

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**PESTİSİT TAYİNİ İÇİN MOLEKÜLER BASKILI**  
**POLİMER TEMELLİ ELEKTROKROMİK SENSÖR**  
**GELİŞTİRİLMESİ**

**ESMA MUTLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: DOÇ. DR. DUYGU AKYÜZ ÇUBUKÇU**

**MART 2024**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**PESTİSİT TAYİNİ İÇİN MOLEKÜLER BASKILI**  
**POLİMER TEMELLİ ELEKTROKROMİK SENSÖR**  
**GELİŞTİRİLMESİ**

**ESMA MUTLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: DOÇ. DR. DUYGU AKYÜZ ÇUBUKÇU**

**MART 2024**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL**

**ADVANCEMENT OF A MOLECULARLY IMPRINTED  
POLYMER-BASED ELECTROCHROMIC SENSOR FOR  
PESTICIDE**

**ESMA MUTLU**

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. DUYGU AKYÜZ ÇUBUKÇU**

**MARCH 2024**

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04/03/2024 tarih ve 2024/17 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/03/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Esma Mutlu'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ. DR. DUYGU AKYÜZ ÇUBUKÇU

ÜYE

: PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ

ÜYE

: PROF. DR. ATIF KOCA

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



## ÖZET

Pestisitlerin kontrolsüz ve aşırı kullanımı, insan sağlığı, çevre ve ekonomik faktörler üzerinde olumsuz etkiye neden olan önemli etkenlerden biridir. Dünya genelinde kontrolsüz pestisit kullanımını önlemek için yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Pestisitler Türkiye'de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kontrolsüz ve yanlış pestisit uygulamalarının insan sağlığına ve çevredeki tüm canlı organizmalara zarar verdiği göz önüne alındığında, pestisitlerin farklı ortamlarda ve özellikle gıdalarda nicel ve nitel olarak belirlenmesi, bu sorunları çözmek açısından büyük öneme sahiptir, bu nedenle moleküler baskılı polimer (MIP) temelli elektrokromik pestisit sensörü geliştirmek amaçlanmıştır. Gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi birkaç teknik günümüzde pestisit tayininde kullanılmaktadır ancak analiz süreleri, uzman personel gereksinimi ve yüksek analiz maliyetleri gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar, yeni ve pratik yöntemlere olan ihtiyacı ortaya koymaktadır. Yeni yöntemlerin yerine pratik, hızlı, seçici ve pestisit kontrolü için duyarlı olması gerekmektedir. Bu alanda elektrokimyasal ve optik sensörler en çok tercih edilen teknikler arasındadır. Ancak, bu sensörlerin geleneksel yöntemleri tercih edilir hale getirmesi için öncelikle seçicilik ve yüksek duyarlılık sorunlarını çözmesi gerekmektedir. Bu, optik ve elektrokromik sensörlerin üstün özelliklerini içeren, yüksek seçicilikte pestisitleri belirlemek için moleküler baskılı polimer (MIP) temelli elektrokromik pestisit sensörü geliştirmek hedeflenmektedir. Elektrokromik malzemelerin elektrodepozisyonu ve MIP teknikleri kullanılarak, yeni, tekrarlanabilir, yüksek duyarlılıkta ve yüksek seçicilikte elektrokromik pestisit sensörleri geliştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal Sensör, Moleküler Baskılı Polimer, Pestisit, Elektrokromizm.**

## ABSTRACT

The uncontrolled and excessive use of pesticides is a significant factor causing adverse effects on human health, the environment, and economic factors. Intensive research is being conducted globally to prevent the uncontrolled use of pesticides. Pesticides are widely used in Turkey. Considering the harm that uncontrolled and improper pesticide applications can cause to human health and all living organisms in the environment, the quantitative and qualitative determination of pesticides in different environments, especially in food, is of great importance to address these problems. Hence, the aim is to develop a molecularly imprinted polymer (MIP) based electrochromic pesticide sensor. Although several techniques such as gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (HPLC) are currently used for pesticide determinations, they have disadvantages such as long analysis times, the need for expert personnel, and high analysis costs. These drawbacks highlight the need for new and practical methods. In place of these new methods, it is essential for them to be practical, fast, selective, and sensitive for pesticide control. Electrochemical and optical sensors are among the most preferred techniques in this field. However, for these sensors to become preferred over traditional methods, they first need to address issues of selectivity and high sensitivity. Hence, the goal is to develop a molecularly imprinted polymer (MIP) based electrochromic pesticide sensor that includes superior features of optical and electrochromic sensors to detect pesticides with high selectivity. Utilizing electrodeposition and MIP techniques for electrochromic materials has resulted in the development of new, reproducible, highly sensitive, and highly selective electrochromic pesticide sensors.

**Keywords:** Electrochemical Sensor, Molecularly Imprinted Polymer, Pesticide, Electrochromism.

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitim hayatımda kendisiyle tanıştığım günden beri bilgi ve donanımıyla bana her zaman ufuk olan, elektrokimyayı bana sevdiren ve her konuda destekleriyle bana umut olan çok kıymetli sayın tez danışman hocam Doç. Dr. Duygu AKYÜZ ÇUBUKÇU'ya sonsuz saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Laboratuvarını bize açan, bilgi ve yol göstericiliği ile yardımını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Proje danışmanı sayın Prof. Dr. Atıf KOCA'ya destek ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Tez jürisi olarak katkılarından ve desteklerinden dolayı sayın hocam Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ'a çok teşekkür ederim. Tez çalışması kapsamında HPLC ve gerçek örnek analizleri ile ilgili birçok konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen sayın hocam Dr. Öğretim Üyesi Ahmet ŞENOCAK'a teşekkür ederim.

Elektrokimya ve Sensör Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına yardımları için teşekkür ederim. Functional Reticular Materials Research Laboratuvar'a arkadaşlıkları, destekleri için teşekkür ederim.

Manevi destekleri ile her zaman yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 121Z784 numaralı 3501 Kariyer Geliştirme projesi kapsamında finansal olarak desteklenmiştir. 2224-A Yurt Dışı Bilimsel Etkinliklere Katılımı Destekleme Programı tarafından yurtdışı kongre destekleri için TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

|                                                            | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET                                                       | v            |
| ABSTRACT                                                   | vi           |
| TEŞEKKÜR                                                   | vii          |
| İÇİNDEKİLER                                                | viii         |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ                             | xi           |
| TABLolar/ÇİZELGELER DİZİNİ                                 | xviii        |
| <br>                                                       |              |
| 1. GİRİŞ                                                   | 1            |
| 2. KURAMSAL TEMELLER                                       | 5            |
| 2.1. Pestisitler                                           | 5            |
| 2.1.1. Pestisitlerin Tespit Yöntemleri                     | 7            |
| 2.2. Pestisit Tayini için Enzimatik Olmayan Reseptörler    | 10           |
| 2.2.1. Aptamer                                             | 10           |
| 2.2.2. Antikorlar                                          | 10           |
| 2.2.3. Moleküler Baskılı Polimerler (MIP'ler)              | 11           |
| 2.3. Elektrokromizm                                        | 19           |
| 2.3.1. Elektrokromizmin Çalışma Mekanizması                | 19           |
| 2.3.2. Elektrokromik Malzeme Türleri                       | 20           |
| 2.3.3. Elektrokromik Performans Parametreleri              | 24           |
| 2.3.4. Renklendirme Verimliliği                            | 26           |
| 2.3.5. Optik Bellek                                        | 27           |
| 2.3.6. Stabilité/Döngü Ömrü                                | 27           |
| 2.4. Elektroanalitik Teknikler                             | 27           |
| 2.4.1. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)                | 29           |
| 2.4.2. Döngüsel Voltametri (CV)                            | 30           |
| 2.4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)       | 31           |
| 2.4.4. Kronoamperometri (CA)                               | 31           |
| 2.4.5. Kronopotansiyometri (CP)                            | 32           |
| 2.5. Analitik Validasyon Metotları                         | 33           |
| 2.5.1. Hassaslık                                           | 33           |
| 2.5.2. Tekrarlanabilirlik ve Tekrarüretilebilirlik         | 33           |
| 2.5.3. Tespit Limiti                                       | 34           |
| 2.5.4. Kantitatif Limit                                    | 34           |
| 2.5.5. Aralık                                              | 34           |
| 2.5.6. Spesifiklik                                         | 34           |
| 2.5.7. Geri Kazanım                                        | 34           |
| 3. DENEYSEL                                                | 35           |
| 3.1. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Malzemeler        | 35           |
| 3.2. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Cihazlar          | 36           |
| 3.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) | 36           |
| 3.2.2. X Işını Kırınım Analizi (XRD)                       | 36           |
| 3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)                   | 36           |
| 3.2.4. Işık Kaynağı ve Yüksek Çözünürlüklü Spektrometre    | 36           |
| 3.2.5. Potansiyostat                                       | 36           |
| 3.2.6. Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM)                 | 36           |
| 3.2.7. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)      | 37           |

|                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.8. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)                                                                                                                    | 37  |
| 3.2.9. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)                                                                                                                        | 37  |
| 3.2.10. Brunauer-Emmett-Teller (BET)                                                                                                                                    | 37  |
| 3.2.11. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu                                                                                                               | 37  |
| 3.3. Asetamiprit MIP ve NIP Sensörlerinin Hazırlanması                                                                                                                  | 37  |
| 3.3.1. IrO <sub>2</sub> /ITO Elektrodunun Hazırlanması ve Modifikasyonu                                                                                                 | 38  |
| 3.3.2. MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO Elektrotlarının Hazırlanması                                                                              | 38  |
| 3.3.3. Elektrokimyasal Sensör Ölçümleri                                                                                                                                 | 39  |
| 3.4. Deltametrin MIP ve NIP Sensörlerinin Hazırlanması                                                                                                                  | 39  |
| 3.4.1. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO Elektrodunun Hazırlanması ve Modifikasyonu                                                                                   | 40  |
| 3.4.2. MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO Elektrotlarının Hazırlanması;                                                 | 40  |
| 3.4.3. Elektrokimyasal Sensör Ölçümleri                                                                                                                                 | 41  |
| 3.5. Paratyon MIP ve NIP Sensörlerinin Hazırlanması                                                                                                                     | 41  |
| 3.5.1. NiO/ITO Elektrodunun Hazırlanması ve Modifikasyonu                                                                                                               | 41  |
| 3.5.2. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotlarının Hazırlanması;                                                                                                         | 42  |
| 3.5.3. Elektrokimyasal Sensör Ölçümleri                                                                                                                                 | 43  |
| 3.5.4. Eş-zamanlı ( <i>In-situ</i> ) Spektroelektrokimyasal Ölçümler                                                                                                    | 43  |
| 3.5.5. Gerçek Örnek Hazırlama Prosedürü ve HPLC Şartları                                                                                                                | 44  |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA                                                                                                                                                 | 46  |
| 4.1. Asetamiprit MIP Sensörünün Elektrokimyasal, Elektrokromik, Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilebilirlik, Tekrarlanabilirlik Gerçek Örnek Analiz Ölçüm Sonuçları | 46  |
| 4.1.1. MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO Elektrotların Karakterizasyonları                                                                         | 46  |
| 4.1.2. Şartların Optimizasyonu                                                                                                                                          | 53  |
| 4.1.3. MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları                                                         | 54  |
| 4.1.4. MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO Elektrotların Elektrokimyasal Sensör Performansları                                                       | 56  |
| 4.1.5. MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO Elektrotların Elektrokromik Sensör Performansları                                                         | 58  |
| 4.1.6. Elektrotların Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilebilirlik ve Tekrarlanabilirlik Ölçüm Sonuçları                                                              | 70  |
| 4.1.7. Gerçek Örnek Analiz Sonuçları                                                                                                                                    | 74  |
| 4.2. Deltametrin MIP Sensörünün Elektrokimyasal, Elektrokromik, Anti-Girişim Seçicilik, Tekrar Üretilebilirlik, Tekrarlanabilirlik Gerçek Örnek Analiz Ölçüm Sonuçları  | 73  |
| 4.2.1. MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO Elektrotların Karakterizasyonları                                             | 74  |
| 4.2.2. Şartların Optimizasyonu                                                                                                                                          | 81  |
| 4.2.3. MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları                             | 82  |
| 4.2.4. MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO Elektrotların Elektrokimyasal Sensör Performansları                           | 84  |
| 4.2.5. MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO Elektrotların Elektrokromik Sensör Performansları                             | 87  |
| 4.2.6. Elektrotların Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilebilirlik ve Tekrarlanabilirlik Ölçüm Sonuçları                                                              | 99  |
| 4.2.7. Gerçek Örnek Analiz Sonuçları                                                                                                                                    | 103 |

|                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3. Paratyon MIP Sensörünün Elektrokimyasal, Elektrokromik, Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilebilirlik, Tekrarlanabilirlik Gerçek Örnek Analiz Ölçüm Sonuçları | 106 |
| 4.3.1. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotların Karakterizasyonları                                                                                                  | 106 |
| 4.3.2. Şartların Optimizasyonu                                                                                                                                       | 111 |
| 4.3.3. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları                                                                                  | 112 |
| 4.3.4. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotların Elektrokimyasal Sensör Performansları                                                                                | 115 |
| 4.3.5. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotların Elektrokromik Sensör Performansları                                                                                  | 119 |
| 4.3.6. Elektrotların Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilebilirlik ve Tekrarlanabilirlik Ölçüm Sonuçları                                                           | 129 |
| 4.3.7. Gerçek Örnek Analiz Sonuçları                                                                                                                                 | 132 |
| 5. SONUÇLAR                                                                                                                                                          | 137 |
| KAYNAKLAR                                                                                                                                                            | 140 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                                                                             | 161 |
| EKLER                                                                                                                                                                | 162 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|             |                                           |
|-------------|-------------------------------------------|
| $\Delta QD$ | : Optik yük yoğunluğu                     |
| $\mu A$     | : Mikroamper                              |
| $\mu M$     | : Mikromolar                              |
| CA          | : Kronoamperometri                        |
| CIE         | : Uluslararası Aydınlatma Komisyonu       |
| CP          | : Kronopotansiyometri                     |
| CV          | : Döngüsel Voltametri                     |
| DPV         | : Diferansiyel Puls Voltametrisi          |
| E           | : Potansiyel                              |
| ITO         | : İndiyum Kalay Oksit                     |
| GC          | : Gaz kromatografisi                      |
| GTÜ         | : Gebze Teknik Üniversitesi               |
| HPLC        | : Yüksek performanslı sıvı kromatografisi |
| M           | : Molarimetre                             |
| mA          | : Miliamper                               |
| MIP         | : Moleküler Baskılı Polimer               |
| mL          | : Mililitre                               |
| mV          | : Milivolt                                |
| nm          | : Nanometre                               |
| PBS         | : Fosfat Tamponlu Tuz Çözeltisi           |
| SEC         | : Spektroelektrokimyasal                  |
| sn          | : Saniye                                  |
| V           | : Volt                                    |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Şekil 2.1:</b> Pirolün elektropolimerizasyon mekanizması.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 16           |
| <b>Şekil 2.2:</b> 1,2-Fenilendiamin'in elektropolimerizasyon mekanizması.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 17           |
| <b>Şekil 2.3:</b> IrO <sub>2</sub> çözeltisi hazırlanma süreci kimyasal gösterimi [141].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 22           |
| <b>Şekil 2.4:</b> Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 29           |
| <b>Şekil 2.5:</b> Diferansiyel puls voltametrisinde uygulanan potansiyelin değişim profili [168].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 30           |
| <b>Şekil 2.6:</b> Diferansiyel puls voltametrisinde elektrik akımı sinyali, (a) uygulanan ve lineer olarak artan DC rampasından kaynaklanan DC akım sinyali ve (b) potansiyel pulsların uygulanmasından kaynaklanan sinyal ile birlikte gösterimi [168].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 30           |
| <b>Şekil 2.7:</b> Kronoamperometri. (A) uygulanan dalga formu ve (B) beklenen çıkış, 32 burada akıştaki sıçrama, E2'nin uygulanmasından kaynaklanan bir gözlem olarak görülmektedir [171].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 32           |
| <b>Şekil 3.1:</b> MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrodunun hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 41           |
| <b>Şekil 3.2:</b> MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrodunun hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 41           |
| <b>Şekil 3.3:</b> MIP/NiO/ITO elektrodunun hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 45           |
| <b>Şekil 4.1:</b> IrO <sub>2</sub> /ITO, MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotlarının XRD spektraları.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 47           |
| <b>Şekil 4.2:</b> IrO <sub>2</sub> /ITO, MIP/ITO, MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotlarının FT-IR spektraları.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 48           |
| <b>Şekil 4.3:</b> a) XPS yüzey taraması, b) N1s' in yüksek çözünürlüğü, c) O1s'in yüksek çözünürlüğü, d) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO (inkübasyon) elektrotlarının C1s yüksek çözünürlükleri.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 49           |
| <b>Şekil 4.4:</b> a), f) Sırasıyla MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO'nun üstten görüntüsünün SEM görüntüleri, b), g) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO'nun yan kesit SEM görüntüleri, c), h) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO'nun FIB-SEM görüntüleri, d), i) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO'nun TEM görüntüleri, e), j) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO'nun HR-TEM görüntüleri, k), l) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO'nun EDX analizleri.                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 50           |
| <b>Şekil 4.5:</b> MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrodun optimizasyon sonuçları, a) ITO elektrot yüzeyine CV tekniği ile IrO <sub>2</sub> elektrodpozisyonu sonrası elde edilen elektrotların DPV ile kaydedilen akım cevaplarının bar grafiği, b) Optimize IrO <sub>2</sub> elektrot üzerinde Monomer:analit oranının değişimi ile kaydedilen DPV akım cevaplarının bar grafiği, c) o-Fenilendiaminin farklı elektrodpozisyon süresi (50-400 sn), CA ile kaydedilen elektropolimerizasyonu sonucu DPV akım cevaplarının bar grafiği d) Farklı pH (4,0, 7,0 ve 10,0) değerlerinde hazırlanan PBS elektrolitinde, elektrotların DPV akım cevabını gösteren bar grafiği, e) Asetamiprit pestisitinin MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrot yüzeyinden farklı CV döngülerle (2, 4, 6, 8 ve 10 döngü) ekstraksiyonu sonrası DPV ile kaydedilen akım yoğunluğu farkının bar grafiği, | 53           |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| e) Asetamiprit pestisitinin MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrot yüzeyine farklı sürelerde (5, 10, 20, 40, 60 ve 80 dk) inkübasyonu sonrası DPV ile kaydedilen akım yoğunluğu farkının bar grafiği.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
| <b>Şekil 4.6:</b> Boş ITO, IrO <sub>2</sub> /ITO, MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO (ekstraksiyondan önce ve sonrası), NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve MIP/ITO elektrotların 5,0 mM K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] ve K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] elektrolitinde kaydedilen, a) dönüşümlü voltamogramları, b) EIS grafiği.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 53 |
| <b>Şekil 4.7:</b> 0,1 M PBS elektrolitinde IrO <sub>2</sub> /ITO, MIP/ITO, ekstraksiyondan önce MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve ekstraksiyondan sonra MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO'nun DPV'leri.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 56 |
| <b>Şekil 4.8:</b> a) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve b) NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotlarında farklı asetamiprit pestisit konsantrasyonlarında DPV voltamogramları. c) ve d) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotlarının kalibrasyon eğrileri. e) ve f) Farklı asetamiprit konsantrasyonlarında MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotlarının resimleri, g) Elektrotların inkübasyon sürecinin görüntüsü.                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 58 |
| <b>Şekil 4.9:</b> a) IrO <sub>2</sub> 'nin ITO üzerinde elektropolimerizasyonu süresince kaydedilen dönüşümlü voltamogramları, b) tekrarlı 0 V ve 0,7 V uygulama potansiyellerinde in-situ olarak kaydedilen IrO <sub>2</sub> /ITO elektrodun dalgaboyu-absorbans spektralleri, c) tekrarlı 0 V ve 0,7 V uygulama potansiyellerinde in-situ optik geçirgenlik spektralleri - dalga boyu grafiği, d) tekrarlı 0 V ve 0,7 V uygulama potansiyellerinde in-situ optik geçirgenlik - zaman spektralleri (100 döngü) e) tekrarlı 0 V ve 0,7 V uygulama potansiyellerinde kaydedilen kronoamperomogram, f) e grafiğinden elde edilen IrO <sub>2</sub> /ITO'nun yük yoğunluğu - zaman grafiği.                                                                                 | 60 |
| <b>Şekil 4.10:</b> a) <i>In-situ</i> optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve asetamiprit içermeyen NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) 4,0x10 <sup>-9</sup> M asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l) 7,8x10 <sup>-9</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) 1,6x10 <sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) 3,1x10 <sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) 6,3x10 <sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. | 62 |
| <b>Şekil 4.11:</b> a) 1,3x10 <sup>-7</sup> M asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra in-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve asetamiprit içermeyen NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) 2,5x10 <sup>-7</sup> M asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.                                                                                                                                                                                                                                                                                | 63 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1), j), k) ve l) $5,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) $1,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) $2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
| <b>Şekil 4.12:</b> a) $2,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra in-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO ve asetamiprit içermeyen NIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) $3,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. 1), j), k) ve l) $3,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) $4,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) $4,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) $5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. | 64 |
| <b>Şekil 4.13:</b> MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO elektrodunun farklı asetamiprit pestisit konsantrasyonlarında yüzde geçirgenlik farkına göre elde edilen kalibrasyon eğrisi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 65 |
| <b>Şekil 4.14:</b> a) $\text{IrO}_2$ /ITO elektrot ve asetamiprit inkübasyonu öncesi MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO 68 elektrot, b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), l), m), n), o), p), r) ve s) $4,0 \times 10^{-9} \text{ M}$ - $5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ asetamiprit konsantrasyon aralığındaki MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO elektrotları, (“□” ve “★” sembolleri sırasıyla ağartma ve renklendirme durumunu temsil eder).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 68 |
| <b>Şekil 4.15:</b> a) MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO, b) NIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO elektrotların $0,125 \mu\text{M}$ asetamiprit pestisit varlığında girişim yapan iyonlara karşı seçicilikleri, c) MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO ve NIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO elektrotlarının gerçek örnek (domates) varlığında $0,125 \mu\text{M}$ asetamiprit pestisit varlığında $0,125 \mu\text{M}$ diğer pestisitlere göre seçicilikleri, d) greyfurt, e) salata ve f) portakal varlığında.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 71 |
| <b>Şekil 4.16:</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO, MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO elektrotlarının XRD spektralları.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 75 |
| <b>Şekil 4.17:</b> $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO, MIP/ITO, MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO elektrotlarının FT-IR spektralları.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 76 |
| <b>Şekil 4.18:</b> a) XPS yüzey taraması, b) $\text{N}1\text{s}'$ in yüksek çözünürlüğü, c) $\text{O}1\text{s}'$ in yüksek çözünürlüğü, d) MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO ve MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO (inkübasyon) elektrotlarının $\text{C}1\text{s}$ yüksek çözünürlükleri.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 78 |
| <b>Şekil 4.19:</b> MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO'nun a) yüzey SEM görüntüsü b) film kesit görüntüsü, c) EDS spektrumu. NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO'nun d) yüzey SEM görüntüsü, e) film kesit görüntüsü, f) EDS spektrumu.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 79 |
| <b>Şekil 4.20:</b> MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO elektrodun optimizasyon sonuçları, a) ITO elektrot yüzeyine CA tekniği ile $\text{Co}_3\text{O}_4$ elektrodepozisyonu sonrası elde edilen elektrotların DPV ile kaydedilen akım cevaplarının bar grafiği, b) Optimize                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 81 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrot üzerinde Monomer:analit oranının değişimi ile kaydedilen CV akım cevaplarının bar grafiği, c) o-Fenilendiaminin farklı döngü sayılarında (5-20 döngü), CV ile kaydedilen elektropolimerizasyonu sonucu CV akım cevaplarının bar grafiği d) Farklı pH (4,0, 7,0, 10,0 ve 14,0) değerlerinde hazırlanan PBS elektrolitinde, elektrotların CV akım cevabını gösteren bar grafiği, e) Deltametrin pestisitinin MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrot yüzeyinden farklı sürelerde (5, 10, 15 ve 20 dk) ekstraksiyonu sonrası CV ile kaydedilen akım yoğunluğu farkının bar grafiği, e) Deltametrin pestisitinin MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrot yüzeyine farklı sürelerde (5, 10, 15 ve 20 dk) inkübasyonu sonrası CV ile kaydedilen akım yoğunluğu farkının bar grafiği. |    |
| <b>Şekil 4.21:</b> a) CV'ler ve b) Ekstraksiyondan önce ve sonra boş ITO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO, MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrodun 5,0 mM K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] ve K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] elektrolitinde kaydedilen EIS grafiği.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 83 |
| <b>Şekil 4.22:</b> Uygulanan eşdeğer devre modeli.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 85 |
| <b>Şekil 4.23:</b> a) MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve b) NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotlarında farklı deltametrin pestisit konsantrasyonlarında dönüşümlü voltamogramları. c) ve d) MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotlarının kalibrasyon eğrileri. e) Farklı deltametrin konsantrasyonlarında MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotlarının görüntüleri, f) Elektrotların inkübasyon sürecinin görüntüsü.                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 87 |
| <b>Şekil 4.24:</b> a) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 'nin ITO üzerinde elektrodepozisyonu süresince kaydedilen kronoamperomogram, b ) tekrarlı 0 V ve 1,0 V uygulama potansiyellerinde in-situ olarak kaydedilen Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrodun dalga boyu-absorbans spektralları, c) tekrarlı 0 V ve 1,0 V uygulama potansiyellerinde in-situ optik geçirgenlik spektralları - dalga boyu grafiği, d) tekrarlı 0 V ve 1,0 V uygulama potansiyellerinde in-situ optik geçirgenlik - zaman spektralları (100 döngü) e) tekrarlı 0 V ve 1,0 V uygulama potansiyellerinde kaydedilen kronoamperomogram, f) e grafiğinden elde edilen Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO'nun yük yoğunluğu - zaman grafiği.                                                                                                                      | 89 |
| <b>Şekil 4.25:</b> a) In-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve deltametrin içermeyen NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) 4,0x10 <sup>-9</sup> M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l) 7,8x10 <sup>-9</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) 1,6x10 <sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) 3,1x10 <sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) 6,3x10 <sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.                                                  | 91 |
| <b>Şekil 4.26:</b> a) 1,3x10 <sup>-7</sup> M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra in-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) <i>in-situ</i> optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 92 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| eğriler, d) MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve deltametrin içermeyen NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) 2,5x10 <sup>-7</sup> M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. ı), j), k) ve l) 5,0x10 <sup>-7</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) 1,0x10 <sup>-6</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) 1,5x10 <sup>-6</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) 2,0x10 <sup>-6</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.                                                                                                                                                                                                                                  |     |
| <b>Şekil 4.27:</b> a) 2,5x10 <sup>-6</sup> M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra in-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve deltametrin içermeyen NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) 3,0x10 <sup>-6</sup> M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. ı), j), k) ve l) 3,5x10 <sup>-6</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) 4,0x10 <sup>-6</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) 4,5x10 <sup>-6</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) 5,0x10 <sup>-6</sup> M inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. | 93  |
| <b>Şekil 4.28:</b> MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrodunun farklı deltametrin pestisit konsantrasyonlarında yüzde geçirgenlik farkına göre elde edilen kalibrasyon eğrisi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 94  |
| <b>Şekil 4.29:</b> a) Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrot ve deltametrin inkübasyonu öncesi MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrot, b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), l), m), n), o), p), r) ve s) 4,0x10 <sup>-9</sup> M-5,0x10 <sup>-6</sup> M deltametrin konsantrasyon aralığındaki MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotları, (“□” ve “★”) sembolleri sırasıyla ağartma ve renklendirme durumunu temsil eder).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 98  |
| <b>Şekil 4.30:</b> a) MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO, b) NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotların 0,125 µM deltametrin pestisit varlığında girişim yapan iyonlara karşı seçiciliklerini gösteren CV ile kaydedilen akım oranlarının bar grafiği, c) MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotlarının gerçek örnek (domates) d) greyfurt, e) salata ve f) portakal varlığında 0,75 µM deltametrin pestisit varlığında 0,75 µM diğer pestisitlere göre seçicilikleri gösteren CV ile kaydedilen akım oranlarının bar grafiği.                                                                                                                                                                                                                                                                | 101 |
| <b>Şekil 4.31:</b> Standart deltametrinin HPLC kalibrasyon eğrisi ve pik alanı değerleri.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 104 |
| <b>Şekil 4.32:</b> 50-1000 µM standart deltametrin çözeltilerinin kromatogramları.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 105 |
| <b>Şekil 4.33:</b> NiO/ITO, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarının XRD spektraları.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 107 |
| <b>Şekil 4.34:</b> NiO/ITO, MIP/ITO, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarının FT-IR spektraları.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 108 |
| <b>Şekil 4.35:</b> a) XPS yüzey taraması, b) N1s' in yüksek çözünürlüğü, c) O1s'in yüksek çözünürlüğü, d) MIP/NiO/ITO ve                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 109 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| MIP/NiO/ITO (inkübasyon) elektrotlarının C1s yüksek çözünürlükleri.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
| <b>Şekil 4.36:</b> MIP/NiO/ITO'nun a) yüzey SEM görüntüsü b) film kesit görüntüsü, NIP/NiO/ITO'nun c) yüzey SEM görüntüsü, d) film kesit görüntüsü, e) MIP/NiO/ITO'nun EDS spektrumu, f) NIP/NiO/ITO'nun EDS spektrumu.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 110 |
| <b>Şekil 4.37:</b> MIP/NiO/ITO elektrodun optimizasyon sonuçları, a) ITO elektrotundaki NiO elektrodepozisyon süresi, b) Monomer:analit oranı, c) o-aminotiyofenol elektropolimerizasyon döngü sayısı (5-25 döngü), d) Paratyon pestisitinin ekstraksiyon süresi, e) İnkübasyon süresi. f) 0,1 M PBS'de akım cevabı ile pH değeri arasındaki ilişki.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 112 |
| <b>Şekil 4.38:</b> a) CV'ler ve b) Ekstraksiyondan önce ve sonra boş ITO, NiO/ITO, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrodun 5,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ ve $K_4[Fe(CN)_6]$ elektrolitinde kaydedilen EIS grafiği.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 113 |
| <b>Şekil 4.39:</b> Uygulanan eşdeğer devre modeli.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 114 |
| <b>Şekil 4.40:</b> 0,1 M PBS elektrolitinde NiO/ITO, MIP/ITO, MIP/ NiO/ITO ve ekstraksiyondan sonra MIP/NiO/ITO'nun DPV'leri.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 115 |
| <b>Şekil 4.41:</b> a) MIP/NiO/ITO ve b) NIP/ NiO /ITO elektrotlarında farklı paratyon pestisit konsantrasyonlarında DPV cevapları. c) ve d) MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarının kalibrasyon eğrileri. e) Farklı paratyon konsantrasyonlarında MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarının resimleri, f) Elektrotların inkübasyon sürecinin görüntüsü.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 118 |
| <b>Şekil 4.42:</b> a) NiO'nin ITO üzerinde elektrodepozisyonu, b) absorpsiyon eğrisi, c) in-situ optik geçirgenlik spektrumları - dalga boyu, d) in-situ optik geçirgenlik - zaman spektrumları (100 döngü) e) tekrarlı kronoamperometrik eğriler, f) 0,1 M PBS elektrolitinde NiO/ITO'nun yük yoğunluğu - zaman grafiği.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 120 |
| <b>Şekil 4.43:</b> a) <i>In-situ</i> optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/NiO/ITO ve paratyon içermeyen NIP/NiO/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) $4,0 \times 10^{-9}$ M paratyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l) $7,8 \times 10^{-9}$ M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) $1,6 \times 10^{-8}$ M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) $3,1 \times 10^{-8}$ M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) $6,3 \times 10^{-8}$ M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. | 122 |
| <b>Şekil 4.44:</b> a) $1,3 \times 10^{-7}$ M paratyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra <i>in-situ</i> optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) <i>in-situ</i> optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/NiO/ITO ve                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 123 |

paratasyon içermeyen NIP/NiO/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $2,5 \times 10^{-7}$  M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. ı), j), k) ve l)  $5,0 \times 10^{-7}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $1,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $1,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $2,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.

- Şekil 4.45:** a)  $2,5 \times 10^{-6}$  M paratasyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/ NiO/ITO ve paratasyon içermeyen NIP/ NiO /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $3,0 \times 10^{-6}$  M paratasyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. ı), j), k) ve l)  $3,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $4,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $4,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $5,0 \times 10^{-6}$  M inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. 124
- Şekil 4.46:** MIP/NiO/ITO elektrodunun farklı paratasyon pestisit konsantrasyonlarında yüzde geçirgenlik farkına göre elde edilen kalibrasyon eğrisi. 125
- Şekil 4.47:** a) NiO/ITO elektrot ve paratasyon inkübasyonu öncesi MIP/ NiO/ITO elektrot, b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), l), m), n), o), p), r) ve s)  $4,0 \times 10^{-9}$  M- $5,0 \times 10^{-6}$  M deltametrin konsantrasyon aralığındaki MIP/NiO/ITO elektrotları, (“□” ve “★” sembolleri sırasıyla ağartma ve renklendirme durumunu temsil eder). 128
- Şekil 4.48:** a) MIP/NiO/ITO, b) NIP/NiO/ITO elektrotların  $0,125 \mu\text{M}$  paratasyon pestisit varlığında girişim yapan iyonlara karşı seçicilikleri, c) MIP/ NiO /ITO ve NIP/ NiO /ITO elektrotlarının gerçek örnek (domates) varlığında  $0,75 \mu\text{M}$  paratasyon pestisit varlığında  $0,75 \mu\text{M}$  diğer pestisitlere göre seçicilikleri, d) greyfurt, e) salata ve f) portakal varlığında. 131
- Şekil 4.49:** Standart paratasyonun HPLC kalibrasyon eğrisi ve pik alanı değerleri. 134
- Şekil 4.50:**  $50-1000 \mu\text{M}$  standart paratasyon çözeltilerinin kromatogramları. 135

## TABLÖLAR/ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                         | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Tablo 3.1:</b> Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.                                                                                                                        | 37           |
| <b>Tablo 4.1:</b> MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO filmlerinin BET analizi sonuçları.                                                                             | 53           |
| <b>Tablo 4.2:</b> PAINT modelinden elde edilen tahmini EIS verileri.                                                                                                                    | 57           |
| <b>Tablo 4.3:</b> Elektrotların hesaplanan optik ve elektrokimyasal verileri.                                                                                                           | 68           |
| <b>Tablo 4.4:</b> Farklı asetamiprit konsantrasyonlarında IrO <sub>2</sub> /ITO ve MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO için koordinatlar.                                                         | 69           |
| <b>Tablo 4.5:</b> Gerçek örneklerdeki MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotların baskılama faktörü hesaplama sonuçları.                                       | 72           |
| <b>Tablo 4.6:</b> MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO ve NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO elektrotların girişim yapan iyonların seçicilik için baskılama faktörü sonuçları.                              | 72           |
| <b>Tablo 4.7:</b> Gerçek numunelerde asetamipridin elektrokimyasal tayini için spike/geri kazanım testleri.                                                                             | 73           |
| <b>Tablo 4.8:</b> MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO filmlerinin BET analizi sonuçları.                                                 | 79           |
| <b>Tablo 4.9:</b> Kullanılan elektrotların Reap2cpe değerleri.                                                                                                                          | 85           |
| <b>Tablo 4.10:</b> Elektrotların hesaplanan optik ve elektrokimyasal veriler.                                                                                                           | 96           |
| <b>Tablo 4.11:</b> Farklı deltametrin konsantrasyonlarında Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO için koordinatlar.                            | 98           |
| <b>Tablo 4.12:</b> Gerçek örneklerdeki MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotların baskılama faktörü hesaplama sonuçları.          | 102          |
| <b>Tablo 4.13:</b> MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO ve NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO elektrotların girişim yapan iyonların seçicilik için baskılama faktörü sonuçları. | 102          |
| <b>Tablo 4.14:</b> Gerçek numunelerde deltametrin elektrokimyasal tayini için spike/geri kazanım testleri.                                                                              | 103          |
| <b>Tablo 4.15:</b> Kullanılan elektrotların Reap2cpe değerleri.                                                                                                                         | 114          |
| <b>Tablo 4.16:</b> Elektrotların hesaplanan optik ve elektrokimyasal veriler.                                                                                                           | 126          |
| <b>Tablo 4.17:</b> Farklı paratasyon konsantrasyonlarında NiO/ITO ve MIP/NiO/ITO için koordinatlar.                                                                                     | 129          |
| <b>Tablo 4.18:</b> Gerçek örneklerdeki MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotların baskılama faktörü hesaplama sonuçları.                                                                  | 132          |
| <b>Tablo 4.19:</b> MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotların girişim yapan iyonların seçicilik için baskılama faktörü sonuçları.                                                         | 132          |
| <b>Tablo 4.20:</b> Gerçek numunelerde paratasyon elektrokimyasal tayini için spike/geri kazanım testleri.                                                                               | 133          |
| <b>Tablo 4.21:</b> Tez çalışmasında kullanılan pestisitlerin tespiti için literatür çalışması.                                                                                          | 136          |

# 1. GİRİŞ

Pestisitler, bitki ve hayvanlara zarar verebilecek canlı ve organizmaları ortadan kaldırmak veya kontrol etmek için tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Pestisitlerin kontrolsüz tüketimi gıda ve çevresel konularda endişe verici problemlere sebep olmaktadır. Bundan dolayı, pestisit tehlikesini önlemek için pestisit tayini yapmak önemlidir. Pestisit tayininde gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi cihazlar ile yüksek seçicilik ve duyarlılık sağladığından dolayı kullanılmaktadır [2]. Ancak bu tekniklerin özel uzmanlık gerektirmesi, analiz süresinin uzun olması, cihazın bakımı, uygun koşulların sağlanması ve ekonomik olmaması yeni hassas ve seçici, kısa cevap süreli, pratik kullanımlı sensörlerin gerekliliğini doğurmuştur. Yapılan son çalışmalarla, bu özelliklerde biyosensörler geliştirilmiştir. Bir biyosensör, hedeflenen analitler ile özel olarak etkileşime giren bir biyoreseptör ve tanıma olayını ölçülebilir bir sinyale dönüştüren bir dönüştürücü olmak üzere iki kısımdan oluşur. Antikorlar, enzimler, aptamerler, moleküler baskılı polimerler (MIP) gibi farklı biyoreseptör çeşitleri duyarlı ve seçici hedef analit tespitinde kullanılabilir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda, antikor, aptamer ve MIP'lerin enzimatik biyosensörlere göre pestisit tespiti için odaklanılmıştır. Basit sentezlenmeleri, ekonomik ve daha kararlı olmaları sebebiyle aptamerlerin ve MIP'lerin antikora göre tercih edildiği görülmüştür [3]. Antikor ve enzimler, sıcaklık, pH, çözücü tipinin sağlanabilmesi, hızlı bozunabilme gibi dezavantajlara sahiptir. Bununla birlikte, antikorlar ve enzimlerin elektrot yüzeyine bağlanabilmeleri genellikle zor olduğu için gerçek uygulamalarda sensör geliştirilmesini sınırlandırmaktadır [4]. MIP'ler tespit edilmek istenen analite özgü boşluklara sahip polimerik malzemelerdir [5]. Elektropolimerizasyon yöntemi ile MIP reseptörlerini kolay, hızlı, homojen, kontrollü katman kalınlığı ve morfolojisi ile hazırlamak için etkili bir yöntemdir [6]. İletken polimer ve analit bir elektrot yüzeyine akım veya potansiyel uygulanarak elektropolimerizasyon gerçekleştirilir. Polimer film içine gömülü analitin çıkarılmasıyla boşluklar (spesifik tanıma bölgeleri) oluşur. MIP tekniği ile sağlam, özgül ve spesifik tanıma bölgeleri elde edilir [7]. Bu spesifik tanıma bölgeleri, saptanmak istenen yapılara ait şekil, boyut ve fonksiyonellik açısından üstün özellikler göstermektedir [8].



Pestisitler, kayıpları azaltabildikleri, maliyet etkinliğini artırabildikleri ve gıda kalitesini yükseltebildikleri için tarımsal ilerleme açısından kritik öneme sahiptir [9], [10]. Fizyolojik aktiviteye sahip olan organofosfor (OP) bileşikleri, pestisitler gibi, geniş bir şekilde kimyasal savaş ajanları ve bitki büyüme düzenleyicileri olarak kullanılmaktadır. OP'lerin tarım alanlarında veya modern savaş alanlarında sıkça aşırı kullanımı, kalıntılarının hayvanlarda, bitkilerde ve yeraltı su tabakasında birikmesine neden olur; bu da insan sağlığına ve hatta tüm ekosistem üzerinde ciddi etkilere yol açabilir. Bu süreçte, geçmiş birkaç on yılda OP'lerin tespiti konusunda büyük çabalar sarf edilmiştir. Genellikle, büyük cihazlar, bunlar arasında gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve GC/LC/HPLC-kütle spektrometresi ile pestisitlerin tanımlanması üzerine geniş kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Hassas ölçümler yapılmasına rağmen zaman gerektirmesi, karmaşık örnek işleme ve işgücü gibi birkaç dezavantaja sahiptirler; bu da onların bakım noktasında ve saha uygulamalarında kullanımlarını büyük ölçüde engeller. Bu nedenle, bu bileşiklerin tespiti için basit, hızlı ve uygun maliyetli bir sensör sisteminin geliştirilmesi acil bir ihtiyaçtır [11].

Tip II piretroid pestisitler, yüksek etkinlik ve tutarlılığa sahip oldukları için tarımsal üretim sırasında zararlıları yönetmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [12]-[14], Piretroid pestisitler gıda zincirine katılabilir ve insan sağlığı için tehdit oluşturabilir [15]. Piretroid pestisitler hormonları taklit eder ve hormon sinyal yollarına müdahale ederek endokrin sistemi bozar [16]. Tarımda yaygın kullanımları nedeniyle piretroid pestisitlerin gıdalardaki kalıntılarının araştırılması çok önemlidir. Birçok ülke piretroid kalıntısı konusunda katı sınırlamalar getirmiştir. Bu nedenle, gıdalardaki piretroid kalıntılarını tespit etmek ve insanlara etkilerini en aza indirmek için hızlı ve hassas teknikler geliştirmek çok önemlidir [17]. Moleküler baskılı polimer (MIP), son yıllarda analiti seçici olarak absorbe edebilen polimerik malzemelerin hazırlanmasında bir tanıma unsuru olarak yaygın şekilde kullanılan etkili bir analitik yöntem haline gelmiştir [18]-[20]. MIP, aşırı koşullar altında bile olağanüstü mekanik ve kimyasal kararlılık sergiler, bu da onları ideal bir seçim haline getirir. Moleküler düzeyde, polimerlerden türetilen MIP, hedefe doğal reseptörlerden daha fazla özgüllük ve afinite ile bağlanabilir, bu da onları çevresel, klinik ve gıda dahil olmak üzere çeşitli alanlarda değerli bir araç haline getirir. MIP, işlevselleştirilmiş polimerler olarak belirli hedefleri tanıyabilir ve bu da onları elektrokimyasal biyosensörler oluşturmak

için ideal hale getirir. MIP tabanlı elektrokimyasal biyosensör, yüksek seçicilik ve hassasiyet, kimyasal ve mekanik kararlılık, yeniden kullanılabilirlik, düşük tespit limiti, hazırlama kolaylığı, düşük maliyet, minyatürleştirme ve otomasyon gibi avantajlara sahiptir [21]. MIP tabanlı biyosensörde analit molekülleri polimer matrisinden çıkarılır ve hassas desenler oluşturulur. Wulff ve Sarhan'ın çalışmalarından bu yana, MIP sensör araştırmalarında analitik çalışmalar için mükemmelleşmiştir. Öncü çalışmalardan biri, Arshady ve Mosbach'ın [22] birbiriyle ilişkili benzersiz polimerlerin sentezlenmesi için basit bir analit stratejisi raporudur. Ayrıca, moleküler baskılı polimer temelli sensörler çok yönlüdür ve hem antijen hem de antikör olarak hareket ederek çeşitli ortamlarda iyi seçicilik, hassasiyet, güvenilirlik ve kararlılık gösterirler [23]. Pardieu ve arkadaşları, pestisit hedef molekülü atrazin tayini için MIP tabanlı, atrazine karşı oldukça spesifik olan ve onu kantitatif olarak analiz eden orijinal bir elektrokimyasal sensör geliştirmiştir. Geliştirilen sensör, triazin ailesine karşı dikkate değer bir seçicilik, geniş bir algılama aralığı (atrazin için  $10^{-9}$ M ile  $1,5 \times 10^{-2}$ M) ve düşük algılama değeri ( $10^{-7}$ M) göstermiştir [24]. Yapılan bir araştırmada [25], diazinon tayini için MIP nanopartikülleri ile modifiye edilmiş MIP sensörü geliştirmiş ve hassasiyet  $95,08 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$  ve LOD değeri  $7,9 \times 10^{-10}$  M olarak hesaplayarak iyi özelliklerde sensör geliştirmişlerdir. F. Beigmoradi ve arkadaşları [26] karbendaziminin tayini için HKUST-1@MIP elektrodu geliştirmiş ve MIP'nin spesifik boşlukları, mükemmel tekrarlanabilirliği ve geniş doğrusal aralığı sayesinde iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu açıklamıştır.

Elektrokromik malzemeler, elektrokimyasal oksidasyon veya redüksiyon kullanarak optik özelliklerini tersine çevirebilir [27], [28]. Son yıllarda araştırmacılar, yüksek renk kontrastı, çoklu renk potansiyeli, hızlı tepki süreleri ve işleme kolaylığı nedeniyle elektrokromik iletken polimer filmlere dikkat çekmişlerdir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , yüksek verimliliği, iyi döngüsel tersinirliği ve düşük maliyeti nedeniyle çekici bir elektrokromik malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Elektrodpozisyon yöntemleri, uygun maliyetli, düşük sıcaklıkta ve daha fazla fiziksel teknik ve şablon sentezi kullanarak yüksek kaliteli ve işlenebilir filmler üreten geçiş metal oksit filmleri hazırlamak için benzersiz ilkeler ve esneklik sunar [29]. Akyüz ve Koca, MnPc-TA ve 4-azido polianilin kullanarak pestisitleri doğru bir şekilde tespit eden yeni bir sensör geliştirmiştir. Sensör, fenitrothion, eserin ve diazinonu çok düşük konsantrasyonlarda yüksek seçicilikle tespit edebilmektedir. Fenitrothion için  $0,049 \mu\text{mol dm}^{-3}$ , eserin için  $0,088 \mu\text{mol dm}^{-3}$

ve diazinon için  $0,062 \mu\text{mol dm}^{-3}$  algılama sınırına, geniş doğrusal aralıklara ve daha yüksek seçiciliğe sahiptir. Ayrıca, sensör tekrarlanabilirlik, yapım kolaylığı ve elektrot kararlılığı sunmaktadır [30]. Yayınlanan çalışmamızda, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO sensörünün performansını etkileyen temel parametreler belirlenmiştir. Sensörün yanıtını ölçmek için en iyi yöntemin -0,2 V ile +0,8 V (0,1 M PBS içinde Ag/AgCl'ye karşı) arasındaki diferansiyel puls voltametri olduğu keşfedilmiştir. Asetamiprit tayini için hassasiyeti  $47,2 \mu\text{A nM}^{-1}$ , LOD değeri 2,72 nM ve 4,29-38,6 nM lineer aralığında MIP sensörü geliştirilmiştir. Bu bulgular, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO sensörünün çeşitli uygulamalarda asetamipridin saptanması için güvenilir ve hassas bir araç olma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir [31].

MIP, optik, elektrokimyasal, elektrokromik ve manyetik sensörler dahil olmak üzere çeşitli sensör türlerinin tasarımında kullanılabilmektedir [32]. Özgün olarak modifikasyonu gerçekleştirilmiş olan kompozitlerin metal oksit/iletken polimer kombinasyonları; asetamiprit pestisiti için IrO<sub>2</sub>/pirol, deltametrin pestisiti için Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/o-phenylenediamine; paratyon pestisiti için NiO/o-aminotiyofenol şeklindedir. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemi sırasında, analit molekül baskılanır ve elektrot üzerinde birikir. Sonrasında analit molekülün çıkarılmasının ardından hedef moleküllerle etkileşime girebilen MIP oluşumuyla sonuçlanır. Elektrokimyasal sensör performansı, üç farklı pestisit için üç farklı monomer ile baskılı filme bağlanmasını incelemek ve tanımlamak için uygulanan elektroanalitik teknikler kaydedilmiştir. Ayrıca, aynı işlemin ardından böcek ilacı içermeyen baskısız bir elektrot (NIP) da oluşturulmuştur. MIP tekniği ve elektrokromizm, yüksek kaliteli elektrokimyasal sensörler tasarlamak için kullanılmıştır. Amaç, çıplak gözle görülebilen fark edilebilir renk değişiklikleri sergileyerek değişen pestisit konsantrasyonlarını tespit edebilen oldukça seçici bir sensör geliştirmektir. Elektrokromik özelliklere sahip metal oksitler kullanılarak, elektrokromik pestisit sensörleri oluşturmak için elektrot yüzeyi monomerlerin elektropolimerizasyonu ile modifiye edilmiştir. Elektrokromik özellik gösteren metal oksitlerin varlığında monomerlerin elektrot yüzeyine elektrokimyasal yöntemlerle modifikasyonu ile elektrokromik pestisit sensörünün geliştirilmesi tamamen özgündür. Bu tez kapsamında ilk defa elektrokromik pestisit sensörü olarak kullanılmışlardır. Hedef pestisitlere yönelik geliştirilen MIP elektrotların hedef pestisitler varlığında elektrokimyasal sensör performansları ve elektrokromik performansları belirlenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Pestisitler

Tarım ve gıda sektörü, şüphesiz birçok küresel ekonomi için önemli bir temel oluşturur, çünkü bu sektör sürekli olarak gıda talebini karşılar ve gıda güvenliği programlarını destekler [33], [34]. Gıda üretiminde verimi artırmak adına pestisit kullanımı gibi zararlı uygulamalar tercih edilmiştir [35]. Pestisit uygulaması bu nedenle, zararlıları kontrol etmek ve yok etmek amacıyla tarım verimliliğini artırmak ve geliştirmek için gereken bir zorunlu kötülük haline gelmiştir [36]. Pestisit kullanımı ve uygulaması büyük bir risk, insan sağlığı endişesi taşır ve uygun bir şekilde uygulanmazsa çevreyi olumsuz yönde etkileyebilir [37].

Pestisitler kimyasal yapılarına göre organofosfatlar, organoklorinler, karbamatlar, neonikotinoidler, piretroidler vb. gibi farklı gruplara ayrılır [38]. Farklı pestisit çeşitlerinden organofosforlu pestisitler (OP) en yaygın kullanılan pestisitlerdendir [39]. Amerika Birleşik Devletleri'nde, yıllık toplam pestisit kullanımının yaklaşık %70'i OP'lerdir ve bu miktarın yaklaşık %75'i tarımsal alanlarda uygulanmaktadır [40].

OP'ler organik fosfatları veya tiyofosfatları içeren ve yüksek verimlilikleri ve küresel olarak zararlı ve bitki hastalıklarının yönetiminde geniş bir uygulama spektrumuna sahip oldukları için tarımsal pestisit olarak yaygın kullanılan bir sınıf olarak kanıtlanmıştır [41]. OP'ler akut toksiktir ve genellikle OP kalıntılarına maruz kalma bir gıda güvenliği riski oluşturur, toprak ve su kaynaklarını kirletir, bu da insanlar, hayvanlar ve çevre için büyük bir sağlık tehdidi oluşturur [42]. Bu pestisitler , parkinson hastalığı ve alzheimer hastalığı gibi farklı nörodejeneratif hastalıklarla bağlantılandırılmıştır [43]. Bu OP kalıntılarına insanların maruz kalması, uzun vadeli nörolojik etkilere, motor sinirlerde işlev bozukluğuna, hasara ve hafıza kaybına kadar merkezi sinir sisteminin tam bir çöküşüne neden olabilir [44].

Tez kapsamında çalışılan pestisitler asetamiprit, deltametrin ve paratiyondur. Asetamiprit, (E)-N'-[(6-Kloro-3-piridil)metil]-N<sup>2</sup>-Siyano-N'-metilasetamidin, nikotin ile yapısal benzerliğe sahip yeni nesil bir kloronikotinil insektisittir [45]. Asetamiprid

ilk kez 1984 yılında sentezlendi, ancak asetamiprit içeren ilk ticari ürün 2002 yılında tarım ve hayvancılık için kaydedildi.

Böcekler için kullanılan asetamiprit sinir iletimini önler, membran potansiyelini değiştirir ve nöronal hiper uyarılma, felç ve ölüm gibi sonuçlara neden olur [46]–[48]. İnsanlarda, asetamiprid zehirlenmesinin hafıza bozuklukları, solunum yetmezliği, kusma, bulantı, hipotansiyon, konvülsiyonlar, kas zayıflığı ve hipotermiye neden olduğu rapor edilmiştir [49], [50].

Tip II piretroid çeşidi olan deltametrin yaygın olarak kullanılan bir insektisit ve akarisitir [51], [52]. En etkili insektisitlerden biridir ve tarımsal ve su ürünleri endüstrilerinde [53], [54] bitki, meyve, sebze ve balıkları, karasal ve su ürünleri endüstrilerindeki zararlılardan ve parazitlerden korumak için geniş bir spektrumu kontrol etmek için yaygın olarak kullanılır.

Organofosfor (OP) insektisit satışlarının sınırlandırılmasına rağmen kullanılan piretroid miktarı artmış ve son yıllarda da birçok tarım ülkesinde tercih edilen seçenek haline gelmiştir [55]. Avrupa ülkelerinden biri olan Polonya’da piretroid kullanımı 2005 ile 2010 yılları arasında iki kat artmıştır, diğer aktif maddelere kıyasla 87,000 kg’yi aşmıştır [56].

Deltametrine (0, 2, 5, 10, 20 veya 40 mg/kg vücut ağırlığı) 7 gün boyunca maruz kalma, doza bağlı nörotoksisite ve yükselmiş reaktif oksijen türleri seviyeleri eşliğinde karaciğer işlev bozukluğuna neden olmuştur [57]. Yapılan toksikokinetik çalışmalar deltametrin ve metabolitlerinin birikiminin nörotoksisiteyi artırdığını göstermiştir [58]. Bu sebeplerle, deltamethrin içeren gıdaların tüketimi insan sağlığını uzun vadede etkileyebilir ve deltametrin toksisitesine daha fazla dikkat edilmesi gerekir.

Tarım sektöründe bitki verimliliği artırmak ve zararlıları önlemek amacıyla kullanılan en etkili insektisit ajanlardan biri paratüyondur. Örneğin, düşük maliyetleri ve birçok zararlı türüne karşı yüksek insektisit aktiviteleri nedeniyle çeşitli bitki ve sebzeleri etkileyen hastalıkları kontrol etmek için yaygın bir şekilde kullanılmışlardır. Bu pestisitler asetilkolinesteraz enzimin etkinliğini inhibe ederek insanlar ve diğer hayvanlarda sinir sistemlerinin zarar görmesine, davranış bozukluklarına, solunum sorunlarına ve hatta ölüme sebep olurlar [59], [60]. Tüm bu sebeplerden dolayı bu ajanlar için hızlı ve güvenilir bir tespit yöntemi son derece önemlidir ve basit ve ucuz saha kullanımlı cihazların geliştirilmesine giderek artan bir ilgi vardır .

### **2.1.1. Pestisitlerin Tespit Yöntemleri**

Birçok araştırmacı ve bilim insanı tarımda pestisit kalıntı tespit yöntemlerini incelemiş ve geliştirmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda incelenmiştir.

#### **2.1.1.1. Geleneksel Yöntemler**

Tarım sektöründe pestisit uygulaması yapıldığından beri tüketiciler pestisit analize etmek için geleneksel yöntemler kullanmışlardır. İnsanlar meyve ve sebzelerde pestisiti suyla yıkadı. Bu yol pestisiti tamamen uzaklaştırmak için etkili yöntemler değildi. Günümüzde insanlar aynı yöntemleri kullanmaya devam etmektedir, yıkama, ovma, karbonat ve su, sirke ile tuzlu su gibi, bu yöntemlerle pestisit kalıntıları uzaklaştırılmaktadır [61].

#### **2.1.1.2. Laboratuvar Yöntemleri**

Laboratuvar yöntemleri, pestisit türünü ve konsantrasyonunu tespit etmek için çok fazla maliyet içeren çeşitli adımlar içerir ve analiz için gereken süre de daha fazladır.

##### **2.1.1.2.1. Sıvı Kromatografisi**

Sıvı kromatografisi (LC), saf pestisit sıvısını tüm maddelerden ayırmak için numunenin ezilerek, pestisit konsantresi ile karıştırılarak, kimyasallar eklenerek, vortekslenerek, santrifüjlenerek vb. numune hazırlığının yapıldığı bir tekniktir. Daha sonra saf kimyasal numune çıkarılır ve pestisitleri modifiye edilmiş silikanın küçük boncuklarını içeren kolonda katman katman ayırma görevini yerine getiren LC cihazına farklı dedektörlerle (elektrokimyasal, kütle, IR) bağlanır. LC-MS-MS için üçlü kuadru-pole lineer iyon tuzaklı kütle analizörü için belirtilen tespit sınırı 0,001 ppb'dir [62]. Araştırmacılar biyolojik örneklerinde pestisit kalıntısı analizine yönelik daha iyi sonuçlar elde etmek için LC'yi kütle spektrometresi (MS), QuEChERS ve katı faz ekstraksiyonu ile birleştirmenin önemini, kolon türleri ve elektrosprey içeren hususları belirtmişlerdir [63], [64]. Elektrosprey iyonizasyon yöntemi, yüksek hassasiyete sahip olduğu için LC-MS/MS tekniğinde kullanılmaktadır. Polar özellikteki bileşiklerde LC-MS/MS tekniği polar özelliklere sahip bileşikler için

kullanılışlıdır. Ayrıca, LC-MS/MS cihazlarında ilerlemeler kaydedildiği için, esas olarak HPLC kullanılmaktadır [65].

Yüksek basınçta ve küçük partikül boyutuyla LC'de daha hızlı analiz gerçekleştirilmektedir [66]. LC cihazı farklı bileşikler ve analitleri analiz edebilir fakat LC'nin en büyük dezavantajı, uçucu bileşiklere karşı daha az hassas olması ve test ve ekipmanların pahalılığıdır [67].

#### **2.1.1.2.2. Gaz Kromatografisi**

GC uçucu bileşikler ayırır. Numune hazırlama işlemi, numunenin ezilmesi, ardından pestisit konsantrasi ile karıştırılması, kimyasalların eklenmesi, vorteksleme, santrifüj vb. işlemlerle saf pestisit sıvısının tüm maddelerden ayrılmasıyla gerçekleştirilir. Analizin gerçekleştiği kolan daha uzun ve spiraldir. Mobil faz olarak akışı kolaylaştıracak inert gazlardan helyum veya azot kullanılır. Çeşitli kütle analiz tekniklerinden, kuadropol analizörü, manyetik sektör analizi, iyon tuzağı analizörü ve uçuş zamanı analizörü kullanılır [68].

#### **2.1.1.3. İleri Teknikler**

Pestisit tayini için ileri ve gelişmiş teknikler araştırılmıştır. Pestisit türünün konsantrasyonunu da analiz edebilen sensörler, otomasyon, yapay zeka gibi tekniklerden biyosensörlerin kullanımı yaygındır [61].

##### **2.1.1.3.1. SERS Tabanlı Pestisit Tespiti**

Pestisit tayini yüzey-geliştirilmiş raman saçılması (SERS) ile daha ucuz ve kısa sürede gerçekleştirilir [69]. Bu teknoloji elektronların hareketiyle uyarılan enerji seviyelerinin gözlemlenmesiyle çalışır. Sonuçların doğru olması için önce örnek verilerinin toplanması gerekmektedir [70].

##### **2.1.1.3.2. Kemilüminesans (KL)**

Kimyasal tepkimeler sonucu üretilen ışık radyasyon etkisine kemilüminesans (KL) denir. Bir kimyasal reaksiyon, bir maddeyi uyarılmış bir durumda ürettiğinde, madde enerjisi, madde zemine döndüğünde ışık üreten fotonlardan serbest bırakılmaktadır

[71]. Tespit edilmesi hedeflenen maddelerin kantitatif analizi fotoçoğaltıcı bir tüp ile ışık yoğunluğunun ölçülmesi ile gerçekleştirilebilir. Bu yöntem spesifiklik, hassasiyet ve geniş lineer aralıklarda analiz yapılmasına olanak sağlar.

Genellikle doğal bir enzim veya bir nanokatalizör gibi üstün performansa sahip bir katalizöre, KL sinyali artırarak için ihtiyaç duyulmaktadır. Pahalı olması ve stabilitenin çok iyi sağlanamaması gibi dezavantajları vardır [72].

### 2.1.1.3.3. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler kavramı, 1962'de Clark ve Lyons'un ilk elektrokimyasal biyosensörü icat ettiği zamandan beri maddelerin konsantrasyonunu ve biyolojik ilgi çeken diğer parametreleri belirleme alanında hızla genişleyen bir enstrüman tasarım alanını temsil etmektedir [73]. Elektrokimyasal sensörlerle daha profesyonel, maliyeti düşük ve hızlı analitik çalışmalar yapılarak geleneksel analitik tekniklere kıyasla birçok avantajla çalışmak mümkündür [74].

Grafen-nafyon matrisinde organofosforlu pestisitleri, özellikle metil parationu tespit etmek için bir elektrokimyasal sensör geliştirildi. Grafen-nafyonun elektrokimyasal özelliklere sahip olması bu pestisitlere bağlanabilme özelliğini artırdı. Farklı sensörlerle karşılaştırıldığında elektrokimyasal sensörler maliyeti az, mükemmel doğruluk ve tekrarlanabilirlik özelliklerine sahiptir [75].

Pestisit tayin yöntemlerine alternatif olarak kolorimetrik ve spektroskopik yöntemler gibi optik yöntemler vurgulanmıştır. Fakat bu teknikler ışık ve madde arasında etkileşen, sistemdeki diğer bileşiklerden kaynaklanan parazitlere eğilimlidir ve bu da yüksek gürültü seviyelerine sebep olur [76]. Bu girişim etkisi yanlış-negatif veya yanlış-pozitif sonuçlara yol açabilir. Bu gibi durumlarda, elektrokimyasal yöntemler, potansiyostat gibi basit bir cihaz kullanılarak gerçekleştirilebilen ve OPP'lerin yerinde dinamik tespitini sağlayan daha güvenilir ve doğru sonuçlar sağlar [77]. Elektrokimyasal sensörler, minyatürleştirme kolaylığı ve nanomolar konsantrasyonlara ulaşan düşük tespit limitleri nedeniyle günümüzde popülerlik kazanmaktadır [78]. Enzimatik ve enzimatik olmayan, yaygın olarak kullanılan iki elektrokimyasal sensör türü vardır [79]. Enzimatik elektrokimyasal sensörler analit ve elektrot yüzeyi arasındaki reaksiyonu katalize etmek için enzimleri kullanırken, enzimatik olmayan sensörler analitin soy metaller üzerindeki doğrudan



elektrokimyasına dayanır [80]. Enzimatik sensörler, enzimatik olmayan sensörlere kıyasla daha yüksek seçicilik sunar [81]. Elektrokimyasal enzimatik sensörler, OP'lerin tespiti için yüksek özgüllük, hassasiyet, düşük tespit limiti ve hızlı yanıt sunar. Enzimatik sensörler, yüksek seçicilikleriyle bilinmelerine rağmen, yüksek sıcaklıklarda ve asidik veya bazik çözeltilerde fiziksel olarak kararsızdır. Daha az toksik OP'leri etkili bir şekilde tespit edemeyebilirler, çünkü bu düşük toksik OP'ler AChE'yi yalnızca metabolik olaylardan sonra inhibe eder [82]. Ayrıca, enzim bazlı biyosensörler yüksek maliyetleri, düşük tekrarlanabilirlikleri ve zamanla azalan enzimatik performansları açısından dezavantajlıdır [83].

## **2.2. Pestisit Tayini için Enzimatik Olmayan Reseptörler**

### **2.2.1. Aptamer**

Aptamerler, sistemik evrim ligandlarının üretilmesi yoluyla (SELEX) elde edilen 10–50 nükleotit uzunluğundaki tek iplikli DNA (ssDNA) veya RNA'dır. Aptamerler, özellikle katlanmış üç boyutlu yapıları tarafından oluşturulan yüksek afiniteye sahip bir dizi analite özgü olarak bağlanabilirler. Aptamerler, uzun süreli stabilite, kimyasal modifikasyon kolaylığı, güçlü afinite ve yüksek seçicilik gibi birçok avantajlara sahiptir [84]. Aptamer tabanlı testler, antikor tabanlı testlere eşdeğer veya hatta daha iyi verimlilikle belirtilmiştir. Aptamer tabanlı testler, toksin tespiti için immünokimyasal teknikleri değiştirmek için yaygın olarak uygulanmıştır [85]. Aptameri tanıma ögesi olarak kullanıldığı optik ve elektrokimyasal tekniklere dayanan farklı türde biyosensörler ve biyotestler tasarlanabilir. Pestisit tespiti için bir aptamer seçerken en önemli faktörler, hedeflerine bağlanma için yüksek afinite ve özgüllüktür. Aptamerler, pestisitlerin düşük molekül ağırlığı nedeniyle pestisit biyosensörleri tasarlamak için antikorlardan daha idealdir [86].

### **2.2.2. Antikorlar**

Antikorlar, çeşitli biyosensör tiplerini tasarlamak için en popüler biyoreseptörlerdir ve immunosensör [85] olarak da bilinirler. Bir antikorun temel özellikleri, hedef analiteye yüksek afinite ve özel bağlanmadır. Pestisitler, yalnızca bir büyük taşıyıcıya bağlandıklarında bağışıklık sistemi tarafından antikor oluşturmayı uyaran yaygın

haptelerdir. Ŗu anda, organofosfor, organoklorin, piretroid, karbamat, triazin pestisitleri ve benzeri çeŖitli pestisit gruplarından bazı tek moleküller için birçok antikor ticari olarak mevcuttur. Pestisit tespiti için antikor geliŖtirme konusundaki yeni bir fikir, tek bir antikorun bir testte birden fazla analiti tespit etme yeteneğine sahip olmasıdır. Bu tür antikora geniŖ özellikli antikor denir [87]. GeniŖ  zellikli antikorlar, çoklu hapten antijenleri veya bir sınıf molekülün benzer yapısına dayalı olarak sentezlenen genel haptenlere dayanmaktadır. Bu nedenle, konvansiyonel antikorlarla aynı tespit mekanizmasına sahip olmalarına rağmen, bir molekül grubunu tespit etme yeteneğine sahiptirler [88].

### 2.2.3. Moleküler Baskılı Polimerler (MIP'ler)

Moleküler baskılı polimer tekniği ilk olarak 1972'de Wulff ve Sarhan tarafından sentetik polimerlerin (fonksiyonel monomerler) uygun   zeltide Ŗeker türevi reseptör hazırlanması ile  alıŖıldıėı bildirilmiŖtir. Bu hazırlama sürecinden sonra, basit bir yıkama iŖlemi ile polimer matrisinde sıkıŖan moleküller çıkarılır ve özel ve tamamlayıcı izlenimler yapı oluŖturur. Wulff ve Sarhan'ın yayımladığı rapordan bu yana, MIP,  zel sensörlerin geliŖtirilmesinde analitik bir araç olarak önemli bir rol oynamıŖtır. Bu  nc   alıŖmalardan biri, Arshady ve Mosbach'ın [22] özel etkileŖimlere dayalı özel yapılı polimerlerin sentezi için basit bir analit stratejisini rapor ettiği  alıŖmadır. Bu MIP tabanlı sensörler, yüksek seçicilik, duyarlılık, yüksek güvenilirlik, d Ŗ k maliyet ve mekanik, termal ve kimyasal stabilite dahil olmak üzere birçok özelliği sergilemektedir [23], ayrıca biyolojik reseptörler olarak (antijen ve antikor) kullanılmaktadır. MIP'ler, Ŗekil ve fonksiyonel gruplar açısından hedef moleküle komplementer bağlanma boŖluklarına sahip sentetik polimerik malzemelerdir. Yüksek seçicilikleri ve antikorların doğal tanıma özelliklerini taklit etme yetenekleri nedeniyle genellikle sentetik antikorlar olarak adlandırılırlar [89], [90]. MIP'ler, hızlı ve kolay sentez, yüksek kimyasal ve termal stabilite, d Ŗ k üretim maliyeti ve yüksek özgüllük gibi birçok avantaj sunar. Yüksek seçicilikleri nedeniyle (bio)sensörler ve (bio)testler gibi diğer alanlarda da kullanılmıŖlardır.

 eŖitli analitik yöntemler, gıda ve çevresel örneklerde pestisitleri izlemek için kullanılmıŖtır. Bunların  oğu, GC ve LC ile kütle spektrometresi ile eŖleŖtirilmiŖ yöntemlere dayanmaktadır [91]. Bu teknikler d Ŗ k tespit limiti, güvenilirlik ve yüksek seçicilik ve doğruluk gösterir. Ancak, kromatografi yöntemleri ile

ilişkilendirilen başlıca dezavantajlar karmaşıklık, zaman alıcı işlemler, pahalı ekipman ve iyi eğitilmiş personel gerektirmesi, yüksek maliyetler, düşük verimlilik ve in-situ ve gerçek zamanlı tespit için uyumsuzluktur [92], [93]. Son yıllarda, birçok biyosensör, pestisitler de dahil olmak üzere çeşitli analitlerin basit, duyarlı, maliyet etkin ve yerinde izlenmesi için alternatif bir yaklaşım olarak başarıyla geliştirilmiştir. Biyoreseptörü transdüserde immobilize etmeyen diğer benzer tespit yöntemleri biyoanaliz olarak sınıflandırılır. Kullanılan (bio)tanıma ögesine veya transdüksiyon sistemine dayalı olarak, (bio)sensörler farklı gruplara ayrılabilir. Farklı türlerdeki (bio)reseptörler, tüm hücreler [94], antikorlar [95], aptamerler [96], DNA dizileri [97], enzimler [98] ve sentetik moleküler baskılı polimerler (MIP) [99] gibi, (bio)sensörlerde ve (bio)analizlerde karmaşık örneklerde hedef pestisit spesifik ve duyarlı tespiti için kullanılabilir. Birçok pestisit biyosensörü ve biyoanalizi, birçok pestisit zararlılarda temel enzimatik bir süreci önlemek üzere tasarlandığı göz önüne alındığında, enzimatik inhibisyon temel alınarak geliştirilmiştir [100]. Pestisit tespitindeki son ilerlemeler, düşük maliyetli, taşınabilir, kullanımı kolay, çevresel koşullara dayanıklı, duyarlı ve seçici sensörlerin geliştirilmesidir ve bu sensörler pestisitlerin yerinde tespiti için kullanılabilir. Bu bağlamda, renk değişimiyle tespit yapan biyosensörler ideal bir seçenektir ve şu anda birkaç pestisit için ticari olarak bulunmaktadır. Bununla birlikte, bu biyosensörler genellikle enzim tabanlıdır ve enzime bağlı bazı sınırlamalara sahiptir. Enzim tabanlı biyosensörler, enzim dejenerasyonu ve zamanla azalan enzim aktivitesi gibi bir dizi sınırlamayla ilişkilidir, bu da istikrarsızlık, kısa ömür, düşük tekrarlanabilirlik ve dolayısıyla biyosensörün pratik uygulamalarının sınırlandırılmasına yol açar. Ayrıca, enzim, pH, iyonik güçlük, sıcaklık ve kimyasallar gibi olumsuz çevresel ve örnek koşullarından etkilenebilir. Biyolojik örneklerde ağır metallerin bulunması enzim seçiciliğini etkileyebilir ve yanlış pozitif sonuçlara neden olabilir [101], [102]. Bu nedenle, enzimatik olmayan pestisit (bio)sensörlerinde üstün özelliklere sahip diğer tanıma öğelerinin uygulanması güçlü bir şekilde önerilir. Çeşitli tanıma öğeleri arasında antikorlar, aptamerler ve üstün özelliklere sahip MIP'ler, enzimlere kıyasla çeşitli pestisitlerin tespiti için kullanılabilir ve pestisit türü üzerinde herhangi bir kısıtlama getirmez. Enzime dayalı biyosensörlere kıyasla enzimatik olmayan (bio)sensörler daha seçici ve duyarlı olabilir. Örneğin, kolinesteraz enzimlerinin (AChE) inhibisyon mekanizması, OP'ler grubundaki çeşitli pestisitlerin tespiti için kullanılır. Bu mekanizma, bir gruptaki farklı hedef moleküller arasında ayırım yapamaz, oysa özel antikor, aptamer ve MIP, her bir

pestisit türünün hassas ve özel tespiti için tasarlanabilir. Ayrıca, bir testte çoklu tespit, birkaç özel antikör, aptamer veya MIP kullanılarak elde edilebilir. Enzimatik olmayan pestisit (bio)sensörlerinin diğer avantajları düşük maliyetli, özellikle aptamer ve MIP için yüksek stabilite ve uzun ömürlülüktür. Bunlar, depolama sırasında dahi oda sıcaklığında çok stabildir, ki bu da bir (bio)sensörün ticarileştirilmesi için gerekli bir faktördür.

Moleküler baskılı polimerler (MIP'ler) basitlik, düşük maliyet, kolay hazırlama, yüksek seçicilik ve hassasiyet gibi benzersiz özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Genellikle, tipik MIP'ler şablon moleküller, fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcı reaktifler vb. içerir. Fonksiyonel monomerler, çözücü içinde çapraz bağlama reaksiyonundan önce bir kompleks oluşturmak için kovalent olmayan (hidrojen bağı, iyonik veya hidrofobik) ve kovalent etkileşimler yoluyla şablonlarla etkileşime girer. MIP sentezi için genel bir prosedür şunları içerir: 1) analit moleküller, çözeltide kovalent veya kovalent olmayan bağlar yoluyla bir kompleks oluşturmak için fonksiyonel monomerlerin bir araya gelmesiyle birleşir; 2) çapraz bağlayıcılar ve başlatıcılar, foto-/termal koşullar altında kompleksle polimerize olur; 3) polimerlerdeki gömülü şablonların ekstraksiyon yoluyla çıkarılması genellikle çözücü elüsyonunu kullanır çünkü analit çözücüde daha yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. Analitlerin çıkarılmasından sonra, analitlerin şekil ve kimyasal işlevsellik açısından tamamlayan üç boyutlu bir yapıya sahip mikro boşluklar oluşturulur. Mikro boşluklar içeren MIP'ler, analitlerin yakın şekil ve mikro yapısına sahip hedefleri spesifik ve hassas bir şekilde yeniden bağlamak için mükemmel yeteneklere sahiptir [103], [104].

### **2.2.3.1. MIP'lerin Sentez Yaklaşımları**

MIP'ler üç aşamada sentezlenir; ilk olarak, fonksiyonel monomerler bir analit molekül ile etkileşime geçer. Ardından bir çapraz bağlayıcı ve başlatıcı eklenir ve polimerizasyon gerçekleştirilir. Son olarak, analit moleküller çıkarılır ve seçici bağlanma boşluklarına sahip çapraz bağlı bir malzeme bırakılır. Moleküler baskılama, analit ve fonksiyonel monomerler arasındaki etkileşime dayanan üç model kullanır: kovalent bağ, yarı kovalent ve nonkovalent. Kovalent bağ modelinde, analitin polimerizasyon öncesi türevi oluşturularak, fonksiyonel monomerlerle kovalent etkileşime izin verilir. Yarı kovalent modelde, polimerizasyon öncesi kovalent bir etkileşim meydana gelirken, tanıma nonkovalent etkileşimlere dayanır. Nonkovalent

model, şablon molekülü ile fonksiyonel monomerler arasındaki hidrojen bağları, Van der Waals kuvvetleri veya elektrostatik etkileşimler gibi nonkovalent etkileşimlere dayanır.

Kararlı monomerlerin ve bu etkileşimleri oluşturabilen analitlerin geniş bulunabilirliği nedeniyle nonkovalent model, MIP'lerde yaygın olarak kullanılan bir modeldir [105].

MIP'lerin sentezi, serbest radikal polimerizasyonu ve sol-jel işlemleri olmak üzere iki temel mekanizmayı içerir. Serbest radikal polimerizasyonu, genellikle kütle polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, çökelti polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve tohum polimerizasyonu gibi çeşitli yöntemleri içerir [106]. Kütle polimerizasyonu, basitliği ve maliyet etkinliği nedeniyle bu yöntemler arasında en yaygın kullanılanıdır. Elde edilen monolit daha sonra anomalous mikrometrik boyuttaki partiküllerin üretiminde ezilme, öğütme ve elekten geçirme işlemine tabi tutulur. Yüksek stabilite nedeniyle kütle MIP'ler çatlamaz veya parçalanmaz ancak düzensiz şekil, düşük üretim, zaman alıcı ve şablon sızıntısı gibi dezavantajlara sahiptir. Katı fazlara dayalı MIP'lerin kromatografik özelliklerini artırmak için çökelti polimerizasyonu, çoklu şişme polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, tohum polimerizasyonu ve işleme çekirdek-kabuk partiküllerine imalat gibi alternatif stratejiler uygulanmıştır [107]. Yüzey baskılaması teknikleri, MIP'lerin verimliliğini ve parçacık boyutu ile gözenek yapıları gibi özel özelliklerini artırmak için kullanılmıştır. Bu teknikler, atom transfer radikal polimerizasyonu, tersinir-ekleme-fragmentasyon zincir transfer polimerizasyonu ve inferior polimerizasyon gibi geri dönüşlü deaktivasyon radikal polimerizasyonlarını içerir. Aynı zamanda, MIP'ler monolitlerin sentezi için genellikle elekten geçirme, öğütme ve sütun paketleme işlemlerine gerek duymadan in situ stratejiler uygulanmıştır. Yüzey baskılamasının uygulanması, geleneksel MIP'lerde karşılaşılan çeşitli sorunları etkili bir şekilde ele almıştır, bu sorunlar arasında heterojen bağlama yerleri, sınırlı erişilebilirlik ve geriye dönük tanıma kinetiği bulunmaktadır [108]. MIP bileşenlerini seçtikten sonra uygun bir polimerizasyon yöntemi de seçilmelidir. 1990'ların başlarında, Mosbach'ın grubu MIP'lere dayalı ilk elektrokimyasal sensörü tasarladı ve üretti [109]. MIP'lerin hazırlanması için genellikle iki yöntem bulunmaktadır: kimyasal polimerizasyon ve elektropolimerizasyon. Bu iki polimerizasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

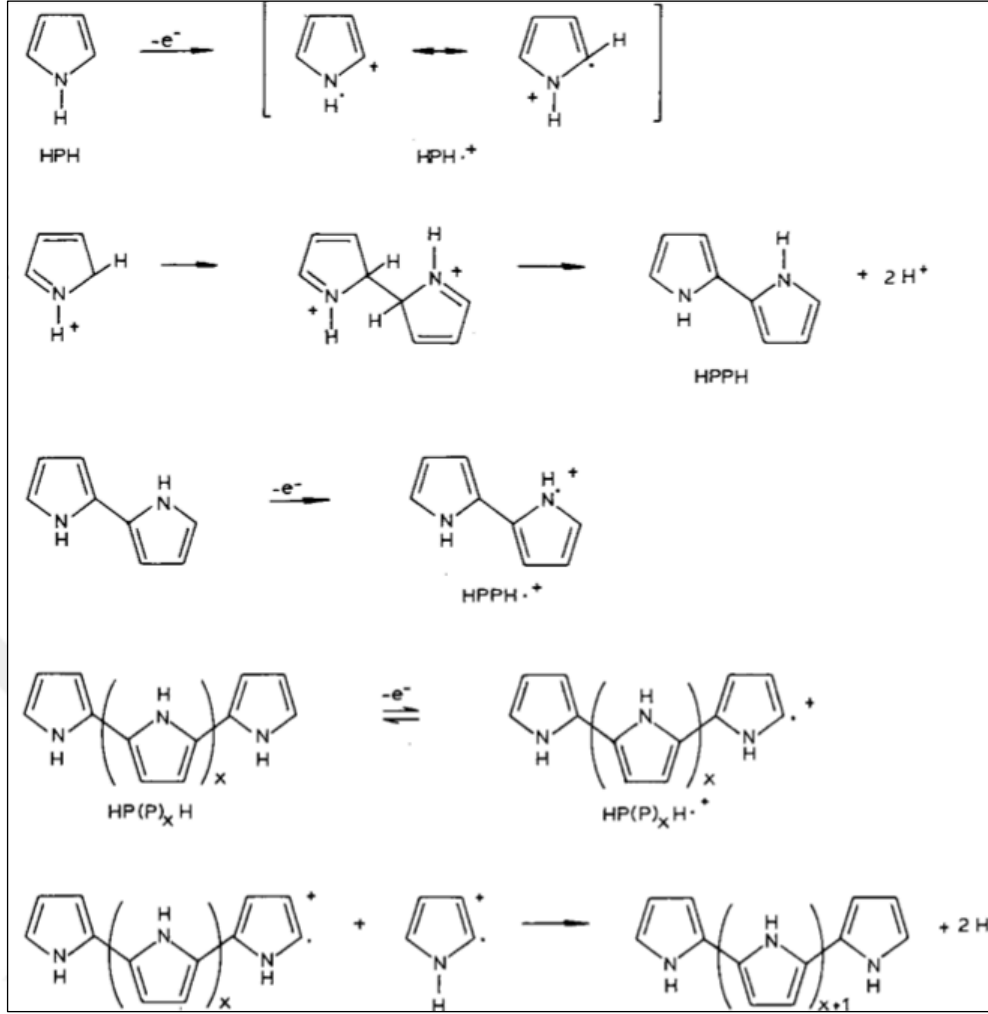
İlk yöntem, MIP'lerin filmini çalışma elektrodu üzerine damlatma/bağlama kaplama yoluyla modifiye edebilir. İkincisi ise MIP'lerin filmini doğrudan çalışma elektrodu yüzeyine elektropolimerizasyon yoluyla polimerize eder ve MIP'lerin film kalınlığı doğrudan kontrol edilebilir [110]. Bu tez çalışmasında MIP sentezlemek için elektropolimerizasyon kullanılmıştır.

### **2.2.3.2. MIP'lerin Sentezinde Kullanılan Fonsiyonel Monomerler**

#### **2.2.3.2.1. Pirol**

Elektropolimerizasyon mekanizması tartışmalı bir konudur, çünkü bugüne kadar bir dizi önerilen mekanizma bulunmaktadır. Reaksiyonun farklı aşamalarının belirlenmesinde karşılaşılan temel zorluklardan biri polimerizasyonun hızlı olmasıdır. Ayrıca, polipirolün çözünmezliği ve kristalin olmayan doğası, yapı karakterizasyonunu ve fiziksel özelliklerin analizini son derece zorlaştırır. Sonuç olarak, araştırmacılar arasında bu mekanizma konusunda oybirliği sağlanmamıştır. Diaz ve meslektaşları tarafından tanımlanan mekanizma, literatürde en sık karşılaşılan mekanizmadır [111].

Elektropolimerizasyon mekanizması **Şekil 2.1**'de gösterilmiştir. Adımlar, pirolün oksidasyonunu ve dimerleşmesini içerir, ardından dimerin aromatisasyonu ve oksidasyonu gerçekleşir. Son adım, aromatik dimerin ve daha yüksek moleküler ağırlıklı oligomerlerin monomerdan daha kolay okside olduğu bilindiğinden eklenmiştir [112]. Polimerizasyon reaksiyonunun, reaksiyon verilen her pirol molekülü için 2 elektron içerdiği ve elde edilen polimerin, kullanılan elektrolit anyonuna bağlı olarak 0,25 ile 0,33 katyon merkezi içerdiği gösterilmiştir [111]. Polipirol filmlerinin elektrokimyasal davranışının benzersiz bir yönü, polimerin doğasında elektroaktif olmasıdır, bu da redoks reaksiyonunun polimer omurgasının yüksek derecede delokalize  $\sim\pi$  sisteminin oksidasyonunu içermektedir. Bu elektrokimyasal reaksiyon, literatürde rapor edilen diğer elektroaktif filmlerin reaksiyonundan ayırt edilebilir; çünkü bu filmlerin yapısı elektroaktif olmayıp, bunun yerine elektroaktif gruplar içerir [113].



Şekil 2.1: Piyolün elektropolimerizasyon mekanizması.

#### 2.2.3.2.2. 1,2-Fenilendiamin

1,2-Fenilendiamin'in elektrokimyasal oksidasyonu ve polimerizasyonu literatürde bulunan deneysel kanıtlar göz önüne alındığında karmaşık bir süreç olarak ortaya çıkar. Polimerleşme sürecinin olası başlatıcıları olarak tasarlanan 10 monomer kümesi elektrokimyasal oksidasyon ve protonasyon/deprotonasyon reaksiyonları temel alınarak, incelenmiştir. Şekil 2.2, olası monomerik türleri içeren R1–R10 bir dizi basamak gösterir. Bu türler, basit bir elektrokimyasal oksidasyon ile (örneğin, R1 → R3) ve ayrıca önceki bir protonasyon reaksiyonunun ardından gelen elektrokimyasal oksidasyon kombinasyonu ile (örneğin, R1 → R5 → R2) oluşturulmuştur. Bazı temel nicelikler, direkt olarak deneysel bir belirleme olasılığının dışında kalır. Bu durumda, teorik hesaplamalar bu fiziksel niceliğin oldukça güvenilir bir şekilde belirlenmesini

[illegible]

#### 2.2.3.2.3. o-aminotiyofenol

17



İkinci olarak, amino grubu ve benzen halkası, tolazolin ile hidrojen bağları ve " $\pi-\pi$  yığılma" etkileşimi aracılığıyla tanıma bölgeleri sağlayabilir. Ayrıca -SH grubunun varlığı, Au nanoparçacıklarını stabilize eder ve agregasyonu önler. AuNPs, duyarlılığı artırmak ve elektrokimyasal yanıtı amplifiye etmek için kullanılmıştır çünkü bunlar kolayca fonksiyonelleştirilebilir ve sulu ortamda oldukça stabildir. Baskılı sensör, elektropolimerizasyon ve kendiliğinden montaj ile üretilmiştir [117].

### 2.2.3.3. Elektropolimerizasyon

Elektropolimerizasyon için elektrokinetik potansiyel, sabit potansiyel ve sabit akım gereklidir [118]. Öncelikle seçilen uygun bir fonksiyonel monomer ile analit molekülü uygun bir oranda karıştırılarak ön-polimerizasyon çözeltisi oluşturulur ve uygun bir potansiyel uygulanır. Analit moleküllerin çevresindeki çok sayıda fonksiyonel monomer, elektrot yüzeyi ile temas halinde elektron akışı tarafından analit etrafında polimerlere dönüştürülür [119]. Polimerizasyonun sonunda, analit içeren MIP'ler uygun bir ekstraksiyon çözeltisine konularak analit moleküller çıkarılır, bu da MIP'ler ve analit molekülleri arasında bulunan bağ kuvvetlerini (hidrojen bağları, elektrostatik kuvvetler, vb.) önemli ölçüde kırabilir. Analit çıkarılmasıyla analit moleküllerine son derece benzer boyutta ve kimyasal etkileşimlere sahip oyuklar bırakır. Bu işlemin sonunda MIP'ler başarıyla elektropolimerizasyon ile hazırlanmış olur. Analitler MIP'lerle tekrar temas ettirildiğinde, MIP'lerdeki baskıların özellikle analitlere özgü olarak bağlanabilmesi, elektrokimyasal özelliklerde ölçülebilir değişikliklere neden olur ve bunlara karşılık gelen sinyallere sahip transdüserler gibi araçlar tarafından algılanabilir [120]. Analit çıkarma, MIP'lerin hazırlanmasındaki kritik bir adımdır ve yöntemin en büyük zorluğudur [121]. Asitler, bazlar, organik çözücüler ve bunların karışımları ile analit uzaklaştırılabilir [122]. Ancak bazen analit çıkarılamayabilir veya çıkarma işlemi sırasında MIP'leri bozabilir, bu da bu adımı optimize etmek için zamanın gerektiği anlamına gelir. Başarıyla elde edilse bile, oluşan oyuklar seçici olmayabilir ve bunlar genel girişimlerle etkileşimde bulunabilir. MIP'lerden elde edilen sinyaller ve karşılık gelen baskılı polimerler arasında belirgin farklar göstermeyebilir, bu da polimerlerin sadece spesifik etkileşimler yerine spesifik olmayan adsorpsiyonları etkileştiğini gösterir. Ancak MIP'lerin hazırlanma sürecinin her aşaması ayrıntılı bir şekilde optimize edilmelidir ve analitin uzaklaştırılması aşamasında analitin tamamen çıkarılmasına özel bir dikkat gösterilmelidir [123].

Genel olarak bu elektropolimerizasyon yöntemi, elektrot yüzeyindeki polimer film kalınlığını etkili bir şekilde kontrol edebilir ve polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için bir başlatıcı eklemeyi gerektirmez. Ayrıca, bu yöntem sıcaklık duyarlı ve sulu ortamlarda çözünebilen analit moleküllerin (örneğin, proteinler, bakteriler ve virüsler) MIP'lerini hazırlamak için kullanılabilir. Elektropolimerizasyon, MIP'lerin kısa bir süre içinde yüksek tutma kapasitesi ve hızlı alım kinetiği ile polimerleşmesine izin verir, bu da LOD (algılama limiti)'u nmol seviyesine kadar düşürmeyi kolaylaştırır ve yüksek derecede spesifiklik ve seçicilikle karakterize edilir. Polimerleşme yöntemlerine kıyasla elektropolimerizasyon, bugünlerde savunulan yeşil sentez yöntemine daha uygun bir şekilde bulunmaktadır [110].

### 2.3. Elektrokromizm

Kromik malzemeler, dışarıdan sıcaklık veya ışık gibi uyaranlara cevap olarak renk değişikliği gösterirler. Görünür bölgede emilim spektrumlarında görülen farklılıklar renk değişimlere sebep olur. Eğer elektriksel bir uyaranla maddelerde gerçekleşen oksidasyon ve indirgenme tepkimeleri renk değişikliklerine neden olur. Bu olay "elektrokromizm" olarak adlandırılır. Bu özelliği gösteren elektrokromik malzemeler genellikle renk açılması-renklenme veya iki farklı renk arasında değişim gösterebilirler. Oksitlenmiş veya indirgenmiş durumlarında renkli tonlar ortaya çıkaran malzemelere sırasıyla anodik renklendirme veya katodik renklendirme adı verilir. Birden fazla redoks durumunda bulunan birkaç elektrokromik malzemesi, birkaç renkli durum arasında geçiş yapma yeteneğini ortaya koyar. Bu duruma polielektrokromizm denir. Deb tarafından 1969'da ilk elektrokromik cihaz ile çalışılmıştır. Tungsten trioksit ( $WO_3$ ) kullanarak renk değiştirmeyi kontrol edilebilir ve tersine çevrilebilir bir şekilde gösterdi. O zamandan beri, birçok elektrokromik malzeme sınıfı ve buna karşılık gelen malzemeler rapor edilmiştir; bunlar arasında metal oksitler, viyologenler ve konjuge polimerler bulunmaktadır. Optik uygulamalarda elektrokromik malzemeler çok tercih edilmiştir. Yıllar geçtikçe elektrokromizm, temel araştırma alanında geniş ilgi görmeye devam etmiştir. 1980'lerin ortalarında, elektrokromik malzemelerine olan ilgi, enerji verimliliğini artırmanın bir yolu olarak görülen pencere teknolojisi uygulamasındaki potansiyel nedeniyle tekrar artmıştır. Akıllı pencere olarak adlandırılan bu teknoloji ile ışık geçirgenliği ayarlanarak enerji tasarrufu sağlanabilir [124].

### 2.3.1. Elektrokromizmin Çalışma Mekanizması

Elektrokromik malzemeler bir elektrik alanının uygulanmasıyla elektrokimyasal oksidasyonu ve/veya redüksiyonunu içerir, bu da optik bant aralığındaki değişikliklere neden olur ve sonuç olarak renk değişikliği gözlemlenir. Çoğu durumda, elektro-oksitlenmiş veya -indirgenmiş bir durumla ilişkilendirilmiş belirli bir rengi sürdürmek için bir elektrik akımı kaynağı gereklidir. Elektrokromik malzemelerin (EC) gerçek yaşamda kullanılabilmesi için elektrokromik cihazlara entegre edilmelidir. Genellikle, elektrokrom malzemeler, elektrokrom cihazlarda ince filmler olarak var olurlar, bu da onların elektrotlar ve elektrolitlerle yakın temas halinde olmalarını ve cihazlar boyunca elektrik akımının geçmesine izin verilmesini sağlar. Bu cihazlarda çoğunlukla, bir voltaj uygulandığında optik özelliklerin değiştirebilmesi ve voltajın polaritesi tersine çevrildiğinde ilk haline dönebilmesi için çok katmanlı yapılar kullanılır. Kaliteli bir stabilite sağlayabilmek ve EC cihazının performansını iyi bir seviyede tutabilmek için katmanlarda elektriksel temasın iyi bir şekilde sağlanması gerekir. Bu cihazlar şeffaf-iletken oksit (TCO) tabakası/iyon depolama tabakası (IS)/iyon iletim tabakası (elektrolit)/EC tabakası/TCO tabakaları katmanlarından oluşur ve bunlar bir substrat üzerine yerleştirilir veya laminat konfigürasyonunda iki substrat arasına yerleştirilebilir. Bu konfigürasyonda, EC tabakası iyon iletkenin bir tarafına kaplanırken, iyon depolama tabakası iyon iletkenin diğer tarafında bulunur. İyon depolama tabakasının kullanımı, galvanik hücrenin çalışma temelini belirsizleştirmektedir. İletken tabaka, bir güç kaynağından EC tabakasına karşı gelen yükü iletmekten sorumludur [125]–[129].

### 2.3.2. Elektrokromik Malzeme Türleri

Elektrokromizm özelliğe sahip birçok malzeme türü vardır. Elektrokromik tungsten oksit ( $WO_3$ ) keşfinden bu yana, 1960'ların sonlarına doğru, inorganiklerden organiklere, küçük moleküllerden makromoleküllere kadar çeşitli elektrokrom sınıfları ortaya çıkmıştır [130], [131].

Elektrokromik malzemelerin redoks sürecinin farklı yönleri doğru renk değiştirmesi (örneğin renkli-şeffaf veya şeffaf-renkli) özelliğini gösterdiği göz önüne alındığında, bu tür bir özelliğin açıkça ayırt edilmesi gerekmektedir. Oksidasyon hallerinde renkli olan elektrokromlar anodik renklendirilen olarak adlandırılırken indirgenmiş

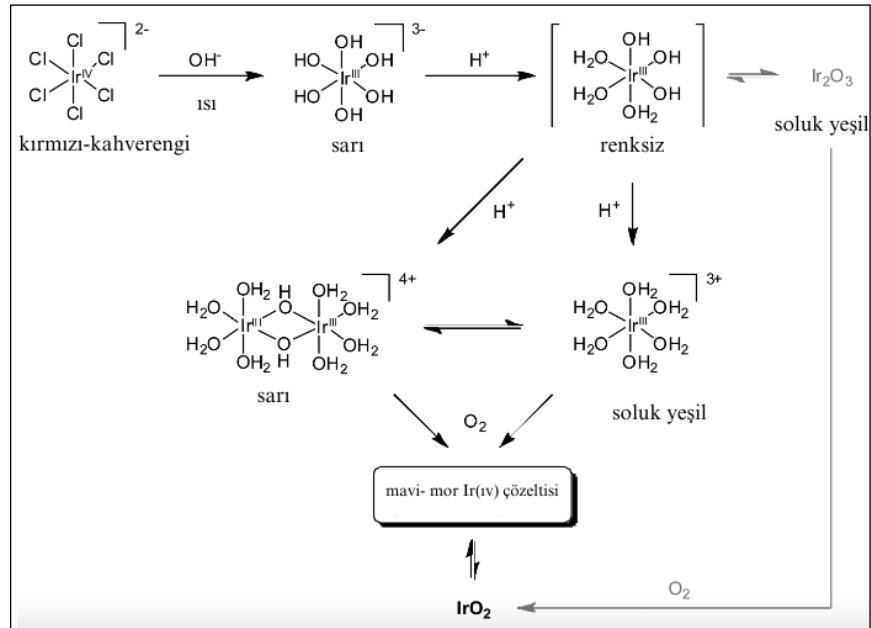
hallerinde renkli olan elektrokromlar katodik renklendirilen olarak adlandırılır. Elektrokromik malzemelerden bazıları renkli ve şeffaf halleri arasında geçiş yaparken, diğerleri çoklu (iki veya daha fazla) renk arasında geçiş yapabilir. Bu malzemelere çoklu kromik veya polielektrokromik denir [124]. Elektrokromik özellik gösteren malzemelere metal oksitler, viologenler ve konjuge polimerler örnek olarak gösterilebilir. 1,1'-dizüstitüe-4,4'-bipiridilyum tuzları oluşturan viologenler, 4,4'-bipiridil türünün diquaternelenmesi ile oluşur [132]. Viologenler dikatyon, radikal katyon ve di-indirgenmiş nötr bir bileşik hallere sahip olabilirler. Bunlardan en stabil dikatyonudur. Dikatiyonun bir elektron azaltılması, havaya dayanıklı radikal katyonu üretir ve bu, +1 ve sıfır yük nitrojen atomları arasında güçlü bir optik şarj transferinin bir sonucu olarak yoğun bir renk ortaya koyar [133]. Elektrokromik konjuge polimerler ise genellikle verici (donör) ve verici-alıcı olmak üzere iki gruba ayrılabilir. İlk grup, kimyasal yapısında sadece elektron verici monomerleri içerirken, ikincisi genellikle sırayla bağlanmış olan elektron verici ve alıcı monomerleri içerir. Konjuge polimerlerin tasarımı ve yapımı için donör-alıcı yaklaşımı, genellikle 'çift-absorpsiyon bandı' özelliği nedeniyle başarılı bir strateji olarak kabul edilmiştir [134], [135].

### 2.3.2.1. Metal Oksitler

Geçiş metali olan birçok oksit elektrokromizm özellik gösterir. Geçiş metal oksitlerindeki elektrokromizmin kaynağı, hatta renk değişim mekanizmaları üzerinde bazı anlaşmazlıklar olmasına rağmen birbirinden farklıdır [136]. Birçok geçiş metal oksiti yük transferi sonucunda optik aralığın oluşması ile renk değiştirme özelliği sergiler. Geçiş metal oksitleri çoğunlukla katı hallerinde bir örgü yapısındadır ve oktahedral geometriye sahiptir [137]. Metal atomları nötr hallerinde, benzer oksidasyon durumlarına sahiptir. Oksidasyon veya indirgenme durumunda, bazı metal merkezlerinin değeri değişir. Optik aralıklı yüklenme transferi, bu metal merkezleri arasında meydana gelir. Bu, gözlemlenen bir renk değişimine neden olur. Aynı zamanda, geçiş metalinin oksidasyonu veya indirgenmesi, örgü içindeki aralık yerlerine sırasıyla bir dengeleme anyonu veya katyonu eklenmesiyle eşlik eder. Literatürde elektrokromik malzeme olarak kullanılan birçok metal oksit mevcuttur [138]. Kısa cevap süresi, kolay üretim prosesi, yüksek optik aralık, yüksek verimlilik ve kararlılık gibi üstün özellikleri nedeniyle  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{NiO}$  tez çalışması kapsamında kullanılmıştır.

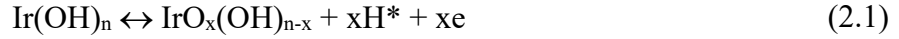
### 2.3.2.1.1. İridyum Oksit (IrO<sub>2</sub>)

İridyum oksidinin nadir olması ve maliyeti rağmen, hala birçok bilim ve uygulama alanında tercih edilen bir malzemedir. Bu alanlar arasında kapasitörler, elektrokromizm, sensörler ve çeşitli oksidasyon elektrokatalizleri (örneğin, klor evrim reaksiyonu, detoksifikasyon ve oksijen evrim reaksiyonu) bulunmaktadır. Bu çok yönlülük, iridyum oksitlerinin aktivitesi, biyolojik uyumluluğu, iletkenliği ve dayanıklılığı gibi belirgin özelliklerine bağlanmaktadır. İridyum oksitlerinin özellikleri, üretim yöntemine güçlü bir şekilde bağlıdır [139]. İridyumun oksidasyon durumları -3 ile +9 arasında değişmektedir [140]. Dolayısıyla, iridyum bileşikleri çeşitli oksidasyon durumlarında bulunabilir. İridyum(IV) oksidi elde etmek için, sadece iridyum(III) oksidi uygun işlemlerle oksitleyerek iridyum(IV) oksidini oluşturabilirsiniz. Bu durumda, iridyum(III) oksit, iridyum(IV) oksidinin öncüsüdür. Bu arada, diğer kimyasallar, örneğin iridyum(III) hidroksit, iridyum(III) oksidinin öncüsü olarak işlev görebilir ve iridyum(III) hidroksitin başka öncülerinin olabileceği düşünülebilir. Benzer şekilde, iridyum oksidinin hazırlanması genellikle birden fazla işlemi içerir, bu da hangi kimyasal türünün aslında nihai ürün olan iridyum oksidinin öncüsü olarak işlev gördüğünü belirlemede belirsizliği artırabilir. Bu görüşler Şekil 2.3'de grafik olarak özetlenmiştir.



Şekil 2.3: IrO<sub>2</sub> çözeltisi hazırlanma süreci kimyasal gösterimi [141].

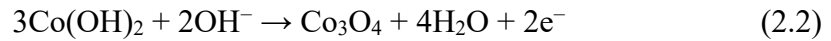
Bu analize dayanarak ve bilinen toplu iridyum oksitlerinin standart oksidasyon potansiyellerini içeren tablolar üzerinden, film dönüşüm sürecini açıklamak için aşağıdaki reaksiyon öne sürülmektedir:



Bu denklem, anodik oksit tabakasındaki metal iyon değer durumlarının dönüşümü için bir topotaktik süreci açıklar. Daha düşük değerli "katotik" durumunda [Ir(II) veya Ir(III)], oksit neredeyse şeffaftır, yüksek değerli "anodik" durumunda [Ir(IV)] ise görsel dalga boyu bölgesinde güçlü bir şekilde emici (mavi-siyah) hale gelir [141].

### 2.3.2.1.2. Kobalt Oksit (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Kobalt oksit tabanlı filmler, özellikle çeşitli bilimsel ve teknolojik alanlarda potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi çekmektedir [142]–[145]. İlk denklem Co(OH)<sub>2</sub> (soluk sarı) ile Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (koyu gri) arasındaki değişime karşılık gelir [146]–[148]. İkinci denklem, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile CoOOH (koyu kahverengi) arasındaki dönüşüme atfedilir ve aşağıdaki reaksiyonlarla temsil edilir [149], [150]:



Birkaç kobalt oksit bazlı malzeme, Ni oksitler arasındaki benzerlerine benzeyen katman yapılarına sahiptir. Elektrokromizm açısından en ilginç kristalin oksitler HCoO<sub>2</sub> ve LiCoO<sub>2</sub> ve bunların anyon eksikliği olan çeşitleridir. Ayrıca Ni(OH)<sub>2</sub> ve NiOOH'ye benzer yapılara sahip Co(OH)<sub>2</sub> ve CoOOH de bulunmaktadır [151], [152].

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, oksijen evriminden önce çözelti ile proton değişimi içeren bir reaksiyon yoluyla geri dönüşümlü olarak oksitlenir ve indirgenir. Oksijen evrimi, tüm kobalt iyonlarının +4 oksidasyon durumunda olduğu bir yüzeyde gerçekleşir. Daha yüksek potansiyellerde başka bir oksidasyon meydana gelmez. Ana yüzey reaksiyonuyla ilişkilendirilen yük, çalışma yüzeyine orantılıdır. Ancak, bu yüzeyin bir kısmı zor

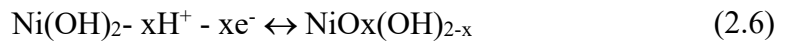
erişilebilir ve muhtemelen tane sınırları, kristal arası bölgeler ve gözeneklerle ilişkilidir [153].

### 2.3.2.1.3. Nikel Oksit (NiO)

İyon interkalasyon/deinterkalasyon, Ni oksit için geniş çapta tartışılmıştır. Literatürde birçok iddia bulunmuştur, ancak az bir uzlaşmaya varıldığı söylenebilir. Bu tartışma, Ni elektrotlarının KOH elektrolitlerinde şarj/boşaltma olaylarını açıklamak için sunulan Bode reaksiyon şeması ile başlar [154], [155]. Temel prensipleri şöyle özetlenir:



Yukarıdaki denklemlerde,  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$  gibi geçişleri içeren elektrokromizm ve pillerin şarj/boşaltma işlemleri için ilginçtir.  $\alpha \rightarrow \beta$  reaksiyonu dehidrasyonu temsil eder ve örneğin KOH içinde uzatılmış potansiyel çevrimlerde gerçekleşir.  $\beta \rightarrow \gamma$  reaksiyonu aşırı yüksek yük eklemesi sırasında gerçekleşir. İyon interkale/deinterkale işlemleri altında elektrokromik Ni oksit filmlerinde meydana gelen aşamalı optik değişiklikleri temsil etmek için ilginç olan basitleştirilmiş bir reaksiyon şeması vardır.



Burada, reaksiyon 2.5'teki  $\beta \leftrightarrow \beta$  yolunun (normalde pillerde olduğu gibi) baskın olduğu varsayılmaktadır. Burada  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  saydamken ( $x = 1$  için)  $\text{NiOOH}$  güçlü bir şekilde soğurucudur [156].

### 2.3.3. Elektrokromik Performans Parametreleri

Elektrokromik bir malzeme ile uğraşırken, ilk olarak endişelenilmesi gereken özellik rengi ve renk değişimleridir. Sonrasında, renk değişiminin derecesi, değişimin ne kadar hızlı gerçekleştiği gibi diğer yönleri de düşünülmelidir [124].

#### 2.3.3.1. Renk Niceliği

İnsan gözünün renge olan algısı oldukça subjektiftir yani bir malzeme birine kırmızı görünebilirken başkasına turuncu veya mor gibi görünebilir. Bu sorun, her rengin çeşitli tonlara sahip olmasıyla daha da karmaşık hale gelir. Dolayısıyla bir malzemenin gerçek rengini tanımlamak ve iletmek için bir tür fiziksel standart gerekir. Genel olarak, herhangi bir renk üç özelliklerle tanımlanabilir, yani ton, doygunluk ve parlaklık (veya açıklık). Ton, kırmızı, yeşil, mavi vb. gibi renkleri ifade eder. Doymunluk, rengin yoğunluğunu ve saflığını temsil eder ve bu, tona eklenen gri miktarı tarafından belirtilir. Örneğin, gri eklenmemiş doymun bir renk canlı ve parlakken, doymun olmayan bir renk daha donuk görünür. Parlaklık, rengin içindeki beyazın (veya siyahın) göreceli miktarını ölçer. Bir renge beyaz eklemek onu daha açık hale getirirken, siyah eklemek onu daha koyu yapar. Şu anda, renk niceliğini ölçmek için birçok ölçek bulunmaktadır. Munsell ölçeği ve CIE renk sistemleri gibi çeşitli renk ölçekleri arasında (örneğin CIE XYZ), en yaygın kullanılanı, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (Commission International de L'Eclairage, CIE) tarafından geliştirilen CIE 1976  $L^*a^*b^*$  renk uzayıdır. Adından da anlaşılacağı gibi, CIE 1976  $L^*a^*b^*$  renk uzayı rengi üç boyutta nicelendirir. L boyutu parlaklığı tanımlar, a ve b boyutları ise karşıt-renk ölçeklerine atıfta bulunur.  $L^*$  değeri 0 ile 100 arasında değişir, en koyu siyah ve en parlak beyaz sırasıyla 0 ve 100 tarafından temsil edilir. Kırmızı/yeşil karşıt renkleri  $a^*$  değeri tarafından temsil edilir, burada pozitif  $a^*$  değerleri sırasıyla kırmızılığı ve yeşilliği ölçer. Öte yandan, sarı/mavi karşıt renkleri  $b^*$  değeri tarafından temsil edilir ve pozitif ve negatif  $b^*$  değerleri sırasıyla sarılığı ve maviyi ölçer. Örneğin, düşük bir  $L^*$  değeri, pozitif bir  $a^*$  ve negatif bir  $b^*$  değeri olan bir malzemenin koyu mor bir renge sahip olmasını beklersiniz. Benzer şekilde, yüksek derecede şeffaf bir malzeme, yüksek bir  $L^*$  değeri ile, hem  $a^*$  hem de  $b^*$  değerlerinin sıfıra çok yakın olduğu (başlangıç noktası) bir malzeme olarak karakterize edilir [124].



### 2.3.3.2. Optik Kontrast

Bir elektrokromik malzemenin optik kontrastı, redoks durumları arasındaki optik değişimin derecesini ölçer. Elektrokromik amaçlar için yüksek bir optik kontrast tercih edilir çünkü bu, belirgin bir renk veya geçirgenlik değişikliğini ifade eder. Optik kontrast genellikle tamamen oksitlenmiş ve tamamen indirgenmiş durumlar arasındaki mutlak yüzde geçirgenlik farkı ( $\Delta\%T$ ) olarak aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi tanımlanır:

$$(\Delta\%T) = T_b - T_c \quad (2.7)$$

Maksimum emilim dalga boyu ( $\lambda_{\max}$ ), elektrokromik bir malzemenin çözelti veya katı fazdaki emilim spektroskopisindeki maksimum emilim bandından belirlenir. Maksimum renk kontrastı veya geçirgenlik değişimi ( $\Delta\%T$ ), genellikle  $\lambda_{\max}$ 'ta hedef renkteki en yüksek ve en düşük geçirgenlik arasındaki fark olarak belirlenen maksimum optik kontrastı ifade eder. Burada  $T_b$  ve  $T_c$  sırasıyla solgun ve renkli durumda (% olarak) geçirgenliği temsil eder.

$$\Delta QD = \ln (T_b/T_c) \quad (2.8)$$

### 2.3.4. Renklendirme Verimliliği

Renklendirme verimliliği (CE), elektrokromik malzemenin enerji tüketimini değerlendirmek için kullanılan bir parametredir. Birim şarj enjekte/çıkarılan başına optik yoğunluktaki değişimi tanımlar. CE değerleri, %90, %95 veya %98 gibi çeşitli yüzde geçirgenlik değişim derecelerinde hesaplanabilir. Elektrokromik uygulamalar için, daha yüksek bir CE değeri faydalıdır çünkü bu, küçük bir şarj miktarı altında yüksek bir optik değişikliğin elde edilebileceğini ve dolayısıyla daha düşük güç tüketimi ile daha yüksek enerji verimliliğini ifade eder. CE, elektrokromun intrinsik bir özelliği olmasına rağmen dalga boyuna bağlıdır. Elektrokromik cihazların elektrokromik özellikleri, çalışma potansiyeli, hedef renkte dalga boyu, maksimum renk kontrastı veya geçirgenlik değişimi, renklendirme verimliliği, uzun vadeli stabilite ve geçiş süresi gibi birkaç temel özellik ile yakından ilişkilidir ve bunlara

bağlıdır. Elektrokromizm, elektroaktif bir yapının redoks özelliklerine dayandığı için çalışma potansiyeli genellikle redoks potansiyeline kadar olan 0 V'dan keşfedilir. Deneysel olarak, çalışma potansiyeli referans elektrot içeren üç elektrotlu bir elektrokromik cihaz kullanılarak dramatik şekilde azaltılabilir. İki elektrotlu bir sistemde, çalışma potansiyeli şarj dengeleme katmanı kullanılarak azaltılabilir.

Elektrokromik renklendirme verimliliği (CE), belirli bir dalga boyundaki ( $\lambda$ )  $\Delta OD$ 'daki değişikliği enjekte edilen (indirgeme) veya çıkarılan (oksitlenme) yük başına temsil edilen bir parametre olan  $Q_d$  tarafından ifade edilir [157], [158] .

$$CE = \Delta QD / (Q/A) = \ln(T_b/T_c) / (Q/A) \quad (2.9)$$

### 2.3.5. Optik Bellek

Bir elektrokromun optik belleği (veya açık devre belleği), uygulanan elektriksel çıkışın kaldırılmasından sonra elektrokromun son redoks durumunu ne kadar süreyle koruyabildiğini ölçer. Bu, elektrokromun sürekli bir güç kaynağına ihtiyaç duymadan çalışma kapasitesini tahmin etmek için kullanılır. Örneğin, düşük optik belleğe sahip bir malzeme 'kendini silebilir' bir davranış ortaya koyacak ve bu nedenle oksitlenmiş/indirgenmiş durumunu sürdürebilmek için sürekli bir elektrik kaynağına ihtiyaç duyacaktır. Bununla karşılaştırıldığında, yüksek optik belleğe sahip bir malzeme, elektrik güç kaynağı kapalıyken bile son redoks durumunu uzun süreler koruyabilir ve bu duruma 'bellek etkisi' denir. Her elektrokrom için, optik hafızasının boyutu, elektronun belirli redoks durumunda 'tutulabileceği' süreye bağlıdır [159].

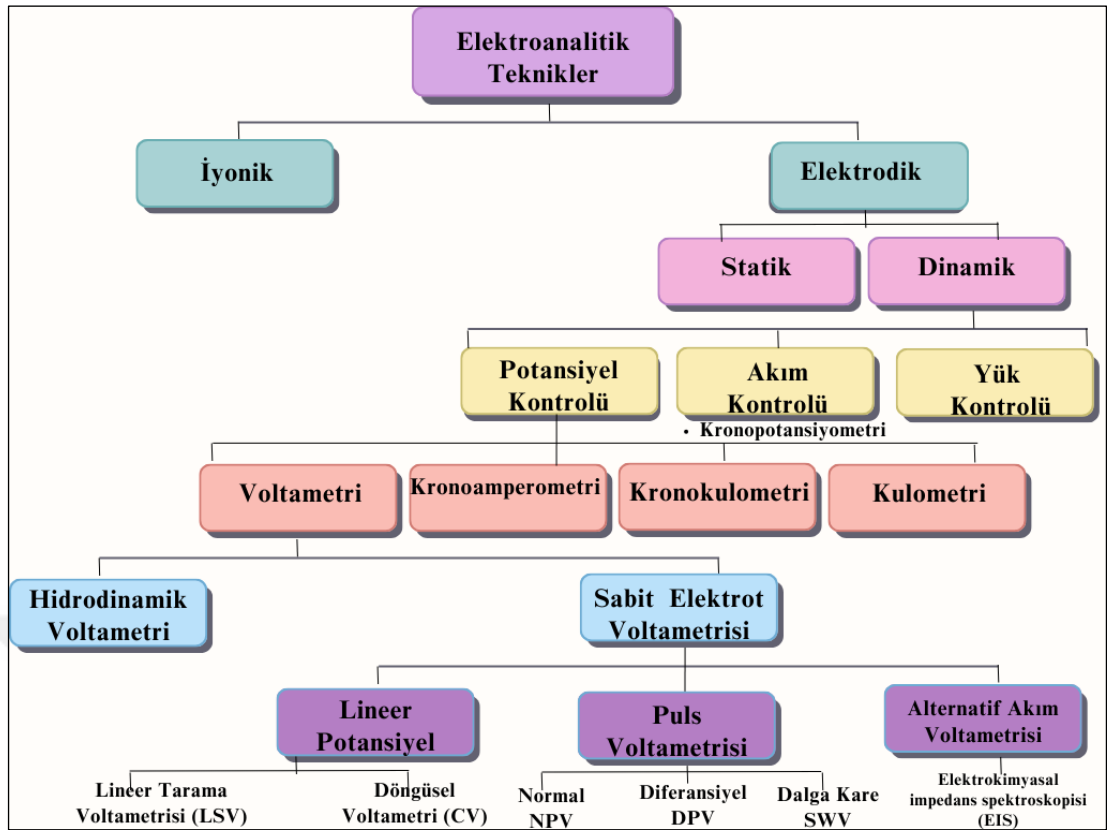
### 2.3.6. Stabilité/Döngü Ömrü

Bir elektrokromun veya elektrokromik bir cihazın kararlılığı, tekrarlayan redoks döngüleri ve doplama–doplama süreçleri altında elektrokromik performansını sürdürme yeteneğini değerlendirir. Elektrokromların performansını doğrudan değerlendirmek ve karşılaştırmak zor ve zorlayıcı olduğundan, elektrokromların performansını doğrudan değerlendirmek ve karşılaştırmak zor ve zordur. Stabilité ve cihaz dayanıklılığının ölçümü ve değerlendirmesi farklı araştırma grupları arasında farklılık gösterir, bu da elektrokromların performansını doğrudan değerlendirmeyi ve

karşılaştırmayı zorlaştırır. Stabilit  ölçümü için ortak bir yaklaşım, elektrokromun veya cihazın önemli bir bozulma veya optik kontrastta belirli bir yüzde düşüşü meydana gelmeden önce kaç redoks döngüsünü sürdürebileceğini kaydetmektir. Bu, döngü ömrünün bir yaklaşımını verir. Elektrokromun veya cihazın redoks d ng lenebilirliği, uygulanan potansiyeller ve anahtarlama süreleri gibi birçok faktörden önemli ölçüde etkilendiğinden, bu tür parametrelerin doğru bir şekilde raporlanması gerekir [124].

## **2.4. Elektroanalitik Teknikler**

Elektroanalitik yöntemler, bir elektrokimyasal hücrede bulunan belirli bir analitin özelliklerini ve miktarını belirleyen analitik kimyanın en önemli dalı olarak kabul edilir. Elektrot arayüzünde gerçekleşen elektrokimyasal özelliklerin ölçümü, ölçülen özelliğin büyüklüğü ile belirli bir kimyasal türün konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi yansıtır. Diğer analitik yöntemlere, örneğin kromatografi veya spektroskopiye kıyasla, elektroanalitik teknikler çok daha basit ve küçültmesi daha kolaydır, ayrıca daha ucuzdur; bu da onları hızlı ve doğru tespit için daha uygun kılar.  l  lebilir sinyallere dayalı olarak, elektroanalitik yöntemler şu şekilde kategorize edilir [160], [161].

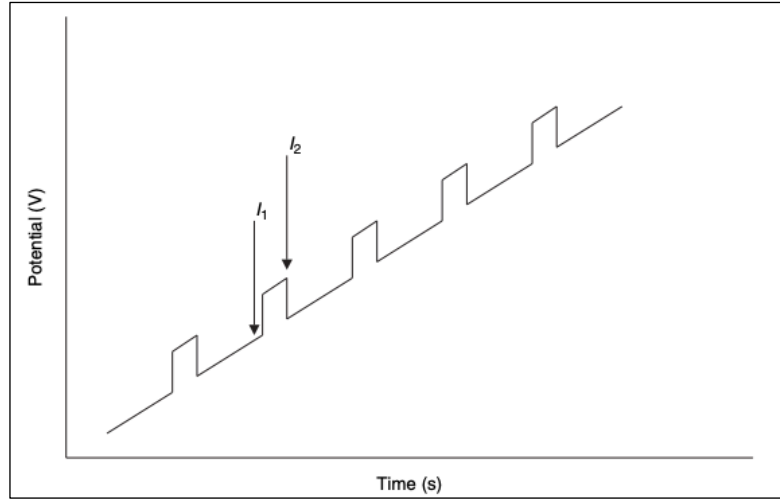


**Şekil 2.4:** Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması.

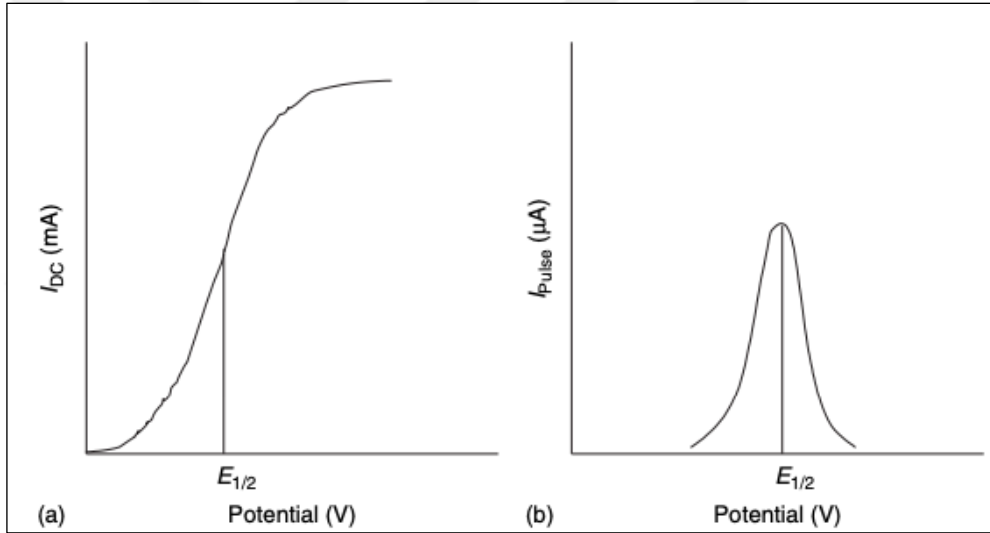
Elektrot yüzeyinde sabit/değişken bir potansiyele maruz bırakılarak üretilen Faraday akımını kaydetmek amacıyla kullanılan bu teknik, bir analitin oksidasyon-indirgeme reaksiyonlarının mekanizmalarını ve kinetiğini, aynı zamanda bir analitin elektrokimyasal reaktivitesini anlamak için çok önemlidir [162]. Voltametri, polarografi ve amperometri olarak adlandırılan iki alt sınıfa ayrılır. Polarografi, bir polarize cıva damla elektrodu (DME) yüzeyinde kimyasal türlerin (iyonlar veya moleküller) oksidasyon veya indirgenmesini içeren bir voltametrik tekniktir. Elde edilen akım-voltaj ( $I-V$ ) eğrisinden, cıva damla elektrodu yüzeyine adsorbe edilen oksitlenmiş ve/veya indirgenmiş madde(ler)in hem konsantrasyonu hem de doğası belirlenebilir [163]. Amperometrik yöntemlerde, elektroaktif molekül(ler)ün oksidasyon veya indirgenme reaksiyonları sabit bir potansiyelde ölçülür. Voltametrimin uygulanması, biyomedikal teşhis ve çevresel analizde geniş bir şekilde kullanılmaktadır [164].

### 2.4.1. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

Diferansiyel Puls Voltametrisi, katekolaminleri tespit etmek için kullanılan ilk elektrokimyasal tekniklerden biridir [165], [166]. Diferansiyel Puls Voltametrisi'nde (DPV), düşük genlikli, kısa pulslar doğrusal bir rampa üzerine bindirilir. Akım, pulsun uygulanmasından önce ve her pulsun sonunda ölçülür, ve akımlar arasındaki fark hesaplanır. Bu prosedür, DC (doğru akım) rampasından kaynaklanan arka plan akımını etkili bir şekilde azaltır ve bu nedenle bu prosedür, çoğu kapasitif akımdan arındırılmış bir Faraday akımına yol açar. DPV'nin önemli avantajı düşük kapasitif akımdır, bu da yüksek duyarlılığa yol açar. DPV'deki küçük adım büyüklükleri aynı zamanda daha dar voltametrik piklere yol açar ve bu nedenle DPV genellikle benzer oksidasyon potansiyellerine sahip analitleri ayırt etmek için kullanılır [167]. DPV kısa pulslar ( $t = 10\text{--}100\text{ ms}$ ) sınırlı genlik ( $DE = 1\text{--}100\text{ mV}$ ) ile doğrusal olarak artan bir DC rampasına (Şekil 2.5) üst üste eklenir. Bu, pulsun akımının yanı sıra yükselen DC rampasının eğiminden kaynaklanan bir DC akımının da elde edildiği anlamına gelir. Pratikte, akım puls uygulamasından önce ( $I_1$ ) ve pulsun sonunda ( $I_2$ ) ölçülür. İlk akım, DC rampasına atfedilirken,  $I_2 - I_1$  farkı potansiyel pulsun akımını yansıtır. Puls akımının sonuç voltamogramları, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi diferansiyel bir şekle sahiptir. Şekil 2.6a'da, doğrusal tarama, döngüsel veya normal puls voltametrisinde elde edilecek ortak voltamogram gösterilirken, Şekil 2.6(b)'de diferansiyel puls voltamogramı gösterilmektedir. Yukarıda açıklandığı gibi, diferansiyel puls voltametrisinde sinyal, puls öncesindeki sinyal ile pulsun sonundaki sinyal arasındaki farkın bir sonucudur. Bu nedenle, Şekil 2.6(a)'da pulsların ortak voltamogramın küçük bir bölümünü kapsadığı görülebilir [168].



**Şekil 2.5:** Diferansiyel puls voltametrisinde uygulanan potansiyelin değişim profili [168].



**Şekil 2.6:** Diferansiyel puls voltametrisinde elektrik akımı sinyali, (a) uygulanan ve lineer olarak artan DC rampasından kaynaklanan DC akım sinyali ve (b) potansiyel pulsların uygulanmasından kaynaklanan sinyal ile birlikte gösterimi [168].

#### 2.4.2. Döngüsel voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV) sırasında, elektrokimyasal akımı çalışma elektroduna uygulanan potansiyele göre ölçeriz ve çalışma potansiyeli belirli bir hızda sweep edilir (veya volt başına saniye cinsinden tarama hızı). Daha önce tartıştığımız gibi, potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında ölçülürken, akım çalışma

elektrodu ile karşı elektrot arasında ölçülür. Elektrokimyasal akım x-ekseninde çizilirken çalışma elektrodu potansiyeli y-ekseninde çizilir. Ölçümler sırasında, WE potansiyeli belirli bir değere ulaştığında (verilen bir değerde) başlangıç potansiyeline geri döner. Bu, ona CV adını vermemizin nedenidir. Bu döngüsel deneyi ihtiyacımıza göre çok kez tekrarlayabiliriz. Bu nedenle, CV, redoks türlerinin oksidasyon ve indirgenme süreçleri sırasında üretilen elektrokimyasal akımı ölçmek amacıyla çalışma elektrodunun potansiyelini döndürerek gerçekleştirilir. Redoks reaksiyonu sırasında elektronlar analitten çalışma elektroduna veya elektrotlardan analite doğru transfer edilir [169].

#### **2.4.3. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS)**

Kararlı olmayan durum ölçüm teknikleri, daha karmaşık elektrokimyasal sistemlerin elektrot kinetiğinin araştırılması için son derece uygun olduğu bilinmektedir. Elektrokimyasal sistemin pertürbasyonu, kararlı durumun kaymasına neden olur. Yeni bir kararlı duruma geçişin hızı, karakteristik parametrelere bağlıdır (reaksiyon hızı sabitleri, difüzyon katsayıları, yük transfer direnci, çift tabaka kapasitesi). Elektron transferi tarafından meydana gelen doğrusal olmayan etkiler nedeniyle düşük amplitüdlü pertürbasyon sinyalleri gereklidir. Elektrot durumunun küçük pertürbasyonunun avantajı, kullanılan ilgili matematik denklemlerin çözümlerinin genellikle doğrusal olduğu sınırlayıcı formlara dönüştürülmesidir. İmpedans spektroskopisi, iletken elektrotların malzemelerinin ve ara yüzeylerinin elektriksel özelliklerinin araştırılması için güçlü bir yöntemi temsil eder. Uygulama alanları, yüklerin hacim veya arayüzey bölgelerindeki kinetiği, iyonik veya karışık iyonik–iyonik iletkenlerin yük transferi, yarıiletken elektrotlar, elektrot süreçlerinin korozyon inhibitörleri, metaller üzerinde kaplamaların araştırılması, malzemelerin karakterizasyonu ve katı elektrolit ile katı hal cihazlarıdır [170].

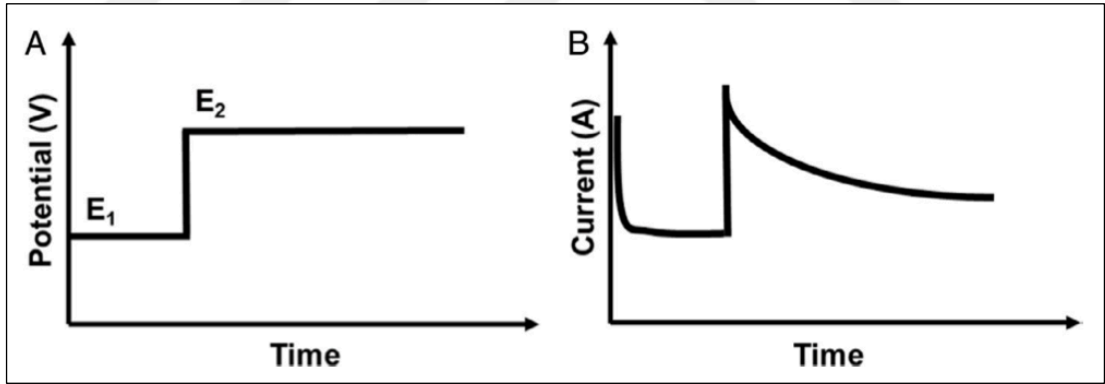
#### **2.4.4. Kronoamperometri (CA)**

Kronoamperometri'de voltaj başlangıçta bir dinlenme potansiyeline (E1) getirilir, burada ilgi duyulan analitlerin herhangi birinin oksidasyonu veya indirgenmesi gerçekleşemez. Voltaj daha sonra, ilgi duyulan analitin açıkça oksidasyonunun veya indirgenmesinin gerçekleşebileceği bir değere (E2) basamaklandırılır. Dalga formu

**Şekil 2.7'**de gözlemlenebilir. E1 uygulandığında, şarj akımı katkısı, elektrokimyasal ölçümler sırasında etkili bir şekilde arka plan akımı olarak gözlemlenebilir. Bu, elektrokimyasal ölçümlerde her zaman sıfırdan farklı bir temel yanıt olduğu anlamına geldiği için, bu, gerçekleştirilen faradaik ölçümleri önemli ölçüde etkileyebilir. Elektrot E2'ye basamaklandığında, ilgi duyulan analitin tam oksidasyonuna veya indirgenmesine izin veren bir değere, sonuçta faradayik akım elektrot yüzey konsantrasyonu sıfıra düştüğünde anında yükselir. Analit konsantrasyonu zamanla azaldıkça, akım zamanın karekökü ile azalır ( $t^{1/2}$ ) [171]. Büyük elektrotlar için, akım Cottrell denklemi tarafından verilir:

$$i = \frac{nFAc\sqrt{D}}{\pi t} \quad (2.10)$$

$i$  akımı,  $n$  transfer edilen elektron sayısı,  $F$  Faraday sabiti,  $A$  elektrodun alanı,  $c$  analitin başlangıç konsantrasyonu,  $D$  analitin difüzyon katsayısı ve  $t$  zamanıdır.



**Şekil 2.7:** Kronoamperometri. (A) uygulanan dalga formu ve (B) beklenen çıkış, burada akıştaki sıçrama, E2'nin uygulanmasından kaynaklanan bir gözlem olarak görülmektedir [171].

#### 2.4.5. Kronopotansiyometri (CP)

"Kronopotansiyometri" tekniği ile genellikle sabit bir akım kontrol edilir ve genellikle bir referans elektrotuna göre zamanla bir elektrodun potansiyeli izlenir. Çözelti genellikle karıştırılmamış olabilir, ancak genellikle bir destek elektroliti fazlasını



içerir, bu nedenle difüzyon kütle taşımanın ana mekanizmasıdır. Bu teknik, genellikle uygulanan potansiyele göre döngüsel voltametri (CV) verilerinden elde edilen ve EC malzemesinin farklı uygulanan potansiyellere yanıt olarak absorpsiyon veya transmittans değişikliklerinden ampirik olarak belirlenen çalışma potansiyellerini içerir [172].

## **2.5. Analitik Validasyon Metotları**

Analitik prosedür, analizin nasıl gerçekleştirileceğine dair yöntemi ifade eder. Her analitik testi gerçekleştirmek için gerekli adımları detaylı bir şekilde açıklamalıdır. Bu, ancak bununla sınırlı olmamak kaydıyla şunları içerebilir: örnek, referans standardı ve reaktanların hazırlıkları, cihazın kullanımı, kalibrasyon eğrisinin oluşturulması, hesaplama için formüllerin kullanımı, vb.

### **2.5.1. Hassaslık**

Bir analitik prosedürün hassasiyeti, belirlenen koşullar altında aynı homojen örnekten elde edilen çoklu örneklemeden alınan ölçümler arasındaki yakınlığı (dağılım derecesini) ifade eder. Hassasiyet, homojen, gerçek örnekler kullanılarak gerçekleştirilir. Ancak homojen bir örnek elde etmek mümkün değilse, yapay olarak hazırlanmış örnekler veya bir örnek çözeltisi kullanılarak araştırılabilir. Bir analitik prosedürün hassasiyeti genellikle bir dizi ölçümün varyansı, standart sapması veya varyasyon katsayısı olarak ifade edilir.

### **2.5.2. Tekrarlanabilirlik ve Tekrarüretilebilirlik**

Tekrarlanabilirlik sensörlerin performansını karakterize etmek için önemli parametrelerin temsil edildiği ve genellikle ortalama ölçümlere göre yüzde olarak ifade edilen bağıl standart sapma olarak ifade edilir. Tekrarüretilebilirlik, farklı çalışma koşulları altında (farklı operatörler, farklı enstrümantasyonlar, farklı kurulumlar) aynı uyarılar uygulandığında sınırlı değişkenlere karşı gösterdiği hassasiyeti ifade eder. Aynı çalışma koşulları ve ölçüm kurulumu altında aynı giriş uyarıları uygulandığında sınırlı değişkenlikle tepki gösterme yeteneğidir. Tekrarlanabilirliği değerlendirmek için özel protokoller, her ölçüm sırasında transdüser özelliklerine getirilen

değişiklikleri dikkate almalı ve uygun bir protokol uygulamalıdır. Biyosensörlerin doğrulama aşamasında, tekrarlanabilirlik en sık değerlendirilen parametredir, çünkü aynı enstrümantasyon kullanılarak aynı sensörler veya aynı işlevsellik protokolüyle işlenmiş aynı partiden gelen sensörler üzerinde tekrarlanan ölçümler gerçekleştirilir. Tekrarlanmış ölçümler, bir çoğaltılmış deney kurulumunu gerektiriyorsa, o zaman daha doğru bir ifadeleme ile tekrar üretilebilirlikten bahsetmek daha doğrudur [173].

### **2.5.3. Tespit Limiti**

Bir analitik prosedürün tespit limiti, bir örnek içindeki analitin tespit edilebilen ancak kesin bir değer olarak ölçülemeyen en düşük miktarıdır.

### **2.5.4. Kantitatif Limit**

Bir bireysel analitik prosedürün kantitatif limiti, bir örnek içindeki analitin uygun hassasiyet ve doğrulukla kantitatif olarak belirlenebilen en düşük miktarıdır. Kantitatif analizlerin bir parametresidir ve özellikle özüt matrislerindeki bileşiklerin düşük seviyelerinin belirlenmesi için kullanılır ve/veya safsızlıkların ve/veya bozunma ürünlerinin belirlenmesinde özellikle kullanılır.

### **2.5.5. Aralık**

Bir analitik prosedürün aralığı, analitik prosedürün uygun düzeyde hassasiyet, doğruluk ve doğrusallığa sahip olduğunu gösteren örnek içindeki analitin konsantrasyonunun (miktarının) üst ve alt sınırları arasındaki aralıktır.

### **2.5.6. Spesifiklik**

Özgüllük, analitin beklenen şekilde bulunabilecek bileşenlerin varlığında açıkça değerlendirme yeteneğidir. Tipik olarak bunlar, safsızlıklar, bozunma ürünleri, matris vb. içerebilir. Bir bireysel analitik prosedürün özgüllüğü, diğer destekleyici analitik prosedür(ler) tarafından telafi edilebilir [174].

### **2.5.7. Geri Kazanım**

Geliştirilen elektrokimyasal sensörün potansiyel pratik uygulamasını doğrulamak için standart ekleme yöntemi kullanılarak geri kazanım testleri yapılır [175].



### 3. DENEYSEL

#### 3.1. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Malzemeler

**Tablo 3.1:** Tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler.

| Kimyasal İsmi                                                                                                     | Cas No       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Sodyum Dihidrojen Fosfat Dihidrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Isolab)                 | 584-08-7     |
| Disodyum Hidrojen Fosfat Dihidrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Emsure)                 | 10028-24-7   |
| Hidrojen Peroksit (%35, Isolab)                                                                                   |              |
| Okzalik Asit Dehidrat (Isolab)                                                                                    | 6153-56-6    |
| Susuz Potasyum Karbonat (Isolab)                                                                                  | 584-08-7     |
| Lityum Perklorat ( $\text{LiClO}_4$ , Sigma Aldrich)                                                              | 7791-03-9    |
| Sodium Hidroksit ( $\text{NaOH}$ , Isolab)                                                                        | 1310-73-2    |
| İridyum(IV) Klorür ( $\text{IrCl}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , Alfa Aesar)                                      | 10025-97-5   |
| Potasyum Hekzasiyanoferrat(III) ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , Sigma Aldrich)                             | 13746-66-2   |
| Potasyum Hekzasiyanoferrat(II) Trihidrat ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Emsure) | 14459-95-1   |
| N-(6-Kloro-3-Pridilmetil)-N-Siyano-N-Metilasetamit (Sigma Aldrich)                                                | 160430-64-8  |
| Deltametrin (Sigma Aldrich)                                                                                       | 52918-63-5   |
| Paratyon (Fluka)                                                                                                  | 56-38-2      |
| Potasyum Klorür (Isolab)                                                                                          |              |
| Potasyum Hidroksit (Emsure)                                                                                       | 1310-58-3    |
| Metanol (Honeywell)                                                                                               | K3430S       |
| Hidroklorik Asit (Isolab)                                                                                         | LR0752107AHQ |
| Asetik Asit (Glacial) (Isolab)                                                                                    | P1E054201E   |
| Kobalt Nitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ RPE-ACS, (Carlo Erba)                          | 10026-22-9   |
| Potasyum Nitrat %99,99 Trace Metals Basis $\text{KNO}_3$ Sigma-Aldrich                                            | 7757-79-1    |
| Sodyum Asetat Trihidrat $\geq \% 99,5 \text{ CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                         | 6131-90-4    |
| Sodyum Sülfat (Emsure)                                                                                            | 7757-82-6    |
| 1,2-Fenilendiamin (Merck)                                                                                         | 95-54-5      |
| Etanol (Honeywell)                                                                                                | K1060S       |
| Pirol                                                                                                             | 109-97-7     |
| 2-Aminotiyofenol %98 (Thermo Scientific)                                                                          | 137-07-5     |
| Tetrabutylamonyum Perklorat (Sigma Aldrich)                                                                       | 1923-70-2    |
| Nikel(II) Sülfat Hekzahidrat (Merck)                                                                              | 10101-97-0   |

## **3.2. Tez Çalışması Kapsamında Kullanılan Cihazlar**

### **3.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)**

Filmlerin fonksiyonel gruplarına ait piklerdeki değişimin belirlenmesi, MIP elektrot ile NIP elektrot karşılaştırıldığında polimerin fonksiyonel grubu ile analit arasındaki etkileşim hakkında bilgi sahibi olmak için FT-IR (Perkin Elmer Spectrum 100) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.2. X Işını Kırınım Analizi (XRD)**

Modifiye elektrotlara ait diferansiyel pikler hakkında bilgi sahibi olmak için X-ray Diffraktometresi (Bruker Smart Apex II Quazar) gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.3. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)**

Modifiye elektrotların morfolojik ve yapısal karakterizasyonları gerçekleştirmek ve yüzey özellikleri, homojenliği ve film kalınlığı gibi önemli parametreler hakkında bilgi sahibi olmak için Philips XL 30 SFEG SEM cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.4. Işık Kaynağı ve Yüksek Çözünürlüklü Spektrometre**

MIP ve NIP elektrotların eş-zamanlı spektroelektrokimyasal tekniklerle karakterizasyonu, filmlerin spektroskopik ve renk değişimlerinin eş-zamanlı spektroelektrokimyasal ölçümlerle kantitatif olarak belirlenmesi amacıyla DH-mini UV-VIS-NIR ışık kaynağı (Ocean optics) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma aynı zamanda modifiye elektrotların cevap süresi, optik kontrast, renklilik verimi ve optik kararlılık değerlerini belirleme amacını taşımaktadır.

### **3.2.5. Potansiyostat**

Elektrokimyasal sensör performansı ve karakterizasyon için Gamry, Interface 1010B, Potentiostat/Galvanostat ZRA) cihazı ile DPV, CV, CA,CP, EIS ölçümleri gerçekleştirildi.

### **3.2.6. Geçirimli Elektron Mikroskopi (TEM)**

Modifiye elektrotların morfolojik ve yapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek ve yüzey özellikleri, film yüzey alanı, homojenliği ve film kalınlığı gibi önemli parametreler hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla FEI TALOS F200S TEM 200 kV cihazı kullanılarak TEM analizi gerçekleştirildi.

### **3.2.7. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)**

Eş-zamanlı olarak gerçek örnek analizi, güvenilirlik ve hassasiyeti yüksek olan G1315B diyot dizisi dedektörü (DAD) ve C18 kolonu (Kromasil, 250x4,6 mm2 i.d., 5 nm) donanımına sahip Agilent HPLC sistem (1100 series) cihazıyla gerçekleştirilmiş ve pestisit tayin sonuçları karşılaştırılmıştır.

### **3.2.8. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)**

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ile MIP elektrodun pestisit ile etkileşmeden önce ve sonrasındaki spektrumları karşılaştırılarak pestisite ait elementlerin var olup olmasına göre etkileşimin gerçekleşip gerçekleşmediği tespit edildi.

### **3.2.9. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)**

X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) analizi yapısal karakterizasyonları gerçekleştirmek ve bağ enerjilerindeki değişimi belirlemek için gerçekleştirildi.

### **3.2.10. Brunauer-Emmett-Teller (BET)**

Yüzey alanındaki artışa bağlı olarak yüzeydeki oyuk sayısı ve oyukların çapı hakkında bilgi edinildi. Ayrıca, MIP elektrotların pestisit ile etkileşim öncesinde ve sonrasında azot adsorpsiyon-desorpsiyon ile spesifik yüzey alanları ve oyukların kantitatif tespiti için Micromeritics Instrument Corp. Gemini VII Version 5.03 cihazı ile Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi gerçekleştirildi.

### 3.2.11. Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu

Modifiye elektrotların morfolojik ve yapısal karakterizasyonunu gerçekleştirmek ve yüzey özellikleri, film yüzey alanı, homojenliği ve film kalınlığı gibi önemli parametreler hakkında bilgi edinmek amacıyla Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) analizi gerçekleştirildi.

## 3.3. Asetamiprit MIP ve NIP Sensörlerinin Hazırlanması

Asetamiprit sensörü için metal oksit olarak  $\text{IrO}_2$ , monomer olarak pirol ve analit olarak asetamiprit kullanılmıştır.

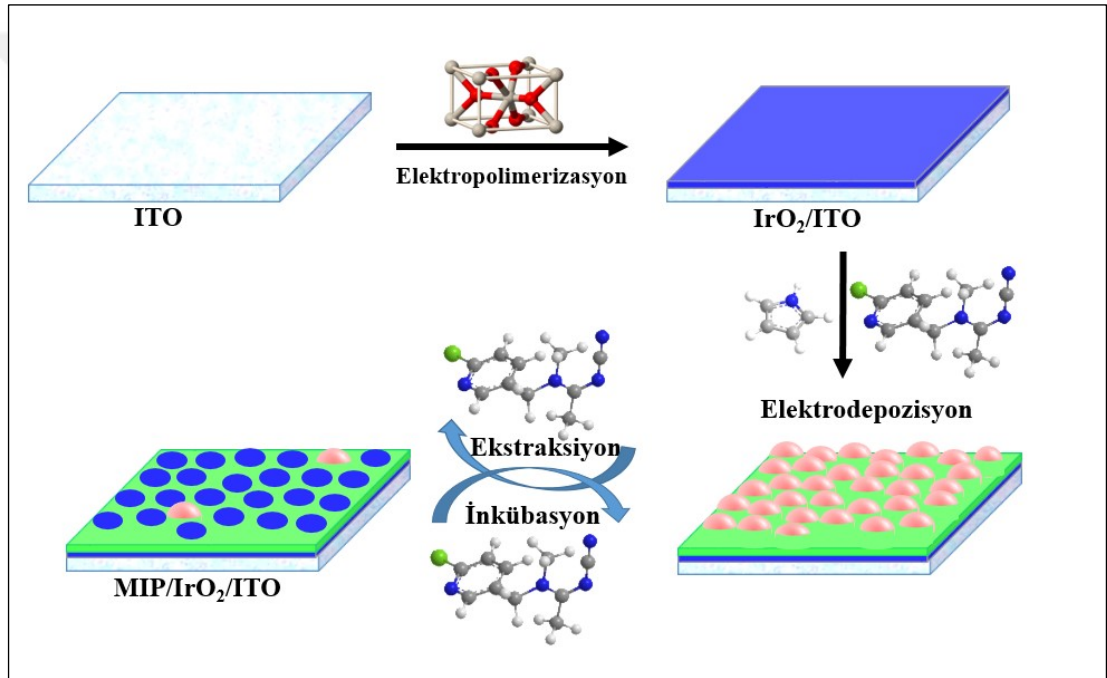
### 3.3.1. $\text{IrO}_2$ /ITO Elektrodunun Hazırlanması ve Modifikasyonu

ITO (İndiyum Kalay Oksit) elektrotları sabunlu su, destile su, aseton, etanol ve destile su kullanılarak ultrasonik banyoda sırayla 10'ar dakika temizlendi ve sonrasında argon gazı altında kurutuldu. Elektrokimyasal ölçümler, bir potansiyostat tarafından çalışma elektrotu olarak ITO, yardımcı elektrot olarak Pt teli ve referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) kullanılarak üç elektrotlu bir sistemde gerçekleştirildi.  $\text{IrO}_2$  S. Kakooei ve ark.'nın [176] deneysel prosedürü kullanılarak hazırlandı. Kısaca, 150 mg  $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 100 mL suda 10 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 360 mg okzalik asit eklenip tamamen çözüldü. 1 mL hidrojen peroksit eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Çözütün pH'ı 10,5 oluncaya kadar susuz potasyum karbonat eklendi ve açık yeşil bir çözelti elde edildi. Laboratuvarında iki gün koyu mavi rengine dönüşmesi şeklinde kararlı hale gelmesi için beklendi. Bu çözelti elektrokimyasal hücreye transfer edildi ve -0,50 V-0,65 V potansiyel aralığında CV tekniği uygulanarak elektropolimerizasyon gerçekleştirildi. Kaplama kalınlığı döngü sayısı (50, 100, 150, 200 döngü) ile kontrol edildi ve farklı kalınlıklarda filmler elde edildi.

### 3.3.2. MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO ve NIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO Elektrotlarının Hazırlanması

MIP ve NIP filmlerin elektrosentezi  $\text{IrO}_2$ /ITO üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elektrolit, 10 mM pirol ve 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  içeren etanol/su (20:80 v/v) solüsyonu ile hazırlandı. Daha sonra elektrolite 1 mM asetamiprid (analit) eklendi. CA tekniği ile  $\text{IrO}_2$ /ITO (1  $\text{cm}^2$  yüzey alanı) üzerine çeşitli sürelerde (50, 100, 200, 300 ve 400 sn)  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 'ye

karşı 1,10 V'a ayarlanmış bir potansiyel ile elektrodpozisyon gerçekleştirildi. Analit molekülünün polimer matrisinden kaldırılması için elektrolit olarak metanol/asetik asit (90:10 v/v) kullanıldığı çözeltide -0,5 V ile 1,4 V potansiyel aralığında farklı döngü sayısında (2, 4, 6, 8 ve 10 döngü) CV döngüsü alındı. Elektrodu polimer matrisine bağlanmayan analit moleküllerinden ve etkileşime girmemiş reaktiflerden temizlemek için su ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutma işlemi gerçekleştirildi. Benzer proses NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodun eldesinde MIP'den farklı olarak analit molekül olmadan elektrodpozisyon adımları uygulanarak gerçekleştirildi. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun hazırlanma süreci **Şekil 3.1**'de verildi.



**Şekil 3.1:** MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodunun hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.

### 3.3.3. Elektrokimyasal Sensör Ölçümleri

Elektrokimyasal sensör ölçümleri potansiyostat kullanarak üç elektrotlu hücre konfigürasyonunda gerçekleştirildi 0,1 M fosfat tampon çözeltisinde (PBS) -0,2 V ile +0,8 V potansiyel aralığında DPV tekniği uygulanarak gerçekleştirildi. PBS, 0,1 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ve ultra saf sudan hazırlandı. PBS'nin pH'ı (4,0, 7,0 ve 10,0) NaOH ve HCl çözeltisi ile düzenlendi. Elektrotların elektrokimyasal davranışlarını incelemek için 0,1 M KCl içeren 5 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ve 5 mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> içindeki için



50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında Ag/AgCl'ye karşı -0,2 V ile 0,8 V CV ölçümleri ve 10 mV AC gerilimde 20000 Hz-0,1 Hz frekans aralığında EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Asetamiprit çözeltileri 10<sup>-9</sup> M ile 10<sup>-6</sup> M konsantrasyon aralığında hazırlanarak MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotları farklı inkübasyon sürelerinde (5, 10, 20, 40, 60 ve 80 dakika) bekletilmiştir. PBS ortamında sensör performansını belirlemek için DPV analizleri gerçekleştirilmiştir. En düşük algılama limiti (limit of detection, LOD),  $3S_b/m$  denklemi kullanılarak hesaplandı; burada  $S_b$ , standart sapmadır (n=5) ve m, kalibrasyon grafiğinin eğimidir.

### **3.4. Deltametrin MIP ve NIP Sensörlerinin Hazırlanması**

Deltametrin sensörü için metal oksit olarak Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, monomer olarak 1,2-fenilendiamin ve analit olarak deltametrin kullanılmıştır.

#### **3.4.1. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO Elektrodunun Hazırlanması ve Modifikasyonu**

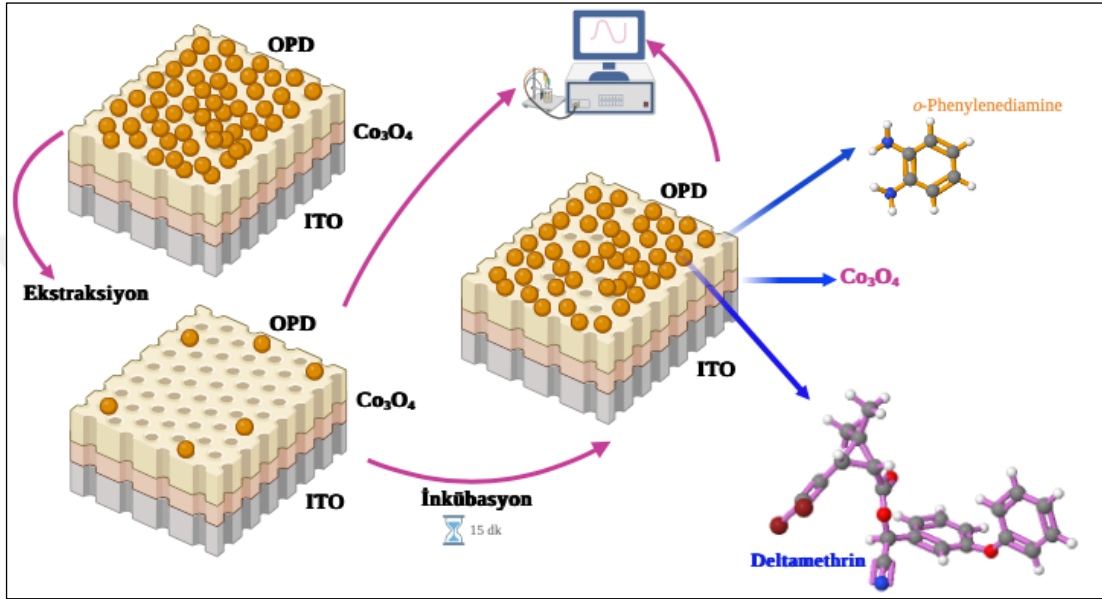
ITO elektrotları temizlendikten sonra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hazırlanması için Xinrui Y. ve ark.'nın [32] deneysel prosedürü kullanıldı. Kısaca 0,36 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 25 ml suda manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü. 0,34 gr CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O ve 0,25 g KNO<sub>3</sub> eklenerek manyetik karıştırıcıda çözüldü. Koyu pembe bir çözelti elde edildi. Hazırlanan çözelti elektrokimyasal hücreye aktararak 1,0 V sabit potansiyelde CA tekniği uygulanarak elektrodepozisyon gerçekleştirildi. Farklı elektrodepozisyon sürelerinde (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 sn) filmler elde edildi.

#### **3.4.2. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarının hazırlanması**

Elektropolimerizasyon aşaması Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO üzerinde gerçekleştirildi. Elektrolit, 10 mM 1,2-fenilendiamin ve 0,1 M PBS solüsyonu ile hazırlandı. Daha sonra elektrolite 1 mM deltametrin (analit) eklendi. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün elektropolimerizasyonu farklı döngü sayılarında (5, 10, 15 ve 20 döngü) Ag/AgCl referans elektroda göre -0,35-1,2 V potansiyel aralığında CV tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Analit molekülünün polimer matrisinden kaldırılması için elektrolit olarak metanol (5, 10, 15 ve 20 dakika) kullanılarak farklı dakikalarda bekletildi. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrot yüzeyinin polimer

matrisine bağlanmayan analit moleküllerinden ve etkileşime girmemiş reaktiflerden temizlenmesi için su ile yıkama ve oda sıcaklığında kurutma işlemi gerçekleştirildi.

Benzer proses NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun eldesinde MIP elektrodundan farklı olarak analit molekül kullanılmaksızın elektropolimerizasyon adımları uygulanarak gerçekleştirildi. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'nun hazırlanma süreci **Şekil 3.2**'de verilmiştir.



**Şekil 3.2:** MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun hazırlanma sürecinin şematik gösterimi.

### 3.4.3. Elektrokimyasal Sensör Ölçümleri

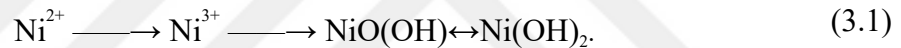
Elektrokimyasal sensör ölçümleri Gamry potansiyostat kullanarak üç elektrotlu hücre konfigürasyonunda gerçekleştirildi. 0,1 M KCl içeren 5 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> and 5 mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ortamında Ag/AgCl'e göre -0,35 V ile 1,2 V potansiyel aralığında 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında CV tekniği uygulanarak elektrokimyasal davranışları kaydedildi. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotları 10<sup>-9</sup> M ile 10<sup>-6</sup> M konsantrasyon aralığında hazırlanan deltametrin solüsyonları farklı inkübasyon sürelerinde (5, 10, 15 ve 20 dakika) inkübe edildi. Daha sonra sensör performansını belirlemek için yapılan CV analizleri [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> redoks ortamında gerçekleştirildi.

### 3.5. Paratasyon MIP ve NIP Sensörlerinin Hazırlanması

Paratasyon sensörü için metal oksit olarak NiO, monomer olarak o-aminotiyofenol ve analit olarak paratasyon ile çalışılmıştır.

#### 3.5.1. NiO/ITO Elektrodunun Hazırlanması ve Modifikasyonu

ITO elektrotları temizlenme aşamasından sonra elektrokimyasal analizler üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilmiştir. Nikel oksitin anodik elektropozisyon işlemi için 0,13 M NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,13 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> malzemeleri 0,1M NaOAc karışımı içinde karıştırılarak 6,5 ile 7,5 arasında NaOAc tamponunda hazırlanmıştır. Nikel oksihidroksit filmi, Ni<sup>2+</sup>'nin Ni<sup>3+</sup>'e oksidasyonu ile elektrodpozisyon gerçekleştirilir ve reaksiyonu aşağıda şematik olarak ifade edilmiştir [177]:



NiO hazırlanması için M. S. Wuark ve ark.'nın [178] deneysel prosedürü kullanıldı. Nikel oksidin homojenliği ve yapışkanlığı sağlamak için ön işlem olarak, her ITO örneği için 1M NaOH içinde 30 saniye boyunca 2,0 mA cm<sup>-2</sup>'lik bir akım uygulandı. Çöktürme sırasında 1 saat boyunca sabit bir akım olan 0,25 mA cm<sup>-2</sup> uygulandı. Elde edilen nikel oksit filmi deiyonize su ile yıkandı ve 300 °C'de 1 saat boyunca işlem gördü. Kaplama kalınlığı 1600, 2600, 3600, 4600 ve 5600 saniyelere göre kontrol edildi ve farklı kalınlıklarda filmler elde edildi.

#### 3.5.2. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotlarının Hazırlanması

MIP ve NIP filmlerin elektrosentezi NiO/ITO (1 cm<sup>2</sup> yüzey alanı) üzerinde elektrodpozisyonundan sonra gerçekleştirilmiştir. Elektrodpozisyon, NiO/ITO üzerinde çeşitli sürelerde (1600, 2600, 3600, 4600 ve 5600 saniye) Ag/AgCl'ye karşı sabit bir akım olan 0,25 mA cm<sup>-2</sup> ile CP tekniği kullanılarak ITO üzerinde gerçekleştirildi. MIP ve NIP filmlerin sentezi için, 10 mM o-aminotiyofenol, 10 mM TBAP içeren metanol solüsyonu ile hazırlandı. Daha sonra elektrolite 1,0 mM



elektrotların elektrokimyasal davranışlarını incelemek için CV ve EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. CV ölçümleri, 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında Ag/AgCl'ye karşı -0,2 V ile 0,7 V arasında kaydedildi. EIS ölçümleri 10 mV AC gerilimde 20000 Hz-0,1 Hz frekans aralığında kaydedildi. Paratyon solüsyonları 10<sup>-9</sup> M ile 10<sup>-6</sup> M konsantrasyon aralığında hazırlandı. Hazırlanan MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotları farklı inkübasyon sürelerinde (5, 10, 15 ve 20 dakika) bekletildi. Daha sonra sensör performansını belirlemek için yapılan DPV analizleri PBS solüsyonunda gerçekleştirildi.

#### 3.5.4. Eş-zamanlı (*In-situ*) Spektroelektrokimyasal Ölçümler

*In-situ* spektroelektrokimyasal (SEC) ölçümleri üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu olarak MIP/ IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/ IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotları, referans elektrotu olarak Ag/AgCl elektrotu, yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Elektrolit olarak optimize edilmiş pH'de 0,1 M PBS kullanılmıştır. Deltametrin için elektrolit olarak optimize edilmiş 0,1 M PBS ortamında çalışma elektrodu olarak MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarla *in-situ* SEC ölçümleri gerçekleştirilirken paratyon tespiti için aynı sistemde elektrolit olarak optimize edilmiş pH'de 0,1 M PBS ve 0,1 M LiClO<sub>4</sub> ortamında çalışma elektrodu olarak MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarla gerçekleştirilmiştir.

#### 3.5.5. Gerçek Örnek Hazırlama Prosedürü ve HPLC Şartları

Asetamiprit pestisit tespiti için domates, salata, greyfurt ve portakal örnekleri önce blender kullanılarak parçalandı ve filtre kağıdı ile süzüldü. Elde edilen sıvılar herhangi bir işleme tabi tutulmadan HPLC ve elektrokimyasal numunelerdeki asetamiprit pestisit miktarının belirlenmesinde kullanıldı. Farklı lineer aralıklar nedeniyle gerçek numune analizinin değerlendirilmesi sırasında voltametrik ölçüm için 2 mL'lik PBS'ye 2 mL domates, salata, greyfurt ve portakal örnekleri eklenmiş ve gerçek örneklerdeki asetamiprit miktarı -0,2 V ile +0,8 V arasında DPV ölçümü alınarak gerçekleştirilmiştir. HPLC prosedürü asetamipritin tayini için literatürde [179] bildirilen metoda göre 245 nm'de, domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde elektrokromik pestisit sensörünün geliştirilmesini doğrulamak için kullanılmıştır. HPLC analizi için 25 °C'de 1,0 mL.dk<sup>-1</sup> akış hızında mobil faz ACN:su (30:70) ve

numunenin enjeksiyon hacmi 50 µL olarak ayarlandı. Ayırma, asetamiprit pestisit için alıkonma süresinin 7,7 dakika olduğu izokratik elüsyon ile gerçekleştirildi. HPLC’de kalibrasyon eğrisi elde etmek için 1000 mM asetamiprit stok çözeltisinden hazırlanan 5, 10, 25, 50, 100 ve 500 mM pestisit kullanıldı. HPLC analizinden önce gerçek ve standart çözeltilerin filtrasyonu için Millipore 0,22 µm membran kullanıldı.

Deltametrin pestisitinin tespiti için de aynı hazırlıklar yapılmıştır. Gerçek örneklerdeki deltametrin miktarı CV ile -0,35 V ile +1,2 V arasında gerçekleştirilmiştir. Deltametrin tayini için HPLC deneyleri, literatürde verilen yöntemin modifiye edilmesiyle gerçekleştirilmiştir [180], [181]. Deltametrin için 220 nm’de elektrokromik pestisit sensörünün doğruluğu için HPLC sistemi kullanılmıştır. HPLC’de deltametrini analiz etmek için ACN ve %0,05 fosforik asit içeren su (90:10) 25 °C’de 1,0 mL.dk<sup>-1</sup> akış hızında kullanılmış ve numunenin enjeksiyon hacmi 10 µL olarak ayarlandı. Ayırma, alıkonma süresinin 8,2 dk olduğu izokratik elüsyon ile gerçekleştirilmiştir. 1000 µM stok çözeltisinden HPLC için kalibrasyon eğrisi elde etmek için 50, 100, 250, 500 ve 1000 µM konsantrasyonları kullanılmıştır.

Paratyon tespiti için HPLC deneyleri literatürde verilen metodun modifiye edilmesiyle gerçekleştirildi [181], [182]. 280 nm’de paratyon tespiti için elektrokromik pestisit sensörünün gelişimini doğrulamak amacıyla HPLC sistemi kullanılmıştır. ACN ve %0,05 fosforik asit içeren su (95:5) mobil fazı, 25 °C’de 1,0 mL.dk<sup>-1</sup> akış hızında kullanıldı ve numunenin enjeksiyon hacmi 20 µL olmuştur. Ayırma, alıkonma süresinin 3,6 dakika olduğu izokratik elüsyon ile 50, 100, 250, 500 ve 1000 µM konsantrasyonlarında HPLC için kalibrasyon eğrisini elde etmek için 1000 µM konsantrasyonları kullanılmıştır.

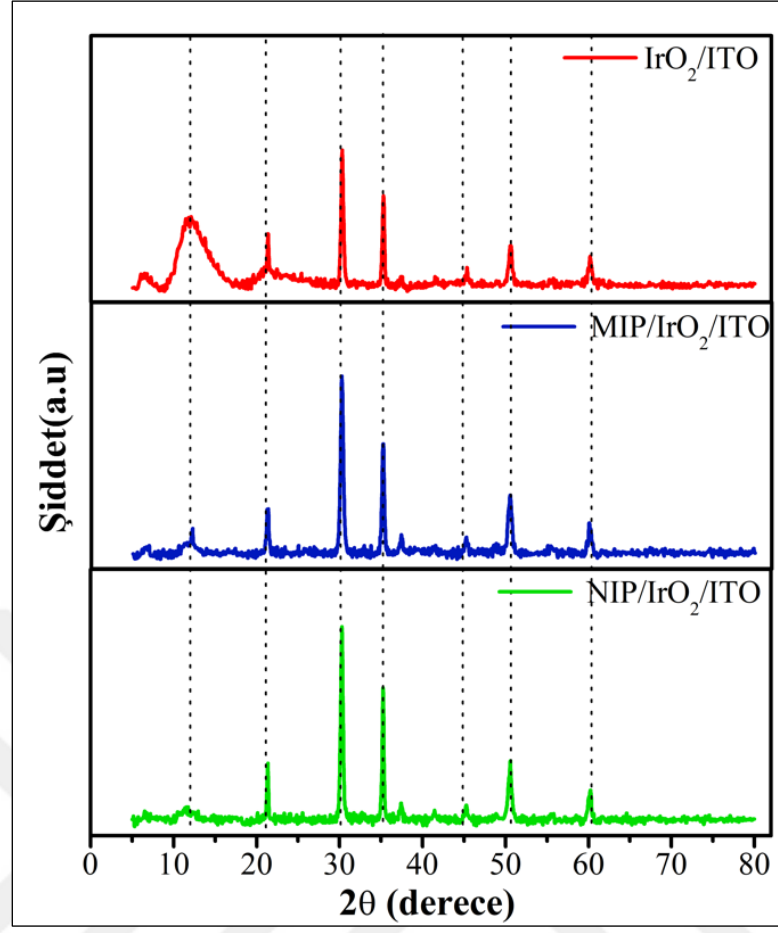
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1.1. Asetamiprit MIP Sensörünün Elektrokimyasal, Elektrokromik, Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilbilirlik, Tekrarlanabilirlik Gerçek Örnek Analiz Ölçüm Sonuçları

Asetamiprit sensörü için metal oksit olarak  $\text{IrO}_2$ , monomer olarak pirol ve analit olarak asetamiprit ile çalışılmıştır.

### 4.1.2. MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO ve NIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO Elektrotların Karakterizasyonları

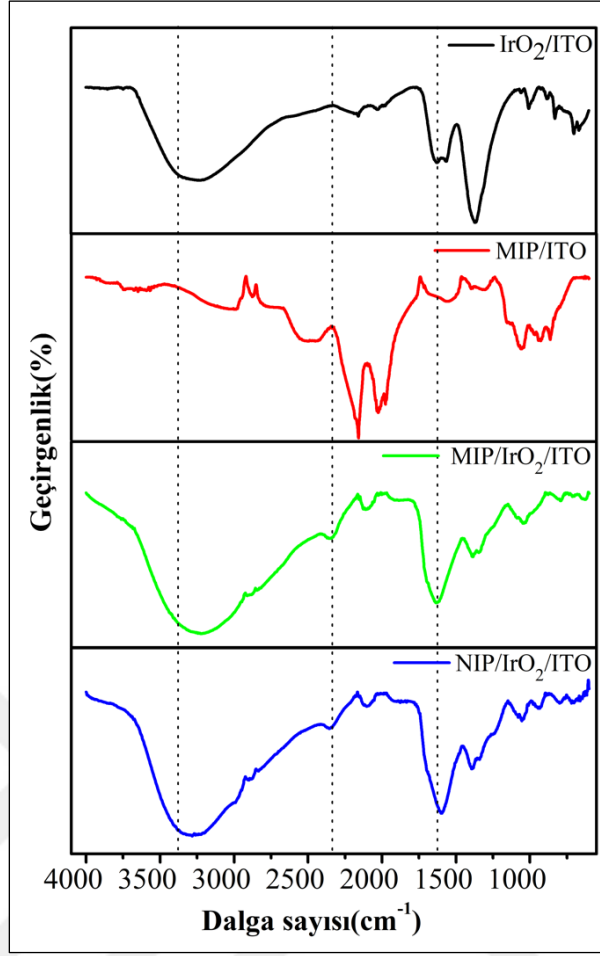
Modifiye edilen elektrotların yapısal ve morfolojik karakterizasyonları incelenmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre  $\text{IrO}_2$ /ITO, MIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO ve NIP/ $\text{IrO}_2$ /ITO elektrotlar Şekil 4.1’de görüldüğü gibi (110), (101), (200), (211), ve (220) düzemlerine ait olan [183],  $2\theta$  açısına karşılık gelen  $28^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $54^\circ$  ve  $58^\circ$  derecelerinde difraksiyon piklerine sahiptir. Pirol elektrot yüzeyine elektropolimerize edildiğinde,  $12^\circ$ ’deki geniş pik neredeyse kaybolmuştur ve  $2\theta$  açılarında yeni keskin bir pik belirmiştir [184]. Bu geniş kırınım pik noktası, tetragonal yapıya sahip amorf  $\text{IrO}_2$  ince filmlerinin oluşumuna bağlanabilir. Ayrıca, pik şiddetlerindeki artışa rağmen difraksiyon piklerinin  $2\theta$  açı değerleri aynı değerde kalmıştır, bu durum yüzey üzerine pirol monomerinin başarılı bir şekilde elektropolimerizasyonunu göstermektedir. Difraksiyon pik noktalarının daralması, pirolün polimerizasyonu ile kristallinitenin ve yerel düzensizliğin artmasına bağlanabilir.



**Şekil 4.1:** IrO<sub>2</sub>/ITO, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının XRD spektralleri.

IrO<sub>2</sub>/ITO, MIP/ITO, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarına ait FT-IR spektralleri **Şekil 4.2**'de gösterilmiştir. Ir-O titreşimlerine ait ~550 cm<sup>-1</sup>'deki gerilme titreşim bandı, IrO<sub>2</sub>'nin FT- IR spektrumunda açıkça görülmektedir. Ayrıca IrO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O moleküllerinin gerilme titreşimleri nedeniyle 3405 cm<sup>-1</sup>'de çok geniş ve güçlü bir IR bandına sahiptir [185]. 1568 ve 1460 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen polipirölün tipik gerilme titreşimleri, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotları için **Şekil 4.2**'de gösterildiği gibi C=C bağları sayesinde. 1306, 1186 ve 1042 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla polipirölün C=N bükülme, C-N gerilme ve =C-H bükülme titreşimlerine aittir. Piröl halkasının N-H gerilme bandı, IrO<sub>2</sub>'nin geniş OH titreşimi nedeniyle iyi görünmeyen 3200 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmıştır [186].

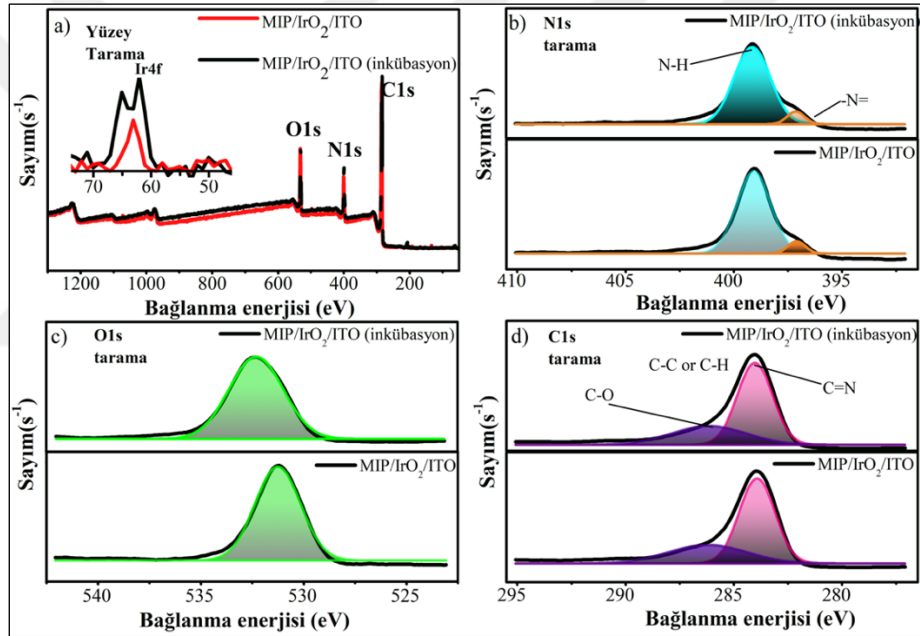




**Şekil 4.2:** IrO<sub>2</sub>/ITO, MIP/ITO, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının FT-IR spektralleri.

MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve inkübasyon sonrası MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun kimyasal yapısı hakkında daha fazla bilgi elde etmek amacı ile **Şekil 4.3**'te gösterildiği gibi 1,25  $\mu$ M asetamiprid konsantrasyonunda inkübasyondan sonra X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gerçekleştirildi. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodu için yüzey spektrumundaki element yüzdeleri (C- %66,29, N-%14,46, O-%15,67, Ir-%0,49, P-%1,64, Cl-%0,48 ve Na-%0,99) ve MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO inkübasyon için (C-%68,57, N-%15,41, O-%14,66, Ir-%1,35) olarak kaydedilmiştir (**Şekil 4.3(a)**). MIP elektrottaki asetamiprid pestisitinden kaynaklı N atom yüzdesi artmış, ayrıca elektropolimerizasyonun PBS varlığında gerçekleştirilmesinden dolayı P ve Na atomlarının varlığı gözlemlenmiştir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO (inkübasyon) elektrotlarının XPS analizi 531,29, 399,11 ve 284,04 eV bağlanma enerjilerinin O1s, N1s ve C1s atomlarına karşılık geldiğini göstermiştir. Spesifik bölge tarama ile elde edilen çekirdek seviyesindeki N1s spektrumu, elektrot üzerinde polipirol filminde N atomları arasında N-H, -N=

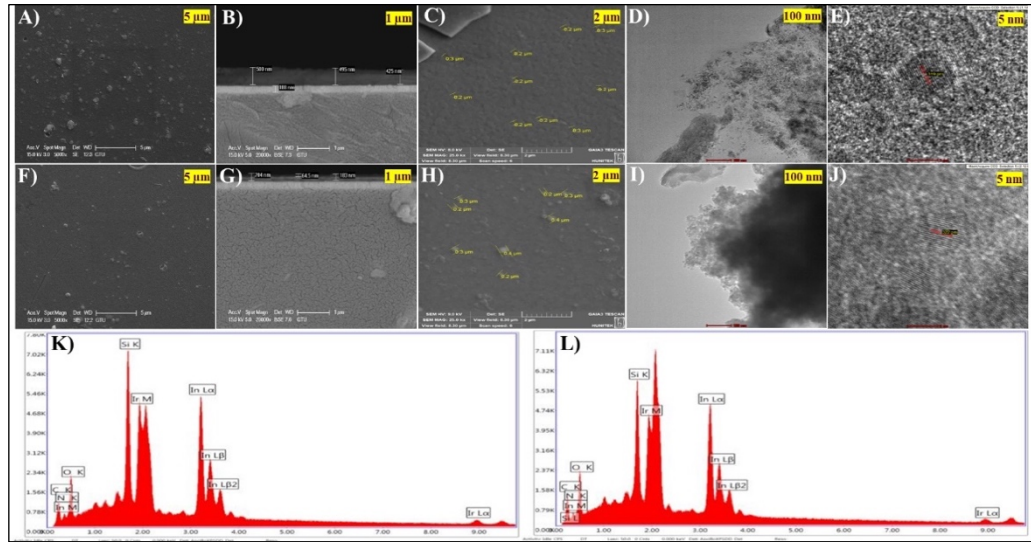
yapılarının oluştuğu belirlenmiştir (**Şekil 4.3(b)**). Spesifik dar tarama ile elde edilen çekirdek seviyesindeki O 1s spektrumu, O atomlarının ITO cam elektrodundaki Sn- O yapısından kaynaklandığını göstermiştir (**Şekil 4.3(c)**). **Şekil 4.3(d)**'de 287 ve 283 eV'de polipirol film ve asetamiprid üzerindeki C-O, C=N ve C-C yapılarına ait sinyaller görülmüştür [187]. XPS dar tarama ölçümlerinden görülebileceği gibi, inkübasyondan sonra O, N ve C piklerinde küçük genişlemeler meydana gelmiştir, bunun nedeninin asetamiprit pestisitinin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO and MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO (inkübasyon) elektrotlarında Ir4f pikine ait bağlanma enerjileri 61,58 and 62,44 eV'de gözlemlenmiştir [188], bu sonuç IrO<sub>2</sub>'nin başarılı bir şekilde ITO yüzeyine deposit edildiğini desteklemektedir.



**Şekil 4.3:** a) XPS yüzey taraması, b) N1s' in yüksek çözünürlüğü, c) O1s'in yüksek çözünürlüğü, d) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO(inkübasyon) elektrotlarının C1s yüksek çözünürlükleri.

SEM ve TEM analizleri ile IrO<sub>2</sub>/ITO, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO sensör elektrotlarının yüzey morfolojisi incelenmiştir. MIP sensörü elektrot polipirol filminin SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi oldukça pürüzsüz bir yüzeye sahiptir (**Şekil 4.4(a)**) ve yüzeyde asetamiprid pestisitlerin varlığı aglomerasyon olarak görülmektedir. NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodun yüzeyi ise pestisit bulundurmaması sebebiyle daha pürüzsüzdür (**Şekil 4.4(f)**). Ayrıca **Şekil 4.4(b), (g)** sırasıyla MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO filminin bir kesitinde SEM ile elde edilen görüntüleri gösterir.

MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO filmleri ~473 ve ~200 nm kalınlıkta ve IrO<sub>2</sub> katmanları her iki elektrot için yaklaşık 188 nm kalınlıktadır. Baskılı ve baskısız elektrotlardaki boşluklar aynı zamanda MIP elektrot yüzeyinde açıkça görülen asetamiprid pestisit büyüklüğüne uygun boşlukların varlığı, NIP elektrot yüzeyinde ise pestisitlerin agregasyon yapılarının görüldüğü **Şekil 4.4(c),(h)**'de gösterilen FIB-SEM ile incelenmiştir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarına ait TEM görüntüleri ITO yüzeyinden kaldırılarak incelenmiştir. MIP elektrot görüntülerinde (**Şekil 4.4(d)**), polimer filmdeki asetamiprid pestisitinin ekstraksiyonu sebebiyle oyuk yapılar ve daha az yoğun katman benzeri yapılar varken, NIP elektrodunda daha yoğun ve birleşik yapılar vardır (**Şekil 4.4(i)**). HR-TEM analizinde pestisit boyutuna yakın boşlukların görüntüleri elde edilmiştir. **Şekil 4.4(e)**'de görüldüğü gibi, MIP elektrodu üzerindeki polimer filmde gömülen boşluklar açıkça görülmekte ve dikey ve yatay uzunluklar 5 nm olarak ölçülmüştür. Öte yandan, NIP/IrO<sub>2</sub> polimer filmde pestisitlerin olmaması nedeniyle gömülü bu boşluklara sahip değildir (**Şekil 4.4(j)**). Tüm yüzey morfoloji analizlerine göre, MIP elektrodu başarılı bir şekilde elde edilmiştir. EDX analizi ile MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotların elementel kompozisyonunda C, O, N ve Ir elementlerinin varlığı belirlenmiştir (**Şekil 4.4(k),(l)**).



**Şekil 4.4:** a), f) Sırasıyla MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun üstten görüntüsünün SEM görüntüleri, b), g) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun yan kesit SEM görüntüleri, c), h) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun FIB-SEM görüntüleri, d), i) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun TEM görüntüleri, e), j) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun HR-TEM görüntüleri, k), l) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun EDX analizleri.

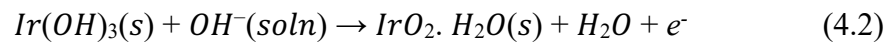
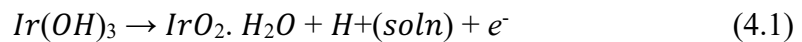
MIP ve NIP'lerin yüzey alanı ve adsorbsiyon miktarları Brunauer-Emmett-Teller (BET) N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi yoluyla karakterize edilmiştir. MIP/IrO<sub>2</sub> ve NIP/IrO<sub>2</sub> filmlerinin BET sonuçları **Tablo 4.1**'de verilmiştir. MIP/IrO<sub>2</sub> ve NIP/IrO<sub>2</sub> filmlerinin BET yüzey alanları sırasıyla 9,81 m<sup>2</sup>/g ve 3,24 m<sup>2</sup>/g'dır. Yüzey alanındaki artışın por duvarlarının düzgün bir şekilde yüzeyi kaplamasıyla ilişkili olabileceği varsayılmaktadır [189]. Ayrıca adsorblama miktarları karşılaştırıldığında MIP/IrO<sub>2</sub> filminin daha fazla adsorpsiyon yaptığı görülmüştür. Adsorpsiyon miktarındaki artışın, baskılama (imprinting) etkisinin varlığından kaynaklanabileceği bildirilmiştir [190].

**Tablo 4.1:** MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO filmlerinin BET analizi sonuçları.

|                                | Yüzey Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) | Absorblanan<br>Miktar<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | Langmuir Yüzey<br>Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b> | 9,8121                             | 3,0127                                            | 10,4676                                        |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b> | 3,2438                             | 0,9957                                            | 6,1000                                         |

#### 4.1.3. Şartların Optimizasyonu

Asetamiprit tayini için elektrolitin pH'ı, monomer:analit oranı, monomerin elektrodepozisyon süresi, metal oksit kalınlığı, ekstraksiyon döngü sayısı ve pestisitinkübasyon süresi gibi deneysel parametreler optimize edildi. DPV sinyalleri kaydedilerek elektrokimyasal parametreler belirlendi. Öncelikle, ITO elektrodu üzerine CV yapılarak IrO<sub>2</sub> elektropolimerize edildi (**Şekil 4.5(a)**). 100 döngü sonrasında 0,1 V ve 0,4 V'da iki anodik pik gösteren IrO<sub>2</sub>'nin elektrokromik reaksiyonu için en yaygın olan mekanizma (1) ve (2) denklemleri olarak verilmiştir [191], [192].

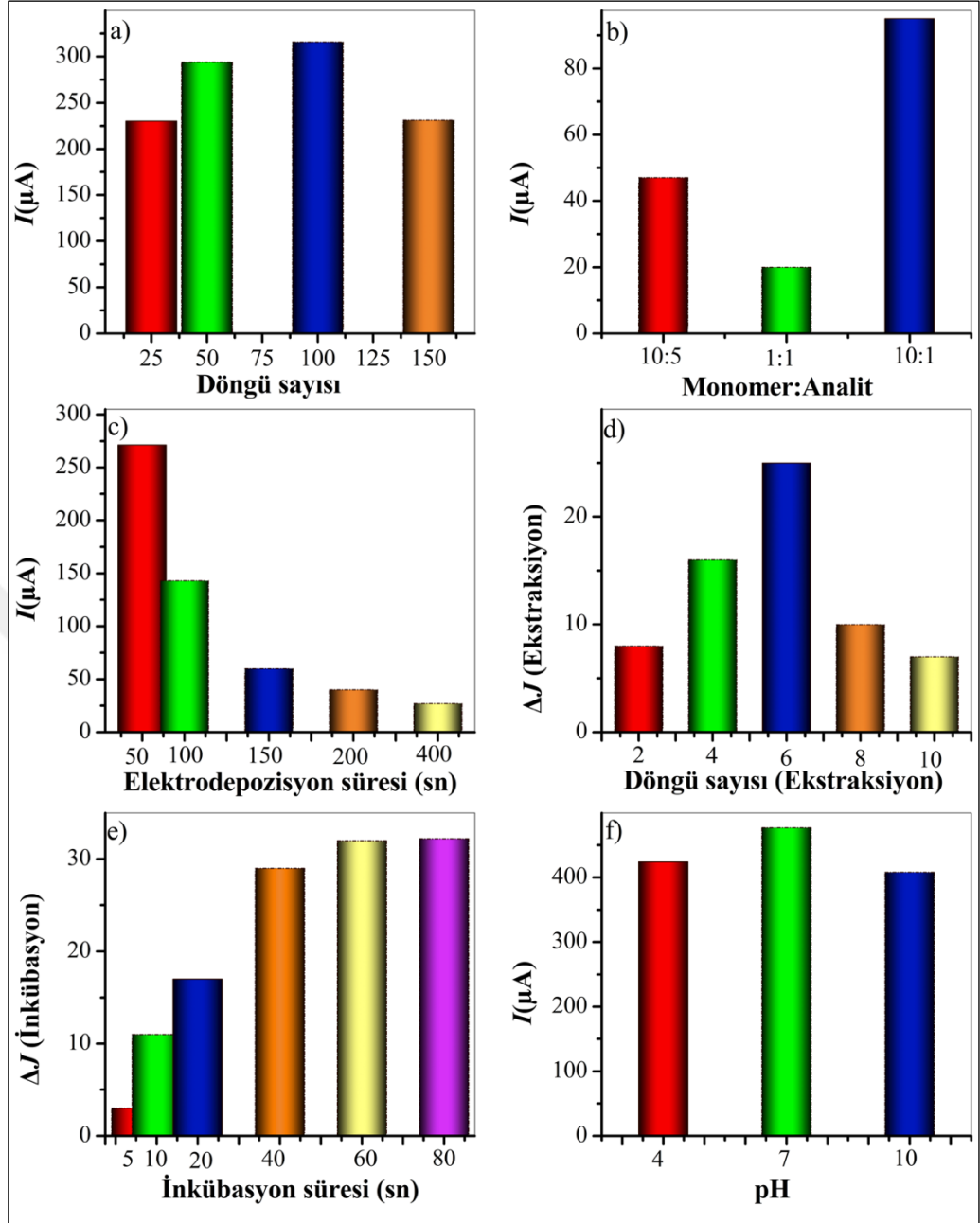


Mekanizma ister OH<sup>-</sup> ister H<sup>+</sup> enjeksiyon/ejeksiyon olsun, IrO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O'nun renkli hali mavi-gri, ağartılmış hali ise renksizdir. Sonuçlar, IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodunun CV ve elektrokromik performansı ile uyumludur. 25, 50, 100, 150 döngü için tekrarlı CV

uygulayarak IrO<sub>2</sub> kalınlığı optimize edildi. DPV cevaplarından elde edilen mevcut değerler bar grafiği olarak gösterilmiştir. IrO<sub>2</sub>/ITO filmi, 100 döngü ile maksimum akıma ulaşmış ve ardından döngü sayısının daha da artmasıyla azalmıştır (**Şekil 4.5(a)**). Polimer matrisinde baskılanan oyuk sayısını monomer:analit oranı etkilemektedir ve boşluk sayısına bağlı olarak analitin yeniden bağlanma ve tanıma yeteneğini de göstermektedir [193]. Monomer oranının çok fazla veya az olması, yetersiz sayıda bağlanma bölgesine veya bağlanma bölgelerinin polimer matrisi içinde gömülü kalmasına neden olabilmektedir. Burada monomer(pirol): analit(asetamiprit) oranı (10:1, 10:5 ve 1:1), DPV analizleri ile PBS'nin pH=7,0'ında optimize edilmiştir. MIP elektrodu, pirolün -NH fonksiyonel grubu ile asetamipritin -N fonksiyonel grubu arasındaki -NH---N- şeklindeki hidrojen bağı veya van der Waals etkileşimi ile elde edilmiştir. En yüksek akım değeri 10:1 monomer:analit oranında kaydedilmiştir (**Şekil 4.5(b)**). **Şekil 4.5(c)**'de gösterildiği gibi, monomerin elektrodpozisyon işlemi çeşitli sürelerde (50, 100, 150, 200, 400 saniye) gerçekleştirilerek en yüksek akım değerine 50 sn'de elektrodpozisyon sonucu ulaşılmıştır.

Ekstraksiyon döngülerinin sensör performansı üzerindeki etkisi araştırılmış ve çeşitli tekrarlı CV'lerde metanol:asetik asit çözeltisi içinde kaydedilmiştir. DPV yanıtları, ekstraksiyon aşamasından ve asetamiprid moleküllerinin inkübasyonundan sonra kaydedilmiştir. **Şekil 4.5(d)**, ekstraksiyon döngülerine karşı pik akımı değişimini ( $\Delta I$ ) göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, DPV yanıtlarında artışın 6 döngüye kadar arttığını göstermektedir. Bu nedenle MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodu için bu değer seçilmiştir.

MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodu 1x10<sup>-3</sup>M asetamiprid içeren PBS solüsyonunda 5, 10, 20, 40, 60 ve 80 dakika için inkübe edilmiştir. Daha sonra inkübe edilen MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodu su ile yıkanarak PBS (pH=7,0) içeren elektrokimyasal hücreye aktarılmış ve -0,5 ile +0,8 V arasında (inkübasyon öncesi ve sonrası) DPV yanıtları kaydedilmiştir. **Şekil 4.5(e)**'de görüldüğü gibi 60 dakikaya kadar  $\Delta I$  artmış ve 60 dakikadan sonra  $\Delta I$  önemli ölçüde değişmeden kaldığı için elektrotlar bu inkübasyon süresinde hazırlanmıştır. Sensör elektrolitinin pH'si de PBS solüsyonunda (4,0, 7,0 ve 10,0) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodunun DPV cevapları karşılaştırılarak optimize edilmiştir. **Şekil 4.5(f)**'de görüldüğü gibi, maksimum analitik sinyale pH=7,0 çözeltisi ile ulaşıldığı için tüm ölçümler PBS solüsyonunda (pH=7,0) gerçekleştirilmiştir.

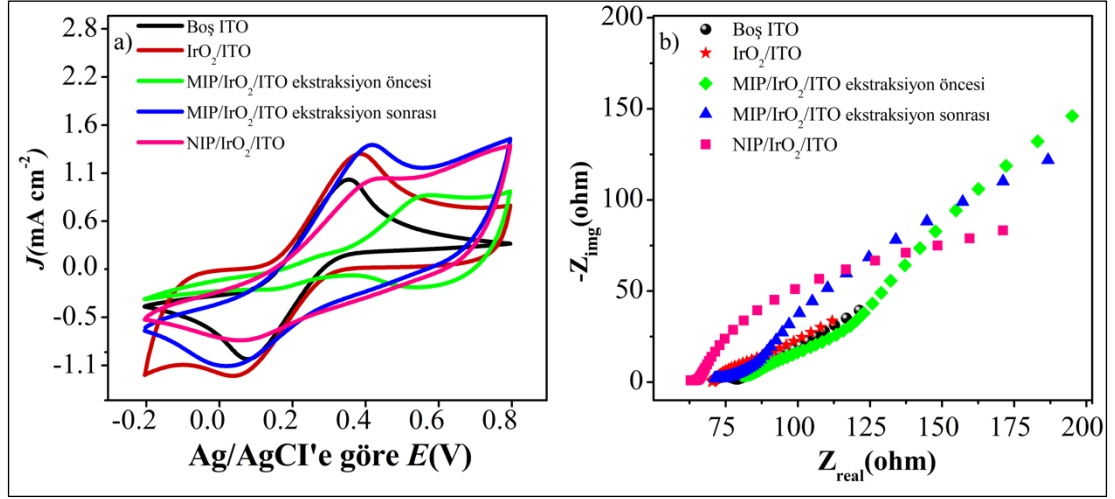


**Şekil 4.5:** MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodun optimizasyon sonuçları, a) ITO elektrot yüzeyine CV tekniği ile IrO<sub>2</sub> elektrodepozisyonu sonrası elde edilen elektrotların DPV ile kaydedilen akım cevaplarının bar grafiği, b) Optimize IrO<sub>2</sub> elektrot üzerinde Monomer:analit oranının değişimi ile kaydedilen DPV akım cevaplarının bar grafiği, c) o-Fenilendiaminin farklı elektrodepozisyon süresi (50-400 sn), CA ile kaydedilen elektropolimerizasyonu sonucu DPV akım cevaplarının bar grafiği d) Farklı pH (4,0, 7,0 ve 10,0) değerlerinde hazırlanan PBS elektrolitinde, elektrotların DPV akım cevabını gösteren bar grafiği, e) Asetamiprit pestisitinin MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrot yüzeyinden farklı CV döngülerle (2, 4, 6, 8 ve 10 döngü) ekstraksiyonu sonrası DPV ile kaydedilen akım yoğunluğu farkının bar grafiği, e) Asetamiprit pestisitinin MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrot yüzeyine farklı sürelerde (5, 10, 20, 40, 60 ve 80 dk) inkübasyonu sonrası DPV ile kaydedilen akım yoğunluğu farkının bar grafiği.

#### 4.1.4. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Boş ITO, IrO<sub>2</sub>/ITO, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO (ekstraksiyon öncesi ve sonrası), ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotların elektrokimyasal davranışını araştırmak için CV ölçümleri [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> redoks ortamında **Şekil 4.6**'da gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Boş ITO, redoks probunun oksidasyon-indirgeme çiftlerini doğrulayan elektrokimyasal tersinir bir davranış sergilemiştir. IrO<sub>2</sub>'nin ITO elektrotu üzerindeki elektropolimerizasyonu, pik akımında bir artış sergilemiştir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının akım cevapları hem boş ITO hem de IrO<sub>2</sub>'den çok daha yüksektir. Ayrıca MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun ekstraksiyon öncesi ve sonrası ile NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodu karşılaştırıldığında, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun pik akımında, ekstraksiyon sonrası analit molekülün MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodundan çıkarılmasıyla önemli reaktif bölgelerin ortaya çıkması nedeniyle, büyük bir artış gözlemlenmiştir.

EIS, elektrot/elektrolit arayüzündeki olayların kinetiğini ve elektrot yüzey özelliklerini anlamak için etkili bir tekniktir. Bu çalışmada, ekstraksiyondan önce ve sonra MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodunu, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> redoks ortamında karakterize etmek için EIS uygulanmıştır. Empedans spektrumunda, yüksek frekanstaki yarım daire çapı, yük transfer direncine (R<sub>CT</sub>) ve düşük frekanstaki düz çizginin eğimi, iyon difüzyon hızına karşılık gelmektedir [194]. **Tablo 4.2**'de görüldüğü gibi, NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO (R<sub>CT</sub>= 90,66 Ω) elektrodu, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO (R<sub>CT</sub>= 45,44 Ω), IrO<sub>2</sub>/ITO (R<sub>CT</sub>= 23,71 Ω) ve boş ITO (R<sub>CT</sub>= 17,46 Ω) elektrotlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek R<sub>CT</sub> değeri sergilemiştir. R<sub>CT</sub>'deki bu artış, yüzeydeki yük transferinin engellenmesine bağlanabilir [194], [195]. Ekstraksiyon sonrası MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO (R<sub>CT</sub>= 45,44 Ω) ekstraksiyon öncesi MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO (R<sub>CT</sub>= 70,32 Ω) yük transfer dirençleri karşılaştırıldığında, analit molekülün yüzeyden uzaklaştırılmasıyla direncin düştüğü görülmektedir ve buna bağlı olarak iletkenlik artmıştır.



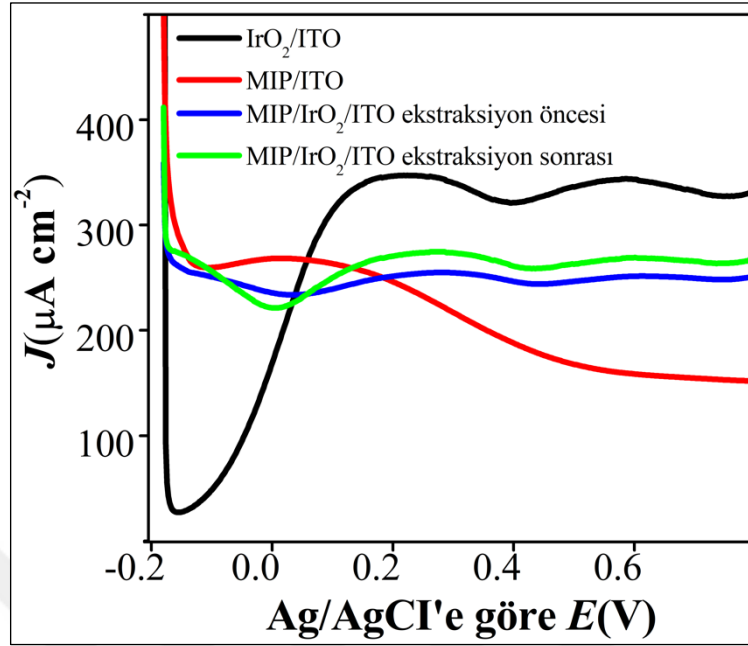
**Şekil 4.6:** Boş ITO, IrO<sub>2</sub>/ITO, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO(ekstraksiyondan önce ve sonrası), NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve MIP/ITO elektrotların 5,0 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ve K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] elektrolitinde kaydedilen, a) dönüşümlü voltamogramları, b) EIS grafiği.

**Tablo 4.2:** PAINT modelinden elde edilen tahmini EIS verileri.

| Elektrotlar                                       | R <sub>soln</sub><br>(ohm) | C <sub>dl</sub> (F)    | C <sub>r</sub> (F)     | R <sub>f</sub><br>(ohm) | R <sub>ct</sub><br>(ohm) |
|---------------------------------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Boş ITO                                           | 77,65                      | 2,15x10 <sup>-3</sup>  | 25,98x10 <sup>-3</sup> | 67,65                   | 17,46                    |
| IrO <sub>2</sub> /ITO                             | 71,08                      | 3,42x10 <sup>-3</sup>  | 27,55x10 <sup>-3</sup> | 58,26                   | 23,71                    |
| MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO<br>ekstraksiyon öncesi  | 87,77                      | 241,3x10 <sup>-6</sup> | 2,28x10 <sup>-3</sup>  | 444,4                   | 70,32                    |
| MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO<br>ekstraksiyon sonrası | 76,20                      | 1,22x10 <sup>-3</sup>  | 4,26x10 <sup>-3</sup>  | 241,6                   | 45,44                    |
| NIP/IrO <sub>2</sub> /ITO                         | 65,15                      | 3,47x10 <sup>-3</sup>  | 11,85x10 <sup>-3</sup> | 108,0                   | 90,66                    |

DPV analizleri, Şekil 4.7'de gösterildiği gibi -0,2 ile 0,8 V potansiyel aralığında 0,1 M PBS çözeltisinde de gerçekleştirildi. IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodu, 0,22 V ve 0,60 V'de iki oksidasyon piki sergiledi. IrO<sub>2</sub>'nin etkisini araştırmak için, MIP/ITO'nun DPV yanıtı kaydedildi ve 0,03 V'ta bir pik gösterdi. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun DPV yanıtları ekstraksiyondan önce ve sonra 0,28 V ve 0,61 V'de kaydedildi. Pik potansiyelleri, IrO<sub>2</sub>/ITO'ya kıyasla daha pozitif potansiyellere kaydı, bu değişiklikler IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodu üzerinde polipirrolün başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir. Elektrokromik bir malzeme olarak anodik bölgedeki renklenme özelliği, renk değişim potansiyeli ve renklenme sürecinin polaritesi dikkate alınarak seçilen IrO<sub>2</sub>, MIP/ITO elektroduna göre elektron transfer hızına bağlı akım yoğunluğunu da arttırmıştır. Bu sonuçlar CV ve EIS sonuçları ile uyum içindedir.





**Şekil 4.7:** 0,1 M PBS elektrolitinde IrO<sub>2</sub>/ITO, MIP/ITO, ekstraksiyondan önce MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve ekstraksiyondan sonra MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'nun DPV'leri.

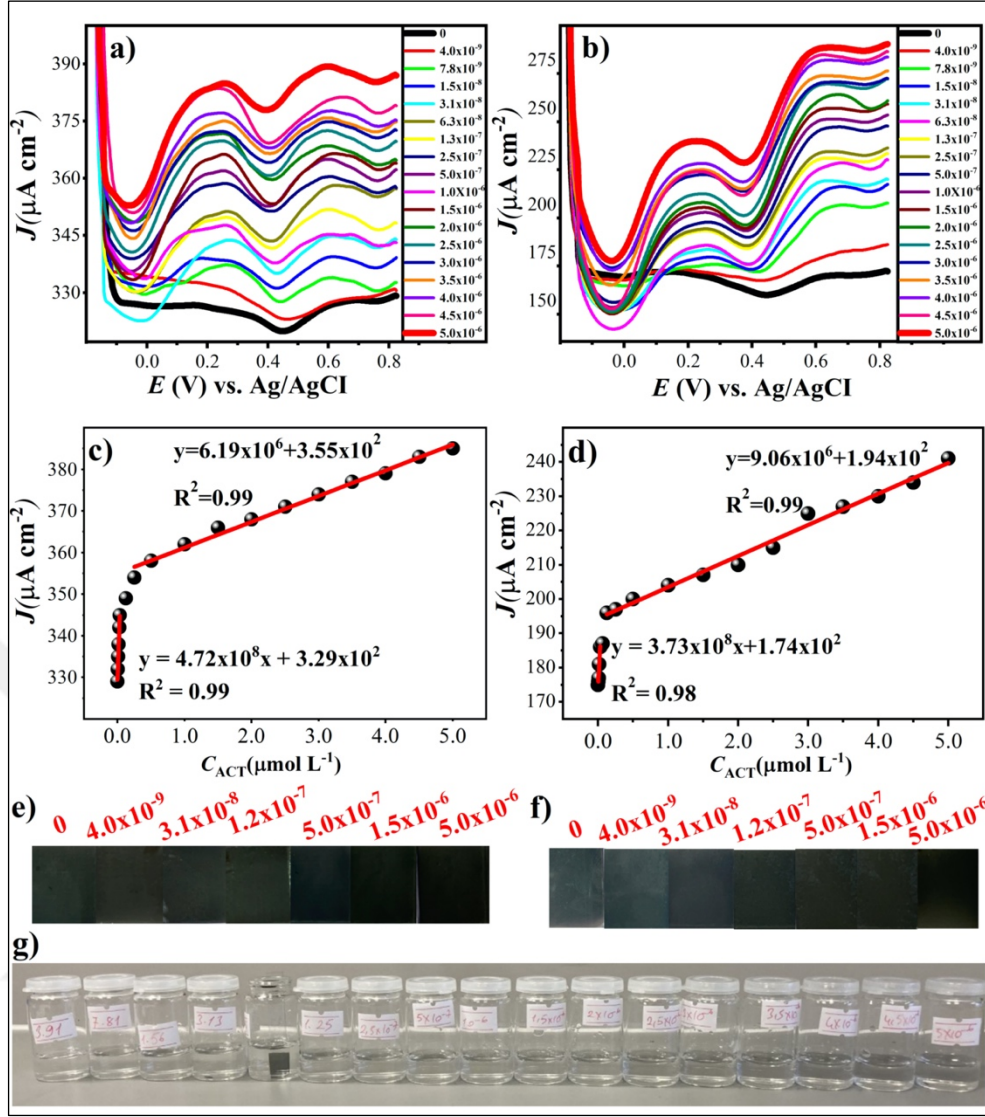
#### 4.1.5. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO Elektrotların Elektrokimyasal Sensör Performansları

MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotların elektrokimyasal sensör performanslarını araştırmak için, Ag/AgCl'e karşı -0,2 V ile +0,8 V aralığında PBS elektrolitinde DPV analizleri gerçekleştirildi. DPV yanıtları, inkübasyondan sonra üç kez kaydedildi ve ardından elektrotlar, analiti temizlemek için ekstraksiyon solüsyonu ile yıkandı. Bu işlemler hazırlanan diğer pestisit konsantrasyonları için tekrarlanmıştır. **Şekil 4.8(a),(b)**, sırasıyla  $4,0 \times 10^{-9}$  M- $5,0 \times 10^{-6}$  M asetamiprid konsantrasyon aralığında MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarındaki DPV yanıtlarını gösterir. Asetamiprid konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak 0,28 V ve 0,61 V'ta anodik piklerin akım yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Analit konsantrasyonunun artmasıyla voltamogramdaki pik akımındaki artış, polipirol ile yapılan MIP çalışmalarının elektrokimyasal sonuçları ile uyumludur [196]–[198]. **Şekil 4.8(c),(d)**, sırasıyla MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için pik akımı ve asetamipridin konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki gösterir. Kalibrasyon eğrileri iki doğrusal bölge göstermiş ve bu bölgelere karşılık gelen regrasyon denklemleri MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için  $J(\mu\text{A cm}^{-2}) = C_{\text{ACT}}(\mu\text{mol L}^{-1}) 4,72 \times 10^8 (R^2 = 0,99) + 329$  and  $J(\mu\text{A cm}^{-2}) = C_{\text{ACT}}(\mu\text{mol L}^{-1}) 6,19 \times 10^6$

( $R^2=0,99$ )+355 ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )= $C_{\text{ACT}}(\mu\text{mol L}^{-1})$   $3,73 \times 10^8$  ( $R^2=0,98$ )+174 ve  $J(\mu\text{A cm}^{-2})= C_{\text{ACT}}(\mu\text{mol L}^{-1})$   $9,06 \times 10^6$  ( $R^2=0,99$ )+194 şeklindedir. İlk doğrusalın eğiminin ikincinin eğiminden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Eğimin yüksek değeri, düşük asetamiprit konsantrasyonunda elektrot yüzeyindeki analitik molekülün toplamına göre yüksek aktif bölge içeriğine bağlı olabilir. Yüksek konsantrasyonlarda azalan bağlanma bölgeleri, kalibrasyon eğrisinin eğiminde azalmaya neden olmaktadır [199]. Bu eğim, sensörün hassasiyet değerine karşılık gelmektedir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodun hassasiyet değeri  $47,2 \mu\text{A nM}^{-1}$ 'dir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için ilk lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 2,72 nM ve 4,29 nM ile 38,6 nM doğrusal aralığındadır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 0,21  $\mu\text{M}$  ile 5,22  $\mu\text{M}$  doğrusal aralığında 363,0 nM'dir. NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodunun ilk lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 4,37 nM ve 8,46 nM ile 92,0 nM doğrusal aralığıdır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değerleri 314,0 nM ve 0,11  $\mu\text{M}$  ile 5,01  $\mu\text{M}$  doğrusal aralığıdır. Asetamiprit tespiti için geliştirilen MIP sensörü literatürde oldukça sınırlıdır. M.P. Shirani ve ark. karbon noktalarına dayalı asetamiprid için MIP sensörüne geliştirmiştir ve 7-107 nM doğrusal aralığı ile 2 nM algılama sınırında optik sensör geliştirmişlerdir [200]. Başka bir çalışmada, asetamipridin tespiti için florometri kullanarak karbon kuantum nokta(CQD) ve polimer nokta (PD) temelli MIP tasarlamışlardır ve PD@MIP kullanımıyla 0,08-109 nM dinamik aralıkta 0,02 nM algılama sınırına ve CQD@MIP kullanılarak 0,36-64 nM dinamik aralıkla 0,11 nM LOD'ye ulaşmışlardır [201]. Literatür ile karşılaştırıldığında geliştirilen MIP sensörünün genel olarak hem LOD hem de doğrusal aralık açısından üstün olduğu görülmüştür.

Student t-testi MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının elektrokimyasal DPV cevapları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olup olmadığının tespiti için hesaplanmıştır. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için sırasıyla  $M=358,16$ ,  $SD=18,35$ ,  $N=18$  ve  $M=203,77$ ,  $SD=21,28$ ,  $N=18$  hesaplanmıştır.  $t(34)=2,03$   $p= 0,038 < 0,05$  olduğu için iki elektrot arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

**Şekil 4.8(e), (f)** MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için 0 ve  $5,0 \times 10^{-6}$  M asetamiprid konsantrasyon aralığında inkübe edilmiş elektrotların görüntülerini göstermektedir. Asetamiprid konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak filmin koyulaştığı görülmektedir. **Şekil 4.8(g)**, tasarlanan elektrodun farklı konsantrasyonlarda hazırlanan asetamiprit solüsyonlarında inkübasyon aşamasını temsil etmektedir.



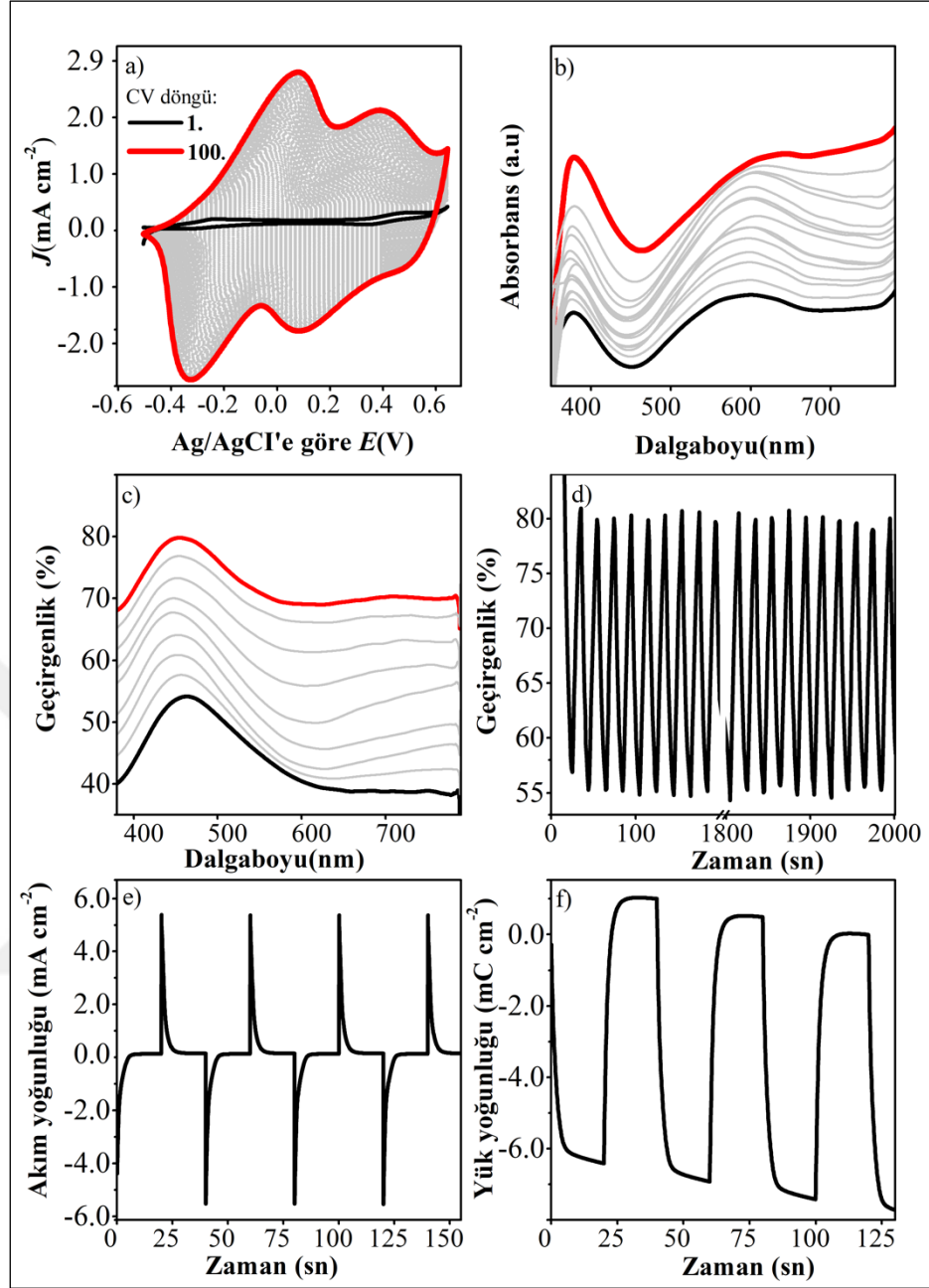
**Şekil 4.8:** a) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve b) NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarında farklı asetamiprit pestisit konsantrasyonlarında DPV voltamogramları. c) ve d) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının kalibrasyon eğrileri. e) ve f) Farklı asetamiprit konsantrasyonlarında MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının resimleri, g) Elektrotların inkübasyon sürecinin görüntüsü.

#### 4.1.6. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO Elektrotların Elektrokromik Sensör Performansları

IrO<sub>2</sub> filminin elektrokromik özelliği, 0,70 V sabit voltajda, UV-Vis dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumundaki değişim kaydedilerek incelenmiştir. IrO<sub>2</sub> filminin in-situ SEC ölçümlerinin sonucu **Şekil 4.9**'da sunulmuştur. Potansiyel uygulamadan önce, IrO<sub>2</sub> filmi 450 nm'de güçlü bir absorpsiyon göstermiştir. 0,70 V potansiyeli uygulandığında, 450 nm'deki absorpsiyon bandının şiddeti kademeli olarak

artmış ve nötr renkten (berrak mavi-gri) koyu mavi-gri renge (**Şekil 4.9(b)**) renk değişimi gerçekleşmiştir. Optik yoğunluk değişimini ( $\Delta QD$ ) ve optik kontrastı ( $\% \Delta T$ ) belirlemek için, dalga boyuna karşı geçirgenlik yüzdesi ( $\% \text{ Geçirgenlik}$ ) 0 V ile 0,70 V arasında tekrarlı potansiyel uygulanarak kaydedilmiştir. Optik yoğunluk değişimi hesabı:  $\Delta QD = \ln (T_b/T_c)$  denklemi ile hesaplanmıştır, burada  $T_b$  nötr halin geçirgenliği ve  $T_c$  renkli halin geçirgenliğidir. Optik kontrast,  $\% \Delta T = T_b - T_c$  denklemi kullanılarak hesaplandı.  $\text{IrO}_2$  filminin  $\Delta QD$  ve  $\% \Delta T$  değeri 450 nm'de 1,03 ve 27,0 olarak hesaplanmıştır (**Şekil 4.9(c)**) ve hesaplanan veriler **Tablo 4.3**'te sunulmuştur.  $\text{IrO}_2$  filminin elektrokromik değişim çalışması,  $\text{IrO}_2$ 'nin maksimum absorpsiyonunda (450 nm) zaman (sn)'a karşı geçirgenlik değerleri izlenerek gerçekleştirilmiştir. Filmin kararlılığının belirlenmesi için 0 V ile 0,70 V potansiyelleri arasında 20 saniye aralıklar ile renklendirme/ağartma tepki süresi ölçümleri kaydedilmiştir (**Şekil 4.9(d)**).  $\text{IrO}_2$  filmi, 100 döngü boyunca mükemmel kararlılık sergilemiştir. **Şekil 4.9(e)**, 20 s'lik uyarı süresi için 0 V ile 0,70 V arasında tekrar tekrar kaydedilen zamana karşı akım yoğunluğunun bir kronoamperogramını göstermektedir.

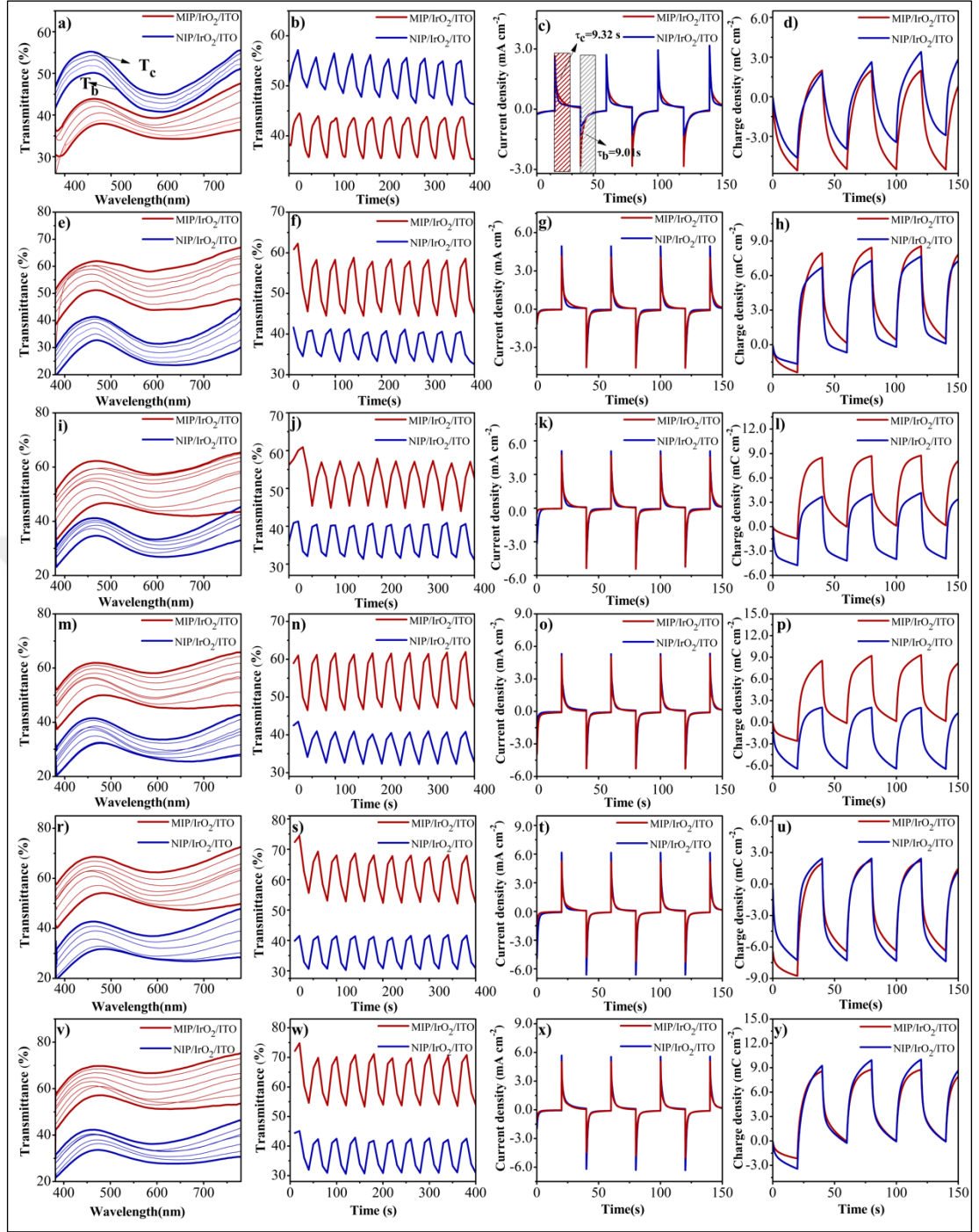
Renklendirme/ağartma durumunun cevap süresi (sırasıyla  $\tau_c$  ve  $\tau_b$ ) renklendirme işlemi için 8,60 sn, ağartma işlemi için 7,10 sn olarak belirlenmiştir. Film renklendirme verimliliği (CE), elektrokromik malzemenin santimetre karesine enjekte edilen yükün ( $Q_i$ ) neden olduğu maksimum optik yoğunluk değişimidir ( $CE = \Delta QD/Q_i$ ) ve elektrokromik malzemenin yük enjeksiyonunu ve renk değiştirme kabiliyetini yansıtır [202]. Zamana karşı yük yoğunluğunun grafiği, **Şekil 4.9(e)** kronoamperomogramdan elde edildi (**Şekil 4.9(f)**) ve  $\text{IrO}_2$  filmi için CE değeri, 450 nm'de  $400 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  olarak bulundu. K. Yamanaka,  $\text{IrO}_2$ 'nin anodik elektrodepozisyonunu gerçekleştirmiş ve CE değerini 450 nm'de  $22,0 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  olarak rapor etmiştir [203]. Bulunan sonuçlar, literatürdeki  $\text{IrO}_2$ 'nin elektrokromik performansı ile uyumludur.



**Şekil 4.9:** a) IrO<sub>2</sub>'nin ITO üzerinde elektropolimerizasyonu süresince kaydedilen dönüşümlü voltamogramları, b ) tekrarlı 0 V ve 0,7 V uygulama potansiyellerinde in-situ olarak kaydedilen IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodun dalgaboyu-absorbans spektralleri, c) tekrarlı 0 V ve 0,7 V uygulama potansiyellerinde in-situ optik geçirgenlik spektralleri - dalga boyu grafiği, d) tekrarlı 0 V ve 0,7 V uygulama potansiyellerinde in-situ optik geçirgenlik - zaman spektralleri (100 döngü) e) tekrarlı 0 V ve 0,7 V uygulama potansiyellerinde kaydedilen kronoamperomogram, f) e grafiğinden elde edilen IrO<sub>2</sub>/ITO'nun yük yoğunluğu - zaman grafiği.

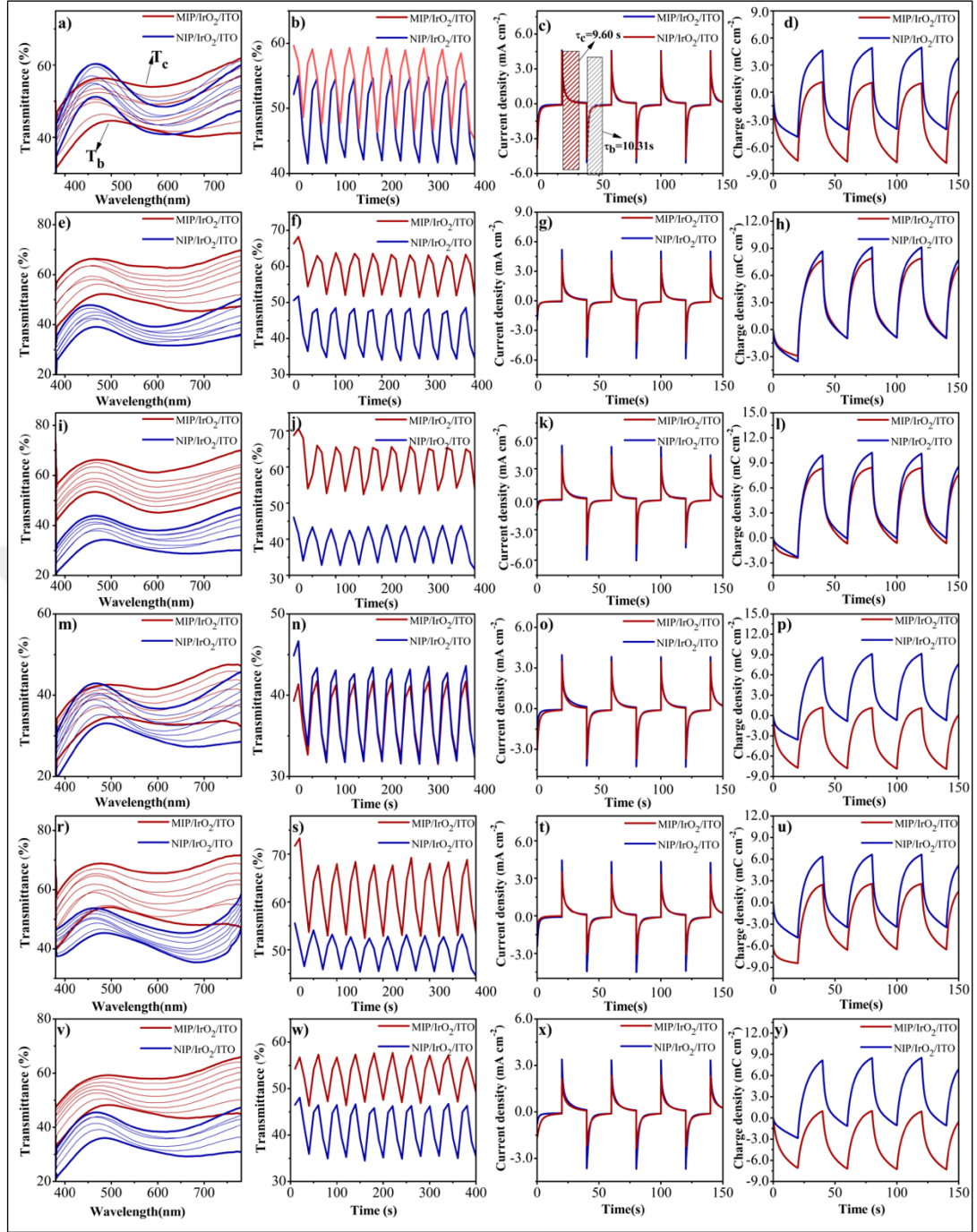
Benzer prosedür, inkübasyondan önce ve inkübasyondan sonra MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotları için  $4,0 \times 10^{-9}$  M,  $6,3 \times 10^{-8}$  M,  $2,5 \times 10^{-7}$  ve  $4,0 \times 10^{-6}$  M

asetamiprit konsantrasyonlarında uygulandı (**Şekil 4.10**). MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotların hesaplanan elektrokromik parametreleri **Tablo 4.3**'te verilmiştir. IrO<sub>2</sub> ile karşılaştırıldığında, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının optik kontrastı azalmıştır, bu da **Şekil 4.10(a)**'da gösterildiği gibi pirol tabakasının başarılı bir şekilde oluşturulduğunu desteklemektedir. Ayrıca MIP ve NIP elektrotlarının inkübasyon öncesi ve sonrası optik kontrastları karşılaştırıldığında, MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'ların %ΔT değerlerinin NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO'lardan daha yüksek geçirgenlikte olması polimer yüzeyi üzerindeki moleküler baskılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Optik yoğunluktaki değişiklik pestisit varlığında artmaktadır. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodu, inkübasyondan önce 9,32 sn'de renklenme ve 9,01 sn'de ağartma için hızlı bir yanıt süresi göstermiştir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotları karşılaştırıldığında, aynı pestisit konsantrasyonunda benzer tepki süreleri sergiledikleri, ancak konsantrasyonun artmasıyla renklenme tepki süresinin arttığı ve ağartma tepki sürelerinin azaldığı görülmüştür. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodunun inkübasyon öncesi CE değeri 82,71 cm<sup>2</sup> C<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Ancak bu değer inkübasyondan sonra düşmüştür. Yüksek CE değeri, elektrokromik malzemenin şarj enjeksiyonunu ve renk değiştirme kabiliyetini gösterir [202]. İnkübasyon sonucunda CE değerindeki düşüşün, yüzeydeki boşluklara pestisit yerleşmesi sonucu yük transferlerinin zorlaşması ve buna bağlı olarak renk değişikliğindeki farklılaşmanın etkili olduğu düşünülmektedir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının renklendirme/ağartma durumunun IrO<sub>2</sub>/ITO elektroduna tepki süresi film kalınlığından kaynaklı olarak azalmaktadır.



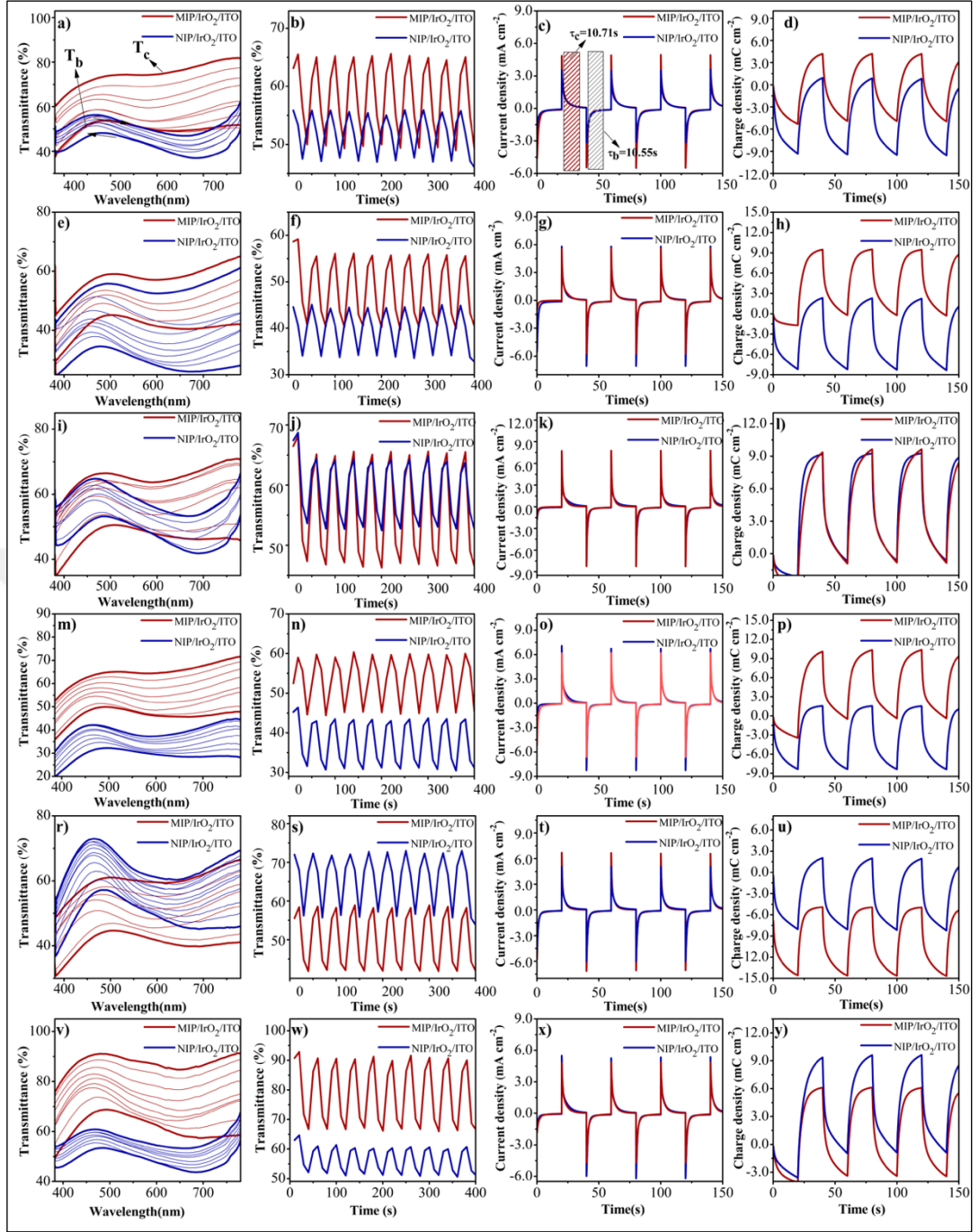
**Şekil 4.10:** a) *In-situ* optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve asetamiprit içermeyen NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) 4,0x10<sup>-9</sup> M asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l) 7,8x10<sup>-9</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) 1,6x10<sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) 3,1x10<sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) 6,3x10<sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.





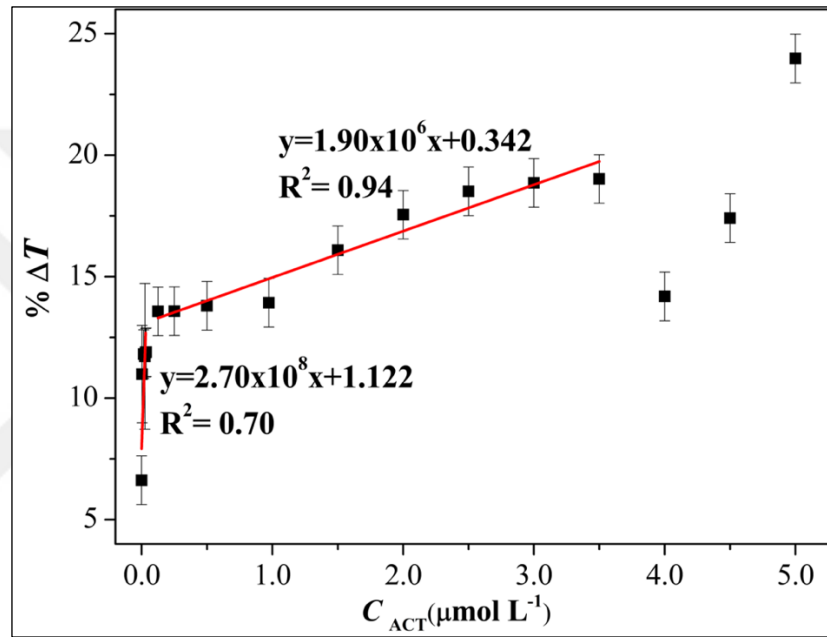
**Şekil 4.11:** a)  $1,3 \times 10^{-7}$  M asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra in-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve asetamiprit içermeyen NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $2,5 \times 10^{-7}$  M asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. ı), j), k) ve l)  $5,0 \times 10^{-7}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $1,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $1,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $2,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.





**Şekil 4.12:** a)  $2,5 \times 10^{-6}$  M asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra in-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve asetamiprit içermeyen NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $3,0 \times 10^{-6}$  M asetamiprit konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l)  $3,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $4,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $4,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $5,0 \times 10^{-6}$  M inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.

**Şekil 4.13**'te MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için %ΔT ve asetamiprid konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişkiyi gösterir. Kalibrasyon eğrileri iki doğrusal bölge göstermiş ve bu bölgelere karşılık gelen regresyon denklemleri MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için  $J(\mu A\ cm^{-2}) = C_{ACT}(\mu mol\ L^{-1}) 2,70 \times 10^8 (R^2=0,70) + 1,122$  and  $J(\mu A\ cm^{-2}) = C_{ACT}(\mu mol\ L^{-1}) 1,90 \times 10^6 (R^2=94) + 0,342$  şeklindedir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için ilk lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 0,594 μM'dır. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için ikinci lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 13,71 nM'dir.



**Şekil 4.13:** MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodunun farklı asetamiprit pestisit konsantrasyonlarında yüzde geçirgenlik farkına göre elde edilen kalibrasyon eğrisi.

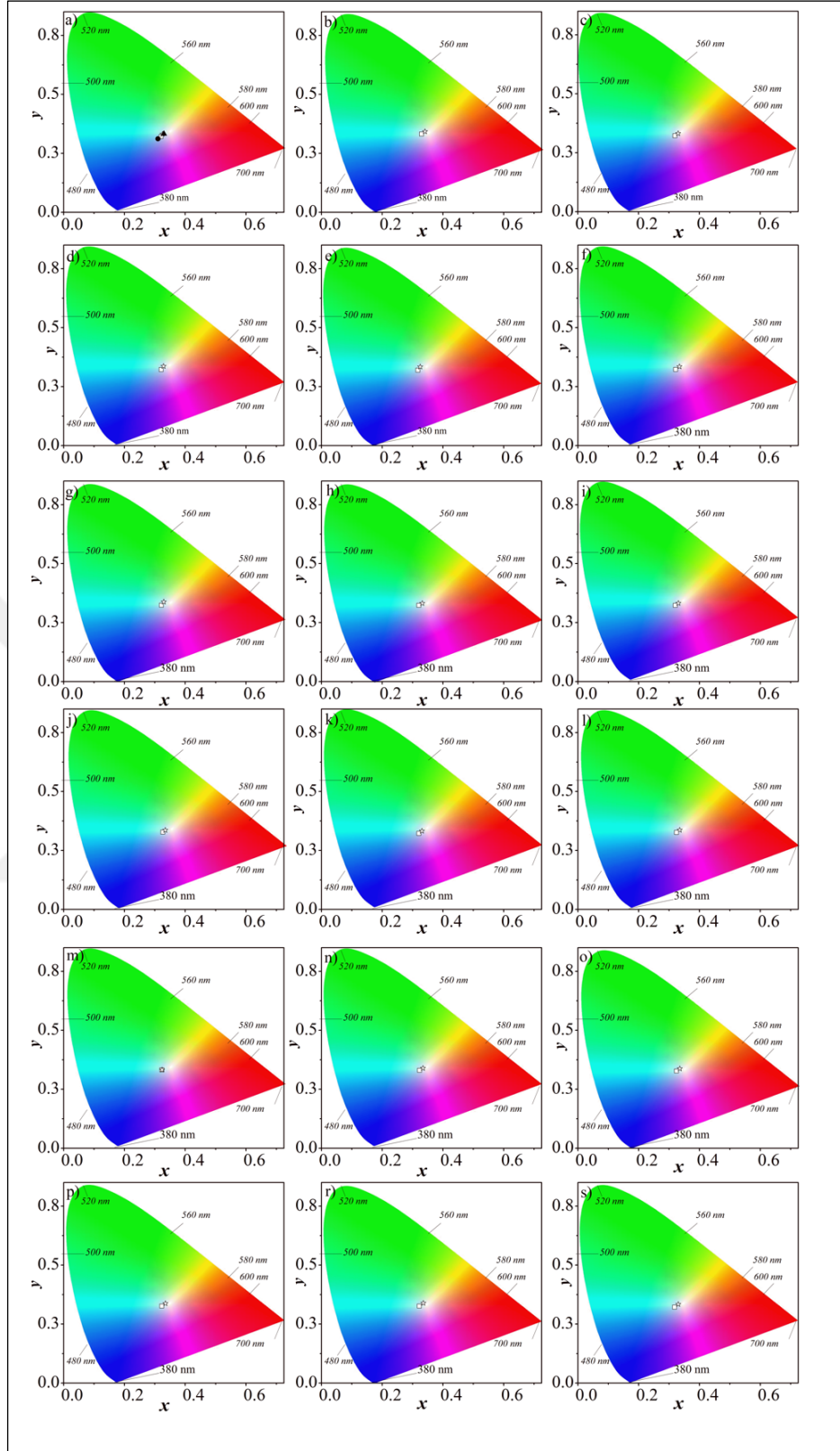
**Tablo 4.3:** Elektrotların hesaplanan optik ve elektrokimyasal verileri.

| Elektrotlar                                                | $T_b$ | $T_c$ | $\Delta T\%$ | $\Delta QD$ | $\tau_b$<br>(s) | $\tau_c$<br>(s) | $Q_i$<br>(mC<br>cm <sup>-2</sup> ) | CE<br>(cm <sup>2</sup><br>C <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------------------------------|-------|-------|--------------|-------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>IrO<sub>2</sub>/ITO</b>                                 | 53,00 | 80,00 | 27,00        | 0,41        | 7,10            | 8,60            | 1,03                               | 400,0<br>0                                  |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b>                             | 37,41 | 44,03 | 6,62         | 0,16        | 9,01            | 9,32            | 1,97                               | 82,71                                       |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b>                             | 50,05 | 55,23 | 5,18         | 0,10        | 9,01            | 9,32            | 1,68                               | 58,62                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-9</sup> M) | 50,72 | 61,71 | 10,99        | 0,20        | 8,57            | 11,3            | 7,97                               | 24,61                                       |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-9</sup> M) | 31,68 | 41,29 | 9,61         | 0,26        | 8,57            | 11,3            | 6,71                               | 39,48                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(7,8x10 <sup>-9</sup> M) | 44,13 | 61,85 | 17,72        | 0,34        | 9,76            | 7,3             | 8,74                               | 38,62                                       |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(7,8x10 <sup>-9</sup> M) | 33,97 | 41,53 | 7,56         | 0,20        | 10,15           | 7,69            | 4,26                               | 47,17                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(1,6x10 <sup>-8</sup> M) | 48,24 | 62,45 | 14,21        | 0,26        | 9,36            | 8,8             | 8,63                               | 29,92                                       |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(1,6x10 <sup>-8</sup> M) | 30,83 | 41,53 | 10,7         | 0,30        | 9,77            | 9,6             | 2,17                               | 137,2<br>9                                  |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(3,1x10 <sup>-8</sup> M) | 51,45 | 68,56 | 17,11        | 0,29        | 10,16           | 8,41            | 1,98                               | 145,0<br>0                                  |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(3,1x10 <sup>-8</sup> M) | 29,92 | 43,04 | 13,12        | 0,36        | 10,55           | 8,8             | 2,47                               | 147,2<br>1                                  |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(6,3x10 <sup>-8</sup> M) | 57,71 | 69,6  | 11,89        | 0,19        | 8,17            | 12,2            | 8,51                               | 22,01                                       |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(6,3x10 <sup>-8</sup> M) | 33,29 | 42,79 | 9,5          | 0,25        | 8,17            | 12,2            | 9,36                               | 26,82                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(1,3x10 <sup>-7</sup> M) | 41,88 | 55,46 | 13,58        | 0,28        | 10,31           | 9,6             | 1,18                               | 238,0<br>1                                  |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(1,3x10 <sup>-7</sup> M) | 50,48 | 59,38 | 8,9          | 0,16        | 10,95           | 10,3<br>2       | 5,15                               | 31,53                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-7</sup> M) | 52,97 | 66,55 | 13,58        | 0,23        | 7,69            | 12,7            | 7,79                               | 29,30                                       |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-7</sup> M) | 37,38 | 48,18 | 10,8         | 0,25        | 7,69            | 12,7            | 8,78                               | 28,91                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-7</sup> M) | 52,85 | 66,25 | 13,4         | 0,23        | 11,26           | 10,7<br>1       | 8,33                               | 27,13                                       |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-7</sup> M) | 32,3  | 43,97 | 11,67        | 0,31        | 11,66           | 11,1<br>1       | 9,98                               | 30,91                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(1,0x10 <sup>-6</sup> M) | 31,54 | 41,95 | 10,41        | 0,29        | 8,49            | 8,88            | 1,31                               | 217,7<br>3                                  |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(1,0x10 <sup>-6</sup> M) | 30,93 | 42,87 | 11,94        | 0,33        | 10              | 9,6             | 8,7                                | 37,52                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(1,5x10 <sup>-6</sup> M) | 51,58 | 68,67 | 17,09        | 0,29        | 10,11           | 8,9             | 2,64                               | 108,4<br>0                                  |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(1,5x10 <sup>-6</sup> M) | 43,43 | 53,8  | 10,37        | 0,21        | 10,96           | 9,62            | 6,42                               | 33,35                                       |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO</b><br>(2,0x10 <sup>-6</sup> M) | 45,9  | 58,45 | 12,55        | 0,24        | 10,21           | 8,09            | 1,06                               | 228,0<br>3                                  |

**Tablo 4.3:** Devam.

|                                                              |       |       |       |      |       |           |      |            |
|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-----------|------|------------|
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(2,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 34,07 | 45,39 | 11,32 | 0,29 | 10,63 | 9,28      | 8,27 | 34,69      |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-6</sup> M)  | 51,8  | 71,31 | 19,51 | 0,32 | 10,55 | 8,8       | 4,21 | 75,93      |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-6</sup> M)  | 45,88 | 56,03 | 10,15 | 0,20 | 10,9  | 9,6       | 1,02 | 195,9<br>4 |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(3,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 40,56 | 55,42 | 14,86 | 0,31 | 10,1  | 8,41      | 9,57 | 32,62      |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(3,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 35,14 | 52,53 | 17,39 | 0,40 | 11,26 | 8,8       | 2,53 | 158,9<br>1 |
| <b>MIP/ IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(3,5x10 <sup>-6</sup> M) | 46,75 | 64,77 | 18,02 | 0,33 | 10,16 | 9,22      | 9,27 | 35,17      |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(3,5x10 <sup>-6</sup> M)  | 50,38 | 63,59 | 13,21 | 0,23 | 10,57 | 10,3<br>1 | 9,79 | 23,79      |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 51,39 | 65,58 | 14,19 | 0,24 | 7,3   | 13,6      | 4,7  | 51,88      |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 30,49 | 43,64 | 13,15 | 0,36 | 7,3   | 13,6      | 3,65 | 98,24      |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(4,5x10 <sup>-6</sup> M)  | 40,91 | 58,32 | 17,41 | 0,35 | 10,56 | 9,6       | 4,83 | 73,41      |
| <b>NIP/ IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(4,5x10 <sup>-6</sup> M) | 53,39 | 71,38 | 17,99 | 0,29 | 11,27 | 9,2       | 2,29 | 126,8<br>1 |
| <b>MIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 65,22 | 89,2  | 23,98 | 0,31 | 9,84  | 10,0<br>0 | 6,14 | 51,00      |
| <b>NIP/IrO<sub>2</sub> /ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 51,27 | 60,9  | 9,63  | 0,17 | 10,95 | 10,3<br>9 | 9,44 | 18,23      |

*In-situ* kolorimetrik analizler, elektrokromların renk tanımındaki subjektifliği ortadan kaldırarak kantitatif renk ölçümü sağlamak amacıyla gerçekleştirilmektedir [203]. Deneyssel olarak potansiyostatik kontrol altında spektroeletrokimyasal hücrede analizler gerçekleştirilmiştir. Elektrotların *in-situ* kolorimetrik analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.14'de gösterildiği gibi xy kromatik diyagramları kaydedilmiştir. Elektrotların başlangıç rengi (0,0 V'ta) ve son renkleri (0,70 V'ta) xy kromatik diyagramında sırasıyla “□” ve “★” olarak temsil edilmiştir. Elektrotlar için renk koordinatları Tablo 4.4'te verilmiştir.



**Şekil 4.14:** a) IrO<sub>2</sub>/ITO elektrot ve asetamiprit inkübasyonu öncesi MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrot, b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), l), m), n), o), p), r) ve s)  $4,0 \times 10^{-9}$  M- $5,0 \times 10^{-6}$  M asetamiprit konsantrasyon aralığındaki MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotları, (“□” ve “★” sembolleri sırasıyla ağartma ve renklendirme durumunu temsil eder).

Commission International de L'Eclairage (CIE), en yaygın kullanılan renk sistemidir.  $L^*a^*b^*$ , renk farklılıklarının doğru temsiline ve hesaplanmasına izin verir.  $L^*$  açıklığı temsil eder ve sırasıyla en koyu siyah ve en parlak beyaza karşılık gelen 0 ile 100 arasında değerler alır.  $a^*$  kırmızı/yeşil antagonistik kromatik süreci,  $+a^*$  kırmızı yönü,  $-a^*$  yeşil yönü temsil eder.  $b^*$  sarı/mavi karşıt kromatik sürece karşılık gelir,  $+b^*$  sarı yöndür,  $-b^*$  mavi yöndür.  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri arttıkça rengin doygunluğu (rengin yoğunluğu ve saflığı) artar. Eğer  $L^*$  değeri yüksekse ve  $a^*$  ile  $b^*$  değerleri birbirine yakınsa malzeme oldukça saydamdır [124], [204].  $\text{IrO}_2/\text{ITO}$  elektrodunun  $L^*a^*b^*$  değeri 0,0 V ve 0,70 V için incelendiğinde  $L^*$  değeri azalmış  $b^*$  değeri artmış bu da daha koyu bir mavi rengin oluştuğunu göstermektedir (Tablo 4.4).  $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$  ve  $\text{IrO}_2/\text{ITO}$ 'nun nötr halleri karşılaştırıldığında,  $\text{IrO}_2$ 'nin açık mavi-gri renginin değiştiği ve  $L^*a^*b^*$  değerlerinin koyu kahverengi-siyah rengi ile uyumlu olarak azaldığı görülmüştür. Farklı pestisit konsantrasyonlarında kaydedilen veriler, pestisit miktarı arttıkça film kalınlığının azaldığını göstermektedir.

**Tablo 4.4:** Farklı asetamiprit konsantrasyonlarında  $\text{IrO}_2/\text{ITO}$  ve  $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$  için koordinatlar.

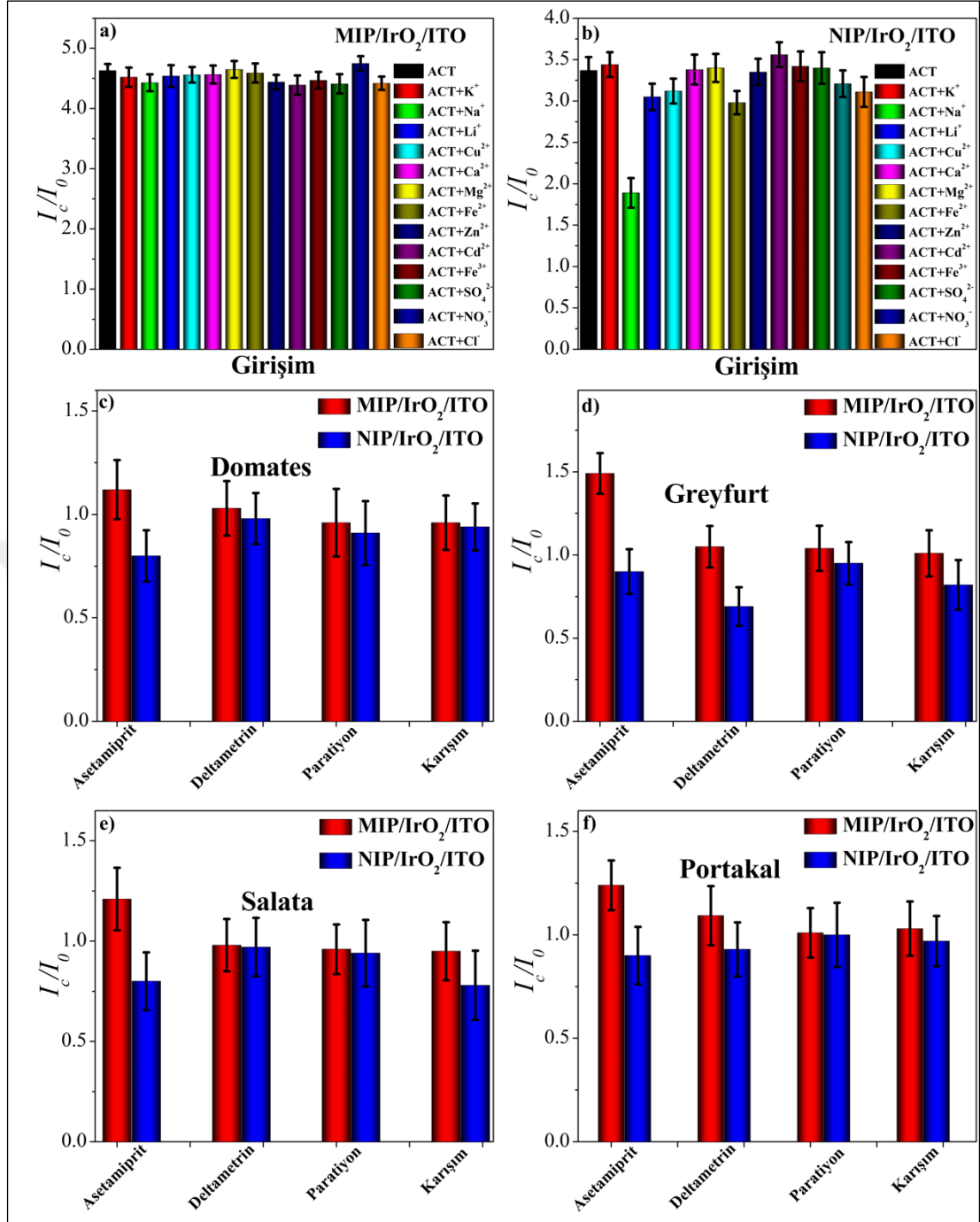
| Elektrotlar                                                      | x                      | y      | CIE<br>L* | CIE<br>a* | CIE<br>b* | x                       | y      | CIE<br>L* | CIE<br>a* | CIE<br>b* |
|------------------------------------------------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|
|                                                                  | (Ag/AgCl'e göre 0,0 V) |        |           |           |           | (Ag/AgCl'e göre 0,70 V) |        |           |           |           |
| $\text{IrO}_2/\text{ITO}$                                        | 0,3301                 | 0,3333 | 97,1      | -16,6     | -81,1     | 0,3206                  | 0,3218 | 88,5      | -14,4     | -83,2     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$                             | 0,3226                 | 0,3279 | 65,8      | -12,7     | -62,3     | 0,3250                  | 0,3255 | 69,9      | -11,6     | -65,9     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $4,0 \times 10^{-9}$ ) | 0,3204                 | 0,3224 | 74,4      | 12,8      | -71,8     | 0,3299                  | 0,3315 | 80,9      | -13,5     | -70,3     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $7,8 \times 10^{-9}$ ) | 0,3199                 | 0,3225 | 74,4      | -13,0     | -71,8     | 0,3301                  | 0,3316 | 81,1      | -13,5     | -70,4     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $1,6 \times 10^{-8}$ ) | 0,3209                 | 0,3222 | 75,6      | -12,7     | -72,7     | 0,3285                  | 0,3362 | 73,5      | -14,8     | -63,2     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $3,1 \times 10^{-8}$ ) | 0,3174                 | 0,3196 | 77,7      | -13,3     | -76,3     | 0,3253                  | 0,3337 | 75,8      | -15,4     | -66,7     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $6,3 \times 10^{-8}$ ) | 0,3214                 | 0,3228 | 78,3      | -13,1     | -74,4     | 0,3302                  | 0,3307 | 85,4      | -13,7     | -73,9     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $1,3 \times 10^{-7}$ ) | 0,3216                 | 0,3236 | 72,7      | -12,5     | -69,6     | 0,3294                  | 0,3379 | 71,1      | -14,6     | -60,7     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $2,5 \times 10^{-7}$ ) | 0,3206                 | 0,3232 | 78,8      | -13,7     | -74,8     | 0,3306                  | 0,3321 | 85,5      | -14,2     | -73,3     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $5,0 \times 10^{-7}$ ) | 0,3206                 | 0,3234 | 78,8      | -13,8     | -74,7     | 0,3306                  | 0,3321 | 85,5      | -14,2     | -73,3     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $1,0 \times 10^{-6}$ ) | 0,3263                 | 0,3280 | 66,0      | -11,5     | -61,6     | 0,3346                  | 0,3359 | 71,4      | -12,1     | -60,6     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $1,5 \times 10^{-6}$ ) | 0,3204                 | 0,3224 | 78,7      | -13,4     | -75,1     | 0,3306                  | 0,3321 | 85,8      | -14,1     | -73,5     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $2,0 \times 10^{-6}$ ) | 0,3242                 | 0,3265 | 74,7      | -12,9     | -69,3     | 0,3347                  | 0,3362 | 81,2      | -13,5     | -67,2     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $2,5 \times 10^{-6}$ ) | 0,3233                 | 0,3321 | 70,8      | -14,8     | -64,2     | 0,3241                  | 0,3324 | 70,9      | -14,6     | -64,0     |
| $\text{MIP}/\text{IrO}_2/\text{ITO}$<br>( $3,0 \times 10^{-6}$ ) | 0,3230                 | 0,3301 | 72,8      | -14,5     | -66,5     | 0,3343                  | 0,3395 | 81,0      | -14,9     | -65,6     |

**Tablo 4.4: Devam.**

|                                                      |        |        |      |       |       |        |        |      |       |       |
|------------------------------------------------------|--------|--------|------|-------|-------|--------|--------|------|-------|-------|
| MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO<br>(3,5x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3244 | 0,3272 | 77,4 | -13,5 | -71,0 | 0,3352 | 0,3371 | 85,6 | -14,3 | -69,7 |
| MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO<br>(4,0x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3231 | 0,3265 | 75,9 | -13,6 | -70,4 | 0,3350 | 0,3373 | 83,9 | -14,2 | -68,5 |
| MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO<br>(4,5x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3220 | 0,3264 | 73,9 | -13,6 | -69,2 | 0,3353 | 0,3390 | 82,7 | -14,6 | -66,8 |
| MIP/IrO <sub>2</sub> /ITO<br>(5,0x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3182 | 0,3219 | 86,6 | -15,3 | -82,2 | 0,3302 | 0,3337 | 95,4 | -16,4 | -79,6 |

#### 4.1.7. Elektrotların Anti-girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilirlik ve Tekrarlanabilirlik Ölçüm Sonuçları

MIP ve NIP sensörlerinin anti-girişim özelliği, farklı iyonların (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve Cl<sup>-</sup>) varlığında DPV analizleri ile incelenmiştir. 0,125 µM asetamipritin **Şekil 4.15**'te gösterildiği gibi kaydedilen DPV analizleri bar grafik olarak sunulmuştur. **Şekil 4.15(c), (d), (e), (f)**'de görüldüğü gibi, MIP elektrodunun pik akımları, asetamiprit ve girişimci iyonların karışımının mevcudiyetinde önemli ölçüde değişmemiştir. MIP elektrodu, NIP elektroduna kıyasla mükemmel anti-girişim özelliği göstermiştir. Asetamiprit için MIP'in seçiciliğini değerlendirmek üzere paratyon ve deltametrin gibi farklı pestisitler seçildi. MIP ve NIP elektrodu, paratyon, deltametrin ve bunların karışımı gibi bazı pestisitleri (0,125 µM) içeren domates, greyfurt, salata ve portakal gibi gerçek numunelerde inkübe edilmiş ve PBS elektrolitinde DPV yanıtları kaydedilmiştir. **Şekil 4.25**'te gösterildiği gibi, asetamiprit tespiti için MIP'in seçiciliği, diğer pestisitlerden ve NIP'ten çok daha yüksektir bunun sebebi asetamipritin MIP elektrodunun tanıma bölgeleriyle etkileşime girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. NIP elektrodu, pestisitlerin polipirrol üzerine spesifik olmayan adsorpsiyonundan dolayı seçici davranmamıştır. MIP elektrotunun tekrar üretilirliği, 0,1 M PBS solüsyonunda 10 paralel elektrodun 0,125 µM asetamiprit inkübasyonundan sonra DPV yanıtları kaydedilerek test edilmiştir. Kaydedilen pik akımları 10 adet MIP elektrot için önemli ölçüde değişmemiştir. Pik akımın bağıl standart sapması (RSD) %0,87 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, MIP elektrodunun iyi bir tekrar üretilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 0,125 µM asetamipridin tekrarlanan 10 ölçümü ile ilgili olarak, MIP elektrodun tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. Elde edilen RSD değeri %0,44 olup, MIP sensörünün mükemmel tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.15:** a) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO, b) NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotların 0,125  $\mu$ M asetamiprit pestisit varlığında girişim yapan iyonlara karşı seçicilikleri, c) MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotlarının gerçek örnek (domates) varlığında 0,125  $\mu$ M asetamiprit pestisit varlığında 0,125  $\mu$ M diğer pestisitlere göre seçicilikleri, d) greyfurt, e) salata ve f) portakal varlığında.

**Tablo 4.5** ve **4.6**'da gerçek örneklerde ve asetamiprit pestisit varlığında girişim yapan iyonların bulunduğu çözeltide inkübasyondan sonra DPV ölçümü yapılmış, MIP ve



NIP elektrotların akım farkları ile baskılama faktörü (imprinting factor, IF) hesaplanmıştır.  $IF = \Delta I_{MIP} / \Delta I_{NIP}$  formülü kullanılarak hesaplanmıştır [205].

Burada  $\Delta I$  pestisit valığında ve yokluğunda DPV de okunan akımlar arasındaki farka karşılık gelmektedir. Sonuçlar MIP elektrodun bağlanma bölgelerinin hedef analite yönelik seçici davrandığı göstermektedir.

**Tablo 4.5:** Gerçek örneklerdeki MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotların baskılama faktörü hesaplama sonuçları.

|                 | $\frac{\Delta I(MIP)_{ACT}}{\Delta I(NIP)_{ACT}}$ | $\frac{\Delta I(MIP)_{DLT}}{\Delta I(NIP)_{DLT}}$ | $\frac{\Delta I(MIP)_{PRT}}{\Delta I(NIP)_{PRT}}$ | $\frac{\Delta I(MIP)_{KRŞ}}{\Delta I(NIP)_{KRŞ}}$ |
|-----------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>Domate</b>   | 1,40                                              | 1,05                                              | 1,05                                              | 1,02                                              |
| <b>Salata</b>   | 1,51                                              | 1,01                                              | 1,02                                              | 1,21                                              |
| <b>Portakal</b> | 1,37                                              | 1,17                                              | 1,01                                              | 1,06                                              |
| <b>Greyfurt</b> | 1,65                                              | 1,52                                              | 1,09                                              | 1,23                                              |

**Tablo 4.6:** MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrotların girişim yapan iyonların seçicilik için baskılama faktörü sonuçları.

|                                                               |      |
|---------------------------------------------------------------|------|
| $\frac{\Delta I(MIP)}{\Delta I(NIP)}$                         | 1,37 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{K^+}}{\Delta I(NIP)_{K^+}}$             | 1,31 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Na^+}}{\Delta I(NIP)_{Na^+}}$           | 2,34 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Li^+}}{\Delta I(NIP)_{Li^+}}$           | 1,48 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Cu^{2+}}}{\Delta I(NIP)_{Cu^{2+}}}$     | 1,46 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Ca^{2+}}}{\Delta I(NIP)_{Ca^{2+}}}$     | 1,35 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Mg^{2+}}}{\Delta I(NIP)_{Mg^{2+}}}$     | 1,36 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Fe^{2+}}}{\Delta I(NIP)_{Fe^{2+}}}$     | 1,54 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Zn^{2+}}}{\Delta I(NIP)_{Zn^{2+}}}$     | 1,32 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Cd^{2+}}}{\Delta I(NIP)_{Cd^{2+}}}$     | 1,23 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Fe^{3+}}}{\Delta I(NIP)_{Fe^{3+}}}$     | 1,30 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{SO_4^{2-}}}{\Delta I(NIP)_{SO_4^{2-}}}$ | 1,29 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{NO_3^-}}{\Delta I(NIP)_{NO_3^-}}$       | 1,47 |
| $\frac{\Delta I(MIP)_{Cl^-}}{\Delta I(NIP)_{Cl^-}}$           | 1,42 |

#### 4.1.8. Gerçek Örnek Analiz Sonuçları

Geliştirilen elektrokimyasal MIP sensörü, DPV için 0,125  $\mu$ M asetamiprid eklenerek domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde asetamiprid pestisit tayini için uygulanmış ve asetamipridin 12,5  $\mu$ M konsantrasyonu ile HPLC ile doğrulaması

yapılmıştır. Aynı gerçek numuneler kullanılarak voltametrik ölçümler yapılmıştır. HPLC ölçümlerinde kullanılan numuneler voltametrik ölçümlerde 100 kat seyreltilmiştir. Gerçek numune analizini içeren moleküler baskılı elektrokimyasal asetamiprid pestisit sensörünün yapıldığı az sayıda çalışma bulunmaktadır. Meyve örnekleri çok az miktarda asetamiprid pestisiti içerdiğinden, voltammetrik olarak bilinen bir konsantrasyonda spike ve geri kazanım ile belirlenmiştir. **Tablo 4.7'**de görüldüğü gibi domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde üç kez tekrarlanan ölçümlerde geri kazanım değerleri %102,40 ile %104,80 arasında bulunmuştur. Ayrıca, geliştirilen elektrokimyasal asetamiprit MIP sensörü, doğrusal çalışma aralığı nedeniyle 12,5 µM standart pestisit solüsyonları kullanılarak ani artış/geri kazanım testi ile HPLC ile doğrulanmıştır. Elde edilen geri kazanımlar, geliştirilen elektrokimyasal asetamiprid MIP sensörünün domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde asetamipridin tespiti için doğru, güvenilir ve verimli olduğunu açıkça ortaya koymuştur.

**Tablo 4.7:** Gerçek numunelerde asetamipridin elektrokimyasal tayini için spike/geri kazanım testleri.

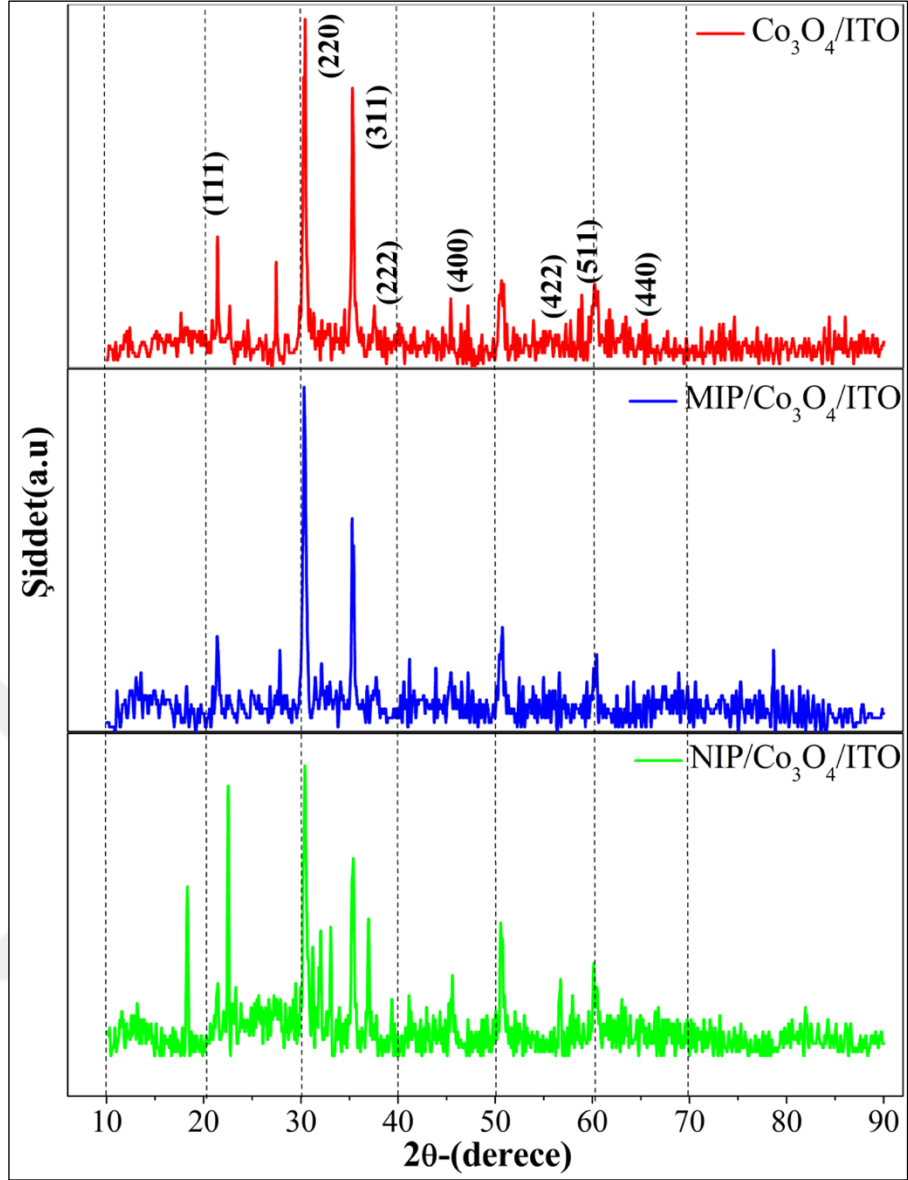
| Numuneler | Gerçekleştirilen elektrokimyasal metot |               |                 | HPLC            |
|-----------|----------------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
|           | Eklelenen (µM)                         | Saptanan (µM) | Geri kazanım(%) | Saptanan (µM)   |
| Domates   | 0                                      | 0,015±0,002   | -               | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,125                                  | 0,144±0,004   | 103,20          | 0,128 ± 0,007   |
| Salata    | 0                                      | 0,029±0,003   | -               | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,125                                  | 0,157±0,004   | 102,40          | 0,123 ± 0,005   |
| Greyfurt  | 0                                      | 0,036±0,003   | -               | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,125                                  | 0,167±0,004   | 104,80          | 0,127 ± 0,003   |
| Portakal  | 0                                      | 0,043±0,004   | -               | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,125                                  | 0,171±0,004   | 102,40          | 0,129 ± 0,006   |

#### 4.1.9. Deltametrin MIP Sensörünün Elektrokimyasal, Elektrokromik, Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilbilirlik, Tekrarlanabilirlik Gerçek Örnek Analiz Ölçüm Sonuçları

Deltametrin sensörü için metal oksit olarak Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, monomer olarak 1,2-fenilendiamin ve analit olarak deltamerin ile çalışılmıştır.

#### 4.1.10. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO Elektrotların Karakterizasyonları

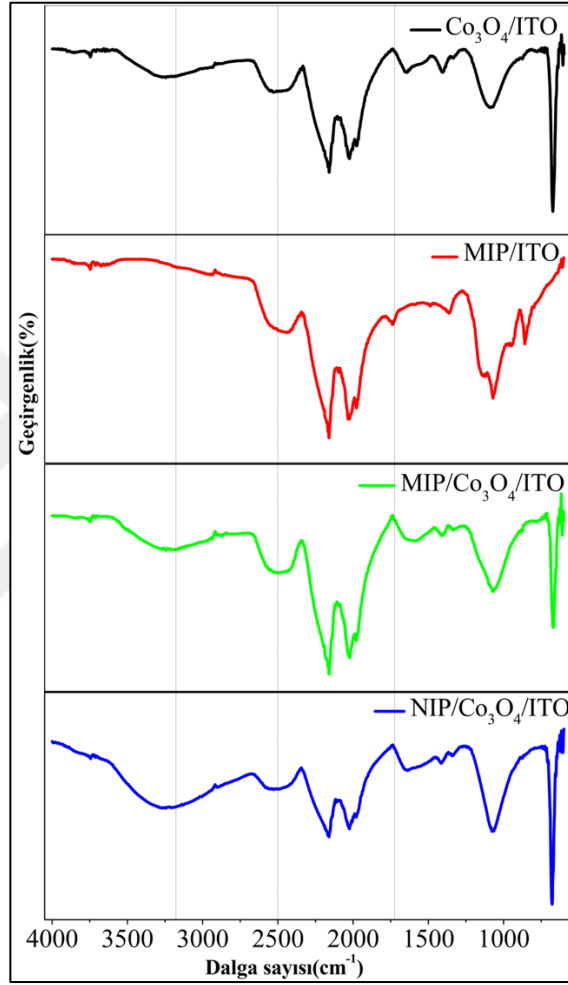
Modifiye edilen elektrotların XRD analiz sonuçlarına göre **Şekil 4.16**'da Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu için (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) ve (440) düzlemlerine ait olan ve 2 $\theta$  açısına karşılık gelen 19,0°, 31,3°, 36,9°, 38,6°, 44,8°, 55,7°, 59,3°, ve 65,3° derecelerinde difraksiyon piklerine sahiptir [206]. 1,2-Fenilendiamin elektrot yüzeyine elektropolimerize edildiğinde, 11,17°, 18,77°, 22,67°, 25,65°, 27,52°, 41,44° yeni pikler ortaya çıkmıştır [207]. Bu pik noktaları, amorf yapıdaki Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ince filmlerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, pik şiddetlerindeki artışa rağmen difraksiyon piklerinin 2 $\theta$  açısı değerleri aynı değerde kalmıştır, bu durum yüzey üzerine fenilendiamin monomerinin başarılı bir şekilde elektropolimerizasyonunu göstermektedir. Difraksiyon pik noktalarının daralması, fenilendiamin polimerizasyonu ile kristallinitenin ve yerel düzensizliğin artmasına bağlanabilir.



**Şekil 4.16:**  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ ,  $\text{MIP}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  ve  $\text{NIP}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrotlarının XRD spektralleri.

**Şekil 4.17'**de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ ,  $\text{MIP}/\text{ITO}$ ,  $\text{MIP}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  ve  $\text{NIP}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrotlarına ait FT-IR spektralleri gösterilmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrodunda  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş bant ve  $1642\text{ cm}^{-1}$ 'deki güçlü pikler moleküler su ve O-H grubunun gerilme titreşim bandından kaynaklanmaktadır [208].  $836\text{ cm}^{-1}$  civarındaki bant ve  $1317\text{ cm}^{-1}$  sırasıyla  $\text{CO}_3^{2-}$  anyonlarının karakteristik pikleri ve C-O bandındaki gerilme titreşimleri ile ilişkilidir [209].  $569\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı Co-O germe titreşim moduna ve  $659\text{ cm}^{-1}$  O-Co-O bağının köprü titreşimi ile ilgilidir [210].  $3435\text{ cm}^{-1}$  piki NH grubundan N-H gerilim titreşimine aittir ve  $3153$  ve  $3095\text{ cm}^{-1}$ 'de merkezlenen iki pik  $\text{NH}_2$  grubunun N-H gerilme titreşimleri ve C-H sırasıyla gerilme titreşimleri

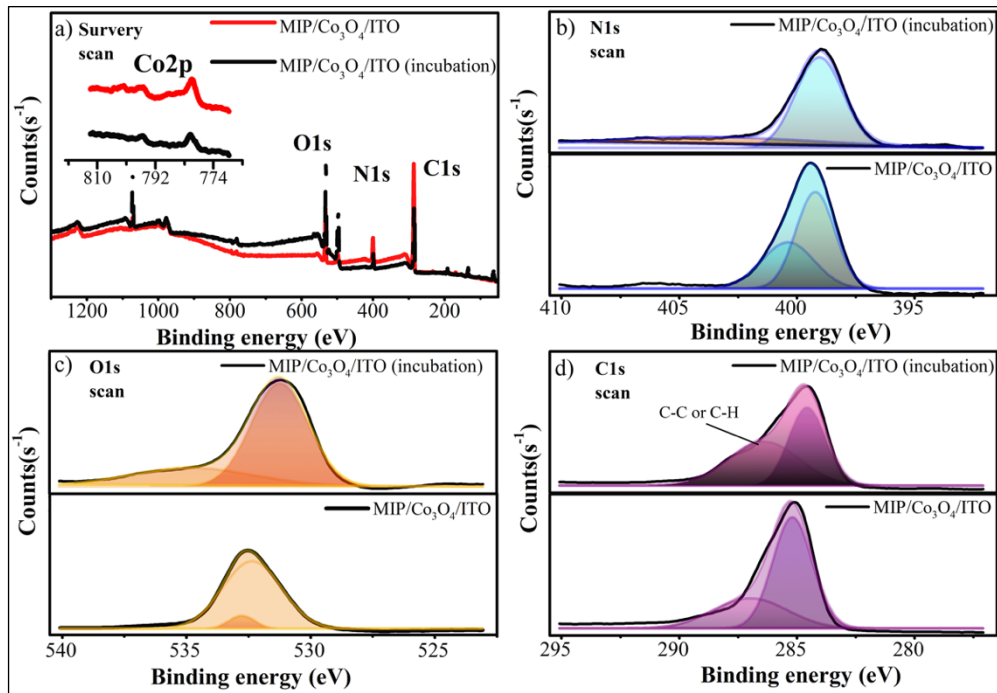
göstermektedir. 1608 ve 1502  $\text{cm}^{-1}$ 'deki iki pik fenazin halkasındaki C=N ve C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir. 1239  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik benzenoid birimlerindeki C-N-C gerilmesinden kaynaklanabilir. 763 ve 607  $\text{cm}^{-1}$ 'de görünen bantlar, fenazin iskeletindeki benzen çekirdeklerinin karakteristik C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerinden kaynaklanabilir [211].



**Şekil 4.17:**  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ , MIP/ITO, MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrotlarının FT-IR spektraları.

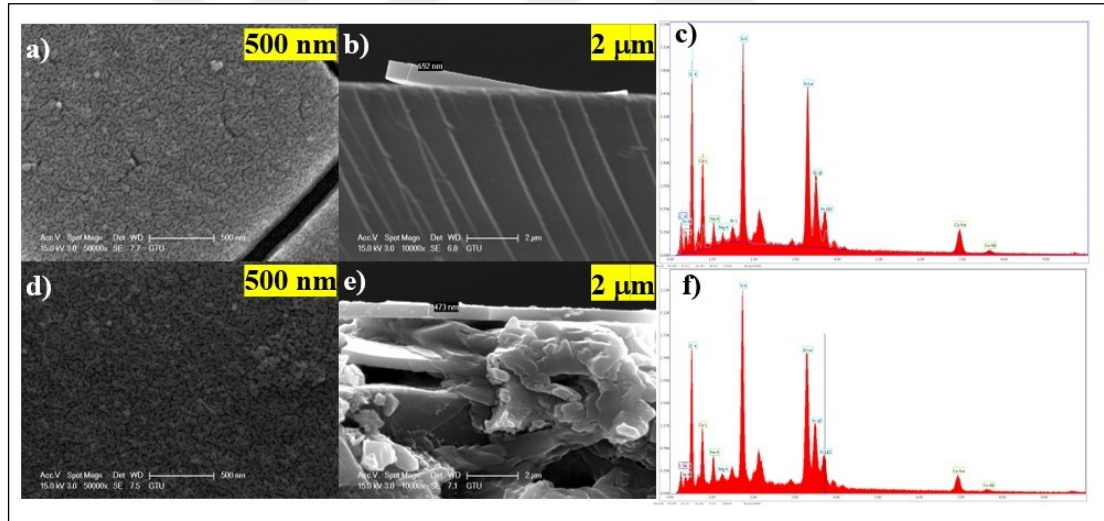
MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  ve inkübasyon sonrası MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ 'nun kimyasal yapısı hakkında daha fazla bilgi elde etmek amacı ile Şekil 4.18'de gösterildiği gibi  $10^{-3}$  M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gerçekleştirildi. MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrodu için yüzey spektrumundaki element yüzdeleri (C-%62,45, N-%11,38, O-%19,35, Co-%1,86, S-%2,37, Cl-%0,48 ve Na-%2,6) ve MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  inkübasyon için (C-%36,76, N-%6,04, O-%30,68,

Co-%3,76) olarak kaydedilmiştir (**Şekil 4.18(a)**). MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO (inkübasyon) elektrotlarının XPS analizi 532,02, 399,31 ve 284,04 eV bağlanma enerjilerinin O1s, N1s ve C1s atomlarına karşılık geldiğini göstermiştir. Spesifik bölge tarama ile elde edilen çekirdek seviyesindeki N1s spektrumu, elektrot üzerinde polifenilendiamin filminde N atomları arasında N-H, -N= yapılarının oluştuğu belirlenmiştir (**Şekil 4.18(b)**). Spesifik dar tarama ile elde edilen çekirdek seviyesindeki O1s spektrumu, O atomlarının ITO cam elektrodundaki SnO yapısından kaynaklandığını göstermiştir (**Şekil 4.18(c)**). **Şekil 4.18(d)**'de 286,23, 284,55 ve 286,88 eV'de polifenilendiamin film ve deltametrin üzerindeki C-NH<sub>2</sub>, C-NHR, C-O ve C=N yapılarına ait sinyaller görülmüştür [212]. XPS dar tarama ölçümlerinden görülebileceği gibi, inkübasyondan sonra O, N ve C piklerinde küçük genişlemeler meydana gelmiştir, bunun nedeninin deltametrin pestisitinin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO and MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO (inkübasyon) elektrotlarında Co2p bağlanma enerjileri 780,65 ve 795,95 eV ve O1s bağlanma enerjisi 530,30 eV'dir, C1s'e ait bağlanma enerjisi de 284,50 eV gözlemlenmiştir [213], bu sonuçlar Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün başarılı bir şekilde ITO yüzeyine deposit edildiğini desteklemektedir.



**Şekil 4.18:** a) XPS yüzey taraması, b) N1s'in yüksek çözünürlüğü, c) O1s'in yüksek çözünürlüğü, d) MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO(inkübasyon) elektrotlarının C1s yüksek çözünürlükleri.

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  sensör elektrotlarının yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olabilmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. MIP sensörü elektrot polifenilendiamin filminin SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi pestisitlerin kaldırılmasından sonra oyuklu yapılar gözükmemektedir (Şekil 4.19(a)) ve yüzeyde deltametrin pestisitlerin varlığı aglomerasyon olarak görülmektedir. Diğer yandan, NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrodu pestisit yokluğu nedeniyle daha boşluksuz bir yüzeye sahiptir (Şekil 4.19(d)). Ayrıca Şekil 4.19(b), (f) sırasıyla MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  filminin bir kesitinde SEM ile elde edilen görüntüleri gösterir. MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  filmleri ~692 ve ~473 nm kalınlıktadır. MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrotların elementel kompozisyonu belirlemek için uygulanan EDS analizi ile MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrot içeriğindeki C, O, N ve Co elementlerinin varlığı belirlenmiştir (Şekil 4.19(c)). EDS sonuçları filmlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.



**Şekil 4.19:** MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ 'nun a) yüzey SEM görüntüsü b) film kesit görüntüsü, c) EDS spektrumu. NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ 'nun d) yüzey SEM görüntüsü, e) film kesit görüntüsü, f) EDS spektrumu.

MIP ve NIP'lerin yüzey alanı ve adsorbsiyon miktarları Brunauer-Emmett-Teller (BET)  $\text{N}_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi yoluyla karakterize edilmiştir. MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ , filmlerinin BET sonuçları **Tablo 4.8'**de verilmiştir. MIP/ $\text{NiO}$  ve NIP/ $\text{NiO}$  filmleri ITO üzerinden sıyrılamadığından BET analizleri gerçekleştirilememiştir. MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin spesifik BET yüzeyinin alanı ( $44,69 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  filminin ( $26,09 \text{ m}^2/\text{g}$ ) yaklaşık bir buçuk katı daha fazladır.

Yüzey alanındaki artışın por duvarlarının düzgün bir şekilde yüzeyi kaplamasıyla ilişkili olabileceği varsayılmaktadır [189]. Ayrıca adsorblama miktarları karşılaştırıldığında MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin daha fazla adsorpsiyon yaptığı görülmüştür. Adsorpsiyon miktarındaki artışın, baskılama (imprinting) etkisinin varlığından kaynaklanabileceği bildirilmiştir [190].

**Tablo 4.8:** MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO filmlerinin BET analizi sonuçları.

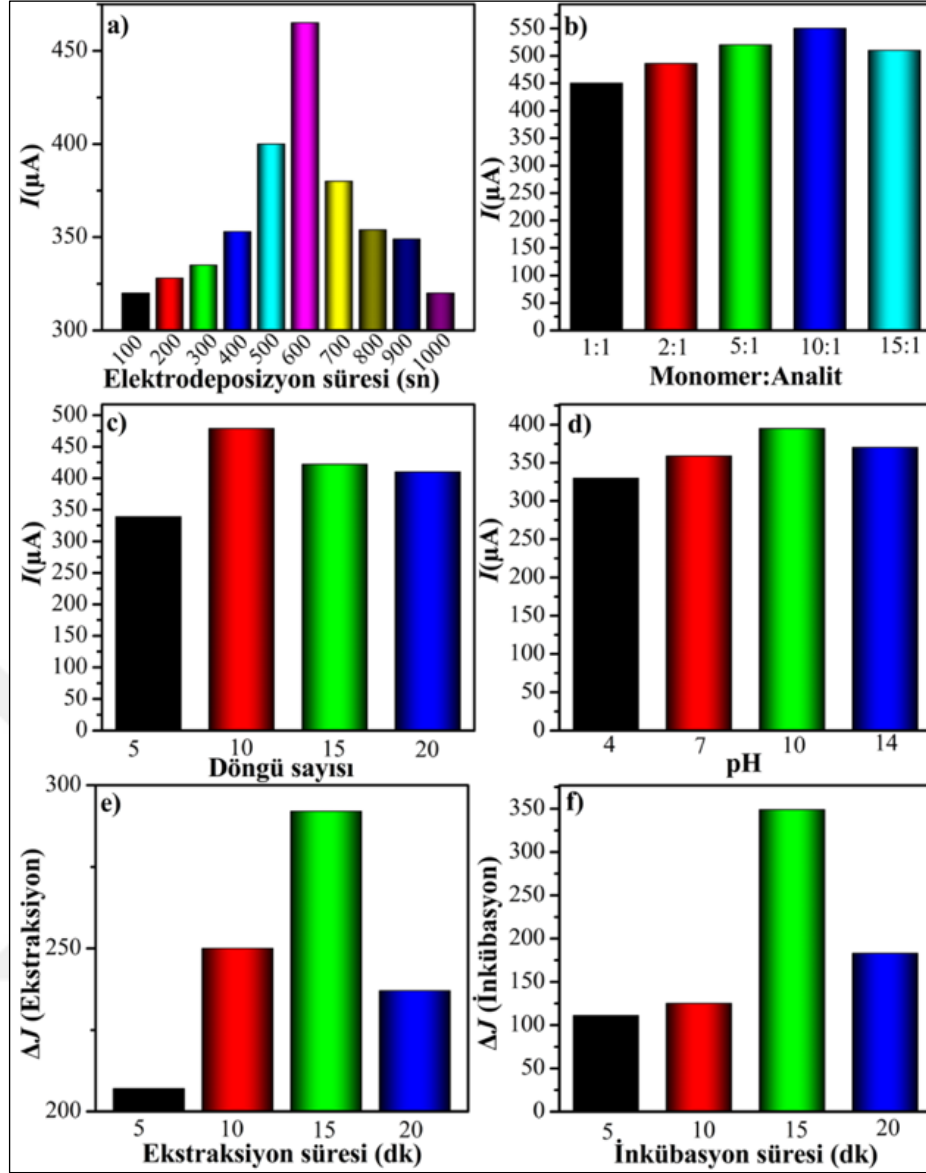
|                                         | Yüzey Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) | Absorblanan<br>Miktar<br>(cm <sup>3</sup> /g STP) | Langmuir Yüzey<br>Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|-----------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| MIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO | 44,6901                            | 13,7215                                           | 89,3236                                        |
| NIP/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO | 26,0956                            | 8,0126                                            | 57,2963                                        |

#### 4.1.11. Şartların Optimizasyonu

Deltametrin tayini için elektrolitin pH'ı, monomer:analit oranı, monomerin elektrodepozisyon süresi, metal oksit kalınlığı, ekstraksiyon döngü sayısı ve pestisitinkübasyon süresi gibi deneysel parametreler optimize edildi. CV sinyalleri kaydedilerek elektrokimyasal parametreler belirlendi. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ITO elektrodu üzerine 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 sn CA ile elektrodepozisyon yapılarak Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> film kalınlığı optimize edildi. **Şekil 4.20(a)**'da farklı deposizyon sürelerinde elektrodepozit edilen elektrotların DPV'de kaydedilen akım değerleri bar grafiği olarak gösterilmiştir. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO filmi, 600 sn ile maksimum akıma ulaşmış ve ardından deposizyon süresinin artmasıyla azalmıştır. Monomer:analit oranının polimer matrisindeki baskılanan oyuk sayısını etkilediği bilinmektedir. Boşluk sayısına bağlı olarak analitin yeniden bağlama ve tanıma yeteneği de etkilenmektedir [193]. Yetersiz veya aşırı monomer oranı, yetersiz sayıda bağlanma bölgesine veya bağlanma bölgelerinin polimer matrisi içinde gömülü kalmasına neden olabilmektedir. Burada monomer(fenilendiamin): analit(deltametrin) oranı (1:1, 2:1, 5:1, 10:1 ve 15:1), ferrit ferrat sisteminde CV tekniği kullanılarak pik akım oranları oranlanarak optimize edilmiştir. MIP elektrodu, o-fenilendiaminin -NH<sub>2</sub> fonksiyonel grubu ile deltametrinin -N fonksiyonel grubu arasındaki -NH<sub>2</sub>--N- şeklindeki hidrojen bağı veya van der Waals etkileşimi ile elde edilmiştir. En yüksek akım değeri 10:1 monomer:analit oranında kaydedilmiştir (**Şekil 4.20(b)**). MIP filminin kalınlığı monomerin



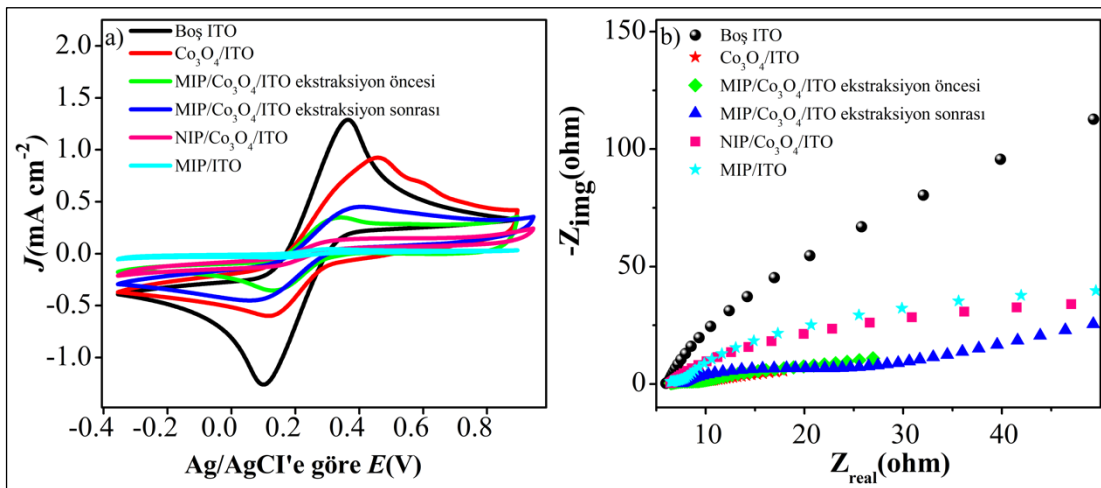
elektropolimerizasyon döngü sayısının (5, 10, 15 ve 20 döngü) değiştirilmesi ile farklı kalınlıklarda film elde edilip ferrit ferrat sisteminde CV tekniği kullanılarak pik akım oranları oranlanarak optimize edilmiştir. En yüksek akım değerine 10 döngü ile elde edilen elektrot ile ulaşılmıştır. En yüksek sensör performansı elde etmek amacıyla MIP elektrodun CV yanıtları fosfat tampon çözeltisinde kaydedilmiştir (**Şekil 4.20(c)**). pH testi elektrodun ekstraksiyon aşamasından ve deltametrin moleküllerinin inkübasyonundan sonra gerçekleştirilmiştir.. PBS solüsyonunda pH(4,0, 7,0, 10,0 ve 14,0) MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun CV cevaplarından elde edilen akım değerlerini göstermektedir (**Şekil 4.20(d)**). Maksimum akım pH=10,0 çözeltisinde görülmüştür. Ekstraksiyon işlemi farklı çözücülerde gerçekleştirilmiş ve metanolde film yüzeyi en az zarar gördüğünden metanol ortamında ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.20(e)**, ekstraksiyon sürelerine karşı pik akımı değişimini ( $\Delta J$ ) göstermektedir. CV sonuçlarından 15 dakika ekstrakte edilen elektrodun akım değerinin daha yüksek olduğu kaydedilmiştir. Bu nedenle MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu için bu değer seçilmiştir. Analit inkübasyon süresinin optimizasyonu için MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu 1x10<sup>-3</sup>M deltametrin içeren PBS solüsyonunda 5, 10, 15 ve 20 dakika boyunca inkübe edilmiştir. Daha sonra inkübe edilen MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu su ile yıkanarak elektrokimyasal hücreye aktarılmış ve -0,35V ile +1,2V arasında (inkübasyon öncesi ve sonrası) CV yanıtları kaydedilmiştir. CV ölçümleri sonucunda 15 dakikaya kadar  $\Delta J$  artmış ve 15 dakikadan sonra  $\Delta J$  önemli ölçüde değişmeden kalmıştır **Şekil 4.20(f)**. Bu nedenle, her sensör ölçümü, farklı deltametrin konsantrasyonu için 15 dakikalık inkübasyon süresinde gerçekleştirilmiştir.



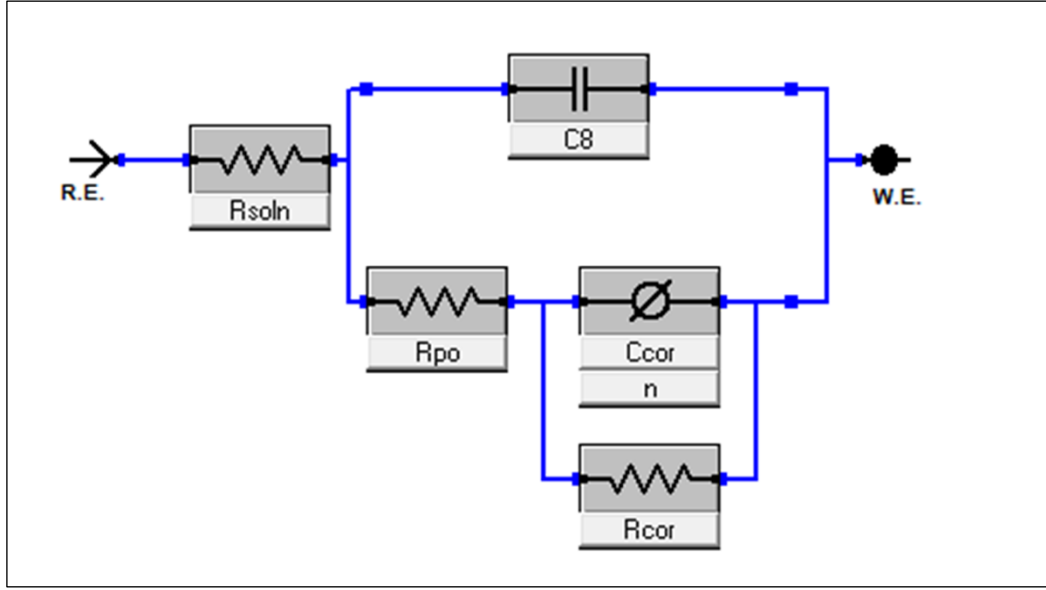
**Şekil 4.20:** MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun optimizasyon sonuçları, a) ITO elektrot yüzeyine CA tekniği ile Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> elektrodepozisyonu sonrası elde edilen elektrotların DPV ile kaydedilen akım cevaplarının bar grafiği, b) Optimize Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrot üzerinde Monomer:analit oranının değişimi ile kaydedilen CV akım cevaplarının bar grafiği, c) o-Fenilendiaminin farklı döngü sayılarında (5-20 döngü), CV ile kaydedilen elektropolimerizasyonu sonucu CV akım cevaplarının bar grafiği d) Farklı pH (4,0, 7,0, 10,0 ve 14,0) değerlerinde hazırlanan PBS elektrolitinde, elektrotların CV akım cevabını gösteren bar grafiği, e) Deltametrin pestisitinin MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrot yüzeyinden farklı sürelerde (5, 10, 15 ve 20 dk) ekstraksiyonu sonrası CV ile kaydedilen akım yoğunluğu farkının bar grafiği, e) Deltametrin pestisitinin MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrot yüzeyine farklı sürelerde (5, 10, 15 ve 20 dk) inkübasyonu sonrası CV ile kaydedilen akım yoğunluğu farkının bar grafiği.

#### 4.1.12. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Boş ITO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO, MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO (ekstraksiyon öncesi ve sonrası), ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotların elektrokimyasal davranışını araştırmak için CV testleri [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> redoks ortamında Şekil 4.21(a)'da gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Boş ITO, redoks probunun oksidasyon-indirgeme çiftlerini doğrulayan elektrokimyasal tersinir bir davranış sergilemiştir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'nun ekstraksiyon öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında ekstraksiyon sonrası polimer matrisinde önemli reaktif bölgelerin ortaya çıkması nedeniyle pik akımında artış gözlemlenmiştir. Bu fark MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'nun ekstraksiyon sonrası ile NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu karşılaştırıldığında daha belirgin ortaya çıkmaktadır. EIS, elektrot/elektrolit arayüzündeki olayların kinetiğini ve elektrot yüzey özelliklerini anlamak için etkili bir tekniktir. Bu çalışmada, ekstraksiyondan önce ve sonra MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'yu ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'yu, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> redoks ortamında karakterize etmek için EIS uygulanmıştır (Şekil 4.21(b)). EIS spektrumlarına (Rapid Electrochemical Assessment of Paint (REAP), Constant Phase Element (CPE)) Reap2cpe modeli uygulanarak fit edilip değerler elde edilmiştir (Şekil 4.22). EIS parametrelerinin değerleri model üzerinde por direnci (R<sub>po</sub>), kaplama kapasitansı (C<sub>cor</sub>) çözelti direnci (R<sub>soln</sub>), polarizasyon direnci (R<sub>corr</sub>) ve çift tabaka kapasitansı (C<sub>dl</sub>) şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 4.21: a) CV'ler ve b) Ekstraksiyondan önce ve sonra boş ITO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO, MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun 5,0 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ve K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] elektrolitinde kaydedilen EIS grafiği.



**Şekil 4.22:** Uygulanan eşdeğer devre modeli.

**Tablo 4.9** incelendiğinde, MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun ekstraksiyon sonrası por direncinin öncesine ve NIP elektroda göre çok daha düşük olduğu görülmüştür. Daha yüksek por direnci polimer yüzeyindeki oyuk sayısı ile ilişkili olabileceği ve elektrolitin ITO yüzeyine daha kolay ulaşabileceğine atfedilebilir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun ekstraksiyon sonrasında kaplama kapasitansındaki artış da kaplamadaki kusurların artışıyla ilişkilidir [214]. Elektrotların çözelti direncindeki farklılıklar elektrotların referans elektrot ile arasındaki mesafeden veya filmin morfolojisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

**Tablo 4.9:** Kullanılan elektrotların Reap2cpe değerleri.

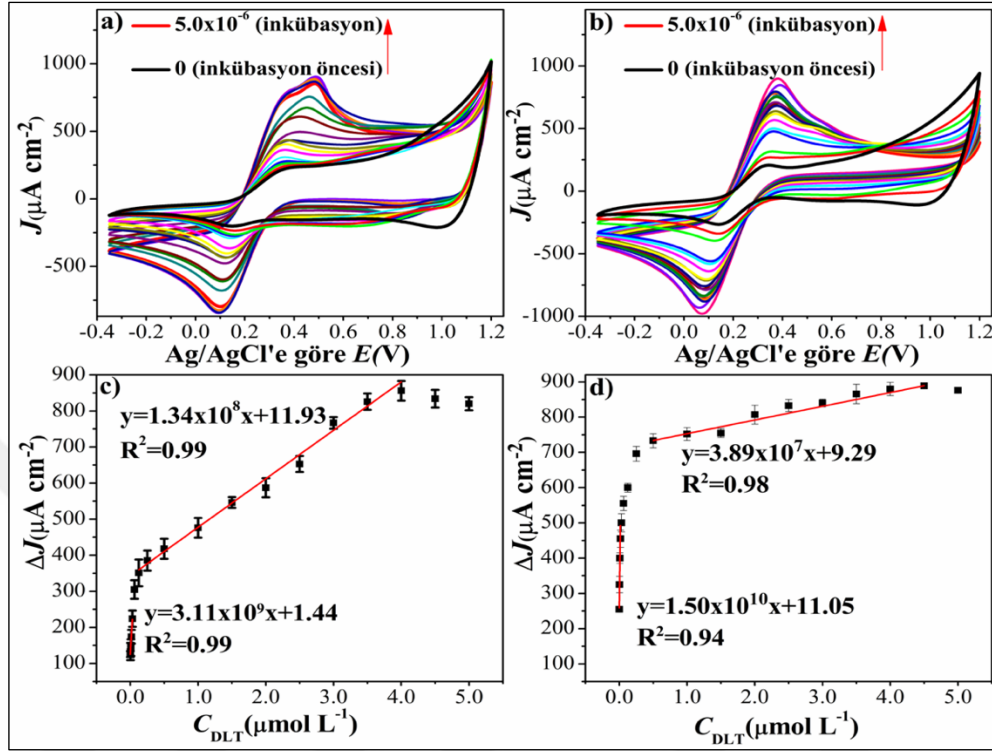
|                                                                                     | <b>R<sub>soln</sub></b><br><b>(ohm)</b> | <b>C<sub>dl</sub> (F)</b> | <b>C<sub>cor</sub></b><br><b>(S*s<sup>a</sup>)</b> | <b>R<sub>cor</sub></b><br><b>(ohm)</b> | <b>R<sub>po</sub></b><br><b>(ohm)</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Boş ITO</b>                                                                      | 61,96                                   | 10,83x10 <sup>-6</sup>    | 62,23x10 <sup>-6</sup>                             | 38,51x10 <sup>9</sup>                  | 25,17                                 |
| <b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b>                                              | 68,23                                   | 4,849x10 <sup>-6</sup>    | 9,60x10 <sup>-3</sup>                              | 40,89x10 <sup>6</sup>                  | 38,9                                  |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br><b>ekstraksiyon öncesi</b>            | 63,87                                   | 5,377x10 <sup>-6</sup>    | 5,13x10 <sup>-3</sup>                              | 55,96x10 <sup>9</sup>                  | 227,1                                 |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br><b>ekstraksiyon</b><br><b>sonrası</b> | 65,53                                   | 6,19x10 <sup>-6</sup>     | 3,85x10 <sup>-3</sup>                              | 1,5x10 <sup>3</sup>                    | 158,4                                 |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b>                                          | 67,55                                   | 11,11x10 <sup>-6</sup>    | 715,30x10 <sup>-6</sup>                            | 235,5x10 <sup>6</sup>                  | 345,2                                 |

#### 4.1.13. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO Elektrotların Elektrokimyasal Sensör Performansları

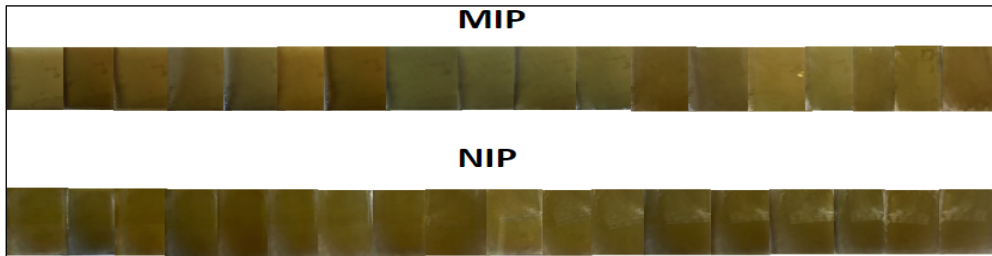
MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotların elektrokimyasal sensör performanslarını araştırmak için, Ag/AgCl'e göre -0,35 V ile +1,2 V aralığında 5,0 mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ve K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] elektrolitinde CV analizleri gerçekleştirildi. CV yanıtları, inkübasyondan sonra üç kez kaydedildi ve ardından elektrotlar, analiti temizlemek için ekstraksiyon solüsyonu ile yıkandı. Bu işlemler hazırlanan diğer pestisit konsantrasyonları için tekrarlandı. **Şekil 4.23(a),(b)** sırasıyla 4,0x10<sup>-9</sup> M-5,0x10<sup>-6</sup> M deltametrin konsantrasyon aralığında MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarındaki CV yanıtlarını gösterir. Deltametrin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak 0,39 V ve 0,60 V'ta anodik piklerin akım yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Analit konsantrasyonunun artmasıyla voltamogramdaki pik akımındaki artış, fenilendiamin ile yapılan MIP çalışmalarının elektrokimyasal sonuçları ile uyumludur [215], [216]. **Şekil 4.23(c), (d)**, sırasıyla MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için pik akımı ve deltametrin konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki gösterir. Kalibrasyon eğrileri iki doğrusal bölge göstermiş ve bu bölgelere karşılık gelen regresyon denklemleri MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) = C<sub>DLT</sub>( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) 3,11x10<sup>9</sup>(R<sup>2</sup>= 0,99) +1,44 ve J( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) = C<sub>DLT</sub>( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) 1,34x10<sup>8</sup> (R<sup>2</sup>=0,99)+11,93 ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) = C<sub>DLT</sub>( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) 1,50x10<sup>10</sup> (R<sup>2</sup>=0,94) + 11,05 ve J( $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) = C<sub>DLT</sub>( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) 3,89x10<sup>7</sup> (R<sup>2</sup>=0,98) + 9,29 şeklindedir. Çift doğrusal çizginin olması, polimerin baskı bölgelerinin farklı affinitelere sahip olabileceği literatürde bildirilmiştir [217]. Sensör analit çözeltisine daldırıldığında, pestisit molekülleri yüksek afiniteye sahip oldukları oyukları kolayca doldurmaktadır. Analit konsantrasyonu arttıkça, tüm bu bölgeler kademeli olarak doldurulur ve bunun üzerine düşük afiniteli bölgelerde daha fazla adsorpsiyon meydana gelmektedir. Bu süreç, iç fonksiyonel gruplarla etkileşime girmek ve baskı oyuklarına ulaşmak için daha büyük moleküler direncin üstesinden gelmeyi gerektirir. Bu da daha kademeli bir eğim ve doğrusal regresyon denklemi ile sonuçlanır [218]. İlk doğrusalın eğiminin ikincinin eğiminden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Eğimin yüksek değeri, düşük deltametrin konsantrasyonunda elektrot yüzeyindeki analitik molekülün toplamına göre yüksek aktif bölge içeriğine bağlı olabilir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun hassasiyet değeri 13,4  $\mu\text{A nM}^{-1}$ 'dir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için ilk lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 1,53 nM, ve 2,82 nM ile 56,5 nM doğrusal aralığındadır ve ikinci lineer

regresyon için tahmin edilen LOD değeri 0,34  $\mu\text{M}$ , ve 0,25  $\mu\text{M}$  ile 3,98  $\mu\text{M}$  doğrusal aralığındadır. NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun ilk lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 2,43 nM, ve 3,91 nM ile 65,0 nM doğrusal aralığıdır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değerleri 726,0 nM, ve 0,023  $\mu\text{M}$  ile 4,5  $\mu\text{M}$  doğrusal aralığıdır. Deltametrin tespiti için geliştirilen MIP sensörü literatürde oldukça sınırlıdır. P. Fruhmann ve ark. elektriksel parametreleri değiştirerek farklı su ortamlarında deltametrini tespit edebilen antijen-antikor ölçümlerine ve amperometrik elektrokimyasal ölçümlere dayanan bir immünosensör geliştirmiş ve tespit sınırı 4,7  $\mu\text{g/L}$  olmuştur [219]. Başka bir çalışmada Shenguang ve ark. CdTe kuantum noktalarının sentezi için NaH<sub>2</sub>Te kullanılmıştır. Optimum koşullar altında kemilüminesans yoğunluğu deltametrin konsantrasyonuna karşı 0,018  $\mu\text{g mL}^{-1}$  LOD değeri ile 0,053-46,5  $\mu\text{g mL}^{-1}$  aralığında doğrusal bir ilişkiye sahiptir [220]. Literatür ile karşılaştırıldığında geliştirilen MIP sensörünün genel olarak hem LOD hem de doğrusal aralık açısından üstün olduğu görülmüştür. Deltametrinin tespiti için hassas ve seçici bir elektrokimyasal MIP sensörü üretilmiştir. Sensör, analit olarak deltametrin varlığında monomerin elektropolimerizasyonu ve ardından optimize edilmiş koşullar altında analitin çıkarılmasıyla oluşturulmuştur. Ferro/ferrisiyanür probunun elektrokimyası hem analitin çıkarılmasını hem de müteakip hedef analit bağlanmasını izlemek için kullanılmıştır. Analitin çıkarıldığı elektrokimyasal yöntemler yapılan karakterizasyonlar ile teyit edilmiştir. Sensör yanıtı, PBS içindeki deltametrin konsantrasyonuna değeri 2,82 nM ile 56,5 aralığında doğrusaldır ve tespit limiti 1,53 nM'dir. Sensör iyi bir hassasiyet, kısa tepki süresi (15 dakika) sergilemiş ve yeniden üretilmiştir. Deltametrinin MIP yöntemi ile spesifik bağlanması, gerçek ürünlerdeki numune analizi sırasında pestisitleri ayırabildiği tespit edilmiştir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarının elektrokimyasal DPV cevapları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olup olmadığının tespiti için student t-testi uygulanmıştır. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu için  $M=479,16$ ,  $SD=266,04$ ,  $N=18$  ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu için  $M=667,61$   $SD=206,23$ ,  $N=18$  hesaplanmıştır.  $t(34)=2,03$   $p=0,023<0,05$  olduğu için iki elektrot arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır. **Şekil 4.23(e)**, MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için 0 ve  $5,0 \times 10^{-6}$  M deltametrin konsantrasyon aralığında inkübe edilmiş elektrotların görüntülerini göstermektedir. Deltametrin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak filmin koyulaştığı görülmektedir. **Şekil 4.23(f)**, tasarlanan elektrodun farklı

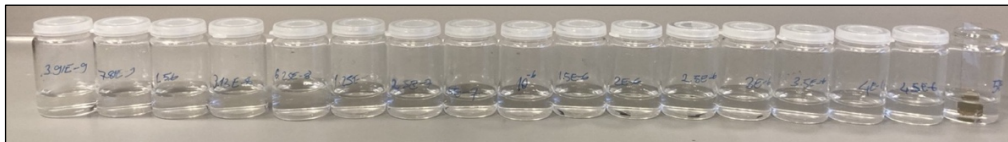
konsantrasyonlarda hazırlanan deltametrin solüsyonlarında inkübasyon aşamasını temsil etmektedir.



e)



f)



**Şekil 4.23:** a) MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve b) NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarında farklı deltametrin pestisit konsantrasyonlarında dönüşümlü voltamogramları. c) ve d) MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarının kalibrasyon eğrileri. e) Farklı deltametrin konsantrasyonlarında MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarının görüntüleri, f) Elektrotların inkübasyon sürecinin görüntüsü.

#### 4.1.14. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO Elektrotların Elektrokromik Sensör Performansları

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin elektrot yüzeyine 1V sabit potansiyel ile CA tekniği kullanılarak depozit edilmiştir (**Şekil 4.24(a)**). Kobalt oksit (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) anodik bir renklendirme malzemesidir; iyon değişim mekanizması elektrolit içinde gerçekleşir ilk redoks çifti hidroksil iyonlarının (OH<sup>-</sup>) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'e dönüştürülmesi sonucu koyu kahverengi renk oluşumu aşağıdaki reaksiyonu ile temsil edilir [150].

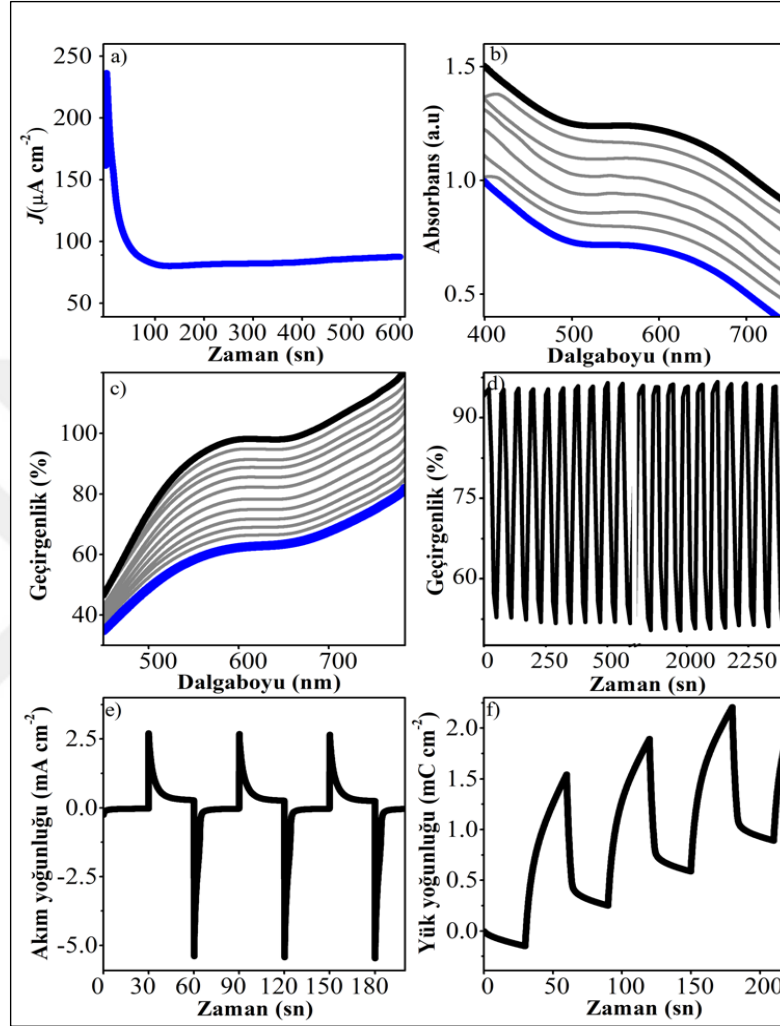
Negatif taramada, ikinci redoks çifti (OH<sup>-</sup>) hidroksil iyonlarının deinterkalasyonuna karşılık gelen koyu kahverengiden soluk sarıya renk değişimi aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir [149].



Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin *in-situ* SEC ölçümlerinin sonucu **Şekil 4.24**'te sunulmuştur. Potansiyel uygulamadan önce, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filmi 550 nm'de güçlü bir absorpsiyon göstermiştir. 1,0 V potansiyeli uygulandığında, 550 nm'deki absorpsiyon bandının şiddeti kademeli olarak artmış ve nötr renkten (açık sarı) koyu kahverengi renge (**Şekil 4.24(b)**) renk değişimi gerçekleşmiştir. Optik yoğunluk değişimini ( $\Delta QD$ ) ve optik kontrastı ( $\% \Delta T$ ) belirlemek için, dalga boyuna karşı geçirgenlik yüzdesi (% Geçirgenlik) 0 V ile 1,0 V arasında tekrarlı potansiyel uygulanarak kaydedilmiştir. Optik yoğunluk değişimi hesabı:  $\Delta QD = \ln (T_b/T_c)$  denklemi ile hesaplanmıştır, burada  $T_b$  nötr halin geçirgenliği ve  $T_c$  renkli halin geçirgenliğidir. Optik kontrast,  $\% \Delta T = T_b - T_c$  denklemi kullanılarak hesaplandı. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin  $\Delta QD$  ve  $\% \Delta T$  değeri 550 nm'de 0,46 ve 36,0 olarak hesaplanmıştır (**Şekil 4.24(c)**) ve hesaplanan veriler **Tablo 4.10**'da sunulmuştur. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filminin elektrokromik değişim çalışması, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün maksimum absorpsiyonunda (550 nm) zamana (sn) karşı geçirgenlik değerleri izlenerek gerçekleştirilmiştir. Filmin kararlılığının belirlenmesi için 0 V ile 1,0 V potansiyelleri arasında 30 saniye aralıklar ile renklendirme/ağartma tepki süresi ölçümleri kaydedilmiştir (**Şekil 4.24(d)**). Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> filmi, 100 döngü boyunca mükemmel kararlılık sergilemiştir. **Şekil 4.24(e)**, 30 s'lik uyarı süresi için 0 V ile 1,0 V arasında tekrar tekrar kaydedilen zamana karşı akım yoğunluğunun bir kronoamperogramını göstermektedir. Renklendirme/ağartma durumunun cevap süresi (sırasıyla  $\tau_c$  ve  $\tau_b$ )



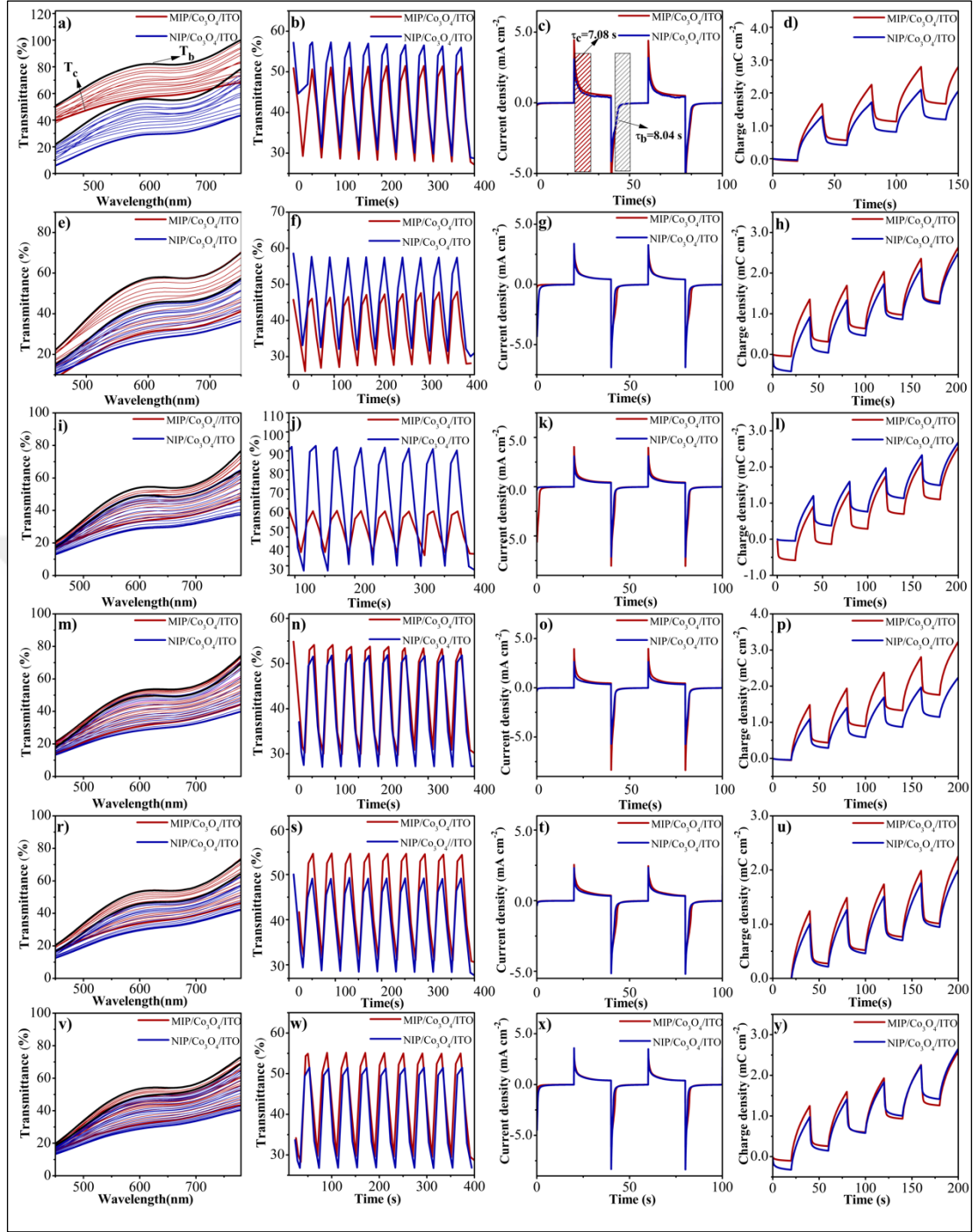
renklendirme işlemi için 14 sn, ağartma işlemi için 10 sn olarak belirlenmiştir. Zamana karşı yük yoğunluğunun grafiği, kronoamperomogramdan elde edildi (Şekil 4.24(f)) ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  filmi için CE değeri, 550 nm'de  $297,33 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



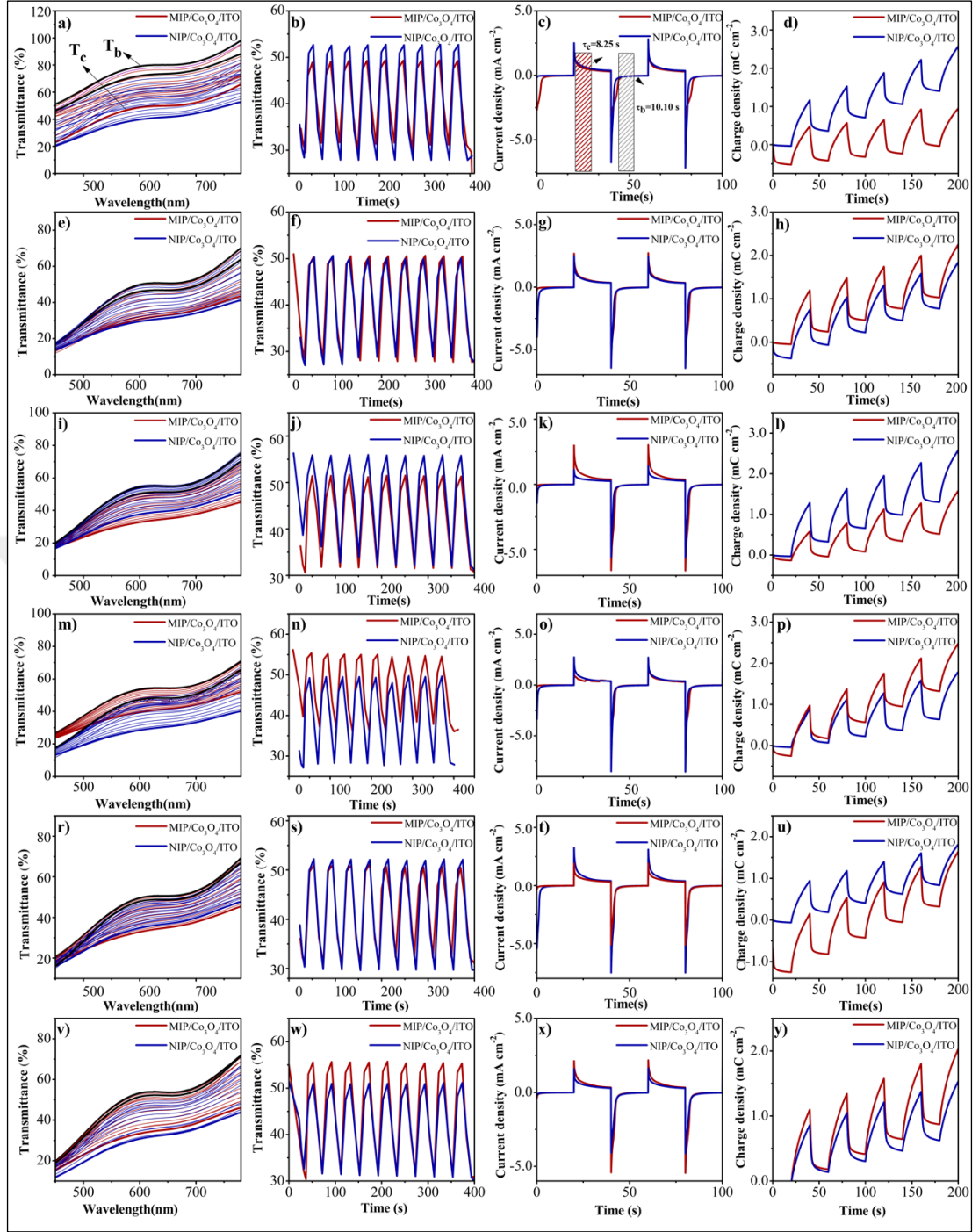
**Şekil 4.24:** a)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'nin ITO üzerinde elektrodepozisyonu süresince kaydedilen kronoamperomogram, b ) tekrarlı 0 V ve 1,0 V uygulama potansiyellerinde in-situ olarak kaydedilen  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrodun dalgaboyu-absorbans spektralleri, c) tekrarlı 0 V ve 1,0 V uygulama potansiyellerinde in-situ optik geçirgenlik spektralleri - dalga boyu grafiği, d) tekrarlı 0 V ve 1,0 V uygulama potansiyellerinde in-situ optik geçirgenlik - zaman spektralleri (100 döngü) e) tekrarlı 0 V ve 1,0 V uygulama potansiyellerinde kaydedilen kronoamperomogram, f) e grafiğinden elde edilen  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$ 'nun yük yoğunluğu - zaman grafiği.

Benzer prosedür, inkübasyondan önce ve inkübasyondan sonra MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotları için  $4,0 \times 10^{-9} \text{M}$ - $5,0 \times 10^{-6} \text{M}$  deltametrin konsantrasyonlarında uygulandı (Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27).

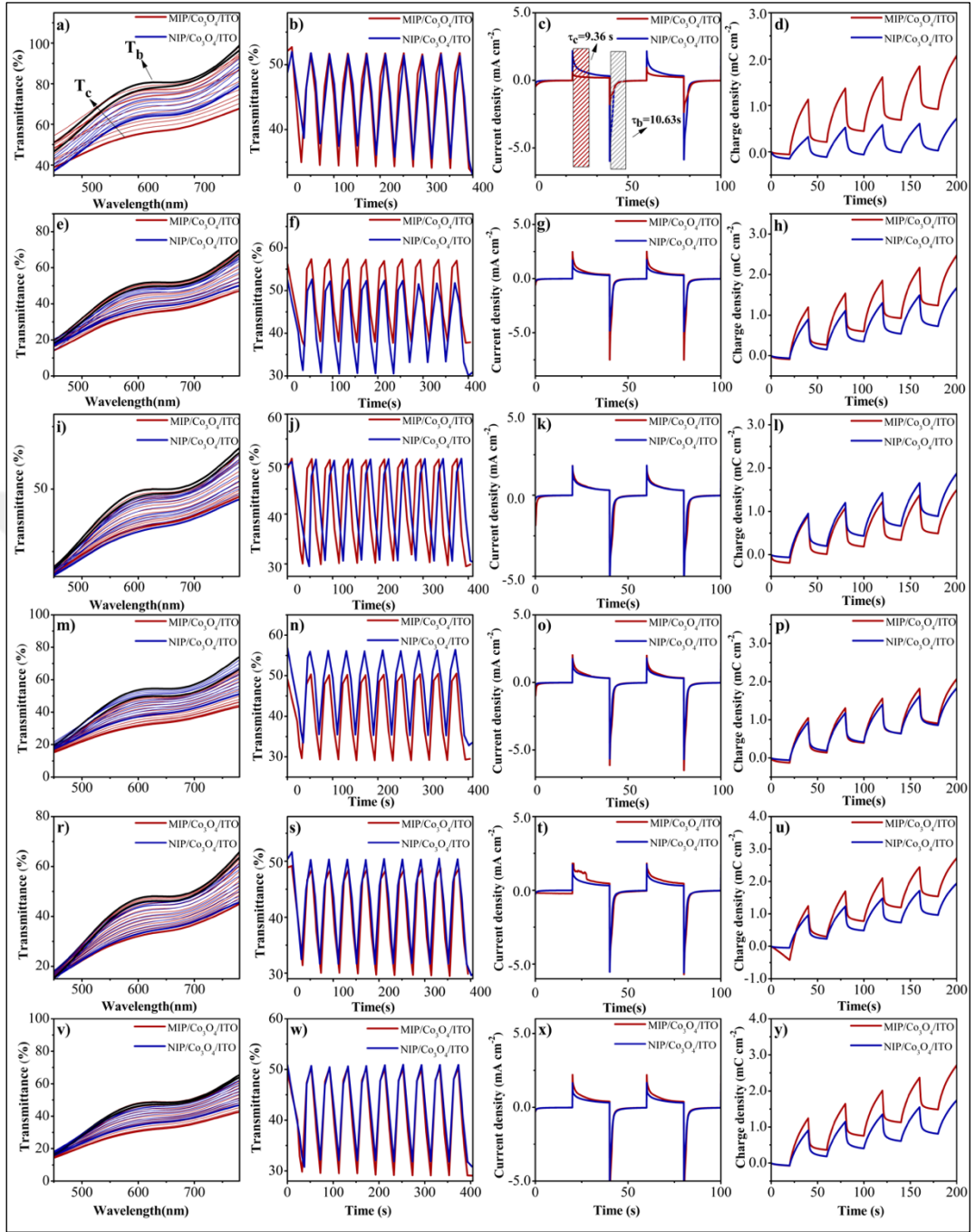
MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotların hesaplanan elektrokromik parametreleri **Tablo 4.10**'da verilmiştir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'nun optik kontrastı Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ile karşılaştırıldığında, %38'den %26,97'ye azalmıştır. Bu sonuç **Şekil 4.25(a)**'da gösterildiği gibi polifenilendiaminin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu desteklemektedir. Ayrıca MIP ve NIP elektrotlarının inkübasyon öncesi ve sonrası optik kontrastları karşılaştırıldığında, MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'ların % $\Delta T$  değerlerinin NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'lardan daha yüksek geçirgenlikte olmasının polimer yüzeyi üzerindeki moleküler baskılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Optik yoğunluktaki değişiklik pestisit varlığında artmaktadır. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu, inkübasyondan önce 7,08 sn'de renklenme ve 8,04 sn'de ağartma için hızlı bir yanıt süresi göstermiştir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotları karşılaştırıldığında, aynı pestisit konsantrasyonunda benzer tepki süreleri sergiledikleri, ancak konsantrasyonun artmasıyla renklenme tepki süresinin arttığı ve ağartma tepki sürelerinin azaldığı görülmüştür. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun inkübasyon öncesi CE değeri 241,89 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu değer inkübasyondan sonra artmıştır. Yüksek CE değeri, elektrokromik malzemenin şarj enjeksiyonunu ve renk değiştirme kabiliyetini göstermektedir [202]. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun elektrokromik performansı incelendiğinde **Tablo 4.10**'da görüldüğü gibi  $10^{-9} \text{M}$  ve  $10^{-8} \text{M}$  aralığında pestisit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak CE değerinde azalma söz konusudur bu sonuç inkübe olan yer sayısının artmasına bağlı olarak elektrokromik renklenmenin zorlaştığını desteklemektedir. Fakat  $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$  inkübasyondan sonra CE değeri artış ve azalış şeklinde düzensiz olarak seyretmiştir. NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun verileri analiz edildiğinde herhangi bir konsantrasyon aralığında bir düzenli değişimin olmadığı görülmüştür.



**Şekil 4.25:** a) İn-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve deltametrin içermeyen NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h) 4,0x10<sup>-9</sup> M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l) 7,8x10<sup>-9</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p) 1,6x10<sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u) 3,1x10<sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y) 6,3x10<sup>-8</sup> M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.



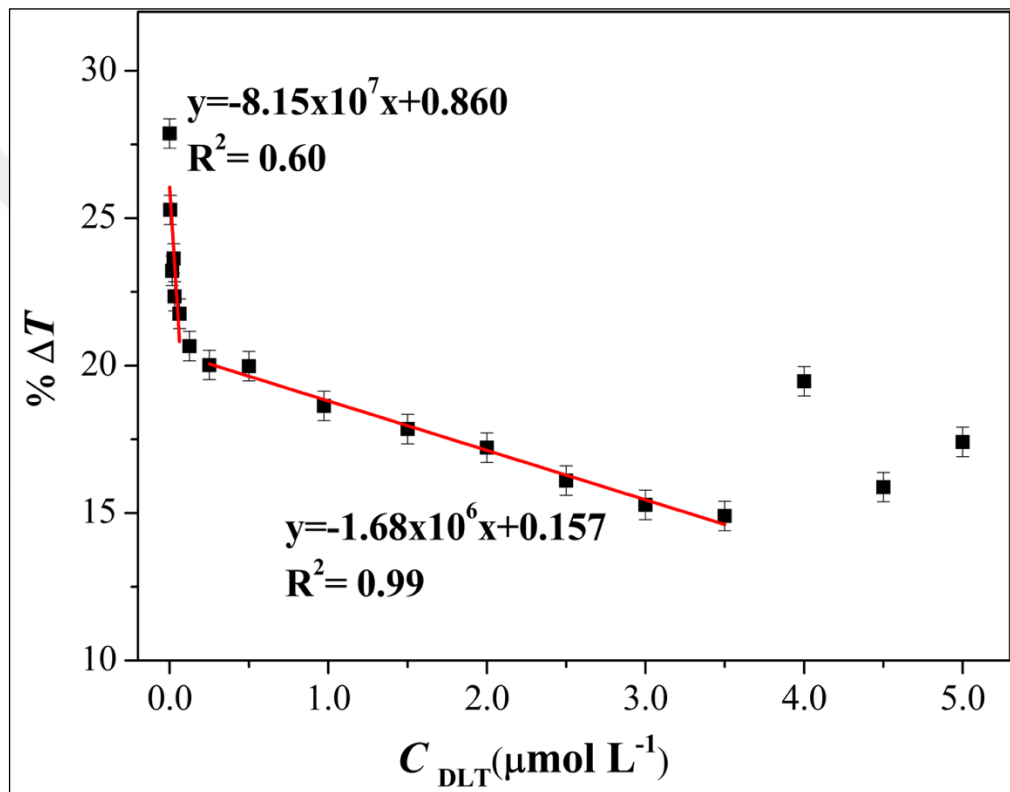
**Şekil 4.26:** a)  $1,3 \times 10^{-7}$  M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra in-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve deltametrin içermeyen NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $2,5 \times 10^{-7}$  M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l)  $5,0 \times 10^{-7}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $1,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $1,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $2,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.



**Şekil 4.27:** a)  $2,5 \times 10^{-6}$  M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra in-situ optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) in-situ optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO ve deltametrin içermeyen NIP/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $3,0 \times 10^{-6}$  M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. ı), j), k) ve l)  $3,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $4,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $4,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $5,0 \times 10^{-6}$  M inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.



Şekil 4.28’de MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için %ΔT ve deltametrin konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişkiyi gösterir.. Kalibrasyon eğrileri iki doğrusal bölge göstermiş ve bu bölgelere karşılık gelen regresyon denklemleri MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için  $(\mu\text{A cm}^{-2}) = C_{\text{DLT}}(\mu\text{mol L}^{-1}) \cdot 1,68 \times 10^6 (R^2 = 0,99) + 0,157$  ve  $J(\mu\text{A cm}^{-2}) = C_{\text{DLT}}(\mu\text{mol L}^{-1}) \cdot 8,15 \times 10^7 (R^2 = 0,60) + 0,860$  şeklindedir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için ilk lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 0,308  $\mu\text{M}$ ’dır. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için ikinci lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 34,82 nM’dir.



Şekil 4.28: MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun farklı deltametrin pestisit konsantrasyonlarında yüzde geçirgenlik farkına göre elde edilen kalibrasyon eğrisi.

**Tablo 4.10:** Elektrotların hesaplanan optik ve elektrokimyasal veriler.

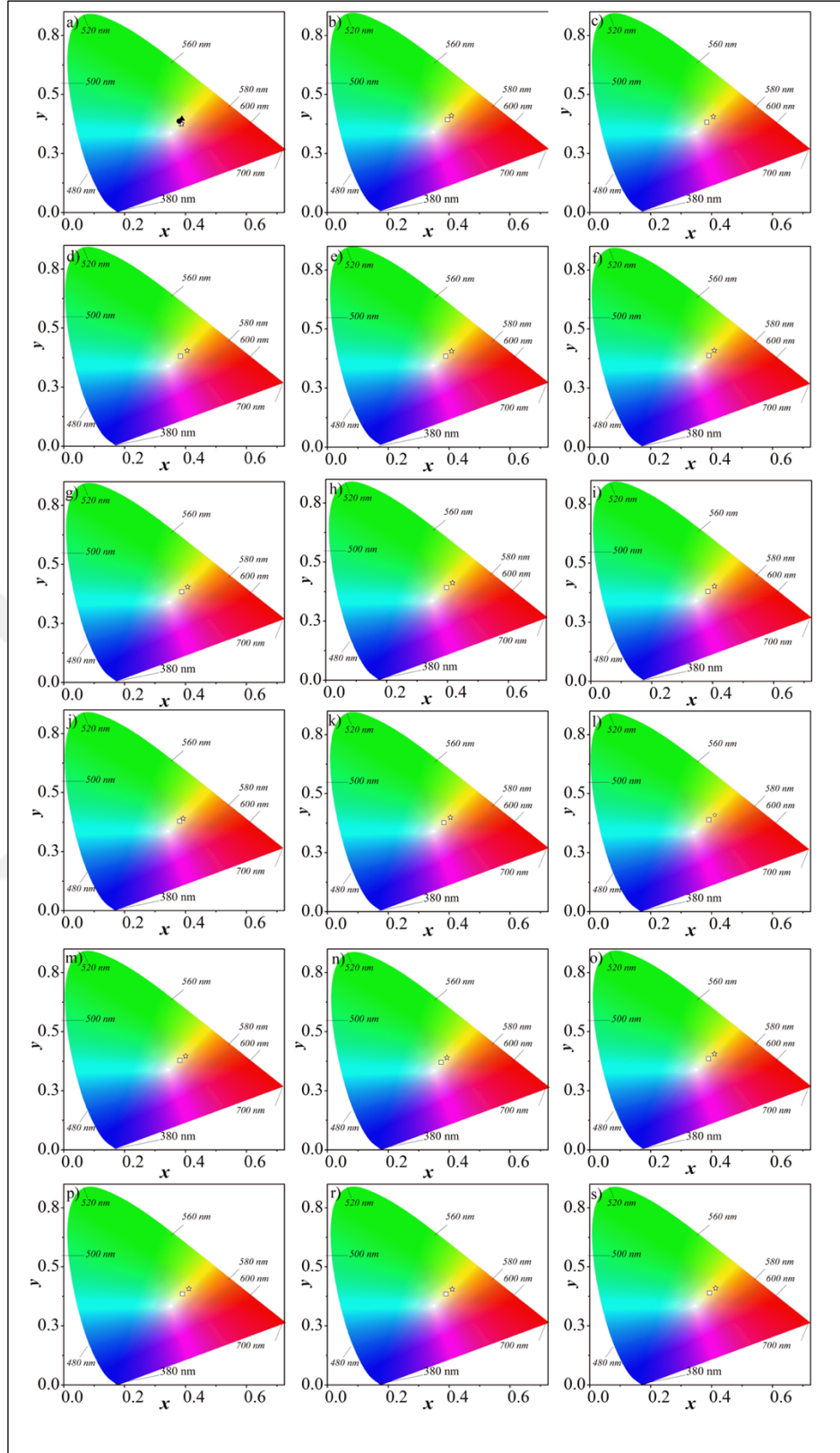
| Elektrotlar                                                             | $T_b$ | $T_c$ | $\Delta T\%$ | $\Delta QD$ | $\tau_b$<br>(s) | $\tau_c$<br>(s) | $Q_i$<br>(mC<br>cm <sup>-2</sup> ) | CE<br>(cm <sup>2</sup> C <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------------|-------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b>                                  | 97,00 | 61,00 | 36,00        | 0,46        | 10              | 14,0            | 1,56                               | 297,33                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b>                              | 83,26 | 55,39 | 27,97        | 0,41        | 8,04            | 7,08            | 1,64                               | 248,52                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b>                              | 55,09 | 29,57 | 25,52        | 0,62        | 10,26           | 9,41            | 1,31                               | 474,97                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-9</sup> M)  | 58,12 | 30,84 | 27,28        | 0,63        | 8,14            | 7,35            | 1,33                               | 476,46                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-9</sup> M)  | 44,67 | 26,88 | 17,79        | 0,51        | 10,21           | 8,88            | 0,93                               | 546,15                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(7,8x10 <sup>-9</sup> M)  | 54,89 | 31,52 | 23,37        | 0,55        | 8,67            | 7,56            | 0,92                               | 602,94                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(7,8x10 <sup>-9</sup> M)  | 48,66 | 29,32 | 19,34        | 0,51        | 9,04            | 8,35            | 1,21                               | 418,67                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(1,6x10 <sup>-8</sup> M)  | 53,62 | 30,41 | 23,21        | 0,57        | 8,94            | 7,58            | 1,49                               | 380,64                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(1,6x10 <sup>-8</sup> M)  | 48,66 | 28,77 | 19,89        | 0,53        | 10,47           | 9,3             | 1,11                               | 473,45                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(3,1x10 <sup>-8</sup> M)  | 54,23 | 31,88 | 22,35        | 0,53        | 9,41            | 7,83            | 1,25                               | 425,00                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(3,1x10 <sup>-8</sup> M)  | 45,1  | 30,41 | 14,69        | 0,39        | 10,74           | 9,15            | 1,02                               | 386,38                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(6,3x10 <sup>-8</sup> M)  | 53,56 | 31,8  | 21,76        | 0,52        | 9,94            | 8,09            | 1,26                               | 413,76                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(6,3x10 <sup>-8</sup> M)  | 47,88 | 29,46 | 18,42        | 0,49        | 10,47           | 9,62            | 0,99                               | 490,57                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(1,3x10 <sup>-7</sup> M)  | 70,79 | 50,13 | 20,66        | 0,35        | 10,1            | 8,25            | 0,9                                | 383,44                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(1,3x10 <sup>-7</sup> M)  | 66,16 | 42,15 | 24,01        | 0,45        | 10,68           | 10,3<br>1       | 1,19                               | 378,86                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-7</sup> M)  | 50,98 | 30,96 | 20,02        | 0,50        | 10,21           | 8,41            | 1,2                                | 415,61                                   |
| <b>NIP/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-7</sup> M) | 46,41 | 29,65 | 16,76        | 0,45        | 10,63           | 8,04            | 0,79                               | 567,16                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-7</sup> M)  | 51,14 | 31,16 | 9,98         | 0,50        | 9,47            | 8,45            | 0,77                               | 643,42                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-7</sup> M)  | 54,35 | 37,18 | 17,17        | 0,38        | 10,37           | 8,78            | 1,29                               | 294,32                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(1,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 54,96 | 37,03 | 17,93        | 0,39        | 9,73            | 8,51            | 0,99                               | 398,87                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(1,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 47,64 | 28,17 | 19,47        | 0,53        | 9,86            | 9,1             | 0,98                               | 536,14                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(1,5x10 <sup>-6</sup> M)  | 50,43 | 32,58 | 17,85        | 0,44        | 10,1            | 8,57            | 0,97                               | 450,40                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(1,5x10 <sup>-6</sup> M)  | 47,9  | 35,5  | 12,40        | 0,30        | 10,89           | 9,05            | 1,4                                | 213,99                                   |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(2,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 53,82 | 36,6  | 17,22        | 0,39        | 9,15            | 8,3             | 1,11                               | 347,38                                   |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(2,0x10 <sup>-6</sup> M)  | 51,49 | 31,5  | 19,99        | 0,49        | 9,89            | 9,57            | 0,89                               | 552,13                                   |

**Tablo 4.10:** Devam.

|                                                                        |       |       |       |      |       |           |      |        |
|------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-----------|------|--------|
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-6</sup> M) | 69,59 | 53,49 | 16,10 | 0,26 | 9,41  | 8,73      | 1,11 | 237,05 |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-6</sup> M) | 76,54 | 62,37 | 14,17 | 0,20 | 11,42 | 10,6<br>3 | 0,55 | 372,23 |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(3,0x10 <sup>-6</sup> M) | 50,58 | 35,3  | 15,28 | 0,36 | 9,78  | 8,1       | 1,2  | 299,73 |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(3,0x10 <sup>-6</sup> M) | 47,66 | 37,21 | 10,45 | 0,25 | 10,01 | 8,51      | 0,91 | 271,99 |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(3,5x10 <sup>-6</sup> M) | 49,54 | 34,64 | 14,90 | 0,36 | 9,94  | 8,45      | 0,89 | 401,99 |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(3,5x10 <sup>-6</sup> M) | 46,51 | 32,56 | 13,95 | 0,36 | 10,42 | 8,53      | 0,96 | 371,44 |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-6</sup> M) | 50,24 | 30,77 | 19,47 | 0,49 | 9,9   | 8,77      | 1,05 | 466,93 |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-6</sup> M) | 53,74 | 37,48 | 16,26 | 0,36 | 10,63 | 9,15      | 0,95 | 379,32 |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(4,5x10 <sup>-6</sup> M) | 47,69 | 31,81 | 15,88 | 0,40 | 10,31 | 8,97      | 1,25 | 323,95 |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(4,5x10 <sup>-6</sup> M) | 45,02 | 33,7  | 11,32 | 0,29 | 10,21 | 10,6<br>3 | 0,99 | 292,53 |
| <b>MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-6</sup> M) | 47,82 | 30,41 | 17,41 | 0,45 | 10,47 | 9,1       | 1,26 | 359,26 |
| <b>NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-6</sup> M) | 45,22 | 34,15 | 11,07 | 0,28 | 10,58 | 10,2<br>1 | 0,92 | 305,19 |

Elektrotların in-situ kolorimetrik analizleri gerçekleştirilmiş ve **Şekil 4.29**'da gösterildiği gibi xy kromatik diyagramları kaydedilmiştir. Elektrotların başlangıç rengi (0,0 V'ta) ve son renkleri (1,0 V'ta) xy kromatik diyagramında sırasıyla “□” ve “★” olarak temsil edilmiştir. Elektrotlar için renk koordinatları **Tablo 4.11**'de verilmiştir.





**Şekil 4.29:** a)  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrot ve deltametrin inkübasyonu öncesi  $\text{MIP}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrot, b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), l), m), n), o), p), r) ve s)  $4,0 \times 10^{-9}\text{M}$ - $5,0 \times 10^{-6}\text{M}$  deltametrin konsantrasyon aralığındaki  $\text{MIP}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ITO}$  elektrotları, (“□”ve “★”) sembolleri sırasıyla ağartma ve renklendirme durumunu temsil eder).

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun L\*a\*b\* değeri 0,0 V ve 1,0 V için incelendiğinde L\* değeri artmış b\* değeri azalmış bu da daha koyu bir sarı rengin oluştuğunu göstermektedir (Tablo 4.11). MIP ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'nun nötr halleri karşılaştırıldığında, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ün açık sarı renginin değiştiği ve L\*a\*b\* değerlerinin koyu kahverengi-siyah rengi ile uyumlu olarak azaldığı görülmüştür. Farklı pestisit konsantrasyonlarında kaydedilen veriler, pestisit miktarı arttıkça film kalınlığının azaldığını göstermektedir. L değerlerinin giderek azaldığı ve 1,0V'daki a ve b değerleri arasındaki farkın azaldığı yani malzemenin giderek saydamlaştığı tespit edilmiştir. Renk verilerine göre b değeri genellikle gittikçe azaldığı için koyu renge gidildiği tespit edilmektedir. Nötr haldeki L değeri konsantrasyon arttıkça azalmakta iken renkli hale geçerken L değerinin artması rengin daha da koyulaştığını göstermektedir.

**Tablo 4.11:** Farklı deltametrin konsantrasyonlarında Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için koordinatlar.

| Elektrotlar                                                            | x                      | y      | CIE<br>L* | CIE<br>a* | CIE<br>b* | x                      | y      | CIE<br>L* | CIE<br>a* | CIE<br>b* |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|
|                                                                        | (Ag/AgCl'e göre 0,0 V) |        |           |           |           | (Ag/AgCl'e göre 1,0 V) |        |           |           |           |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO                                    | 0,3793                 | 0,3871 | 77,3      | -15,0     | -31,0     | 0,3878                 | 0,3970 | 92,4      | -17,9     | -28,2     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO                            | 0,3858                 | 0,3745 | 62,0      | -7,1      | -29,1     | 0,3876                 | 0,3762 | 62,7      | -7,2      | -28,3     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(4,0x10 <sup>-9</sup> ) | 0,3943                 | 0,3934 | 61,5      | -10,1     | -19,9     | 0,4076                 | 0,4103 | 75,4      | -13,0     | -12,1     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(7,8x10 <sup>-9</sup> ) | 0,3842                 | 0,3826 | 58,4      | -94,0     | -25,2     | 0,4055                 | 0,4058 | 73,1      | -11,9     | -14,3     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(1,6x10 <sup>-8</sup> ) | 0,3836                 | 0,3807 | 58,9      | -92,0     | -26,2     | 0,4051                 | 0,4044 | 74,3      | -11,8     | -15,2     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(3,1x10 <sup>-8</sup> ) | 0,3886                 | 0,3850 | 58,6      | -89,0     | -23,4     | 0,4075                 | 0,4066 | 74,2      | -11,8     | -13,4     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(6,3x10 <sup>-8</sup> ) | 0,3913                 | 0,3881 | 57,3      | -89,0     | -21,3     | 0,4087                 | 0,4094 | 74,5      | -12,2     | -12,0     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(1,3x10 <sup>-7</sup> ) | 0,3873                 | 0,3838 | 58,3      | -89,0     | -24,1     | 0,4068                 | 0,4046 | 71,0      | -10,9     | -14,1     |
| MIP/<br>Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(2,5x10 <sup>-7</sup> ) | 0,3967                 | 0,3914 | 56,1      | -82,0     | -18,6     | 0,4160                 | 0,4119 | 71,1      | -10,4     | -82,0     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(5,0x10 <sup>-7</sup> ) | 0,3844                 | 0,3805 | 59,1      | -89,0     | -26,2     | 0,4061                 | 0,4024 | 72,4      | -10,6     | -15,5     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(1,0x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3809                 | 0,3782 | 68,8      | -10,4     | -31,4     | 0,3922                 | 0,3900 | 75,0      | -11,4     | -25,4     |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(1,5x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3822                 | 0,3772 | 59,6      | -87,0     | -28,0     | 0,4038                 | 0,3987 | 71,7      | -10,1     | -17,6     |

**Tablo 4.11: Devam.**

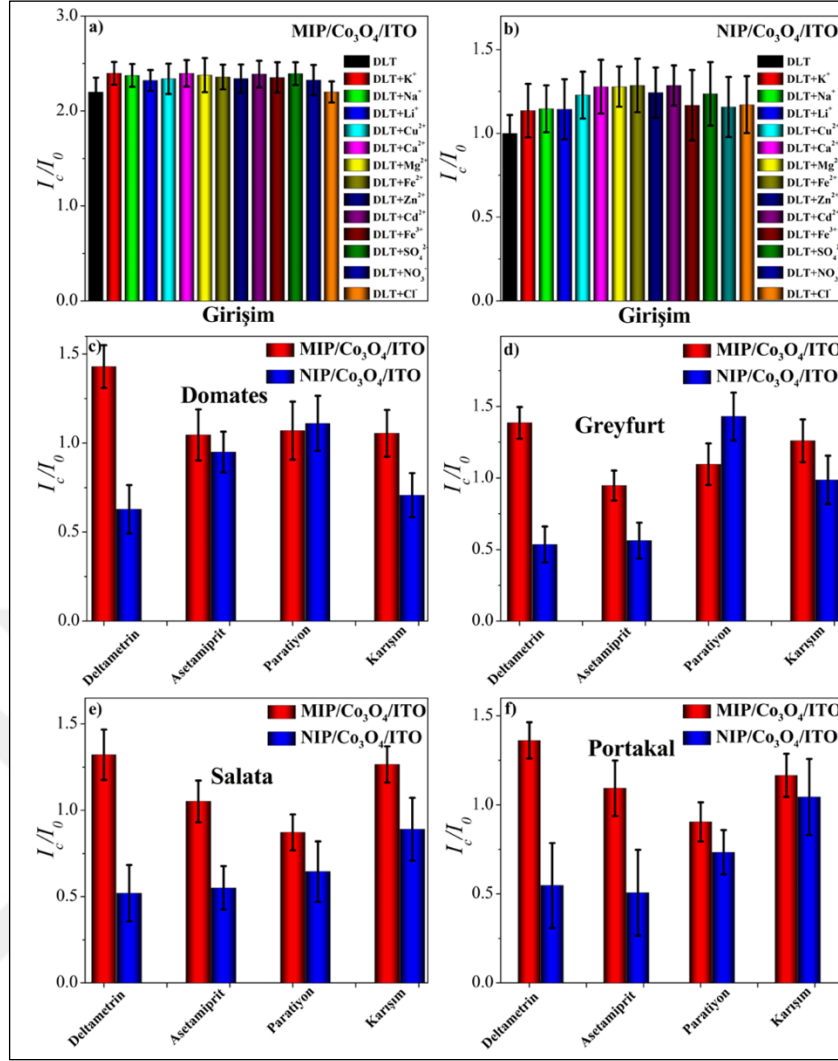
|                                                                        |        |        |      |       |       |        |        |      |       |       |
|------------------------------------------------------------------------|--------|--------|------|-------|-------|--------|--------|------|-------|-------|
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(2,0x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3913 | 0,3887 | 59,0 | -93,0 | -21,6 | 0,4102 | 0,4090 | 74,5 | -11,7 | -11,7 |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(2,5x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3816 | 0,3782 | 62,6 | -95,0 | -28,9 | 0,4004 | 0,3964 | 72,7 | -10,5 | -19,8 |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(3,0x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3734 | 0,3702 | 65,4 | -99,0 | -34,9 | 0,3925 | 0,3897 | 76,1 | -11,3 | -25,8 |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(3,5x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3898 | 0,3860 | 58,7 | -89,0 | -22,8 | 0,4097 | 0,4062 | 71,6 | -10,6 | -12,7 |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(4,0x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3899 | 0,3856 | 57,2 | -86,0 | -22,5 | 0,4106 | 0,4068 | 71,4 | -10,5 | -12,1 |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(4,5x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3894 | 0,3849 | 58,7 | -87,0 | -23,3 | 0,4099 | 0,4055 | 70,7 | -10,2 | -12,8 |
| MIP<br>/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ITO<br>(5,0x10 <sup>-6</sup> ) | 0,3932 | 0,3892 | 57,2 | -87,0 | -20,5 | 0,4134 | 0,4094 | 71,5 | -10,4 | -10,2 |

#### 4.1.15. Elektrotların Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilbilirlik ve Tekrarlanabilirlik Ölçüm Sonuçları

MIP ve NIP sensörlerinin anti-girişim özelliği, farklı iyonların (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve Cl<sup>-</sup>) varlığında 0,125 µM deltametrin içeren PBS de CV analizleri ile gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.30(a)**'da kaydedilen CV analizleri bar grafik olarak sunulmuştur. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun pik akımı oranının, deltametrin ve girişimci iyonların karışımının mevcudiyetinde önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu, NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'ya göre (**Şekil 4.30(b)**) mükemmel anti-girişim özelliği göstermiştir. Deltametrin için MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'nun seçiciliğini değerlendirmek üzere paration ve asetamiprit gibi farklı pestisitler seçildi. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu, paration, asetamiprit ve bunların karışımı gibi bazı pestisitleri (0,125 µM) içeren domates, greyfurt, salata ve portakal gibi gerçek numunelerde inkübe edilmiş ve 0,1 M KCl içeren 5 mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> / K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ortamında CV yanıtları kaydedilmiştir. **Şekil 4.30(c)-(f)**'de gösterildiği gibi, deltametrin tespiti için MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'nun seçiciliği, diğer pestisitlerden ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO'dan çok daha yüksektir bunun sebebi deltametrin MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun tanıma bölgeleriyle etkileşime girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodu, pestisitlerin polifenilendiamin üzerine spesifik olmayan adsorpsiyonundan dolayı seçici davranmamıştır. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun tekrar üretilbilirliği, 0,1 M KCl içeren

5 mM  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  ortamında 10 elektrodun 0,125  $\mu M$  deltametrin inkübasyonundan sonra CV yanıtları kaydedilerek test edilmiştir. Kaydedilen pik akımları 10 adet MIP/ $Co_3O_4$ /ITO elektrot için önemli ölçüde değişmemiştir. Pik akımın bağıl standart sapması (RSD) %1,22 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, MIP/ $Co_3O_4$ /ITO elektrodunun tekrar üretilebilirliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 0,125  $\mu M$  deltametrin tekrarlanan 10 ölçümü ile ilgili olarak, MIP/ $Co_3O_4$ /ITO'nun tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. Elde edilen RSD değeri %1,78 olup, MIP sensörünün iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir.

**Tablo 4.12** ve **4.13**'te gerçek ürünlerde ve deltametrin pestisit varlığında girişim yapan iyonların bulunduğu çözeltide inkübasyondan sonra CV ölçümü yapılmış, MIP ve NIP elektrotların akım farkları ile baskılama faktörü hesaplanmıştır. Sonuçlar MIP elektrodun bağlanma bölgelerinin hedef analite yönelik seçici davrandığı gösterilmiştir.



**Şekil 4.30:** a) MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO, b) NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotların 0,125 µM deltametrin pestisit varlığında girişim yapan iyonlara karşı seçiciliklerini gösteren CV ile kaydedilen akım oranlarının bar grafiği, c) MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotlarının gerçek örnek (domates) d) greyfurt, e) salata ve f) portakal varlığında 0,75 µM deltametrin pestisit varlığında 0,75 µM diğer pestisitlere göre seçicilikleri gösteren CV ile kaydedilen akım oranlarının bar grafiği.

**Tablo 4.12:** Gerçek örneklerdeki MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotların baskılama faktörü hesaplama sonuçları.

|                 | $\frac{\Delta I(\text{MIP})_{\text{ACT}}}{\Delta I(\text{NIP})_{\text{ACT}}}$ | $\frac{\Delta I(\text{MIP})_{\text{DLT}}}{\Delta I(\text{NIP})_{\text{DLT}}}$ | $\frac{\Delta I(\text{MIP})_{\text{PRT}}}{\Delta I(\text{NIP})_{\text{PRT}}}$ | $\frac{\Delta I(\text{MIP})_{\text{KRS}}}{\Delta I(\text{NIP})_{\text{KRS}}}$ |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Domates</b>  | 1,10                                                                          | 2,27                                                                          | 0,96                                                                          | 1,49                                                                          |
| <b>Salata</b>   | 1,90                                                                          | 2,54                                                                          | 1,35                                                                          | 1,42                                                                          |
| <b>Portakal</b> | 2,15                                                                          | 2,49                                                                          | 1,23                                                                          | 1,11                                                                          |
| <b>Greyfurt</b> | 1,68                                                                          | 2,58                                                                          | 0,76                                                                          | 1,27                                                                          |

**Tablo 4.13:** MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrotların girişim yapan iyonların seçicilik için baskılama faktörü sonuçları.

|                                                                                   |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------|
| $\Delta I(\text{MIP})/\Delta I(\text{NIP})$                                       | 2,20 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{K}^+}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{K}^+}$             | 2,11 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Na}^+}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Na}^+}$           | 2,07 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Li}^+}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Li}^+}$           | 2,03 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Cu}^{2+}}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Cu}^{2+}}$     | 1,90 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Ca}^{2+}}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Ca}^{2+}}$     | 1,87 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Mg}^{2+}}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Mg}^{2+}}$     | 1,86 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Fe}^{2+}}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Fe}^{2+}}$     | 1,83 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Zn}^{2+}}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Zn}^{2+}}$     | 1,88 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Cd}^{2+}}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Cd}^{2+}}$     | 1,85 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Fe}^{3+}}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Fe}^{3+}}$     | 2,01 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{SO}_4^{2-}}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{SO}_4^{2-}}$ | 1,93 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{NO}_3^-}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{NO}_3^-}$       | 2,00 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Cl}^-}/\Delta I(\text{NIP})_{\text{Cl}^-}$           | 1,87 |

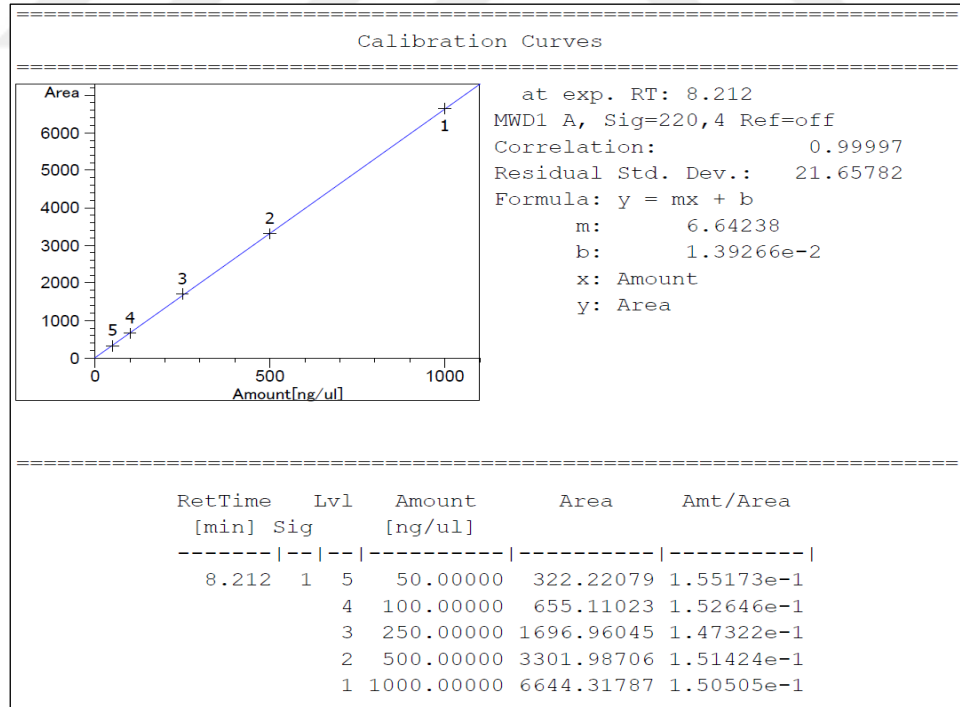
#### 4.1.16. Gerçek Örnek Analiz Sonuçları

Geliştirilen elektrokimyasal MIP sensörü üzerine domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerine 0,75 µM deltametrin pestisit spike edilerek uygulanmış ve 75 µM konsantrasyonda HPLC ile validasyonu yapılmıştır (Şekil 4.31 ve 4.32). HPLC ölçümlerinde kullanılan örnekler voltammetrik ölçümlerde 100 kat seyreltilmiştir. Gerçek örnek analizi içeren moleküler baskılı elektrokimyasal deltametrin pestisit sensörünün gerçekleştirildiği az sayıda çalışma bulunmaktadır. Meyve örnekleri çok az miktarda deltametrin pestisiti içerdiğinden, bilinen bir konsantrasyonda spike ve recovery ile voltammetrik olarak belirlenmiştir.

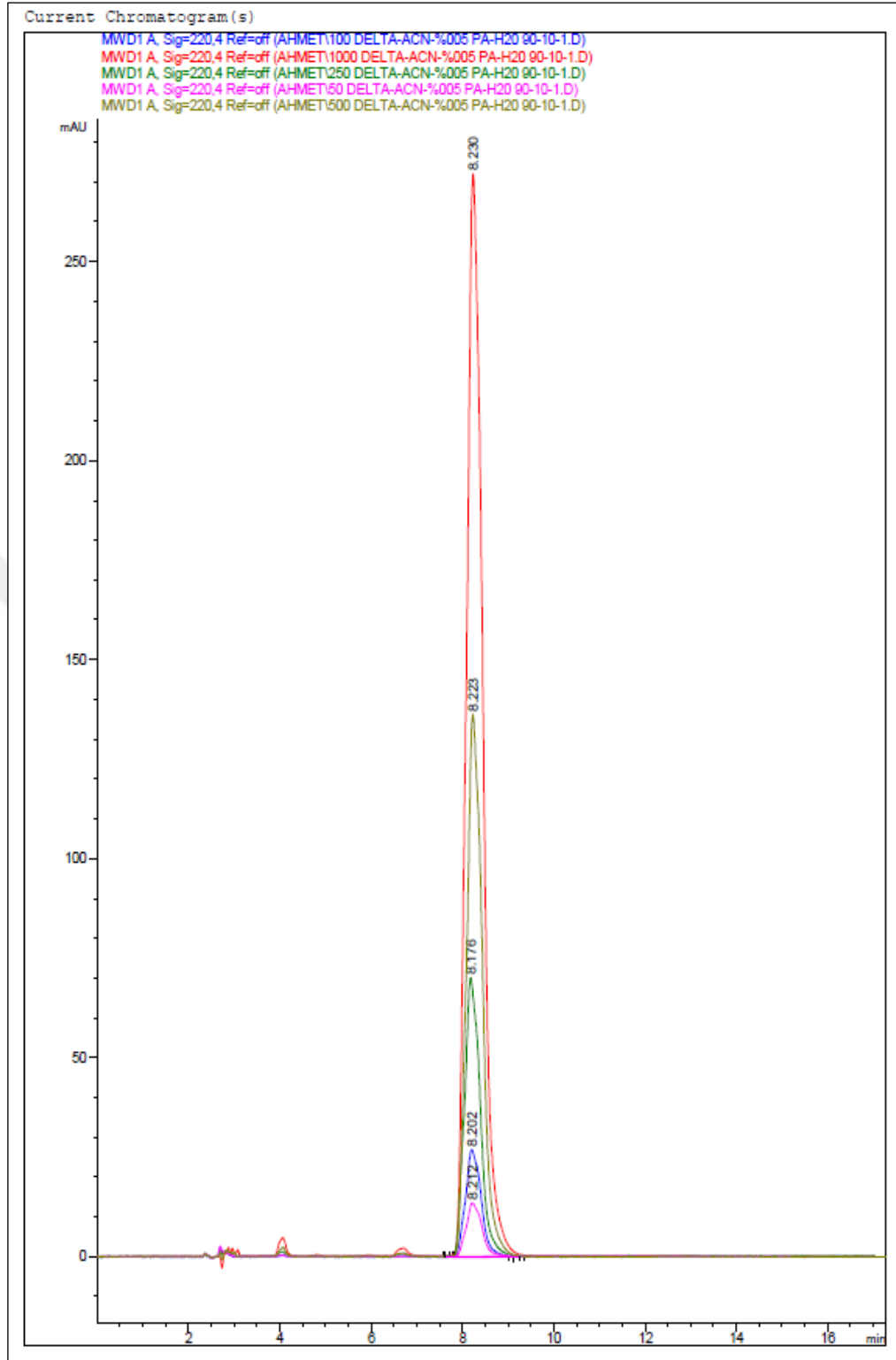
Tablo 4.14'te görülebileceği gibi, geri kazanım değerleri domates, salata, greyfurt ve portakal numuneleri için üç kez tekrarlanan ölçümlerle %97,20 ile %105,33 arasında bulunmuştur. Ayrıca, geliştirilen elektrokimyasal deltametrin MIP sensörü, doğrusal çalışma aralığı nedeniyle 75 standart pestisit çözeltisi kullanılarak spike/recovery testi ile HPLC tarafından doğrulanmıştır. Elde edilen geri kazanımlar, geliştirilen elektrokimyasal MIP sensörünün domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde deltametrin pestisitlerinin tespiti için doğru, güvenilir ve verimli olduğu sonucuna varmıştır.

**Tablo 4.14:** Gerçek numunelerde deltametrin elektrokimyasal tayini için spike/geri kazanım testleri.

| Numuneler | Gerçekleştirilen elektrokimyasal metot |               |                  | HPLC            |
|-----------|----------------------------------------|---------------|------------------|-----------------|
|           | Eklenen (μM)                           | Saptanan (μM) | Geri kazanım (%) | Saptanan (μM)   |
| Domates   | 0                                      | 0,881±0,003   | -                | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,75                                   | 1,670±0,020   | 105,33           | 0,76 ± 0,011    |
| Salata    | 0                                      | 0,762±0,004   | -                | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,75                                   | 1,530±0,018   | 102,40           | 0,73 ± 0,009    |
| Greyfurt  | 0                                      | 0,836±0,003   | -                | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,75                                   | 1,610±0,024   | 103,20           | 0,76 ± 0,012    |
| Portakal  | 0                                      | 0,851±0,002   | -                | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,75                                   | 1,580±0,022   | 97,20            | 0,77 ± 0,015    |



**Şekil 4.31:** Standart deltametrinin HPLC kalibrasyon eğrisi ve pik alanı değerleri.



Şekil 4.32: 50-1000  $\mu$ M standart dexametronin çözeltilerinin kromatogramları.

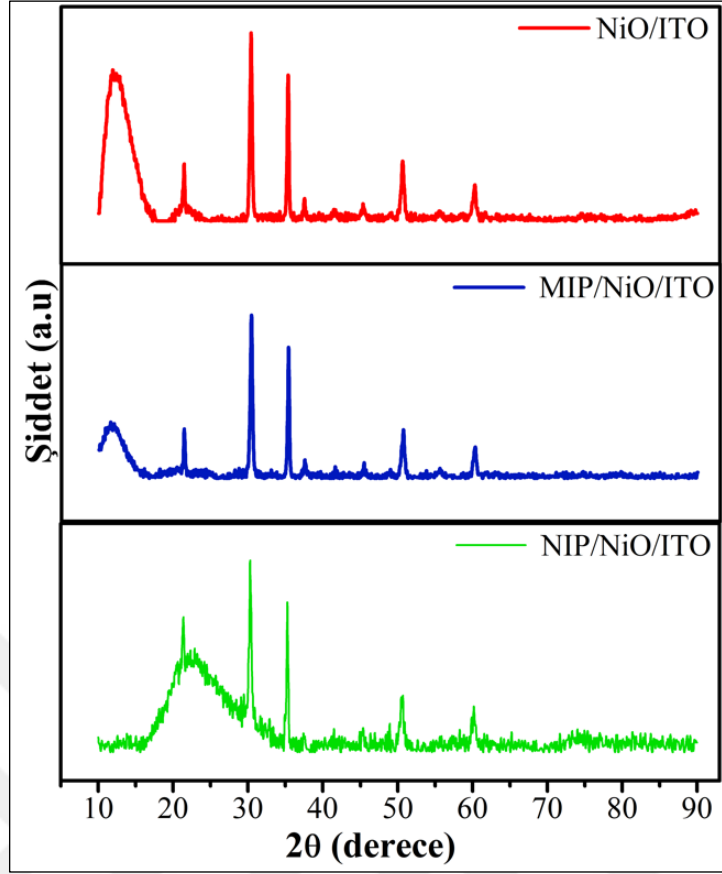


## **4.2. Paratyon MIP Sensörünün Elektrokimyasal, Elektrokromik, Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilirlik, Tekrarlanabilirlik Gerçek Örnek Analiz Ölçüm Sonuçları**

Paratyon sensörü için metal oksit olarak NiO, monomer olarak o-aminotiyofenol ve analit olarak paratyon kullanılmıştır.

### **4.2.1. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotların Karakterizasyonları**

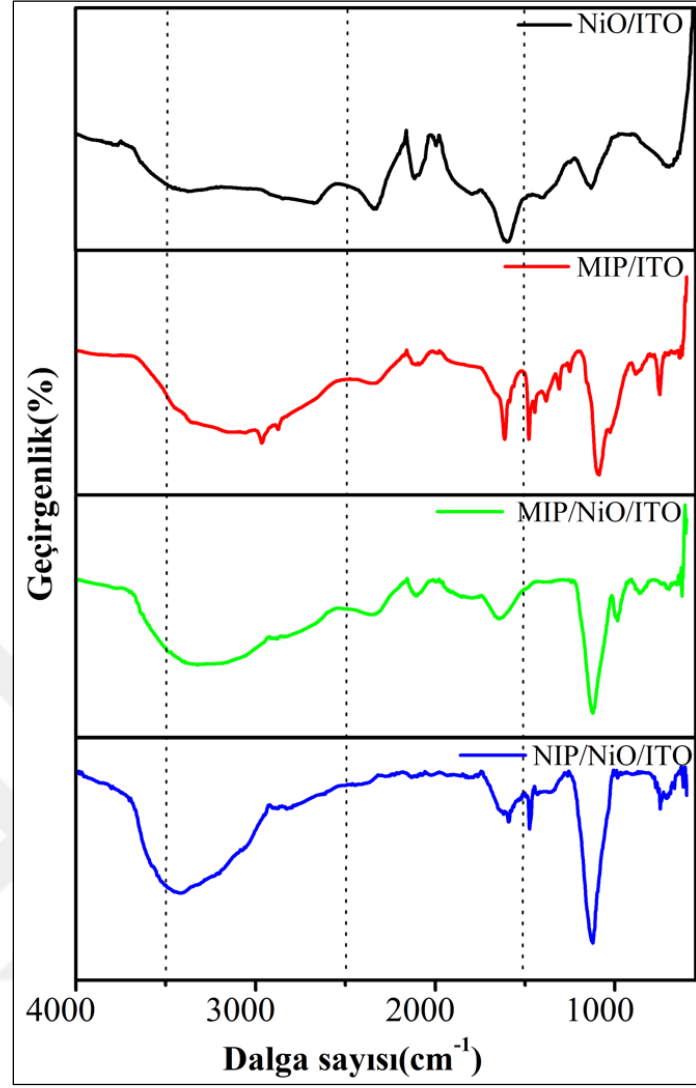
NiO/ITO, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarına ait XRD spektralleri **Şekil 4.33**'te gösterilmiştir. NiO/ITO elektroduna ait  $37,2^\circ$ ,  $43,3^\circ$ ,  $62,8^\circ$  derecelerinde difraksiyon pikleri (görölmektedir bunlar sırasıyla kübik NiO fazının (JCPDS 4-0835) (111), (200) ve (220) kristal düzlemlerine karşılık gelir, ısıtma işleminden sonra polikristalin NiO filmlerinin oluştuğunu gösterir [221]. o-aminotiyofenol elektrot yüzeyine elektropolimerize edildiğinde pik şiddetlerinde azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca, pik şiddetlerindeki azalmaya rağmen difraksiyon piklerinin  $2\theta$  açısı değerleri aynı değerde kalmıştır, bu durum yüzey üzerine o-aminotiyofenol monomerinin başarılı bir şekilde elektropolimerizasyonunu göstermektedir. XRD spektrumunda görölebileceği gibi, o-ATP ile elektropolimerize edilmiş elektrodun  $15-35^\circ$  arasındaki geniş difraksiyon pikleri, o-ATP polimerinin amorf yapısını gösterir [222].



**Şekil 4.33:** NiO/ITO, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarının XRD spektraları.

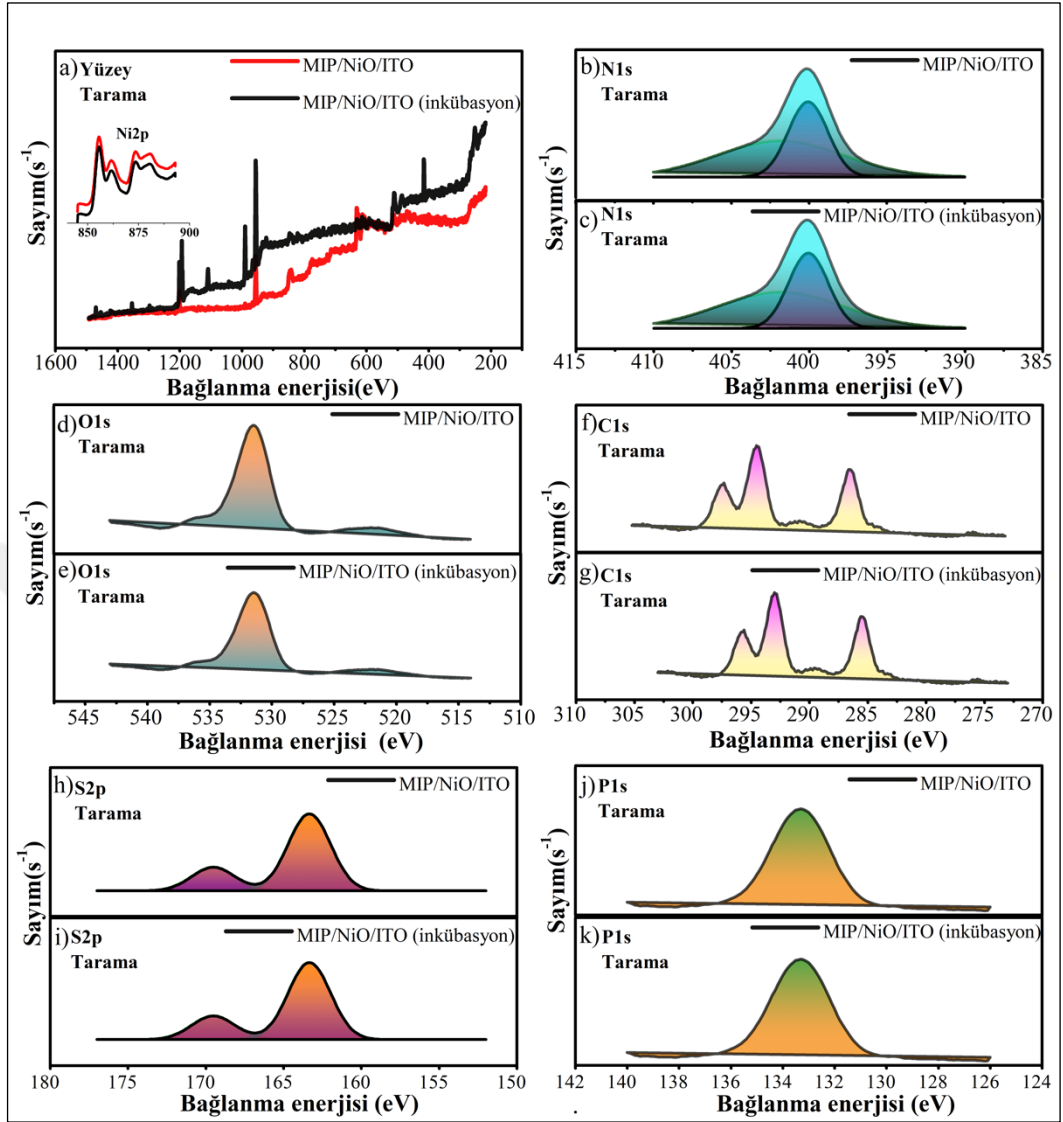
NiO/ITO, MIP/ITO, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarına ait FT-IR spektraları **Şekil 4.34**'te gösterilmiştir. NiO/ITO elektroduna ait FT-IR spektrumunda 1104 ve 607  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gözlemlenen pik, metal-oksit (Ni=O) bağının oluşumunu belirtir [223]. Ayrıca, bu spektrumdaki 3420, 1650 ve 526  $\text{cm}^{-1}$ 'de merkezlenmiş bantlar, tavlanan filmlerde serbest hidroksil iyonu ve suyun varlığını gösterir [221].

1471 ve 1620  $\text{cm}^{-1}$  bantları, kinonoid ve benzenoid halkaların C=C gerilme titreşimlerine atanır ve bu, polimerin oluşumunu doğrular. 3379 ve 3300  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler, sırasıyla  $V_{\text{as}}(\text{N-H})$  ve  $V_{\text{s}}(\text{N-H})$  gerilme titreşimleri ile ilişkilidir. 2360  $\text{cm}^{-1}$  civarında görünen pik, S-H germe karakteristik pikidir [224]. 1150  $\text{cm}^{-1}$ 'deki güçlü pik, polimerik yapıdaki elektronların delokalizasyonundan kaynaklandığı düşünülür [225]. Yukarıdaki tüm pikler, o-aminotiyofenolün polimerleşmesini doğrulamıştır.



**Şekil 4.34:** NiO/ITO, MIP/ITO, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarının FT-IR spektralleri.

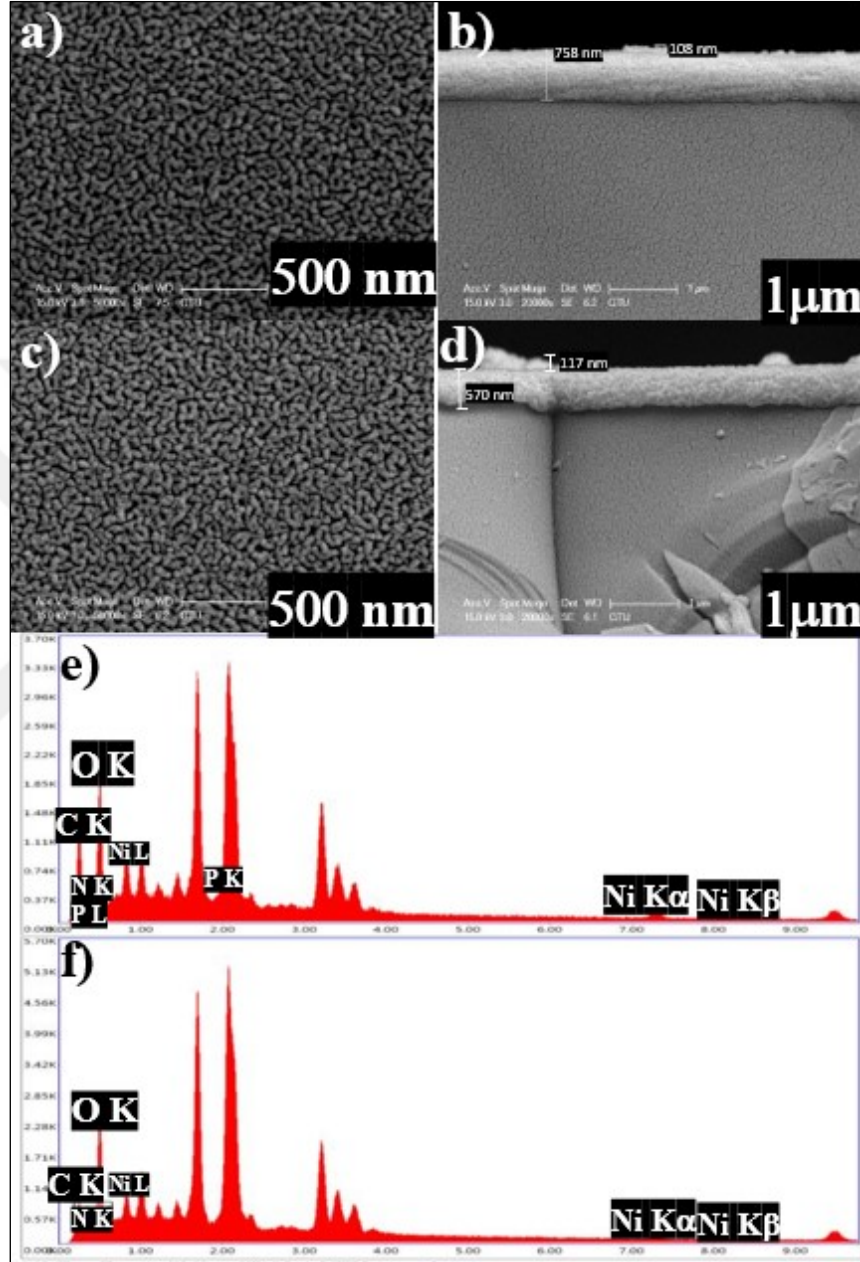
MIP/NiO/ITO ve MIP/NiO/ITO (inkübasyon sonrası) 'nın kimyasal yapısı hakkında daha fazla bilgi elde etmek amacı ile **Şekil 4.35**'te gösterildiği gibi  $10^{-3}$  M paratyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra XPS gerçekleştirildi. Nikel'in spin-orbitleri, 876,0–882,5 eV'deki piklerde gözlemlenerek nikelin ( $\text{Ni}^{2+}$ ) bulunduğunu göstermiştir [226], [227]. Bu sonuç NiO' nun başarılı bir şekilde ITO yüzeyine deposit edildiğini desteklemektedir. 285,4 ve 283,7 eV'deki bağ enerjisi ile ilişkilendirilmiş zirveler, sırasıyla o-ATP'nin C–N ve C–H grupları ile ilişkilidir [228], [229]. **Şekil 4.35(b)**'nin N1s normalize XPS spektrumu, o-ATP'nin imin ve amin gruplarının varlığı sonucu 400,5 eV'de bağ enerjisi göstermektedir [230], [231]. **Şekil 4.35(h)**'in S2p düzeltilmiş XPS spektrumu, iki zirve gösterir: biri 162,8 eV'de, bu o-ATP'nin serbest mercapto grubuna atfedilir, ve diğeri 167,5 eV'de sülfür ile ilişkilidir [232], [233].



**Şekil 4.35:** a) XPS yüzey taraması, b) N1s' in yüksek çözünürlüğü, c) O1s'in yüksek çözünürlüğü, d) MIP/NiO/ITO ve MIP/NiO/ITO (inkübasyon) elektrotlarının C1s yüksek çözünürlükleri.

NiO/ITO MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO sensör elektrotlarının yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olabilmek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. MIP sensörü elektrot poly-aminotiyofenol filminin SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi pestisitlerin kaldırılmasından sonra oyuklu yapılar gözükmemektedir (**Şekil 4.36**). Diğer yandan, NIP/NiO/ITO elektrodu pestisit yokluğu nedeniyle daha boşluksuz bir yüzeye sahiptir. Ayrıca **Şekil 4.36(b), (d)** sırasıyla MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO filminin bir kesitinde SEM ile elde edilen görüntüleri gösterir. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO filmleri ~758 ve ~570 nm kalınlıktadır. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotların

elementel kompozisyonu belirlemek için uygulanan EDS analizi ile MIP/NiO/ITO elektrot içerisindeki C, O, N, P, S ve Ni elementlerinin varlığı belirlenmiştir (Şekil 4.36(e)). EDS sonuçları filmlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini desteklemektedir.

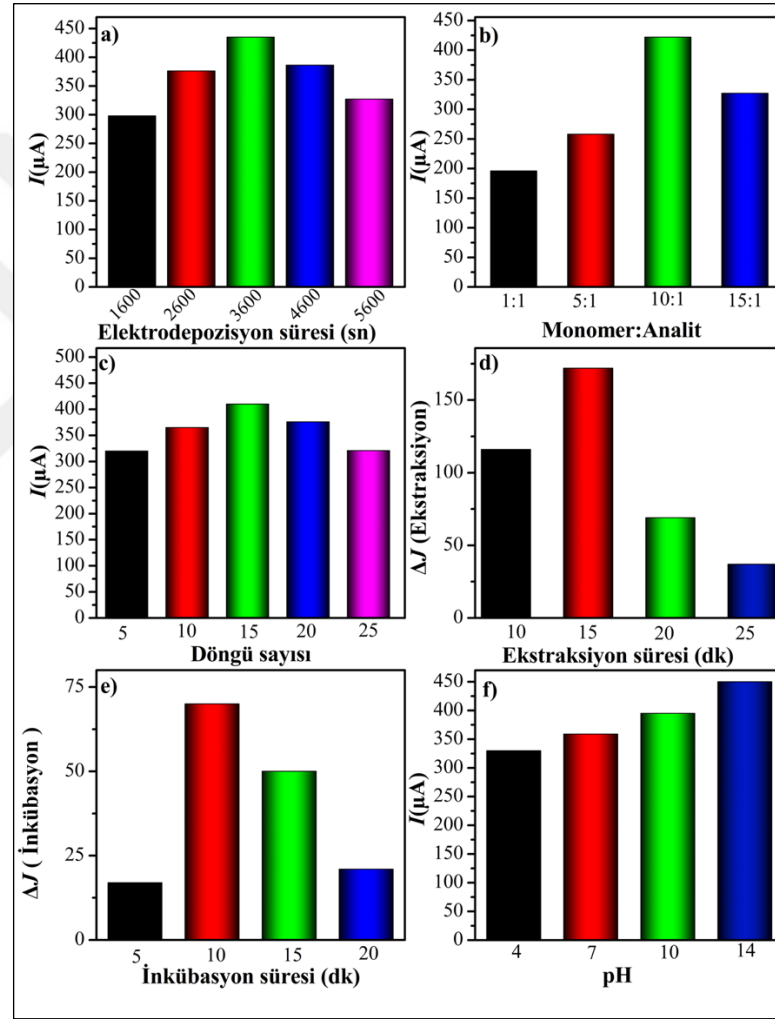


**Şekil 4.36:** MIP/NiO/ITO'nun a) yüzey SEM görüntüsü b) film kesit görüntüsü, NIP/NiO/ITO'nun c) yüzey SEM görüntüsü, d) film kesit görüntüsü, e) MIP/NiO/ITO'nun EDS spektrumu, f) NIP/NiO/ITO'nun EDS spektrumu.

#### 4.2.2. Şartların Optimizasyonu

Paration tayini için elektrolitin pH'ı, monomer:analit oranı, monomerin elektrodepozisyon süresi, metal oksit kalınlığı, ekstraksiyon döngü sayısı ve pestisitinkübasyon süresi gibi deneysel parametreler optimize edildi. CV sinyalleri kaydedilerek elektrokimyasal parametreler belirlendi. NiO, ITO elektrodu üzerine 1600, 2600, 3600, 4600 ve 5600 sn CP ile elektrodepozisyon yapılarak NiO film kalınlığı optimize edildi. **Şekil 4.37(a)**'da kronoamperomogramlardan elde edilen veriler bar grafiği olarak gösterilmiştir. NiO/ITO filmi, 4600 sn ile maksimum akıma ulaşmış ve ardından deposizyon süresinin artmasıyla azalmıştır. Monomer:analit oranının polimer matrisindeki baskılanan oyuk sayısını etkilediği bilinmektedir. Yetersiz veya aşırı monomer oranı, yetersiz sayıda bağlanma bölgesine veya bağlanma bölgelerinin polimer matrisi içinde gömülü kalmasına neden olabilmektedir. Burada monomer(o-aminotiyofenol): analit(paratyon) oranı (1:1, 5:1, 10:1 ve 15:1), PBS ortamında CV tekniği kullanılarak pik akım oranları oranlanarak optimize edilmiştir. MIP elektrodu, o-aminotiyofenolün (-NH<sub>2</sub>) ve tiol (-SH) fonksiyonel grubu ile paratyonun -O-, fonksiyonel grubu arasındaki -NH<sub>2</sub>--O- şeklindeki hidrojen bağı veya van der Waals etkileşimi ile elde edilmiştir. En yüksek akım değeri 10:1 monomer:analit oranında kaydedilmiştir (**Şekil 4.37(b)**). MIP filminin kalınlığı monomerin elektropolimerizasyon döngü sayısının (5, 10, 15, 20 ve 25 döngü) değiştirilmesi ile farklı kalınlıklarda film elde edilip PBS ortamında CV tekniği kullanılarak pik akım oranları oranlanarak optimize edilmiştir. En yüksek akım değerine 15 döngü ile elde edilen elektrot ile ulaşılmıştır (**Şekil 4.37(c)**). En yüksek sensör performansı elde etmek amacıyla MIP elektrodun CV yanıtları fosfat tampon çözeltisinde kaydedilmiştir. pH testi elektrodun ekstraksiyon aşamasından ve paratyonun moleküllerinin inkübasyonundan sonra gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.37(d)**, ekstraksiyon sürelerine karşı pik akımı değişimini ( $\Delta J$ ) göstermektedir. CV sonuçlarından 15 dakika ekstrakte edilen elektrodun akım değerinin daha yüksek olduğu kaydedilmiştir. Bu nedenle MIP/NiO/ITO elektrodu için bu değer seçilmiştir. Ekstraksiyon işlemi farklı çözücülerde gerçekleştirilmiş ve ethanolde film yüzeyi en az zarar gördüğünden ethanol ortamında ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Analit inkübasyon süresinin optimizasyonu için MIP/NiO/ITO elektrodu  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  deltametrin içeren PBS solüsyonunda 5, 10, 15 ve 20 dakika boyunca inkübe edilmiştir. Daha sonra inkübe edilen MIP/NiO/ITO elektrodu su ile yıkanarak

elektrokimyasal hücreye aktarılmış ve 0,0V ile +0,7 arasında (inkübasyon öncesi ve sonrası) CV yanıtları kaydedilmiştir. CV ölçümleri sonucunda 15 dakikaya kadar  $\Delta J$  artmış ve 10 dakikadan sonra  $\Delta J$  önemli ölçüde değişmeden kalmıştır (Şekil 4.37(e)). Bu nedenle, her sensör ölçümü, farklı paratiyon konsantrasyonu için 10 dakikalık inkübasyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.37(f), PBS solüsyonunda pH(4,0, 7,0, 10,0 ve 14,0) MIP/NiO/ITO elektrodunun CV cevaplarından elde edilen akım değerlerini göstermektedir. Maksimum akım pH=14,0 çözeltisinde görülmüştür.

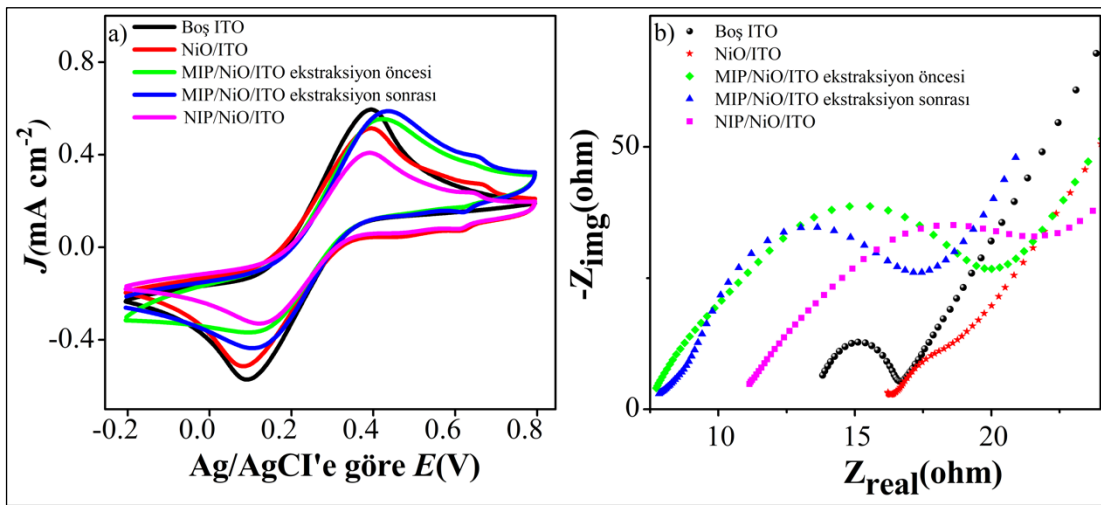


**Şekil 4.37:** MIP/NiO/ITO elektrodun optimizasyon sonuçları, a) ITO elektrotundaki NiO elektrodepozisyon süresi, b) Monomer:analit oranı, c) o-aminotiyofenol elektropolimerizasyon döngü sayısı (5-25 döngü), d) Paratiyon pestisitinin ekstraksiyon süresi, e) İnkübasyon süresi. f) 0,1 M PBS'de akım cevabı ile pH değeri arasındaki ilişki.

#### 4.2.3. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları

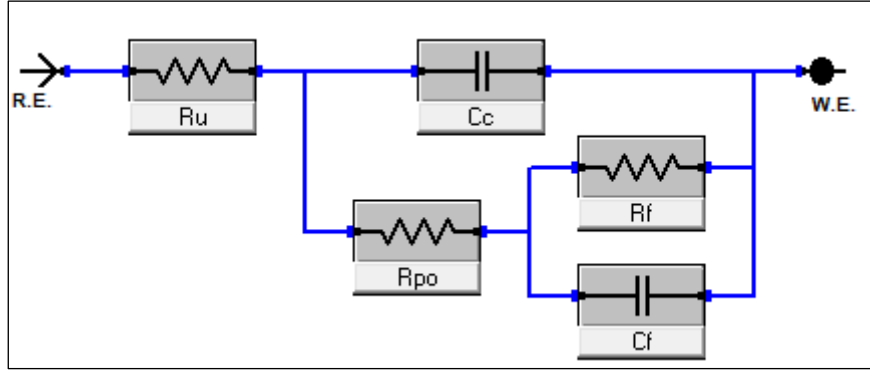
Boş ITO, NiO/ITO, MIP/NiO/ITO (ekstraksiyon öncesi ve sonrası), ve NIP/NiO/ITO elektrotların elektrokimyasal davranışını araştırmak için CV testleri  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  redoks ortamında Şekil 4.38(a) 'da gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Boş ITO, redoks probunun oksidasyon-indirgeme çiftlerini doğrulayan elektrokimyasal tersinir bir davranış sergilemiştir. MIP/NiO/ITO'nun ekstraksiyon öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında ekstraksiyon sonrası polimer matrisinde önemli reaktif bölgelerin ortaya çıkması nedeniyle pik akımında artış gözlemlenmiştir. Bu fark MIP/NiO/ITO'nun ekstraksiyon sonrası ile NIP/NiO/ITO elektrodu karşılaştırıldığında daha belirgin ortaya çıkmaktadır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrot/elektrolit arayüzündeki olayların kinetiğini ve elektrot yüzey özelliklerini anlamak için etkili bir tekniktir. Bu çalışmada, ekstraksiyondan önce ve sonra MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarını  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  redoks ortamında karakterize etmek için EIS uygulanmıştır (Şekil 4.38(b)).

EIS spektrumlarına (Rapid Electrochemical Assessment of Paint (REAP), Constant Phase Element (CPE)) Reap2cpe modeli uygulanarak fit edilip değerler elde edilmiştir (Şekil 4.39). EIS parametrelerinin değerleri model üzerinde por direnci ( $R_{po}$ ), kaplama kapasitansı ( $C_{cor}$ ) çözelti direnci ( $R_{soln}$ ), polarizasyon direnci ( $R_{corr}$ ) ve çift tabaka kapasitansı ( $C_{dl}$ ) şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 4.38: a) CV'ler ve b) Ekstraksiyondan önce ve sonra boş ITO, NiO/ITO, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrodun 5,0 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ve  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  elektrolitinde kaydedilen EIS grafiği.





**Şekil 4.39:** Uygulanan eşdeğer devre modeli.

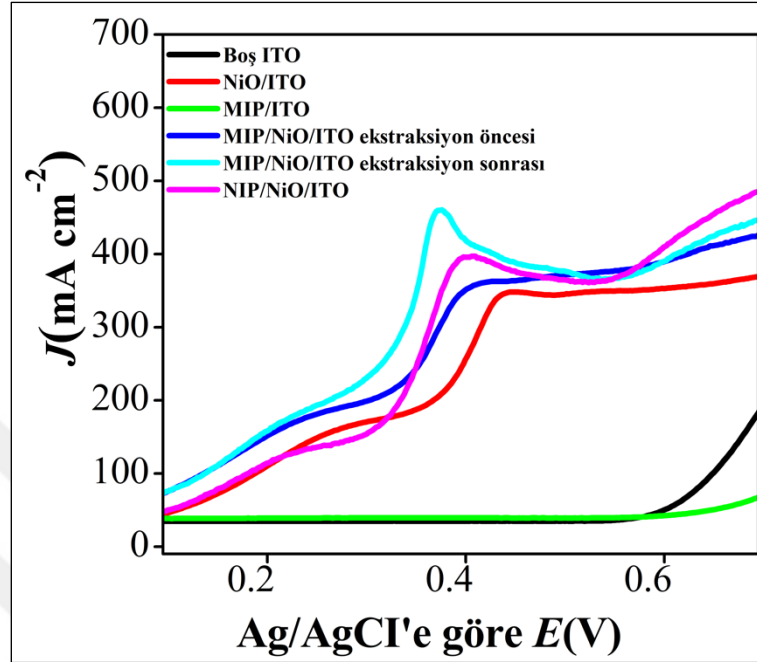
**Tablo 4.15** incelendiğinde, MIP/NiO/ITO elektrodun ekstraksiyon sonrası por direncinin öncesine ve NIP elektroda göre daha düşük olduğu görülmüştür. Daha yüksek por direnci polimer yüzeyindeki oyuk sayısı ile ilişkili olabileceği ve elektrolitin ITO yüzeyine daha kolay ulaşabileceğine atfedilebilir. Elektrotların çözelti direncindeki farklılıklar elektrotların referans elektrot ile arasındaki mesafeden veya filmin morfolojisinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

**Tablo 4.15:** Kullanılan elektrotların Reap2cpe değerleri.

|                                             | $R_{soln}$<br>(ohm) | $C_{dl}$<br>(F)        | $C_{cor}$<br>( $S \cdot s^a$ ) | $R_{corr}$<br>(ohm) | $R_{po}$<br>(ohm) |
|---------------------------------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------|
| <b>Boş ITO</b>                              | 135,8               | $7,3 \times 10^{-6}$   | $9,87 \times 10^{-3}$          | 192,4               | 28,11             |
| <b>NiO/ITO</b>                              | 88,70               | $17,11 \times 10^{-6}$ | $17,76 \times 10^{-3}$         | 280,7               | 29,31             |
| <b>MIP/NiO/ITO<br/>ekstraksiyon öncesi</b>  | 74,63               | $155,9 \times 10^{-6}$ | $19,78 \times 10^{-3}$         | 250,5               | 153,6             |
| <b>MIP/NiO/ITO<br/>ekstraksiyon sonrası</b> | 79,81               | $405,8 \times 10^{-6}$ | $25,83 \times 10^{-3}$         | 485,3               | 115,7             |
| <b>NIP/NiO/ITO</b>                          | 107,3               | $35,70 \times 10^{-6}$ | $8,809 \times 10^{-3}$         | 400,8               | 156,7             |

DPV analizleri, **Şekil 4.40**'da gösterildiği gibi 0,0 ile 0,7 V potansiyel aralığında 0,1 M PBS çözeltisinde de gerçekleştirildi. NiO/ITO elektrodu, 0,25 V ve 0,45 V'de oksidasyon piki sergiledi. NiO'nun etkisini araştırmak için, MIP/ITO'nun DPV yanıtı kaydedildi ve 0,35 V'ta küçük bir pik gösterdi. MIP/NiO/ITO'nun DPV yanıtları ekstraksiyondan önce 0,25 V ve 0,42 V'de, ekstraksiyondan sonra ise 0,37 V ve 0,50 V'de oksidasyon pikleri kaydedildi. Pik potansiyelleri, NiO/ITO'ya kıyasla daha pozitif potansiyellere kaydı, bu değişiklikler NiO/ITO elektrodu üzerinde o-

aminotiyofenolün başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar CV ve EIS sonuçları ile uyum içindedir.



**Şekil 4.40:** 0,1 M PBS elektrolitinde NiO/ITO, MIP/ITO, ekstraksiyondan önce MIP/NiO/ITO ve ekstraksiyondan sonra MIP/NiO/ITO'nun DPV'leri.

#### 4.2.4. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotların Elektrokimyasal Sensör Performansları

MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotların elektrokimyasal sensör performanslarını araştırmak için, Ag/AgCl'e göre 0,2 V ile +0,7 V aralığında 5,0 mM PBS elektrolitinde DPV analizleri gerçekleştirildi. DPV yanıtları, inkübasyondan sonra üç kez kaydedildi ve ardından elektrotlar, analiti temizlemek için ekstraksiyon solüsyonu ile yıkandı. Bu işlemler hazırlanan diğer pestisit konsantrasyonları için tekrarlandı. **Şekil 4.41(a),(b)** sırasıyla  $4,0 \times 10^{-9}$  M- $5,0 \times 10^{-6}$  M paratyon konsantrasyon aralığında MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarındaki DPV yanıtlarını gösterir. Paratyon konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak 0,35 V anodik piklerin akım yoğunluğunda artış gözlenmiştir. **Şekil 4.41(c),(d)**, sırasıyla MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO için pik akımı ve paratyon konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki gösterir. Kalibrasyon eğrileri iki doğrusal bölge göstermiş ve bu bölgelere karşılık gelen regrasyon denklemleri MIP/NiO/ITO için  $(\mu\text{A cm}^{-2}) = C_{\text{PRT}}(\mu\text{mol L}^{-1}) 1,21 \times 10^7 (R^2 = 0,99) + 1,00$

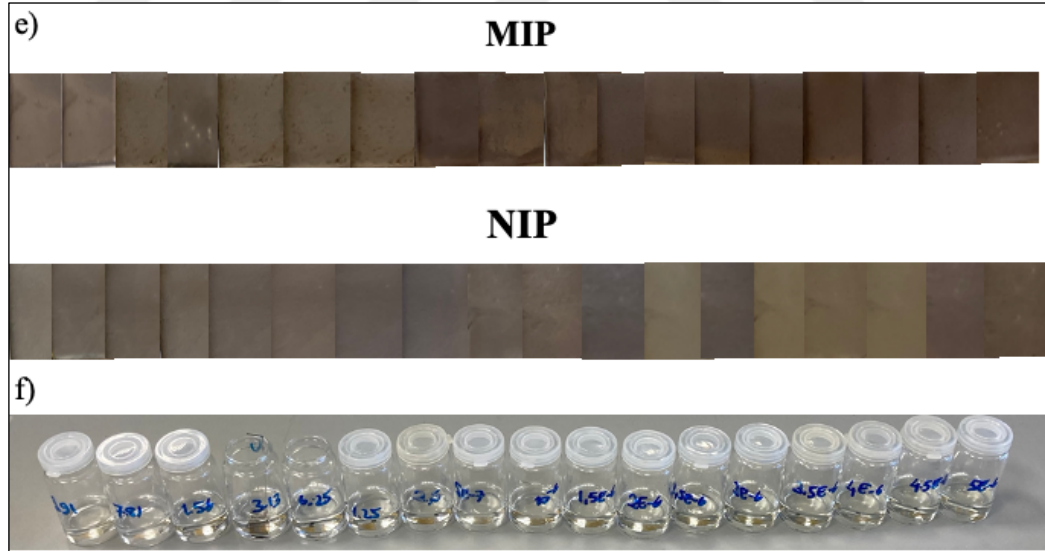
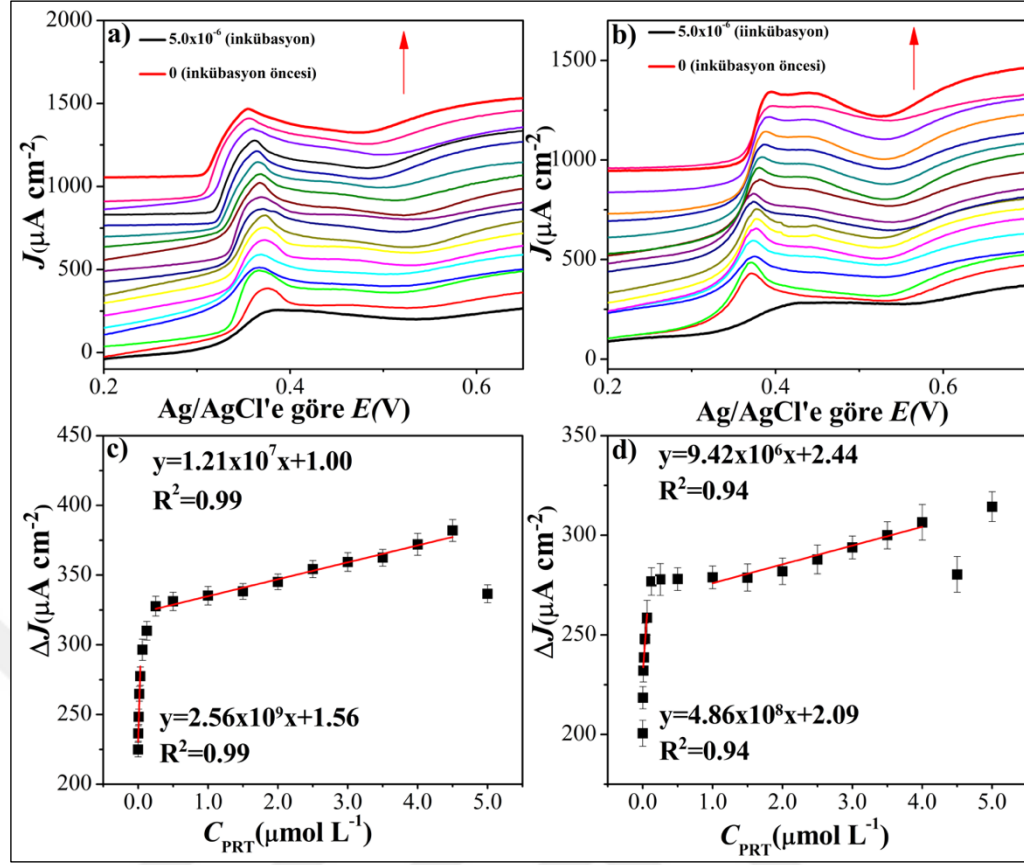
ve  $J(\mu\text{A cm}^{-2}) = C_{\text{PRT}}(\mu\text{mol L}^{-1}) 2,56 \times 10^9 (R^2=0,99) + 11,93$  ve NIP/NiO/ITO için  $J(\mu\text{A cm}^{-2}) = C_{\text{PRT}}(\mu\text{mol L}^{-1}) 9,42 \times 10^6 (R^2=0,94) + 2,44$  ve  $J(\mu\text{A cm}^{-2}) = C_{\text{PRT}}(\mu\text{mol L}^{-1}) 4,86 \times 10^8 (R^2=0,94) + 2,09$  şeklindedir. İlk doğrusalın eğiminin ikincinin eğiminden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Eğimin yüksek değeri, düşük paratiyon konsantrasyonunda elektrot yüzeyindeki analitik molekülün toplamına göre yüksek aktif bölge içeriğine bağlı olabilir. MIP/NiO/ITO elektrodun hassasiyet değeri  $25,6 \mu\text{A nM}^{-1}$ 'dir. MIP/NiO/ITO için ilk lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri  $2,56 \text{ nM}$ , ve  $2,82 \text{ nM}$  ile  $42,37 \text{ nM}$  doğrusal aralığındadır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri  $0,273 \mu\text{M}$ , ve  $0,225 \mu\text{M}$  ile  $4,55 \mu\text{M}$  doğrusal aralığındadır. NIP/NiO/ITO elektrodunun ilk lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri  $14,19 \text{ nM}$ , ve  $5,65 \text{ nM}$  ile  $31,05 \text{ nM}$  doğrusal aralığıdır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değerleri  $0,85 \mu\text{M}$ , ve  $0,10 \mu\text{M}$  ile  $3,99 \mu\text{M}$  doğrusal aralığıdır. Paratiyon tespiti için yapılan bir çalışmada phenyltrimethoxysilane ve kitosanın cam elektrot üzerine moleküler baskılı polimer tekniği kullanılarak organik-inorganik hibrit sol-jel ile elektrokimyasal bir sensör oluşturulmuştur.  $3 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  konsantrasyon aralığında paratiyona karşı yüksek düzeyde lineer bir yanıt gözlemlenmiş olup, tespit limiti  $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  ( $S/N=3$ ) olarak belirlenmiştir [234]. Başka bir çalışmada elektrot paratiyon tespiti için altın elektrot üzerine o-aminotiolfenolün elektropolimerizasyonu ile moleküler baskılı polimer metodu kullanılarak elektrokimyasal ölçümler yapıldı. Analit moleküller ve bağlanmamış o-aminotiolfenol, modifiye elektrot yüzeyinden  $0,5 \text{ mol/L}$  hidroklorik asit ile yıkama ile uzaklaştırılmıştır. Monomer/şablon oranının, pH'nın ve inkübasyon süresinin, baskılı polimer film kaplı elektrotlardaki paratiyonun redüksiyon pik akımına etkileri gösterilmiştir. Paratiyon baskılı ve baskılanmamış polimer filmler, bir dizi yakından ilişkili bileşene maruz bırakılmış ve sensör parathiyona karşı iyi seçicilik ve duyarlılık sergilemiştir.  $5,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  konsantrasyon aralığında paratiyona karşı yüksek düzeyde lineer bir yanıt gözlemlenmiş olup, S/N oranı 3'te belirlenen tespit limiti  $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  olarak tahmin edilmiştir. Paratiyon tayini için, metakrilik asidin fonksiyonel monomer olarak divinil benzenin çapraz bağlama ajanı ve 2,2-azobis(isobutyronitrile)'inin başlatıcı olarak kullanıldığı başka bir çalışmada moleküler baskılı polimer boncukları geliştirilmiştir. Analitin, fonksiyonel monomerin, çapraz bağlama ajanının ve başlatıcının paratiyonun seçici adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırıldı. Baskılı boncukların yüksek seçiciliği, onların etanol-su ( $v/v=1:5$ ) çözeltisinden serbest paratiyonun seçici

adsorpsiyonu ile başarıyla gösterilmiştir. Bu çözeltiyi camı karbon elektrot yüzeyini kaplayarak, paratyon için moleküler baskılı elektrokimyasal bir sensör elde edildi. Elektrokimyasal sensör, paratiyona karşı iyi seçicilik ve hızlı yanıt gösterdi. Optimize edilmiş deneysel koşullar altında, pik akımların  $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ile  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  aralığında lineer orantılı olduğu belirlendi, tespit limiti ise  $5,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  (S/N=3) olarak bulundu. Geliştirilen sensör, armut suyu örneklerinde paratyon tayini için başarılı bir şekilde kullanıldı [235].

Literatür ile karşılaştırıldığında geliştirilen MIP sensörünün genel olarak hem LOD hem de doğrusal aralık açısından üstün olduğu görülmüştür. Paratyon tespiti için hassas ve seçici elektrokimyasal MIP sensörü başarı ile üretilmiştir. Sensör, analit olarak paratyon varlığında monomerin elektropolimerizasyonu ve ardından optimize edilmiş koşullar altında analitin çıkarılmasıyla oluşturulmuştur. Ferro/ferrisiyanür probunun elektrokimyası hem analitin çıkarılmasını hem de müteakip hedef analit bağlanmasını izlemek için kullanılmıştır. Analitin çıkarıldığı elektrokimyasal yöntemler yapılan karakterizasyonlar ile teyit edilmiştir. Sensör yanıtı, PBS içindeki paratyon konsantrasyonuna değeri 2,82 nM ile 42,37 nM aralığında doğrusaldır ve tespit limiti 2,56 nM'dir. Sensör iyi bir hassasiyet, kısa tepki süresi (15 dakika) sergilemiş ve yeniden üretilmiştir. Paratyon MIP yöntemi ile spesifik bağlanması, gerçek ürünlerdeki numune analizi sırasında pestisitleri ayırabildiği tespit edilmiştir.

Student t-testi MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarının elektrokimyasal DPV cevapları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olup olmadığının tespiti için hesaplanmıştır. MIP MIP/NiO/ITO için  $M=316,78$ ,  $SD=48,04$ ,  $N=18$ , NIP/NiO/ITO elektrot için  $M=279,37$ ,  $SD=25,99$  hesaplanmıştır.  $t(34)=2,03$   $p=0,001<0,05$  olduğu için iki elektrot arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır.

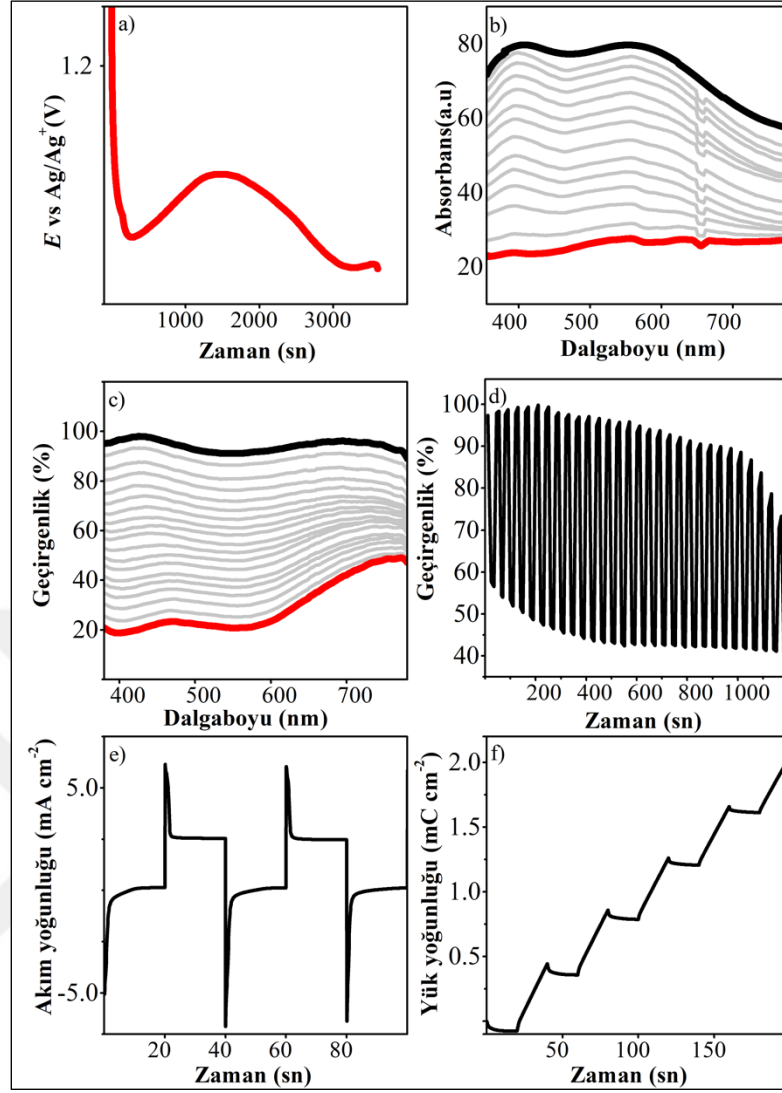
**Şekil 4.41(e)**, MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO için 0 ve  $5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$  paratyon konsantrasyon aralığında inkübe edilmiş elektrotların görüntülerini göstermektedir. Paratyon konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak filmin koyulaştığı görülmektedir. **Şekil 4.41(f)**, tasarlanan elektrodun farklı konsantrasyonlarda hazırlanan paratyon solüsyonlarında inkübasyon aşamasını temsil etmektedir.



**Şekil 4.41:** a) MIP/NiO/ITO ve b) NIP/ NiO /ITO elektrotlarında farklı paratyonpestisit konsantrasyonlarında DPV cevapları. c) ve d) MIP/ NiO /ITO ve NIP/ NiO /ITO elektrotlarının kalibrasyon eğrileri. e) Farklı paratyon konsantrasyonlarında MIP/ NiO /ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotlarının resimleri, f) Elektrotların inkübasyon sürecinin görüntüsü.

#### 4.2.5. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO Elektrotların Elektrokromik Sensör Performansları

NiO filminin *in-situ* SEC ölçümlerinin sonucu **Şekil 4.42**'de sunulmuştur. NiO filmi sabit bir akım olan  $0,25 \text{ mA cm}^{-2}$  ile CP tekniği kullanılarak ITO ( $1 \text{ cm}^2$  yüzey alanı) üzerinde depozit edilmiştir (**Şekil 4.42(a)**). Potansiyel uygulamadan önce, NiO filmi  $450 \text{ nm}$ 'de güçlü bir absorpsiyon göstermiştir.  $1,0 \text{ V}$  potansiyeli uygulandığında,  $450 \text{ nm}$ 'deki absorpsiyon bandının şiddeti kademeli olarak artmış ve nötr renkten (açık sarı) koyu kahverengi renge (**Şekil 4.42(b)**) renk değişimi gerçekleşmiştir.  $\Delta QD$  ve  $\% \Delta T$  belirlemek için, dalga boyuna karşı  $\%$  Geçirgenlik  $0 \text{ V}$  ile  $0,7 \text{ V}$  arasında tekrarlı potansiyel uygulanarak kaydedilmiştir. NiO filminin  $\Delta QD$  ve  $\% \Delta T$  değeri  $450 \text{ nm}$ 'de  $1,67$  ve  $80,49$  olarak hesaplanmıştır (**Şekil 4.42(c)**) ve hesaplanan veriler Tablo 4.10'da sunulmuştur. NiO filminin elektrokromik değişim çalışması, NiO 'nun maksimum absorpsiyonunda ( $550 \text{ nm}$ ) zamana (sn) karşı geçirgenlik değerleri izlenerek gerçekleştirilmiştir. Filmin kararlılığının belirlenmesi için  $0 \text{ V}$  ile  $0,7 \text{ V}$  potansiyelleri arasında  $20$  saniye aralıklar ile renklendirme/ağartma tepki süresi ölçümleri kaydedilmiştir (**Şekil 4.42(d)**). NiO filmi,  $100$  döngü boyunca mükemmel kararlılık sergilemiştir. **Şekil 4.42(e)**,  $20 \text{ s}$ 'lik uyarı süresi için  $0,0 \text{ V}$  ile  $0,7 \text{ V}$  arasında tekrar tekrar kaydedilen zamana karşı akım yoğunluğunun bir kronoamperogramını göstermektedir. Renklendirme/ağartma durumunun cevap süresi (sırasıyla  $\tau_c$  ve  $\tau_b$ ) renklendirme işlemi için  $8,13 \text{ sn}$ , ağartma işlemi için  $8,23 \text{ sn}$  olarak belirlenmiştir. Zamana karşı yük yoğunluğunun grafiği, kronoamperomogramdan elde edildi (**Şekil 4.42(f)**) ve NiO filmi için CE değeri,  $450 \text{ nm}$ 'de  $1943,17 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

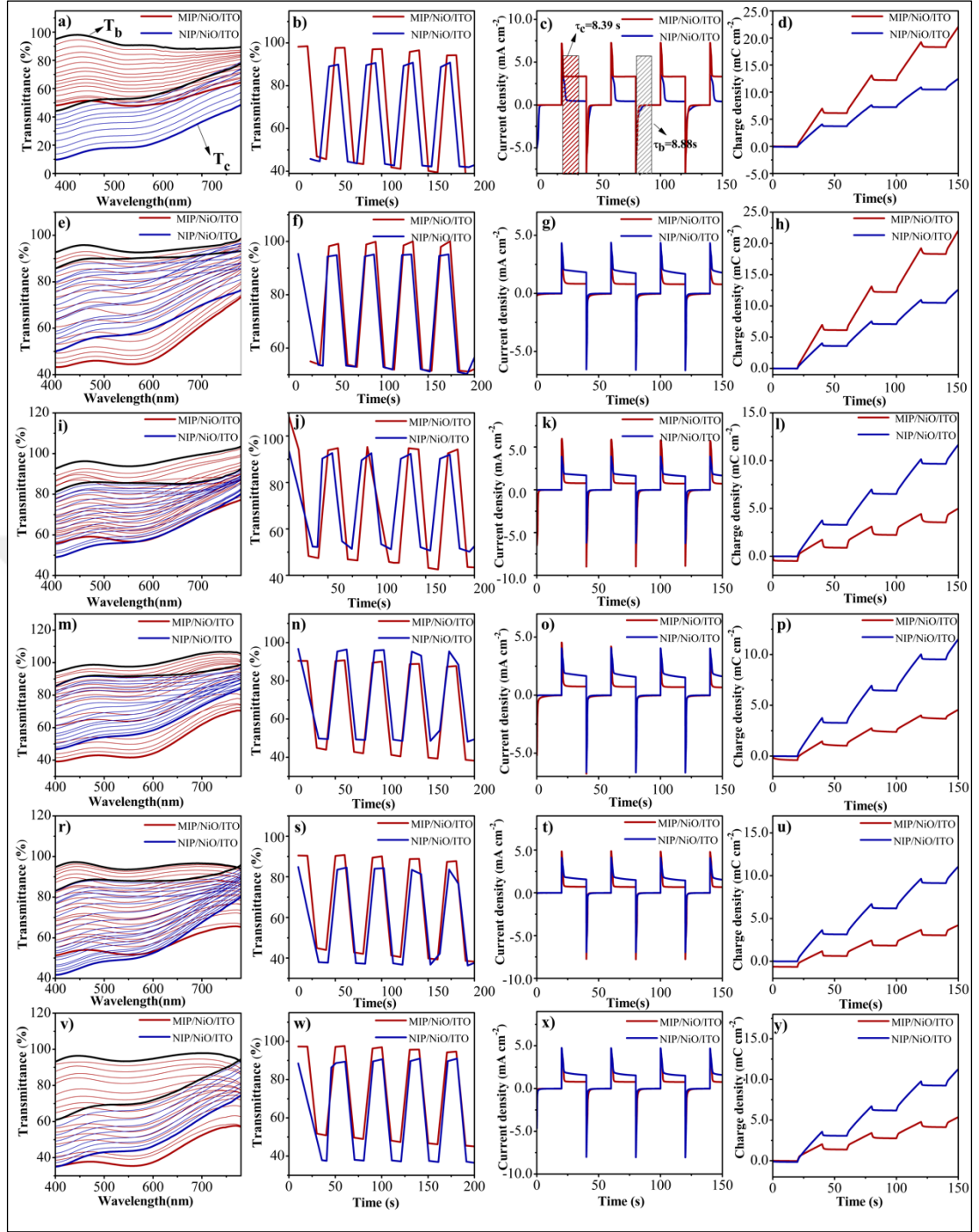


**Şekil 4.42:** a) NiO'nin ITO üzerinde elektrodpozisyonu, b) absorpsiyon eğrisi, c) in-situ optik geçirgenlik spektrumları - dalga boyu, d) in-situ optik geçirgenlik - zaman spektrumları (100 döngü) e) tekrarlı kronoamperometrik eğriler, f) 0,1 M PBS elektrolitinde NiO/ITO'nun yük yoğunluğu - zaman grafiği.

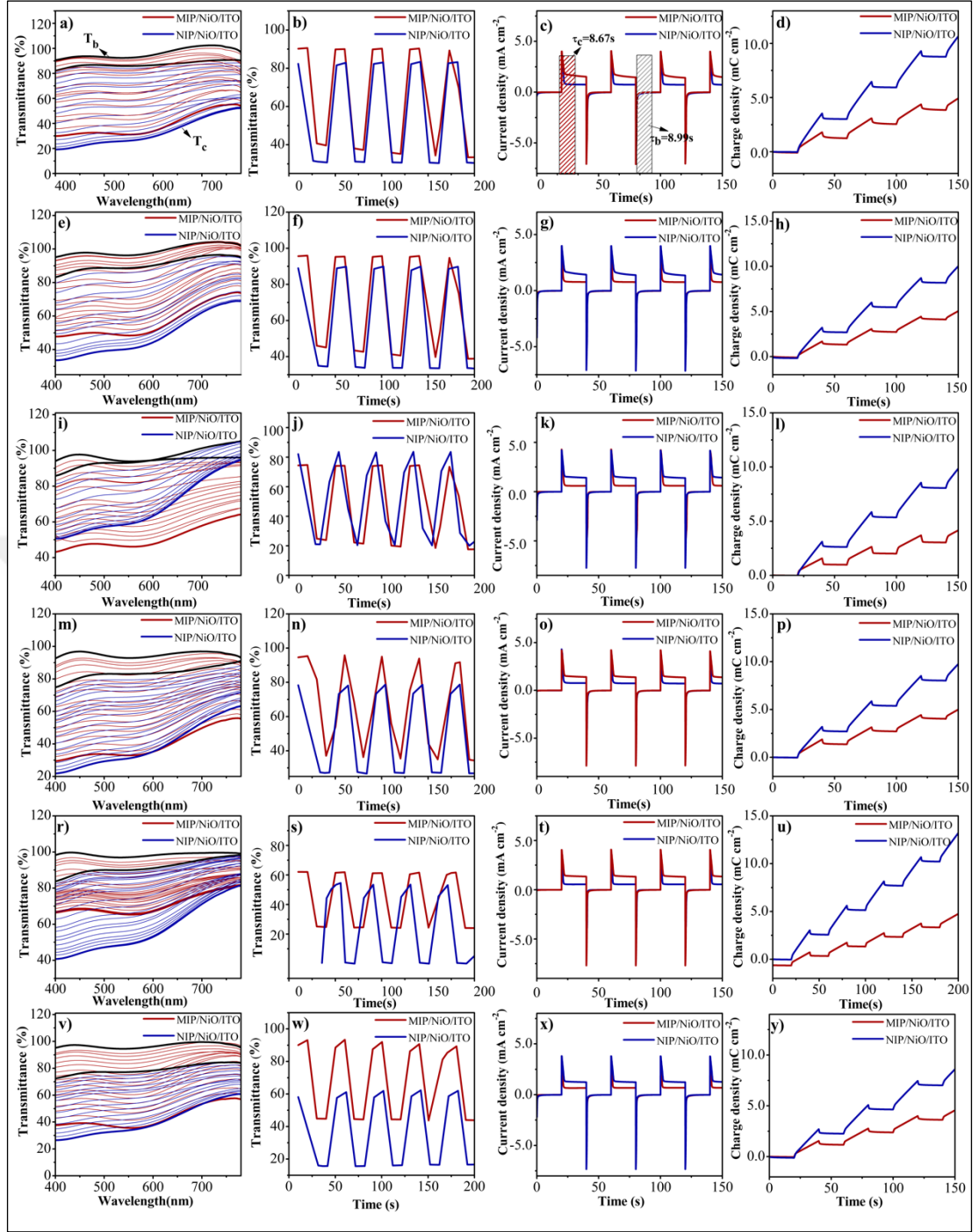
Benzer prosedür, inkübasyondan önce ve inkübasyondan sonra MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotları için  $4,0 \times 10^{-9}$  M- $5,0 \times 10^{-6}$  M paratiyon konsantrasyonlarında uygulandı (Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Şekil 4.45). MIP/NiO/ITO ve MIP/NiO/ITO elektrotların hesaplanan elektrokromik parametreleri **Tablo 4.16**'da verilmiştir. MIP/NiO/ITO' nun optik kontrastı NiO ile karşılaştırıldığında, %80,49'dan %64,22'ye azalmıştır. Bu sonuç Şekil 4.43'te gösterildiği gibi polifenilendiaminin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu desteklemektedir. Ayrıca MIP ve NIP elektrotlarının inkübasyon öncesi ve sonrası optik kontrastları karşılaştırıldığında, MIP/NiO/ITO'ların  $\% \Delta T$  değerlerinin NIP/NiO/ITO'lardan daha yüksek geçirgenlikte

olmasının polimer yüzeyi üzerindeki moleküler baskılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Optik yoğunluktaki değişiklik pestisit varlığında artmaktadır. MIP/NiO/ITO elektrodu, inkübasyondan önce 7,08 sn'de renklenme ve 8,04 sn'de ağartma için hızlı bir yanıt süresi göstermiştir. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotları karşılaştırıldığında, aynı pestisit konsantrasyonunda benzer tepki süreleri sergiledikleri, ancak konsantrasyonun artmasıyla renklenme tepki süresinin arttığı ve ağartma tepki sürelerinin azaldığı görülmüştür. MIP/NiO/ITO elektrodunun inkübasyon öncesi CE değeri  $156,19 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer inkübasyondan sonra artmıştır. MIP/NiO/ITO elektrodun elektrokromik performansı incelendiğinde **Tablo 4.16**'da görüldüğü gibi  $10^{-9} \text{ M}$  ve  $10^{-8} \text{ M}$  aralığında pestisit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak CE değerinde azalma söz konusudur bu sonuç inkübe olan yer sayısının artmasına bağlı olarak elektrokromik renklenmenin zorlaştığını desteklemektedir. Fakat  $4 \times 10^{-6} \text{ M}$  inkübasyondan sonra CE değeri artış ve azalış şeklinde düzensiz olarak seyretmiştir. NIP/NiO/ITO elektrodunun verileri analiz edildiğinde herhangi bir konsantrasyon aralığında bir düzenli değişimin olmadığı görülmüştür.

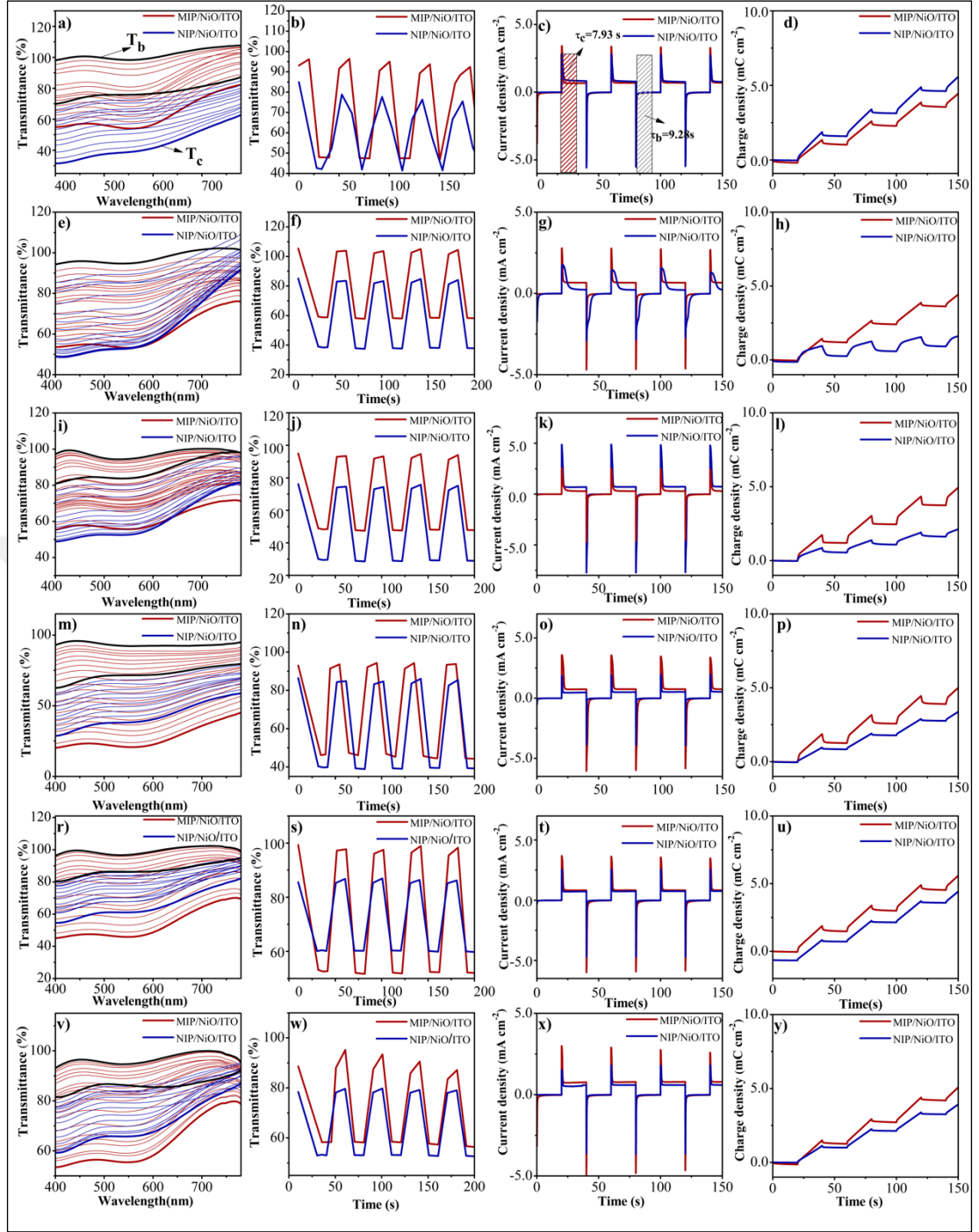




**Şekil 4.43:** a) *In-situ* optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/NiO/ITO ve paratyon içermeyen NIP/NiO/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $4,0 \times 10^{-9}$  M paratyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l)  $7,8 \times 10^{-9}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $1,6 \times 10^{-8}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $3,1 \times 10^{-8}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $6,3 \times 10^{-8}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.

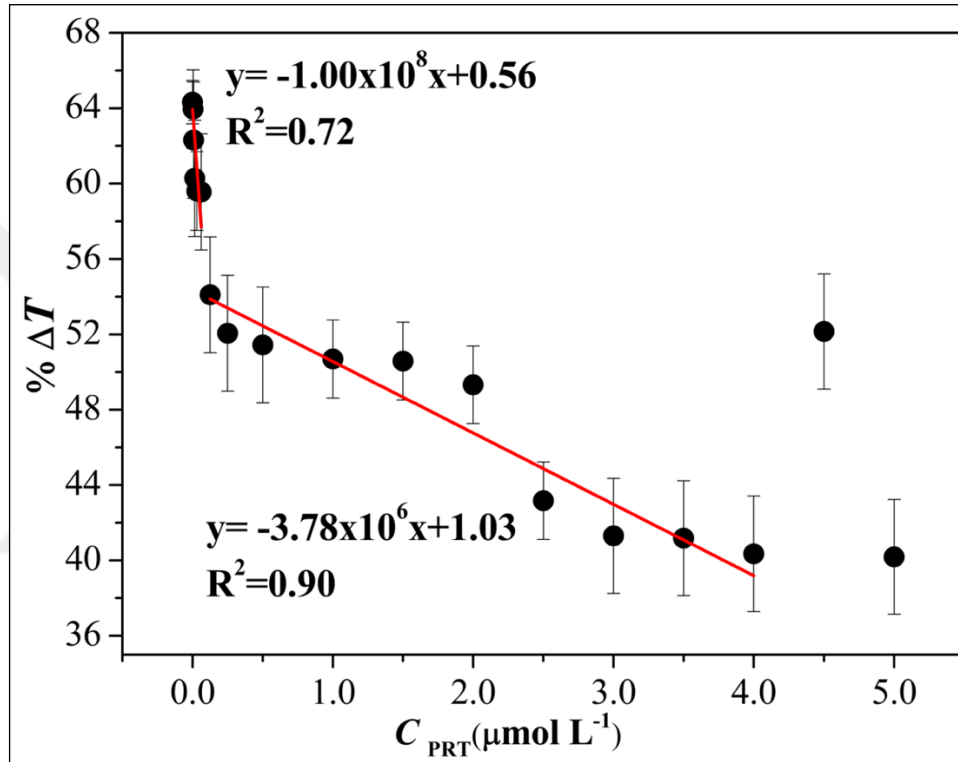


**Şekil 4.44:** a)  $1,3 \times 10^{-7}$  M paratiyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/NiO/ITO ve paratiyon içermeyen NIP/NiO/ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $2,5 \times 10^{-7}$  M deltametrin konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l)  $5,0 \times 10^{-7}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $1,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $1,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $2,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.



**Şekil 4.45:** a)  $2,5 \times 10^{-6}$  M paratyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu - dalga boyu grafiği, b) *in-situ* optik geçirgenlik spektrumu-zaman grafiği, c) kronoamperometrik eğriler, d) MIP/ NiO/ITO ve paratyon içermeyen NIP/ NiO /ITO elektrotlarının yük yoğunluğu-zaman grafiği. e), f), g) ve h)  $3,0 \times 10^{-6}$  M paratyon konsantrasyonunda inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar. i), j), k) ve l)  $3,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, m), n), o) ve p)  $4,0 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, r), s), t) ve u)  $4,5 \times 10^{-6}$  M'de inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar, v), w), x), ve y)  $5,0 \times 10^{-6}$  M inkübasyondan sonra kaydedilen yanıtlar.

Şekil 4.46’da MIP/NiO/ITO için % $\Delta T$  ve paratasyon konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişkiyi gösterir. Kalibrasyon eğrileri iki doğrusal bölge göstermiş ve bu bölgelere karşılık gelen regresyon denklemleri MIP/NiO/ITO için ( $\mu A cm^{-2}$ ) =  $C_{PRT}(\mu mol L^{-1})$   $3,78 \times 10^6 (R^2=0,90) + 1,03$  ve  $J(\mu A cm^{-2}) = C_{PRT}(\mu mol L^{-1}) - 1,00 \times 10^8 (R^2=0,72) + 0,860$  şeklindedir. MIP/NiO/ITO için ilk lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 0,89  $\mu M$ ’dır. İkinci lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 18,48 nm’dir.



Şekil 4.46: MIP/NiO/ITO elektrodunun farklı paratasyon pestisit konsantrasyonlarında yüzde geçirgenlik farkına göre elde edilen kalibrasyon eğrisi.

**Tablo 4.16:** Elektrotların hesaplanan optik ve elektrokimyasal veriler.

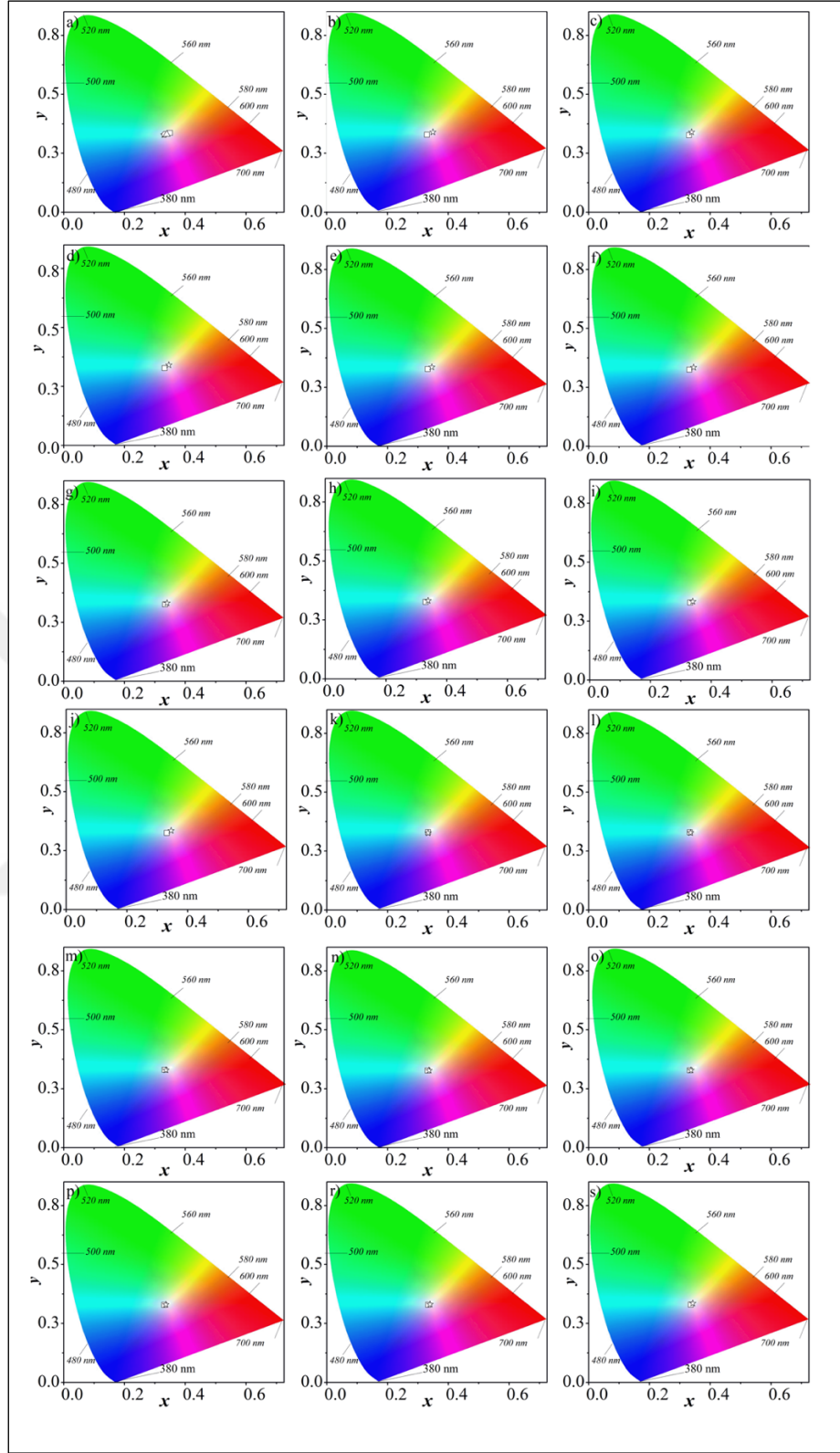
| Elektrotlar                                      | $T_b$ | $T_c$ | $\Delta T\%$ | $\Delta QD$ | $\tau_b$ (s) | $\tau_c$ (s) | $Q_i$<br>(mC<br>cm <sup>-2</sup> ) | CE<br>(cm <sup>2</sup> C <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------------------|-------|-------|--------------|-------------|--------------|--------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>NiO/ITO</b>                                   | 18,64 | 99,13 | 80,49        | 1,67        | 8,23         | 8,13         | 0,86                               | 1943,17                                  |
| <b>MIP/NiO/ITO</b>                               | 34,48 | 98,80 | 64,32        | 1,05        | 8,88         | 8,39         | 6,74                               | 156,19                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b>                               | 14,44 | 48,11 | 33,67        | 1,20        | 10,8         | 10,16        | 4,14                               | 290,70                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-9</sup> M)   | 34,77 | 98,72 | 63,95        | 1,04        | 9,4          | 8,98         | 6,58                               | 158,59                                   |
| <b>NIP/ NiO /ITO</b><br>(4,0x10 <sup>-9</sup> M) | 52,79 | 92,19 | 39,4         | 0,56        | 10,1         | 9,62         | 3,44                               | 162,07                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(7,8x10 <sup>-9</sup> M)   | 34,13 | 96,44 | 62,31        | 1,04        | 9,42         | 8,18         | 1,51                               | 687,91                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(7,8x10 <sup>-9</sup> M)   | 51,60 | 85    | 33,4         | 0,50        | 10,17        | 9,69         | 3,67                               | 136,00                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(1,6x10 <sup>-8</sup> M)   | 37,40 | 97,68 | 60,28        | 0,96        | 9,43         | 8,39         | 1,21                               | 793,41                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(1,6x10 <sup>-8</sup> M)   | 49,64 | 89,63 | 39,99        | 0,59        | 8,57         | 9,15         | 3,71                               | 159,27                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(3,1x10 <sup>-8</sup> M)   | 37,96 | 97,57 | 59,61        | 0,94        | 9,44         | 8,49         | 1,15                               | 820,90                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(3,1x10 <sup>-8</sup> M)   | 44,44 | 87,35 | 42,91        | 0,68        | 9,66         | 9,6          | 3,36                               | 201,13                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(6,3x10 <sup>-7</sup> M)   | 37,24 | 96,8  | 59,56        | 0,96        | 9,28         | 8,55         | 1,89                               | 505,43                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(6,3x10 <sup>-7</sup> M)   | 39,81 | 67,00 | 27,19        | 0,52        | 9,6          | 9,77         | 3,68                               | 141,46                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(1,3x10 <sup>-7</sup> M)   | 41,00 | 95,10 | 54,1         | 0,84        | 8,99         | 8,67         | 1,78                               | 472,67                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(1,3x10 <sup>-7</sup> M)   | 31,67 | 92,43 | 60,76        | 1,07        | 9,36         | 9,68         | 3,65                               | 293,45                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-7</sup> M)   | 45,96 | 98,01 | 52,056       | 0,76        | 9,36         | 8,83         | 1,78                               | 425,48                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(2,5x10 <sup>-7</sup> M)   | 36,00 | 86,45 | 50,45        | 0,88        | 9,57         | 9,69         | 3,20                               | 273,76                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-7</sup> M)   | 46,17 | 97,61 | 51,44        | 0,75        | 9,41         | 9,00         | 1,60                               | 467,91                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(5,0x10 <sup>-7</sup> M)   | 51,84 | 89,03 | 37,19        | 0,54        | 9,94         | 9,71         | 3,11                               | 173,89                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(1,0x10 <sup>-6</sup> M)   | 46,87 | 97,56 | 50,69        | 0,73        | 9,2          | 8,88         | 1,95                               | 375,94                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(1,0x10 <sup>-6</sup> M)   | 26,00 | 81,6  | 55,6         | 1,14        | 9,73         | 9,36         | 3,28                               | 348,70                                   |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>(1,5x10 <sup>-6</sup> M)   | 45,55 | 96,13 | 50,58        | 0,75        | 9,36         | 9,41         | 0,77                               | 969,99                                   |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>(1,5x10 <sup>-6</sup> M)   | 43,59 | 95,22 | 51,63        | 0,78        | 9,73         | 9,68         | 3,04                               | 257,03                                   |

**Tablo 4.16:** Devam.

|                                                           |       |       |       |      |       |       |      |        |
|-----------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>( $2,0 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 46,85 | 96,17 | 49,32 | 0,72 | 9,15  | 9,31  | 1,61 | 446,69 |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>( $2,0 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 28,51 | 76,00 | 47,49 | 0,98 | 9,62  | 9,57  | 2,74 | 357,84 |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>( $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 56,00 | 99,17 | 43,17 | 0,57 | 9,28  | 7,93  | 1,35 | 423,32 |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>( $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 40,00 | 73,46 | 33,46 | 0,61 | 10,00 | 9,44  | 1,92 | 316,59 |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>( $3,0 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 54,65 | 95,96 | 41,31 | 0,56 | 9,73  | 9,57  | 1,43 | 393,69 |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>( $3,0 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 49,57 | 91,07 | 41,5  | 0,61 | 10,12 | 10,23 | 0,95 | 640,26 |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>( $3,5 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 56,51 | 97,69 | 41,18 | 0,55 | 9,8   | 9,84  | 0,90 | 608,20 |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>( $3,5 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 50,18 | 83,96 | 33,78 | 0,51 | 10,39 | 10,26 | 1,76 | 292,46 |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>( $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 56,50 | 96,85 | 40,35 | 0,65 | 10    | 9,97  | 1,85 | 351,99 |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>( $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 69,77 | 87,78 | 18,01 | 0,23 | 9,6   | 10,43 | 0,91 | 252,34 |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>( $4,5 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 47,23 | 99,38 | 52,15 | 0,74 | 10,39 | 9,84  | 1,89 | 393,61 |
| <b>NIP/ NiO /ITO</b><br>( $4,5 \times 10^{-6} \text{M}$ ) | 56,94 | 83,36 | 26,42 | 0,38 | 10,71 | 10,23 | 0,95 | 401,23 |
| <b>MIP/NiO/ITO</b><br>( $5,0 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 56,20 | 96,39 | 40,19 | 0,54 | 10,4  | 10,15 | 1,56 | 345,82 |
| <b>NIP/NiO/ITO</b><br>( $5,0 \times 10^{-6} \text{M}$ )   | 63,34 | 84,93 | 21,59 | 0,29 | 10,85 | 10,55 | 1,08 | 271,58 |

Elektrotların *in-situ* kolorimetrik analizleri gerçekleştirilmiş ve **Şekil 4.47'**de gösterildiği gibi xy kromatik diyagramları kaydedilmiştir. Elektrotların başlangıç rengi (0,0 V'ta) ve son renkleri (0,7 V'ta) xy kromatik diyagramında sırasıyla “□” ve “★” olarak temsil edilmiştir. Elektrotlar için renk koordinatları **Tablo 4.17'**de verilmiştir.





**Şekil 4.47:** a) NiO/ITO elektrot ve paratizon inkübasyonu öncesi MIP/ NiO /ITO elektrot, b), c), d), e), f), g), h), i), j), k), l), m), n), o), p), r) ve s)  $4,0 \times 10^{-9} \text{M}$ - $5,0 \times 10^{-6} \text{M}$  deltametrin konsantrasyon aralığındaki MIP/NiO/ITO elektrotları, (□ ve ★ sembolleri sırasıyla ağartma ve renklendirme durumunu temsil eder).

NiO/ITO elektrodunun  $L^*a^*b^*$  değeri 0,0 V ve 0,7 V için incelendiğinde  $L^*$  değeri artmış  $b^*$  değeri azalmış bu da daha koyu bir sarı rengin oluştuğunu göstermektedir (Tablo 4.13). MIP ve NiO/ITO'nun nötr halleri karşılaştırıldığında, NiO'unun açık sarı renginin değiştiği ve  $L^*a^*b^*$  değerlerinin koyu kahverengi rengi ile uyumlu olarak azaldığı görülmüştür. Farklı pestisit konsantrasyonlarında, pestisit miktarı arttıkça film kalınlığının azaldığını göstermektedir. Nötr haldeki  $L$  değerlerinin genellikle giderek azaldığı ve 0,7 V'daki  $a$  ve  $b$  değerleri arasındaki farkın azaldığı yani malzemenin giderek saydamlaştığı tespit edilmiştir. Renk verilerine göre  $b$  değeri genellikle gittikçe azaldığı için koyu renge gidildiği tespit edilmektedir.

**Tablo 4.17:** Farklı paratiyon konsantrasyonlarında NiO/ITO ve MIP/NiO/ITO için koordinatlar.

| Elektrotlar                             | $x$                    | $y$    | CIE<br>$L^*$ | CIE<br>$a^*$ | CIE<br>$b^*$ | $x$                    | $y$    | CIE<br>$L^*$ | CIE<br>$a^*$ | CIE<br>$b^*$ |
|-----------------------------------------|------------------------|--------|--------------|--------------|--------------|------------------------|--------|--------------|--------------|--------------|
|                                         | (Ag/AgCl'e göre 0,0 V) |        |              |              |              | (Ag/AgCl'e göre 0,7 V) |        |              |              |              |
| NiO/ITO                                 | 0,3323                 | 0,3298 | 70,9         | -14,6        | -86,7        | 0,3386                 | 0,3302 | 79,2         | -93,0        | -67,7        |
| MIP/NiO/ITO                             | 0,3300                 | 0,3285 | 68,3         | -14,5        | -84,7        | 0,3492                 | 0,3363 | 72,7         | -10,2        | -58,7        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $4,0 \times 10^{-9}$ ) | 0,3300                 | 0,3289 | 61,5         | -10,1        | -19,9        | 0,3491                 | 0,3398 | 70,1         | -82,0        | -55,0        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $7,8 \times 10^{-9}$ ) | 0,3301                 | 0,3266 | 68,4         | -14,0        | -84,4        | 0,3387                 | 0,3399 | 76,3         | -10,0        | -65,8        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $1,6 \times 10^{-8}$ ) | 0,3316                 | 0,3277 | 58,9         | -92,0        | -26,2        | 0,3458                 | 0,3408 | 81,3         | -11,0        | -62,5        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $3,1 \times 10^{-8}$ ) | 0,3317                 | 0,3278 | 67,4         | -13,6        | -83,5        | 0,3455                 | 0,3358 | 78,6         | -10,0        | -68,9        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $6,3 \times 10^{-8}$ ) | 0,3313                 | 0,3251 | 71,4         | -14,0        | -85,5        | 0,3454                 | 0,3347 | 82,2         | -10,1        | -70,6        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $1,3 \times 10^{-7}$ ) | 0,3335                 | 0,3261 | 79,9         | -95,0        | -67,3        | 0,3398                 | 0,3317 | 96,9         | -13,1        | -80,5        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $2,5 \times 10^{-7}$ ) | 0,3307                 | 0,3274 | 76,1         | -12,0        | -88,6        | 0,3387                 | 0,3320 | 83,9         | -10,5        | -70,2        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $5,0 \times 10^{-7}$ ) | 0,3308                 | 0,3287 | 60,5         | -14,5        | -85,9        | 0,3390                 | 0,3331 | 77,1         | -10,1        | -64,8        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $1,0 \times 10^{-6}$ ) | 0,3329                 | 0,3282 | 68,8         | -10,4        | -21,4        | 0,3352                 | 0,3260 | 85,0         | -11,4        | -65,4        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $1,5 \times 10^{-6}$ ) | 0,3328                 | 0,3303 | 67,8         | -13,9        | -82,6        | 0,3335                 | 0,3269 | 83,4         | -10,4        | -73,6        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $2,0 \times 10^{-6}$ ) | 0,3330                 | 0,3298 | 72,5         | -14,1        | -86,1        | 0,3358                 | 0,3278 | 87,2         | -10,3        | -75,4        |
| MIP/NiO/ITO<br>( $2,5 \times 10^{-6}$ ) | 0,3318                 | 0,3303 | 76,2         | -15,5        | -88,9        | 0,3363                 | 0,3291 | 88,5         | -10,7        | -75,5        |



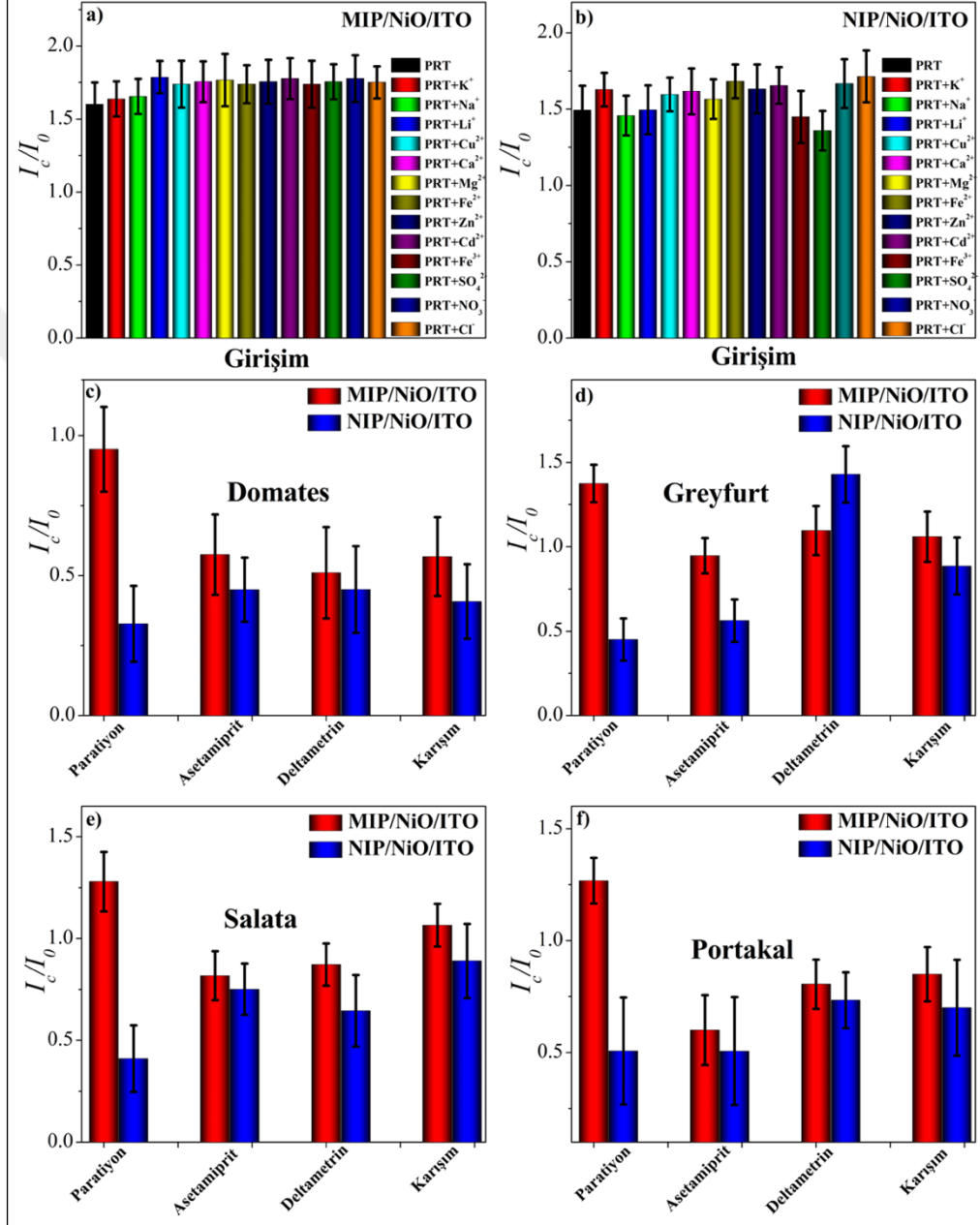
**Tablo 4.17: Devam.**

|                              |        |        |      |       |       |        |        |      |       |       |
|------------------------------|--------|--------|------|-------|-------|--------|--------|------|-------|-------|
| <b>MIP/NiO/ITO</b>           | 0,3314 | 0,3272 | 75,4 | -11,0 | -84,9 | 0,3365 | 0,3277 | 76,1 | -91,3 | -75,8 |
| <b>(3,0x10<sup>-6</sup>)</b> |        |        |      |       |       |        |        |      |       |       |
| <b>MIP/NiO/ITO</b>           | 0,3331 | 0,3282 | 78,3 | -12,8 | -83,9 | 0,3368 | 0,3287 | 80,4 | -95,0 | -69,7 |
| <b>(3,5x10<sup>-6</sup>)</b> |        |        |      |       |       |        |        |      |       |       |
| <b>MIP/NiO/ITO</b>           | 0,3305 | 0,3289 | 82,3 | -10,3 | -71,6 | 0,3360 | 0,3297 | 92,9 | -12,7 | -85,7 |
| <b>(4,0x10<sup>-6</sup>)</b> |        |        |      |       |       |        |        |      |       |       |
| <b>MIP/NiO/ITO</b>           | 0,3335 | 0,3294 | 70,4 | -13,4 | -84,7 | 0,3397 | 0,3309 | 80,3 | -93,0 | -68,0 |
| <b>(4,5x10<sup>-6</sup>)</b> |        |        |      |       |       |        |        |      |       |       |
| <b>MIP/NiO/ITO</b>           | 0,3362 | 0,3300 | 79,8 | -12,4 | -83,2 | 0,3428 | 0,3351 | 80,3 | -97,0 | -65,2 |
| <b>(5,0x10<sup>-6</sup>)</b> |        |        |      |       |       |        |        |      |       |       |

#### 4.2.6. Elektrotların Anti-Girişim, Seçicilik, Tekrar Üretilbilirlik ve Tekrarlanabilirlik Ölçüm Sonuçları

MIP ve NIP sensörlerinin anti-girişim özelliği, farklı iyonların ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ve  $Cl^-$ ) varlığında 0,125  $\mu M$  paratyon içeren PBS de DPV analizleri ile gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.48(a)**'da kaydedilen DPV analizleri bar grafik olarak sunulmuştur. MIP/NiO/ITO elektrodunun pik akımı oranının, paratyon ve girişimci iyonların karışımının mevcudiyetinde önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. MIP/NiO/ITO elektrodu, NIP/NiO/ITO'ya göre (**Şekil 4.48(b)**) mükemmel anti-girişim özelliği göstermiştir. Paratyon için MIP/NiO/ITO'nun seçiciliğini değerlendirmek üzere deltametrin ve asetamiprit gibi farklı pestisitler seçildi. MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrodu, deltametrin, asetamiprit ve bunların karışımı gibi bazı pestisitleri (0,75  $\mu M$ ) içeren domates, greyfurt, salata ve portakal gibi gerçek numunelerde inkübe edilmiş ve 0,1 M PBS ortamında DPV yanıtları kaydedilmiştir. **Şekil 4.48(c)-(f)**'de gösterildiği gibi, paratyon tespiti için MIP/NiO/ITO 'nın seçiciliği, diğer pestisitlerden ve NIP/NiO/ITO 'dan çok daha yüksektir bunun sebebi paratyon MIP/NiO/ITO elektrodunun tanıma bölgeleriyle etkileşime girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. NIP/NiO/ITO elektrodu, pestisitlerin poliaminotiyofenol üzerine spesifik olmayan adsorpsiyonundan dolayı seçici davranmamıştır. MIP/NiO/ITO elektrodunun tekrar üretilbilirliği, 0,1 M PBS ortamında 10 elektrodun 0,125  $\mu M$  paratyon inkübasyonundan sonra DPV yanıtları kaydedilerek test edilmiştir. Kaydedilen pik akımları 10 adet MIP/NiO/ITO elektrot için önemli ölçüde değişmemiştir. Pik akımın bağıl standart sapması (RSD) %2,36 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, MIP/NiO/ITO elektrodunun tekrar üretilbilirliğe sahip olduğunu

göstermektedir. Ayrıca, 0,125  $\mu\text{M}$  paratyon tekrarlanan 10 ölçümü ile ilgili olarak, MIP/NiO/ITO'nun tekrarlanabilirliği değerlendirilmiştir. Elde edilen RSD değeri %2,19 olup, MIP sensörünün iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.48:** a) MIP/NiO/ITO, b) NIP/NiO/ITO elektrotların 0,125  $\mu\text{M}$  paratyon pestisit varlığında girişim yapan iyonlara karşı seçicilikleri, c) MIP/ NiO /ITO ve NIP/ NiO /ITO elektrotlarının gerçek örnek (domates) varlığında 0,75  $\mu\text{M}$  paratyon pestisit varlığında 0,75  $\mu\text{M}$  diğer pestisitlere göre seçicilikleri, d) greyfurt, e) salata ve f) portakal varlığında.

**Tablo 4.18** ve **4.19**'da gerçek örneklerde ve paratyon pestisit varlığında girişim yapan iyonların bulunduğu çözeltide inkübasyondan sonra DPV ölçümü yapılmış, MIP ve NIP elektrotların akım farkları ile IF hesaplanmıştır. Sonuçlar MIP elektrodun bağlanma bölgelerinin hedef analite yönelik seçici davrandığı göstermektedir.

**Tablo 4.18:** Gerçek örneklerdeki MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotların baskılama faktörü hesaplama sonuçları.

|                 | $\Delta I(\text{MIP})_{\text{ACT}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{ACT}}$ | $\Delta I(\text{MIP})_{\text{DLT}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{DLT}}$ | $\Delta I(\text{MIP})_{\text{PRT}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{PRT}}$ | $\Delta I(\text{MIP})_{\text{KRS}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{KRS}}$ |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| <b>Domates</b>  | 1,27                                                                    | 1,13                                                                    | 2,90                                                                    | 1,39                                                                    |
| <b>Salata</b>   | 1,08                                                                    | 1,35                                                                    | 3,11                                                                    | 1,19                                                                    |
| <b>Portakal</b> | 1,18                                                                    | 1,09                                                                    | 2,50                                                                    | 1,21                                                                    |
| <b>Greyfurt</b> | 1,68                                                                    | 0,76                                                                    | 3,05                                                                    | 1,18                                                                    |

**Tablo 4.19:** MIP/NiO/ITO ve NIP/NiO/ITO elektrotların girişim yapan iyonların seçicilik için baskılama faktörü sonuçları.

|                                                                                     |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
| $\Delta I(\text{MIP}) / \Delta I(\text{NIP})$                                       | 1,07 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{K}^+} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{K}^+}$             | 1,01 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Na}^+} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Na}^+}$           | 1,14 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Li}^+} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Li}^+}$           | 1,20 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Cu}^{2+}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Cu}^{2+}}$     | 1,09 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Ca}^{2+}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Ca}^{2+}}$     | 1,09 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Mg}^{2+}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Mg}^{2+}}$     | 1,13 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Fe}^{2+}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Fe}^{2+}}$     | 1,03 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Zn}^{2+}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Zn}^{2+}}$     | 1,08 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Cd}^{2+}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Cd}^{2+}}$     | 1,07 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Fe}^{3+}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Fe}^{3+}}$     | 1,20 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{SO}_4^{2-}} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{SO}_4^{2-}}$ | 1,29 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{NO}_3^-} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{NO}_3^-}$       | 1,07 |
| $\Delta I(\text{MIP})_{\text{Cl}^-} / \Delta I(\text{NIP})_{\text{Cl}^-}$           | 1,02 |

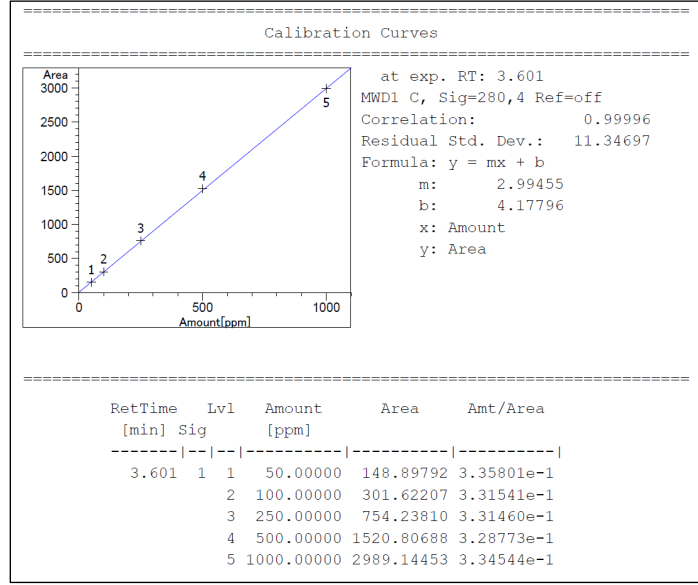
#### 4.2.7. Gerçek Örnek Analiz Sonuçları

Geliştirilen elektrokimyasal MIP sensörü, paratyon tespiti için domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerine 0,75  $\mu\text{M}$  konsantrasyonda spike edildi ve validasyonu HPLC ile 75  $\mu\text{M}$  konsantrasyonlarında gerçekleştirildi (**Şekil 4.49** ve **4.50**).

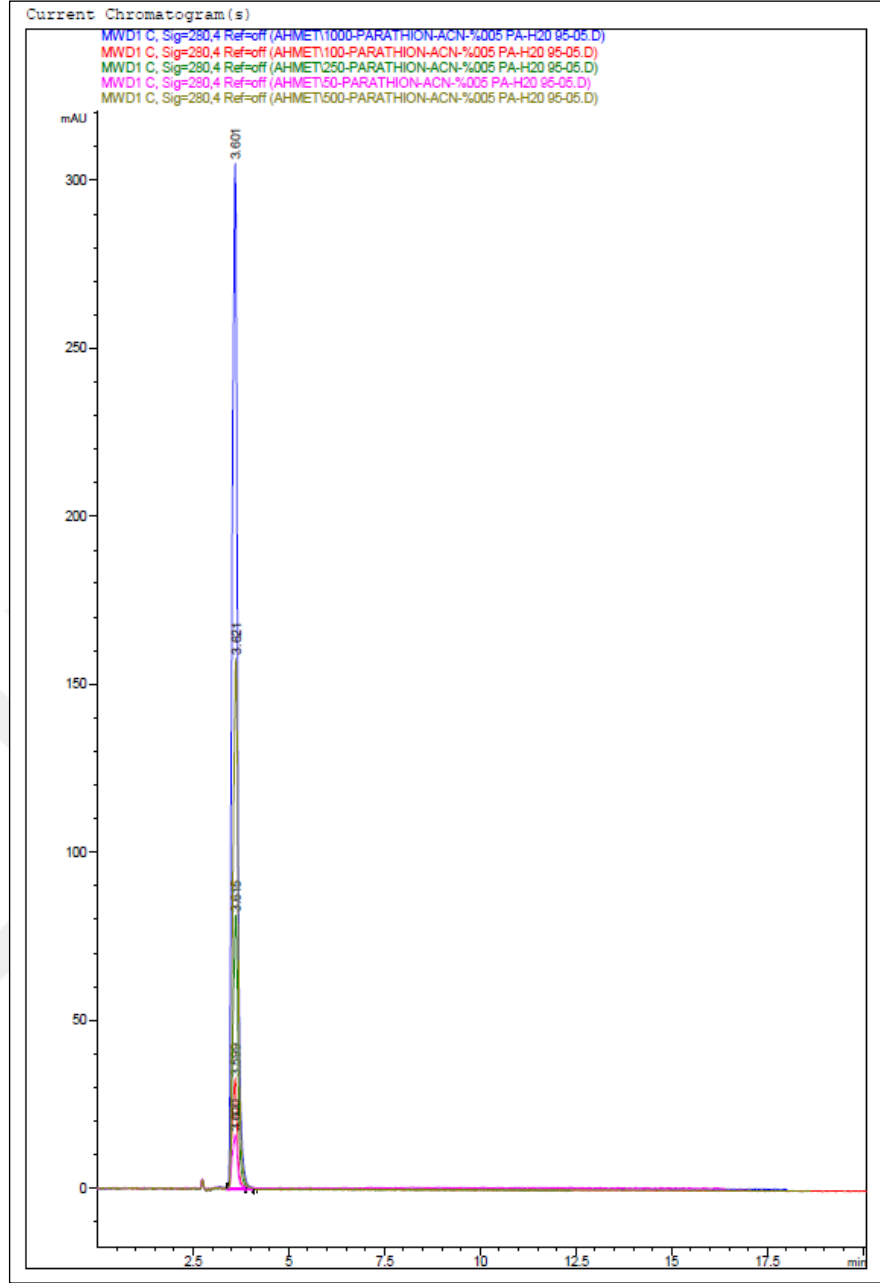
HPLC ölçümlerinde kullanılan örnekler, voltametrik ölçümlerde 100 kat seyreltildi. Moleküler baskılı elektrokimyasal paratyon sensörü ile gerçek örnek analizi yapılan az sayıda çalışma bulunmaktadır. Meyve örneklerinde çok az miktarda paratyon bulunduğundan, bunlar bilinen bir konsantrasyonda spike ve recovery ile voltametrik olarak belirlendi. **Tablo 4.20**'de görüldüğü gibi, tekrarlı üç ölçümle domates, salata, greyfurt ve portakal örnekleri için geri kazanım değerleri %105,86 ile %99,13 arasında bulundu. Ayrıca, geliştirilen elektrokimyasal paratyon MIP sensörü, lineer çalışma aralığı nedeniyle standart pestisit çözeltisinin 75 µM kullanılarak spike/recovery testi ile HPLC ile doğrulandı. Elde edilen geri kazanım değerleri, geliştirilen elektrokimyasal MIP sensörünün domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde paratyon tespiti için doğru, güvenilir ve etkili olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

**Tablo 4.20:** Gerçek numunelerde paratyon elektrokimyasal tayini için spike/geri kazanım testleri.

| Numuneler | Gerçekleştirilen elektrokimyasal metot |               |                  | HPLC            |
|-----------|----------------------------------------|---------------|------------------|-----------------|
|           | Eklenen (µM)                           | Saptanan (µM) | Geri kazanım (%) | Saptanan (µM)   |
| Domates   | 0                                      | 0,539±0,2     | -                | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,75                                   | 1,260±0,3     | 96,13            | 0,73 ± 0,005    |
| Salata    | 0                                      | 0,810±0,3     | -                | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,75                                   | 1,562±0,4     | 100,26           | 0,128 ± 0,005   |
| Greyfurt  | 0                                      | 0,884±0,3     | -                | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,75                                   | 1,678±0,4     | 105,86           | 0,126 ± 0,003   |
| Portakal  | 0                                      | 0,766±0,3     | -                | ND <sup>a</sup> |
|           | 0,75                                   | 1,543±0,5     | 103,66           | 0,127 ± 0,006   |



Şekil 4.49: Standart paratiyonun HPLC kalibrasyon eğrisi ve pik alanı değerleri.



**Şekil 4.50:** 50-1000  $\mu\text{M}$  standart paratyon çözeltilerinin kromatogramları.

Farklı çalışma gruplarında asetamiprit, deltametrin ve paratyon tespiti için kullanılan metotlar (GC, HPLC, optik sensör, MIP, floresans sensör, elektrokimyasal sensör, etc.) ile karşılaştırılma yapıldığında geliştirdiğimiz sensörlerin konsantrasyon aralığı, tespit limiti ve RSD sonuçları gibi birçok özellik bakımından üstün yönleri sahip olduğu **Tablo 4.21**'de incelenmiştir.

**Tablo 4.21:**Tez çalışmasında kullanılan pestisitlerin tespiti için literatür çalışması.

| Analit             | Metot                                | LOD                    | Lineer aralık                                | RSD          | Kaynaklar  |
|--------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------|--------------|------------|
| Asetamiprit        | Optik Sensor ve MIP                  | 2 nM                   | 7-107 nM                                     | -            | [236]      |
| Asetamiprit        | MIP ve Kapasitif Sensor              | 4,61 µM                | 5–100 µM                                     | -            | [237]      |
| <b>Asetamiprit</b> | <b>MIP ve Elektrokimyasal Sensor</b> | <b>2,72 nM</b>         | <b>4,29-38,6 nM</b>                          | <b>-</b>     | <b>Tez</b> |
| Deltametrin        | HPLC                                 | -                      | 0,198 – 752 nM                               | -            | [238]      |
| Deltametrin        | Floresans ve MIP                     | 1,4 nM                 | 19,8x10 <sup>-4</sup> - 1,98 µM              | %3,10        | [239]      |
| Deltametrin        | Kemilüminesans ve MIP                | 35,64 nM               | 104,95- 920 nM                               | %4,3         | [220]      |
| Deltametrin        | MIP                                  | 9,9 nM                 | 3,96-19,8 µM                                 | %8,4         | [240]      |
| <b>Deltametrin</b> | <b>MIP ve Elektrokimyasal Sensor</b> | <b>1,53 nM</b>         | <b>2,82 nM - 56,5 nM</b>                     | <b>%1,22</b> | <b>Tez</b> |
| Paratyon           | MIP ve Elektrokimyasal Sensor        | 100 nM                 | 3×10 <sup>2</sup> -10 <sup>5</sup> nM        | -            | [234]      |
| Paratyon           | MIP ve Elektrokimyasal Sensor        | 0,5 nM                 | 1,7 -900 nM                                  | -            | [241]      |
| Paratyon           | MIP ve Elektrokimyasal Sensor        | 54 nM                  | 10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup> nM          | %4,6         | [235]      |
| Paratyon           | MIP ve Elektrokimyasal Sensor        | 2,0×10 <sup>2</sup> nM | 5,0×10 <sup>2</sup> - 1,0×10 <sup>5</sup> nM | -            | [242]      |
| <b>Paratyon</b>    | <b>MIP ve Elektrokimyasal Sensor</b> | <b>2,56 nM</b>         | <b>2,82- 42,37 nM</b>                        | <b>%2,19</b> | <b>Tez</b> |

## 5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, asetamiprit, deltametrin ve paratyon tespiti için duyarlı ve seçici bir elektrokimyasal MIP sensörü geliştirilmiştir. Elektrokimyasal sensör, monomerin elektropolimerizasyonu ile tasarlanmış, ardından analitin optimize edilmiş koşullarda ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. PBS ve ferro/ferrisiyanid ortamında elektrokimyasal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. XRD, XPS, SEM-EDS, TEM, HR-TEM ve BET ile modifiye edilen elektrotların morfolojik ve yüzey özellikleri belirlenmiştir. Karakterizasyonlar, analitin polimer matrisinden ekstrakte edildiğini desteklenmiştir.  $4,0 \times 10^{-9}$  M-  $5,0 \times 10^{-6}$  M böcek ilacı konsantrasyon aralığında MIP ve NIP elektrotların elektrokimyasal sensör performansları araştırılmıştır.

IrO<sub>2</sub>/ITO filmi için renklendirme/ağartma durumuna tepki süresi sırasıyla 7,10 sn ve 8,60 sn değerlerine ulaşılmıştır. Optik kontrast, IrO<sub>2</sub>/ITO filmi için %27 olarak hesaplanmıştır. Renklilik verimi  $400 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Film 100 döngü boyunca mükemmel optik kararlılık sergilemiştir. Asetamiprit sensörü için MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodun hassasiyet değeri  $47,2 \mu\text{A nM}^{-1}$ 'dir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO için ilk lineer regresyondaki hesaplanan LOD değeri 2,72 nM ve 4,29 nM ile 38,6 nM doğrusal aralığındadır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 0,21  $\mu\text{M}$  ile 5,22  $\mu\text{M}$  doğrusal aralığında 363,0 nM'dir. NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodunun ilk lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 4,37 nM ve 8,46 nM ile 92,0 nM doğrusal aralığıdır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değerleri 314,0 nM ve 0,11  $\mu\text{M}$  ile 5,01  $\mu\text{M}$  doğrusal aralığıdır. Domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde üç kez tekrarlanan ölçümlerde geri kazanım değerleri %102,40 ile %104,80 arasında bulunmuştur.

MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodun bağlanma bölgelerinin hedef analite yönelik seçici davranıp davranmadığını test etmek için IF (imprinting factor) değeri hem MIP hem de NIP elektrot için hesaplanarak belirlenmiştir. MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektrodun domates için 1,4, salata için 1,51, portakal için 1,37, greyfurt için 1,65 kat daha yüksek olması geliştirilen asetamiprit MIP sensörünün diğer pestisitlere ve NIP/IrO<sub>2</sub>/ITO elektroda göre seçici olduğunu göstermektedir.



Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO filmi için renklendirme/ağartma durumuna tepki süresi sırasıyla 14 sn ve 10 sn değerlerine ulaşılmıştır. Optik kontrast, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO filmi için %36 olarak hesaplanmıştır. Renklilik verimi 297,33 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Film 100 döngü boyunca mükemmel optik kararlılık sergilemiştir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO, %ΔT ve deltametrin konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişkiyi gösterir. Deltametrin sensörü için MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun hassasiyet değeri 13,4 μA nM<sup>-1</sup>'dir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO için ilk lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 1,53 nM, ve 2,82 nM ile 56,5 nM doğrusal aralığındadır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 0,34 μM, ve 0,25 μM ile 3,98 μM doğrusal aralığındadır. NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodunun ilk lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 2,43 nM, ve 3,91 nM ile 65,0 nM doğrusal aralığıdır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değerleri 726,0 nM, ve 0,023 μM ile 4,5 μM doğrusal aralığıdır. Gerçek numune analizinde domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde üç kez tekrarlanan ölçümlerde geri kazanım değerleri %97,20 ile %105,33 arasında bulunmuştur.

MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun bağlanma bölgelerinin hedef analite yönelik seçici davranıp davranmadığı IF (imprinting factor) değeri hem MIP hem de NIP elektrot için hesaplanarak belirlenmiştir. MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektrodun domates için 2,57, salata için 2,54, portakal için 2,49, greyfurt için 2,58 kat daha yüksek olması geliştirilen deltametrin MIP sensörünün diğer pestisitlere ve NIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO elektroda göre seçici olduğunu göstermektedir.

NiO/ITO filmi için renklendirme/ağartma durumuna tepki süresi sırasıyla 8,13 sn ve 8,23 sn değerlerine ulaşılmıştır. NiO/ITO filmi için optik kontrast %80,49 olarak hesaplanmıştır. Renklilik verimi 1943,17 cm<sup>2</sup>C<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Paratiyon sensörü için MIP/NiO/ITO elektrodun hassasiyet değeri 25,6 μAnM<sup>-1</sup>'dir. MIP/NiO/ITO için ilk lineer regresyondaki tahmin edilen LOD değeri 2,56 nM, ve 2,82 ile 42,37 nM doğrusal aralığındadır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 0,273 μM, ve 0,225 μM ile 4,55 μM doğrusal aralığındadır. NIP/NiO/ITO elektrodunun ilk lineer regresyon için tahmin edilen LOD değeri 14,19 nM, ve 5,65 nM ile 31,05 nM doğrusal aralığıdır ve ikinci lineer regresyon için tahmin edilen LOD değerleri 0,85 mM, ve 0,10 μM ile 3,99 μM doğrusal aralığıdır. Domates, salata, greyfurt ve portakal örneklerinde üç kez tekrarlanan ölçümlerde geri kazanım değerleri %105,86 ile %99,13 arasında bulunmuştur.

MIP/NiO/ITO elektrodun bağlanma bölgelerinin hedef analite yönelik seçici davranıp davranmadığını test etmek için IF (imprinting factor) değeri hem MIP hem de NIP elektrot için hesaplanarak belirlenmiştir. MIP/NiO/ITO elektrodun domates için 2,90, salata için 3,11, portakal için 2,50, greyfurt için 3,05 kat daha yüksek olması geliştirilen paratyon MIP sensörünün diğer pestisitlere ve NIP/NiO/ITO elektroda göre seçici olduğunu göstermektedir.

Özetle, bu çalışmada, asetamiprit sensörü için MIP/IrO<sub>2</sub>/ITO, deltametrin sensörü için MIP/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ITO ve paratyon sensörü için MIP/NiO/ITO elektrotları ile elektrokromik moleküler baskılı polimer sensörü geliştirilmiştir. Optimal koşullar altında, geliştirilen elektrokimyasal ve elektrokromik sensörler mükemmel lineer ilişkiler sergilemiştir. Elektrokromik ve elektrokimyasal tabanlı MIP pestisit sensörü ile hem hedef odaklı pestisit tespiti hem de uygulama potansiyeli altında pestisit konsantrasyonuna bağlı olarak renk değişimi gösterebilmesi ile çıplak gözle pestisit tayini geliştirilmiştir. Gerçek örnek analizleri ile de sensörün başarı ile sentezlendiği gösterildi. Sonuçlar tekrarlanabilir olup, pratik kullanım için güvenilirliği göstermiştir.

Ülkemizde yaygın kullanılan asetamiprit, deltametrin ve parathion pestisitlerine yönelik ( $\mu$ M ve nM) konsantrasyonlarında elektrokromik ve elektrokimyasal analizler MIP tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bu sistemde elektrokromizm ve elektrokimyasal pestisit sensörü prosesleri birleştirilmiş ve pestisit varlığında metal oksitin yükseltgenme potansiyeli altında renk değişimi ve nicel analiz gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen elektrokromik pestisit sensörü ile hem nicel hem de nitel pestisit tayini ile belirli pestisit konsantrasyonlardaki renk değişimleri tespit edilmiştir. Ekonomik, hızlı ve pratik kullanım gözetildiğinden maliyetli ve kompleks malzemeler yerine kolay bulunabilen ekonomik ve elektrokromik özellik gösteren metal oksitler kullanılmıştır. Renk geçişleri spektrokolorimetrik ölçümlerle belirlenmiştir. Nihai hedef kolay kullanıma sahip, ekonomik, hassas ve seçici küçük bir uygulama potansiyeli altında nitel ve nicel olarak pestisit varlığını tayin edebilen MIP elektrokromik pestisit sensörleri hedef odaklı pestisitinin nicel ve nitel olarak tayini ile algılama limiti, seçicilik ve hassasiyet parametrelerinde iyileştirmelerle hedefe ulaşılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Songa E. A., Okonkwo J. O., (2016), "Recent approaches to improving selectivity and sensitivity of enzyme-based biosensors for organophosphorus pesticides: A review", *Talanta*, 155, 289–304.
- [2] Jiang H., Fan M. T., (2012), "Multi-Analyte Immunoassay for Pesticides: A Review", *Analytical Letters*, 45 (11), 1347–1364.
- [3] Majdinasab M., Mishra R. K., Tang X., Marty J. L., (2020) "Detection of antibiotics in food: New achievements in the development of biosensors," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 127.
- [4] Huixiang W., Danqun H., Yanan Z., Na M., Jingzhou H., Miao L., Caihong S., Changjun H., (2017), "A non-enzymatic electro-chemical sensor for organophosphorus nerve agents mimics and pesticides detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 252 1118–1124.
- [5] Alhamoud Y., Yang D., Fiati Kenston S. S., Liu G., Liu L., Zhou H., Ahmed F., Zhao J., (2019), "Advances in biosensors for the detection of ochratoxin A: Bio-receptors, nanomaterials, and their applications," *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier Ltd, 141.
- [6] Crapnell R. D., Hudson A., Foster C. W., Eersels K., van Grinsven B., Cleij T. J., Banks C. E., Peeters M., (2019), "Recent advances in electrosynthesized molecularly imprinted polymer sensing platforms for bioanalyte detection," *Sensors (Switzerland)*, MDPI AG, 19 (5).
- [7] Alberti G., Zanoni C., Losi V., Magnaghi L. R., Biesuz R., (2021), "Current trends in polymer based sensors", *Chemosensors*, 9 (5).
- [8] Mahmoudpour M., Torbati M., Mousavi M. M., de la Guardia M., Ezzati Nazhad Dolatabadi J., (2020), "Nanomaterial-based molecularly imprinted polymers for pesticides detection: Recent trends and future prospects," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier B.V., 129
- [9] Fenik J., Tankiewicz M., Biziuk M., (2011), "Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 30 (6), 814–826.
- [10] Strassemeyer J., Daehmlow D., Dominic A. R., Lorenz S., Golla B., (2017), "SYNOPS-WEB, an online tool for environmental risk assessment to evaluate pesticide strategies on field level", *Crop Protection*, 97, 28–44.
- [11] Huixiang W., Danqun H., Yanan Z., Na M., Jingzhou H., Miao L., Caihong S., Changjun H., (2017), "A non-enzymatic electro-chemical sensor for organophosphorus nerve agents mimics and pesticides detection", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 252, 1118–1124.

- [12] Özdemir S., Altun S., Özkaraca M., Ghosi A., Toraman E., Arslan H., (2018), "Cypermethrin, chlorpyrifos, deltamethrin, and imidacloprid exposure up-regulates the mRNA and protein levels of bdnf and c-fos in the brain of adult zebrafish (*Danio rerio*)", *Chemosphere*, 203, 318–326.
- [13] Hua J., Relyea R., (2019), "The effect of a common pyrethroid insecticide on wetland communities", *Environmental Research Communications*, 1 (1).
- [14] Liu X. Y., Zhang Q. P., Li S. B., Mi P., Chen D. Y., Zhao X., Feng X. Z., (2018), "Developmental toxicity and neurotoxicity of synthetic organic insecticides in zebrafish (*Danio rerio*): A comparative study of deltamethrin, acephate, and thiamethoxam", *Chemosphere*, 199, 16–25.
- [15] Işıldar G. Y., Çağlan Günel A., Şahin D., Memmi B. K., Dinçel A. S., (2020), "How potential endocrine disruptor deltamethrin effects antioxidant enzyme levels and total antioxidant status on model organisms", *Turkish Journal of Biochemistry*, 45 (4), 415–421.
- [16] Sheikh I. A., Beg M. A., (2021), "Structural aspects of potential endocrine-disrupting activity of stereoisomers for a common pesticide permethrin against androgen receptor", *Biology*, 10 (2), 1–12.
- [17] Zhang L., Zhao M., Xiao M., Im M. H., Abd El-Aty A. M., Shao H., She Y., (2022), "Recent Advances in the Recognition Elements of Sensors to Detect Pyrethroids in Food: A Review," *Biosensors*, 12 (6).
- [18] Nicholls I. A., Golker K., Olsson G. D., Suriyanarayanan S., Wiklander J. G., (2021), "The use of computational methods for the development of molecularly imprinted polymers", *Polymers*, 13 (17).
- [19] Pichon V., Chapuis-Hugon F., (2008), "Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants-A review," *Analytica Chimica Acta*, 622 (1–2), 48–61.
- [20] Granado V. L. V., Rudnitskaya A., Oliveira J. A. B. P., Gomes M. T. S. R., (2012), "Design of molecularly imprinted polymers for diphenylamine sensing", *Talanta*, 94, 133–139.
- [21] Gui R., Jin H., Guo H., Wang Z., (2018), "Recent advances and future prospects in molecularly imprinted polymers-based electrochemical biosensors," *Biosensors and Bioelectronics*, 100, 56–70.
- [22] Arshady R., Mosbach K., (1981), "Synthesis of Substrate-selective Polymers by Host-Guest Polymerization", *Makromol. Chem*, 182, 687–692.
- [23] Blanco-López M. C., Lobo-Castañón M. J., Miranda-Ordieres A. J., Tuñón-Blanco P., (2004), "Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers", *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 23 (1), 36–48.

- [24] Pardieu E., Cheap H., Vedrine C., Lazerges M., Lattach Y., Garnier F., Remita S., Pernelle C., (2009), "Molecularly imprinted conducting polymer based electrochemical sensor for detection of atrazine", *Analytica Chimica Acta*, 649 (2), 236–245.
- [25] Motaharian A., Motaharian F., Abnous K., Hosseini M. R. M., Hassanzadeh-Khayyat M., (2016), "Molecularly imprinted polymer nanoparticles-based electrochemical sensor for determination of diazinon pesticide in well water and apple fruit samples", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408 (24), 6769–6779.
- [26] Beigmoradi F., Rohani Moghadam M., Bazmandegan-Shamili A., Masoodi H. R., (2022), "Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer coating on metal–organic frameworks for the selective and sensitive determination of carbendazim", *Microchemical Journal*, 179.
- [27] Xia X. H., Tu J. P., Zhang J., Wang X. L., Zhang W. K., Huang H., (2008), "Morphology effect on the electrochromic and electrochemical performances of NiO thin films", *Electrochimica Acta*, 53 (18), 5721–5724.
- [28] Xia X. H., Tu J. P., Zhang J., Wang X. L., Zhang W. K., Huang H., (2008), "A highly porous NiO/polyaniline composite film prepared by combining chemical bath deposition and electro-polymerization and its electrochromic performance", *Nanotechnology*, 19 (46).
- [29] Yuan Y. F., Xia X. H., Wu J. B., Gui J. S., Chen Y. B., Guo S. Y., (2010), "Electrochromism in mesoporous nanowall cobalt oxide thin films prepared via lyotropic liquid crystal media with electrodeposition", *Journal of Membrane Science*, 364 (1–2), 298–303.
- [30] Akyüz D., Koca A., (2019), "An electrochemical sensor for the detection of pesticides based on the hybrid of manganese phthalocyanine and polyaniline", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 283, 848–856.
- [31] Mutlu E., Şenocak A., Demirbaş E., Koca A., Akyüz D., (2024), "Electrochromic molecular imprinted polymer sensor for detection of selective acetamiprid", *Microchemical Journal*, 196, 109626.
- [32] Yue X., Wang G., Wang J., Fan L., Hao J., Wang S., Yang M., Liu Y., (2022), "Electrochromic and Electrochemical Properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets Prepared by Hydrothermal Method", *Coatings*, 12 (11).
- [33] Svatoš Miroslav., *Economics of Czech and Slovak agriculture integration with the EU*. Czech Agricultural University, 1999.
- [34] Pawlak K., Kołodziejczak M., (2020), "The role of agriculture in ensuring food security in developing countries: Considerations in the context of the problem of sustainable food production", *Sustainability (Switzerland)*, 12 (13).

- [35] Chawla P., Kaushik R., Shiva Swaraj V. J., Kumar N., (2018), "Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection," *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 292–307.
- [36] Wu S., Li D., Wang J., Zhao Y., Dong S., Wang X., (2017), "Gold nanoparticles dissolution based colorimetric method for highly sensitive detection of organophosphate pesticides", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 238, 427–433.
- [37] Nicolopoulou-Stamati P., Maipas S., Kotampasi C., Stamatis P., Hens L., (2016), "Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture," *Frontiers in Public Health*, 4.
- [38] Asif M., Sajid H., Ayub K., Ans M., Mahmood T., (2022), "A first principles study on electrochemical sensing of highly toxic pesticides by using porous C4N nanoflake", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160.
- [39] Bakas I., Ben Oujji N., Istamboulié G., Piletsky S., Piletska E., Ait-Addi E., Ait-Ichou I., Noguer T., Rouillon R., (2014), "Molecularly imprinted polymer cartridges coupled to high performance liquid chromatography (HPLC-UV) for simple and rapid analysis of fenthion in olive oil", *Talanta*, 125, 313–318.
- [40] Miodovnik A., (2019), "Prenatal Exposure to Industrial Chemicals and Pesticides and Effects on Neurodevelopment☆," *Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition)*, 342–352.
- [41] Tan J., Wang T., Li Y., Xu S., Chen S., Hao H., (2021), "Review on functionalized magnetic nanoparticles for the pretreatment of organophosphorus pesticides," *Green Processing and Synthesis*, 10 (1), 485–498.
- [42] Sarlak Z., Khosravi-Darani K., Rouhi M., Garavand F., Mohammadi R., Sobhiyeh M. R., (2021), "Bioremediation of organophosphorus pesticides in contaminated foodstuffs using probiotics," *Food Control*, 126 .
- [43] Naughton S. X., Terry A. V., (2018), "Neurotoxicity in acute and repeated organophosphate exposure", *Toxicology*, 408, 101–112.
- [44] Voorhees J. R., Rohlman D. S., Lein P. J., Pieper A. A., (2017), "Neurotoxicity in preclinical models of occupational exposure to organophosphorus compounds," *Frontiers in Neuroscience*, 590 (10), 1-24.
- [45] Shakthi Devan R. K., Prabu P. C., Panchapakesan S., (2015), "Immunotoxicity assessment of sub-chronic oral administration of acetamiprid in Wistar rats", *Drug and Chemical Toxicology*, 38 (3), 328–336.
- [46] Gasmi S., Kebieche M., Rouabhi R., Touahria C., Lahouel A., Lakroun Z., Henine S., Soulimani R., (2017), "Alteration of membrane integrity and respiratory function of brain mitochondria in the rats chronically exposed to a

low dose of acetamiprid”, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (28), 22258–22264.

- [47] Elbert A., Haas M., Springer B., Thielert W., Nauen R., (2008), “Applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection,” *Pest Management Science*, 64 (11), . 1099–1105.
- [48] Tian Y., Wang Y., Sheng Z., Li T., Li X., (2016), “A colorimetric detection method of pesticide acetamiprid by fine-tuning aptamer length”, *Analytical Biochemistry*, 513 87–92.
- [49] Kushwaha N., Mohan A., Bhikane A.U., (2018), “Accidental acetamiprid poisoning in a buffalo”, *IJVR*, 65 (19), 318-320.
- [50] Imamura T., Yanagawa Y., Nishikawa K., Matsumoto N., Sakamoto T., (2010), “Two cases of acute poisoning with acetamiprid in humans”, *Clinical Toxicology*, 48 (8), 851–853.
- [51] Anadón A., Martínez-Larrañaga M. R., Martínez M. A., (2009), “Use and abuse of pyrethrins and synthetic pyrethroids in veterinary medicine,” *Veterinary Journal*, 182 (1), 7-20.
- [52] Anadón A., Arés I., Martínez M. A., Martínez-Larrañaga M. R., (2013), “Pyrethrins and Synthetic Pyrethroids: Use in Veterinary Medicine,” in *Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes*, K. G. Ramawat and J.-M. Mérillon, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 4061–4086.
- [53] Guardiola F. A., González-Párraga P., Meseguer J., Cuesta A., Esteban M. A., (2014), “Modulatory effects of deltamethrin-exposure on the immune status, metabolism and oxidative stress in gilthead seabream (*Sparus aurata* L.)”, *Fish and Shellfish Immunology*, 36 (1), 120–129.
- [54] Chandra N., Jain N. K., Sondhia S., Srivastava A. B., (2013), “Deltamethrin induced toxicity and ameliorative effect of alpha-tocopherol in broilers”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90 (6), 673–678.
- [55] Kumar A., Sasmal D., Bhaskar A., Mukhopadhyay K., Thakur A., Sharma N., (2016), “Deltamethrin-induced oxidative stress and mitochondrial caspase-dependent signaling pathways in murine splenocytes”, *Environmental Toxicology*, 31 (7), 808–819.
- [56] Nieradko-Iwanicka B., Borzęcki A., (2015), “Subacute poisoning of mice with deltamethrin produces memory impairment, reduced locomotor activity, liver damage and changes in blood morphology in the mechanism of oxidative stress”, *Pharmacological Reports*, 67 (3), 535–541.
- [57] Ding R. et al., (2017), “The implication of p66shc in oxidative stress induced by deltamethrin”, *Chemico-Biological Interactions*, 278, 162–169.

- [58] Anadon A., Martinez M.R., A., (1996), "Toxicokinetics of Deltamethrin and Its 4'-HO-Metabolite in the Rat Toxicokinetics of Deltamethrin and Its 4'-HO-Metabolite in the." 141, 8-16.
- [59] Tapsoba I., Bourhis S., Feng T., Pontié M., (2009), "Sensitive and selective electrochemical analysis of methyl-parathion (MPT) and 4-nitrophenol (PNP) by a new type p-NiTSPc/p-PPD coated carbon fiber microelectrode (CFME)", *Electroanalysis*, 21 (10), 1167–1176.
- [60] Slotkin T. A., Levin E. D., Seidler F. J., (2009), "Developmental neurotoxicity of parathion: Progressive effects on serotonergic systems in adolescence and adulthood", *Neurotoxicology and Teratology*, 31 (1), 11–17.
- [61] Thorat T., Patle B. K., Wakchaure M., Parihar L., (2023), "Advancements in techniques used for identification of pesticide residue on crops," *Journal of Natural Pesticide Research*, 10031 (4).
- [62] Narendaran S. T., Meyyanathan S. N., Babu B., (2020), "Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques," *Food Research International*, 133.
- [63] Hernández F., Sancho J. V., Pozo O. J., (2005), "Critical review of the application of liquid chromatography/mass spectrometry to the determination of pesticide residues in biological samples," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382 (4), 934–946.
- [64] Prodhan M. D. H., Papadakis E. N., Papadopoulou-Mourkidou E., (2015), "Determination of multiple pesticide residues in eggplant with liquid chromatography-mass spectrometry", *Food Analytical Methods*, 8 (1), 229–235.
- [65] Stachniuk A., Fornal E., (2016), "Liquid Chromatography-Mass Spectrometry in the Analysis of Pesticide Residues in Food," *Food Analytical Methods*, 9 (6), Springer New York LLC, 1654–1665.
- [66] Nguyen D. T. T., Guillaume D., Rudaz S., Veuthey J. L., (2006), "Fast analysis in liquid chromatography using small particle size and high pressure," *Journal of Separation Science*, 29 (12), 1836–1848.
- [67] Vasconcelos Soares Maciel E., de Toffoli A. L., Sobieski E., Domingues Nazário C. E., Lanças F. M., (2020), "Miniaturized liquid chromatography focusing on analytical columns and mass spectrometry: A review," *Analytica Chimica Acta*, 1103, 11–31.
- [68] Sánchez-Guijo A., Hartmann M. F., Wudy S. A., (2013), "Introduction to Gas Chromatography-Mass Spectrometry," in *Hormone Assays in Biological Fluids*, M. J. Wheeler, Ed., Totowa, NJ: Humana Press, 27–44.
- [69] Pang S., Yang T., He L., (2016), "Review of surface enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of synthetic chemical pesticides," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 85, 73–82.



- [70] Mu S., Ai L., Fan F., Sun C., Hu Y., (2018), “Prognostic and clinicopathological significance of long noncoding RNA HOXA11-AS expression in human solid tumors: A meta-analysis”, *Cancer Cell International*, 18 (1).
- [71] Busa L. S. A., Mohammadi S., Maeki M., Ishida A., Tani H., Tokeshi M., (2016), “Advances in microfluidic paper-based analytical devices for food and water analysis”, *Micromachines*, 7 (5).
- [72] Xu L., Abd El-Aty A.M., Eun J. B., Shim J. H., Zhao J., Lei X., Gao S., She Y., Jin F., Wang J., Jin M., Hammock B. D., (2022), “Recent Advances in Rapid Detection Techniques for Pesticide Residue: A Review,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70 (41), 13093–13117.
- [73] Clark L. C., Lyons C., (1962), “Electrode Systems For Continuous Monitoring In Cardiovascular Surgery”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 102 (1), 29–45.
- [74] Wang Y., Xu H., Zhang J., Li G., (2008), “Electrochemical Sensors for Clinic Analysis”, *Sensors*, 8 2043–2081.
- [75] Xue R., Kang T.-F., Lu L.-P., Cheng S.-Y., (2013), “Electrochemical Sensor Based on the Graphene-Nafion Matrix for Sensitive Determination of Organophosphorus Pesticides”, *Analytical Letters*, 46 (1), 131–141.
- [76] Chen Q., Sun Y., Liu S., Zhang J., Zhang C., Jiang H., Han X., He L., Wang S., Zhang K., (2021), “Colorimetric and fluorescent sensors for detection of nerve agents and organophosphorus pesticides,” *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 344 .
- [77] Noori J. S., Mortensen J., Geto A., (2020), “Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: A focused review,” *Sensors*, 20 (8).
- [78] Antuña-Jiménez D., Díaz-Díaz G., Blanco-López M. C., Lobo-Castañón M. J., Miranda-Ordieres A. J., Tuñón-Blanco P., (2012), “Chapter 1 - Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors: Past, Present, and Future,” in *Molecularly Imprinted Sensors*, S. Li, Y. Ge, S. A. Piletsky, and J. Lunec, Eds., Amsterdam: Elsevier, , 1–34.
- [79] Md Shakhiah M. F., Rosslan A. S., Noor A. M., Ramanathan S., Lazim A. M., Wahab A. A., (2021), “Review-Enzymatic and Non-Enzymatic Electrochemical Sensor for Lactate Detection in Human Biofluids”, *Journal of The Electrochemical Society*, 168 (6), 067502.
- [80] Hassan M. H., Vyas C., Grieve B., Bartolo P., (2021), “Recent advances in enzymatic and non-enzymatic electrochemical glucose sensing,” *Sensors*, 21 (14).

- [81] Sanati A., Jalali M., Raeissi K., Karimzadeh F., Kharaziha M., Mahshid S. S., Mahshid S., (2019), "A review on recent advancements in electrochemical biosensing using carbonaceous nanomaterials", *Microchimica Acta*, 186 (12), 773.
- [82] Tang W., Fan K., Zhou J., Wu J., Ji F., (2015), "Unmodified screen-printed silver electrode for facile detection of organophosphorus pesticide", *Ionics*, 21 (2), 587–592.
- [83] Xie Y., Yu Y., Lu L., Ma X., Gong L., Huang X., Liu G., Yu Y., (2018), "CuO nanoparticles decorated 3D graphene nanocomposite as non-enzymatic electrochemical sensing platform for malathion detection", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 812, 82–89.
- [84] Alhamoud Y., Yang D., Fiati Kenston S. S., Liu G., Liu L., Zhou H., Ahmed F., Zhao J., (2019), "Advances in biosensors for the detection of ochratoxin A: Bio-receptors, nanomaterials, and their applications," *Biosensors and Bioelectronics*, 141.
- [85] Bazin I., Tria S. A., Hayat A., Marty J. L., (2017), "New biorecognition molecules in biosensors for the detection of toxins," *Biosensors and Bioelectronics*, 87, 285–298.
- [86] Majdinasab M., Daneshi M., Louis Marty J., (2021), "Recent developments in non-enzymatic (bio)sensors for detection of pesticide residues: Focusing on antibody, aptamer and molecularly imprinted polymer," *Talanta*, 232.
- [87] Reynoso E. C., Torres E., Bettazzi F., Palchetti I., (2019), "Trends and perspectives in immunosensors for determination of currently-used pesticides: The case of glyphosate, organophosphates, and neonicotinoids," *Biosensors*, 9 (1).
- [88] Jiao S., Liu P., Liu Y., Zou R., Zhao Y., Liu Y., Zhu G., Guo Y., (2018), "Binding properties of broad-specific monoclonal antibodies against three organophosphorus pesticides by a direct surface plasmon resonance immunosensor", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410 (28), 7263–7273.
- [89] Alhamoud Y., Yang D., Fiati Kenston S. S., Liu G., Liu L., Zhou H., Ahmed F., Zhao J., (2019), "Advances in biosensors for the detection of ochratoxin A: Bio-receptors, nanomaterials, and their applications", *Biosensors and Bioelectronics*, 141, 111418.
- [90] Boulanouar S., Mezzache S., Combès A., Pichon V., (2018), "Molecularly imprinted polymers for the determination of organophosphorus pesticides in complex samples", *Talanta*, 176, 465–478.
- [91] Narendran S. T., Meyyanathan S. N., Babu B., "Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques," *Food Research International*, 133 .

- [92] Reynoso E. C., Torres E., Bettazzi F., Palchetti I., (2019), "Trends and perspectives in immunosensors for determination of currently-used pesticides: The case of glyphosate, organophosphates, and neonicotinoids," *Biosensors*, 9 (1).
- [93] Che Sulaiman I. S., Chieng B. W., Osman M. J., Ong K. K., Kasim N. A. M., Halim N. A., Mohamad A., (2020), "A review on colorimetric methods for determination of organophosphate pesticides using gold and silver nanoparticles," *Microchimica Acta*, 187 (2).
- [94] Whangsuk W., Thiengmag S., Dubbs J., Mongkolsuk S., Loprasert S., (2016), "Specific detection of the pesticide chlorpyrifos by a sensitive genetic-based whole cell biosensor", *Analytical Biochemistry*, 493, 11–13.
- [95] Du M., Yang Q., Liu W., Ding Y., Chen H., Hua X., Wang M., (2020), "Development of immunoassays with high sensitivity for detecting imidacloprid in environment and agro-products using phage-borne peptides", *Science of the Total Environment*, 723.
- [96] Tian Y., Wang Y., Sheng Z., Li T., Li X., (2016), "A colorimetric detection method of pesticide acetamiprid by fine-tuning aptamer length", *Analytical Biochemistry*, 513 87–92.
- [97] Dou X., Chu X., Kong W., Luo J., Yang M., (2015), "A gold-based nanobeacon probe for fluorescence sensing of organophosphorus pesticides", *Analytica Chimica Acta*, 891, 291–297.
- [98] da Silva M. K. L., Vanzela H. C., Defavari L. M., Cesarino I., (2018), "Determination of carbamate pesticide in food using a biosensor based on reduced graphene oxide and acetylcholinesterase enzyme", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 277, 555–561.
- [99] Li H., Wei X., Xu Y., Lu K., Zhang Y., Yan Y., Li C., (2017), "A thin shell and 'sunny shape' molecular imprinted fluorescence sensor in selective detection of trace level pesticides in river", *Journal of Alloys and Compounds*, 705, 524–532.
- [100] Bucur B., Munteanu F. D., Marty J. L., Vasilescu A., (2018), "Advances in enzyme-based biosensors for pesticide detection," *Biosensors*, 8 (2).
- [101] Rhouati A., Majdinasab M., Hayat A., (2018), "A perspective on non-enzymatic electrochemical nanosensors for direct detection of pesticides," *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 12–18.
- [102] Khairy M., Ayoub H. A., Banks C. E., (2018), "Non-enzymatic electrochemical platform for parathion pesticide sensing based on nanometer-sized nickel oxide modified screen-printed electrodes", *Food Chemistry*, 255 104–111.
- [103] Okutucu B., Önal S., (2011), "Molecularly imprinted polymers for separation of various sugars from human urine", *Talanta*, 87 (1), 74–79.

- [104] Xu Z., Kuang D., Zhang F., Tang S., Deng P., Li J., (2013), "Fluorogenic molecularly imprinted polymers with double recognition abilities synthesized via click chemistry", *Journal of Materials Chemistry B*, 1 (13), 1852–1859.
- [105] Farooq S., Wu H., Nie J., Ahmad S., Muhammad I., Zeeshan M., Khan R., Asim M., (2022), "Application, advancement and green aspects of magnetic molecularly imprinted polymers in pesticide residue detection," *Science of the Total Environment*, 804.
- [106] Chen L., Xu S., Li J., (2011), "Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications", *Chem. Soc. Rev.*, 40 (5), 2922–2942.
- [107] Gutiérrez-Climente R., Gómez-Caballero A., Halhalli M., Sellergren B., Goicolea M. A., Barrio R. J., (2016), "Iniferter-mediated grafting of molecularly imprinted polymers on porous silica beads for the enantiomeric resolution of drugs", *Journal of Molecular Recognition*, 29 (3), 106–114.
- [108] Dong C., Shi H., Han Y., Yang Y., Wang R., Men J., (2021), "Molecularly imprinted polymers by the surface imprinting technique," *European Polymer Journal*, 145.
- [109] Andersson L. I., Miyabayashi A., O'Shannessy D. J., Mosbach K., (1990), "Enantiomeric resolution of amino acid derivatives on molecularly imprinted polymers as monitored by potentiometric measurements", *Journal of Chromatography A*, 516 (2), 323–331.
- [110] Hu B. vd., (2024), "Advances in molecularly imprinted polymers-based electrochemical sensors for the detection of gonadal steroid hormones", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 171, 117485.
- [111] Genies E. M., Bidan G., Diaz A. F., (1983), "Spectroelectrochemical Study Of Polypyrrole Films," *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101-113.
- [112] Diaz A. F., Crowley J., Bargon J., Gardini G. P., Torrance J. B., (1981), "Preliminary note Electrooxidation Of Aromatic Oligomers And Conducting Polymers," *J. Electroanal. Chem.*, 121, 355-361.
- [113] Diaz A. F., Castillo I., Logan J. A., Lee G., (1981), "Electrochemistry Of Conducting Polypyrrole Films", *J Electroanal. Chem*, 129, 115-132.
- [114] Camurri G., Ferrarini P., Giovanardi R., Benassi R., Fontanesi C., (2005), "Modelling of the initial stages of the electropolymerization mechanism of o-phenylenediamine", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585 (2), 181–190.
- [115] Anto U., Jeraldin M., Santhi R. J., (2021), "Isomers of poly(aminothiophenol): Chemical synthesis and corrosion inhibition of mild steel in acidic medium", *Annals of R.S.C.B*, 4 (25), 17091-17106.

- [116] Ciui B., Tertis M., Florea A., Hosu O., Peia D., Sandulescu R., Cristea C., (2017), “Electrochemical Sensor for Dopamine Based on Electropolymerized Molecularly Imprinted Poly-aminothiophenol and Gold Nanoparticles”, *Procedia Technology*, 27, 118–119.
- [117] Zhang J., Wang Y., Lv R., Xu L., (2010), “Electrochemical tolazoline sensor based on gold nanoparticles and imprinted poly-o-aminothiophenol film”, *Electrochimica Acta*, 55 (12), 4039–4044.
- [118] Özcan L., Şahin Y., (2007), “Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127 (2), 362–369.
- [119] Moreira Gonçalves L., (2021), “Electropolymerized molecularly imprinted polymers: perceptions based on recent literature for soon-to-be world-class scientists”, *Current Opinion in Electrochemistry*, 25, 100640.
- [120] Pardeshi S., Dhodapkar R., (2022), “Advances in fabrication of molecularly imprinted electrochemical sensors for detection of contaminants and toxicants”, *Environmental Research*, 212, 113359.
- [121] Lorenzo R. A., Carro A. M., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A., (2011), “To remove or not to remove? The challenge of extracting the template to make the cavities available in molecularly imprinted polymers (MIPs),” *International Journal of Molecular Sciences*, 12 (7), 4327–4347.
- [122] Yu X., Yang Y., Shen Q., Sun Y., Kang Q., Shen D., (2024), “A novel differential ratiometric molecularly imprinted electrochemical sensor for determination of sulfadiazine in food samples”, *Food Chemistry*, 434, 137461.
- [123] Madikizela L. M., Tavengwa N. T., Tutu H., Chimuka L., (2018), “Green aspects in molecular imprinting technology: From design to environmental applications”, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 17 14–22.
- [124] Xu J. W., Chua M. H., Shah K. W., (2019), “Electrochromic Smart Materials: Fabrication and Applications”, *The Royal Society of Chemistry*, 3.
- [125] Yang P., Sun P., Mai W., (2016), “Electrochromic energy storage devices,” *Materials Today*, 19 (7), 394–402.
- [126] Patel K. J., Bhatt G. G., Ray J. R., Suryavanshi P., Panchal C. J., (2017), “All-inorganic solid-state electrochromic devices: a review,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (2), 337–347.
- [127] Berton M. A. C., Avellaneda C. O., Bulhões L. O. S., (2003), “Thin film of CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>: A new ion storage layer for smart windows”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80 (4), 443–449.

- [128] Invernale M. A., Seshadri V., Mamangun D. M. D., Ding Y., Filloramo J., Sotzing G. A., (2009), "Polythieno[3,4-b] thiophene as an optically transparent ion-storage layer", *Chemistry of Materials*, 21 (14), 3332–3336.
- [129] Granqvist C. G., Lansåker P. C., Mlyuka N. R., Niklasson G. A., Avendaño E., (2009), "Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (12), 2032–2039.
- [130] Granqvist C. G., (1995), *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier.
- [131] Hyodo K., (1994), "Electrochromism Of Conducting Polymers", *Electrochimica Acta*, 39(2), 265-272.
- [132] Monk P., Mortimer R., Rosseinsky D., (2007), *Electrochromism and Electrochromic Devices*. Cambridge University Press.
- [133] Monk P. M. S., Rosseinsky D. R., Mortimer R. J., "Electrochromic Materials and Devices Based on Viologens," in *Electrochromic Materials and Devices*, 2013, 57–90.
- [134] Havinga E., Ten Hoeve W., Wynberg H., (1992), "A new class of small band gap organic polymer conductors", *Polymer Bulletin* 29, 119-126.
- [135] Havinga E. E., ten Hoeve W., Wynberg H., (1993), "Alternate donor-acceptor small-band-gap semiconducting polymers; Polysquaraines and polycroconaines", *Synthetic Metals*, 55 (1), 299–306.
- [136] Somani P. R., Radhakrishnan S., (2002), "Electrochromic materials and devices: present and future", *Materials Chemistry and Physics*, 77, 117–133.
- [137] Granqvist C. G., (1994), "Electrochromic oxides: A unified view", *Solid State Ionics*, 70–71 678–685.
- [138] Banasz R., Wałęsa-Chorab M., (2019), "Polymeric complexes of transition metal ions as electrochromic materials: Synthesis and properties," *Coordination Chemistry Reviews*, 389, 1–18.
- [139] Jang H., Lee J., (2020), "Iridium oxide fabrication and application: A review," *Journal of Energy Chemistry*, 46, 152–172.
- [140] Pyykkö P., Xu W. H., (2015), "The formal oxidation states of iridium now run from -III to +IX", *Angewandte Chemie - International Edition*, 54 (4), 1080–1081.
- [141] Gottesfeld S., McIntyre J. D. E., Beni G., Shay J. L., (1978), "Electrochromism in anodic iridium oxide films", *Appl. Phys. Lett.* 33(2).

- [142] Švegl F., Orel B., Hutchins M. G., Kalcher K., (1996), "Structural and Spectroelectrochemical Investigations of Sol-Gel Derived Electrochromic Spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Films", *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (5), 1532.
- [143] Barrera E., González B' I., Viveros T., (1998), "A new cobalt oxide electrodeposition bath for solar absorbers", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 51, 69-82.
- [144] Okamoto Y., Imanaka T., Teranishi S., (1980), "Surface Structure of  $\text{COO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *Journal Of Catalysis*, 65, 448-460.
- [145] Hutchins M. G., Wright P. J., Grebenik P. D., (1987), "Comparison Of Different Forms of Black Cobalt Selective Solar Absorber Surfaces", *Solar Energy Materials*, 16, 113-131.
- [146] Casella I. G., Gatta M., (2002), "Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 534, 31-38.
- [147] Castro Ñ E. B., Gervasi C. A., Vilche J. R., (1998), "Oxygen evolution on electrodeposited cobalt oxides", *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 835-841.
- [148] Xia X. H., Tu J. P., Zhang J., Huang X. H., Wang X. L., Zhang W. K., Huang H., (2008), "Enhanced electrochromics of nanoporous cobalt oxide thin film prepared by a facile chemical bath deposition", *Electrochemistry Communications*, 10 (11), 1815-1818.
- [149] Casella I. G., (2002), "Electrodeposition of cobalt oxide films from carbonate solutions containing Co (II)-tartrate complexes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 520, 119-125.
- [150] Barbero C., Planes G. A., Miras M. C., (2001), "Redox coupled ion exchange in cobalt oxide films", *Electrochemistry Communications*, 3, 113-116.
- [151] Figlarz M., Guenot J., Tournemolle J.-N., (1974), "Oxidation of cobalt (II) hydroxide to oxide hydroxide: solids evolution during reaction", *Journal of Materials Science*, 9, 772-776,
- [152] Kamath P. V., Ganguly S., (1991), "Infrared spectroscopic studies of the oxide-hydroxides of Ni, Co and Mn", *Materials Letter*, 10, 11-12.
- [153] Boggio R., Carugati A., Trasatti S., (1987), "Electrochemical surface properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrodes\*", *Journal of Applied Electrochemistry* 17, 828-840.
- [154] Bode H., Dehmelt K., Witte J., (1966), "Zur kenntnis der nickelhydroxidelektrode-I. Über das nickel (II)-hydroxidhydrat", *Electrochimica Acta*, 11 (8), 1079-1087.

- [155] Oesten R., Wohlfahrt-Mehrens M., Ströbele S., Kasper M., Huggins R. A., “Structural Aspects of Undoped and Doped Nickel Hydroxides”, *Ionics*, 2, 293–301.
- [156] Granqvist C. G., (1995), “Nickel Oxide Films”, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, 339–377.
- [157] Reeves B. D., Grenier C. R. G., Argun A. A., Cirpan A., McCarley T. D., Reynolds J. R., (2004), “Spray coatable electrochromic dioxythiophene polymers with high coloration efficiencies”, *Macromolecules*, 37 (20), 7559–7569.
- [158] Reeves B. D., Grenier C. R. G., Argun A. A., Cirpan A., McCarley T. D., Reynolds J. R., (2004), “Spray coatable electrochromic dioxythiophene polymers with high coloration efficiencies”, *Macromolecules*, 37 (20), 7559–7569.
- [159] Jensen J., Hösel M., Dyer A. L., Krebs F. C., (2015), “Development and manufacture of polymer-based electrochromic devices”, *Advanced Functional Materials*, 25 (14), 2073–2090.
- [160] Magar H. S., Hassan R. Y. A., Mulchandani A., (2021), “Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications,” *Sensors*, 6578, 1-21.
- [161] Fernández Abedul M. T., (2019), “Dynamic electroanalysis,” in *Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis*, Elsevier, 1–10.
- [162] Scholz F., (2015), “Voltammetric techniques of analysis: the essentials”, *ChemTexts*, 1 (4).
- [163] James E Page B. D., (1944), “The Evolution of Genetic Systems”, *Nature*, 3902 (154), 199-202.
- [164] Chauhan C., (2020), “Contemporary voltammetric techniques and its application to pesticide analysis: A review,” in *Materials Today: Proceedings*, 3231–3240.
- [165] Lane R. F., Hubbard A. T., Fukunaga K., Blanchard R. J., (1976), “Brain catecholamines: detection in vivo by means of differential pulse voltammetry at surface-modified platinum electrodes”, *Brain Research*, 114 (2), 346–352.
- [166] Lane R. F., Hubbard A. T., (1976), “Differential Double Pulse Voltammetry at Chemically Modified Platinum Electrodes for in vivo Determination of Catecholamines”, *Analytical Chemistry*, 9(48), 1287-1293.
- [167] Manivel P., Dhakshnamoorthy M., Balamurugan A., Ponpandian N., Mangalaraj D., Viswanathan C., (2013), “Conducting polyaniline-graphene oxide fibrous nanocomposites: Preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid”, *RSC Advances*, 3 (34), 14428–14437.



- [168] Westbroek P., (2005), "Electrochemical methods", *Analytical electrochemistry in textiles*, 37-63.
- [169] Pandey C. M. Ve Malhotra B. D., (2019), "Biosensors: fundamentals and applications", De Gruyter.
- [170] Scholz F., (2010), "Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications 2nd, revised and extended edition 12, 3."
- [171] Patel B. A., (2020), "Electrochemistry for Bioanalysis", Elsevier, 10-26.
- [172] James Lingane P., Peters D. G., (1971), "Chronopotentiometry", *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1 (4), 587–634.
- [173] Tonello S., Abate G., Borghetti M., Lopomo N. F., Serpelloni M., Sardini E., (2022), "How to Assess the Measurement Performance of Mobile/Wearable Point-of-Care Testing Devices? A Systematic Review Addressing Sweat Analysis," *Electronics (Switzerland)*, 11 (5).
- [174] "Q2(R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Guidance for Industry" (2005).
- [175] Han E., Pan Y., Li L., Liu Y., Gu Y., Cai J., (2023), "Development of Sensitive Electrochemical Sensor Based on Chitosan/MWCNTs-AuPtPd Nanocomposites for Detection of Bisphenol A", *Chemosensors*, 11 (6).
- [176] Kakooei S., Ismail C., Wahjoedi A., (2013), "Electrochemical Study of Iridium Oxide Coating on Stainless Steel Substrate", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3290-3301.
- [177] Tench D., Warren L. F., (1983), "Electrodeposition of Conducting Transition Metal Oxide/Hydroxide Films from Aqueous Solution", *Journal of The Electrochemical Society*, 130 (4), 869.
- [178] Wu M. S., Yang C. H., (2007), "Electrochromic properties of intercrossing nickel oxide nanoflakes synthesized by electrochemically anodic deposition", *Applied Physics Letters*, 91 (3).
- [179] Somani S. M., Khalique A., (1985), "Determination of Physostigmine in Plasma and Brain by HPLC\*,\*\*", *Journal of Analytical Toxicology*, 9 (2), 71–75.
- [180] Köksoy B., Akyüz D., Şenocak A., Durmuş M., Demirbas E., (2021), "Sensitive, simple and fast voltammetric determination of pesticides in juice samples by novel BODIPY-phthalocyanine-SWCNT hybrid platform", *Food and Chemical Toxicology*, 147.
- [181] Tümay S. O., Şenocak A., Sarı E., Şanko V., Durmuş M., Demirbas E., (2021), "A new perspective for electrochemical determination of parathion and chlorantraniliprole pesticides via carbon nanotube-based thiophene-ferrocene appended hybrid nanosensor", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 345.

- [182] Köksoy B., Akyüz D., Şenocak A., Durmuş M., Demirbas E., (2021), “Sensitive, simple and fast voltammetric determination of pesticides in juice samples by novel BODIPY-phthalocyanine-SWCNT hybrid platform”, *Food and Chemical Toxicology*, 147.
- [183] Liu F., Sun X., Chen X., Li C., Yu J., Tang H., (2019), “Synthesis and characterization of 3-DOM IrO<sub>2</sub> electrocatalysts templated by PMMA for oxygen evolution reaction”, *Polymers*, 11 (4).
- [184] Zhu L., Xanthos M., (2004), “Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 93 (4), 1891–1899.
- [185] Musić S., Popović S., Maljković M., Skoko Ž., Furić K., Gajović A., (2003), “Thermochemical formation of IrO<sub>2</sub> and Ir”, *Materials Letters*, 57 (29), 4509–4514.
- [186] Chen-Yang Y. W., Li J. L., Wu T. L., Wang W. S., Hon T. F., (2004), “Electropolymerization and electrochemical properties of (N-hydroxyalkyl) pyrrole/pyrrole copolymers”, *Electrochimica Acta*, 49 (12), 2031–2040.
- [187] Feng M., Lu W., Zhou Y., Zhen R., He H., Wang Y., Li C., (2020), “Synthesis of polypyrrole/nitrogen-doped porous carbon matrix composite as the electrode material for supercapacitors”, *Scientific Reports*, 10 (1).
- [188] Zhao C., E. Y., Fan L., (2012), “Enhanced electrochemical evolution of oxygen by using nanoflowers made from a gold and iridium oxide composite”, *Microchimica Acta*, 178 (1–2), 107–114.
- [189] Coasne B., Galarneau A., Pellenq R. J. M., Di Renzo F., (2013), “Adsorption, intrusion and freezing in porous silica: The view from the nanoscale”, *Chemical Society Reviews*, 42 (9), 4141–4171.
- [190] Li Y., Liu J., Zhang Y., Gu M., Wang D., Dang Y. yan, Ye B. C., Li Y., (2018), “A robust electrochemical sensing platform using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted microsphere and its application on methyl parathion detection”, *Biosensors and Bioelectronics*, 106, 71–77.
- [191] Monk P., Mortimer R., Rosseinsky D., (2007), “Electrochromism and Electrochromic Devices”, Cambridge University Press.
- [192] Jung Y., Lee J., Tak Y., (2003), “Electrochromic Mechanism of IrO<sub>2</sub> Prepared by Pulsed Anodic Electrodeposition”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2), H5.
- [193] Feng S., Li Y., Zhang R., Li Y., (2019), “A novel electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified hollow N, S-Mo<sub>2</sub>C/C spheres for highly sensitive and selective carbendazim determination”, *Biosensors and Bioelectronics*, 142.

- [194] Peng C., Miao L., Qiu D., Chen S., (2022), “Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan/biomass-derived porous carbon molecularly imprinted polymer integrated electrode for selective detection of glucose”, *Ceramics International*.
- [195] Peng C., Miao L., Qiu D., Chen S., (2022), “Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan/biomass-derived porous carbon molecularly imprinted polymer integrated electrode for selective detection of glucose”, *Ceramics International*.
- [196] Çorman M. E., Cetinkaya A., Armutcu C., Bellur Atici E., Uzun L., Ozkan S. A., (2022), “A sensitive and selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer for the assay of teriflunomide”, *Talanta*, 249.
- [197] Moncer F., Adhoum N., Catak D., Monser L., (2021), “Electrochemical sensor based on MIP for highly sensitive detection of 5-hydroxyindole-3-acetic acid carcinoid cancer biomarker in human biological fluids”, *Analytica Chimica Acta*, 1181.
- [198] Kumar D. R., Dhakal G., Nguyen V. Q., Shim J. J., (2021), “Molecularly imprinted hornlike polymer@electrochemically reduced graphene oxide electrode for the highly selective determination of an antiemetic drug”, *Analytica Chimica Acta*, 1141 71–82.
- [199] Rezaei B., Foroughi-Dehnavi S., Ensafi A. A., (2015), “Fabrication of electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer and nanoparticles for determination trace amounts of morphine”, *Ionics*, 21 (10), 2969–2980.
- [200] Poshteh Shirani M., Rezaei B., Ensafi A. A., (2019), “A novel optical sensor based on carbon dots embedded molecularly imprinted silica for selective acetamiprid detection”, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 210 36–43.
- [201] Ghani S. M., Rezaei B., Jamei H. R., Ensafi A. A., (2020), “Preparation and comparison of molecularly imprinted polymer fluorimetric nanoprobe based on polymer dots and carbon quantum dots for determination of acetamiprid using response surface method”, *Microchimica Acta*, 187 (5).
- [202] Zhao H., Meng Y., Yu H., Li Z., Liu Z., (2022), “1D/2D Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiO composite film for high electrochromic performance”, *Ceramics International*.
- [203] Kazusuke Yamanaka K. Y., (1991), “The Electrochemical Behavior of Anodically Electrodeposited Iridium Oxide Films and the Reliability of Transmittance Variable Cells”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30 (6R), 1285.
- [204] Mortimer R. J., Reynolds, (2005), “In situ colorimetric and composite coloration efficiency measurements for electrochromic Prussian blue Citation”, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2226-2233.

- [205] Shaabani N., Chan N. W. C., Lee W. E., Jemere A. B., (2020), “Electrochemical Determination of Naloxone Using Molecularly Imprinted Poly(para-phenylenediamine) Sensor”, *Journal of The Electrochemical Society*, 167 (13), 137508.
- [206] Sun J., Wang H., Li Y., Zhao M., (2021), “Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> column as a high-performance Lithium anode material”, *Journal of Porous Materials*, 28 (3), 889–894.
- [207] Zoromba M. S., Abdel-Aziz M. H., Bassyouni M., Bahaitham H., Al-Hossainy A. F., (2018), “Poly(o-phenylenediamine) thin film for organic solar cell applications”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22 (12), 3673–3687.
- [208] Liu Y., Zhu G., Ge B., Zhou H., Yuan A., Shen X., (2012), “Concave Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedral mesocrystal: Polymer-mediated synthesis and sensing properties”, *CrystEngComm*, 14 (19), 6264–6270.
- [209] Xu H., Gao L., Zhang Q., Li J., Diwu J., Chou X., Tang J., Xue C., (2014), “Preparation method of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using degreasing cotton and their electrochemical performances in supercapacitors”, *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [210] Xu H., Hai Z., Diwu J., Zhang Q., Gao L., Cui D., Zang J., Liu J., Xue C., (2015), “Synthesis and Microwave Absorption Properties of Core-Shell Structured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PANI Nanocomposites”, *Journal of Nanomaterials*, 2015.
- [211] Wang L., Guo S., Dong S., (2008), “Facile synthesis of poly(o-phenylenediamine) microfibrils using cupric sulfate as the oxidant”, *Materials Letters*, 62 (17–18), 3240–3242.
- [212] Gharaibeh S. A., El Sawy E. N., Molero H., Birss V. I., (2013), “Electrochemical and Mass Change Study of the Growth of Poly-(o-Phenylenediamine) Films on Au Substrates”, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (6), H344–H354.
- [213] Chen Y., Zhang Y., Fu S., (2007), “Synthesis and characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres”, *Materials Letters*, 61 (3), 701–705.
- [214] Ahmed M. K., Shahid M., Khan Z. A., Ammar A. U., Saboor A., Khalid A., Hayat A., Saeed A., Koohgilani M., (2018), “Electrochemical comparison of SAN/PANI/FLG and ZnO/GO coated cast iron subject to corrosive environments”, *Materials*, 11 (11).
- [215] Karimian N., Turner A. P. F., Tiwari A., (2014), “Electrochemical evaluation of troponin T imprinted polymer receptor”, *Biosensors and Bioelectronics*, 59 160–165.
- [216] Karimian N., Vagin M., Zavar M. H. A., Chamsaz M., Turner A. P. F., Tiwari A., (2013), “An ultrasensitive molecularly-imprinted human cardiac troponin sensor”, *Biosensors and Bioelectronics*, 50 492–498.

- [217] Li Y., Song H., Zhang L., Zuo P., Ye B. ce, Yao J., Chen W., (2016), "Supportless electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified nanoporous microrod for determination of dopamine at trace level", *Biosensors and Bioelectronics*, 78, 308–314.
- [218] Li Y., Feng Y., Chen S., Li R., Yang Y., Guan J. jing, Ye B. C., (2022), "Signal on–off ratiometric electrochemical sensor coupled with a molecularly imprinted polymer for the detection of carbendazim", *Microchimica Acta*, 189 (7).
- [219] Fruhmann P., Sanchis A., Mayerhuber L., Vanka T., Kleber C., Salvador J. P., Marco M. P., (2018), "Immunoassay and amperometric biosensor approaches for the detection of deltamethrin in seawater", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410 (23), 5923–5930.
- [220] Ge S., Zhang C., Yu F., Yan M., Yu J., (2011), "Layer-by-layer self-assembly CdTe quantum dots and molecularly imprinted polymers modified chemiluminescence sensor for deltamethrin detection", *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 156 (1), 222–227.
- [221] Xia X. H., Tu J. P., Zhang J., Wang X. L., Zhang W. K., Huang H., (2008), "Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (6), 628–633.
- [222] Chen Y., Wang M., Zhang L., Liu Y., Han J., (2017), "Poly(4-aminothiophenol)-stabilized Pd nanoparticles as efficient heterogenous catalysts for Suzuki cross-coupling reactions", *RSC Advances*, 7 (74), 47104–47110.
- [223] Ali M. A., Solanki P. R., Patel M. K., Dhayani H., Agrawal V. V., John R., Malhotra B. D., (2013), "A highly efficient microfluidic nano biochip based on nanostructured nickel oxide", *Nanoscale*, 5 (7), 2883–2891.
- [224] He D., Wu Y., Xu B. Q., (2007), "Formation of 2,3-diaminophenazines and their self-assembly into nanobelts in aqueous medium", *European Polymer Journal*, 43 (9), 3703–3709.
- [225] Nabid M. R., Sedghi R., Moghaddam A. B., Barari M., Jamaat P. R., Safari N., (2009), "Synthesis of polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with metalloporphyrin and metallophthalocyanine catalysts", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13 (08n09), 980–985.
- [226] Salvadori M. R., Nascimento C. A. O., Corrêa B., (2014), "Nickel oxide nanoparticles film produced by dead biomass of filamentous fungus", *Scientific Reports*, 1-6.
- [227] Khan N. A., Saeed K., Khan I., Gul T., Sadiq M., Uddin A., Zekker I., (2022), "Efficient photodegradation of orange II dye by nickel oxide nanoparticles and nanoclay supported nickel oxide nanocomposite", *Applied Water Science*, 12 (6).

- [228] Tertis M., Leva P. I., Bogdan D., Suciú M., Graur F., Cristea C., (2019), “Impedimetric aptasensor for the label-free and selective detection of Interleukin-6 for colorectal cancer screening”, *Biosensors and Bioelectronics*, 137 123–132.
- [229] Liu W. et al., (2018), “Effective Extraction of Cr(VI) from Hazardous Gypsum Sludge via Controlling the Phase Transformation and Chromium Species”, *Environmental Science and Technology*, 52 (22), 13336–13342.
- [230] Mazzotta E., Rella S., Turco A., Malitesta C., (2005), “XPS in development of chemical sensors,” *RSC Advances*, 5 (101), Royal Society of Chemistry, 83164–83186.
- [231] Rouhi J., Ooi C. H. R., Mahmud S., Mahmood M. R., (2015), “Synthesis of needle-shape ZnO-ZnS core-shell heterostructures and their optical and field emission properties”, *Electronic Materials Letters*, 11 (6), 957–963.
- [232] Ma Y., Leng Y., Huo D., Zhao D., Zheng J., Yang H., Zhao P., Li F., Hou C., (2023), “A sensitive enzyme-free electrochemical sensor based on a rod-shaped bimetallic MOF anchored on graphene oxide nanosheets for determination of glucose in huangshui”, *Analytical Methods*, 15 (20), 2417–2426.
- [233] Medetalibeyoglu H., Kotan G., Atar N., Yola M. L., (2020), “A novel and ultrasensitive sandwich-type electrochemical immunosensor based on delaminated MXene@AuNPs as signal amplification for prostate specific antigen (PSA) detection and immunosensor validation”, *Talanta*, 220.
- [234] Zhang Y., Yu X. Q., He Y., Yang X. F., “Electrochemical sensor for parathion based on molecularly imprinted sol-gel polymer,” in *Advanced Materials Research*, 2012, 1383–1386.
- [235] Li C., Zhan G., Ma M., Wang Z., (2012), “Preparation of parathion imprinted polymer beads and its applications in electrochemical sensing”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90 (1), 152–158.
- [236] Poshteh Shirani M., Rezaei B., Ensafi A. A., (2019), “A novel optical sensor based on carbon dots embedded molecularly imprinted silica for selective acetamiprid detection”, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 210 36–43.
- [237] El-Akaad S., Mohamed M. A., Abdelwahab N. S., Abdelaleem E. A., De Saeger S., Beloglazova N., (2020), “Capacitive sensor based on molecularly imprinted polymers for detection of the insecticide imidacloprid in water”, *Scientific Reports*, 10 (1).
- [238] Simões M., Martins N., Cabrita M. J., Burke A. J., Garcia R., (2014), “Tailor-made molecularly imprinted polymers for dimethoate and deltamethrin recognition: Synthesis, characterization and chromatographic evaluation”, *Journal of Polymer Research*, 21 (3).

- [239] Guo T., Wang C., Zhou H., Zhang Y., Liang Ma &, (2021), “A multifunctional near-infrared fluorescent sensing material based on core-shell upconversion nanoparticles@magnetic nanoparticles and molecularly imprinted polymers for detection of deltamethrin”, *Microchimica Acta*, 188: 165.
- [240] Dinali L. A. F., de Oliveira H. L., Teixeira L. S., de Souza Borges W., Borges K. B., (2021), “Mesoporous molecularly imprinted polymer core@shell hybrid silica nanoparticles as adsorbent in microextraction by packed sorbent for multiresidue determination of pesticides in apple juice”, *Food Chemistry*, 345.
- [241] Alizadeh T., (2009), “High selective parathion voltammetric sensor development by using an acrylic based molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode”, *Electroanalysis*, 21 (13), 1490–1498.
- [242] Zhang Y., Li Y., “Detection of parathion based on molecularly imprinted polymer of o-aminothiophenol,” in *Advanced Materials Research*, 2012, 707–712.

## ÖZGEÇMİŞ

Esmâ MUTLU, 2012 yılında başladığı lisans derecesini Üsküdar Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü'nü 2017 yılında tamamladı. 2021 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladı ve TÜBİTAK tarafından desteklenen projede proje asistanı olarak görev yaptı.





## EKLER

### Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Mutlu E., Şenocak A., Demirbaş E., Koca A., Akyüz D., (2024), “Electrochromic molecular imprinted polymer sensor for detection of selective acetamiprid”, *Microchemical Journal*, 196 109626.

Mutlu E., Şenocak A., Demirbaş E., Koca A., Akyüz D., “Selective and Sensitive Molecularly Imprinted Polymer-based Electrochemical Sensor for Detection of Deltamethrin”. (hakem değerlendirmesinde)

### Ek B: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Bildiriler

Mutlu E., Şenocak A., Demirbaş E., Koca A., Akyüz D., (2023), “Elektrokromik Özelliğe Sahip Moleküler Baskılı Polimer Temelli Elektrokimyasal Pestisit Sensörü”, 7. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Kocaeli, Türkiye, 31 Mayıs-1 Haziran.

Mutlu E., Şenocak A., Demirbaş E., Koca A., Akyüz D., (2023), “Detection of Deltamethrin by a Unique Electrochromic Molecular Imprinted Polymer Sensor”, Esmâ Mutlu, Ahmet Şenocak, Atıf Koca, Erhan Demirbaş, Duygu Akyüz, 19th Asian Chemical Congress, Istanbul, Türkiye 9-14 July.

Mutlu E., Şenocak A., Demirbaş E., Koca A., Akyüz D., (2023), “Sensitive Recognition of Acetamiprid with a Unique Electrochromic Molecular Imprinted Polymer Sensor”, Esmâ Mutlu, Ahmet Şenocak, Atıf Koca, Erhan Demirbaş, Duygu Akyüz, 244th ECS Meeting, Gothenburg, Sweden, October 8 – 12.

Mutlu E., Şenocak A., Demirbaş E., Koca A., Akyüz D., (2023), “Design of the Molecularly Imprinted Polymer-based Electrochemical Biosensor for Detection of Parathion”, Esmâ Mutlu, Ahmet Şenocak, Atıf Koca, Erhan Demirbaş, Duygu Akyüz, 11th International Mardin Artuklu Scientific Researches Conference, Mardin, Türkiye 13-15 December.