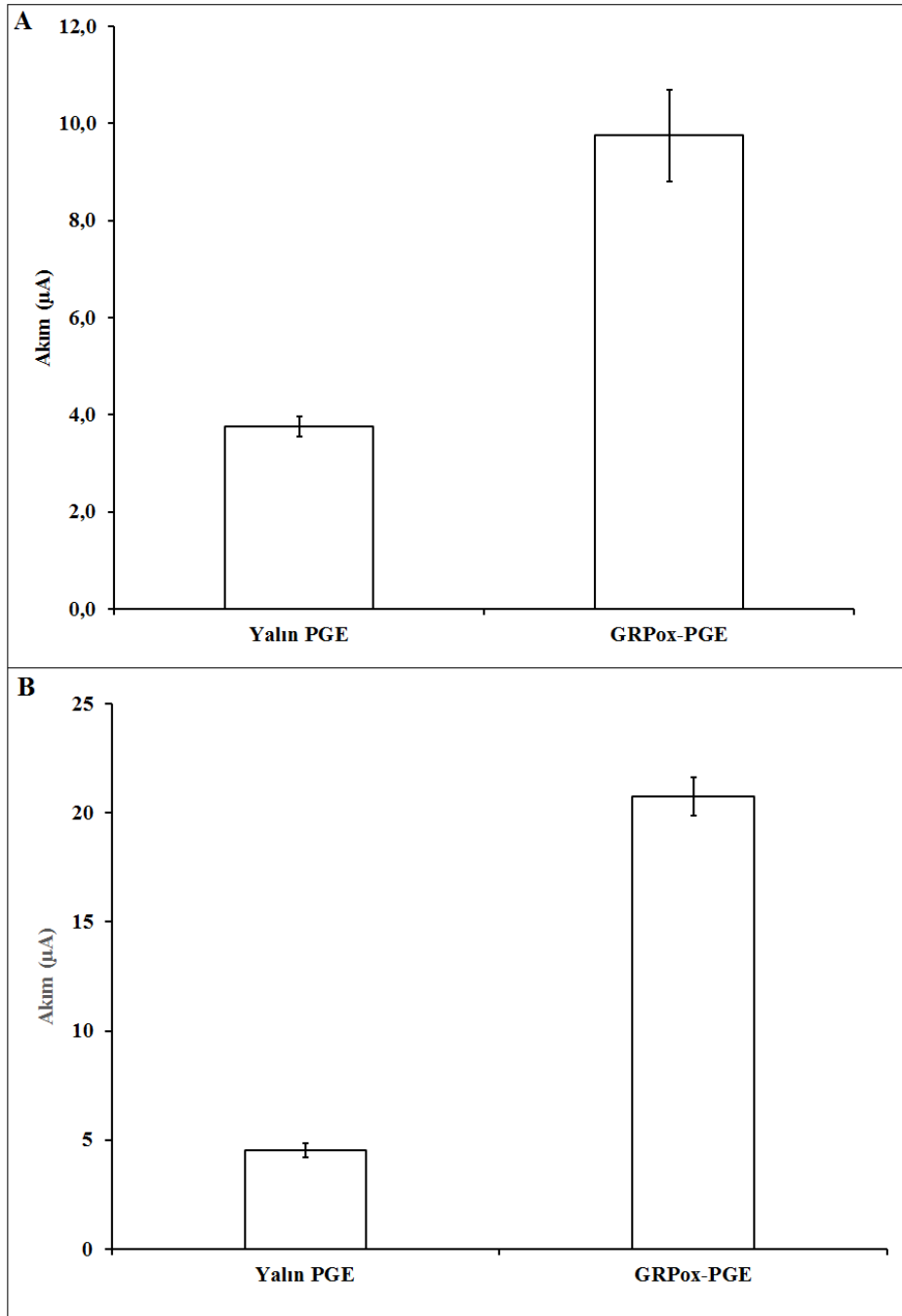
Şekil 4.14. Farklı tarama hızlarında ölçülmüş 10^{-4} M CLT pH 8 BR içinde indirgenme sinyallerini gösteren diferansiyel puls voltamogramları

Çizelge 4.10. Farklı tarama hızlarında elde edilmiş 10^{-4} M CLT'nin pH 8 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyalleri

Tarama Hızı (mV/s)	Sinyal büyüklüğü (μ A)
10	31,468
15	24,021
20	29,253
25	25,574
50	27,851

4.4.4. GRPox-PGE ile Öölülmüş IMD ve CLT İndirgenme Sinyallerinin Yalın Elektrot ile Öölülmüş İndirgenme Sinyalleri ile Karşılaştırılması

Elektrot yüzeyinin GRPox ile modifikasyonunun, IMD ve CLT sinyali üzerine etkisini incelemek amacıyla, Yalın PGE ve GRPox-PGE ile 5×10^{-5} M IMD'nin pH 6 BR çözeltisi içinde, 5×10^{-5} M CLT'nin pH 8 BR çözeltisi içinde diferansiyel puls voltamogramları alındı. Elde edilen sonuçlar histogram olarak Şekil 4.15'de gösterilmektedir. Ayrıca sinyal büyüklükleri, ölçüm sayısı ve % BSS Çizelge 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.15. Yalın PGE ve GRPox PGE ile ölçülmüş A) 5×10^{-5} M IMD ve B) 5×10^{-5} M CLT indirgenme sinyallerinin ortalamasını gösteren histogram

Çizelge 4.11. Yalın PGE ve GRPox PGE ile ölçülmüş IMD indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

IMD 5×10^{-5} M	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS	Artış
Yalın PGE	3.76	4	5.7	2.6 kat
GRPox PGE	9.75	7	9.8	

Çizelge 4.12. Yalın PGE ve GRPox PGE ile ölçülmüş CLT indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

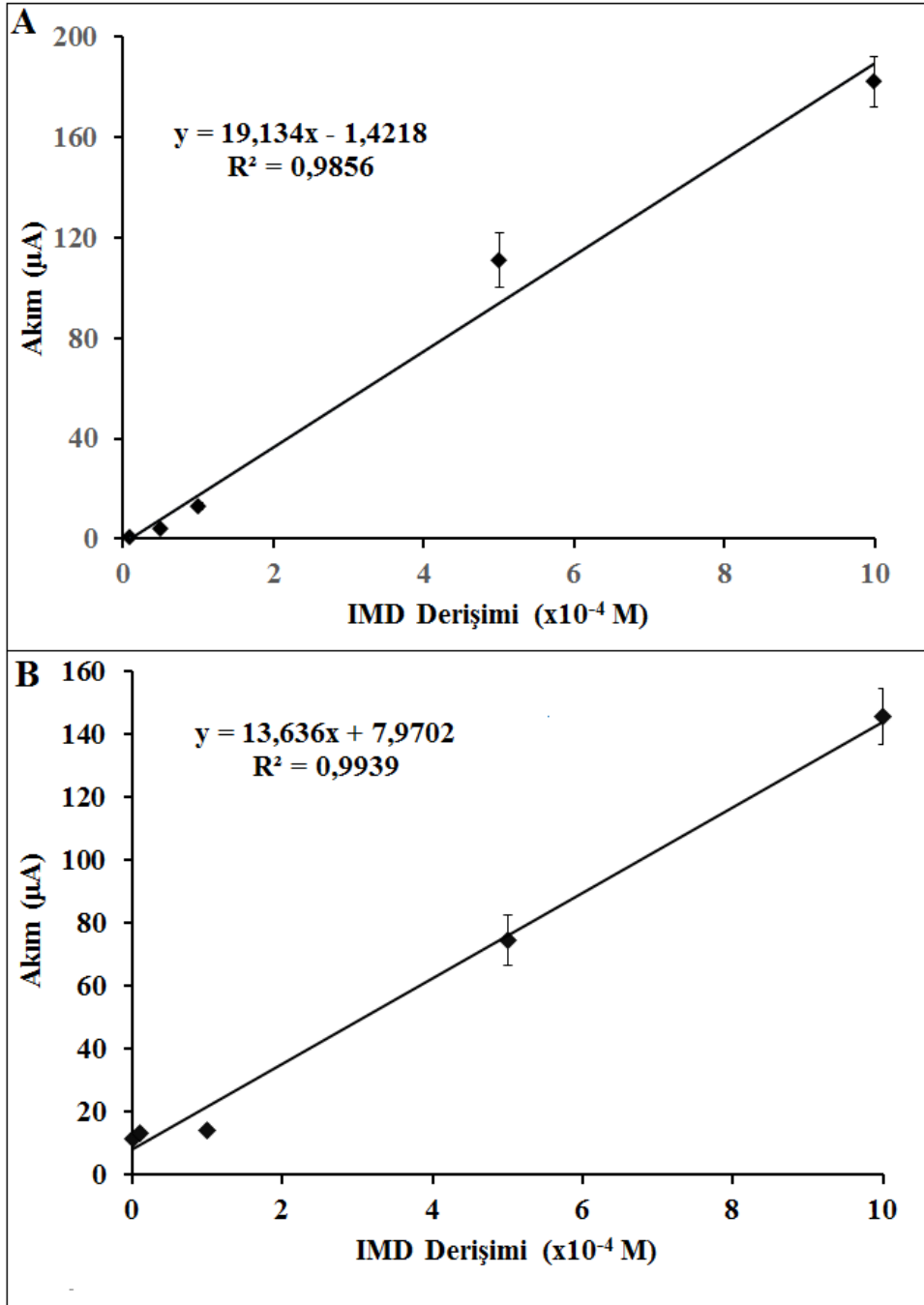
CLT 5×10^{-5} M	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS	Artış
Yalın PGE	4.54	4	6.9	4.6 kat
GRPox PGE	20.76	4	4.2	

Elektrot yüzeyi 3000 μ g/mL GRPox ile modifiye edildiğinde, yalın elektroda kıyasla IMD indirgenme sinyalinde 2.6 kat, CLT indirgenme sinyalinde ise 4.6 kat artış elde edilmiştir. Ayrıca yapılan derişim çalışmalarından, elektrot yüzeyini modifiye etmenin daha çok düşük derişimlerde sinyal artışına sebep olduğu, yüksek derişimlerde yalın PGE'ye kıyasla GRPox PGE ile ölçülen IMD ve CLT sinyallerinde anlamlı bir artış elde edilemediği fark edilmiştir.

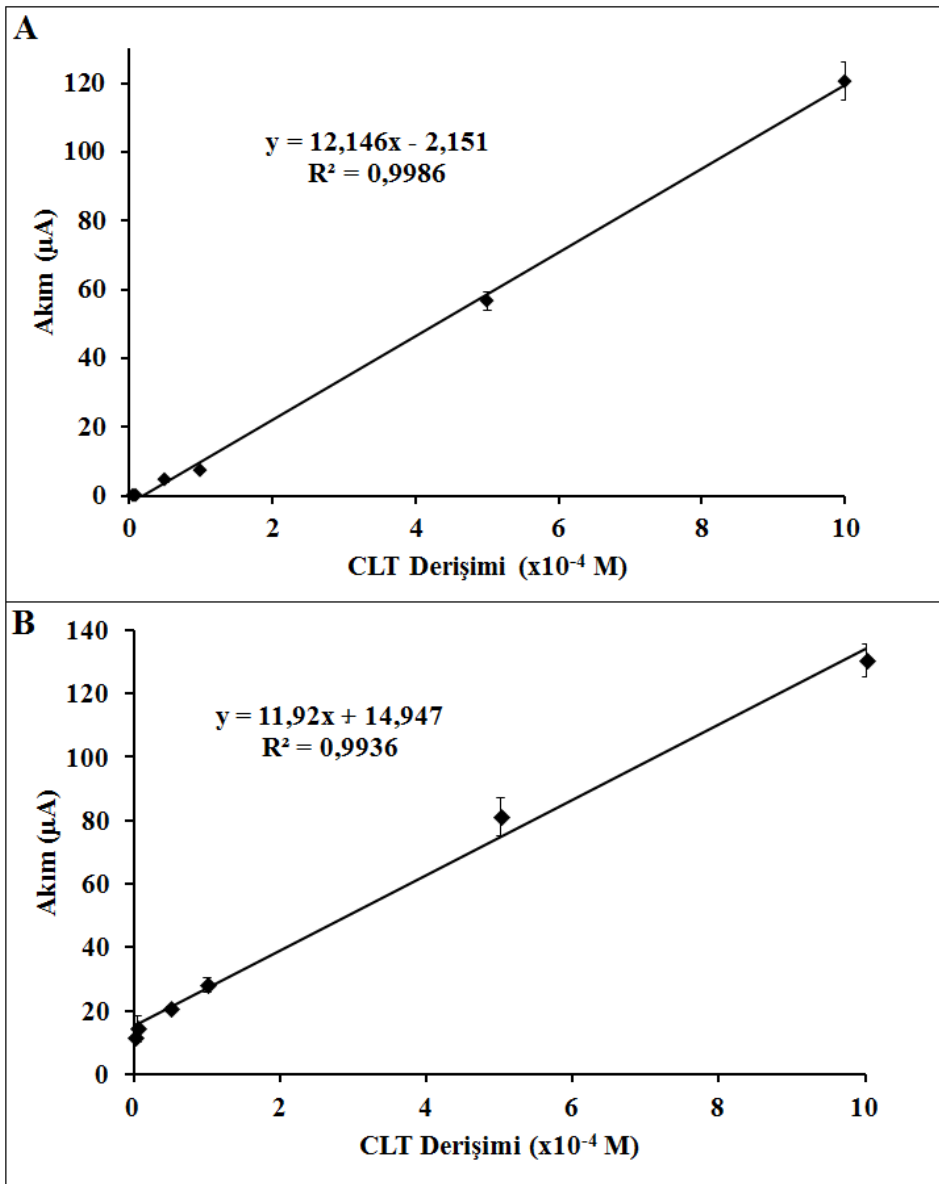
Nano boyutta bir madde ile elektrot modifikasyonu yapıldığında elektrot yüzeyi büyümektedir. Bu durum özellikle düşük analit derişiminde indirgenme sinyallerinin daha yüksek okunabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu durum da tayin sınırını düşürmektedir.

4.4.5. Yalın PGE ve GRPox-PGE ile IMD ve CLT Derişim Çalışması

Derişimi 10^{-3} M'dan 10^{-5} M'a kadar 5 farklı derişimde IMD'nin ve derişimi 10^{-3} M'dan 5×10^{-6} M'a kadar 6 farklı derişimde CLT indirgenme sinyalleri hem yalın hem de GRPox PGE ile ölçüldü. Elde edilen verilerden her iki elektrot için de kalibrasyon grafiğı çizilerek tayin sınırı hesaplandı (Miller ve Miller 2000). IMD için tayin sınırı (LOD) yalın PGE ile 176 μ M (45 μ g/mL), GRPox PGE ile 116 μ M (29.7 μ g/mL), CLT için tayin sınırı ise yalın PGE ile 51.1 μ M (12.8 μ g/mL), GRPox-PGE ile 107 μ M (26.7 μ g/mL) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. Farklı derişimlerde IMD'nin pH 6 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren kalibrasyon grafiğı A) Yalın PGE ve B) GRPox PGE



Şekil 4.17. Farklı derişimlerde CLT'nin pH 8 BR içinde ölçülmüş indirgenme sinyallerini gösteren kalibrasyon grafiğı A) Yalın PGE ve B) GRPox PGE

Çizelge 4.13. Farklı derişimlerde IMD'nin Yalın PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

Derişim ($\times 10^{-4}$ M)	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
0.1	0.53	4	> 20
0.5	3.76	4	5.7
1	12.41	3	5.0
5	110.97	4	5.8
10	182.25	5	5.5

Çizelge 4.14. Farklı derişimlerde IMD'nin GRPox PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

Derişim ($\times 10^{-4}$ M)	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
0.01	11.52	5	7.6
0.1	13.23	5	9.0
1	14.31	3	6.0
5	74.75	4	10.6
10	145.72	4	6.1

Çizelge 4.15. Farklı derişimlerde CLT'nin Yalın PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

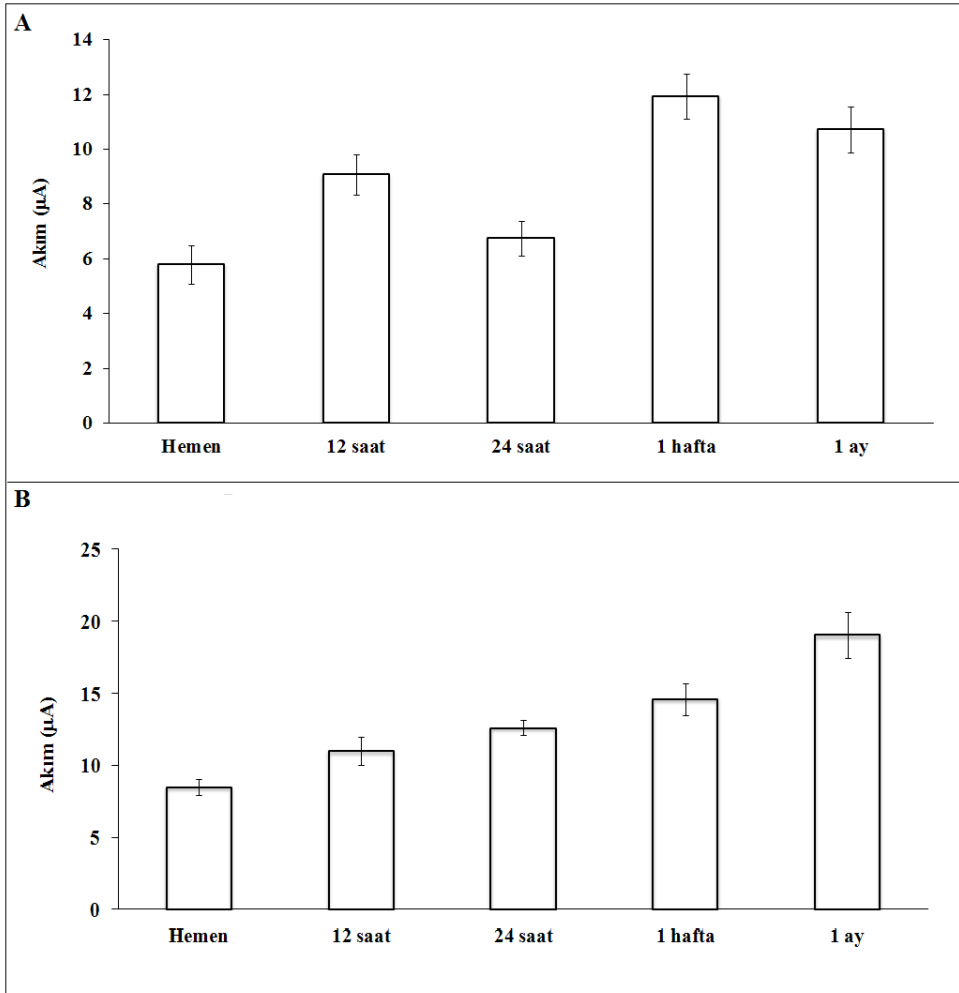
Derişim ($\times 10^{-4}$ M)	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
0.05	0.08	3	16.5
0.1	0.25	3	14.9
0.5	4.54	4	6.9
1	7.36	5	3.4
5	56.57	4	4.5
10	120.53	5	4.7

Çizelge 4.16. Farklı derişimlerde CLT'nin GRPox PGE ile ölçölmüş indirgenme sinyalleri, ölçüm sayısı ve % BSS

Derişim ($\times 10^{-4}$ M)	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
0.01	11.63	7	14.22
0.05	14.43	3	7.42
0.5	20.76	4	4.19
1	28.31	4	7.90
5	81.31	5	7.18
10	130.64	4	3.99

4.4.6. GRPox-PGE'lerin Elektrot Ömrünün Tespitine İlişkin Yapılmış Çalışmalar

3000 μ g/mL GRPox ile modifiye edilmiş olan elektrotların bekletme süresine bağlı olarak IMD ve CLT indirgenme yanıtlarının değişimini belirlemek ve bu yolla elektrotların kullanım ömürlerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada, modifiye edilmiş olan elektrotlar oda koşullarında 20 ± 0.5 °C ve karanlık ortamda farklı sürelerde bekletildi. Modifikasyondan hemen sonra, 1 saat, 12 saat, 1 hafta ve 1 ay sonra 10^{-5} M IMD ve 10^{-5} M CLT çözeltilerine daldırılan elektrotlar ile IMD ve CLT indirgenme sinyalleri ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18'de görölmektedir.



Şekil 4.18. GRPox PGE ile ölçülmüş IMD ve CLT indirgenme sinyallerini gösteren histogram A) 10^{-5} M IMD pH 6 BR içinde B) 10^{-5} M CLT pH 8 BR içinde

Çizelge 4.17. GRPox PGE'nin farklı zamanlarda pH 6 BR içinde alınmış 10^{-5} M IMD indirgenme sinyali, ölçüm sayısı, % BSS

Ölçüm zamanı	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
Hemen	5.8	4	12.2
12 saat sonra	9.1	3	8.1
24 saat sonra	6.7	3	9.2
1 hafta sonra	11.9	5	7.0
1 ay sonra	10.7	5	7.8

Çizelge 4.18. GRPox PGE'nin farklı zamanlarda pH 8 BR içinde alınmış 10^{-5} M CLT indirgenme sinyali, ölçüm sayısı, % BSS

Ölçüm zamanı	Sinyal büyüklüğü (μ A)	Ölçüm sayısı (n)	% BSS
Hemen	8.5	7	6.6
12 saat sonra	11.0	5	8.7
24 saat sonra	12.6	6	4.0
1 hafta sonra	14.6	5	7.6
1 ay sonra	19.1	6	8.4

GRPox ile modifiye edilmiş elektrotta da SWCNT PGE'de olduğu gibi modifikasyondan 1 hafta sonra ölçülen IMD indirgenme sinyali kurutulduktan hemen sonra ölçülen sinyale kıyasla 2 kat yüksektir. 1 ay sonra ise 1 hafta sonraki ölçüme kıyasla sinyal, sadece % 10 oranında azalmaktadır. CLT tayininde, GRPox modifikasyonundan 1 ay sonra ölçülen CLT sinyalinin kurutulduktan hemen sonra ölçülen sinyale kıyasla 2.3 kat daha yüksek olduğu görülmüştür.

1 hafta sonraki ölçüm sonucu 1 ay sonra alınan ölçümün %23'ü düzeyindedir. Bu sonuçlardan GRPox PGE'nin elektrot ömrüne ilişkin, ölçümlerin elektrot modifikasyonundan en erken 1 hafta sonra yapılmasının daha uygun olacağı ayrıca hem IMD hem de CLT için elektrot modifikasyondan 1 ay sonraya kadar elektrotların ölçüm için kullanılabileceği şeklinde bir yorum yapmak mümkündür.

5. SONUÇ

Neonikotinoidler, günümüzde yaygın olarak kullanılan insektisitlerin bir grubudur, suda çözünür ve kolaylıkla bitkinin kökleri veya yaprakları vasıtasıyla emilerek bitki dokularına taşınırlar. Bitkinin tüm parçalarının korunumuna yönelik birçok avantaj sağladığı için neonikotinoid insektisitlerin kullanımı tarımda giderek yaygınlık kazanmaktadır.

Bu tez kapsamında, neonikotinoid insektisit grubu pestisitlerden imidacloprid ve clothianidin elektrokimyasal tayinlerine ilişkin sensör geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Literatürde, neonikotinoid insektisit grubu pestisitlerin kromatografik tayinlerine yönelik çok fazla çalışma mevcuttur. Pestisitlerin özellikle sıvı kromatografi tekniği kullanılarak gerçekleştirilen analizleri, yüksek duyarlılık ve tekrarlanabilir sonuçlar sunmaktadır. Ancak kromatografik teknikler, elektrokimyasal tekniklere kıyasla daha pahalı ve zaman alıcı yöntemlerdir.

Literatürde ilk kez gerçekleştirilen, neonikotinoid grubu pestisitlerin tek kullanımlık kalem grafit elektrotlarla elektrokimyasal tayin koşullarının araştırıldığı çalışmamızda, modifiye olmamış (yalın) ve nanomalzemelerle (SWCNT ve GRPox) modifiye olmuş kalem grafit elektrotların, pestisit sensörü olarak kullanılabilirlikleri incelenmiş, ayrıca yalın ve modifiye elektrotların elektrokimyasal yanıtları, hem sinyal büyüklükleri hem tekrarlanabilirlik hem de tayin sınırı açısından karşılaştırılmıştır. Çalışmamızda ayrıca, SWCNT ve GRPox ile modifiye edilmiş elektrotların kullanım ömrü gibi parametreler de incelenmiştir.

Çalışmamızda kullanılan elektrotların ucuz olması, uzun ve zahmetli modifikasyon işlemlerini gerektirmemesi literatürdeki elektrokimyasal imidacloprid tayini için geliştirilmiş diğer çalışmalara üstünlük olarak vurgulanabilir (Chen vd., 2013; Lezi vd., 2015). Ayrıca söz konusu çalışmada elektrot modifikasyonunun modern cihaz gerektirmemesi, çalışmamızın literatürdeki diğer çalışmalara bir başka üstünlüğüdür (Duravic vd., 2016; Yan vd., 2016; Kong vd., 2013; Liu vd., 2014b, Lezi vd., 2015). Modifikasyon için modern cihaza ihtiyaç duyulmaması, onlarca elektrodu aynı anda modifiye etme imkanı sağlamış, böylece analiz süresinin kısaltmasına imkan vermiştir.

Çalışmamızda geliştirilen tek kullanımlık sensörler, uzun ve zahmetli elektrot temizleme işlemlerini gerektirmediği için diğer elektrotlara kıyasla daha hızlı bir analiz imkânı sağlamaktadır. Ayrıca her ölçümde bir önceki ölçümden bağımsız, yepyeni bir yüzey sağlaması da bu elektrotların üstünlükleri arasında sayılabilir. Çalışmamızda Yalın, SWCNT ve GRPox PGE kullanılarak hem imidacloprid hem de clothianidin tayinine yönelik çalışmalar yapılmış, her bir elektrot için tayin sınırları hesaplanmıştır. Imidacloprid için tayin sınırı (LOD) Yalın PGE ile 176 μM (45 $\mu\text{g/mL}$), SWCNT PGE ile 82.9 μM (21.2 $\mu\text{g/mL}$) ve GRPox PGE ile 116 μM (29.7 $\mu\text{g/mL}$), CLT için ise tayin sınırı Yalın PGE için 51.1 μM (12.8 $\mu\text{g/mL}$), SWCNT PGE ile 31.9 μM (8.0 $\mu\text{g/mL}$) ve GRPox PGE için 107 μM (26.7 $\mu\text{g/mL}$) olarak hesaplanmıştır.

Imidacloprid tayininde SWCNT PGE, Yalın elektroda kıyasla tayin sınırında %53 oranında, GRPox PGE ise %34 oranında iyileşme sağlamıştır. Clothianidin tayininde ise SWCNT PGE, Yalın elektroda kıyasla tayin sınırında %38 oranında iyileşme sağlarken, GRPox PGE ile Yalın elektroda kıyasla %52 oranında daha yüksek bir tayin sınırı elde edilmiştir.

SWCNT PGE ve GRPox PGE'nin kullanım ömürlerine bakıldığında, elde edilen veriler ışığında, SWCNT PGE ile imidacloprid ve clothianidin tayininin, modifikasyondan 1 hafta sonra yapılmasının, GRPox PGE için ise imidacloprid tayininin modifikasyondan 1 hafta sonra, clothianidin tayinin ise modifikasyondan 1 ay sonra yapılmasının daha uygun olacağını söylemek mümkündür.

Sonuç olarak bu çalışmada geliştirilen pestisit sensörlerinin, tek kullanımlık avantajı ile birlikte ileride kromatografik tekniklere alternatif olması umut edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Açar, Ö. 2015. Pestisit Analizleri Eğitim Notu. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı Kalıntı/Pestisit Birimi, Ankara.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application* 2nd ed. **John Wiley and Sons, Inc.** , New York, 19-20.
- Bradberry. S.M., Cage SA, Proudfoot AT, Vale JA. 2005. Poisoning due to pyrethroids. **Toxicol Rev**, 24: 93-106.
- Brahim, M.B., Ammar, H.B., Abdelhedi, R., Samet, Y. 2016. Electrochemical behavior and analytical detection of imidacloprid insecticide on a BDD electrode using square-wave voltammetric method. **Chinese Chemical Letters**, 27: 666-672.
- Buckingham, S., Lapied, B., Corronc, H., Sattelle, F. 1997. Imidacloprid actions on insect neuronal acetylcholine receptors. **The Journal of Experimental Biology**, 200: 2685-2692.
- Carpini, G., Lucarelli, F., Marrazza, G., Mascini, M. 2004. Oligonucleotide-modified screen printed gold electrodes for enzyme-amplified sensing of nucleic acids. **Biosensor and Bioelectronic**, 20: 167–175.
- Casida, J.E., Gammon, D.E., Glickman, A.H., Lawrence, L.J., Quistad, G.B. 2004. Why insecticides are more toxic to insect than people: the unique toxicology of insects. **Journal of Pesticide Science**, 29: 81-86.
- Chen, L., Li, B. 2012. Determination of imidacloprid in rice by molecularly imprinted-matrix solid-phase dispersion with liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, 897: 32-36.
- Chen, M., Meng, Y., Zhang, W., Zhou, J., Xie, J., Diao, G. 2013. β -Cyclodextrin polymer functionalized reduced-graphene oxide: Application for electrochemical determination imidacloprid. **Electrochimica Acta**, 108: 1-9.

- Dariusz, G., Skrzypek, S., Ciesielski, W. 2011. Application of catalytic hydrogen evolution in the presence of neonicotinoid insecticide clothianidin. **Food Analytical Methods**, 5: 373-380.
- Durovic, A., Stojanovic, Z., Kravic, S., Grahovac, N., Bursic, V., Vukovic, G., Suturovic, Z. 2016. Development and validation of chronopotentiometric method for imidacloprid determination in pesticide formulations and river water samples. **International Journal of Analytical Chemistry**, [ElectronicJournal], Erişim[<https://www.hindawi.com/journals/ijac/2016/5138491/>]
- El-Gendy, K.S., Aly, N.M., Mahmoud, F.H., Kenawy, A., El-Sebae, A.K.H. 2010. The role of Vitamin C as antioxidant in protection of oxidative stress induced by imidacloprid. **Food and Chemical Toxicology**, 48: 215-221.
- Environmental Protection Agency (EPA), What is a pesticide ?. 2006. Erişim [<https://www.epa.gov/minimum-risk-pesticides/what-pesticide>]
- Environmental Protection Agency (EPA). (2003, 2003a). Pesticides - Fact Sheet for clothianidin; pesticide tolerance. **Federal Register**, 68: 32390–32400.
- Ettiene, G., Bauza, R., Plata, M. R., Contento, A. M., Rios, A. 2013. Determination of neonicotinoid insecticides in enviromental samples by micellar electrokinetic chromatography using solid-phase treatments. **Electrophoresis**, 33: 2969-2977.
- Evans, A. 1991. Potentiometry and ISE, ACOL, pp.106–198, London.
- Farouk, M., Hussein, L. A. A., Azab, N. F. E. 2014. Different techniques for determination of imidacloprid insecticide residues. **International Journal of Analytical Chemistry**, 94: 194-209.
- Fidente, P., Seccia, S., Vanni, F., Morrica, P. 2005. Analysis of nicotinoid insecticides residues in honey by solid matrix partition clean-up and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1094: 175-178.

- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. 2003. **FAO Council 1/123**, Roma. Erişim [<http://www.fao.org/docrep/005/y4544e/y4544e00.htm>]
- Gaal, F.F., Guzsany, J.V., Bjelica, J.L. 2007. Determination of various insecticides and pharmaceuticals using differently modified glassy carbon electrodes. **Journal of The Serbian Chemical Society**, 72: 1465-1475.
- Gao, N., Guo, X., Zhang, K., Hu, D. 2014. High-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry methods for the determination of imidacloprid, chlorpyrifos and bifenthrin residues in tea leaves. **Journal Instrumentation Science & Technology**, 42: 267-277.
- Goulson, D. 2013. An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. **Journal of Applied Ecology**, 50: 977-987.
- Henden, E., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N., 2001. Eser Analiz Yaz Okulu, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı, pp.151-160, İzmir.
- Herne, T. M., Tarlov, M. J. 1997. Characterization of DNA probes immobilized on gold surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, 119: 8916-8920.
- Hoar, J. 2012. Pesticide risk assessment for pollinators workshop: A beekeeper's view. **The British Bee Journal**, 9-12.
- Izutsu, K. 2002. Electrochemistry in nonaqueous solutions. **Wiley-VCH Verlag GmbH**, pp.206-214, Weinheim.
- Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., Elbert, A. 2011. Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 59: 2897-2908.

- Jovanov, P., Guzsany, V., Franko, M., Lazic, S., Sakac, M., Milovanovic, I., Nedeljkovic, N. 2014. Development of multiresidue DLLME and QuEChERS based LC-MS/MS method for determination of selected neonicotinoid insecticides in honey liqueur. **Food Research International**, 55: 11-19.
- Karadeniz, H., Gülmez, B., Şahinci, F., Erdem, A., Kaya, G., Ünver, N., Kırçak, B., Özsöz, M. 2003. Disposable electrochemical biosensor for the detection of the interaction between DNA and lycorine based on guanine and adenine signals. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 33: 295-302.
- Kim, M.B., Park, J.S., Choi, J.H., El-Aty, A.M., Na, T.W., Shim, J.H. 2012. Residual determination of clothianidin and its metabolites in three minor crops via tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, 131: 1546-1551.
- Kollmeyer, W.D., Flattum, R.F., Foster, J.P., Powell, J.E., Schroeder, M.E., Soloway, S.B. 1999. Discovery of the nitromethylene heterocycle insecticides. In: Nicotinic Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor (Yamamoto, I. and Casida, J.E.) Springer-Verlag, pp.71-89, Tokyo.
- Kong, L., Jiang, X., Zeng, Y., Zhou, T., Shi, G. 2013. Molecular imprinted sensor based on electropolymerized poly(o-phenylenediamine) membranes at reduced graphene oxide modified electrode for imidacloprid determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 185: 424-431
- Lei, W., Wu, Q., Si, W., Gu, Z., Zhang, Y., Deng, J., Hao, Q. 2013. Electrochemical determination of imidacloprid using poly(carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 183: 102-109.
- Lezi, N., Economou, A. 2015. Voltammetric determination of neonicotinoid pesticides at disposable screen-printed sensors featuring a sputtered bismuth electrode. **Electroanalysis**, 27: 2313-2321.

- Li, M., Sheng, E., Yuan, Y., Liu, X., Hua, X., Wang, M. 2014. Sensitive time-resolved fluoroimmunoassay for quantitative determination of clothianidin in agricultural samples. **Environmental Science and Pollution Research**, 21: 5803-5809.
- Liu, G.Y., Miao, W., Ju, X.L. 2010. Mechanisms of imidacloprid resistance in *Nilaparvata lugens* by molecular modelling. **Chinese Chemical Letters**, 21: 492-495.
- Liu, L., Feng, T., Wang, C., Wu, Q., Wang, Z. 2014a. Enrichment of neonicotinoid insecticides from lemon juice sample with magnetic three-dimensional graphene as the adsorbent followed by determination with high-performance liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, 37: 1276-1282.
- Liu, J., Li, Y., Song, G., Zhang, K., Ye, B. 2014b. Sensitive determination of pesticide imidacloprid using a glassy carbon electrode modified with a film composed of multi-walled carbon nanotubes and poly(aspartic acid). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 94: 884-900.
- Lucarelli, F., Palchetti, I., Marazza, G., Mascini, M. 2002. Electrochemical DNA biosensor as a screening tool for the detection of toxicants in water and wastewater samples. **Talanta**, 56: 949-957.
- Marazza, G., Chianella, I., Mascini, M. 1999. Disposable DNA electrochemical biosensors for environmental monitoring. **Analytica Chimica Acta**, 387: 297-307.
- Miller, J.N., Miller, J.C. 2000. *Statistics And Chemometrics For Analytical Chemistry*, Pearson Education, 271, London.
- Muti, M., Sharma, S., Erdem, A., Papakonstantinou, P. 2011. Electrochemical monitoring of nucleic acid hybridization by single-use graphene oxide-based sensor. **Electroanalysis**, 23: 272-279.

- Nişli, G., Yenigül, B., Ertaş, F.N. 2012. II. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu. Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Çanakkale.
- Özkan, D., Erdem, A., Kara, P., Kerman, K., Gooding, J.J., Nielsen, P.E., Özsöz, M. 2002a. Voltammetric determination of DNA hybridization using methylene blue and self-assembled alkanethiol monolayer on gold electrodes. **Analytica Chimica Acta**, 462: 39–47.
- Özkan, D., Erdem, A., Kara, P., Kerman, K., Gooding, J.J., Nielsen, P.E., Özsöz, M. 2002b. Electrochemical detection of hybridization using peptide nucleic acids and methylene blue on self-assembled alkanethiol monolayer modified gold electrodes. **Electrochemistry Communications**, 4: 796–802.
- Öztürk, S. 1990. Tarım ilaçları, Hasat Yayıncılık ve Reklamcılık, 523, İstanbul.
- Pietrzyk, D.J., Frank, C.W. 1979. Analytical Chemistry. Academic press, 2.Baskı, 700, New York.
- Ray, D.E., Fry, J.R. 2006. A reassessment of the neurotoxicity of pyrethroid insecticides. **Pharmacology & Therapeutics**, 111: 174-193.
- Service, R. F. 1998. New focus: microchip arrays put DNA on the spot. **Science**, 282: 396–399.
- Shafer T.J., Rijal, S.O., Gross, G.W. 2008. Complete inhibition of spontaneous activity in neuronal networks in vitro by deltamethrin and permethrin. **NeuroToxicology**, 29: 203-212.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri (Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.) Bilim Yayıncılık, 5. Baskı, 940, Ankara.
- Skoog, D.A., West, D.A., Holler, F.J. 1996. Analitik Kimyanın Temelleri (Kılıç, E., Köseoğlu, F.) Bilim Yayıncılık, 7. Baskı, 550, Ankara.
- Şahinçi, F. 2005. İlaç-DNA Etkileşmesinin Elektrokimyasal Algılanmasına Dayalı Tasarımlar. Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

- Tomizawa, M., Casida, J.E. 2005. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, 45: 247-268.
- Tunçel, T., Bergisadi, M., Akın, L., Otuk, G., Kuşcu, İ. 1996. In-vitro and In-vivo studies on micro capsules and tableted micro capsules cephradine. **Pharmazie**, 51: 168-171.
- Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N. 2006. Enstrümantal Analiz I Elektroanalitik Yöntemler. Ege Üniversitesi Yayınları Fen Fakültesi Yayın No: 186, 2. Baskı, 336, İzmir.
- Türkiye Büyük Millet Meclisi, Gıda, Sağlık ve Hayvancılık Bakanlığı yazılı soru önergesi. Erişim [[www2.tbmm.gov.tr/d24/7/7-19471sgc.pdf](http://www.tbmm.gov.tr/d24/7/7-19471sgc.pdf)]
- Valeria, G., Papp, Z., Zbiljic, J., Vajdle, O., Rodic, M. 2011. Bismuth modified carbon-based electrodes for the determination of selected neonicotinoid insecticides. **Molecules**, 16: 4451-4466.
- Wang, J., 2004. Analytical Electrochemistry. Second Edition. John Wiley & Sons., Inc., 232, New York, USA.
- Wang, J., Kawde, A.N. , Erdem, A., Salazar, M. 2001. Magnetic bead-based label-free electrochemical detection of DNA hybridization. **Analyst**, 126: 2020-2024.
- Watanabe, E., Iwafune, T., Baba, K., Kobara, Y. 2015. Organic solvent-saving sample preparation for systematic residue analysis of neonicotinoid insecticides in agricultural products using liquid chromatography–diode array detection. **Food Analytical Methods**, 9: 245-254.
- Xiao, Z., Yang, Y., Li, Y., Fan, X., Ding, S. 2013. Determination of neonicotinoid insecticides residues in eels using subcritical water extraction and ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 777: 32-40.

- Xie, W., Han, C., Qian, Y., Ding, H., Chen, X., Xi, J. 2011. Determination of neonicotinoid pesticides residues in agricultural samples by solid-phase extraction combined with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1218: 4426-4433.
- Yamamuro, T., Ohta, H., Aoyama, M., Watanabe, D. 2014. Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides in human serum and urine using diatomaceous earth-assisted extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, 969: 85-94.
- Yan, L., Li, Z., Zhang, S. 2016. Direct electrodeposition to fabricate a graphene nanosheet-modified electrode for imidacloprid determination. **Nano [ElectronicJournal]**, Erişim [<http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S1793292016500740>]
- Yanez, K.P., Bernal, J.L., Nozal, M.J., Martin, M.T., Bernal, J. 2013. Determination of seven neonicotinoid insecticides in beeswax by liquid chromatography coupled to electrospray-mass spectrometry using a fused-core column. **Journal of Chromatography A**, 1285: 110-117.
- Yang, A., El-Aty, A.M.A., Park, J.H., Goudah, A., Rahman, M.M., Do, J.A., Choi, O.J., Shim, J.H. 2014. Analysis of 10 systemic pesticide residues in various baby foods using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Biomedical Chromatography**, 28: 735-741.
- Yeter, O., Aydın, A. 2014. Determination of acetamiprid and IM-1-2 in postmortem human blood, liver, stomach contents by HPLC-DAD. **Journal of Forensic Science**, 59: 287-292.
- Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. Enstrümantal Analiz. Hacettepe Yayınları, pp.289-384, Ankara.
- Zhang, S., Yang, X., Yin, X., Wang, C., Wang, Z. 2012. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with sweeping micellar electrokinetic chromatography for the determination of some neonicotinoid insecticides in cucumber samples. **Food Chemistry**, 133: 544-550.

Zhang, X., Sun, Z., Cui, Z., Li, H. 2014. Ionic liquid functionalized gold nanoparticles: Synthesis, rapidcolorimetric detection of imidacloprid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 191: 313-319.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Baha ÖNDEŞ

Doğum Yeri Ve Tarihi: Tire/İZMİR, 24.01.1992

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2010-2014

Yüksek Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı, 2014-2017

Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A) Bildiriler

1. Öndeş, B., Soysal, M. **Linalool Baskılı Polimer Sentezi**, 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015 Çanakkale. (Sözlü Bildiri)
2. Soysal, M., Öndeş, B. **Diuron Baskılı Polimer Esaslı Elektrokimyasal Sensör Geliştirilmesi**, 8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-03 Haziran 2016 Isparta. (Poster)
3. Öndeş, B., Soysal, M. **Electrochemical Polymerization of Purplad (4-Amino-3-Hydrazino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole)**, 10th Aegean Analytical Chemistry Days 29 September-2 October 2016 Çanakkale. (Poster)

B) Katıldığı Projeler

1. Bazı Neonikotinoid İnsektisitlerin Modifiye Olmuş ve Olmamış Elektrotlarla Voltametrik Tayin Koşulların Araştırılması. ADÜ BAP Projesi, FEF15048 (2015-2017)

İLETİŞİM

E-Posta Adresi : bahaondes@gmail.com

Tarih : 19.06.2017