



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**KARBON BAZLI ELEKTROTLAR KULLANILARAK
TRİFLURALİN İÇİN ELEKTROKİMYASAL
SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜMİT GEGE

Tez Danışmanı

Prof. Dr. YUSUF DİLGİN

ÇANAKKALE – 2021



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**KARBON BAZLI ELEKTROTLAR KULLANILARAK
TRİFLURALİN İÇİN ELEKTROKİMYASAL
SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜMİT GEGE

Tez Danışmanı

Prof. Dr. YUSUF DİLGİN

ÇANAKKALE – 2021

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Ümit GEGE

07/09/2021

TEŞEKKÜR

Bu tezin yürütülmesinde, yüksek lisans çalışmam boyunca deneyim, bilgi ve yardımlarını benden bir an olsun esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Yusuf DİLGİN'e, tez çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını hiç eksik etmeyen Arş. Gör. Dr. Serkan KARAKAYA'ya, tüm zorlukları benimle göğüsleyen İsmail TEOMAN'a, Nuray DENİZHAN'a ve laboratuvardaki ekip arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her evresinde bana destek olan babam Hasan GEGE'ye, annem Ayşe GEGE'ye ve her zaman yanımda olan kardeşim Umut GEGE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmam süresince araştırma laboratuvarlarının tüm imkânlarından yararlanma fırsatını veren Kimya Anabilim Dalı Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Ümit GEGE
Çanakkale, Ağustos 2021

ÖZET

KARBON BAZLI ELEKTROTLAR KULLANILARAK TRİFLURALİN İÇİN ELEKTROKİMYASAL SENSÖR GELİŞTİRİLMESİ

Ümit GEĞE

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

31/08/2021, 57

Bu tezde, tek kullanımlık grafit kalem elektrotta (GKE) Trifluralin (TFA) tayini için hassas bir diferansiyel pulse (DP) voltammetrik yöntem önerilmiştir. Bu amaçla, GKE, camımsı karbon elektrot (CKE), karbon pasta elektrot (KPE) ve yüzey baskılı karbon elektrot (YBKE) gibi elektrokimyasal çalışmalarda sıklıkla kullanılan karbon bazlı elektrotlar kullanılmıştır. TFA'nın bu elektrotlardaki elektrokimyasal davranışı, 7:3 hacim oranıyla hazırlanan pH 4.0 Britton Robinson tampon metanol çözeltisinde 0,10 mM TFA'nın CV'leri kaydedilerek incelenmiştir. Kaydedilen CV'lerden, TFA'nın yükseltgenmesine ve indirgenmesine ilişkin akım yanıtlarının en yüksek olduğu elektrodun GKE olduğu belirlenmiştir. Diferansiyel puls (DP) voltammetrik yöntemde basamak pH, potansiyeli (E_{step}), modülasyon genliği (M_{amp}), modülasyon zamanı (M_{time}) ve zamanlama aralığı (In_{time}) gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimize edilen koşullar altında GKE'lerde kaydedilen DP voltamogramlarından, TFA'nın +130 mV'daki tersinir yükseltgenmesine ve -480 mV'daki tersinmez indirgenmesine ait doğrusal yanıt aralığı, belirtme alt sınırı (BAS) ve duyarlılık sırasıyla 1,0–75 μ M, 0,39 μ M, 11170 μ AmM⁻¹cm⁻² ve 0,05–100 μ M, 0,02 μ M, 22167 μ AmM⁻¹cm⁻² olarak bulunmuştur. Yöntemin kesinliği, 5 farklı GKE'de (n=5) iki farklı TFA konsantrasyonunun (5,0 ve 25,0 μ M) 5 tekrarlı (n=5) DPV'si kaydedilerek incelenmiştir. Bu derişimlerde TFA'nın yükseltgenmesi (% 4,9 ve % 2,3) ve indirgenmesi (% 4,6 ve % 2,0) üzerinden elde edilen düşük bağıl standart sapmalar, yöntemin kesinliğinin oldukça yüksek olduğunu ortaya koymuştur. TFA'nın farklı su örneklerinde geri kazanım

alışmaları gerçekleştirilerek yöntemin gerçek örneklere uygulanabilirliği TFA'nın hem yükseltgenmesi hem de indirgenmesi üzerinden incelenmiş ve % 95,2 – 104,8 arasında elde edilen yüksek geri kazanımlar, yöntemin iyi bir uygulanabilirliğe sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar sözcükler: Trifluralin, Pestisit, Grafit Kalem Elektrot, Diferansiyel Puls Voltammetrisi, Elektrokimyasal Sensör.



ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR TRIFLURALIN USING CARBON-BASED ELECTRODES

Ümit GEĞE

Çanakkale Onsekiz Mart University

Institute of Graduate Education

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

31/08/2021, 57

In this thesis, a sensitive differential pulse (DP) voltammetric method is proposed for the determination of Trifluralin (TFA) at a disposable graphite pencil electrode (GPE). For this purpose, carbon-based electrodes that are frequently used in electrochemical studies such as GPE, glassy carbon electrode (GCE), carbon paste electrode (CPE) and surface-printed carbon electrode (SPCE) were used. The electrochemical behavior of TFA at these electrodes was investigated by recording the CVs of 0.10 mM TFA in a pH 4.0 Britton Robinson buffer/methanol solution prepared with volume ratio of 7:3 (BRT/MeOH (v/v:7/3)). From the recorded CVs, it was determined that the electrode with the highest current responses regarding the oxidation and reduction of TFA was GPE. In the differential pulse (DP) voltammetric method, parameters such as pH, step potential (E_{step}), modulation amplitude (M_{amp}), modulation time (M_{time}) and interval time (I_{time}) are optimized. From DP voltammograms recorded at GPEs under optimized conditions, the linear response range, limit of detection (LOD), and sensitivity of reversible oxidation of TFA at +130 mV and irreversible reduction at -480 mV were found as 1.0–75 μM , 0.39, 11170 $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ and 0.05–100 μM , 0.02 μM , 22167 $\mu\text{AmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ respectively. The precision of the method was examined by recording 5 replicates ($n=5$) DPV of two different TFA concentrations (5.0 and 25.0 μM) in 5 different GPEs. The low relative standard deviations obtained over the oxidation (4.9% and 2.3%) and reduction (4.6% and 2.0%) of TFA at these concentrations revealed that the precision of the method is quite high. By performing recovery studies of TFA in different water samples, the applicability of the method to real samples was examined

through both oxidation and reduction of TFA, and high recoveries between 95.2 and 104.8% revealed that the method has good applicability.

Keywords: Trifluralin, Pesticide, Graphite Pencil Electrode, Differential Pulse Voltammetry, Electrochemical Sensor.



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Pestisitler	1
1.2. Pestisit Tayinde Kullanılan Yöntemler	4

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Modifiye Edilmemiş (Yalın) Elektrotlar ile TFA'nın Elektrokimyasal Tayinine Yönelik Yapılan Çalışmalar	8
2.2. Modifiye Elektrotlar ile TFA'nın Elektrokimyasal Tayinine Yönelik Yapılan Çalışmalar	9

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler	12
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler	15

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler	16
3.3.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Redox Prob Çözeltilerinin Hazırlanması	16
3.3.2. Stok 1,0 mM TFA Çözeltilerinin Hazırlanması	16
3.3.3. Fosfat Tamponu (pH= 7,0) Çözeltilerinin Hazırlanması	17
3.3.4. Britton Robisonson Tampon (BRT) Çözeltilerinin Hazırlanması	17
3.3.5. Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Destek Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması	18
3.3.6. Girişim Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	18
3.4. Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Ölçümler	18
3.4.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları	19
3.4.2. TFA'nın Elektrokimyasal Davranışının CV Yöntemi ile İncelenmesi	19
CV'de pH Optimizasyonu Çalışmaları	20
CV'de Tarama Hızı Çalışmaları	20
3.4.3. TFA'nın Elektrokimyasal Davranışının DPV Yöntemi ile İncelenmesi	20
DPV'de pH Optimizasyonu Çalışmaları	20
DPV'de Çeşitli Parametrelerin Optimizasyonu	21
TFA'nın Voltammetrik Tayinine Yönelik Analitik Çalışmaları	22
Girişim Çalışmaları	23
Su Örneklerinde TFA'nın Geri Kazanım Çalışmaları	23

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Karbon İçerikli Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları	24
4.2. Karbon İçerikli Elektrotlarda TFA'nın Elektrokimyasal Davranışı	25
4.3. TFA'nın Elektrokimyasal Yanıtına pH'nın Etkisi	29
4.4. TFA'nın Elektrokimyasal Yanıtına Tarama Hızının Etkisi	30
4.5. TFA'nın Diferansiyel Puls Voltammetrik Tayini	31
4.5.1. Optimizasyon Çalışmaları	31
4.5.2. Analitik Performans Çalışmaları	37
4.6. Girişim Etkisinin İncelenmesi	41
4.7. Su Örneklerinde TFA'nın Geri Kazanım Çalışmaları	42

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ ve ÖNERİLER

Sonuç ve Öneriler	43
KAYNAKÇA	48
EKLER	I
EK 1. TEZ KONUSU KAPSAMINDA ELECTROANALYSIS DERGİSİNDE YAYIMLANAN MAKALE	II
ÖZGEÇMİŞ	III



SİMGELER VE KISALTMALAR

Γ	Yüzey kapsamı (Surface coverage)
BAS	Belirleme alt sınırı
% BSS	Bağıl standart sapma
AB	Asetilen siyahı (Acetylene black)
AgNPs	Gümüş nanoparçacıklar (Silver nanoparticles)
BRB	Britton-Robinson buffer
BRT	Britton-Robinson tamponu
CDC-P:	Klasik DC-polarografi
CKE	Camımsı karbon elektrot
CV	Döngüsel voltammetri (Cyclic voltammetry)
CVs	Döngüsel voltammogramlar (Cyclic voltammograms)
DC	Doğrudan akım polarografisi (Direct current polarography)
DHP	Diheksadesil hidrojen fosfat (Dihexadecyl hydrogen phosphate)
DME	Damlayan cıva elektrot (Dropping mercury electrode)
DPV	Diferansiyel puls voltammetri (Diferansiyel pulse voltammetry)
DPVs	Diferansiyel puls voltammogramlar (Diferansiyel pulse voltammograms)
e^-	Elektron
EDCs	Endokrin bozucu kimyasallar (Endocrine-Disrupting Chemicals)
EİE	Elektrokimyasal impedans eğrileri (Electrochemical impedance curves)
E_{step}	Basamak potansiyeli
FLU	Flukonazol (Fluconazole)
FSDPV	Hızlı taramalı DPV (Fast scan DPV)
ILs	İyonik sıvılar (Ionic liquids)
In_{time}	Zaman aralığı (Interval time)
GKE	Grafit kalem elektrot
k-GKE	Koşullandırılmış grafit kalem elektrot
KPE	Karbon pasta elektrot
LR	Doğrusal yanıt (Linear response)

LSSV	Linear sweep stripping voltammetry (Doğrusal taramalı sıyırma voltammetrisi)
LSV	Doğrusal taramalı voltammetri (Linear sweep voltammetry)
m:	Kalibrasyon eğrisinden elde edilen eğim
M_{amp}	Modülasyon genliği (Modulation amplitude)
MeOH	Metanol
ms	Milisaniye
M_{time}	Modülasyon zamanı (Modulation time)
mV	Milivolt
MWCNTs	Çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi-walled carbon nanotubes)
n	Tekrarlanan ölçüm sayısı
PEI	Polietilen imin (Polyethylene imine)
R_{ct}	Charge transfer resistance (Yük transfer direnci)
s	Saniye
S_{blank} :	En düşük sinyali veren TFA'nın en düşük derişiminin DPV yanıtları için hesaplanan standart sapma
SMDE	Statik cıva damla elektrot (Static mercury drop electrode)
SWV	Kare dalga voltammetri (Square wave voltammetry)
TFA	Trifluralin
V	Volt
v/v	Hacim/hacim
YBKE	Yüzey baskılı karbon elektrot

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler	13
Tablo 2	GKE ve literatürde TFA tayini için kullanılan çeşitli elektrotların analitiksel performanslarının karşılaştırılması	40
Tablo 3	Girişim çalışmalarından elde edilen sonuçlar ([TFA]= 5,0 µM ve n= 5)	41
Tablo 4	Su örneklerine eklenen 1,25 µM TFA'nın su numunelerinden elde edilen geri kazanım sonuçları (n = 3)	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Trifluralinin (TFA) moleküler yapısı	3
Şekil 2	Endokrin bozucu maddelere (EDCs) ait genel bir sınıflandırma	3
Şekil 3	Elektrokimyasal analizlerde GKE'yi sabitlemek için kullanılan Rotring Tikky (I. Nesil) kalem ve üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi	16
Şekil 4	k-GKE (a), GKE (b), CKE (c), YBKE(d) ve KPE'nin(e) 0,10 M KCl içeren 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks prob çözeltisinde kaydedilmiş A) CV'leri ve B) EIE'leri; C) k-GKE (a) ve GKE'nin (b) büyütülmüş EIE'leri ve D) EI devre modeli: R_s : Ohmik transfer için direnç; C: Çift katmanlı kapasitans ve W: Warburg impedansı	25
Şekil 5	A) KPE (a), CKE (b), k-GKE (c), GKE (d) ve YBKE (e)'de 0,10 mM TFA'nın Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde -1,0 -+0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen CV'leri ve B) Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde TFA yokken (a) ve 0,10 mM TFA varlığında (b, c) 2 döngülü (b (mavi, ilk döngü) ve c (kırmızı, ikinci döngü)) 0 V'dan +1,0 V'a, + 1V'dan -0,9 V'a ve -0,9 V'dan 0 V'a kaydedilen CV'leri (Tarama hızı: 50 mV/s).	27
Şekil 6	TFA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi/indirgenmesi için olası reaksiyon mekanizmaları	29
Şekil 7	A) pH'sı 2,0 – 8,0 aralığında değişen Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolit çözeltiğinde 0,10 mM TFA'nın -1,0 ile +0,8 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında KGE'de kaydedilen CV'leri ve B) $\text{Yük}_{II}/\text{İnd}_{II}$ redoks çiftine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim grafiği	30
Şekil 8	A) GKE'de Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7:3) çözeltisinde 0,10 mM TFA'nın 10 – 1000 mV/s aralığında değişen farklı tarama hızlarında kaydedilen CV'leri ve B) tarama hızının kareköküne karşı CV'lerden hesaplanan $\text{Yük}_{II}/\text{İnd}_{II}$ redoks çiftine ait pik akımlarının değişim grafikleri	31
Şekil 9	A) pH'sı 2,0 – 8,0 aralığında değişen Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolit çözeltiğinde 0,10 mM TFA'nın Yük_{II} için 50 mV/s tarama hızında KGE'de kaydedilen	32

	DPV'leri ve B) Yük_{II} 'ye ait pik potansiyellerinin pH ile değişim grafiği	
Şekil 10	A) pH'sı 2,0 – 8,0 aralığında değişen Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolit çözeltilerinde 0,10 mM TFA'nın İnd_I için 50 mV/s tarama hızında KGE'de kaydedilen DPV'leri ve B) İnd_I 'e ait pik potansiyellerinin pH ile değişim grafiği	32
Şekil 11	Yük_{II} 'ye ait pik akımlarının pH ile değişim grafiği	33
Şekil 12	İnd_I 'e ait pik akımlarının pH ile değişim grafiği	33
Şekil 13	GKE'de Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7:3) çözeltilerinde 0,10 mM TFA'nın farklı A) M_{amp} (0,01 $\rightarrow$ 0,2 V) ($E_{\text{step}} = 0,0075$ V, $M_{\text{time}} = 0,05$ s ve $\text{In}_{\text{time}} = 0,1$ s), B) M_{time} (0,001 $\rightarrow$ 0,07 s) ($E_{\text{step}} = 0,0075$ V, $M_{\text{amp}} = 0,1$ V ve $\text{In}_{\text{time}} = 0,1$ s), C) In_{time} (0,05 $\rightarrow$ 0,5 s) ($E_{\text{step}} = 0,0075$ V, $M_{\text{amp}} = 0,1$ V ve $M_{\text{time}} = 0,003$ s) ve D) E_{step} (0,001 $\rightarrow$ 0,02 V) ($M_{\text{amp}} = 0,1$ V, $M_{\text{time}} = 0,003$ s ve $\text{In}_{\text{time}} = 0,05$ s) koşullarında Yük_{II} için kaydedilen DPV'leri	34
Şekil 14	GKE'de Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7:3) çözeltilerinde 0,10 mM TFA'nın farklı A) M_{amp} (-0,01 $\rightarrow$ -0,2 V) ($E_{\text{step}} = -0,0125$ V, $M_{\text{time}} = 0,05$ s ve $\text{In}_{\text{time}} = 0,1$ s), B) M_{time} (0,003 $\rightarrow$ 0,07 s) ($E_{\text{step}} = -0,0125$ V, $M_{\text{amp}} = -0,1$ V ve $\text{In}_{\text{time}} = 0,1$ s), C) In_{time} (0,07 $\rightarrow$ 0,5 s) ($E_{\text{step}} = -0,0125$ V, $M_{\text{amp}} = -0,1$ V ve $M_{\text{time}} = 0,05$ s) ve D) E_{step} (-0,001 $\rightarrow$ -0,02 V) ($M_{\text{amp}} = -0,1$ V, $M_{\text{time}} = 0,05$ s ve $\text{In}_{\text{time}} = 0,07$ s) koşullarında İnd_I için kaydedilen DPV'leri	35
Şekil 15	Şekil 13'de optimizasyon çalışmaları için kaydedilen DPV'ler dikkate alınarak A) M_{amp} , B) M_{time} , C) In_{time} ve D) E_{step} parametrelerine karşı Yük_{II} pik akımlarının değişim grafikleri	36
Şekil 16	Şekil 14'de optimizasyon çalışmaları için kaydedilen DPV'ler dikkate alınarak A) M_{amp} , B) M_{time} , C) In_{time} ve D) E_{step} parametrelerine karşı İnd_I pik akımlarının değişim grafikleri	37
Şekil 17	Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolitinde TFA derişimine bağlı olarak GKE'de optimize edilmiş koşullar altında kaydedilen DPV'ler: A) Yük_{II} için (a: 0; b: 1,0; c: 2,5; d: 7,5; e: 10; f: 17,5; g: 25; h: 50 ve i: 75 μM TFA) ve B) İnd_I için (a: 0; b: 0,5; c: 1,0; d: 2,5; e: 5,0; f: 7,5; g: 10; h: 17,5; i: 25; j: 50; k: 75 ve l: 100 μM TFA) ve C) Yük_{II} ve D) İnd_I için elde edilen doğrusal kalibrasyon eğrileri	38

BİRİNCİ BÖLÜM

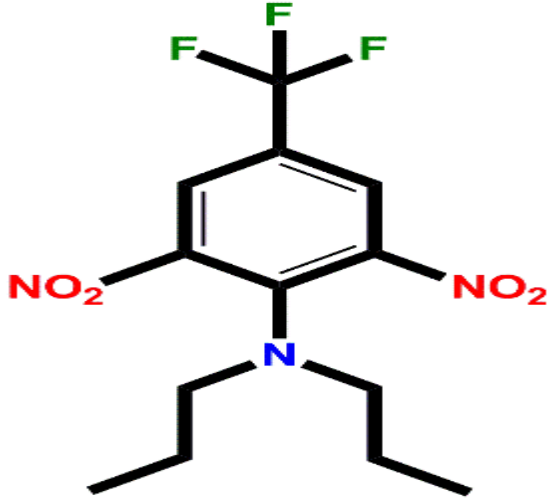
GİRİŞ

1.1. Pestisitler

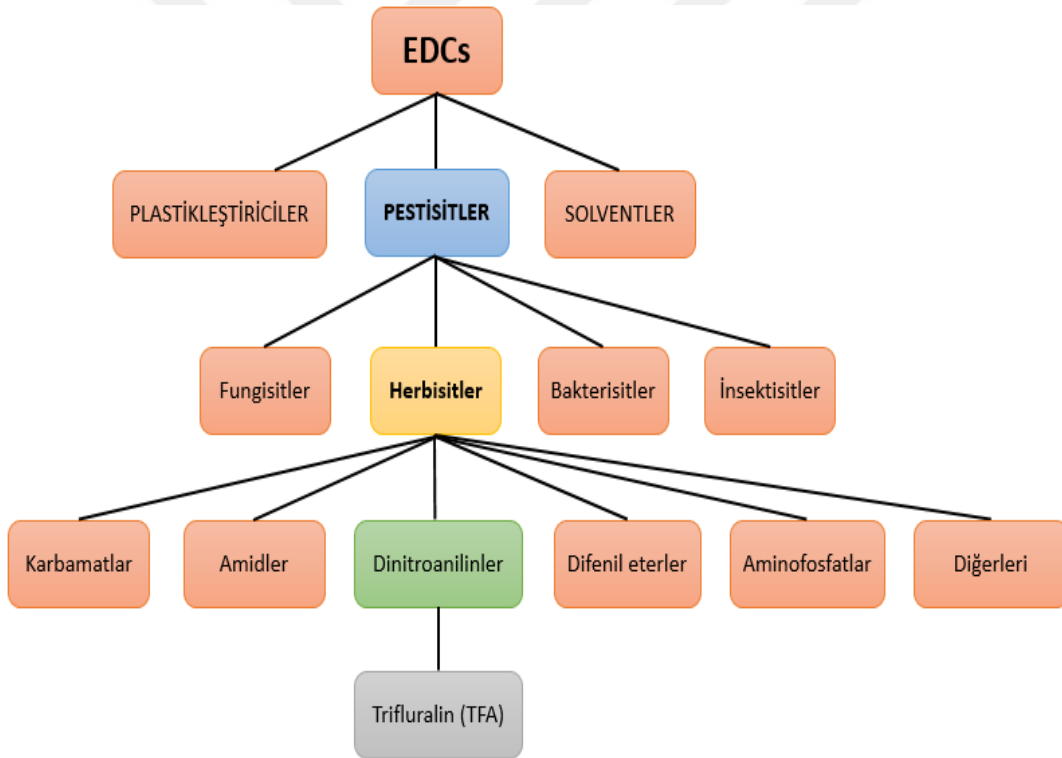
Endokrin (hormonal) sistemde hormonal kontrol altında olan fizyolojik süreçlerin normal işleyişinin bir dizi antropojenik ve doğal olarak oluşan kimyasallar tarafından kesintiye uğratılabileceği ve bu nedenle etkilenebileceği konusu oldukça ilgi çekmektedir (Wen vd., 2008). Endokrin bozucu kimyasallar (Endocrine-Disrupting Chemicals, EDCs), başlangıçta bir pestisit, plastikleştirici veya çözücü gibi belirli bir eylem için tasarlanmış sentetik kimyasallar olmalarına rağmen, vücut tarafından emildiğinde hormonları taklit etmelerine veya bloke etmelerine ve vücudun normal işlevlerini bozmalarına neden olan bir yan etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bu bozulma, normal hormon seviyelerini değiştirerek, hormonların üretimini ve metabolizmasını inhibe ederek/uyararak veya hormonların vücutta dolaşma şeklini değiştirerek bu hormonların kontrol ettiği işlevleri etkileyerek meydana gelebilir (Schug vd., 2011). Bu bileşikler, Avrupa Komisyonu tarafından sağlam bir organizmada veya onun neslinde endokrin değişikliklerine bağlı olarak olumsuz sağlık etkilerine neden olan dış kaynaklı (eksojen) bir madde olarak tanımlanmıştır (Bergman vd., 1996). Bu bağlamda pestisitler de fonksiyonel etkileri bakımından EDCs sınıfı bileşikler arasında gösterilmiştir (Stoker ve Kavlock, 2010).

Pestisitler terimi, kemirgenler, böcekler, mantarlar, patojenik bakteriler ve yabancı otlar gibi çeşitli haşere türlerini kontrol etmek veya bertaraf etmek için tek tek veya diğer malzemelerle birleştirilmesi halinde kullanılan maddeleri ifade eder. Pestisitler, herhangi bir haşereyi çekmek, uyarmak, yok etmek veya hafifletmek için kullanılan sentezlenmiş maddeler veya biyolojik ajanlardır. Esas olarak tarımda mahsulleri büyüme sırasında böceklerden, yabancı otlardan ve bakteri veya mantar hastalıklarından korumak ve depolama sırasında gıdaları sıçanlardan, farelerden, böceklerden veya çeşitli biyolojik kirleticilerden korumak için uygulanır (Lushchak vd., 2018). Pestisitler su, hava, sis, yağmur ve toprak gibi çevresel unsurlarda kalabilir ve hatta bazı durumlarda rüzgârla yer değiştirebilir (Damalas ve Eleftherohorinos, 2018). Belirli mikro organizmaları ortadan kaldırmaya yönelik özel pestisit tasarımına göre, bu bileşikler yüksek toksisiteye sahiptir. Bu nedenle, bunları

kullanmanın faydalarına rağmen, doğrudan maruz kalan çiftçiler veya bu bileşiklerin içme suyu ve tarım ürünlerindeki kalıntıları ile ilgili sağlık endişeleri vardır. Ayrıca, insan sağlığına ciddi zararlara ek olarak, vahşi yaşamı tehdit eden bazı potansiyel tehlikeler ve hassas ekosistemler vardır (Berny, 2007). Pestisitlerin su kaynaklarına girmesi insanlar için ciddi riskler oluşturabilir, çünkü bu bileşiklerin bazıları biyolojik olarak aktiftir ve biyolojik olarak parçalanmayabilir (Du vd., 2010). Pestisitler, kullanımlarına göre dört gruba ayrılır: fungusitler, bakterisitler, insektisitler ve herbisitler (González vd., 2016). Toprak, su, ışık, karbondioksit gibi temel unsurlar gibi tarımsal ürünlerle rekabet ve büyüme için ortak kaynakların kullanılması nedeniyle yabancı otlar, tarımsal verimleri olumsuz etkileyebilir ve önemli ekonomik kayıplara neden olabilir. Bu nedenle, herbisitler en yaygın kullanılan pestisitlerden biridir (Gorell vd., 1998; Munger vd., 1997). Kimyasal özelliklere bağlı olarak herbisitler, karbamatlar, amidler, difenil eterler, aminofosfatlar ve dinitroanilinler olarak sınıflandırılır. 2,6-dinitro-N, N-dipropil-4-(triflorometil) anilin ($M_A = 335,28 \text{ g mol}^{-1}$) olarak bilinen Trifluralin (TFA, Şekil 1), yapısal olarak benzen halkasına farklı pozisyonlarda bağlanan dinitroanilin grubundan herbisit bileşiğidir (Fernandes vd., 2013). 1963 yılından beri tarımda çeşitli yabancı otların çıkış öncesi kontrolü için seçici bir herbisit olarak kullanılmakta olup (Ferro vd., 2017; Irandoust vd., 2018), topraklarda ve atık sularda bulunan başlıca kirletici kaynaklarından biridir (Haghighi vd., 2019). Genel bir sınıflandırma Şekil 2’de verilmiştir. TFA’nın topraktaki bozunması, nitro grubunun indirgenmesi ve oksidatif halkalaşma gibi bir dizi oksidatif dealkilasyon adımlarını içerir ve bunun sonucunda küçük miktarlarda birkaç dönüşüm ürününün yanı sıra toprakların fulvik ve hümik asit fraksiyonlarında bulunan önemli miktarlarda ekstrakte edilemeyen toprağa bağlı bileşiklerin oluşmasına neden olur. Yarı ömrü, toprak tipine ve coğrafi konuma bağlı olarak 3 – 18 haftadır (Sanders ve Seiber, 1983).



Şekil 1. Trifluralin'in (TFA) moleküler yapısı.



Şekil 2. Endokrin bozucu maddelere (EDCs) ait genel bir sınıflandırma.

TFA, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından endokrin (Hormon) bozucu referans bileşikler olarak ilan edilmiştir (Irandoost vd., 2017). Yaygın kullanımı ve belirgin çevresel hareketliliği nedeniyle TFA, gıda, yeraltı suyu ve yüzey suları için potansiyel bir kirlenici maddedir (Ferro vd., 2017; Ying ve Williams, 2000). Ayrıca, TFA, mitotik iğciği

inhibe ederek ve hücre bölünmesi sürecinde kromozomların uygun şekilde ayrılmasına müdahale ederek hücre ölümüne neden olan mikrotübül polimerizasyonu yoluyla etki yapabilmektedir. Hücre bölünmesine ek olarak, mikrotübüller, hücre yapısının korunması, hücrel mikrofibril oryantasyonu ve hücre duvarı oluşumu, hücre göçü ve hücre farklılaşmasının organizasyonu dahil olmak üzere diğer birkaç önemli hücrel işlemde rol oynar (Jordan ve Wilson, 1998; Morejohn, 1991). TFA, vücuda adsorbsiyon yoluyla emilimden sonra insan vücudunda yağ dokusu, böbrek, karaciğer, adrenal bez, deri ve kanda birikerek geniş çapta dağılır (Bouvier vd., 2006). Tüm bu nedenlerden dolayı, çevresel numunelerde TFA seviyelerinin belirlenmesi ve izlenmesi için hassas ve düşük maliyetli yöntemlerin geliştirilmesi, çevre ve insan sağlığı için kritik bir konu haline gelmiştir (Mirabisi vd., 2011).

1.2. Pestisit Tayinde Kullanılan Yöntemler

Pestisit seviyesinin tanınmasına ve belirlenmesine yönelik stratejilerin ve sistemlerin geliştirilmesi, kirliliğe yönelik güvenliği garanti altına almak adına önemli bir konudur. Çeşitli araştırmacılar, su, toprak ve gıdalardaki pestisitlerin tanınması ve belirlenmesi için yeni algılama yöntemlerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır (Christopher vd., 2020). Günümüzde ise gerçek koşullara ait anlık analizler, gaz kromatografisi (Gas chromatography, GC) veya kütle spektroskopisi (Mass spectroscopy, MS) ile birleştirilmiş yüksek performanslı sıvı kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC) gibi kromatografik yöntemleri izleyen manuel alan örnekleme ile sağlanmaktadır (Ballesteros-Gómez ve Rubió, 2011; Jiang vd., 2008). Kromatografi çok doğru, kesin ve seçici bir teknik olmasına rağmen, çok pahalı ve zaman alıcıdır ve yalnızca örnekleme gerçekleştirdiği an için veri sağlar (Wang, 2002; Wang ve Chen, 1995). Ayrıca bu metodların zaman alıcı analiz süreleri, yüksek oranda saflaştırılmış numune gereksinimi, pahalı malzemeler ve bu malzemelerin yüksek bakım maliyetleri, iyi yetişmiş personel ihtiyacı, çoğu zaman analitin türevlendirilmesi gibi dezavantajları, bu metodların kullanılabilirliklerini sınırlandırmaktadır (Christopher vd., 2020). Bu tür ölçümler için uygun ümit verici bir alternatif haline gelen bir teknoloji elektrokimyasal algılamadır (Wang, 2002). Çünkü, elektrokimyasal yöntemler basitlik, düşük maliyet, kısa analiz süresi, yüksek duyarlılık, basit aygıtların kullanılması gibi üstünlüklerinin yanı sıra zaman alıcı örnek

hazırlama basamaklarını, yüksek miktarlarda çözücü tüketimi, karmaşık ve pahalı cihaz gereksinimlerini içermemesi gibi çok çeşitli kullanışlı avantajlara sahiptir (Aslışen vd., 2019; Ceylan Koçak ve Koçak, 2020; Gege vd., 2021; Güneş vd., 2020; Güneş ve Dilgin, 2019; Karabiberoğlu vd., 2019; Karakaya, 2019; Karakaya ve Giray Dilgin, 2019; Teoman vd., 2019; Özcan vd., 2018).

Elektrokimyasal teknikler, pestisitlerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi süreçlerinin ve mekanizmalarının aydınlatılmasında çok yardımcı olmuştur. Pestisit olarak kullanılan birçok organik bileşik elektroaktif gruplar içerdiğinden, voltametrik çalışmalarda kullanılabilir. Pestisitlerin belirlenmesi için elektroanalitik yöntemlerin geliştirilmesinde, elektrokimyasal algılama performansı, çalışma elektrodu malzemesinden büyük ölçüde etkilenir. Çalışma elektrodu, ilgilenilen reaksiyonun meydana geldiği yerdir. Çalışma elektrodunun seçimi, öncelikle hedef analitlerin redoks davranışına ve uygulanan potansiyel aralığı üzerindeki zemin akımına bağlıdır (Garrido vd., 2004). Elektrokimyasal algılama, hedeflenen analit ile algılama elektrodu arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak akım, yük veya potansiyel gibi bir elektriksel niceliğin ölçülmesine bağlıdır. Tipik bir elektrokimyasal hücre üç elektrottan oluşur: çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot. Voltammetrik sensörlerde, reaksiyon genellikle potansiyeli referans elektroda karşı izlenen ve ortaya çıkan akım karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasında kaydedilen çalışma elektrodundan meydana gelir (Noori vd, 2020).

Literatürde, karbon pasta elektrot (KPE, Carbon Paste Electrode (CPE)) (Cheng vd., 2007; Ciucu vd., 2003; Oliveira vd., 2013;), camımsı karbon elektrot (CKE, glassy carbon electrode (GCE)) (Ju vd., 2015; Manisankar vd., 2008; Xie vd., 2010), yüzey baskılı karbon elektrot (YBKE, screen printed carbon electrode, (SPCE)) (Gan vd., 2010; Lin vd., 2004; Pérez-Fernández B. vd., 2020), Au (Chauhan ve Pundir, 2011; Ding vd., 2014; Du vd., 2008) ve Hg temelli elektrotlar (Kotouček ve Opravilová, 1996) çok çeşitli pestisitlerin tayinine yönelik elektrokimyasal sensörlerin tasarımlarında sıklıkla kullanılmaktadır. KPE ucuz olmasına ve yenilenebilir bir yüzeye sahip olmasına rağmen, pratik kullanılabilirliği sınırlıdır. CKE ve Au elektrotlar ise pahalı elektrotlardır ve bu elektrotların yüksek maliyetlerinin yanı sıra elektrokimyasal ölçümlerden önce uzun süren yüzey temizliği ve parlatma adımları içermeleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Karakaya ve Dilgin,

2019; Karakaya ve Giray Dilgin, 2019; Karakaya, 2019). Bununla birlikte, Hg elektrotlarının içerdikleri yüksek toksisite ve çok yönlü olmaması gibi dezavantajları nedeniyle son birkaç yılda kullanımları giderek azalmaktadır (Pisoschi, 2021). Minyatürize edilmiş tek kullanımlık bir elektrot olan YBKE grafit kalem elektroda (GKE) bir alternatif gibi görünmesine rağmen yüzeyi yenilenebilir değildir. Ayrıca, YBKE'nin maliyeti göz önüne alındığında GKE'ye göre daha yüksektir (Akanda vd., 2015). Bu karbon içerikli elektrotlar arasında GKE, diğer elektrotlardaki gibi uzun süren temizleme ve parlatma basamaklarını içermemesi ile birlikte ticari olarak kolay bulunabilirlik, ucuzluk, tek kullanımlık, yenilenebilir yüzey alanı, modifikasyon kolaylığı, yüksek kararlılık ve elektrokimyasal reaktivite ve iyi mekanik sertlik gibi çok çeşitli avantajlarından dolayı elektrokimyasal analizlere çok kullanılan tek kullanımlık elektrotlardan biridir (David vd., 2017; Karakaya, 2019; Thiagarajan vd., 2014; Torrinha vd., 2018). GKE temelde, hafif kuvvet uygulayarak interkalasyon yöntemi ile kil partiküllerinin çok sayıda substrat üzerine eklenmesiyle üretilen, doğal grafitin (%75 – 80), organik bağlayıcı (%13) ve mil yağı (%8) ile karıştırılmasıyla hazırlanan bir grafit nanokompozitidir (Annu vd., 2019). Küçük boyutlu, yüksek iletkenliğe sahip kurşun kalem uçları, iletken olmayan kil partiküllerinin varlığına rağmen grafit yığın partiküllerinden örülmüş çok sayıda grafen katmanından oluşur. Avrupa harf ölçeğine göre, H (sertlik) ve B (siyahlık) harfleri, 9H'den (en sert) 8B'ye (en yumuşak) kadar sertlik veya siyahlık derecesinin göstergesidir. B tipi uçlar büyük miktarda grafit içerip, daha yumuşaktırlar. Daha sert H tipi uçlarda ise büyük miktarda kurşun bulunur (Jadon vd., 2017; Jadon ve ark., 2016). Ayrıca, kalem grafit uçlarının içerdiği kil, iyon değişimi ve yapısal özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Jadon vd., 2017; Jadon vd., 2016). Dahası, voltammetrik tayinlerle ilgili birçok çalışma, modifikasyon olmaksızın basit bir GKE kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Dede vd., 2014; Giray Dilgin ve Karakaya, 2016; Karakaya ve Giray Dilgin, 2019; Karakaya vd., 2020; Vu vd., 2015), çünkü GKE'nin düzensiz grafit yüzey morfolojisinin, elektrot yüzeyinin aktif yüzey alanını artırarak kenar düzlemi konumlarını etkinleştirdiği ve bu sayede elektron (e^-) transferini kolaylaştırarak yüzeyin pasifleşmesine daha dirençli olmasını sağladığı rapor edilmiştir (Kariuki, 2012). GKE'nin CKE ve KPE gibi diğer karbon bazlı elektrotlar ile karşılaştırıldığında, GKE'de alınan yüksek voltammetrik yanıtların, iyi elektrokatalitik etki sağlayan ve gözenekli yapı sağlayan kile ve geniş yüzey alanına atfedilmiştir (David vd., 2017; Giray Dilgin ve Karakaya, 2016). Bahsedilen üstün avantajlarından ve yararlı özelliklerinden dolayı, elektrokimyasal sensörlerin tasarımında GKE'nin kullanımına olan ilgi artarak devam

etmektedir (Ayaz vd., 2020a; Ayaz vd., 2020b; Emir vd., 2020; Emir vd., 2019; Gege vd. 2021; Güneş vd., 2019; Karakaya vd., 2020a; Karakaya vd., 2020b).



İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Gerçekleştirilen tez çalışmasının konusunun kapsamıyla ilgili olarak bu bölümde; literatürde TFA'nın elektrokimyasal tayinine yönelik gerçekleştirilen voltammetrik çalışmalar özetlenecektir. Bölüm 1.2'de de anlatıldığı üzere pestisitlerin tayininde CKE, KPE, YBKE ve Au elektrot gibi birçok çalışma elektrodu yalın formları ile ve çeşitli nanomalzemeler ile modifiye edilerek çeşitli pestisitlerin tayininde kullanılmıştır. Bu bölümde de benzer şekilde modifiye edilmemiş/edilmiş bu elektrotlardan bir kaçının TFA'nın elektrokimyasal tayininde kullanılması ile elde edilen sonuçlar kısaca irdelenecektir.

2.1. Modifiye Edilmemiş (Yalın) Elektrotlar ile TFA'nın Elektrokimyasal Tayinine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Modifiye edilmemiş elektrot kullanılarak herbisit TFA'nın elektrokimyasal tayini ile ilgili yapılan bir çalışmada, yalın CKE yüzeyinde adsorptif sıyırma voltammetrisi yöntemi ile TFA'nın tayini gerçekleştirilmiştir (Radi, 2000). Doğrusal yanıt aralığı, pH 7,0 BRT'de açık devre ve 5 dk'lık ön deriştirme koşullarında 0,25 – 1,25 μM olarak bulunmuştur. TFA için belirtme alt sınır (BAS ya da limit of detection, LOD) 0,025 μM olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntem ile TFA'nın toprak örneklerinde voltammetrik tayininde iyi bir geri kazanım (%98,3 $\pm$ 4,7) elde edildiği de ayrıca belirtilmiştir.

Bir diğer çalışmada, yine yalın CKE kullanarak bir yüzey aktif maddenin (Sodyum dodesil sülfat) varlığında su, meyve suyu ve sebze özütleri örneklerinde herbisit TFA'nın seçici ve yüksek duyarlılıkta tayini kare dalga voltammetrisi (Square wave voltammetry, SWV) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Ferro vd., 2017). Çalışmada, asidik ortamda, Ag/AgCl'ye karşı kaydedilen döngüsel voltammogramda (CV'de) -0,50 V'de CKE yüzeyinde görülen tersinmez pik, elektrot-çözelti arayüzündeki yüzey aktif madde varlığında TFA'nın indirgenme pikini kaydırarak ilgili pikin akımsal yoğunluğunda önemli bir artışa sebebiyet verdiği bildirilmiştir. Optimize edilen koşullar altında, SWV yöntemi ile doğrusal yanıt aralığı 0,48 – 32,20 μM ve BAS, 0,031 μM olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem ile

su, portakal ve domates suyu ve yeşilbiber, havuç ve soğan özütü örneklerinde TFA'nın geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiş ve %97,9 – 102,1 arasında elde edilen yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir. Yöntemin geçerliliği, HPLC yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmış ve sonuçların birbiri ile iyi bir uyum içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar neticesinde, önerilen elektrokimyasal yöntemin çeşitli yiyeceklerde TFA miktarını belirlemek için kullanılabileceği belirtilmiştir.

Yalın elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, bazı nitropestisitlerin statik cıva damla elektrotunda (Static mercury drop electrode, SMDE) ve damlayan cıva elektrodunda (Dropping mercury electrode, DME) voltametrik davranışları, beş nitropestisit (TFA, benfluralin, pendimetalin, bromofenoksim ve floroglikofen-etil) indirgenmeleri üzerinden klasik doğru akım DC (Direct current) polarografisi ve hızlı taramalı diferansiyel puls voltametrisi (Fast scanning DPV) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir (Kotouček ve Opravilová, 1996). Elektrotlar yüzeyinde gerçekleşen redoks tepkimeleri neticesinde $-NO_2$ grupları, bileşiğin tipine ve çözelti asitliğine bağlı olarak hidroksilamin türevlerine veya ayrıca karşılık gelen aminlere indirgenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar neticesinde doğrusal yanıt aralığı ve BAS sırasıyla 0,199 – 1,18 μM ve 0,0595 μM olarak bulunmuştur. Yapay olarak kirletilmiş topraklardaki nitropestisitler, aseton ile 2 – 3 kez ekstrakte edilmiş ve yapılan geri kazanım çalışmaları neticesinde yaklaşık %96 civarlarında iyi geri kazanımlar elde edilmiştir.

2.2. Modifiye Elektrotlar ile TFA'nın Elektrokimyasal Tayinine Yönelik Yapılan Çalışmalar

Literatürde karbon içerikli modifiye elektrotların kullanılması ile gerçekleştirilen çalışmaların birinde, TFA'nın içerdiği elektroaktif nitro gruplarının ($-NO_2$) indirgenmeleri üzerinden kitosan modifiye CKE'de TFA'nın kitosana adsorpsiyonu temel alınarak diferansiyel puls voltammetrik tayini gerçekleştirilmiştir (Melo vd., 2008). Polimerik bir malzeme olan kitosanın üzerindeki pozitif yüklü amonyum ($-NH_4^+$) grupları ile TFA üzerinde bulunan elektronca zengin negatif dipollü gruplar ($-CF_3$ ve $-NR_3$ gibi; R: Propil grubu) arasındaki elektrostatik etkileşimin, TFA ile CKE arasındaki elektron transferini kolaylaştırarak TFA'nın indirgeme pik akımlarını büyük ölçüde arttırdığı ve bu durumun

sensörün analitiksel performansını iyileştirdiği rapor edilmiştir. Çalışmalar neticesinde, TFA'nın tayinine yönelik doğrusal yanıt aralığı 0,249 – 5,79 μM arasında olduğu saptanmış olup, BAS ise 0,0745 μM olarak belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, Sb film modifiye CKE'nin nehir örneklerinde TFA'nın elektrokimyasal tayini diferansiyel puls voltammetrisi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Gajdár vd., 2016). Tasarlanan sensörün optimize edilen koşullarda ve 1,0 M HCl – MeOH (1:1) ortamında TFA'ya 1,0 – 100,0 μM derişim aralığında doğrusal yanıt verdiği bulunmuştur. Ortamda TFA'nın, nehir suyu örneklerinde ön ayırma ve ön konsantrasyon için kullanılan katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE) önerilen yöntem ile birleştirildiğinde TFA'nın tayinine dair BAS değerini 3,9 nM'a kadar düşürülebildiği ve bu sayede TFA'nın tayini için iyi bir elektroanalitik performans sergilediği bildirilmiştir.

Bir başka çalışmada, TFA'nın elektroanalitik davranışı nanoyapılı bir elektrotta doğrusal taramalı voltammetri (Linear sweep voltammetry, LSV) yöntemi ile incelenmiştir (Wen vd., 2008). Nanoyapılı bu elektrot, CKE üzerine çok duvarlı karbon nanotüpler (Multiwall carbon nanotubes, MWCNTs) ve diheksadesil hidrojen fosfat (Dihexadecyl hydrogen phosphate, DHP) film kaplayarak hazırlanmıştır. Yalın CKE ile ilgili modifiye elektrot karşılaştırıldığında, CV'de görülen TFA'ya ait indirgenme pikinin pozitif bölgeye doğru kaydığı ve pik akımının ise önemli ölçüde arttığı not edilmiştir. Sonuçlar, bu nanoyapılı elektrotun TFA'nın elektrokimyasal indirgenmesi üzerine iyi bir elektrokatalitik etki göstermesinin yanında 0,005 – 6,0 μM ($r = 0,998$) doğrusal yanıt aralığına ve 2,0 nM'lık oldukça düşük bir BAS ile TFA'nın tayinine olanak sağladığı rapor edilmiştir. Önerilen prosedür, toprak numunelerinde TFA'nın tayini için başarıyla uygulanmış ve % 96,7 – 101 gibi iyi geri kazanımlar elde edilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada ise insan plazma örneğinde, TFA'nın yükseltgenmesi üzerinden hassas tespiti ve tayini için sinyal katlandırıcısı olarak gümüş nanoparçacıklar (AgNPs) ve polimerik substrat olarak polietilen imin (PEI) ile modifiye edilmiş indirgenmiş grafen oksidi (rGO) temel alan yeni bir algılama platformu başarıyla tasarlanmıştır (Jafari vd., 2019). İlgili çalışmada, rGO-PEI-AgNPs'lere dayalı yeni bir arayüz, CKE'nin

yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle hazırlanmıştır. DPV ve SWV yöntemlerle elde edilen sonuçlar ışığında, önerilen platformun, 1,0 nM'lık düşük bir BAS ile 1,0 nM – 1,0 mM gibi geniş bir doğrusal derişim aralığında TFA'nın tespitine olanak sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca, hiçbir ön işlem yapılmamış insan plazma örneklerinde % 94,9 – 99,8 arasında kabul edilebilir geri kazanım değerleri ile yeni bir biyouyumlu arayüz olarak rGO-PEI-AgNPs'lerin kullanımının insan plazma örneklerinde TFA'nın tespitinde uygun, güvenilir, uygun maliyetli, hızlı ve kullanışlı bir platform sağlayabileceğini ortaya koymuştur.

Bu çalışmalara ek olarak, TFA'nın elektrokimyasal tayinlerinde $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ manyetik nanoparçacıklar ile kaplanmış flukonazol (Fluconazole, FLU) modifiye CKE (Irandoost vd., 2018) ile birlikte asetilen siyahı (Acetylene black, AB) ve iyonik sıvılar (Ionic liquids, ILs) ile modifiye edilmiş CKE (Xu vd., 2010) TFA'nın hassas elektrokimyasal tayininde başarıyla kullanılmıştır. Belirtilen çalışmalardan görüldüğü üzere, karbon temelli elektrotların TFA'nın elektrokimyasal tayininde yoğun şekilde kullanıldığı görülmektedir. TFA'nın bu karbon temelli elektrotlarda hassas ve seçici bir şekilde belirlenmesine rağmen, daha önce de anlatıldığı üzere bu elektrotların pahalı olmaları ve her ölçümden önce zaman alıcı ve yorucu yüzey temizleme ve parlatma basamaklarını içermeleri gibi dezavantajlarından dolayı bu elektrotların kullanımına yönelik ciddi sorunlar yaşanmaktadır. Ayrıca, Hg temelli elektrotların içerdiği yüksek toksisite de bu elektrotların kullanılabilirliklerini oldukça kısıtlamaktadır. Ayrıca belirtilen yöntemlerin çoğu zaman alıcı ve zorlu modifikasyon prosedürlerini de içermektedir. Bu tez çalışmasında ise GKE, uzun, zorlu ve zaman alıcı herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan, literatürde TFA'nın CV ile elektrokimyasal davranışının araştırılmasında ve DPV ile TFA'nın hem yükseltgenmesine hem de indirgemesine dayalı tayininde ilk kez kullanılmıştır. Belirtilen elektrotlar içerisinde GKE ise tüm bu dezavantajları içermeyerek, doğru, kesin ve tekrarlanabilir sonuçlara da imkân sağlamakla birlikte bu ucuz, kolay bulunabilir ve çok avantajlı elektrodun elektrokimyasal yöntemlerle birleştirilmesi, TFA'nın basit, tek kullanımlık, hassas ve seçici tayinine imkân sağlamaktadır.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Elektrokimyasal TFA sensörünün geliştirilmesinde kullanılan kimyasal maddeler, bu kimyasalların kullanım amaçları, fiziksel özellikleri ve tedarik edildiği firmalar Tablo 1’de özetlenmiştir:



Tablo 1.

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler

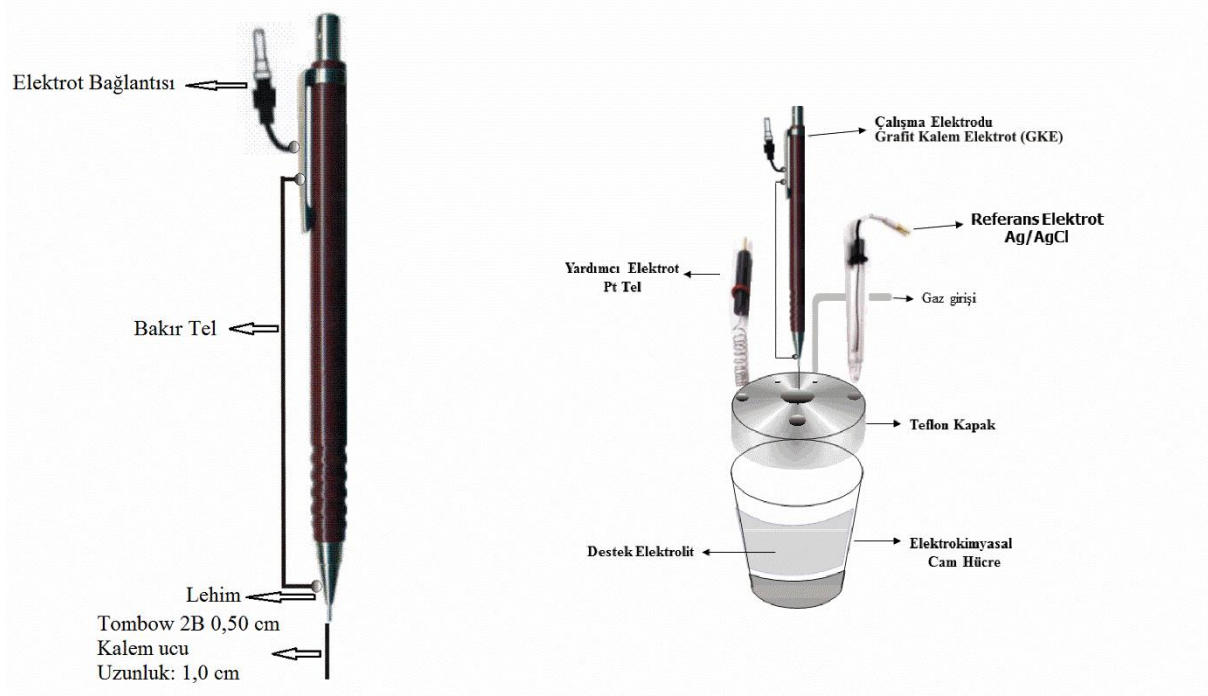
Kullanılan Kimyasal Madde	Formülü	Kullanım Amacı	Fiziksel Hali (25 °C’de)	Saflığı (%)	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu (g/mL, 25 °C’de)	Temin Edildiği Firma
Trifluralin (TFA)	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	Analit	Katı	99,5	335,28	-	Dr. Ehrenstorfer GmbH Company
Atrazin	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	Girişim Çalışmaları		>99,0	215,68		
Karbendazim	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂				191,19		
Tiametoksam	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S				291,71		
Monolinuron	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂				214,65		
Borik asit	H ₃ BO ₃	Tampon Çözeltilerin Hazırlanması	Sıvı	≥99,5	61,83	1,71	Merck
Orto-fosforik asit	H ₃ PO ₄			85,0	98,0		
Asetik asit	CH ₃ COOH		Katı	>99,0	74,55	-	
Potasyum klorür	KCl				40,0		
Sodyum hidroksit	NaOH				156,01		
Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat	NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O				177,99		
Disodyum hidrojen fosfat dihidrat	Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O		Karakterizasyon Çalışmaları	99,5	422,39	0,792	
Potasyum heksasiyanoferrat (II) trihidrat	K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O						
Metanol	CH ₃ OH	Destek elektrolit ve diğer çözeltilerin hazırlanması	Sıvı	≥99,9	32,04	0,790	
Etanol	C ₂ H ₅ OH				46,07		
Bakır (II) nitrat pentahidrat	CuSO ₄ .5H ₂ O	Girişim Çalışmaları	Katı	≥99,9	277,63	-	
Çinko nitrat heksahidrat	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O				297,49		

Tablo 1'in devamı

Kimyasal	Kimyasal Formülü	Kullanım Amacı	Fiziksel Hali (25 °C'de)	Saflığı (%)	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluğu (g/mL, 25 °C'de)	Temin Edildiği Firma
Alüminyum nitrat nonahidrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Girişim Çalışmaları	Katı	$\geq 99,9$	375,15	-	Merck
Kalsiyum nitrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$				164,08		
Sodyum karbonat	Na_2CO_3				105,99		
Kobalt (II) nitrat heksahidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				291,03		
Magnezyum sülfat heptahidrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$				246,47		
Nikel nitrat heksahidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				290,79		
Amonyum nitrat	NH_4NO_3				80,04		
Sodyum sülfür	Na_2S				78,04		
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$				94,11		Sigma-Aldrich
Hidrokinon	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,4-(OH)}_2$			99,5	110,11		Merck
Nitrobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$		Sıvı	99,0	123,11	1,196	
Potasyum heksasiyanoferrat (III)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Karakterizasyon Çalışmaları	Katı	$\geq 99,0$	329,25	-	VWR Chemicals
Grafıt tozu	C	KP elektrodun hazırlanması	Katı	-	12,01	2,2136	Merck
Mineral yağ	-		Sıvı	-	-	0,82-0,88	Sigma-Aldrich

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Bu tez çalışmasındaki tüm elektrokimyasal ölçümler standart üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Bu sistemde, yardımcı elektrot olarak Pt tel (BASI-MW1032, uzunluk: 7,5 cm ve çap: 0,5 mm), karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl_(doymuş KCl) elektrodu (BASI-RE5B, uzunluk: 7,5 cm ve çap: 6,0 mm) kullanıldı. Çalışma elektrodu (Working electrode, WE) olarak kullanılan grafit içerikli TOMBOW Japan Ultra Polimer 2B kurşun kalem uçları (Çap: 0,5 mm ve uzunluk: 6,0 cm) ise bir kırtasiyeden tedarik edildi. CKE (çap: 3,0 mm ve yüzey alanı: 7,0 mm²), KPE gövdesi (çap: 2,87 mm ve yüzey alanı: 6,47 mm²) BASI den, YBKE (çap: 4,0 mm ve yüzey alanı: 11 mm²) Metrohm firmasından satın alındı. Elektrokimyasal analizler için kullanılan kalem uçlarını voltammetrik hücre içerisinde sabitleyebilmek için Rotrinng (Germany) marka Tikky 0,5 mm bir mekanik kalem kullanıldı ve kalemin metal ucunun bağlı olduğu metal gövde ile metal kısıkaç arasına Cu tel ile lehimlenerek elektriksel akım iletimi sağlandı (Şekil 3). Çözeltileri hazırlamak için kullanılan ultra saf su Elga Option Q7B (18,2 Ω M cm) marka su arıtma cihazından sağlandı. Çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için kombine cam elektrotlu bir Hanna (HI 221) pH metre kullanıldı.



Şekil 3. Elektrokimyasal analizlerde GKE'yi sabitlemek için kullanılan Rotring Tikky (I. Nesil) kalem ve üçlü elektrot sisteminin şematik gösterimi.

3.3. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

3.3.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Redoks Prob Çözeltisinin Hazırlanması

5,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$, 5,0 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ ve 0,10 M KCl içerecek şekilde 50,0 mL'lik $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ redoks prob çözeltisi, uygun hacimde bir balon jöjeye 0,08 g $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,1 g $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ ve 0,37 g KCl alınıp bir miktar saf suda çözülüp 50,0 mL son hacme saf su ile tamamlanmasıyla hazırlandı.

3.3.2. Stok 1,0 mM TFA Çözeltisinin Hazırlanması

TFA'dan 1,7 mg hassas terazi yardımıyla tartılarak 5,0 mL hacimli bir balon jöjeye alındı, bir miktar etanolde (EtOH) çözündükten sonra hacim EtOH ile tamamlanarak hazırlandı. Ara stok çözeltileri bu ana stok çözeltisinden gerekli hacimlerde alınarak EtOH

ile seyreltilip elde edildi.

3.3.3. Fosfat Tampon (pH= 7,0) Çözeltisinin Hazırlanması

pH'sı 7,0 olan 0,10 M KCl içeren 0,10 M fosfat tampon çözeltisi (Phosphate buffer solution, PBS) çözeltisini hazırlamak için önce asidik ve bazik stok çözeltileri hazırlandı. Asidik 1,0 L'lik stok çözeltiyi hazırlamak için son derişimleri 0,10'ar M olacak şekilde 1,0 L'lik bir balon jojeye 15,6 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 7,5 g KCl eklendi. Balonjojeye bir miktar ultra saf su alınarak tüm kimyasallların çözünmesi sağlandı ve karıştırılarak 1,0 L son hacme saf su ile tamamlandı. Bazik 1,0 L'lik stok çözeltiyi hazırlamak için ise son derişimleri 0,10'ar M olacak şekilde 1,0 L'lik bir balon jojeye 4,0 g NaOH ve 7,5 g KCl eklenerek, kimyasallar bir miktar saf suda çözülüp, karıştırılarak 1,0 L son hacme saf su ile tamamlandı. pH'sı 7,0 olan PBS'yi hazırlamak için bu asidik ve bazik çözeltilerin uygun hacimleri karıştırılarak bir pH metre kontrolünde istenilen pH'da tampon çözelti hazırlandı.

3.3.4. Britton Robionson Tampon (BRT) Çözeltilerinin Hazırlanması

Farklı pH'larda BRT çözeltilerini hazırlamak için önce asidik ve bazik stok çözeltileri hazırlandı. Asidik 1,0 L'lik stok çözeltiyi hazırlamak için son derişimleri 0,04'er M olacak şekilde 1,0 L'lik bir balon jojeye 2,47 g H_3BO_3 , 2,7 mL derişik H_3PO_4 ve 2,29 mL derişik CH_3COOH ile birlikte son derişimi 0,10 M olacak şekilde 7,5 g KCl eklendi. Balonjojeye bir miktar ultra saf su alınarak tüm kimyasallların çözünmesi sağlandı ve karıştırılarak 1,0 L son hacme saf su ile tamamlandı. Bazik 1,0 L'lik stok çözeltiyi hazırlamak için ise son derişimleri sırasıyla 0,20 M ve 0,10 M olacak şekilde 1,0 L'lik bir balon jojeye 8,0 g NaOH ve 7,5 g KCl eklenerek, kimyasallar bir miktar saf suda çözülüp, karıştırılarak 1,0 L son hacme saf su ile tamamlandı. pH'sı 2,0 – 8,0 arası BRT çözeltileri hazırlamak için bu asidik ve bazik çözeltilerin uygun hacimleri karıştırılarak bir pH metre kontrolünde gerekli pH'larda tampon çözeltiler hazırlandı.

3.3.5. Elektrokimyasal Ölçümlerde Kullanılan Destek Elektrolit Çözeltisinin Hazırlanması

TFA'nın sudaki çözünürlüğünün (0,22 mg/L, 25 °C'de, (PPDB: Pesticide Properties DataBase)) oldukça düşük olması sebebiyle, TFA'nın çözünmesini sağlamak için çeşitli pH'larda (2,0 – 8,0) hazırlanan tampon çözeltiler %30 (v/v) oranında metanol (MeOH) içerecek şekilde hazırlandı.

3.3.6. Girişim Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

TFA'nın tayininde girişim yapan maddeleri bulmak ve etkilerini görmek için yapılan deneylerde kullanılan çözeltiler: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,164 g; MgSO_4 0,827 g; Na_2S 0,078 g; NaNO_3 0,085 g; Na_2SO_4 0,142 g; Na_2CO_3 0,106 g tartılarak her biri 0,1 M olacak şekilde 10,0 mL ultra saf su ile hazırlandı. Nitrobenzen 0,104 mL pipetlenerek 4,9 mL EtOH'de; Hidrokinon 0,055 g tartılarak 5,0 mL CCl_4 'de; Fenol 0,047 g tartılarak 5,0 mL EtOH'de; Atrazin 0,022 g tartılarak 5,0 mL MeOH'da; Monolinuron 0,022 g tartılarak 5,0 mL klorofomda; Carbendazim 0,02 g tartılarak 5,0 mL DMF'de ve Thiamethoksam da 0,03 gr tartılarak 5,0 mL asetonda çözündü ve 0,1 M çözeltiler elde edildi.

3.4. Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerde dört farklı karbon bazlı elektrot kullanıldı. Bunlarda CKE sırasıyla 1,0, 0,5 ve 0,1 mikronluk alümina bulamacında bir bez ped üzerinde yaklaşık 5 dk parlatma ve ultrasonik banyoda sırasıyla su ve etil alkolde 5'er dk temizleme işlemlerinden sonra kullanıldı. YBKE tek kullanımlık elektrot olarak direk kullanılırken, GKE iki şekilde kullanıldı: ilkinde ticari olarak satın alınan uçlar hiçbir işlem görülmeden direk kullanılırken, diğeri elektrokimyasal olarak ön-kışullandırılma işlemine tabi tutuldu. Bu amaçla, GKE'nin ön kışullandırılması literatürde var olan bir yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Karakaya ve Giray Dilgin, 2019). Bu amaçla GKE, 0,10 M pH 7,0 PBS'de +1,45 V uygulama potansiyelinde 60 s boyunca maruz bırakılarak kronoamperometrik olarak ön kışullandırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

KPE ise hazırlanıp bir gövdeye yerleştirilerek kullanıma hazır hale getirildi. Kütlece %75 grafit tozu ve %25 mineral yağ tartılarak saat camında homojen bir pasta kıvamına ulaşmaya kadar bir spatülle iyice karıştırıldı. Daha sonra KPE için satın alınan metalik bağlantısı olan temiz bir gövdeye hazırlanan bu pasta içerisinde hava kalmayacak şekilde iyice sıkıştırılarak dolduruldu. Parlak karton yardımıyla ucu parlatıldı.

3.4.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

İlk olarak karbon içerikli elektrotların (CKE, KPE, YBKE ve GKE) bölüm 3.3.1’de hazırlanan redoks çifti çözeltisi içerisinde elektrokimyasal davranışları, -0,20 – +0,70 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında CV’lerinin kaydedilmesi ile incelendi. Her bir elektrotta redoks probu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ ’e ilişkin indirgenme ve yükseltgenme pik potansiyellerinden formal potansiyeller hesaplandı ve bu formal potansiyeller impedans ölçümleri için uygulama potansiyeli olarak kullanıldı.

Son kısımda, karbon içerikli elektrotların aynı redoks çifti çözeltisi içerisinde her elektrot için spesifik olarak bulunan formal potansiyellerinde ve 0,10 – 10⁵ Hz frekans aralığında elektrokimyasal impedans eğrileri (EIE) kaydedildi. Elde edilen eğrilerden yarım daire çapı hesaplanarak yük transfer direnci (Charge transfer resistance, R_{ct}) her bir elektrot için hesaplandı.

3.4.2. TFA’nın Elektrokimyasal Davranışının CV Yöntemi ile İncelenmesi

TFA’nın elektrokimyasal davranışı ilk olarak CV yöntemi ile incelendi. TFA’nın elektrokimyasal mekanizmasını tam olarak aydınlatmak için, 0,10 mM TFA’nın pH 4,0 BRT/MeOH (7/3) çözeltisinde yalnız GKE’de CV’leri 2 döngülü olacak şekilde farklı bir potansiyel aralığında kaydedildi. Potansiyel önce 0 V’dan +1,0 V’a, , sonra +1,0 V’dan – -0,9 V’a ve son olarak -0,9 – +0 V’a 50 mV/s tarama hızında döngü tamamlanacak şekilde tarandı

CV’de pH Optimizasyonu Çalışmaları

TFA’nın elektrokimyasal davranışına pH etkisini incelemek için 0,1 mM TFA’nın belirlenen elektrotta pH 2,0 – pH 8,0 arasında %30 MeOH içeren BRT destek elektrolitlerle CV’leri kaydedildi. Ortamdan O₂’yi uzaklaştırmak için voltammogramlar kaydedilmeden önce destek elektrolitten 5’er dk Ar gazı geçirildi. pH’a karşılık pik akım yükseklikleri karşılaştırılarak en yüksek pik akımındaki destek elektrolit pH’ı seçildi.

CV’de Tarama Hızı Çalışmaları

Tarama hızının TFA’nın elektrokimyasal davranışı üzerindeki etkisi, 10 – 1000 mV/s aralığında artan tarama hızlarında GKE’de Ar ile doyurulmuş 0,10 mM TFA’nın pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) içerisindeki çözeltisinin CV’leri kaydedilerek gerçekleştirildi.

3.4.3. TFA’nın Elektrokimyasal Davranışının DPV Yöntemi ile İncelenmesi

0,01 mM TFA’nın GKE’de, 50 mV/s tarama hızında tersinir redoks çiftine ait yükseltgenme piki (Yük_{II}) için -1,1 V ile +0,5 V ve tersinmez indirgenme piki (İnd_I) için +0,6 V ile -1,2 V potansiyel aralığında DPV’leri kaydedilmek koşuluyla aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirildi. .

DPV’de pH Optimizasyonu Çalışmaları

TFA’nın elektrokimyasal davranışına pH etkisini incelemek için 0,01 mM TFA’nın, her biri %30 MeOH içerecek şekilde pH 2,0 ile pH 8,0 arasında değişen BRT destek elektrolitlerde DPV’leri kaydedildi. Destek elektrolitten O₂’yi uzaklaştırmak için her bir ölçümden önce 5’er dk Ar gazı geçirildi. pH’a karşılık pik akım yükseklikleri karşılaştırılarak en yüksek pik akımındaki destek elektrolit pH’ı seçildi.

DPV'de Çeşitli Parametrelerin Optimizasyonu

Modülasyon Genliği (M_{amp} ; Modulation Amplitude): 0,01 mM TFA'nın yanıtı M_{amp} değerleri 0,01 V ile 0,2 V aralığında değiştirilerek DPV ölçümleri alındı. Elde edilen sonuçlar M_{amp} değerlerine karşılık pik akım yüksekliği grafiği çizilerek en uygun değer belirlendi. (Çalışılan $Yük_{II}$ için M_{amp} değerleri: 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125; 0,15 ve 0,2 V). (Kullanılan diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla, M_{time} : 50 ms, In_{time} : 100 ms ve E_{step} : 0,0075 V), (Çalışılan $İnd_{II}$ için M_{amp} değerleri: -0,01; -0,025; -0,05; -0,075; -0,1; -0,125; -0,15ve -0,2 V). (Kullanılan diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla, M_{time} : 50 ms, In_{time} : 100 ms ve E_{step} : -0,0075 V).

Modülasyon Zamanı (M_{time} ; Modulation time): 0,01 mM TFA'nın yanıtı M_{time} değerleri 1 ms ile 70 ms aralığında değiştirilerek DPV ölçümleri alındı. Elde edilen sonuçlar M_{time} değerlerine karşılık pik akım yüksekliği grafiği çizilerek en uygun değer belirlendi. (Çalışılan $Yük_{II}$ için M_{time} : 1 ms; 2 ms; 3 ms; 5 ms; 8 ms; 10 ms; 20 ms; 50 ms ve 70 ms). (Kullanılan diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla, M_{amp} :0,10 V, In_{time} : 100 ms ve E_{step} : 0,0075 V), (Çalışılan $İnd_{II}$ için M_{time} : 3 ms; 5 ms; 10 ms; 20 ms; 40 ms; 50 ms; 60 ms ve 70 ms). (Kullanılan diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla, M_{amp} :-0,10 V, In_{time} : 100 ms ve E_{step} : -0,0075 V).

Zaman Aralığı (In_{time} ; Interval Time): 0,01 mM TFA'nın yanıtı In_{time} değerleri 50 ms ile 500 ms aralığında değiştirilerek DPV ölçümleri alındı. Elde edilen sonuçlar In_{time} değerlerine karşılık pik akım yüksekliği grafiği çizilerek en uygun değerler belirlendi. (Çalışılan $Yük_{II}$ için In_{time} : 50 ms; 70 ms; 80 ms; 100 ms; 300 ms ve 500 ms). (Kullanılan diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla, Mod_{amp} :0,10 V, M_{time} : 100 ms ve E_{step} : 0,0075 V), (Çalışılan $İnd_{II}$ için In_{time} : 70 ms; 80 ms; 100 ms; 300 ms ve 500 ms). (Kullanılan diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla, M_{amp} :-0,10 V, M_{time} : 100 ms ve E_{step} : -0,0075 V).

Basamak Potansiyeli (E_{step} ; Step Potential): 0,01 mM TFA'nın yanıtı E_{step} değerleri 1,0 V ile 20,0 V aralığında değiştirilerek DPV ölçümleri alındı. Elde edilen sonuçlar E_{step} değerlerine karşılık pik akım yüksekliği grafiği çizilerek en uygun değerler

seçildi. (Çalışılan $Yük_{II}$ için E_{step} : 0,001 V; 0,0025 V; 0,005 V; 0,0075 V; 0,01 V; 0,0125 V; 0,015 V; 0,0175 V ve 0,02 V). (Kullanılan diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla M_{amp} : 0,10 V, M_{time} : 3,0 ms ve In_{time} : 50 ms). (Çalışılan $İnd_{II}$ için E_{step} : -0,001 V; -0,0025 V; -0,005 V; -0,0075 V; -0,01 V; -0,0125 V; -0,015 V; -0,0175 V ve -0,02 V). (Kullanılan diğer parametreler sabit kalmak koşuluyla, M_{amp} : -0,10 V, M_{time} : 3,0 ms ve In_{time} : 50 ms).

TFA'nın Voltammetrik Tayinine Yönelik Analitik Performans Çalışmaları

TFA'nın tersinir yükseltgenmesi ($Yük_{II}$) üzerinden tayini, pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek çözeltisinde ve optimize edilen koşullar altında (M_{amp} : 0,10 V, M_{time} : 3,0 ms, In_{time} : 50 ms ve E_{step} : 0,075 V) TFA'nın bölüm 3.3.2'de hazırlanan stok çözeltisinden hücredeki son derişimi 0 ile 75,0 μ M aralığında artacak şekilde uygun pipetlemeler yapılarak GKE'deki DPV'leri 50 mV/s tarama hızında kaydedildi (Potansiyel tarama aralığı: -0,40 – 0,30 V ve tarama hızı: 50 mV/s). Benzer şekilde TFA'nın tersinmez indirgenmesi ($İnd_I$) üzerinden tayini, aynı destek elektrolit ortamında ve optimize edilen koşullar altında (M_{amp} : 0,10 V, M_{time} : 50 ms, In_{time} : 70 ms ve E_{step} : -0,075 V) TFA'nın 0 ile 100,0 μ M aralığında artan derişimlerinin -0,30 – -1,10 V potansiyel tarama aralığında ve 50 mV/s tarama hızında GKE'de DPV'lerinin kaydedilmesiyle gerçekleştirildi. TFA'nın yükseltgenmesi ($Yük_{II}$) ve indirgenmesi ($İnd_I$) üzerinden kaydedilen DPV'lerden hesaplanan yükseltgenme ve indirgenme pik akımları TFA derişimine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri elde edildi.

Önerilen voltammetrik yöntemin kesinliğinin incelenmesi için optimize edilen koşullar altında, beş ayrı GKE'de iki farklı derişimde (5,0 ve 25,0 μ M) TFA'nın -0,40 – 0,50 V ve -0,30 – -1,10 V tarama aralıklarında DPV'leri kaydedildi. Kaydedilen DPV'lerden hesaplanan indirgenme ($İnd_I$) ve yükseltgenme ($Yük_{II}$) pik akımlarından hesaplanarak, TFA'nın yükseltgenme ve indirgenme pik akımındaki değişimler bağıl standart sapma değerleri (%BSS) hesaplanarak incelendi.

Girişim Çalışmaları

Su örneklerinde bulunması muhtemel önemli bazı iyonların (S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+) ve organik pestisitlerin (Karbendazim, nitrobenzen, atrazin, fenol, hidrokinon, monolinuron ve tiyametoksam) TFA'nın yükseltgenme (Y_{II}) ve indirgenme ($İ_{I}$) pik akımlarına olası girişim etkileri incelendi. Bu amaçla, 5,0 μM TFA içeren pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinin DPV'leri hem pozitif hem de negatif yönlü taramalarla kaydedildi. Ardından bu iyonik türlerin tuzlarını içeren stok çözeltilerden TFA'nın derişimine göre 1000 kat olacak şekilde hücreye ayrı ayrı pipetlenerek DPV'leri kaydedildi. Aynı deneysel basamaklar, TFA'nın derişimine göre 0,5 – 1,0 kat organik tür için de tekrarlandı ve TFA'nın yükseltgenme (Y_{II}) ve indirgenme ($İ_{I}$) pik akımlarındaki yüzde değişimler hesaplanarak standart sapmaları ile not edildi.

Su Örneklerinde TFA'nın Geri Kazanım Çalışmaları

Önerilen yöntemin pratik uygulanabilirliği, Türkiye'deki farklı kaynaklardan elde edilen su örneklerinde TFA'nın geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilerek incelendi. Doğal yeraltı suyu Çanakkale ili Yenimahalle köyünden, musluk suyu Çanakkale ili şehir merkezinden, göl suyu Yenimahalle Baraj Gölünden, dağ kaynak suyu Yenimahalle'nin Kaz dağından toplandı. Bu kapsamda her su numunesine bilinen miktarda TFA (1,25 μM) ilave edildi ve bu su numuneleri ile pH 4,0 BRT/MeOH (7/3) karışımları hazırlandı. 1,25 μM TFA içeren bu tamponlu su örneklerinin her birinin 5,0 mL'si elektrokimyasal hücreye eklendi ve Ar gazı altında doyurularak optimize edilen koşullar altında hem pozitif hem de negatif yönlü tarama ile DPV'leri kaydedildi. Ardından, daha önce hazırlanan TFA stok çözeltisinden ara stok çözelti hazırlanarak bu çözeltiden 1,0 μM 'lık eklemeler olacak şekilde hücre içerisine pipetlendi ve DPV'ler TFA'nın hem yükseltgenmesi (Y_{II}) hem de indirgenmesi ($İ_{I}$) için ayrı ayrı kaydedildi. DPV'lerden yükseltgenme hem de indirgenme akımları okunarak derişime karşı standart katma grafikleri çizildi ve her su numunesi için geri kazanım değerleri TFA'nın hem yükseltgenmesi hem de indirgenmesi üzerinden değerlendirilerek hesaplandı.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

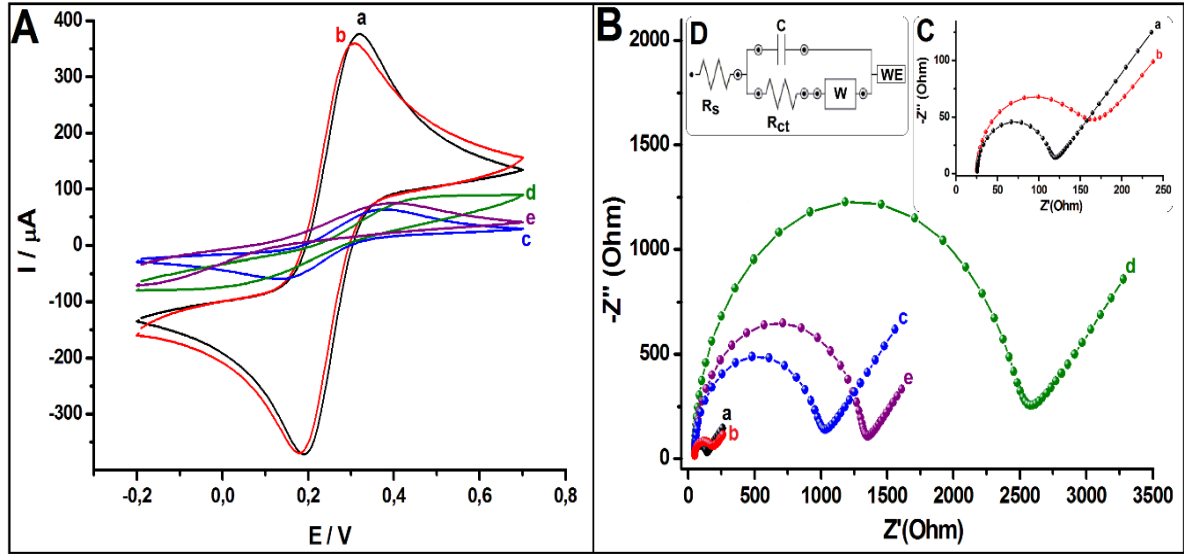
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Karbon İçerikli Elektrotların Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Tez çalışmasında kullanılan karbon içerikli tüm elektrotların (CKE, KPE, YBKE, k-GKE ve GKE) elektrokimyasal karakterizasyonlarını gerçekleştirmek için, bu elektrotların 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks prob çözeltisinde CV'leri ve EIE'leri kaydedildi (Şekil 4). Kaydedilen CV'ler, GKE ve k-GKE'de, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin tersinirliğinin ve akımsal yanıtın CKE, YBKE ve KPE'ye göre oldukça iyi olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 4 A).

Elektrokimyasal impedans (EI) spektroskopisi, çözelti/elektrot arayüzündeki yüzey iletkenliğinin araştırılması için etkili bir karakterizasyon yöntemidir. Yüzey iletkenliğinin araştırılmasında sisteme belirli bir potansiyel uygulandığında, elektrot yüzeyinden geçen akıma karşı elektrodun iletkenliğine direnç uygular. Ohm yasasına bakıldığında direnç potansiyelin akıma oranlanmasıdır. Bu orandan hazırlanan elektrodun iletkenliği rahatlıkla belirlenebilir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisinde elektriksel devre elemanları kavramları olan kapasite, direnç ve indüktans gibi parametreler yerine daha genel devre parametrelerini göstermek için direnç kavramı değilde impedans kavramı kullanılmaktadır. İmpedans elektriksel iletkenliğe karşı gösterdiği akım zorluğu olarak ifade edilebilir ve direnç kavramıyla aynı işlevdedir. Fakat, direnç kavramından farkı, impedans ideal sistem davranışları ile kısıtlı değildir (Arslan E., 2016). Şekil 4 B'de sunulan EIE'lerden k-GKE, GKE, CKE, YBKE ve KPE'nin R_{ct} değerleri sırasıyla 90, 97, 1008, 1350 ve 2870 Ω olarak hesaplandı. Bu sonuçlar, CKE, YBKE ve KPE elektrotların yüzeylerinde yük transferinin yavaş olduğunu ve aynı zamanda k-GKE ve GKE'nin yüzey iletkenliğinin bu elektrotlardan çok daha yüksek olmasından dolayı yük transferinin bu iki elektotta oldukça hızlı olduğunu göstermektedir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme piklerinin yüksek akım değerleri ve kaydedilen CV'lerde gözlenen oldukça iyi tersinirlik ve GKE'den elde edilen EIE'lerde düşük R_{ct} değerleri, GKE'nin (kil, grafit) kompozit yapısına atfedilmiştir, çünkü bu kompozit yapı GKE ile $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti arasında elektron transferini hızlandıran geniş yüzey alanı ve yüzey gözenekliliğini sağladığı belirtilmiştir.

(David vd., 2017).

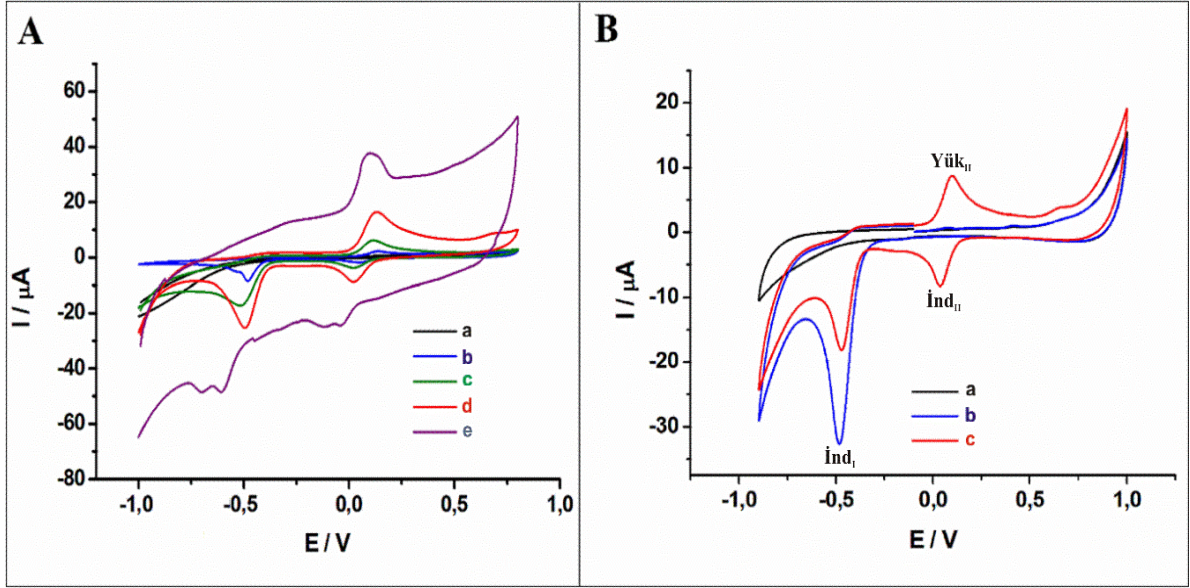


Şekil 4. k-GKE (a), GKE (b), CKE (c), YBKE(d) ve KPE'nin(e) 0,10 M KCl içeren 5,0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks prob çözeltisinde kaydedilmiş **A)** CV'leri ve **B)** EIE'leri; **C)** k-GKE (a) ve GKE'nin (b) büyütülmüş EIE'leri ve **D)** EI devre modeli: R_s : Ohmik transfer için direnç; C: Çift katmanlı kapasitans ve W: Warburg impedansı.

4.2. Karbon İçerikli Elektrotlarda TFA'nın Elektrokimyasal Davranışı

TFA'nın karbon içerikli elektrotlarda (CKE, YBKE, KPE, k-GKE ve GKE) elektrokimyasal davranışı CV yöntemi ile incelendi. Bu amaçla, Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde hem TFA yokken destek elektrolit ortamında hem de 0,10 mM TFA varlığında her bir elektrot için 50 mV/s'lik bir tarama hızında CV'ler kaydedildi (Şekil 5 A). Tüm elektrotlarda, -1,0 ile +0,80 V potansiyel tarama aralığında TFA'ya dair tersinmez indirgeme piki (I_{IndI}) ve tersinir yükseltgenme/indirgenme'ye ait bir redoks çifti ($Y_{\text{ÜkII}}/I_{\text{IndII}}$) gözlemlendi. Şekil 5 A'dan, TFA'nın tersinir redoks çiftine ait piklerin ($E_{Y_{\text{ÜkII}}} = +0,13$ V ve $E_{I_{\text{IndII}}} = +0,03$ V) ve tersinmez indirgeme pikinin ($E_{I_{\text{IndI}}} = -0,48$ V) diğer elektrotlarla kıyaslandığında, k-GKE ve GKE'de çok daha yüksek olduğu görülmektedir. CKE'de elde edilen tersinirlik ve akımlar GKE'de daha düşükken, KPE'nin bu elektrotlar arasında en küçük akımsal yanıtı sahip olduğu görülmektedir. Yalın CKE ve KPE'de gözlenen bu durum, elektron transferinden sonra ürünlerin adsorpsiyonuna bağlı olarak

elektrot yüzeyinin pasifleşmesinin yanı sıra yavaş/zayıf elektron transfer kabiliyetinden ileri geldiği düşünülmektedir (İrandoust vd., 2016; Kozub vd., 2010; Sağlam vd., 2016). Öte yandan, TFA'nın Y_{II}/I_{II} grubuna ait tersinirliğinin ve TFA'nın pik akım yüksekliklerinin CKE ve KPE'ye göre YBKE'de daha iyi olmasına rağmen, bu elektrottaki kapasitif akımın diğer tüm elektrotlardan çok daha yüksek olduğu da net şekilde görülebilmektedir. Ayrıca, TFA'nın bu redoks grubuna ait tersinirliğin GKE'den daha düşük olduğu da görülmektedir. Diğer taraftan, işlem görmemiş yalın GKE'ye kıyasla k-GKE'de görülen TFA'nın tüm redoks piklerindeki akımsal azalma, TFA'nın elektronca zengin grupları ($-NO_2$, $-CF_3$ ve $-NR_2$) ve k-GKE'nin ön koşullandırılması sonucu elektrot yüzeyinin yükseltgenmesine bağlı olarak oluşması muhtemel ve elektronca zengin karbonil ($C=O$) veya epoksi (COC) grupları arasındaki elektrostatik itmeye atfedilmektedir. GKE'de elde edilen en yüksek voltammetrik yanıtın, GKE'nin düzensiz yüzey morfolojisinin, aktif yüzey alanında bir artış sağlaması ve elektron transferini iyileştirmek için elektrot yüzeyinin kenar düzlemi konumlarını aktif kılması ve yüzey pasivizasyonuna daha fazla direnç sağlamasına bağlanmaktadır (Giray Dilgin ve Karakaya, 2016; Karakaya vd., 2020). Ayrıca, GKE farklı oranlarda kil mineralleri ve grafitten oluşmaktadır, örneğin bu çalışmada kullanılan 2B kurşun kalem uçları % 74 grafit, % 20 kil ve % 5 mum içerir. Bu nedenle, GKE'de katmanlı bir yapıya ve geniş bir yüzey alanına sahip olan kil mineralinin varlığı da, GKE'nin elektrokatalitik aktivitesini daha da artırdığı literatürlerce belirtilmektedir (Karakaya vd., 2020; Kariuki, 2012).

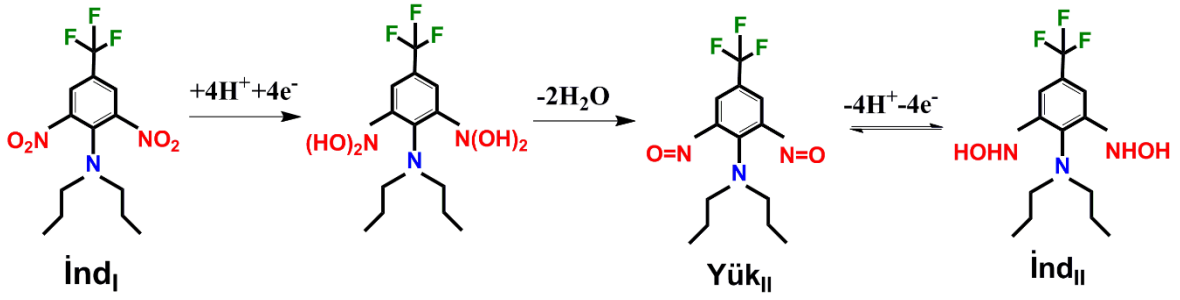


Şekil 5. **A)** KPE (a), CKE (b), k-GKE (c), GKE (d) ve YBKE (e)'de 0,10 mM TFA'nın Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde -1,0 -+0,8 V potansiyel aralığında kaydedilen CV'leri ve **B)** Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde TFA yokken (a) ve 0,10 mM TFA varlığında (b, c) 2 döngülü (b (mavi, ilk döngü) ve c (kırmızı, ikinci döngü)) 0 V'dan +1,0 V'a, +1 V'dan -0,9 V'a ve -0,9 V'dan 0 V'a kaydedilen CV'leri (Tarama hızı: 50 mV/s).

GKE'nin voltammetrik TFA tayininde en uygun elektrot olduğunu doğrulamak için elektrotların yüzey kapsamı da (Γ) hesaplanmıştır. Tüm elektrotların Γ değerlerinin hesaplanmasında, aşağıda verilen bağıntıdan (4.1) faydalanılmıştır. Burada "Q", $Yük_{II}/İnd_{II}$ redoks çiftinin toplam yükünü, "n" elektron sayısını, "F" Faraday sabitini ($96485,33 \text{ C mol}^{-1}$) ve "A" da elektrodun geometrik yüzey alanını (cm^2) temsil etmektedir. İlgili bağıntıdan, TFA'nın redoks çifti için " Γ " değerleri GKE, YBKE, CKE, KPE ve k-GKE için sırasıyla 2,84, 2,40, 2,04, 0,90 ve 0,67 nmol cm^{-2} olarak hesaplandı. İlgili değerlerden de görüldüğü üzere " Γ " değerinin GKE'de daha yüksek olduğu doğrulanmakla birlikte, bu elektrodun voltammetrik TFA tayininde en uygun elektrot olduğuna karar verilmiştir.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (4.1)$$

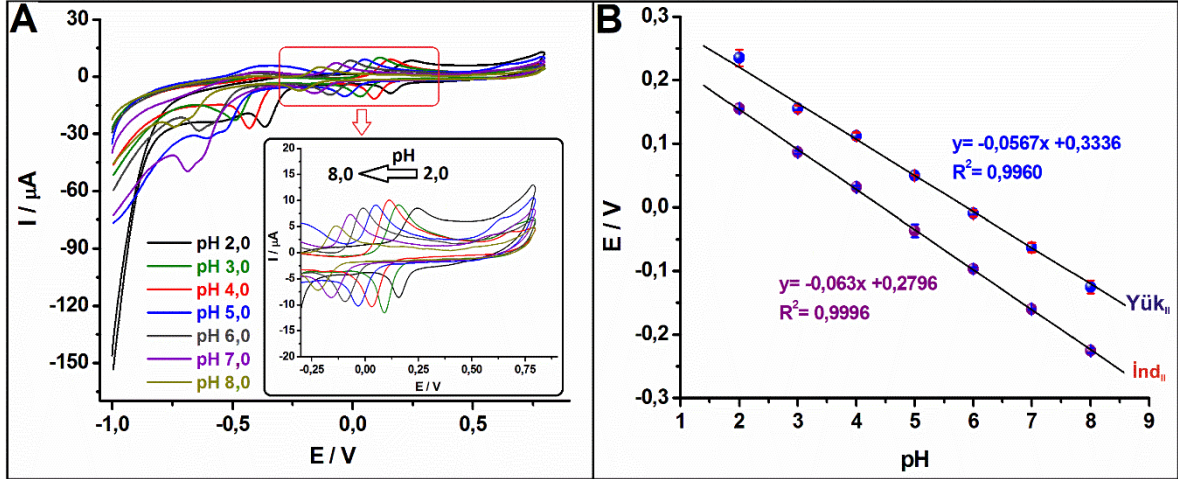
TFA'nın elektrokimyasal mekanizmasını tam olarak aydınlatmak için, 0,10 mM TFA'nın pH 4,0 BRT/MeOH (7/3) çözeltisinde yalnız GKE'de CV'leri 2 döngülü olacak şekilde farklı bir potansiyel aralığında kaydedildi. Potansiyel önce 0 V'dan +1,0 V'a, , sonra +1,0 V'dan - -0,9 V'a ve son olarak -0,9 - +0 V'a 50 mV/s tarama hızında döngü tamamlanacak şekilde tarandı. Öncelikle TFA yokken bu şekilde kaydedilen CV'de (Şekil 5 B/a (siyah döngülü voltammogram)) beklenildiği gibi herhangi bir yükseltgenme indirgenme piki görülmemiştir. TFA ortamında kaydedilen CV'nin ilk döngüsünde (Şekil 5 B/b mavi döngülü voltammogram) tarama 0'dan +1,0 V'a doğru gidildiğinde TFA'ya ait herhangi bir yükseltgenme piki gözlenmezken, +1,0 V'dan -0,9 V'a gidildiğinde ise -0,48 V'de belirgin ve tersinmez bir indirgeme piki (I_{ndI}) gözlemlendi. Görülen bu I_{ndI} piki, TFA'da simetrik olarak bulunan iki nitro grubunun ($-NO_2$) dihidroksilamine ($R-N(OH)_2$) (I_{ndI}) eşzamanlı indirgenmesine atfedilmektedir. Ardından, $R-N(OH)_2$, bir mol $-NO_2$ grubu başına hemen bir mol H_2O kaybeder ve nitroso grubuna ($R-N=O$) dönüşür ve ardından bu grup, yüksek negatif potansiyelde hızla hidroksilamine ($R-NHOH$) (I_{ndII}) indirgenir. Son olarak, son potansiyel tarama aralığında da (-0,9 V ile 0V arasında) herhangi bir pik gözlenmedi. Ancak ikinci döngünün ilk potansiyel aralığında (Şekil 5 B/c kırmızı döngülü) +0,08 V'luk bir formal potansiyelde gözlenen $R-NHOH$ 'nin (I_{ndII}), $R-N=O$ 'ya ($YükII$) tersinir yükseltgenmesine atfedilen bir redoks çifti ($YükII/I_{ndII}$) belirgin olarak gözlemlendi. Dolayısıyla $YükII/I_{ndII}$ redoks çiftini gözlemlemek için, TFA'daki $-NO_2$ gruplarının önce bir mol $-NO_2$ grubu başına $2e^-$ ve iki proton ($2H^+$) vererek dihidroksilamine ($R-N(OH)_2$) (I_{ndI}) indirgenmesi gerekir, aksi takdirde ilk döngüde olduğu gibi bu pikler gözlenmez. İkinci döngüde bu piklerin görülmesinin sebebi önceden -0,48 V'da indirgenme pikinin oluşması ve ardından oluşan hidroksilaminin tersinir olarak nitroso grubuna yükseltgenmesidir. Önceki makalelerimizde, niklosamid (Dede vd., 2014) ve çeşitli aromatik $-NO_2$ bileşikleri (Sağlam vd., 2018) için benzer bir mekanizma önerilmişti. TFA için mekanizma, dinitramin gibi TFA'ya benzer bazı moleküller için daha önce yayınlanmış bazı çalışmalarda $2e^-$ ve $2H^+$ içeren TFA yapısındaki üçüncül amin fonksiyonel grubunun elektrokimyasal yükseltgenmesine dayanarak açıklanmış olsa da (Irandoost vd., 2018; Irandoost, 2016), son zamanlarda yayınlanan bir çalışma TFA için önerdiğimiz mekanizmayı desteklemiştir (Haghighi vd., 2019). Şekil 6'da da TFA'nın elektrokimyasal davranışı için olası bir mekanizma verilmiştir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda, TFA'nın GKE'de diferansiyel puls voltammetrik tayininde $R-NO_2$ 'nin $R-N(OH)_2$ 'ye (I_{ndI}) indirgenmesi ve $R-NHOH$ 'nin $R-N=O$ ($YükII$)'ye yükseltgenmesi dikkate alınarak çalışmaların gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 6. TFA'nın elektrokimyasal yükseltgenmesi/indirgenmesi için olası reaksiyon mekanizmaları.

4.3. TFA'nın Elektrokimyasal Yanıtına pH'nın Etkisi

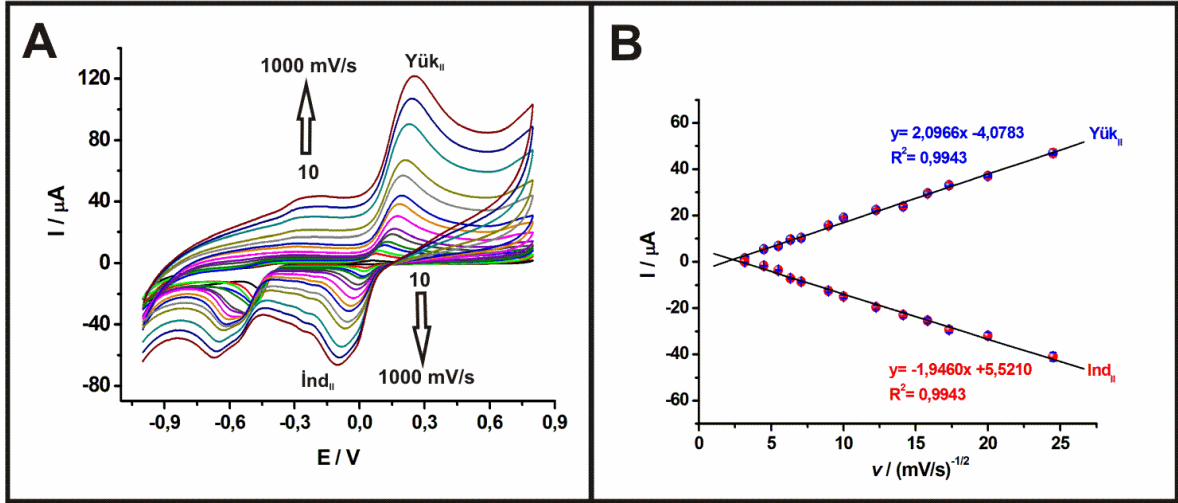
TFA'nın elektrokimyasal davranışı üzerine pH etkisini araştırmak için, GKE'de 0,10 mM TFA'nın CV'leri, 2,0 – 8,0 aralığında değişen pH değerlerine sahip pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltilerinde kaydedildi (Şekil 7 A). Artan pH değerleri ile hem yükseltgenme hem de indirgenme pik potansiyelleri negatif yöne doğru kaymış ve en yüksek yükseltgenme ve indirgenme akımları pH 4,0'da elde edildi. Bu nedenle, ilerleyen çalışmalarda, pH'sı 4,0 olan BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltinin kullanılmasına karar verilmiştir. CV'lerden elde edilen veriler doğrultusunda, yükseltgenme/indirgenme pik potansiyelleri pH'ya karşı grafiğe geçirildiğinde, redoks çiftinin (YüklII/İndII) yükseltgenme/indirgenme pik potansiyelleri (E (V)) ile pH arasında doğrusal bir ilişki olduğu görüldü (Şekil 7 B). Grafiklerden hesaplanan eğimler (YüklII için 0,0567 V/pH ve İndII için 0,0630 V/pH), Nernst eğimine (0,0592 V/pH) çok yakın olduğundan ve GKE yüzeyinde gerçekleşen TFA'nın tersinir yükseltgenmesinde eşit sayılarda H^+ ve e^- 'nin rol aldığı söylenebilir. Nitekim, Şekil 6'da da görüldüğü gibi molekülde elektron transferi sonucu oluşan nitroso (-N=O) grubunun hidroksilamine (-NHOH) tersinir indirgenmesi 2 mol nitroso başına $4H^+$ ve $4e^-$ olarak verilmiştir.



Şekil 7. **A)** pH'sı 2,0 – 8,0 aralığında değişen Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolit çözeltilerinde 0,10 mM TFA'nın -1,0 ile +0,8 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında GKE'de kaydedilen CV'leri ve **B)** $\text{Yük}_{\text{II}}/\text{İnd}_{\text{II}}$ redoks çiftine ait pik potansiyellerinin pH ile değişim grafiği.

4.4. TFA'nın Elektrokimyasal Yanıtına Tarama Hızının Etkisi

Tarama hızının TFA'nın elektrokimyasal yanıtı üzerine etkisi, GKE'de 0,10 mM TFA'nın pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde 10 – 1000 mV/s aralığında artan tarama hızlarında CV'lerinin kaydedilmesiyle incelendi (Şekil 8 A). R-NHOH/RN=O için $\text{Yük}_{\text{II}}/\text{İnd}_{\text{II}}$ redoks çiftinin pik akımlarının ve TFA'daki $-\text{NO}_2$ gruplarının tersinmez indirgenmesine (İnd_{I}) ait pik akımının, artan tarama hızı ile arttığı görüldü ve ilgili pikler sırasıyla biraz daha pozitif ve negatif potansiyelere kaydığı belirlendi. Ayrıca, kaydedilen bu CV'lerden hesaplanan $\text{Yük}_{\text{II}}/\text{İnd}_{\text{II}}$ redoks çiftinin pik akımlarının tarama hızının kareköküne ilişkin değişim grafikleri, $\text{Yük}_{\text{II}}/\text{İnd}_{\text{II}}$ redoks çiftinin hem yükseltgenme hem de indirgeme akımlarının, tarama hızının karekökünün artmasıyla doğrusal olarak arttığını açıkça göstermektedir (Şekil 8 B). Bu grafiklerden yüksek doğrusallık ilişkileri, GKE yüzeyinde TFA'nın tersinir yükseltgenmesinin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

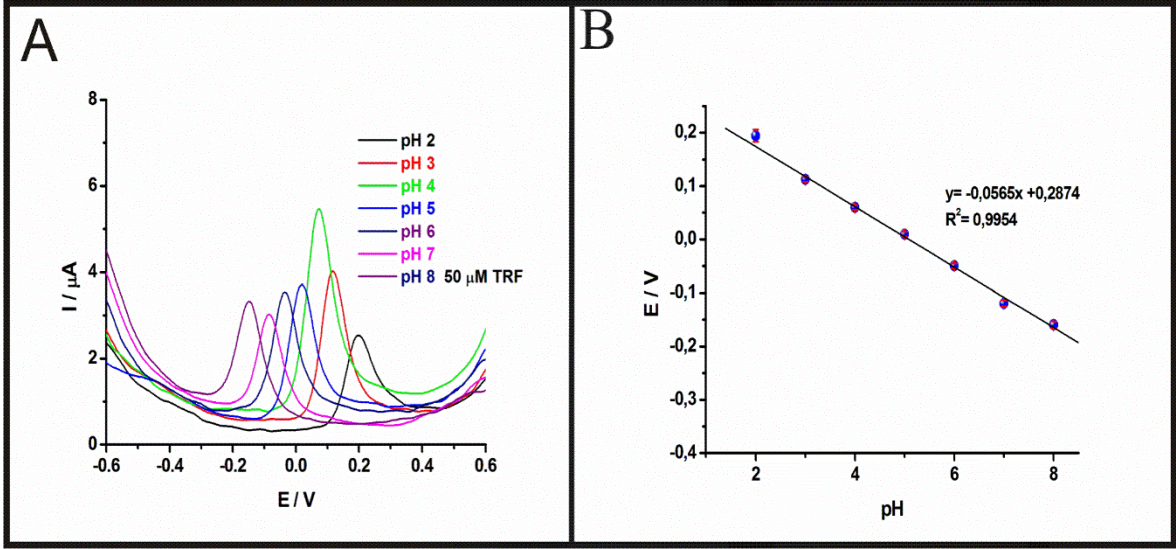


Şekil 8. **A)** GKE’de Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde 0,10 mM TFA’nın 10 – 1000 mV/s aralığında değişen farklı tarama hızlarında kaydedilen CV’leri ve **B)** tarama hızının kareköküne karşı CV’lerden hesaplanan Yük_{II}/İnd_I redoks çiftine ait pik akımlarının değişim grafikleri.

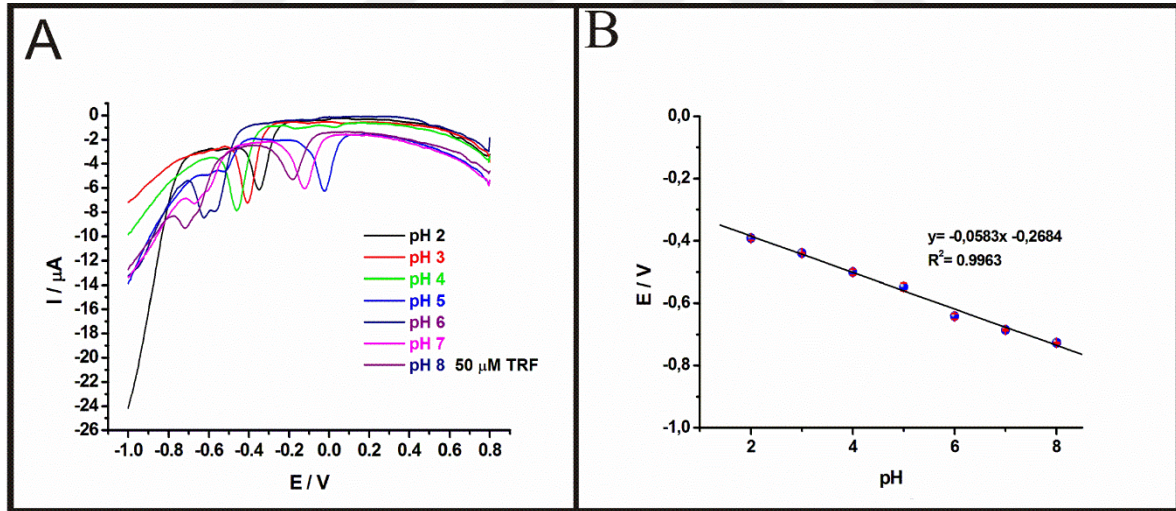
4.5. TFA’nın Diferansiyel Puls Voltametrik Tayini

4.5.1. Optimizasyon Çalışmaları

DPV çalışmalarında pik akım ve potansiyelini etkileyen parametreler optimize edildi. İlk optimizasyon çalışmalarına, pH’nin pik potansiyel ve akımına etkisinin incelenmesiyle başlandı. Bu amaçla pH’ı 2,0 ile 8,0 aralığındaki BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolitinde hem Yük_{II} hem de İnd_I için 50 mV/s tarama hızında kaydedilen DPV’ler ve pH’ya karşı pik potansiyel değişim grafikleri sırasıyla Şekil 9 ve 10’da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi pH 2’den 8’e geçtikçe pik potansiyellerinin de pozitiften daha negatife doğru değiştiği ve pH-potansiyel grafiğinin eğimlerinin (Yük_{II} için 0,0565 mV/pH ve İnd_I için 0,0583 mV/pH), Nernst eğimine (0,0592 mV/pH) çok yakın olduğu ve CV sonuçlarını desteklediği tespit edilmiştir.



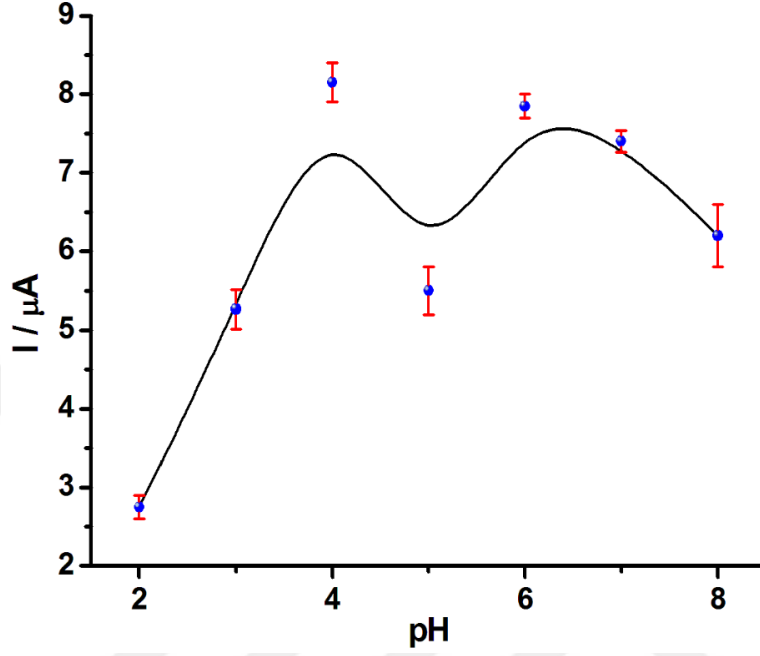
Şekil 9. **A)** pH'sı 2,0 – 8,0 aralığında değişen Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolit çözeltilerinde 0,10 mM TFA'nın YüklII için 50 mV/s tarama hızında GKE'de kaydedilen DPV'leri ve **B)** YüklII'ye ait pik potansiyellerinin pH ile değişim grafiği.



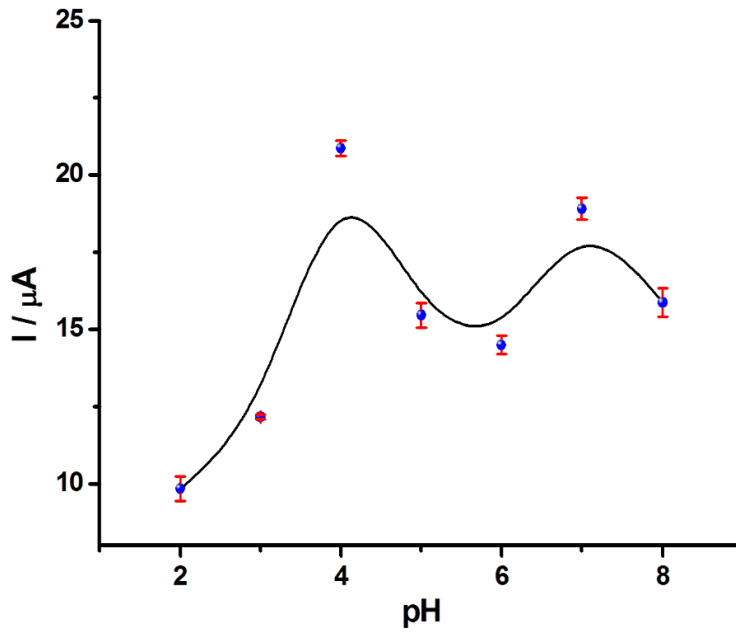
Şekil 10. **A)** pH'sı 2,0 – 8,0 aralığında değişen Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolit çözeltilerinde 0,10 mM TFA'nın İndI için 50 mV/s tarama hızında GKE'de kaydedilen DPV'leri ve **B)** İndI'e ait pik potansiyellerinin pH ile değişim grafiği.

Kaydedilen DPV'lerden elde edilen verilerle pH'ya karşı pik akım grafikleri de çizilmiş ve YüklII ve İndI için sırasıyla Şekil 11 ve 12'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi her ikisi için de en yüksek pik akımının elde edildiği pH, 4 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla

hem Y_{II} hem de Ind_1 'in DP voltammetrik tayininde pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) optimum olarak seçilmiştir.

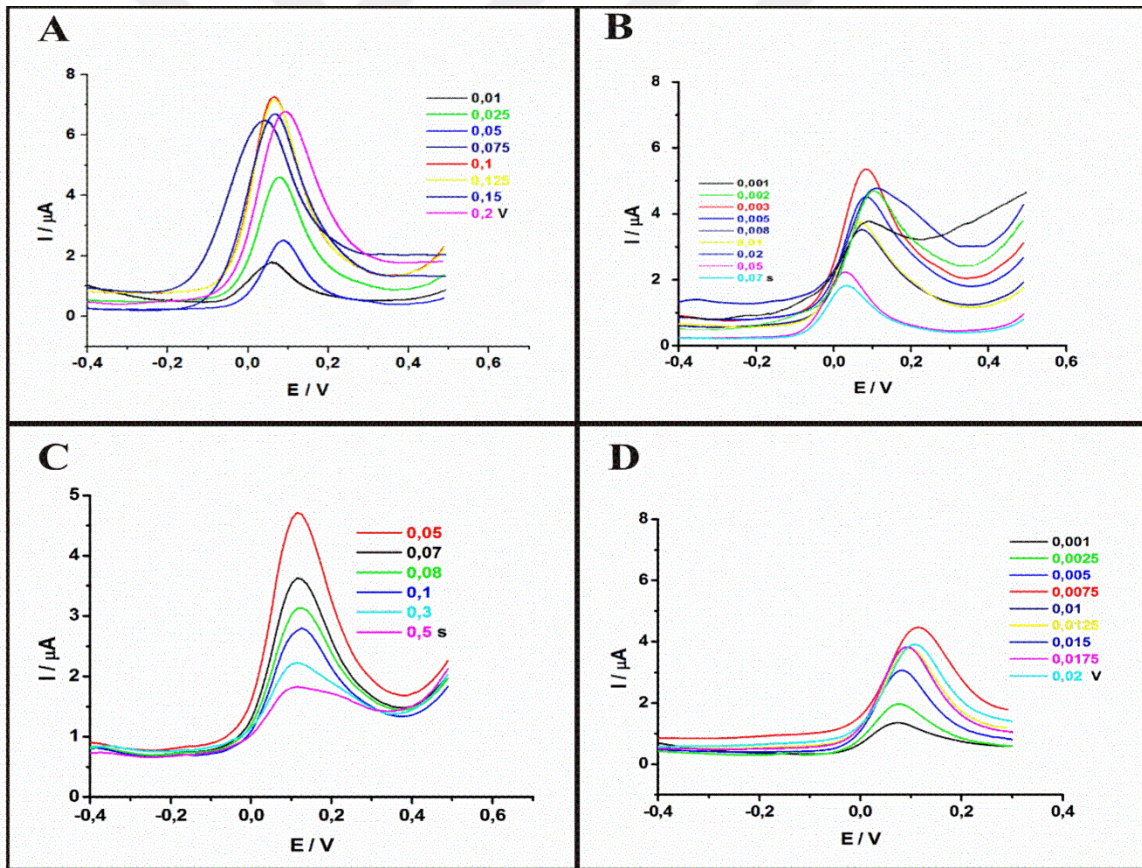


Şekil 11. Y_{II} 'ye ait pik akımlarının pH ile değişim grafiği.



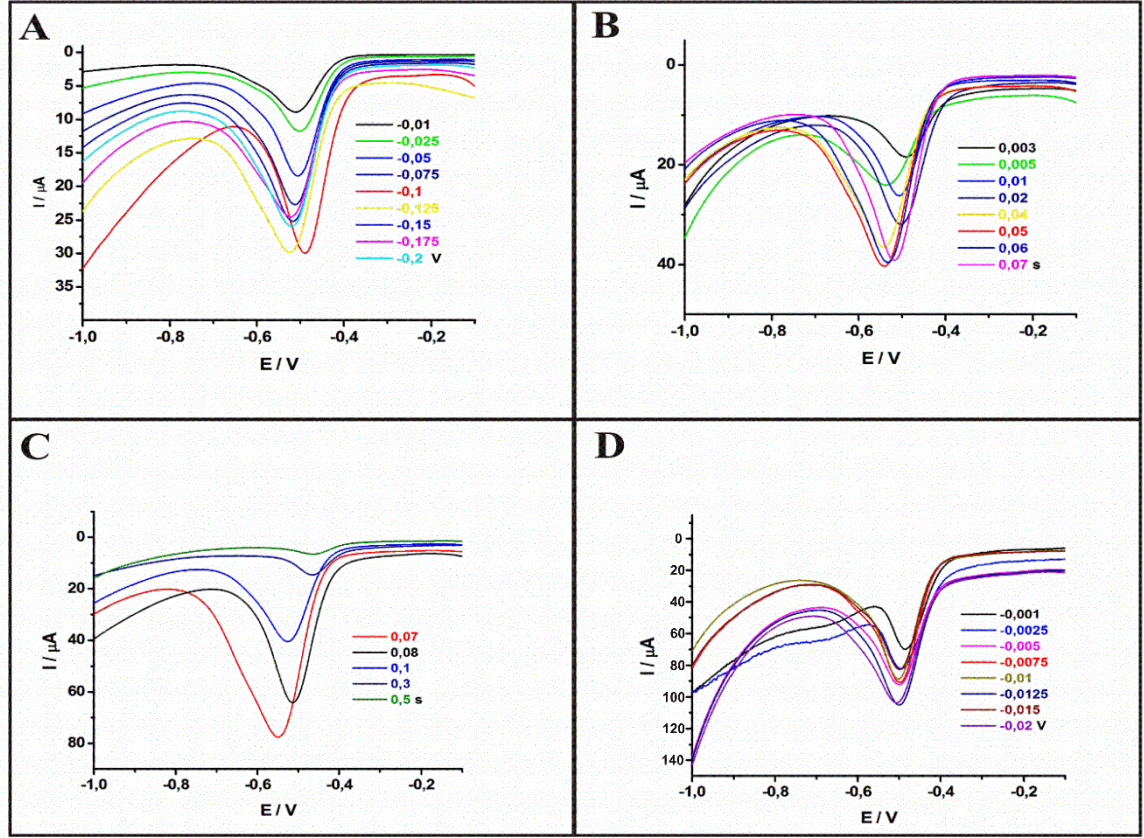
Şekil 12. Ind_1 'e ait pik akımlarının pH ile değişim grafiği.

Diferansiyel puls voltammetrisi yönteminde M_{amp} , M_{time} , In_{time} ve E_{step} , elektrokimyasal yanıtı doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir. Bu parametrelerin, yaklaşık +0,013 V'da gözlenen $Yük_{II}/İnd_{II}$ redoks çiftindeki yükseltgenme ($Yük_{II}$) ve yaklaşık -0,48 V'da gözlenen nitro gruplarının tersinmez indirgenme ($İnd_I$) pik akımları üzerindeki etkileri, her parametre için DPV'leri kaydedilerek araştırıldı (Şekil 13 ve 14). Her bir parametreye karşı her iki pik ($Yük_{II}$ ve $İnd_I$) için DPV'lerden elde edilen akım-parametre değişim grafikleri, $Yük_{II}$ için en yüksek pik akımlarının, $M_{amp}= 0,10$ V, $M_{time}= 3,0$ ms, $In_{time}= 50$ ms ve $E_{step}= 0,075$ ve $İnd_I$ için $M_{amp}= -0,10$ V, $M_{time}= 50$ ms, $In_{time}= 70$ ms ve $E_{step}= -0,075$ V değerlerinde elde edildiğini göstermektedir (Şekil 15 ve 16). Optimize edilen bu parametreler üzerinden bir sonraki basamakta TFA'nın diferansiyel puls voltammetrik tayinine yönelik çalışmalar gerçekleştirildi.

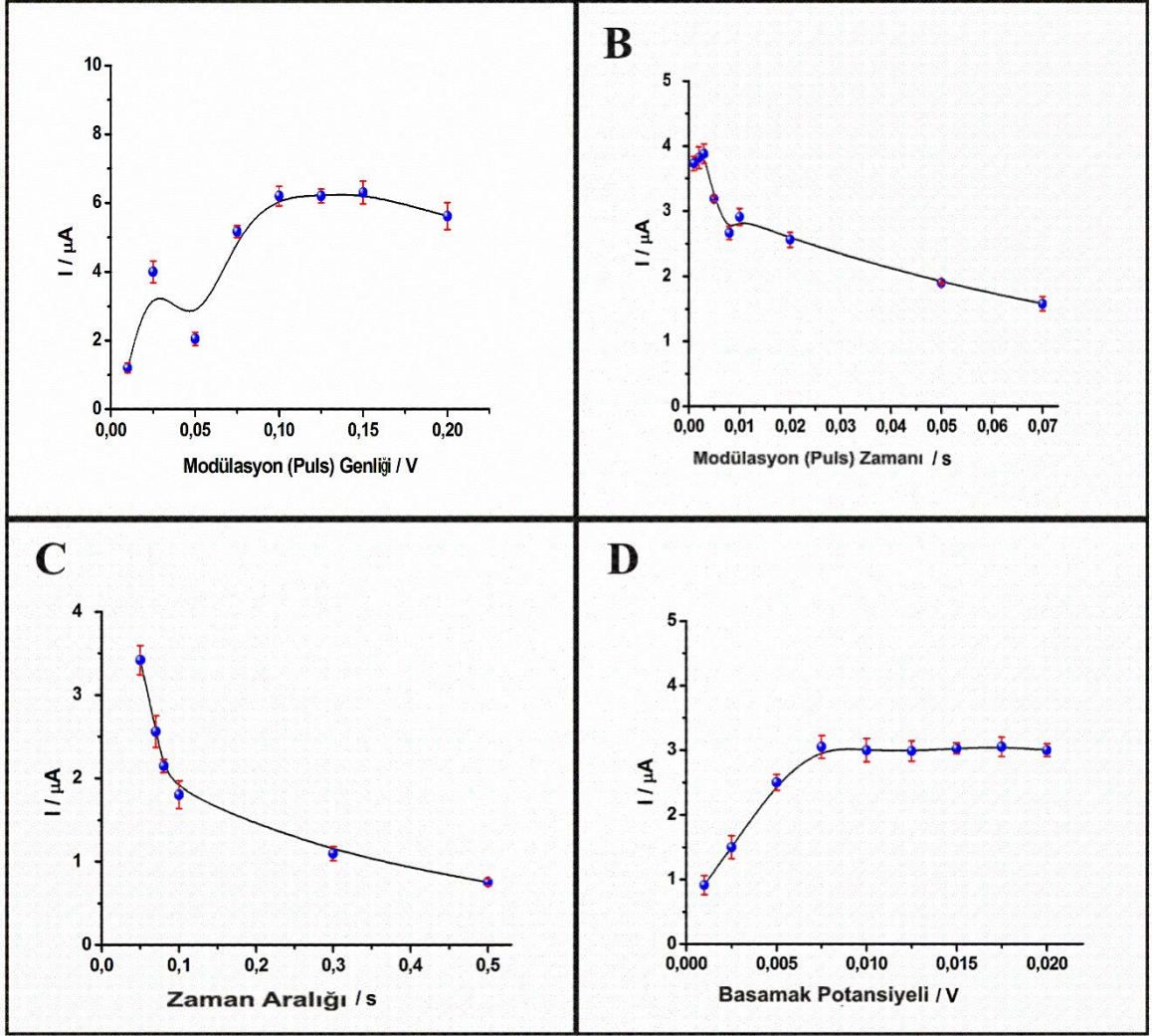


Şekil 13. GKE'de Ar ile doydurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde 0,10 mM TFA'nın farklı **A)** M_{amp} (0,01 $\rightarrow$ 0,2 V) ($E_{step}= 0,0075$ V, $M_{time}= 0,05$ s ve $In_{time}=0,1$ s), **B)** M_{time} (0,001 $\rightarrow$ 0,07 s) ($E_{step}= 0,0075$ V, $M_{amp}= 0,1$ V ve $In_{time}= 0,1$ s), **C)** In_{time} (0,05 $\rightarrow$ 0,5

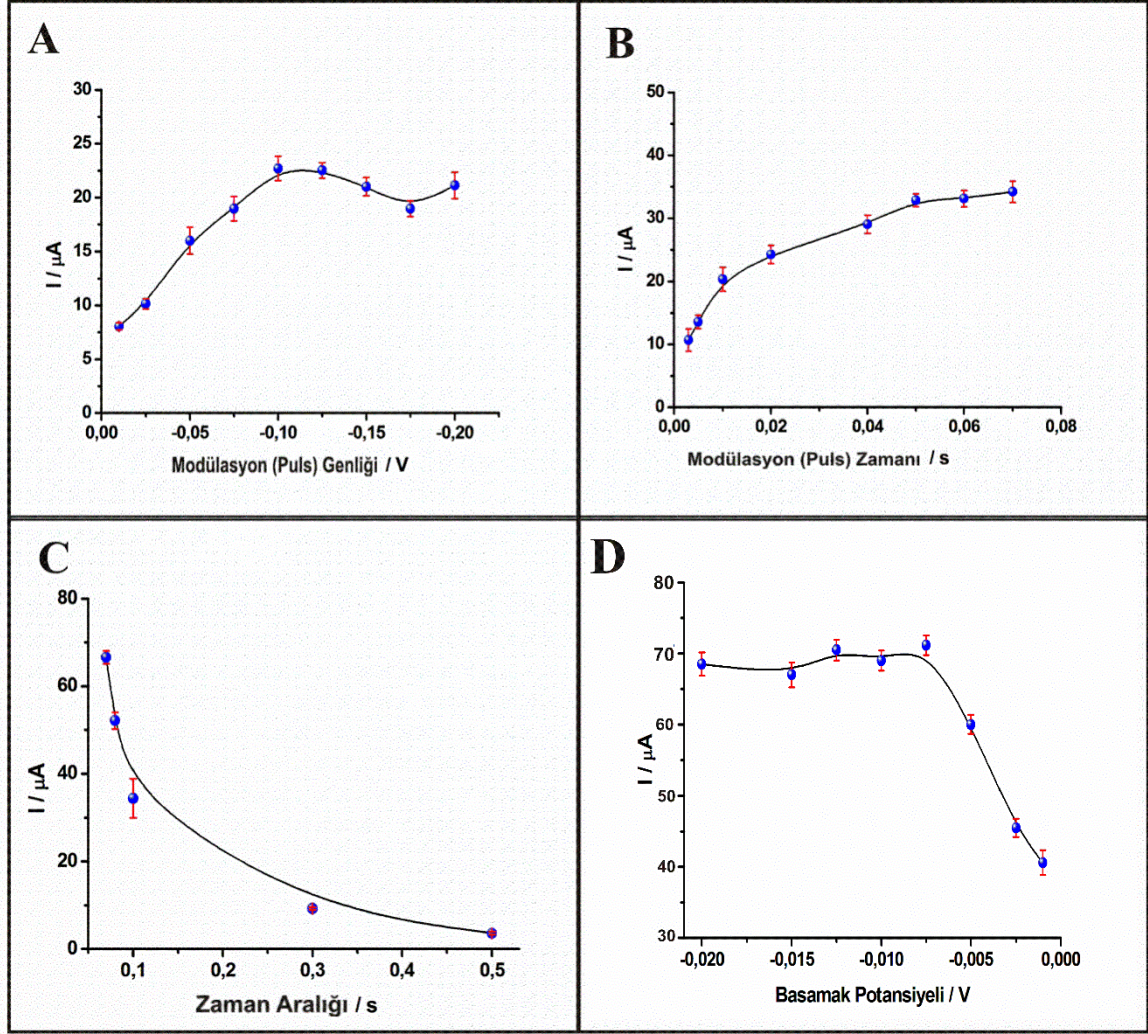
s) ($E_{\text{step}} = 0,0075 \text{ V}$, $M_{\text{amp}} = 0,1 \text{ V}$ ve $M_{\text{time}} = 0,003 \text{ s}$) ve **D)** $E_{\text{step}} (0,001 \rightarrow 0,02 \text{ V})$ ($M_{\text{amp}} = 0,1 \text{ V}$, $M_{\text{time}} = 0,003 \text{ s}$ ve $In_{\text{time}} = 0,05 \text{ s}$) koşullarında $Y_{\text{ükII}}$ için kaydedilen DPV'leri



Şekil 14. GKE'de Ar ile doyurulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde 0,10 mM TFA'nın farklı **A)** M_{amp} (-0,01 $\rightarrow$ -0,2 V) ($E_{\text{step}} = -0,0125 \text{ V}$, $M_{\text{time}} = 0,05 \text{ s}$ ve $In_{\text{time}} = 0,1 \text{ s}$), **B)** M_{time} (0,003 $\rightarrow$ 0,07 s) ($E_{\text{step}} = -0,0125 \text{ V}$, $M_{\text{amp}} = -0,1 \text{ V}$ ve $In_{\text{time}} = 0,1 \text{ s}$), **C)** In_{time} (0,07 $\rightarrow$ 0,5 s) ($E_{\text{step}} = -0,0125 \text{ V}$, $M_{\text{amp}} = -0,1 \text{ V}$ ve $M_{\text{time}} = 0,05 \text{ s}$) ve **D)** E_{step} (-0,001 $\rightarrow$ -0,02 V) ($M_{\text{amp}} = -0,1 \text{ V}$, $M_{\text{time}} = 0,05 \text{ s}$ ve $In_{\text{time}} = 0,07 \text{ s}$) koşullarında I_{ndI} için kaydedilen DPV'leri



Şekil 15. Şekil 13’de optimizasyon çalışmaları için kaydedilen DPV’ler dikkate alınarak **A)** M_{amp} , **B)** M_{time} , **C)** $I_{n_{time}}$ ve **D)** E_{step} parametrelerine karşı $Yük_{II}$ pik akımlarının değişim grafikleri.

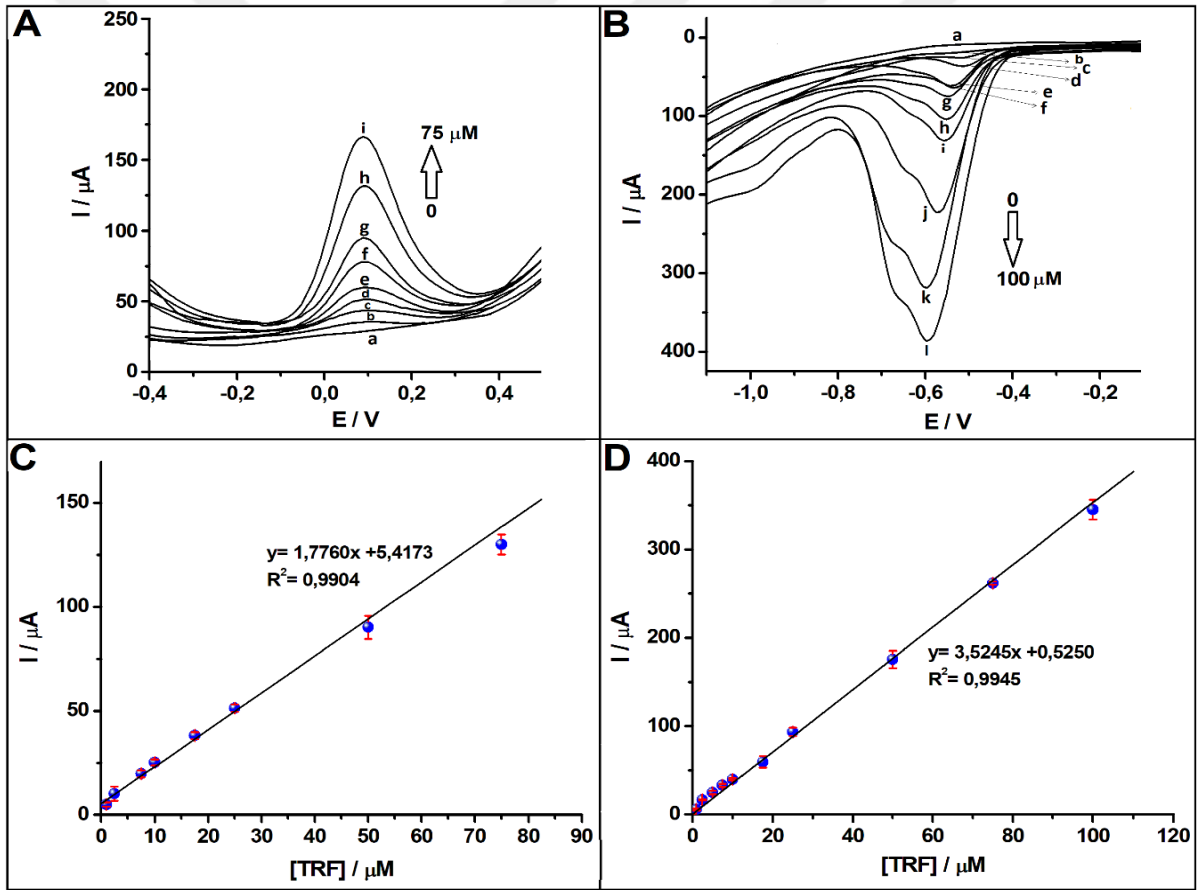


Şekil 16. Şekil 14’de optimizasyon çalışmaları için kaydedilen DPV’ler dikkate alınarak **A)** M_{amp} , **B)** M_{time} , **C)** $I_{n_{time}}$ ve **D)** E_{step} parametrelerine karşı I_{ndI} pik akımlarının değişim grafikleri.

4.5.2. Analitik Performans Çalışmaları

DPV’de belirtilen parametreler için en uygun koşullar belirlendikten sonra, TFA’nın hem $Yük_{II}$ hem de I_{ndI} için diferansiyel puls voltametrik yanıtları, herbiri için optimize edilmiş koşullar altında GKE’de kaydedildi. Bu amaçla, artan TFA derişimine bağlı olarak $Yük_{II}$ ve I_{ndI} için ayrı ayrı kaydedilen DPV’ler Şekil 17 A ve 17 B’de verilmiştir. Şekil 17 C ve 17 D’de kaydedilen kalibrasyon grafiklerinden elde edilen doğrusal yanıtlar, $Yük_{II}$ için 1,0 – 75 μM ($I (\mu A) = 1,7760 [TFA] (\mu M) + 5,4173$ ve $R^2 = 0,9904$). I_{ndI} için 0,50 – 100 μM ($I (\mu A) = 3,3930 [TFA] (\mu M) + 6,5424$ ve $R^2 = 0,9986$) aralığında bulunmuştur. BAS

değerleri, $3 \times (s_{\text{blank}}/m)$ 'ye göre hesaplandı (s_{blank} : en düşük sinyali veren TFA'nın en düşük derişiminin DPV yanıtları için hesaplanan standart sapma ve m : her kalibrasyon eğrisinden elde edilen eğim). BAS ve duyarlılık $Y_{\text{ÜkII}}$ için $0,39 \mu\text{M}$ ve $11170 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ve $\dot{I}_{\text{ndI}}$ için $0,20 \mu\text{M}$ ve $22167 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Önerilen voltametrik yöntemin kesinliği, beş ayrı GKE'de optimize edilen koşullar altında TFA'nın iki farklı derişimi ($5,0$ ve $25,0 \mu\text{M}$) için DPV'leri kaydedilerek incelenmiştir. $Y_{\text{ÜkII}}$ için $\%4,9 - 2,3$ arasında ve $\dot{I}_{\text{ndI}}$ için $\% 4,6 - 2,0$ arasında hesaplanan %BSS değerleri ($n= 5$), DP voltametrik yönteminin hem yükseltgenmeye ($Y_{\text{ÜkII}}$) hem de indirgenmeye ($\dot{I}_{\text{ndI}}$) dayalı TFA tayini için iyi tekrarlanabilirliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 17. Ar ile doyrulmuş pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) destek elektrolitinde TFA derişimine bağı olarak GKE'de optimize edilmiş koşullar altında kaydedilen DPV'ler: **A)** $Y_{\text{ÜkII}}$ için (a: 0; b: 1,0; c: 2,5; d: 7,5; e: 10; f: 17,5; g: 25; h: 50 ve i: 75 μM TFA) ve **B)** $\dot{I}_{\text{ndI}}$ için (a: 0; b: 0,5; c: 1,0; d: 2,5; e: 5,0; f: 7,5; g: 10; h: 17,5; i: 25; j: 50; k: 75 ve l: 100 μM TFA) ve **C)** $Y_{\text{ÜkII}}$ ve **D)** $\dot{I}_{\text{ndI}}$ için elde edilen doğrusal kalibrasyon eğrileri.

Önerilen yöntemin analitik performansı, literatürde çeşitli elektrot türleri ile kullanılan diğer elektrokimyasal yöntemlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 2). TFA tayini için literatürde bildirilen bazı elektrotlarla kıyaslandığında önerilen elektrot için doğrusal yanıt (Linear response, LR) aralıkları, literatürde bildirilen bazı elektrotlardan daha geniş aralıklara sahiptir. Öte yandan, rGO-PEI-AgNPs/GCE (Jafari vd., 2019), Fe₃O₄/SiO₂~FLU/MWCNT/GCE (Irandoost vd., 2018) ve MWNTs/DHP film kaplı GCE (Wen vd., 2008) gibi bazı elektrotların BAS değerleri önerdiğimiz elektrodun BAS değerlerinden daha yüksek olduğu da görülmektedir. Ancak, literatürde belirtilmiş bu elektrotlar, kullanılmadan önce zaman alıcı ve zorlu yüzey temizleme basamakları ve modifikasyon prosedürleri gerektirmektedir. Ayrıca, belirtilen bu elektrotlar maliyet açısından tek kullanımlık GKE'den daha pahalıdır. Sonuç olarak, GKE, bu elektrotlara kıyasla tek kullanımlık, düşük maliyet, modifikasyon kolaylığı, ticari kullanılabilirlik, zorlu ve zaman alıcı yüzey temizleme, parlatma ve modifikasyon prosedürlerini içermemesi gibi birçok avantaj sağlamaktadır.

Tablo 2

GKE ve literatürde TFA tayini için kullanılan çeşitli elektrotların analitiksel performanslarının karşılaştırılması.

Elektrot Türü	Metot	Yanıtın Türü	LR (μM)	BAS (μM)	Kaynak
GKE	DPV	Yük _{II}	1,0-75	0,39	Bu çalışma
		İnd _I	0,05-100	0,02	
Kitosan Modifiye CKE	DPV	İnd _I	0,249-5,79	0,0745	(Melo vd., 2008)
CKE	Adsorptive Stripping LSSV	İnd _I	0,25-1,25	0,025	(Radi, 2000)
CKE	SWV	İnd _I	0,48-32,20	0,031	(Ferro vd., 2017)
DME, SMDE	CDC-P, FSDPV	İnd _I	0,199-1.18	0,0595	(Kotouček ve Opravilová, 1996)
Sb film modifiye CKE	DPV	İnd _I	1,0-100	-	(Gajdar vd., 2016)
MWNTs/ DHP film-modifiye CKE	LSV	İnd _I	$5,0 \times 10^{-3}$ -6,0	$2,0 \times 10^{-3}$	(Wen vd., 2008)
rGO-PEI-AgNPs modifiye CKE	SWV and DPV	Yük _{II}	10^{-3} -1000	10^{-3}	(Jafari vd., 2019)
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ ~ FLU/MW CNT modifiye CKE	SWV	Yük _{II}	10^{-3} -0,20	$8,0 \times 10^{-4}$	(Irandoost vd., 2018)
AB-ILs modifiye CKE	Adsorptive Stripping LSSV	-	0,02-120	$5,0 \times 10^{-3}$	(Mirabi-semnakolai vd., 2010)

*BAS: Belirtme alt sınırı; AgNPs: Gümüş nanoparçacıklar (Silver Nanoparticles); CDC-P: Klasik DC-polarografi; CKE: Camımsı karbon elektrot; DHP: Diheksadesil hidrojen fofat (Dihexadecyl hydrogen phosphate); DME: Damlayan civa elektrot (Dropping mercury electrode); DPV: Diferansiyel puls voltammetri (Diferansiyel pulse voltammetry); FLU: Flukonazol (Fluconazole); FSDPV: Hızlı taramalı DPV (Fast scan DPV); ILs : İyonik sıvılar (Ionic liquids); k-GKE: Koşullandırılmış graft kalem elektrot; KPE: Karbon pasta elektrot; LSSV: Linear sweep stripping voltammetry (Doğrusal taramalı sıyırma voltammetrisi); LSV: Doğrusal taramalı voltammetri (Linear sweep voltammetry); PEI: Polietilen imin (Polyethylene imine); SMDE: Statik civa damla elektrot (Static mercury drop electrode); SWV: Kare dalga voltammetri (Square wave voltammetry); TFA: Trifluralin; YBKE: Yüzey baskılı karbon elektrot.

4.6. Girişim Etkisinin İncelenmesi

Su örneklerinde bulunması muhtemel önemli anyonların (S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-}), kationların (Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+) ve bazı organik pestisit türlerinin (Karbendazim, nitrobenzen, atrazin, fenol, hidrokinon, monolinuron ve tiyametoksam) TFA'nın yükseltgenmesine (Y_{II}) ve indirgenmesine ($İ_{I}$) ait diferansiyel puls voltammetrik yanıtlarına etkisi test edildi. Bu amaçla, 1000 kat iyonik ve 0,5 – 1,0 kat organik türlerin 5,0 μM TFA üzerindeki etkisi optimize edilen koşullar altında DPV'leri kaydedilerek incelendi. Y_{II} ve $İ_{I}$ akımlarındaki yüzde değişimler standart sapmaları ile Tablo 3'de verilmiştir. Bu türlerin, TFA'nın Y_{II} ve $İ_{I}$ akımlarına olan etkilerinin % 10'un altında olması nedeniyle, ilgili türlerin TFA'nın Y_{II} ve $İ_{I}$ diferansiyel puls voltammetrik yanıtlarına etkilerinin tolere edilebilir düzeylerde olduğu sonucuna varıldı. Başka bir deyişle, önerilen yöntemin, bahsedilen iyonik ve organik türleri içeren gerçek numunelerde TFA'nın seçici olarak tayinine olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

Tablo 3

Girişim çalışmalarından elde edilen sonuçlar ($[TFA] = 5,0 \mu M$ ve $n = 5$).

Girişimci Türler	Girişimci Türlerin Katları	Yanıtlardaki Değişimler (%)	
		Y_{II}	$İ_{I}$
Ca^{2+}	1000	$-3,22 \pm 0,83$	$+2,24 \pm 1,04$
Mg^{2+}	1000	$+4,88 \pm 0,29$	$+2,72 \pm 1,44$
S^{2-}	1000	$+0,65 \pm 1,04$	$-3,64 \pm 0,71$
Na^+	1000	$-3,65 \pm 0,53$	$+0,83 \pm 0,72$
NO_3^-	1000	$+0,81 \pm 0,21$	$-0,61 \pm 0,63$
CO_3^{2-}	1000	$+0,77 \pm 0,28$	$+0,81 \pm 0,40$
SO_4^{2-}	1000	$+0,25 \pm 0,05$	$+3,50 \pm 1,44$
Karbendazim	0,5	$-3,75 \pm 0,21$	$-7,68 \pm 0,31$
Nitrobenzen	0,5	$-5,91 \pm 0,21$	$-2,93 \pm 0,15$
Atrazine	1,0	$-6,43 \pm 0,60$	$-1,47 \pm 0,25$
Fenol	1,0	$-4,95 \pm 0,36$	$-3,82 \pm 0,12$
Hidrokinon	1,0	$-1,93 \pm 0,46$	$-0,87 \pm 0,25$
Monolinuron	1,0	$-7,62 \pm 0,78$	$-2,34 \pm 0,36$
Tiyametoksam	1,0	$-7,52 \pm 0,41$	$-2,91 \pm 0,45$

4.7. Su Örneklerinde TFA'nın Geri Kazanım Çalışmaları

Önerilen DPV yönteminin pratik uygulanabilirliği, Türkiye'deki farklı kaynaklardan elde edilen su örneklerinde standart ekleme yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, TFA'nın Y_{II} ve İnd_I yanıtlarına dayalı olarak geri kazanım yüzdeleri şeklinde Tablo 4'te verilmiştir. Elde edilen % 95,2 – 104,8 arasındaki geri kazanım değerleri, önerilen yöntemin çeşitli su kaynaklarında TFA'nın hassas ve doğru olarak tayini için iyi bir uygulanabilirliğe sahip olduğunu yansıtmaktadır.

Tablo 4

Su örneklerine eklenen 1,25 μM TFA'nın su numunelerinden elde edilen geri kazanım sonuçları ($n = 3$).

Su Örnekleri	Bulunan (μM)		Geri Kazanım (%)	
	Y_{II}	İnd_I	Y_{II}	İnd_I
Doğal yer altı suyu	1,26 $\pm$ 0,01	1,22 $\pm$ 0,02	100,8	97,6
Musluk suyu	1,31 $\pm$ 0,03	1,31 $\pm$ 0,01	104,8	104,8
Göl suyu	1,20 $\pm$ 0,02	1,23 $\pm$ 0,01	96,0	98,4
Dağ kaynak suyu	1.20 $\pm$ 0.03	1,19 $\pm$ 0,02	96,0	95,2

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, endokrin bozucu kimyasal ve potansiyel çevresel kirletici olarak bilinen TFA'nın elektrokimyasal davranışı modifiye edilmemiş yalın GKE kullanılarak incelendi. Bu amaçla, aşağıda verilen deneysel çalışmalar gerçekleştirildi:

1) Grafit kalem elektrot (GKE), koşullandırılmış GKE (k-GKE), camımsı karbon elektrot (CKE), karbon pasta (KPE) ve yüzey baskılı karbon (YBKE) gibi karbon içerikli elektrotlar için elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. İlk aşamada, bu elektrotların herbirinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks probunu içeren çözeltisinin CV'leri kaydedilerek, redoks çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin tersinirliği ve akımsal olarak büyüklükleri incelenerek, her bir elektrodun yüzeyinde $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenmesine ilişkin elektron transfer yatkınlıkları birbirleriyle kıyas edildi. İkinci aşamada ise, aynı redoks çiftini içeren çözelti ortamında her bir elektrodun impedans eğrileri kaydedilerek, elektrot yüzeylerinin iletkenlik özellikleri birbirleriyle karşılaştırıldı. Elde edilen EIE'lerden k-GKE, GKE, CKE, YBKE ve KPE'nin R_{ct} değerleri sırasıyla 90, 97, 1008, 1350 ve 2870 Ω olarak hesaplandı. Bu sonuçlar, CKE, YBKE ve KPE elektrotların yüzeylerinde yük transferinin yavaş olduğunu ve aynı zamanda k-GKE ve GKE'nin yüzey iletkenliğinin bu elektrotlardan çok daha yüksek olmasından dolayı yük transferinin bu iki elektrotta oldukça hızlı olduğunu göstermektedir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenme piklerinin yüksek akım değerleri ve kaydedilen CV'lerde gözlenen oldukça iyi tersinirlik ve GKE'den elde edilen EIE'lerde düşük R_{ct} değerleri, GKE'nin (kil, grafit) kompozit yapısına atfedilmiştir, çünkü bu kompozit yapı GKE ile $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti arasında elektron transferini hızlandıran geniş yüzey alanı ve yüzey gözenekliliğini sağladığı belirtilmiştir.

2) TFA'nın elektrokimyasal davranışı karbon içerikli farklı elektrotlarda döngüsel voltammetri (CV) yöntemiyle 0,10 mM TFA içeren pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde test edildi ve TFA'ya en yüksek elektrokimyasal yanıtın alındığı ve dolayısıyla voltammetrik TFA tayininde kullanılacak elektrot belirlendi.

Bu amaçla TFA'nın elektrokimyasal davranışı, belirtilen karbon içerikli elektrotlarda 0,10 mM TFA'nın pH'sı 4,0 olan BRT/MeOH içerisindeki CV'lerinin kaydedilmesiyle incelendi. Kaydedilen CV'lerden, tüm elektrotlarda, TFA'ya ait tersinmez bir indirgenme piki (I_{ndI}) ve bir tersinir redoks çifti ($Y_{ükII}/I_{ndII}$) görüldü. k-GKE ve GKE'de tersinir ($E_{Y_{ükII}} = +0,13$ V ve $E_{I_{ndII}} = +0,03$ V) ve tersinmez ($E_{I_{ndI}} = -0,48$ V) piklere ait akımların diğer elektrotlara kıyasla oldukça yüksek olduğu görüldü. $Y_{ükII}/I_{ndII}$ redoks çiftine ait tersinirlikler incelendiğinde ise CKE ve KPE'de gözlenen düşük tersinirlik, bu elektrotların yüzeyinde gerçekleşen redoks tepkimeleri sonucunda oluşan ürünlerin elektrot yüzeylerine adsorpsiyonuna bağlı olarak elektrot yüzeyinin pasifleşmesine ve dolayısıyla elektrot yüzeylerinin yavaş/zayıf elektron transfer özelliklerine bağlandı. Ayrıca, YBKE'de TFA'nın $Y_{ükII}/I_{ndII}$ redoks çiftine ait tersinirliğin ve TFA'nın pik akım yüksekliklerinin CKE ve KPE'den daha iyi olmasına rağmen, bu elektrottaki kapasitif akımın diğer elektrotlara göre oldukça yüksek olduğu ve redoks çiftine ait tersinirliğin GKE'den daha düşük olduğu saptandı. Diğer taraftan, işlem görmemiş yalın GKE'ye kıyasla işlem görmüş elektrotta (k-GKE) görülen TFA'nın tüm redoks piklerindeki akımsal azalma, TFA'nın elektronca zengin grupları ($-NO_2$, $-CF_3$ ve $-NR_2$) ile k-GKE'nin ön koşullandırılması ile elektrot yüzeyinin yükseltgenmesi sonucu yüzeyde oluşması muhtemel ve elektronca zengin karbonil ($C=O$) veya epoksi (COC) grupları arasındaki elektrostatik itmeye bağlanmıştır. GKE'de alınan yüksek voltammetrik yanıtın, GKE'nin sahip olduğu düzensiz yüzey morfolojisinin, elektrodun aktif yüzey alanında bir artış sağlaması ve bu düzensiz morfolojinin, elektron transferini iyileştirmek için elektrot yüzeyinin kenar düzlemi konumlarını aktif kılması ve elektrot yüzeyinin pasifizasyonuna daha fazla direnç sağlamasına bağlandı. Bu amaçla, TFA sensörü tasarımında GKE'nin kullanılmasına karar verildi.

3) GKE'de TFA'nın elektrokimyasal davranışı TFA'nın pH'sı 2,0 – 8,0 arasında değişen BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltilerindeki CV'leri kaydedilerek, TFA'nın yükseltgenme ($Y_{ükII}$) ve indirgenme (I_{ndI}) pikleri için en yüksek akımsal yanıtın alındığı destek elektrolit pH'sı optimize edildi. Döngüsel voltammetri (CV) yöntemiyle gerçekleştirilen pH optimizasyonu çalışmalarında, TFA'ya ait tüm redoks piklerinin pH'nın artmasıyla negatif potansiyellere kaydığı ve TFA'ya en yüksek döngüsel voltammetrik yanıtın alındığı çözelti ortamının pH 4,0 BRT/MeOH (v/v: 7/3) olduğu belirlendi. $Y_{ükII}/I_{ndII}$ pik potansiyelleri ve pH arasında çizilen

grafikten elde edilen eğimlerin (Y_{II} için 0,0567 V/pH ve I_{dI} için 0,0630 V/pH), Nernst eğimine (0,0592 V/pH) oldukça yakın olması, TFA'nın GKE yüzeyindeki redoks tepkimesinde eşit sayıda H^+ ve e^- rol aldığını gösterdi.

4) CV yönteminde tarama hızının, TFA'nın Y_{II} ve I_{dI} piklerine etkisini incelemek amacıyla, 0,10 mM TFA'nın BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde tarama hızı 10 $\rightarrow$ 1000 mV/s arasında değişen CV'leri kaydedilerek incelendi. Tarama hızının artışıyla, TFA'ya ait tüm redoks piklerinin akımlarında arttığı, tarama hızının kareköküne karşı $Y_{\text{II}}/I_{\text{dI}}$ redoks çiftinin akım, grafiklerinden elde edilen yüksek doğrusallık ($R^2= 0,9943$), elektrot yüzeyindeki kütle aktarımının difüzyon yoluyla gerçekleştiğini ortaya koydu.

5) TFA'nın diferansiyel puls voltammetrik tayini için öncelikle DPV yönteminde TFA'nın elektrokimyasal yanıtına etki eden pH, E_{step} , M_{amp} , M_{time} ve I_{time} gibi önemli parametreler optimize edilerek, hem Y_{II} hem de I_{dI} pikleri için TFA'nın diferansiyel puls voltammetrik tayinde bu parametreler için en uygun şartlar belirlendi. TFA'nın diferansiyel puls voltammetrik tayinini gerçekleştirmek amacıyla, pH'sı 4,0 olan BRT/MeOH (v/v: 7/3) çözeltisinde hem Y_{II} hem de I_{dI} pikleri için TFA'nın artan derişimlerine bağlı DPV'ler her iki pik için optimize edilen koşullar altında kaydedildi. GKE'de TFA'nın artan derişimlerine karşı kaydedilen DPV'lerden, Y_{II} ve I_{dI} piklerine ait akımlar hesaplanarak, TFA'nın derişimine karşı pik akım değişimi incelendi. GKE'de gerçekleştirilen diferansiyel puls voltammetrik ölçümler neticesinde, oldukça düşük BAS değerlerinde (Y_{II} ve I_{dI} için sırasıyla 0,39 ve 0,02 μM) TFA'yı algılayabildiği görüldü. Ayrıca, GKE'de oldukça geniş derişim aralıklarında (Y_{II} ve I_{dI} için sırasıyla 1,0 – 75,0 μM ve 0,05 – 100,0 μM) TFA'ya doğrusal yanıtlar alınmasıyla birlikte, tasarlanan sensörün TFA'yı yüksek duyarlılıklarda (Y_{II} ve I_{dI} için sırasıyla 11170 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ve 22167 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$) tayinine imkân sağladığı not edildi. Doğrusal aralık, BAS, ve duyarlılık gibi sensörün analitiksel performansını belirleyen önemli parametreler hem Y_{II} hem de I_{dI} için belirlendi (Tablo 2). Geçekleştirilen DPV çalışmaları, modifiye edilmemiş GKE'nin TFA'nın hassas ve seçici tayininde kullanılabileceğini gösterdi. Ek olarak, GKE, TFA'nın tayini için kabul edilebilir tekrarlanabilirlik sergilemiştir. Önerilen elektrokimyasal yöntem, gerçek örnek çalışmalarından elde edilen TFA'nın kabul edilebilir geri kazanım sonuçlarına bağlı olarak çeşitli su

numunelerinde TFA'nın tayininde başarıyla kullanılmıştır (Tablo 4). Tasarlanan sensörün analitiksel performansı bu parametreler üzerinden literatürde gerçekleştirilmiş çeşitli elektrokimyasal TFA sensörü çalışmalarıyla kıyaslanmış (Tablo 2) ve önerilen metodun analitiksel performansının literatürdeki benzer çalışmalar ile mukayese edilebilir düzeyde olduğu kanaatine varıldı.

6) Tasarlanan TFA sensörünün tekrarlanabilirliği, beş (5) GKE elektrot için TFA'nın farklı derişimlerinin (5,0 ve 25,0 μM) diferansiyel puls voltammetrik yanıtları optimize edilen koşullar altında kaydedilerek incelendi. DPV'lerden elde edilen Yük_{II} / İnd_{II} pik akımları için sırasıyla %4,9 – 2,3 arasında ve %4,6 – 2,0 arasında hesaplanan düşük %BSS değerleri ($n=5$), tasarlanan sensörün TFA'nın hem yükseltgenmesine (Yük_{II}) hem de indirgenmesine (İnd_{I}) yüksek kesinlikte tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini gösterdi.

7) Tasarlanan TFA sensörünün seçiciliği, gerçek örneklerde bulunması muhtemel önemli anyonların (S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-}), katyonların (Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+) ve bazı organopestisit türlerinin (Karbendazim, nitrobenzen, atrazin, fenol, hidrokinon, monolinuron ve tiyametoksam), TFA'nın yükseltgenmesine (Yük_{II}) ve indirgenmesine (İnd_{I}) ait diferansiyel puls voltammetrik yanıtlarına etkileri araştırıldı. Bu amaçla, 5,0 μM TFA için kaydedilen Yük_{II} ve İnd_{I} pik akımlarına 1000 kat iyonik ve 0,5 – 1,0 kat organik türlerin etkisi DPV'leri kaydedilerek incelendi. Standart sapmaları ile verilen Yük_{II} ve İnd_{I} akımlarındaki yüzde değişimlerin % 10'dan düşük olması sebebiyle, önerilen yöntemin, bahsedilen iyonik ve organik türleri içeren gerçek örneklerde TFA'nın seçici tayin edilebileceği sonucuna varıldı (Tablo 4.).

8) Tasarlanan TFA sensörünün gerçek örneklere uygulanabilirliğinin testi için farklı su örneklerinden TFA'nın geri kazanım çalışmaları gerçekleştirildi. TFA'nın Yük_{II} ve İnd_{I} pikleri dikkate alınarak hesaplanan yüksek geri kazanım yüzdeleri (% 95,2 – 104,8), önerilen yöntemin gerçek örneklerde TFA'nın seçici, hassas ve doğru olarak tayine yönelik iyi bir uygulanabilirliğe sahip olduğunu gösterdi (Tablo 4.).

Bu çalışma sonucunda, GKE kullanılarak TFA'nın diferansiyel puls voltammetrik yöntemle hızlı, basit, düşük maliyetli ve oldukça duyarlı bir şekilde tayini gerçekleştirildi. Sonuç olarak, GKE'nin kullanılmasıyla elektroaktif olan farklı birçok organo pestisit türleri için basit, hızlı, düşük maliyetli ve duyarlı elektrokimyasal tayin yöntemlerinin geliştirilebileceği düşünülmektedir.



KAYNAKÇA

- Akanda R., Sohail M., Aziz A., ve Kawde A. (2015). “Recent Advances in Nanomaterial-Modified Pencil Graphite Electrodes for Electroanalysis”. *Electroanalysis*, 28(3): 408-424. <https://doi.org/10.1002/elan.201500374>
- Arslan E., (2016). “Elektrokimyasal Yöntemler ile Monometalik Paladyum ve Bimetalik Paladyum-Altın Nanopartikül Modifiye Polipirolin Film Elektrotların Geliştirilmesi ve Analitik Uygulamaları”. Doktora Tezi Gazi Üniversitesi, Sayfa:33.
- Annu, Sharma S., Jain R., ve Raja A. N. (2020). “Review-Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Meterial”. *Journal of the Electrochemical Society*, 167(3): 037501. <https://doi.org/10.1149/2.0012003JES>
- Aslışen B., Koçak Ç. C., ve Koçak S. (2019). “Electrochemical Determination of Sesamol in Foods by Square Wave Voltammetry at a Boron-Doped Diamond Electrode”. *Analytical Letters*, 53 (3): 343-354. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1650752>
- Ayaz S., Dilgin Y., Apak R. (2020b). “Flow Injection Amperometric Determination of Hydrazine at a cupric-Neocuproine Complex/Anionic Surfactant Modified Disposable Elctrode”. *Mirochemical Journal*, 159: 105457. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105457>
- Ayaz S., Karakaya S., Emir G., Dilgin G. D., Dilgin Y. (2020a). “A novel Enzyme-free FI-Amperometric Glucose Biosensor at Cu Nanoparticles Modified Graphite Pencil Electrode”. *Microchemical Journal*, 154: 104586. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104586>
- Ballesteros-Gómez A. ve Rubio S. (2011). “Recent Advances in Environmental Analysis”. *ACS Publications*, 83 (12): 4579-4613. <https://doi.org/10.1021/ac200921j>
- Bergman A., Brouwer A., Harrison T. P., Humfrey C. D., Keiding N., Sharpe R. M. ve Randall G. (1996). European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife, Weybridge, UK: Report of Proceedings. Publish in Annals of Medicine.

- Berny P. (2007). "Pesticides and the intoxication of wild animals". *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, 30(2): 93-100. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2885.2007.00836.x>
- Bouvier G., Blanchard O., Momas I. ve Seta N. (2006). "Pesticide Exposure of Non-Occupationally Exposed Subjects Compared to Some Occupational Exposure: A French Pilot Study". *Science of the Total Environment*, 366(1): 74-91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.016>
- Chauhan N., ve Pundir C. S. (2011). "An Amperometric Biosensor Based on Acetylcholinesterase Immobilized Onto Iron Oxide Nanoparticle/Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Gold Electrode for Measurement of Organophosphorus Insecticides". *Analytica Chimica Acta*, 701(1): 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.06.014>
- Cheng X., Wang Q., Zhang S., Zhang W., He P., ve Fang Y. (2007). "Determination of Four Kinds of Carbamate Pesticides by Capillary Zone Electrophoresis with Amperometric Detection at a Polyamide-Modified Carbon Paste Electrode". *Talanta*, 71(3): 1083-1087. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.06.001>
- Christopher F. C., Kumar P. S., Christopher F. J. Joshiba G. J., ve Madhesh P. (2020). "Recent Advancements in Rapid Analysis of Pesticides Using Nano Biosensors: A Present and Future Perspective". *Journal of Cleaner Production*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122356>
- Ciucu A. A., Negulescu C. ve Baldwin R. P. (2003). "Detection of Pesticides Using an Amperometric Biosensor Based on Ferrophthalocyanine Chemically Modified Carbon Paste Electrode and Immobilized Biezymatic System". *Biosensors and Bioelectronics*, 18(2-3): 303-310. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(02\)00173-2](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(02)00173-2)
- David G. I., Popa D. E. ve Buleandra M. (2017). "Pencil Graphite Electrodes: A Versatile Tool in Electroanalysis". *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2017: 22. <https://doi.org/10.1155/2017/1905968>
- Damalas C. A. ve Eleftherohorinos I. (2011). "Pesticide Exposure, Safety Issues and Risk Assessment Indicators". *International journal Environ Res Public Health*, 8(5): 1402-19. <https://doi.org/10.3390/ijerph8051402>

- Dede Eda, Sağlam Ö. Ve Dilgin Y. (2014). “Sensitive Voltammetric Determination of Niclosamide at a disposable pencil graphite electrode”. *Electrochimica Acta*, 127: 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.153>
- Dilgin D. G. ve Karakaya S. (2016). “Differential Pulse Voltammetric Determination of Acyclovir in Pharmaceutical Preparations Using a Pencil Graphite Electrode”. *Materials Science and Engineering: C*, 63: 570-576. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.079>
- Ding J., Zhang H., jia F., Qin W., ve Du D. (2014). “Assembly of Carbon Nanotubes on a Nanoporous Gold Electrode for Acetylcholinesterase Biosensor Desingn”. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 199: 284-290. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.012>
- Du D., Ding J., Tao Y., ve Chen X. (2008). “ Application of Chemisorption/Desorption Process of Thiocholine for Pesticide Detection Based on Acetylcholinesterase Biosensor”. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 134(2): 908-912. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.06.040>
- Du Y., Zhang N., ve Wang C. (2010). “Photo-Catalytic Degradation of Trifluralin by SnO₂-Doped Cu₂O Crystals”. *Catalysis Communications*, 11: 670-674. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.01.021>
- Emir G., Dilgin Y., Apak R. (2019). “A New Redox Mediator (Cupric-Neocuproine Complex)-Modified Pencil Graphite Electrode fort he Electrocatalytic Oxidation of H₂O₂: A Flow Injection Amperometric Sensor”. *ChemElectroChem*, 7(3): 649-658. <https://doi.org/10.1002/celc.201901765>
- Emir G., Karakaya S., Dilgin Y. (2020). “Pyrocatechol Violet Modified Graphite Pencil Elecrode for Flow Injection Amperometric Determination of Sulfide”. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(3): 248-256. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00605>
- Fernandes T. C. C., Pizano M. A. ve Marin-Morales M. A. (2013). “Characterization, Modes of Action and Effects of Triluralin: A Review”. *Herbicides-Current Research and Case Studies in Use*, InTech. <https://doi.org/10.5772/55169>
- Ferro C. E., Cardoso C. A. L., ve Arruda G. J. (2017). “Voltammetric Detection of Trifluralin in Tap Water, Fruit Juice, and Vegetable Extracts in the Presence of

- Surfactants". *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 52: 762-769.
<https://doi.org/10.1080/03601234.2017.1356679>
- Gan N., Yang X., Xie D., Wu Y. ve Wen W. (2010). "A Disposable Organophosphorus Pesticides Enzyme Biosensor Based on Magnetic Composite Nano-Particles Modified Screen Printed Carbon Electrode". *MDPI*, 10(1): 625-638.
<https://doi.org/10.3390/s100100625>
- Garrido E. M., Delerue-Matos C., Lima J. L. F. C. ve Brett A. M. O. (2004). "Electrochemical Methods in Pesticides Control". *Analytical Letters*, 37(9): 1755-1791. <https://doi.org/10.1081/AL-120039425>
- Gajdár J., Barek J., ve Fischer J. (2016). "Antimony film electrodes for voltammetric determination of pesticides Trifluralin". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 778: 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.08.011>
- Gege Ü., Karakaya S., ve Dilgin Y. (2021). "Sensitive Electrochemical Determination of Trifluralin at a Disposable Pencil Graphite Electrode". *Electroanalysis*, 33(6): 1547-1556. <https://doi.org/10.1002/elan.202060618>
- Golestanifar F., Karimi-Maleh H., Atar N., Aydoğdu E., Ertan B., Taghavi M., Yola M. L., ve Ghaemy M. (2015). "Voltammetric Determination of Hydroxylamine Using a Ferrocene Derivative and NiO/CNTs Nanocomposite Modified Carbon Pasta Electrode". *International of Electrochemical Science*, 10: 5456-5464.
- González M., Gutiérrez-Capitán M., Niu P., Baldi A., Jiménez-Jorquera C., ve Sánchez C. F., (2016). "Electrochemical Devices for the Detection of Priority Pollutants Listed in the EU Water Framework Directive". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77: 186-202. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.023>
- Gorell J. M., Johnson C. C., Rybicki B. A., Peterson E. L. ve Richardson R. J. (1998). "The risk of Parkinson's disease with exposure to pesticides, farming, well water and rural living". *American Academy of Neurology*, 50(5): 1346-1350.
<https://doi.org/10.1212/WNL.50.5.1346>
- Güneş M., Dilgin Y. (2019). "Flow Injection Amperometric Determination of NADH at a Calmagite-Modified Pencil Graphite Electrode". *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly*, 150: 1425-1432. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02446-y>

- Güneş M., Karakaya S., ve Dilgin Y. (2020). "Development of an Interference-Minimized Amperometric-FIA Glucose Biosensor at a Pyrocatechol Violet/Glucose Dehydrogenase-Modified Graphite Pencil Electrode". *Chemical Papers*, 74: 1923-1936. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-01036-w>
- Haghighi M., Irandoust M., ve Shariati-Rad M. (2019). "Simultaneous Determination of Antinonin and Trifluralin by Electrochemical Method and Net Analyte Signal Interferent Modeling". *Microchemical Journal*, 146: 34-40. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.055>
- Irandoust M. ve Haghighi M. (2016). "Fabrication of a new modified gold electrode based on gold nanoparticles and nanomagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2(\text{CH}_2)^3\text{-SH}$ core Shell for electrochemical evaluation and determination of dinitramine herbicide in water". *RSC Advances*, 6: 49798-49805. <https://doi.org/10.1039/C6RA06187G>
- Irandoust M., Haghighi M., Taherpour A. A. ve Jafarzadeh M. (2018). "Electrochemical Sensing of Trifluralin in Water by Fluconazole-Immobilized $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2$ Nanomagnetic Core-Shell Linked to Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode; an Experimental and Theoretical Modeling". *Journal of the Iranian Chemical Societ*, 15: 719-732. <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1271-1>
- İbrahim H., Temerk Y. ve Farhan N. (2016). "Electrochemical sensor for individual and simultaneous determination of guanine and adenine in biological fluids and in DNA based on a nano-In-ceria modified glassy carbon paste electrode". *RSC Advances*, 6: 90220-90231. <https://doi.org/10.1039/C6RA13704K>
- Jadon N., Jain R., Sharma S., ve Singh K. (2016). "Recent Trends in Electrochemical Sensors for Multianalyte Detection-A Review". *Talanta*, 161: 894-916. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.084>
- Jadon N., Jain R., Aribam N. G., ve Chauhan P. (2017). "Review-Monitoring of Endogenous Antioxidants: An Electroanalytical Approach". *Journal of the Electrochemical Society*, 164(4): H266. <https://doi.org/10.1149/2.1311704jes>
- Jafari M., Hasanzadeh M., Karimian R. ve Shadjou N. (2019). "Sensitive detection of Trifluralin untreated human plasma samples using reduced graphene oxide modified by polyethylene imine and silver nanoparticles: A new platform on the analysis of

- pesticides and chemical injuries”. *Microchemical Journal*, 147: 741-748.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.092>
- Jiang X., Li D., Xu X., Ying Y., Li Y., Ye Z., ve Wang J. (2008). “Immunosensors for Detection of Pesticide Residues”. *Biosensors and Bioelectronics*, 23 (11): 1577-1587. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.01.035>
- Jordan M. A. ve Wilson L. (1998). “The Use and Action of Drugs in Analyzing Mitosis”. *Methods Cell Biol*, 61: 267-295. [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(08\)61986-X](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(08)61986-X)
- Ju K., Feng X., Feng J., Zhang Q., Xu T., Wei J. ve Wang A. (2015). “Biosensor for Pesticide Triazophos Based on Its Inhibition of Acetylcholinesterase and Using a Glassy Carbon Electrode Modified With Coral-Like Gold Nanostructures Supported on Reduced Graphane Oxide”. *Microchimica Acta*, 182: 2427-2434.
<https://doi.org/10.1007/s00604-015-1584-7>
- Karabiberoğlu Ş. U., Koçak Ç. C., ve Dursun Z. (2019). “An Over-Oxidized Poly(Rutin) Modified Electrode for Selective and Sensitive Determination of Catechol and Hydroquinone”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 850: 113
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113415>
- Karakaya S., Dilgin Y. (2019). “Minimization of Interferences in Flow Injection Amperometric Glucose Biosensor Based on Oxidation of Enzymatically-Produced H₂O₂”. *Electroanalysis*, 31(7): 1373-1380. <https://doi.org/10.1002/elan.201800887>
- Karakaya S. (2019). “Development of an Amperometric Hydrazine Sensor at a Disposable Poly (Alizarin Red S) Modified Pencil Graphite Electrode”. *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly*, 150: 1911-1920. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-02513-4>
- Karakaya S. ve Dilgin D. G. (2019). “Low-Cost Determination of Cetirizine by Square Wave Voltammetry in a Disposable Electrode”. *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly*, 150: 1003-1010. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2384-2>
- Karakaya S., Kartal B. ve Dilgin Y. (2020b). “Ultrasensitive voltammetric detection of an antimalarial drug (amodiaquine) at a disposable and low cost electrode”. *Monatshefte für Chemie*, 151: 1019-1026. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02637-y>

- Karakaya S., Kartal B. ve Dilgin Y. (2020a). "Development and application of a sensitive, disposable and low-cost electrochemical sensing platform for an antimalarial drug: amodiaquine based on poly(calcein)-modified pencil graphite electrode". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020: 179332. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1791332>
- Kariuki J. K. (2012). "An Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Pencil Graphite Electrodes". *Journal of The ELctrochemical Society*, 159(9): H747. <https://doi.org/10.1149/2.007209jes>
- Koçak Ç. C. ve Koçak S. (2019). "Enhanced Electrochemical Determination of Catechol and Hydroquinone Based on Pd Nanoparticles/Poly(Taurine) Modified Glassy Carbon Electrode". *Electroanalysis*, 32(2): 358-366.
- Kotouček M., ve Opravilalová M. (1996). "Voltammetric Behaviour of Some Nitropesticides at the Mercury Drop Electrode". *Analytica Chimica Acta*, 329(1-2): 73-81. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00133-X](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00133-X)
- Kozub B. R. Rees N. V., ve Compton R. G. (2010). "Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes ?". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143(2): 539-546. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.065>
- Lin Y., Lu F., ve Wang J. (2004). "Disopable Carbon Nanotube Modified Screen-Printed Biosensor for Amperometric Detection of Organophosphorus Pesticides and Nerve Agents". *Electroanalysis*, 16(1-2): 145-149. <https://doi.org/10.1002/elan.200302933>
- Lushchak V. I., Matviishyn T. M., Husak V. V., Storey J. M. ve Storey K. B. (2018). "Pesticide Toxicity: a Mechanistic Approach". *EXCLI Journal*, (17): 1101-1136.
- Manisankar P., Sundari A. P., Sasikumar R. ve Palaniappan SP. (2008). "Electroanalysis of Some Common Pesticides Using Conducting Polymer/Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode". *Talanta*, 76(5): 1022-1028. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.056>
- Melo A. M. S., Valentim I. B. Goulart M. O. F. ve Abreu F. C. (2008). "Adsorption studies of Trifluralin on chitosan and its voltammetric determination on a modified chitosan glassy carbon electrode". *J. Braz. Chem Soc.*, 19(4): 704-710. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000400014>

- Mirabi-semnakolaii A., Daneshgar P., Moosavi-Movahedi A. A., Rezayat M., Norouzi P., Nemati A., ve Farhadi M. (2011). "Sensitive Determination of Herbicide Trifluralin on the Surface of Copper Nanowire Electrochemical Sensor". *Journal Solid State Electrochem*, 15: 1953-1961. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1212-8>
- Morejohn L. (1991). "The molecular pharmacology of plant tubulin and microtubules". *The Cytoskeletal Basis of Plant Growth and Form*. 1991: 29-43.
- Munger R., Isacson P., Hu S., Burns T., Hanson J., Lynch C. F., Cherryholmes K., Van Dorpe P., ve Hausler W. Jr. (1997). "Intrauterine Growth Retardation in Iowa Communities with Herbicide-Contaminated Drinking Water Supplies". *Environmental Health Perspectives*, 105(3): 308-314. <https://doi.org/10.1289/ehp.97105308>
- Noori S. J., Mortensen J. ve Geto A. (2020). "Recent Development on the Electrochemical Detection of Selected Pesticides: A Focused Review". *MDPI*, 20(8): 2221. <https://doi.org/10.3390/s20082221>
- Oliveira T.M.B.F., Barroso M. F., Morais S., Lima-Neto P., Correia A. N., Oliveira M.B.P.P. ve Delerue-Matos C. (2013). "Biosensor Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes Paste Electrode Modified with Laccase for Pirilmicarb Pesticide Quantification". *Talanta*, 106: 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.12.017>
- Özcan A., Gürbüz M., ve Özcan A. A., (2018). "Preparation of a Disposable and Low-Cost Electrochemical Sensor for Protham Detection Based on Over-Oxidized Poly(Thiophene) Modified Pencil Graphite Electrode". *Talanta*, 187: 125-132. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.018>
- Pérez-Fernández B., Costa-García A., ve Escosure-Muniz A. (2020). "Electrochemical (Bio)Sensors for Pesticides Detection Using Screen-Printed Electrodes". *MDPI*, 10(4): 32. <https://doi.org/10.3390/bios10040032>
- Pesticide Properties DataBase. Trifluralin (2009, 11 Temmuz). Erişim adresi: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/667.htm>
- Pisoschi A. M., Pop A., Iordache F., Stanca L., Bileanu L., ve Serban A. I., (2021). "Antioxidant Determination with the Use of Carbon-Based Electrodes". *MDPI*, 9(4): 72. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9040072>

- Radi A. E. (2000). "Adsorptive Stripping Determination of Trifluralin on a Glassy Carbon Electrode". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 76(1): 61-68. <https://doi.org/10.1080/03067310008034118>
- Sanders P. F., ve Seiber J. N. (1983). "A Chamber for Measuring Volatilization of Pesticides from Model Soil and Water Disposal Systems". *Chemosphere*, 12: 999-1012. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(83\)90252-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(83)90252-7)
- Sağlam Ö., Dilgin D. G., Ertek B., ve Dilgin Y. (2016). "Differential pulse voltammetric determination of eugenol at a pencil graphite electrode". *Materials Science and Engineering: C*, 60: 156-162. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.031>
- Sağlam Ö., Önder F., Güngör T., Ay M., ve Dilgin Y. (2018). "Electrochemical behavior and voltammetric determination of some nitro-substituted benzamide compounds". *Turkish Journal of Chemistry*, 42: 780-793. <https://doi.org/10.3906/kim-1705-51>
- Schug T. T., Janesick A., Blumberg B. ve Herold J. J. (2011). "Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility". *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 127 (3-5): 204-215. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2011.08.007>
- Stoker T. E. ve Kavlock R. J. (2010). "Chapter 18 – Pesticides as Endocrine-Disrupting Chemicals". Hayes' Handbook of Pesticides Toxicology (Third Edition), 2010: 551-569. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-1.00018-5>
- Teoman İ. Karakaya S. ve Dilgin Y. (2019). "Sensitive and Rapid Flow Injection Amperometric Hydrazine Sensor Using an Electrodeposited Gold Nanoparticle Graphite Pencil Electrode". *Analytical Letters*, 52 (13): 2041-2056. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1591429>
- Thiyagarajan N., Chang j., Senthilkumar K., ve Jen J-M. (2014). Disposable Electrochemical Sensors: A Mine Review". *Electrochemistry Communications*, 38: 86-90. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.11.016>
- Torrinha Á., Amorim C., Montenegro M., ve Araújo A. N. (2018). Biosensing Based on Pencil Graphite Electrodes". *Talanta*, 190: 235-247. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.086>

- Vu D., Ertek B., Dilgin Y., Červenka L. (2015). "Voltammetric Determination of Tannic Acid in Beverages Using Pencil Graphite Electrode". *Food Analysis*, 33: 72-76. <https://doi.org/10.17221/221/2014-CJFS>
- Ying G. G., ve Williams B. (2000). "Laboratory Study on Leachability of Five Herbicides in South Australian Soils". *Journal Environ Sci Health B.*, 35(2): 121-141. <https://doi.org/10.1080/03601230009373259>
- Wang J. ve Chen Q. (1995). "Remote Electrochemical Biosensor for Field Monitoring of Phenolic Compounds". *Analytica Chimica Acta*, 312 (1): 39-44. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00207-G](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00207-G)
- Wang J. (2002). "Real-Time Electrochemical Monitoring: Toward Green Analytical Chemistry". *Accounts of Chemical Research*, 35(9): 811-816. <https://doi.org/10.1021/ae010066e>
- Wen X., Fei J., Chen X., Yi L., Ge F. ve Huang M. (2008). "Electrochemical Analysis of Trifluralin Using a Nanostructuring Electrode with Multi-Walled Carbon Nanotubes". *Environmental Pollution*, 156(3): 1015-1020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.05.002>
- Xie C., Li H., Li S., Wu J., ve Zhang Z. (2010). "Surface Molecular Self-Assembly for Organophosphate Pesticide Imprinting in Electropolymerized Poly(p-Aminothiophenol) Membranes on a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode". *Analytical Chemistry*, 82(1): 241-249. <https://doi.org/10.1021/ac901860t>
- Xu N., Ding Y., Ai H., ve Fei J. (2010). "Acetylene Black-Ionic Liquids Composite Electrode: A Novel Platform for Electrochemical Sensing". *Microchimica Acta*, 170: 165-170. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0384-3>

EKLER



Sensitive Electrochemical Determination of Trifluralin at a Disposable Pencil Graphite Electrode

Ümit Gege,^[a] Serkan Karakaya,^[a] and Yusuf Dilgin*^[a]

Abstract: A sensitive differential pulse (DP) voltammetric method has been proposed for the determination of trifluralin (TFA) based on both its reduction and oxidation at a disposable pencil graphite electrode (PGE). DP voltammograms recorded under optimized conditions show that oxidation and reduction peak currents increased linearly in the range from 1.0 to 75.0 μM and

from 0.50 to 100.0 μM TFA, respectively. LOD and sensitivity values have been determined as 0.39 μM and 11170 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ for oxidation and as 0.20 μM and 22167 $\mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ for reduction. The acceptable recovery values (95.2–104.8 %) were obtained from real water samples.

Keywords: Differential Pulse Voltammetry Electrochemical Sensor Pencil Graphite Electrode Pesticide Trifluralin

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

İsim SOYİSİM :

Doğum Yeri :

Doğum Tarihi :

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi :

Yüksek Lisans Öğrenimi :

Bildiği Yabancı Diller :

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

İLETİŞİM

E-posta Adresi :

ORCID :