



**İSKENDERUN TEKNİK**

ÜNİVERSİTESİ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK  
LİSANS  
TEZİ**

**LİNDAN TAYİNİ İÇİN KARBON  
NİTRİT NANOTÜP/POLİOKSOMETALAT  
HİBRİTİ TEMELLİ MOLEKÜLER  
BASKILI ELEKTROKİMYASAL  
SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI**

**Canan Pelin BÖKE**

KİMYASAL, BİYOLOJİK, RADYOLOJİK, NÜKLEER TEHDİTLERİ YÖNETİMİ ANABİLİM DALI

OCAK 2021





**LİNDAN TAYİNİ İÇİN KARBON NİTRİT NANOTÜP/POLİOKSOMETALAT  
HİBRİTİ TEMELLİ MOLEKÜLER BASKILI ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN  
HAZIRLANMASI**

**Canan Pelin BÖKE**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYASAL, BİYOLOJİK, RADYOLOJİK, NÜKLEER TEHTİDLERİ YÖNETİMİ  
ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK VE FEN  
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2021**

Canan Pelin BÖKE tarafından hazırlanan “LİNDAN TAYİNİ İÇİN KARBON NİTRİT NANOTÜP/POLİOKSOMETALAT HİBRİTİ TEMELLİ MOLEKÜLER BASKILI ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile İskenderun Teknik Üniversitesi Kimyasal, Biyolojik, Radyolojik, Nükleer Tehditleri Yönetimi Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Mehmet Lütfi YOLA

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....  
.....

**Başkan:** Doç. Dr. Tuğba Raika KIRAN

Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı, Malatya Turgut Özal Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....  
.....

**Üye:** Dr.Öğr. Üyesi Ceyhun BERKETOĞLU

Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....  
.....

Tez Savunma Tarihi: 11/01/2021

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

.....

Doç. Dr. Ersin BAHÇECİ

Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülediğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
  - Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
  - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
  - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
  - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza

Canan Pelin BÖKE

11/01/2021

LİNDAN TAYİNİ İÇİN KARBON NİTRİT NANOTÜP/POLİOKSOMETALAT  
HİBRİTİ TEMELLİ MOLEKÜLER BASKILI ELEKTROKİMYASAL SENSÖRLERİN  
HAZIRLANMASI  
(Yüksek Lisans Tezi)

Canan Pelin BÖKE

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2021

ÖZET

Gamma-lindan ( $\gamma$ -LND) gibi organoklorlu birleşikler ileri derece toksik olduğu kadar çevre ve canlılar içinde önemli bir kirleticidir. Bu tez çalışmasında  $\gamma$ -LND tayini için polioksometalat (POM,  $H_3PW_{12}O_{40}$ )/karbon nitrit nanotüp ( $C_3N_4$  NTs) kompoziti temelli yeni tip moleküler baskılı elektrokimyasal sensörler hazırlanmıştır. Şimdiye kadar organoklorlu pestisitlerin tayini için gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografi-kütle spektroskopisi (LC-MS) ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi geleneksel yöntemler geliştirilmiştir. Fakat, bu tekniklerde uzun zaman süren analizler ve pahalı ekipmanlara ihtiyaç vardır. Bunun yanısıra bu yöntemlerde donanımlı personel ve ayrıntılı numune hazırlamasına ihtiyaç bulunmaktadır. Bu nedenle, bu pestisitlerin analizinde daha hassas, ekonomik olarak uygun ve daha hızlı yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Özellikle nanomalzemeye dayalı elektroanalitik teknikler, seçici, hassas ve kararlı sinyal üretimi gibi çeşitli avantajları nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında  $C_3N_4$  NTs ve  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompozitinin yapıları, taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonra,  $\gamma$ -LND baskılı elektrotlar,  $25.0 \times 10^{-3}$  M  $\gamma$ -LND ve  $100.0 \times 10^{-3}$  M pirol varlığında hazırlanmıştır. Analitik sonuçlara göre  $1.0 \times 10^{-10}$  -  $1.0 \times 10^{-8}$  M doğruluk aralığı ve  $2.0 \times 10^{-11}$  M tayin sınırı (LOD) elde edilmiştir. Sonunda, hazırlanan baskılanmış elektrokimyasal sensör  $\gamma$ -LND tespiti için yüksek geri kazanım ile portakal suyu numunelerine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: KBRN, moleküler baskılanmış sensör, gama-lindan, polioksometalat, karbon nitrit nanotüp

Sayfa Adedi : 56

Danışman : Prof. Dr. Mehmet Lütfi YOLA

PREPARATION OF MOLECULAR IMPRINTING ELECTROCHEMICAL SENSORS  
BASED ON CARBON NITRIDE NANOTUBE/POLYOXOMETALATE HYBRID FOR  
LINDANE DETERMINATION

(M. Sc. Thesis)

Canan Pelin BÖKE

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY  
ENGINEERING AND SCIENCE INSTITUTE

January 2021

ABSTRACT

Organochlorine compounds like gamma-lindane ( $\gamma$ -LND) are highly toxic and harmful ubiquitous contaminants in the environment. In this thesis, new molecular imprinted electrochemical sensors on polyoxometalate (POM,  $H_3PW_{12}O_{40}$ )/carbon nitride nanotubes ( $C_3N_4$  NTs) composite were prepared for  $\gamma$ -LND detection. Up to now, the traditional methods were developed for the determination of organochloro pesticides such as gas chromatography (GC), liquid chromatography-mass spectroscopy (LC-MS) and high performance liquid chromatography (HPLC). However, a long analysis time and costly instrumentations are needed on these methods. In addition, these methods require highly skilled personnel and elaborate sample preparation. Therefore, there is a need to develop more sensitive, economically viable and faster for the analysis of these pesticides. Especially, electroanalytical techniques based on nanomaterial are frequently used because of their various advantages such as selective and sensitive and stable response production. In this thesis study, the structures of  $C_3N_4$  NTs and  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs composite were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). Then,  $\gamma$ -LND imprinted electrodes were prepared in the presence of  $100.0 \times 10^{-3}$  M pyrrole containing  $25.0 \times 10^{-3}$  M  $\gamma$ -LND. The analytical results have revealed that  $1.0 \times 10^{-10}$  -  $1.0 \times 10^{-8}$  M and  $2.0 \times 10^{-11}$  M were found as linearity range and the detection limit (LOD). Finally, the imprinting electrochemical sensor was applied to orange juice samples having high recovery for  $\gamma$ -LND detection.

Key Words : CBRN, molecular imprinted sensor, gamma-lindane,  
polyoxometalate , carbon nitride nanotube

Page Number : 56

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet Lütfi YOLA

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince beni yűnlendiren, gerekli çalıŐma ve laboratuvar ortamını saęlayan, destek ve yardımlarını esirgemeyen İskenderun Teknik Ŭniversitesi Biyomedikal Műhendislięi Bűlűm BaŐkanı ve danıŐmanım Prof. Dr. Mehmet Lűtfi YOLA' ya, sonsuz teŐekkűrű bir borç bilirim.

Ayrıca çalıŐmalarım sűresince bana inanan ve gűvenen sevgili aileme çok teŐekkűr ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	x
RESİMLERİN LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTARATÜR TARAMASI.....	3
2.1. Kimyasal, Biyolojik, Radyolojik, Nükleer.....	3
2.1.1 KBRN tarihi .....	3
2.1.2. Kimyasal ajanlar.....	6
2.2. Organoklorlu Birleşikler ve Pestisitler.....	9
2.2.1. Lindan... ..	9
2.3. Moleküler Baskılama... ..	11
2.4. Grafitik Karbon Nitrit.....	12
2.5. Poliokzometalatlar (POMs).....	14
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	18
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	18
3.2. Enstrümantasyon.....	19
3.3. Grafitik Karbon Nitrit (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) Hazırlanması.....	19



3.4. Karbon Nitrit Nanotüp/Poliokso metalat Hibritinin Hazırlanması.....	20
3.5. Camsı Karbon Elektrotların Temizlenmesi Elektrokimyasal Ölçümler .....	20
3.6. $\gamma$ -LND Baskılanmış Camsı Karbon Elektrotların Hazırlanması .....	20
3.7. Gerçek Numune Hazırlanması .....	21
<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR .....</b>	<b>22</b>
4.1. $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$ NTs Kompozit Temelli Moleküler Baskılı Sensör Prensibi... ..	22
4.2. Nanoyapıların Karakterizasyonu.....	23
4.3. CV ve EIS Çalışmaları .....	25
4.4. $\gamma$ -LND Baskılı $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$ NTs/GCE'nin AFM, Elipsometri ve SEM Karakterizasyonu .....	27
4.5. $\gamma$ -LND- Baskılı $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$ NTs/GCE Polimer Oluşumu ve DPV Karakterizasyonu .....	28
4.6. Optimizasyon .....	29
4.6.1. pH etkisi .....	29
4.6.2. $\gamma$ -LND'nin mol oranına pirol etkisi.....	29
4.6.3. Uzaklaştırma zaman etkisi .....	30
4.6.4. Tarama döngüsü etkisi .....	30
4.7. Moleküler Baskılı Sensörün Validasyon Çalışmaları .....	31
4.7.1. Doğrusallık aralığı hassasiyeti .....	31
4.7.2. Geri kazanım .....	32
4.7.3. Seçicilik.....	33
4.7.4. Kararlılık .....	35
4.7.5. Tutarlılık ve sağlamlık .....	35
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>37</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>43</b>
<b>DİZİN .....</b>	<b>44</b>

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların listesi .....	18
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazların listesi .....	19
Çizelge 4.1. Moleküler baskılı sensörler için kalibrasyon eğrisi verileri .....	32
Çizelge 4.2. $\gamma$ -LND tayini için kullanılan diğer teknikler .....	32
Çizelge 4.3. Portakal suyu örneklerinde $\gamma$ -LND geri kazanımı (n = 6) .....	33
Çizelge 4.4. Lindan baskılanmış (MIP) ve Lindan baskılanmamış (NIP) elektrotlar için seçilicilik (k) ve bağıl seçicilik katsayıları (k') .....	34

**ŞEKİLLERİN LİSTESİ**

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Gamma-lindan ( $\gamma$ -LND) molekül yapısı .....	9
Şekil 2.2. Moleküler baskılanmış polimer için hazırlama ve tanıma süreci.....	11
Şekil 2.3. Grafitik karbon nitritin yapısal birimleri olarak s-triazin (a) ve tri-s-triazin (b) yapıları.....	12
Şekil 2.4. Melaminin termal ısı boyunca bozulması ve grafitik karbon nitrite dönüşümü.....	13
Şekil 2.6. POMs'ların genel kristal yapıları.....	15
Şekil 2.7. POMs'dan elde edilen yapılar ve bu yapıların sağladığı uygulamalar .....	15
Şekil 4.1. Karbon nitrit nanotüp/poliokso metalat ( $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$ NTs) hibritin hazırlanması mekanizması.....	22

## RESİMLERİN LİSTESİ

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 4.1. SEM görüntüleri (A) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (B) utg- C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> nanotabaka, (C) C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs, (D) C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs'lerin Raman spektrumu.....	23
Resim 4.2. H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs kompozitinin (A) TEM, (B) EDX görüntüleri, (C) FTIR spektrumu (a) C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs; (b) H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs kompoziti.....	24
Resim 4.3. H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs kompozitinin C1s, N1s ve W4f XPS spektrumu.....	25
Resim 4.4. (A) Dönüşümlü voltammogramlar (a) bare GCE, (b) C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs/GCE, (c) H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs /GCE, (B) EIS (a) C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (b) C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs/GCE, (c) bare GCE.....	26
Resim 4.5. AFM görüntüleri (A) bare GCE; (B) $\gamma$ -LND baskılı H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs /GCE; (C) $\gamma$ -LND baskılı H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs /GCE ellipsometri görüntüsü.....	27
Resim 4.6. SEM görüntüsü (A) MIP/ H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs /GCE ve (B) NIP/ H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs /GCE.....	28
Resim 4.7. (A H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GCE üzerinde 25.0 mM $\gamma$ -LND içeren 100 mM pirol'un elektrokimyasal polimerizasyonu.....	29
Resim. 4.8. Elde edilen sensör sinyallerine (A) pH, (B) mol oranı, (C) desorpsiyon zamanı, (D) Tarama sayısı etkisi.....	30
Resim 4.9. $\gamma$ -LND derişiminin pik sinyaline etkisi.....	31
Resim 4.10. Diferansiyel puls voltammogramlar (A) MIP/ H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs /GCE ve (B) NIP/ H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs /GCE.....	34
Resim 4.11. Geliştirilen sensörün kararlılık testi.....	35

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>m</b>	<b>Metre, uzunluk</b>
<b>cm</b>	<b>Santimetre, uzunluk, 1m = 10<sup>2</sup> cm</b>
<b>µm</b>	<b>Mikrometre, uzunluk, 1m = 10<sup>6</sup> µm</b>
<b>nm</b>	<b>Nanometre, uzunluk, 1m = 10<sup>9</sup> nm</b>
<b>g</b>	<b>Gram, kütle</b>
<b>L</b>	<b>Litre, hacim</b>
<b>g/L</b>	<b>Gram/Litre, yoğunluk</b>
<b>M</b>	<b>Molar, konsantrasyon</b>
<b>°C</b>	<b>Derece Celcius, sıcaklık</b>
<b>s</b>	<b>Saniye, zaman</b>
<b>A</b>	<b>Amper, akım</b>
<b>V</b>	<b>Volt, potansiyel</b>
<b>A cm<sup>-2</sup></b>	<b>Current density, Akım yoğunluğu</b>
<b>Ω</b>	<b>Ohm, direnç</b>
<b>J</b>	<b>Joule, enerji</b>
<b>eV</b>	<b>Elektron volt, enerji 1eV = 1.6 x 10<sup>-19</sup> J</b>
<b>cm<sup>-1</sup></b>	<b>Dalga sayısı, birim uzunluktaki dalga boyu</b>
<b>2θ°</b>	<b>Theta derece, x-ışını kırınım açısı</b>
<b>Vs<sup>-1</sup></b>	<b>Tarama hızı</b>

**Kısaltmalar****Açıklamalar**

AFM	Atomic force microscopy, Atomik kütle mikroskobu
CV	Cyclic voltammetry, Dönüşümlü voltametri
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy, Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy, Fourier dönüşümlü infared spektroskopisi
GC-MS	Gas chromatography–mass spectrometry, Gaz ve kütle spektroskopisi
IR	Infrared spectroscopy, Kızılötesi spektroskopisi
KBRN	Chemical, Biological, Radiological And Nuclear Kimyasal, Biyolojik, Radyolojik, Nükleer
MIP	Molecularly imprinted polymer, Moleküler baskılaşmış polimer
SEM	Scanning electron microscopy, Taramalı elektron mikroskopisi
STM	Scanning tunneling microscopy, Taramalı tünelleme mikroskopisi
UV-Vis	Ultraviolet–visible spectroscopy, Morötesi-Görünür bölge spektroskopi
TEM	Tunneling electron microscopy, Tünellemeli elektron mikroskopisi
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy,
XRD	X-Işını fotoelektron spektros X-ray diffraction, X-Işını kırınım mikroskopisi

# 1. GİRİŞ

İlerleyen teknoloji, artan dünya nüfusu ve dayanıklı tarımsal ürün taleplerinin yoğunlaşması tarım alanlarında birçok kimyasal veya biyolojik maddelerin kullanımını arttırmaktadır. Artan talepler çerçevesinde ülkeler arası rekabet büyümekte ve bir takım gizli kimyasal savaş ajanları kullanımı maskelenerek özendirilmektedir. Yavaş ve neredeyse tüm kaynakların kontamine olmasına neden olabilecek bu KBRN olayı ülkemizde kötü amaçlı kullanılan kimyasal tarım, gıda koruma, dezenfektan vb. araçlarla desteklenmektedir. Azalan tarım alanlarının tüketime yetişebilmesi için haşere ve zararlı parazitlerle mücadelesini kolaylaştırmak amacıyla kullanılan pestisitlerin günümüzde insanlara ve çevreye kalıcı hasarlar verdiği gözlenmiştir. Pestisitler; kullandıkları zararlı grup, kimyasal yapı, toksisite, formülasyon şekli, kullanma tekniği, ilacın fiziki hali, etki şekli, zararlının biyolojik dönemi, kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer gibi kriterlere göre sınıflandırılmaktadır [1]. Bu kimyasal araçlarda tarımda kullanılan ilk organik sentetik birleşik olan organoklorlu pestisitler oldukça yoğun toksisiteleri bakımından önem teşkil etmektedir [2]. Bu kimyasal bileşikler yapılarında hidrojen bağları ve klor bulundurmaları ile beraber suda çözünmeyip yağda iyi çözünebilme gibi birçok ortak özelliğe sahiptir.

Günümüz yüzyılında en büyük öngörülerin biriside sivil savaşların yerine toprak, gıda, hava ve su yoluyla kitlelere zarar vermektir. Bunların büyük bir kısmını ise uygulanan bitki, toprak ve su ortamında uzun süre bozulmadan kalabilen, canlıların bünyesinde birikebilen zehirlerle yapılması tasarlanmaktadır. Tarımsal ve tarım dışı amaçlar için günümüzde milyonlarca ton tarım ilacı milyonlarca dönüm araziye uygulanmaktadır. Bunların büyük bir kısmı uygulandığı yerlerden çeşitli etkiler altında başka yerlere gitmekte ya da taşınmaktadır. Kullanılan kimyasal maddelerin kalıcı olduğu zamanlarda toprağın tarım ilaçlarıyla kirlenmesi önem kazanmaktadır [3].

Yaşadığımız çevrede üretilen malların kaybına neden olan istemsiz çoğalan ve yabancı otlar için yapılan ilaçlamalarda kullanılan ilacın % 0,015 - % 6,0'sı hedef canlı üzerine etki ederken, geri kalan % 94.00 - 99.90'u ise agroekosistemde diğer organizmalara ve toprağa ulaşmaktadır. Bu da ekosisteme sızıntı ve akıntıyla kimyasal kirleticiler olarak karışmaktadır [4].

Tez kapsamında Karbon nitrit nanotüp/polioksometalat hibriti temelli kompozit malzemeler ile modifiye camı karbon elektrotlar hazırlandıktan sonra moleküler baskılama teknolojisi kullanılarak çeşitli portakal suyu numunelerinden önemli bir kimyasal ajan olan Lindan'ın yüksek seçicilikte ve hassasiyette tespiti için elektrokimyasal sensörler hazırlanacaktır.





## 2. LİTERATÜR TARAMASI

### 2.1. Kimyasal, Biyolojik, Radyolojik, Nükleer Tehditler

#### 2.1.1. KBRN tarihi

16. yüzyılın başında yaşamış olan ünlü doktor ve kimyacı Paracelsus “Her madde zehirdir. Zehir olmayan madde yoktur; zehir ile ilacı ayıran dozdur” ifade etmiştir. İlk çağlarından günümüze insanlar dünya üzerindeki yaşamın devamlılığı için ekosistemin toksin dengesinin korunmasının gerekli olduğunu bildiklerinden birçok toplu ölüm ve yaralanmalara yol açmak için toksin dengeyi bozucu yöntemler kullanmışlardır.

Yıllar içinde gelişen teknoloji ve ihtiyaçlar doğrultusunda terör eylemlerinde de değişimler olmuş ve kimyasal, biyolojik, radyolojik ve nükleer (KBRN) büyük önem arz eder olmuştur. Kimyasal, biyolojik, radyolojik, nükleer; bu amaçla üretilen silahların kasten terörsel eylemler de kullanılması veya bu kimyasal maddelerin deneysel çalışmalar, sanayi üretimleri yada sağlık araştırmaları sırasında kazaen çevreye dağılması ile meydana gelmektedir. Bu tür olaylara bağlı olarak ortaya çıkan tehdit ve tehlikelere “kimyasal, biyolojik, radyoaktif ve nükleer maddelerin kasten veya kazaen ekosisteme yayılarak, insan ve çevre için zararlı ve tehlikeli durumlara yol açan kaos ve kargaşa oluşturan olay” olarak tanımlanmaktadır [5]. KBRN olayları yüzyıllardır dünyada meydana gelmektedir. İnsanlığın ilk çağlarından beri birçok kitle zararına olaylar gerçekleşmiştir. Bunlardan bir kaçını sıralamak istersek;

Kükürt, zift ve odunun yanması sonucu oluşan gazlar Pelepones muharebelerinde Platea şehrinin kuşatılmasında kullanılmıştır (M.Ö 428) [6].

Kartacalı General Hannibal’ı, Bergamalı gemilerini yenmek için yılan zehirini kullandığı anlatılmaktadır (M.Ö.190) [6].

Kefe kuşatmasında, Tatarlar veba salgını başlatmak için enfekte insan cesetleri mancınıkla sur içine atmışlardır (M.S.1346) [6].

İngilizleri, kızılderele nüfusuna zarar verme amacıyla çiçek virüsü bulaştırılmış battaniyeleri dağıtarak bir salgına neden olmuşlardır (M.S.1756-1763) [6].

1845 yılında Fransızların Cezayir'i işgali sırasında; Fransız birlikleri, bir berberi kabilesinin 1000'den fazla üyesini mağaraya girmeye zorlar ve daha sonra onları öldürmek için duman kullanırlar.

1861-1865 yılları arasında Amerikan iç savaşı sırasında sivillere ve her iki taraftaki askerlere kimyasal silah kullanılması teklif edilmektedir.

1912 yılında Birinci Dünya Savaşı sırasında Fransızlar ilk olarak polis kullanımını için geliştirilen göz yaşartıcı gaz bombaları dağıtırlar.

Alman ordusu, Belçika'da ilk büyük ölçekli kimyasal silah kullanımını başlattı. 5730 silindirde yaklaşık 170 metrik ton klor gazı, cephenin dört mil uzağında gömülmüş ve 1100'den fazla insan ölüp ve 7000 kişi yaralanmıştır (1915).

Japonya, Çin halkına karşı yaptığı biyolojik silah çalışmaları sırasında 731. birimde gerçekleşen sızıntı sonrası on binin üstünde savaş esirinin ölmüş ve Japonya deneylerine biyolojik ajanlarla devam etmiş ve 11 kadar Çin şehrine yaptığı biyolojik saldırılarla on binlerce kişi hayatını kaybetmiştir (1937).

2.Dünya Savaşında Almanlar gaz odalarında savaş esirleri üzerinde Zyklon-B maddesi kullanmıştır (1939).

Hiroşima ve Nagasaki şehirlerine atılan atom bombaları iki yüz elli binden fazla ölüme ve milyonlarca insanın zarar görmesine neden olmuştur (1945).

Sovyetler Birliği biyolojik ajan üretme deneylerinde, şarbon sporları kazara havaya karışarak çevreye yayılmış ve 68 insan ölmüştür (1979).

Three Mile Adası'nda nükleer reaktörün ünitesinde çekirdek erimesi nedeniyle radyasyon

sızıntısı çevreye yayılmıştır (1979).

Amerika da, Rajneeshe mezhebine ait teröristler restoranlarda salata barlarına Salmonella typhimurium bulaştırmışlardır. Sonrasında 751 kişide bağırsak enfeksiyonu gözlenmiştir (1984) [7].

Hindistan'ın Bhopal kentinde binlerce kişi böcek ilacı üretilen fabrikadan çevreye sızan 40 ton metil izosiyanat sonucu hayatını kaybetmiştir (1984).

Ukrayna'nın Çernobil bölgesindeki nükleer enerji reaktöründe meydana gelen kaza ile çevreye yüksek miktarda radyoaktivite sızıntısı olmuş ve günümüzde hale etkileri görülmektedir (1986).

Japonya'nın Matsumoto şehrinde ve Tokyo metrosunda gerçekleştirilen Sarin gazı saldırısında toplamda 19 kişinin ölümüne ve binlerce kişi yaralanmıştır(1994-1995).

Japonya da meydana 9 büyüklüğündeki Töhoku depremi ve tsunami nedeniyle Fukuşima şehrinde, nükleer santralde meydana gelen kaza sonucunda yüksek miktarda radyasyon sızıntısı olmuştur (2011).

Suriye'de meydana gelen kimyasal silah saldırısı, çoğu kadın ve çocuktan oluşan 1000'den fazla kişinin ölümünü ile sonuçlanmıştır (2013) [6].

## 2.1.2. Kimyasal Ajanlar

Kimyasal ajanlar, KBRN olaylarında en çok kullanılan yöntemdir. Kimyasallar günlük hayatımızın tamamına yayılmış şekilde bulunmaktadır. Endüstriyel kullanımda hammadde ya da ara ürün, evsel kullanımda temizlik ya da kişisel bakımda, tarım ilaçlar ya da gıda koruyucuları gibi bir çok alanda karşımıza çıkmaktadır. Gerek bu maddelerin üretimi gerekse taşınması ya da depolanması sırasında oluşabilecek kazalar, ihmal ve kasti eylemler sonucunda ciddi hasarlar ve kitle zararı oluşturabilmektedir. Tüm bunların dışında bu kimyasalların toksik etkilerinin spesifik hedeflere zarar verme amacıyla kullanıldığına dair birçok bulguya rastlanmıştır. Bir tarım ilacının yapısı değiştirilerek bir terörist eylemde kitle zararına kullanılması mümkün hale gelmiştir.

Kimyasal ajanlar toksik etkileri nedeniyle canlıları kitlesel olarak yaralama ve çok kısa bir sürede öldürme kapasitesine sahip, toksiteleri yüksek, çevresel etkenlere dayanıklı, taşınmaları ve saklanmaları kolay kimyasal zehirlerdir. Kimyasal silahlar hedef toplumdaki asker ve sivilleri saf dışı bırakarak hareket kabiliyetlerini azaltma, terör, kaos ve panik havası oluşturarak moral ve motivasyonu düşürme, bitkisel ve hayvansal besinleri kontamine ederek kullanılmaz hale getirme amaçlarına yönelik olarak kullanılırlar. Kimyasal savaş ajanları bir veya birden fazla ajanın birleşimi şeklinde katı, sıvı, gaz veya aerosol şeklinde kullanılabilirler. Uygulama, hava araçlarıyla taşınan spreylere, tanklarıyla, püskürtücü aletlerle, füze, mayın, el bombası, top, roket ve çok namlulu roket sistemleri ile püskürtülerek veya fırlatılarak yapılabilir [8].

Kimyasal savaş ajanları vücuda deri, solunum sistemi, sindirim sistemi ve gözler yoluyla girebilmektedir. Bunlar; gaz, buhar, aerosol halinde soluduklarında burun ve ağız yoluyla vücuda alınmaktadır. Sıvı veya katı haldeki kimyasal ajanlar genel olarak deriyle temas ettiklerinde etkilerini göstermektedirler. Kimyasal silahlarda kullanılan kimyasal savaş ajanları; fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine, askeri kullanımına, toksin özelliklerine ve etkilerine göre farklı sınıflandırılmaktadır. Genel olarak kimyasal savaş ajanları toksikolojik özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Toksikolojik özelliklerine göre kimyasal savaş ajanları; sinir ajanları, yakıcı ajanlar, kan zehirleyici ajanlar, boğucu ajanlar, öldürücü olmayan kimyasal ajanlar olarak 5 farklı sınıfa ayrılmaktadır [9].

Sinir ajanlar; en yaygın ve en tehlikeli kimyasal savaş ajanlarıdır. Esteraz enzimi baskılayarak etkili olurlar. Kokusuz ve en hızlı yayılan sinir ajanıdır. Su ve yağda çözündüklerinden solunum yolu, gözler ve deriden hızlıca etki ederler. Sinir ajanları, alkali çözeltiler ile kolayca hidrolize olurlar. Temizliği için sabun ve hipoklorit çözeltileri kullanılabilirler [10]. Tabun (GA), Sarin (GB), Soman (GD), Siklosarin (GF) gibi çeşitleri bulunmaktadır.

Kan zehirleyici ajanlar; uçuculukları fazla olup gaz yada buhar halinde solunum yoluyla etki ederler. 5-8 dk aralığında kanda yüksek miktarda birikerek zehirlenmeye yol açarlar. Sitokrom enzimini bloke eder ve vücudun oksijen almasını engelleyerek felç yada kalp krizi gibi nedenlerle ölüme yol açarlar[11]. Hidrojen Siyanür (AC), Siyanojen Klorür (CK), Potasyum Siyanür (KCN), Sodyum Siyanür (NaCN), Arsin (SA), Karbon Monoksit gibi çeşitleri bulunmaktadır.

Yakıcı ajanlar; yağlı yapıdaki bu kimyasallar en yaygın kullanılan ajanlardır. Genellikle sıvı ve buhar halinde bulduklarından kolayca deri ve solunum yoluyla vücuda girebilmektedir. Renksiz ve kokusuz olup saf olmayan halleri kahverengi halde bulunabilir ve doğa şartlarına göre günlerce uygulandığı ortamda kalabilirler[12]. Sülfür Hardal (H, HD), Nitrojen Hardal (HN), Levizit (L), Fosgen Oksim (CX) gibi çeşitleri bulunmaktadır.

Kapasite bozucu ajanlar, genellikle kitlesel boyutta kargaşa, panik gibi durumlar yaratmak için kullanılan, öldürücü olmayan psikolojik etkileri olan ajanlardır. Çeşitleri; 3-  
Qüinüklidinil Benzilat (BZ), Fentaniller ve diğer opiatlar, Liserjik Asid Dietilamid (LSD)  
Boğucu ajanlar, yüksek miktarda üretilen ilk ajanlardır. Renksiz, kokusuz ve oldukça uçucu olan bu kimyasallar solunum yoluyla etki ederek, akciğerin sıvı ile dolmasına neden olurlar ve ortalama saat içerisinde ölüme sonuçlanan etki gösteriler [13]. Klor (Cl), Fosgen (PG), Difosgen (DP), Klorpikrin (PS) gibi çeşitleri bulunmaktadır.

Boğucu ajanlarının ortaya çıkışı, I. Dünya Savaşı döneminde daha etkili pestisit geliştirmek için yapılan deneyler sırasında olmuştur. Pestisitlerin de sinir ajanlarının molekül yapıları organoklorlu bileşiklere dayanmaktadır.

Bu çalışmalar sonrasında bulunan ajanlar I. Dünya Savaşında ve sonrasında birçok toplu ölümlere yol açmış ve etkileri yıllarca insanlarda ve çevrede görülmeye devam etmiştir.

Boğucu ajan maruziyetinde, burunda nedensiz akıntı, tükürük salgısında artış, göğüs daralması, nefes almada güçlük, göz sulanması, bulanık görme, dudakta renk değişimi, baş ağrısı ve dönmesi, mide problemleri ,reflekslerde güçlük olarak görülür. Boğucu ajanının yarattığı etki, maruziyete göre değişmektedir. Boğucu ajanlarının da yapısını oluşturan organoklorlu bileşikler vücuttaki etkilerini sinir iletisini engelleyerek gösterirler. Bu bileşikler yapıları bakımından genel olarak lipofilik özelliktedir ve doğal olarak mikroorganizmalar tarafından bozunmaya uğratılmayan sentetiklerdir. Organoklorlular yapılarında klor bulunan aromatik veya alifatik bileşikler olup karbon, hidrojen ve klor içeren çeşitli bileşikler içerirler [14].

## 2.2. Organoklorlu Birleşikler ve Pestisitler

Pestisitler, böceklerin, yabancı otların, mantarların, bakterilerin vb. yok edilmesinde kullanılan bir grup kimyasaldır. Genellikle böcek öldürücüler, mantar öldürücüler, bakterisitler, herbisitler veya kemirgen öldürücülerdir. Pestisitlerin birçoğu çok çeşitli zararlıları veya yabancı otları yok ederken, bazıları belirli zararlılara veya patojenlere karşı geliştirilmiştir. Bu kimyasalların çoğu, hedef organizmanın fizyolojik aktivitelerini bozarak disfonksiyona yol açmaktadır [15]. Pestisitlerin aşırı kullanımı veya kötüye kullanılması, ekosistemde suda ve karada yaşayan türleri etkilerken, çevrecede geri dönüşü olmayan zararlar vermektedir [16]. Organoklorlu birleşikler toksik ajana ve dozuna bağlı olarak, merkezi sinir sisteminin baskılanması veya uyarılmasına neden olur [17]. Genel olarak dört grupta incelenirler.

- a) DDT ve analogları (dikofol, metoksiklor)
- b) Hezazklorosikloheksan (benzenheksazkloride) ve izomerleri (lindan)
- c) Siklodienler (Endosulfan, klordan, heptaklor, aldrin, dieldrin, endrin, izobenzan)
- d) Klordekon, kelevan ve mireks (Toksafen)

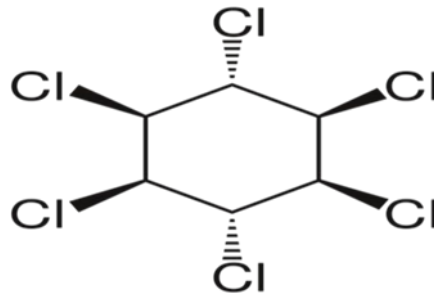
Organoklorlu bileşiklerin lipofilik eğilimli olmaları uzun süre ve yüksek miktarda kalıcı etkilere neden olur. Örneğin, DDT 'nin yarılanma ömrü aylar ya da yıllar iken diğer organoklorlu bileşik olan lindanın yarı ömrü 21 saattir [18]. Organoklorlu pestisitler hedef odaklı birleşikler olmadıklarından, doğal dengenin bozulmasına neden olurlar. Besin

maddeleri üzerinde, toprakta ve suda uzun süre parçalanmadan kalıntılar bırakırlar, bu da besin zinciri yoluyla insanlara ve diğer canlılara geçerek etki eder [19].

İnsektisit kullanımına karşı çevrede oluşabilecek tehlikelere karşı ilk araştırmalar 1940'lı yıllarda sentetik kimyasalların keşfiyle başlamıştır. Öncü çalışmalardan olan ilk yayın 1946 yılında Cottam ve Higgins tarafından DDT'nin balıklarda ve doğal çevrede doğrudan ve dolaylı etkisini üzerine yapılmıştır. Daha sonrasında yapılan çalışmalar sonucunda bazı ülkelerde kullanım kısıtlamaları getirmiş, bazı ülkelerde tamamen yasaklar getirilmiştir [20]. Türkiye de ise dieldrin 1971, aldrin, chlordane ve heptachlor 1979 yılında yasaklanmış, DDT ve lindan kullanımına ise 1978 yılında kısıtlamalar getirilerek ve 1985 yılında tamamen yasaklanmıştır.

### 2.2.1. Lindan

Lindan ( $\gamma$ -1,2,3,4,5,6 heksaklorosikloheksan) (Şekil 2.1) dünya toksitoloji listesinde ilk sırada alan bir organoklorlu bir pestisitir. Lindan, 1825 yılında hidrokarbonları izole ederek benzeni bulan Michael Faraday tarafından sentezlenmiştir. Böcek ve haşereler üstündeki yüksek öldürücü özelliğinin bulunması ile 1942 de İngiltere de pestisit olarak üretilmeye başlanmıştır [16]. Lindan toprakta aerobik koşullar altında parçalanabilir; yarı ömür 881146 güne kadardır.  $\gamma$ -Pentaklorosikloheksen, hekza-, penta-, tetra- ve triklorobenzenlerle penta ve tetraklorofenoller en yaygın bozunma ürünleridir [21]. Anaerobik degradasyon aerobik degradasyondan daha hızlıdır (yarı ömür 12–174 gün). Anaerobik koşullar altında, aynı klorlu benzenler ve heksenler bulunur, ancak fenoller bulunmaz.



Şekil 2.1. Gamma-lindan ( $\gamma$ -LND) molekül yapısı

Lindan yeraltı suyuna nadiren süzülür, yüzey sularında ise buharlaştırılarak uzaklaştırılabilir. Ultraviyole ışığının gamma lindanı bir dereceye kadar alfa-lindana dönüştürdüğü görülüyor [22]. Ayrıca yüksek ısı ve ışık altında fosgen ve birçok hidroklorlu kimyasal ajana dönüşebilmektedir [23].

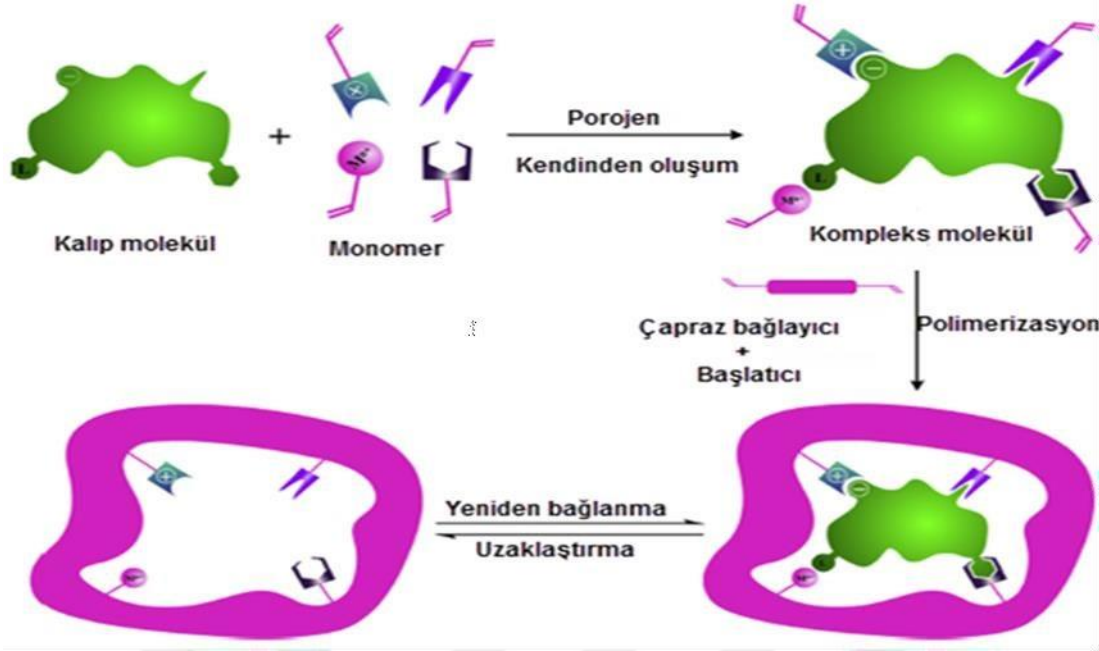
Lindan izomerleri süt ürünlerinde, etlerde, balıklarda, kümes hayvanlarında, bahçe meyvelerinde, yağlarda ve yağlar, yapraklı ve kök sebzeler ve şekerler de bulunur. Baharatlar ve otlar en yüksek seviyede  $\alpha$  ve  $\beta$  formlarını, domuz ve sığır yağı ise en yüksek gamma seviyelerini içerir (3200 ve 1700  $\mu\text{g} / \text{kg}$  yağ) [24].

Lindan, doğada nispeten en uzun ömürlü olan kalıcı organik kirleticilerden (POP) biri olup küresel damıtma gibi doğal işlemlerle uzun mesafelere taşınır ve gıda zincirlerinde biyolojik birikimi olabilir [25]. Lindan ve izomerleri, insanlarda nörolojik etkiye ve karaciğerde immünsüpresyon problemlerine, birçok üreme ve solunum problemlerine, fare ve sıçanlarda ise kansere yol açtığı tespit edilmiştir [26]. 2009 yılında dünyadaki birçok ülke lindanı Stockholm Sözleşmesindeki yasaklı kimyasallar listesine eklemiştir. Ülkemizde lindan kullanımı 1979'dan beri yasaklanmıştır.

### 2.3. Moleküler Baskılama

Elektroanalitik teknikler düşük maliyet, kolay kullanma, seçici ve hassas sinyaller elde edilmesi gibi önemli avantajlarından dolayı son yıllarda sensör çalışmaları için sıklıkla kullanılmaktadır [27]. Modern elektrokimyasal tekniklerde, modifiye elektrotlar gibi farklı tip elektrotlar çevresel/biyolojik numunelerden önemli analitlerin hassas tayininin yapılabilmesi için hazırlanmaktadır. Bundan dolayı, modifiye elektrotlar elektrokimyada son yıllarda artan bir ilgiye sahiptir. Bu elektrotlar genellikle yüzeyde spesifik reaksiyonların gerçekleşmesi için karbon yada metal substratların modifikasyonu ile yapılmaktadır [28]. İstenilen analitin eşleniğini içeren çapraz bağlı polimerik yapılar oluşturma işlemine moleküler baskılama denir (Şekil 2.2.). Özellikle moleküler baskılama elektroanalitik tekniklerde son yıllarda belirli bir analite seçiliği olan yapay reseptörlerin oluşturulmasını sağlar.





Şekil 2.2. Moleküler baskılanmış polimer için hazırlama ve tanıma süreci [29]

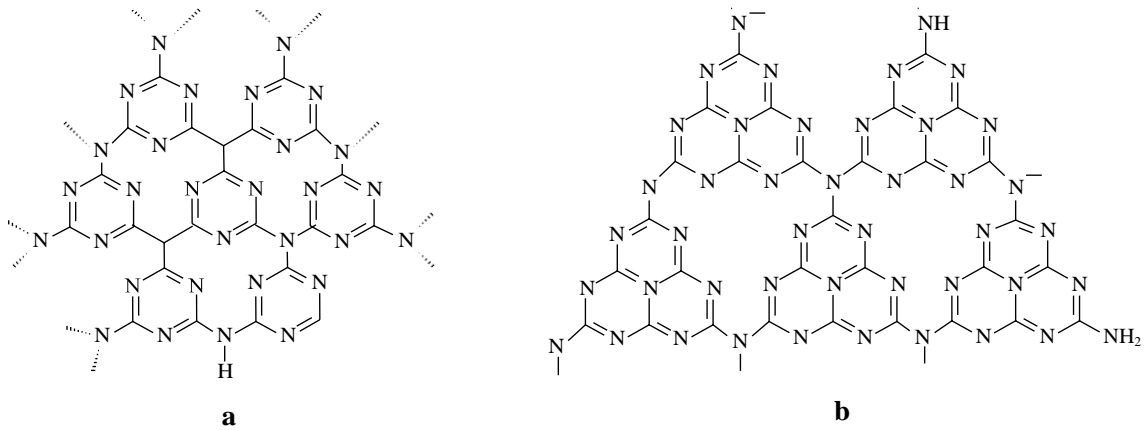
Geçtiğimiz son on yıl içerisinde moleküler baskılanmış polimerlerin, biyolojik aktif moleküllerin yani proteinler, aminoasitler, peptidler yapıların seçicilikleri ile ayrılmaları ve saflaştırılmalarında popüler bir yöntem haline gelmiştir[30]. Moleküler baskılanmış polimerler, interprint yöntemi ile polümer bazlı antibadileri, biyolojik reseptörleri taklit edebilen yapılardır. Bu yöntem, biyolojik sıvılardan, doğal örneklerinden komplike numuneler ayrıştırılıp analiz edilmesini sağlar [31].

MIP'ler hedef moleküle karşı gösterdiği yüksek seçicilik ve afinite özelliği nedeniyle kolayca doğal malzemelerle karşılaştırılabilirler. Bu özellikleri nedeniyle hızlı ve aktif bir şekilde hedef molekülü yakalar ve rejenere edilebilir. Çevresel faktörler, yüksek sıcaklık ve pH, basınç ve organik çözücülere karşı direnç gösteren ve de düşük maliyetli yapılardır. Bu sayede kolayca hazırlanır ve kullanılabilirler [32]. Moleküler baskılı sensörler yüksek seçicilik ve afiniteleriyle anahtar-kilit modeli gibi çalıştıkları için kiral kimyasal sensörler gibi de kullanılabilirler. MIP'lerin yapısal avantajı ile farmasötik, çevre bilimleri, mühendislik ve KBRN'ye kadar çok geniş bir alanda tanıma ve ayırma amaçlı kullanılması bu teknolojinin daha yaygın hale getirmektedir [33].

## 2.4. Grafitik Karbon Nitritler

Grafitik karbon nitrit; s-triazin veya tri-s-triazin temelli kalıp yoluyla birleştirilmiş karbon ve azot atomlarından oluşan polimerik bir malzemedir (Şekil 2.3). s-triazin birimleri periyodik  $C_3N_3$  halkasından ve tri-s-triazin birimleri ise periyodik  $C_6N_7$  halkasından oluşmaktadır. tri-s-triazin birimlerinin daha geniş periyodik boşlukları olduğundan dolayı en kararlı bağlanma kalıbına sahiptir. Bundan dolayı, grafitik karbon nitrit için tri-s-triazin birimleri temel birim olarak kabul edilir. Grafitik karbon nitrit mükemmel elektriksel iletkenlik, dar band aralığı (HOMO-LUMO: 2,7 eV), yüksek yüzey alanı (306 m<sup>2</sup>/g) ve mekanik dayanıklılık gibi fizikokimyasal özelliklerinden dolayı son yıllarda yoğun bir ilgiye sahiptir. Sahip olduğu yüksek kararlılık sonucunda ısı dayanıklılığı da bulunmaktadır. Zengin yüzey özelliklerinden dolayı kataliz gibi önemli uygulamalara da sahiptir [34].

Grafitik karbon nitrit üzerine yapılan termal gravimetrik analiz sonuçları 600 °C'ye kadar malzemenin uçucu olmadığını, sıcaklığın 700 °C'ye kadar yükseltildiğinde ise hemen hemen bozunduğunu göstermiştir. E.G. Gillan tarafından yapılan çalışmayla ortaya çıkan bu yüksek kimyasal kararlılık grafitik karbon nitrit'in su, etil alkol, toluen ve dietil eter gibi çözücülerde hemen hemen çözünmediğini göstermiştir. Ayrıca, son yıllarda grafitik karbon nitrit ve hibritleri; yakıt hücresi, süper kapasitör ve elektrokatalitik hidrojen aygıtları gibi sistemlerde elektrot malzemesi olarak ta kullanılmaktadır [35].

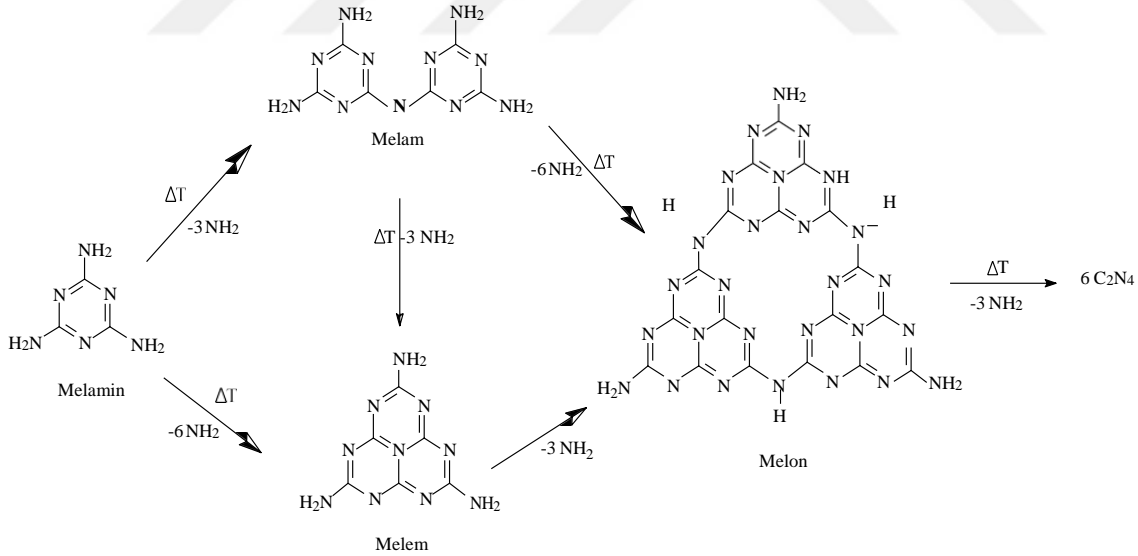


Şekil 2.3. Grafitik karbon nitritin yapısal birimleri olarak s-triazin (a) ve tri-s-triazin (b) yapıları

İdeal grafitik karbon nitrit sentezlemek için fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD), solvotermal ve katı-hal reaksiyonları gibi bir kaç teknik geliştirilmiştir. Fakat, bu tekniklerde zor reaksiyon şartları gerekmektedir.

Tez kapsamında, grafitik karbon nitrit sentezlemek için termal polimerizasyon tekniği kullanılacaktır. Bu sentez tekniği, yukarıda ifade edilen tekniklere göre daha basittir ve reaksiyon başlangıç maddeleri melamin gibi azot bakımından zengin türlerden oluşur. Termal polimerizasyon sırasında, 290-400 °C sıcaklıkları arasında melamin süblimleşir ve yoğunlaşır. Daha yüksek sıcaklıklarda (540-650 °C) amonyak moleküllerinin uzaklaşması ve malzemenin bozunması gerçekleşerek melam, melem ve melon moleküllerini içeren ara ürünler oluşur.

Son olarak amonyak moleküllerinin tekrar uzaklaşmasıyla grafitik karbon nitrit ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) sentezi tamamlanır [36]. Sonuç olarak, elektronların delokalizasyonu tri-s-triazin türevlerinin oluşmasına olanak sağlar (Şekil 2.4).



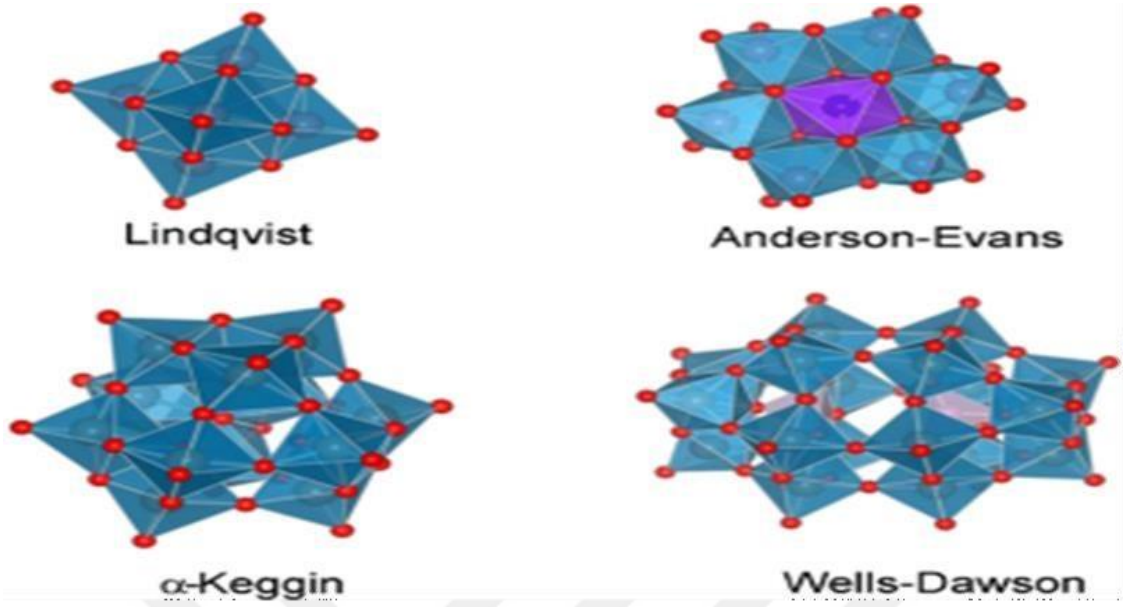
Şekil 2.4. Melaminin termal ısı boyunca bozulması ve grafitik karbon nitrite dönüşümü

## 2.5. Poliokzometalatlar (POMs)

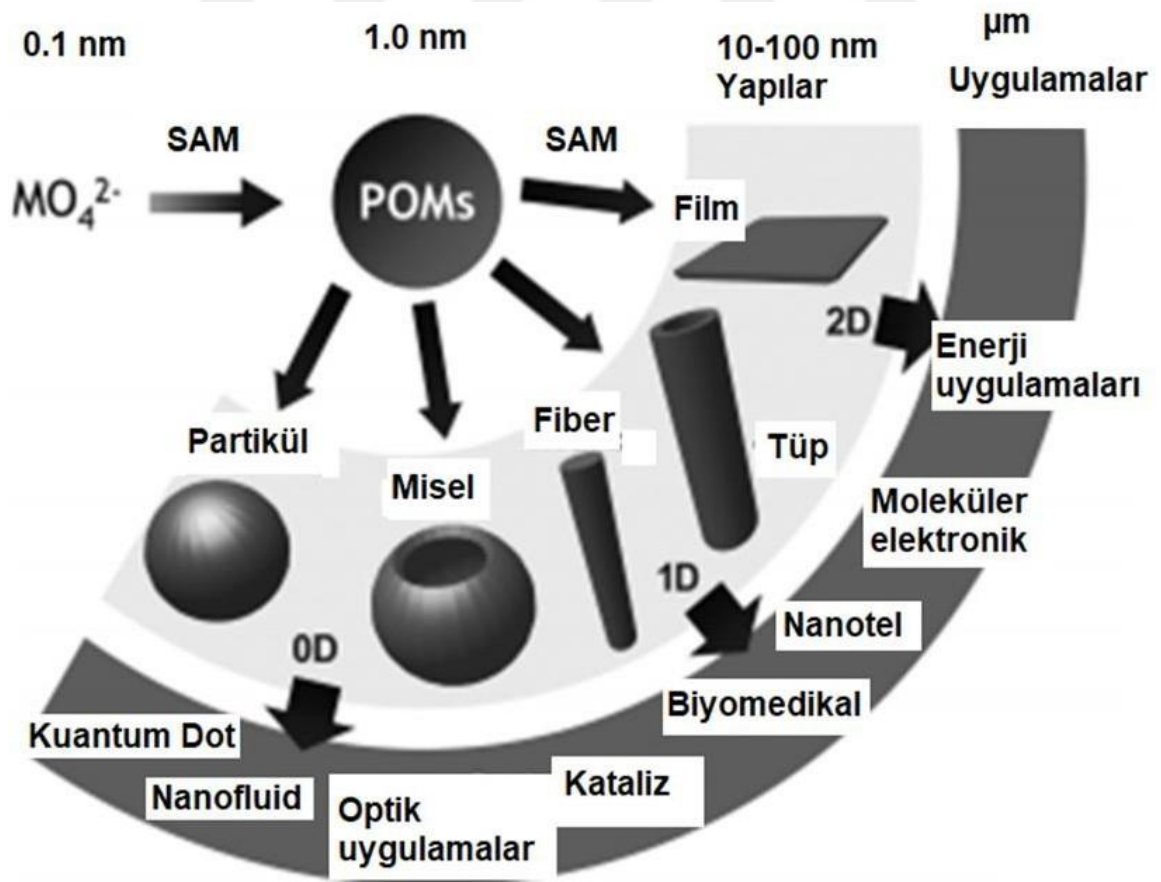
Poliokzometalatlar (POMs) ilk kez 1826 yılında Jöns Jacob Berzelius tarafından rapor edilmiş ve daha sonra bu maddenin  $[PMo_{12}O_{40}]^{-3}$  anyonu içerdiği tespit edilmiştir. 100 yıldan fazla süre kesin yapı bilinmemiştir. 1933'de James F. Keggin, x-ışınları spektroskopisini ile ilişkili bir heteropoliasit türevidir olan  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  yapısını bulmuştur. Çözülen bu yapıda merkezde bir  $PO_4^{-3}$  tetrahedral grup vardır. Bu grup 12 adet birbirine bağlı  $WO_6$  oktahedral metaloksit kümesi ile çevrilmiş olup, her küme köşe ve kenarlarını oksijenlerle çevrilmiştir. Poliokzometalatların genel formülü  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  şeklindedir ( $X = B, Al, Si, Ge, P, As, Fe, Mn, Co, Cu$  vd,  $M = Mo, W, V, Ta, Nb, Os$  ve  $q =$  polianyonun yükü (-3 ten -28'e değişebilir)[37]. Bu tez kapsamında kullanacağımız ticari poliokzometalatın genel formülü:  $H_3PW_{12}O_{40}$ ).

Poliokzometalatın yapıları, x-ışınları spektroskopisindeki ilerlemelerle son on yıllar içinde hızla aydınlatılmış ve gruplandırılmıştır. Bu gruplar genel olarak;  $\alpha$ -Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , Wells-Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ , Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$  ve Anderson-Evans  $[XM_6O_{24}]^{n-}$  olarak ifade edilebilir (Şekil 2.5). Bu ligandlar metal-oksijen anyonik kümeler ve çok dışı inorganik ligantların davranışlarını gösterir. Poliokzometalatların en önemli unsuru geçiş metali olan M'nin daima mümkün olan en yüksek oksidasyon basamağında bulunmasıdır.

Poliokzometalatlar, malzeme bilimcilerin son yirmi yılda en popüler malzemeleridir. Bu anyonik kümeler yapısal özelliklerinden dolayı sahip oldukları fiziksel özellikler sayesinde, katı yüzeylere kusursuz bir şekilde tutunmakta, elektrostatik ve kovalent etkileşimler gösterirler. Bundan dolayı farklı boyutlardaki yapılar; suyun oksidasyonu, desülfürizasyon işlemleri, sera gazı olan  $CO_2$ 'nin dönüştürülmesi ve ticari öneme sahip organik reaksiyonların gerçekleştirmek gibi alanlarında katalizör olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, canlı biliminde DNA ve RNA ile etkileşiminden, LIBs ve SMMs (single molecule magnets) gibi elektronik aygıtların yapımda sıkça kullanılan bir kimyasal yapıdır. Poliokzometalatların kristal yapıları çok iyi bilindiğinden manyetik, lüminesans ve elektrokimyasal özelliklerinede ulaşılmıştır. Poliokzometalatlar hala popüler bir araştırma alanıdır. Başta kimya olmak üzere hem de multidisipliner olarak fizik, malzeme, nanoteknoloji, biyoloji, elektronik ve enerji konusundaki çalışmalarda büyük bir yer taşımaktadır (Şekil 2.6) [38].



Şekil 2.5. POMs'ların genel kristal yapıları



Şekil 2.6. POMs'dan elde edilen yapılar ve bu yapıların sağladığı uygulamalar

Grafitik karbon nitrit, katalitik uygulamalar başarılı olsada, ortalama katalitik özelliklerinden dolayı pratik uygulamalara uygun olmadığından çeşitli metallerle doplama yapılmalı veya hetero-bağlamalar tasarlanarak, grafitik karbon nitritlerin band aralığında belirgin değişiklikler gerçekleştirilmesi ile katalitik etkilerinde başarılar elde edilmiştir. Grafitik karbon nitrit, oda sıcaklığında karbon-azot malzemelerin en kararlı allotropudur ve özellikle eşsiz elektronik band yapısı, yüksek termal/kimyasal kararlılıkları ile son yıllarda keşfini hızlandırmıştır [39].

Biyolojik sistemlerde, tanıma elemanları için antibadiler veya enzimlerden faydaniılmaktadır. Bu elemanlar ile oluşturulan sistemlerin üst düzeyde seçicilik ve duyarlılık gösterirler. Buna rağmen organik ortamlarda sabitlik problemleri bulunmaktadır. Moleküler baskılanmış polimerlerin yüksek kararlılıkları, kolay hazırlanışları ve düşük maliyetleri ile antibadilerin ve enzimlerin yerine sensörlerde kullanım potansiyeline sahiptirlerdir [40]. Ayrıca analitlere karşı gösterdikleri yüksek seçicilik sayesinde ayırma işlemlerinde de sıklıkla kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı moleküler baskılanmış polimerler son zamanlarda tanıma elemanı olarak önemli bir alternatif haline gelmiştir. Fakat, geleneksel moleküler baskılanmış polimerlerde hedef molekül polimerik ağın iç kısımlarında olduğu zaman hedef molekülün polimerik yapıdan tam olarak uzaklaşması mümkün olmayabilir.

Grafitik karbon nitrit yapısı grafit ile benzer şekilde komşu C-N tabakaları arasında zayıf van der Waals etkileşimlerini içeren katmanlı yapıya sahiptir. Buda grafen elde edilmesinde olduğu gibi, ultra-ince grafitik karbon nitrit elde edilmesi için sensör çalışmalarında önem kazanmıştır [41].

Grafitik karbon nitrit tabakaları yüzey aktif bölgeler sağlayarak substratların adsorpsiyonunu artırmaktadır. Grafitik karbon nitrit tabakaları çok düzenli tri-s-triazin birimlerinden oluştuğu için çok fazla ideal koordinasyon birimlerine sahiptir ve azot atomlarının ortaklaşmamış elektronları sayesinde metaller ve diğer hetero yapı malzemelerle kolaylıkla etkileşime girmektedir. Özellikle tübüler nanoyapıları iç ve dış yüzey aktif bölgeler sağlayarak elektron transferini kolaylaştırır ve katalitik reaksiyonlar için kütle transfer direncini azaltır. Karbon nitrit malzemeler çevre dostu ve ucuzdur [42].

Tez kapsamında karbon nitrit nanotüp/poliokso metalat hibriti temelli kompozit malzemeler ile modifiye camı karbon elektrotlar hazırlandıktan sonra moleküler baskılama teknolojisi kullanılarak çeşitli portakal suyu numunelerinden önemli bir kimyasal ajan olan Lindan'ın yüksek seçicilikte ve hassasiyette tespiti için elektrokimyasal sensörler hazırlanmıştır



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Bütün çözeltiler pH 7.0 fosfat tampon çözeltisi ile seyreltilerek hazırlanmıştır (PBS, 0.1 mol L<sup>-1</sup>). Çalışmalarda kullanılan malzemeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların listesi

Kullanılan malzemeler	Açıklamalar
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Merck,Almanya
Melamin	Merck,Almanya
Pirol monomer	Merck,Almanya
Asetonitril	Merck,Almanya
Aktif Karbon	Merck,Almanya
1,3,5 Triklorobenzen(1,3,5-TCH)	Sigma-Aldrich
1,2,4 Triklorobenzen(1,2,4-TCH)	Sigma-Aldrich
1,2,3 Triklorobenzen(1,2,3-TCH)	Sigma-Aldrich



### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Karakterizasyon ve elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan cihazlar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazların listesi

Kullanılan Cihazlar	Açıklamalar
ZEIS EVO 50 SEM (ALMANYA)	Analitik Morfoloji Mikroskopu
PHI 5000 Versa Probe (Φ ULVAC-PHI, Inc., Japan/USA)	XPS Analizi (Al K $\alpha$ , 1486.6 eV)
JEOL 2100 HRTEM (JEOL Ltd.,Japonya)	
Thermo Fisher Scientific (USA)	FTIR
Nano Magnetism Instruments (UK)	AFM
Gamry Reference 600 work-station(USA)	Diferansiyel Puls Voltametri (DPV), CV, EIS
Camsı karbon elektrot (GCE)	Çalışılan elektrot
Platin Tel	Karşı elektrot
Ag/AgCl (3.0 mol L <sup>-1</sup> )	Referans elektrot

### 3.3. Grafitik Karbon Nitrit (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) Hazırlanması

Grafitik karbon nitrit, melaminin direkt kalsinasyonu ile hazırlanmaktadır (Kalsinasyon, bir maddenin nemini ve karbondioksit gibi uçucu maddelerini uzaklaştırmak için o maddeyi yakarak toz haline getirmektir). 50.0 g melamin tozu, 100.0 mL’lik alümina kroze eklendikten sonra kroze, oda sıcaklığından 250 °C’ye kadar kül fırında ısıtılır (Isıtma hızı 5 °C/dakika). Daha sonra ısıtma hızı artırılarak (10 °C/dakika) alümina kroze 550 °C’ye kadar ısıtılmaya devam edilir. 550 °C’de 2 saat bekletildikten sonra soğumaya bırakılır ve sarımsı polimerik grafitik karbon nitrit (kütlesel (bulk) formunda) hazırlanmış olur. Daha ileri ki kullanımlar için havanda öğütülerek toz haline getirilir [43].

### 3.4 Karbon Nitrit Nanotüp/Polioksometalat Hibritinin Hazırlanması

1.0 g polimerik grafitik karbon nitrit'in (kütlesel (bulk) formunda), 15.0 mL distile su içinde 12 saat oda sıcaklığında ultra-sonikasyonu yapılarak grafitik karbon nitrit nano tabakaları elde edilir. Ultra-sonikasyon işlemi tamamlandıktan sonra süspansiyon kalan grafitik karbon nitrit partiküllerini uzaklaştırmak için 5000 rpm hızında tekrar santrifüj edilir. Sonrasında elde edilen kalıntı oda sıcaklığında kurutularak toz haline getirilir. Elde edilen ultra-ince grafitik karbon nitrit'in (1.0 g), 15.0 mL distile su içinde ultrasonik banyoda süspansiyonları hazırlandıktan sonra ticari polioksometalat (1.0 g) çözeltisi 20.0 mL hidroklorik asit çözeltisinde ( $2.0 \text{ mol L}^{-1}$ ) hazırlanır [44].

Hazırlanan ultra-ince grafitik karbon nitrit süspansiyonları, bu çözeltilere eklenip elde edilen yeni süspansiyonlar ultrasonik banyoda karıştırılır. Oda sıcaklığında 1 saatlik karıştırma işlemi bittikten sonra, karışımlar 24 saat boyunca  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrotermal işleme maruz bırakılır (Isıtma hızı  $1 \text{ }^\circ\text{C/dakika}$ ). Elde edilen ürünler 24 saat boyunca  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra tekrar 24 saat boyunca  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal işleme devam edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutma işleminden sonra elde edilen malzemeler var olan safsızlıkları gidermek için su ile yıkanıp dikkatli bir şekilde süzme işlemi gerçekleştirilir. Sonunda hazırlanan malzemeler POM/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NT şeklinde etiketlenir (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NT) [45].

### 3.5 Camsı Karbon Elektrotların Temizlenmesi

Kullanılan camsı karbon elektrotlar ince petler üzerine dökülen  $0.1 \text{ } \mu\text{m}$  and  $0.05 \text{ } \mu\text{m}$  alumina çözeltileri ile yüzey temizlikleri yapılır. Alumina çözeltileriyle temizlenmiş elektrotlar sırasıyla ikişer kez önce saf su ve izopropil alkol/asetonitril 50:50 (h/h) karışımıyla sonike edilir. Yüzeyde kalabilecek alumina kalıntılarıda uzaklaştırıldıktan sonra elektrotlar asetonitril ile birkez daha yıkanır ve azot gazı ile kurutulur [46].

### 3.6 $\gamma$ -LND Baskılanmış Camsı Karbon Elektrotların Hazırlanması

Daha önceden hazırlanmış C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs ve H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs kompozit malzemesi ( $20.0 \text{ } \mu\text{L}$ ) temizlenmiş camsı karbon elektrotların (GCE) yüzeyine damlatılır. Çözücü infrared (IR) lambasıyla buharlaştırıldıktan sonra, hazırlanan modifiye elektrotlar saf su ile

3 kez yıkanır. Yıkama işleminden sonra modifiye elektrotlar azot gazı ile kurutulur.  $\gamma$ -LND baskılanmış elektrotlar, linden 25.0 mM ve pirol 100.0 mM sulu çözeltilerinin destek elektrolit (pH 7.0, 0.1 mol L<sup>-1</sup> fosfat tamponu) varlığında (2.0 mL) dönüşümlü voltametri tekniği yardımıyla (Tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>) çoklu tarama yapılarak hazırlanır. Hazırlanan elektrotlar (MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE), üzerinde bulunan polimerleşmemiş kalıntıları uzaklaştırmak için 1 dakika izopropil alkol/asetonitril 50:50 (h/h) karışımında sonike edilir [47].

Aynı işlem hedef molekölü kullanılmadan da gerçekleştirilerek,  $\gamma$ -LND baskılanmamış polimerler karbon nitrit nanotüp/polioksometalat hibriti ile fonksiyonlaştırılır. Hedef molekölün uzaklaşması için ise hedef molekölün polar grupları ve pirol monomerinin azot grupları arasında elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağı bulunmaktadır. Bu etkileşimleri kırmak için desorpsiyon ajanı olarak 1.0 M NaCl çözeltisi kullanılır. Hedef molekölün uzaklaşması ısı kontrollü çalkamalı banyo sisteminde gerçekleştirilir.  $\gamma$ -LND baskılanmış elektrotlar 50 mL desorpsiyon çözeltisine daldırıldıktan sonra camsı karbon elektrotlar banyo sisteminde 250 rpm hızında oda sıcaklığında (desorpsiyon zamanı: 15 dakika) çalkalanır. MIP/GCE, MIP/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE ve MIP/ H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE yüzeyi saf su ile yıkandıktan sonra elektrotlar azot gazı ile kurutulur [48].

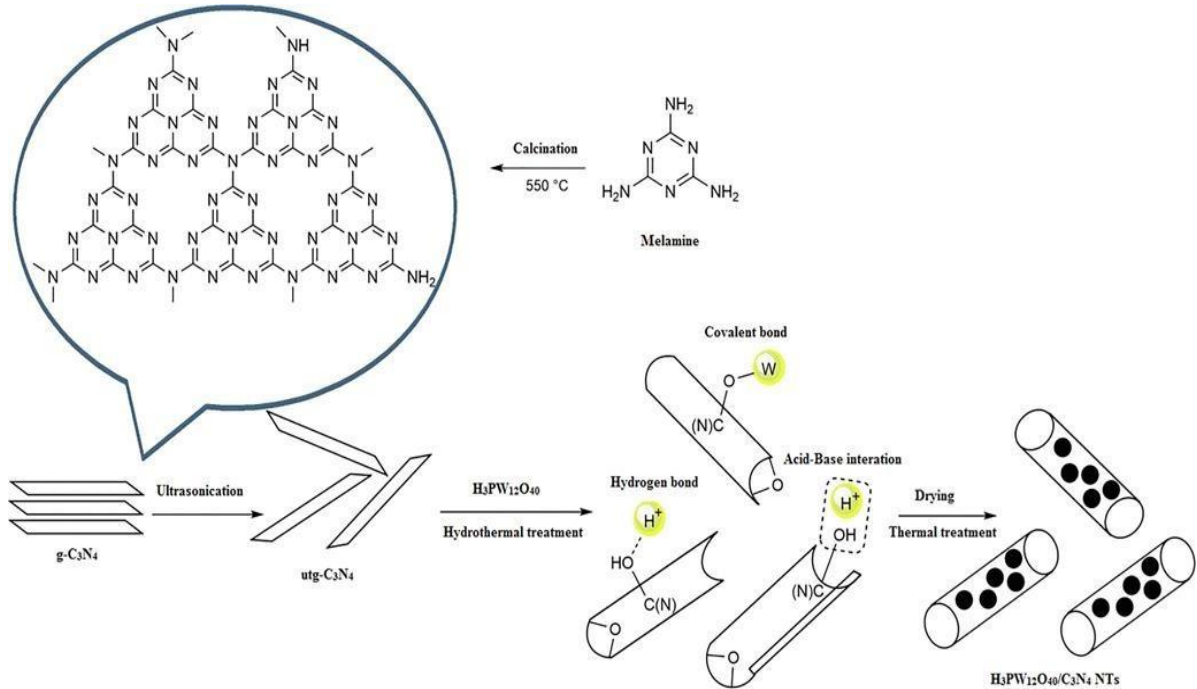
### 3.7. Gerçek Numune Hazırlanması

Bu çalışmada portakal suyu numuneleri Hatay/TÜRKİYE'deki bir süpermarketten satın alınmıştır. Portakal sularında  $\gamma$ -LND tespiti için numune hazırlanırken, portakal suyu numuneleri 10000 rpm hızında santrifüj edildikten sonra üst berrak çözeltisi (5.0  $\mu$ L) analiz için 0.1 mol L<sup>-1</sup> PBS, pH 7.0 ile seyreltilir. DPV ölçümleri 12 saniye boyunca MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE elektrot yüzeyinde 0.0 V tan -0.6 V potansiyel aralığında kaydedildi (50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı) [49].

## 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

### 4.1. $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$ NTs Kompozit Temelli Moleküler Baskılı Sensör Prensibi

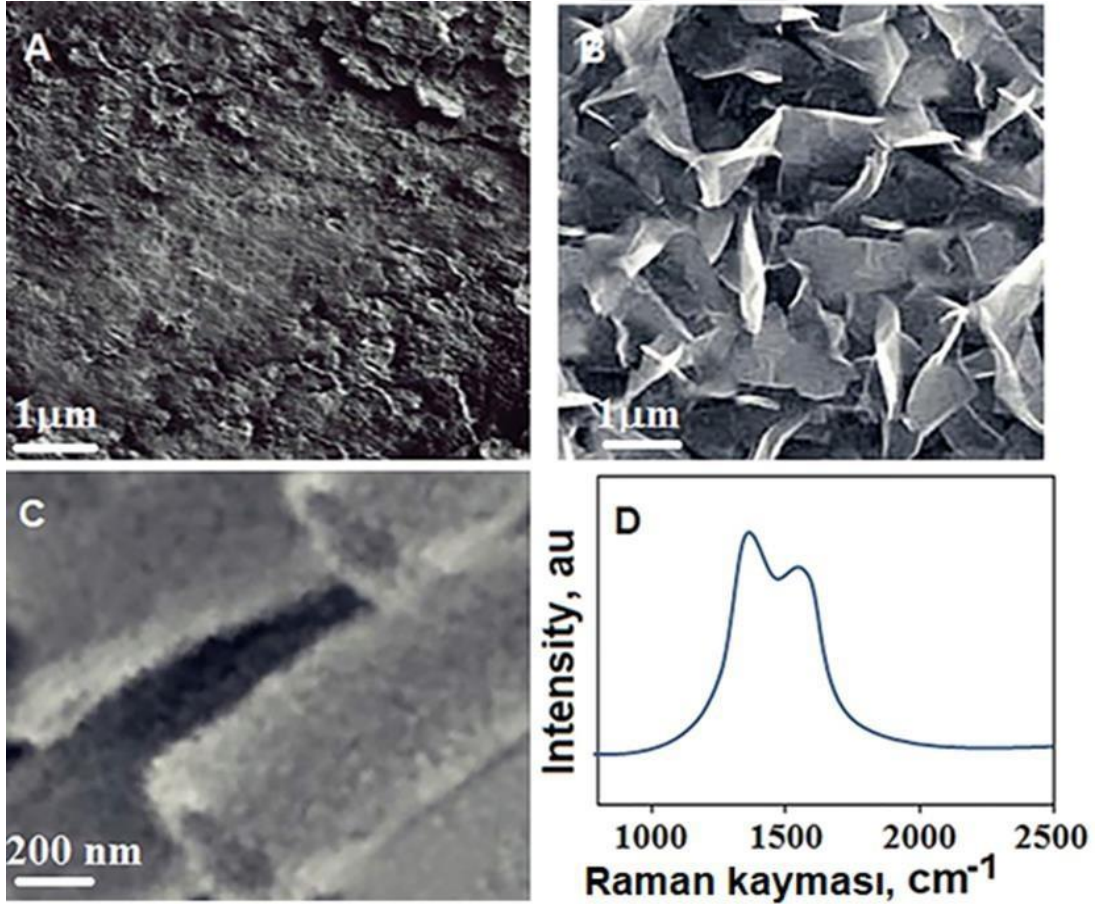
Kompozit malzeme hazırlanırken polioksometalat kaybının en az olması için etkileşmenin güçlü olması gerekmektedir. Hidrotermal işlem sırasında birkaç kimyasal bağ olduğundan bu etkileşim kuvvetli olmaktadır. Tez kapsamında 1.0 g utg-  $C_3N_4$ , 2.0 mol  $L^{-1}$  hidroklorik asit çözeltisindeki  $H_3PW_{12}O_{40}$  eklenerek hazırlanır. Hidroklorik asit, hidrotermal işlem sırasında hidroksil (-OH) kondenzasyon reaksiyonu için katalizör olarak davranmaktadır. Yani hazırlanan grafitik karbon nitrit'in nano tabakalarında bulunan  $-NH_2$  grubu  $-OH$  grupları ile yer değiştirerek grafitik karbon nitrit tabakalarının kıvrılmasına neden olmaktadır. Keggin birimlerinde yer alan W-O-W veya terminal W=O bağları ile karbon nitrit nanotüp yüzeyindeki  $-OH$  bağları arasındaki etkileşimlerden dolayı, oluşan kovalent W-O-C bağları boyunca keggin birimleri karbon nitrit nanotüplere bağlanmaktadır (Şekil 4.1) [49]. Bunun yanısıra, hibrit malzemede keggin anyonunun oksijen atomları ile karbon nitrit nanotüp yüzeyindeki  $-OH$  grupları arasında hidrojen bağı ve asit-baz etkileşimleri de bulunmaktadır.



Şekil 4.1. Karbon nitrit nanotüp/polioksometalat ( $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs) hibritinin hazırlanma mekanizması

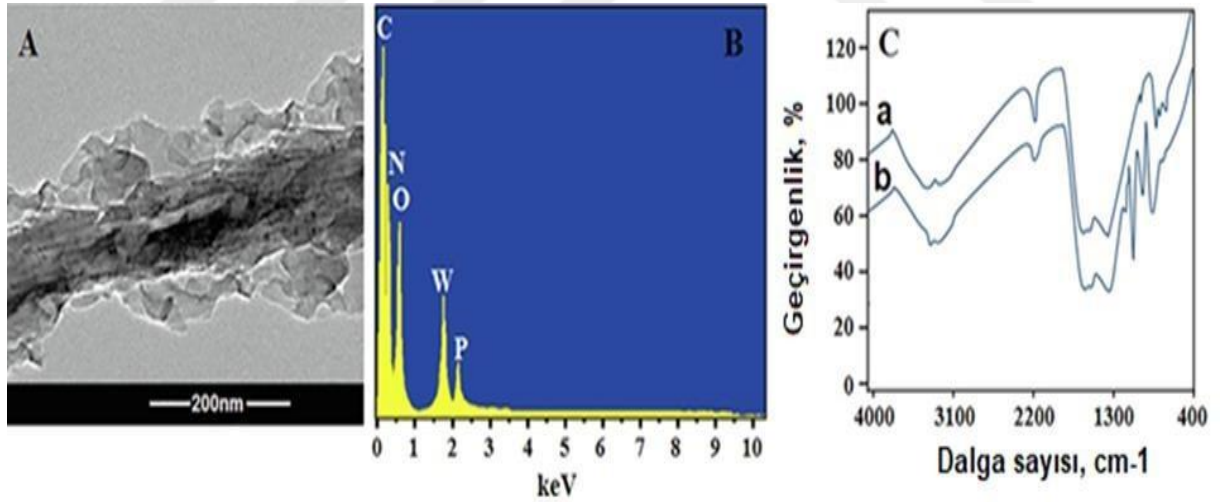
## 4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Grafitik karbon nitrit'in termal polimerizasyon ile hazırlandıktan sonraki kütleli (bulk) tabakalı ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) yapısı Resim 4.1A'da görülmektedir. Resim 1B ultrasonik işlem ile elde edilen  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 'ün ultra ince katman yapısını ( $utg\text{-C}_3\text{N}_4$ ) göstermektedir. Grafitik karbon nitritin tübüler formu,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrotermal işlemle elde edilmiştir. Bu da, hidrotermal işlem sonucunda karbon nitrit nanotabakalarının kıvrılarak nanotüp haline dönüştüğünü kanıtlamaktadır (Resim 4.1C). Hazırlanan  $\text{C}_3\text{N}_4$  NT'lerin raman spektrumunda belirgin iki bant görülmektedir. Bu bantlardan biri yaklaşık  $1340\text{ cm}^{-1}$ 'de D bandı, diğeri ise yaklaşık  $1560\text{ cm}^{-1}$ 'de G bandlarıdır. G bandı,  $sp^2$  hibridizasyonu ile simetrik titreşim moduna ve grafit yapısına karşılık gelirken, D bandı, nitrojen atomlarının bağlanmasının neden olduğu bozunmada  $sp^2$  hibridizasyonuna karşılık gelir (Resim 4.1D).



Resim 4.1. SEM görüntüleri (A)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (B)  $utg\text{-C}_3\text{N}_4$ , nanotabaka, (C)  $\text{C}_3\text{N}_4$  NTs, (D)  $\text{C}_3\text{N}_4$  NT'lerin Raman spektrumu

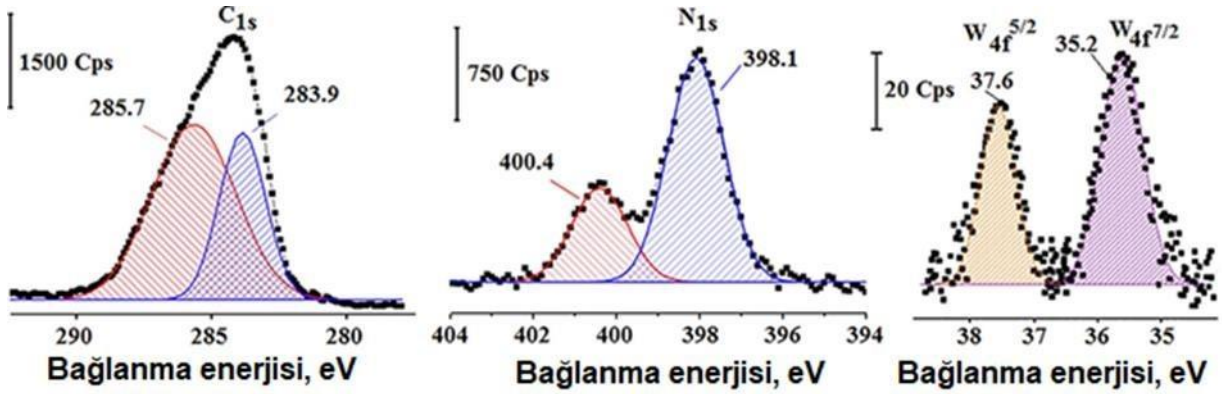
Resim 4.2A,  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs nano yapısının TEM görüntüsünü vermektedir. Bu görüntüde POM bulutlarının  $C_3N_4$  NTs'lerin iç ve dış yüzeylerine birleştiği görülmektedir. Bu bulgular,  $H_3PW_{12}O_{40}$  ve  $C_3N_4$  NTs'ler arasındaki arayüz etkileşimini ispatlamaktadır. Bununla beraber, EDX üzerinde C, N, O, P ve W elementlerinin varlığı (Resim 4.2B)  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompozitinin oluşumunu doğrulamıştır. İki bileşenli nanokompozitin ( $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs) spektroskopik özelliklerini incelemek için FTIR ölçümleri (Resim 4.2C) gerçekleştirilmiştir. Resim 4.2C' nin a spektrumu,  $C_3N_4$  NTs'in karakteristik FTIR spektrumunu gösterirken  $sp^2$  hibridizasyonuna ait simetrik titreşim bantları ve azot atomlarının bağlanmasından kaynaklanan bozulmuş  $sp^2$  hibridizasyonuna karşılık gelen bantlar görülmektedir.  $1552\text{ cm}^{-1}$ ,  $1328\text{ cm}^{-1}$  ve  $2138\text{ cm}^{-1}$  'deki absorpsiyon bantları C=N, C-N, C≡N'ye karşılık gelir ve  $800\text{ cm}^{-1}$  'deki absorpsiyon bandı s-triazine ait halka modlarını gösterir. Resim 4.2C'deki spektrum b,  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompozitinin karakteristik FTIR spektrumunu gösterir. Yaklaşık  $1055\text{ cm}^{-1}$ ,  $952\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$  ve  $802\text{ cm}^{-1}$  'deki FTIR karakteristik absorpsiyon bantları sırasıyla P-O, W-O, oktahedral ve intra-oktahedral W-O-W titreşimlerini gösterir. Böylece  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompozitinin başarılı sentezi TEM, EDX ve FTIR ile gösterilmiş oldu.



Resim 4.2.  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompozitinin (A) TEM, (B) EDX görüntüleri, (C) FTIR spektrumu (a)  $C_3N_4$  NTs; (b)  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompoziti

$H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompozitinin yapısını XPS analizi (Resim 4.3) ile de doğrulandı. C-C ve C-N bağları C1s spektrumunda  $283.9\text{ eV}$  ve  $285.7\text{ eV}$  bağlanma enerjilerinde karşılık gelmektedir. Melamin yapısında tübüler hale gelmemiş C-N ve N-H gruplarını N1'lerin spektrumunda  $398.1\text{ eV}$  ve  $400.4\text{ eV}$  'nin bağlanma enerjisinde ortaya çıkan pikler

ile gösterilmektedir. Ayrıca, W4f spektrumundaki pikler, polioksometalatın yapıda var olduğunu kanıtlamaktadır.



Resim 4.3. H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs kompozitinin C1s, N1s ve W4f XPS spektrumu

### 4.3 CV ve EIS Çalışmaları

EIS tekniği modifiye elektrotların yüzey özelliklerini açıklamak için iyi bir tekniktir. Resim 4.4A da modifiye edilmemiş camlı elektrot (bare GCE) C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NT/GCE, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs NT/GCE yüzeylerinin impedans eğrilerini göstermektedir. Modifiye edilmiş elektrotlar, film oluşturma işlemlerinin kinetiği, mekanizması ve yüzey kaplaması hakkında faydalı bilgiler verebilir. Resim 4.4B, bare GCE'nin ve farklı modifiye edilmiş elektrotların empedans grafiğini (Nyquist diyagramı) göstermektedir. Resim 4.4A'nın a eğrisi, 275 mV potansiyel farkına ( $\Delta E_p$ ) sahip bare GCE'de ortaya çıkan tersinir pikleri göstermektedir. Tübüler formda daha fazla iç ve dış bağlanma bölgesi oluşturduğundan, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs elektron transferini kolaylaştırır ve elektrot yüzeyindeki kütle transfer direncini azalır (Şekil 4.4A'nın b eğrisi) [50].

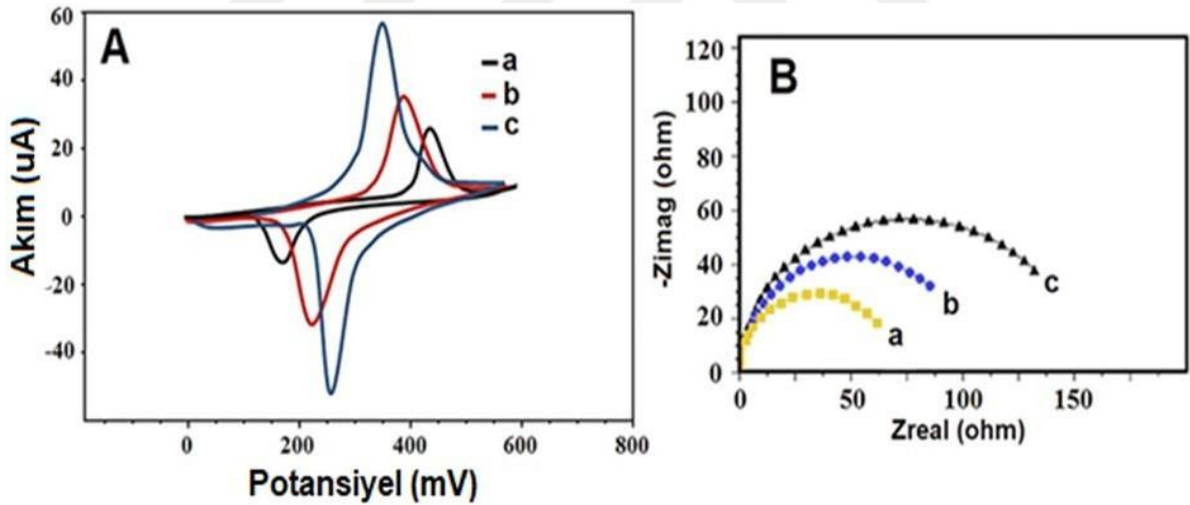
En yüksek elektrokimyasal tepkiler, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NT/GCE ( $\Delta E_p = 100$  mV) (Resim 4.4A'nın c eğrisi) ile elde edilmiştir. Ayrıca bare GCE, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE ve H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE nin elektrokimyasal aktif yüzey alanları sırasıyla 0.170 cm<sup>2</sup>, 0.607 cm<sup>2</sup> ve 1.137 cm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur [50].

Resim 4.4B'de gösterilen EIS grafiklerine göre karbon nitrit nanotüp'ün elektriksel iletkenlik, yüksek spesifik yüzey alanı ve mekanik dayanıklılığından dolayı, yüzey ile

çözelti arasında elektron transferinin kolaylaştığı görülmektedir. Karbon nitrit nanotüp, ticari polioksometalat ile hibrit malzemesi oluşturduktan sonra oluşturulan elektrotta Rct değerinin daha da azaldığı impedans eğrisinde görülmektedir. Böylece yüzey aktif alanının ve yüzeydeki elektron transfer hızının en yüksek olduğunu söylememiz mümkündür. Yük transfer direnci (Rct) değerleri sırasıyla 172  $\Omega$  (c eğrisi), 70  $\Omega$  (b eğrisi) ve 27  $\Omega$  (a eğrisi) olarak elde edilmiştir.  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs NT/GCE 'deki yük transfer direnci,  $C_3N_4$  NTs/GCE'dekinden daha düşüktür ve buda filmin aktivasyon özelliğini göstermektedir.

İki nedenden dolayı  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs /GCE elektrotu pestisit tayini için sensör olarak kullanılmaktadır:

- (1)  $H_3PW_{12}O_{40}$  nun yüksek termal kararlılık ve redoks aktif merkeze sahip olması [47].
- (2)  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompozitinin GCE yüzeyi ile kararlı  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi ve konjugasyona sahip olması katalitik etkiyi artırmasıdır.



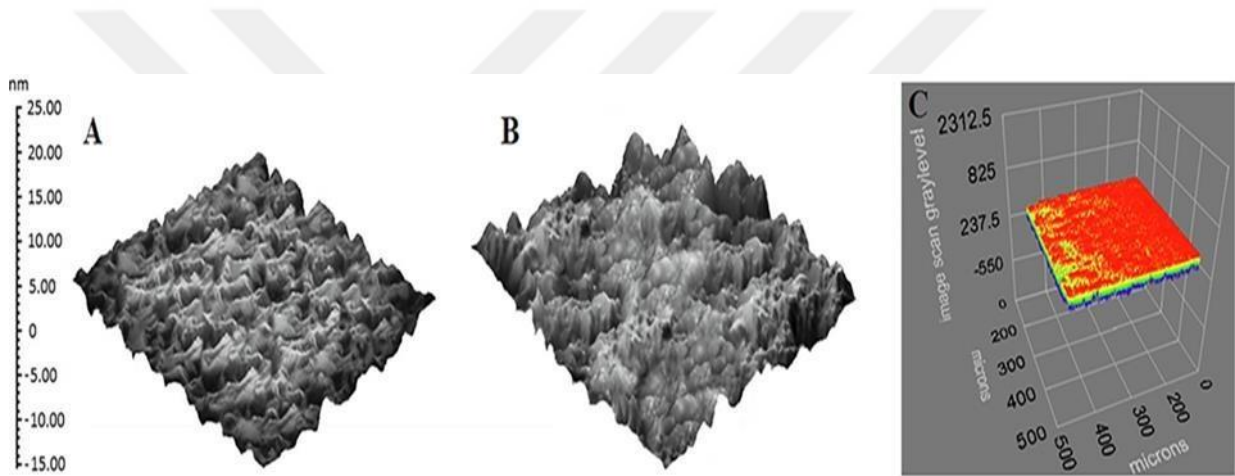
Resim 4.4. (A) Dönüşümlü voltammogramlar (a) bare GCE, (b)  $C_3N_4$  NTs/GCE, (c)  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4/GCE$ , Tarama Hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (B) EIS (a)  $C_3N_4$ , (b)  $C_3N_4/NTs/GCE$ , (c) bare GCE (Frekans aralığı:  $100000 - 0.1 \text{ Hz}$ , Dalga büyüklüğü:  $15 \text{ mV}$  ve potansiyeli:  $0.172 \text{ V}$ ) (Prob olarak  $0.1 \text{ M KCl}$  çözeltisinde hazırlanan  $1.0 \text{ mM } [Fe(CN)_6]^{-3}$  kullanılarak hesaplanmıştır)



4.4.

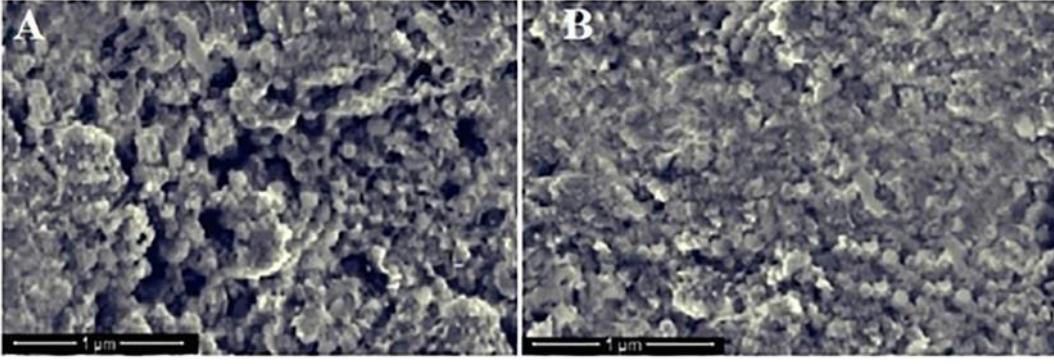
### $\gamma$ -LND Baskılı $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$ NTs/GCE'in AFM, Elipsometri ve SEM Karakterizasyonu

Bare GCE ve  $\gamma$ -LND baskılı camı karbon yüzeylerinin, yüzey içerikleri yarı değer modunda AFM ile karakterize edildi. Bare GCE ve  $\gamma$ -LND baskılı camı karbon elektrodun yüzey derinlikleri sırasıyla  $7.18 \pm 0.37$  ve  $47.17 \pm 1.09$  nm olarak hesaplanmıştır. Resim 4.5A ve Resim 4.5B'de açıkça yüzey geriliminin arttığı görülmektedir. Ayrıca yüzey kalınlığı elipsometri tekniği ile 6 farklı bölge seçilerek hesaplanmıştır (Resim 4.5C).  $\gamma$ -LND baskılı elektrokimyasal filmin yüzey kalınlığı:  $44.39 \pm 0.17$  nm olarak ölçülmüş olup homojen tek katmanlı bir filmin oluşumu kanıtlanmıştır.



Resim 4.5. AFM görüntüleri (A) bare GCE; (B)  $\gamma$ -LND baskılı  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs/GCE; (C)  $\gamma$ -LND baskılı  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs/GCE'in ellipsometri görüntüsü

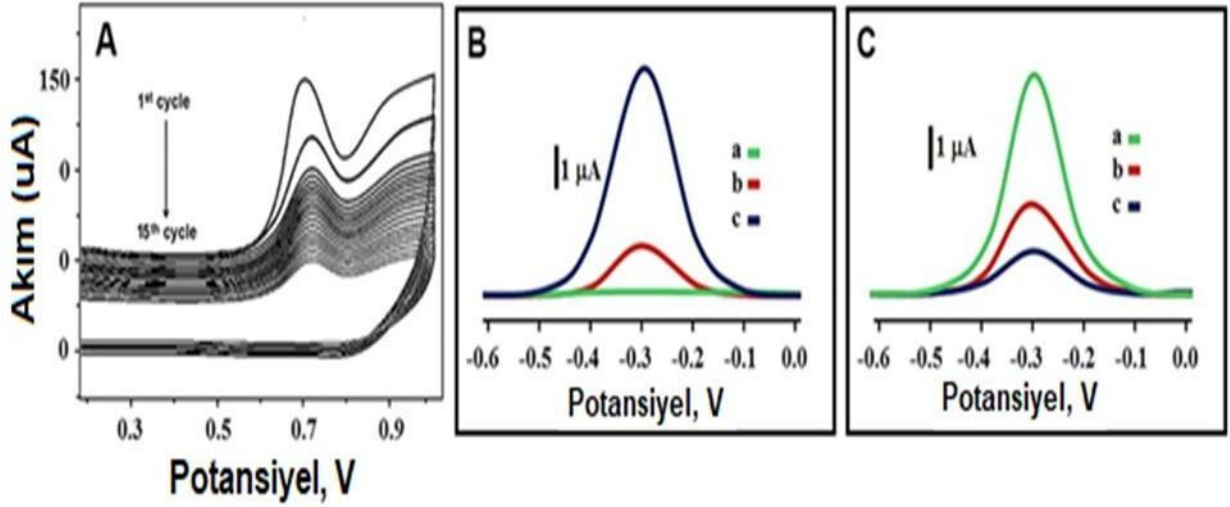
Resim 4.6 ise MIP/ $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs/GCE ve NIP/ $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs /GCE/GCE yüzeylerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Resim 4.6A da görülen gözenekli yapı (Resim 4.6B'ye göre) hibrit malzeme ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde polimerik bir katmanın oluştuğunu göstermektedir.



Resim 4.6. SEM görüntüsü (A) MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE ve (B) NIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs /GCE

#### 4.5. $\gamma$ -LND Baskılı H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE oluşumu ve Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Karakterizasyonu

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak  $\gamma$ -LND (25.0 mM) ve pirol (100.0 mM) sulu çözeltilerinin destek elektrolit (pH 6.0, 0.1 M fosfat tamponu) varlığında (2 mL) elektropolimerizasyon işlemi Resim 4.7A'da gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere pirol monomerinin ilk tarama esnasında yaklaşık 0.70 V'da oksidasyonu görülmektedir. İlk taramadan sonra aşama aşama oksidasyon akımının azaldığı ve böylece yüzeyde polimerik filmin geliştiğini söyleyebiliriz. Resim 4.7B ise MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE ile NIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE arasındaki elektrokimyasal sensör aktivitesi farkını göstermektedir. Resim 4.7B'ye göre baskılama tekniğinin tayini yapılacak olan pestisite göre daha fazla seçicilik ve sensör sinyali oluşturduğu görülmektedir. Son olarak Resim 4.7C ise daha önceden yapılan CV ve EIS deneylerini doğruladığını ortaya koymaktadır. H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ve C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs arasındaki sinerjik etki ve kararlı elektrostatik etkileşimler MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE sensörün lindan tayini için en ideal bir elektrot tasarımı olduğu görülmektedir.



Resim 4.7. (A)  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs/GCE üzerinde 25.0 mM  $\gamma$ -LND içeren 100 mM pirol'un elektrokimyasal polimerizasyonu (Tarama hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ); (B) 0.1 mol  $L^{-1}$  PBS (pH 7.0) varlığında 1.0 nM  $\gamma$ -LND'nin MIP/ $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs /GCE (voltammogram a) ve NIP/ $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs /GCE elektrotlarında diferansiyel puls voltammogramları (voltammogram b), (frekans 50 Hz, pik genişliği 20 mV, tarama hızı 3 mV); (C) 1.0 nM  $\gamma$ -LND'nin (a) MIP/ $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs /GCE; (b) MIP/ $C_3N_4$  NTs /GCE; (c) MIP/GCE elektrot yüzeylerinde diferansiyel puls voltammogramları (frekans 50 Hz, pik genişliği 20 mV, tarama hızı 3 mV)

#### 4.6. Optimizasyon Çalışmaları

##### 4.6.1 pH etkisi

pH, elektrot yüzeyine absorbe edilen elektroaktif maddelerin miktarını etkilediğinden sensör geliştirilmesinde önemli etkiye sahiptir. MIP/ $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs/GCE elektrotu kullanılarak yapılan pH taramasında nötral pH değerinde en yüksek pik sinyallerinin elde edildiği görülmektedir. Daha asidik ve bazik pH'larda  $\gamma$ -LND'nin hidrolizinden kaynaklanan yapısal bozukluklar sensör sinyallerini olumsuz etkilemektedir (Resim 4.8A) [51].

##### 4.6.2 $\gamma$ -LND'nin mol oranına pirol etkisi

Optimal sensör tepkisini elde etmek için analit moleküllerinin ve monomerin mol oranları sürekli olarak değiştirilmiştir (Resim 4.8B). 100.0 mM pirol ve 25.0 mM  $\gamma$ -LND içeren karışımda optimal ve simetrik pikler gözlenmiştir. 100.0 mM pirolden sonra, elektrot

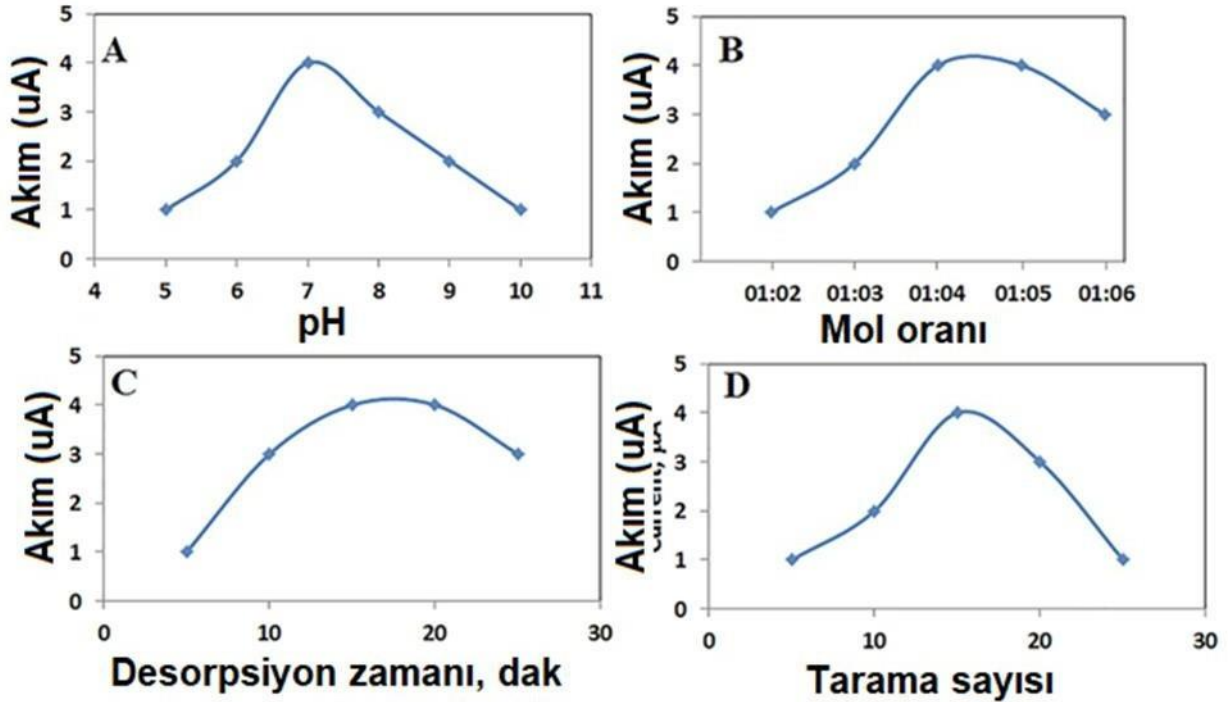
yüzeyindeki spesifik olmayan etkileşimler nedeniyle optimal ve simetrik pikler deforme olmuştur. Bu nedenle  $\gamma$ -LND molekülü ile pirol arasındaki optimal oran 25.0 mM:100.0 mM (1: 4) olarak seçilmiştir.

#### 4.6.3. Desorpsiyon zamanı etkisi

$\gamma$ -LND molekülünün MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE'den tamamen desorpsiyonu için gereken elüsyon süresi ölçülmüştür (Resim 4.8C). Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde 15.dakikaya kadar olan desorpsiyon zamanında elektrot yüzeyinde  $\gamma$ -LND molekülünün tamamen uzaklaştırıldığı ve en yüksek sinyallerin elde edildiği görülmektedir. Böylece optimal desorpsiyon zamanı olarak 15 dakika seçilmiştir.

#### 4.6.4 Tarama sayısı etkisi

Tez kapsamında monomer ve analit arasındaki optimum sensör performansı ve hassasiyeti belirlemek için farklı tarama sayıları denenmiştir (Resim 4.8D). 1.0 nM  $\gamma$ -LND varlığında elde edilen DPV'lere göre en yüksek ve en uygun sinyaller tarama sayısının 15 olduğu zaman elde edildiği görülmektedir.

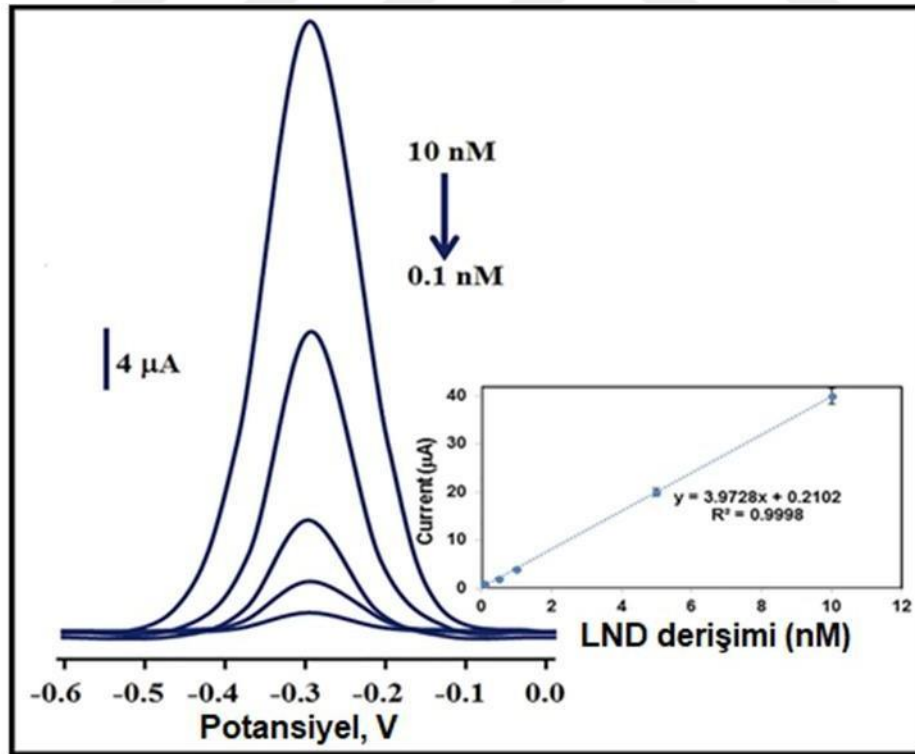


Resim. 4.8. Elde edilen sensör sinyallerine (A) pH, (B) mol oranı, (C) desorpsiyon zamanı, (D) Tarama sayısı etkisi (1.0 nM  $\gamma$ -LND varlığında) (n = 6) (frekans 50 Hz, pik genişliği 20 mV, tarama hızı 3 mV)

## 4.7 Moleküler Baskılı Sensörün Validasyon Çalışmaları

### 4.7.1 Doğrusallık aralığı ve hassasiyet

MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE ile  $\gamma$ -LND derişimleri arasındaki doğrusal ilişki Resim 4.9'da gösterilmiştir. Resim 4.9'da elde edilen voltammogramlar ile derişimler arasında bulunan doğrusal ilişki  $y (\mu\text{A}) = 3,9728x (\text{nM}) + 0,2102$  olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafiği kullanılarak  $\gamma$ -LND için tespit edilme sınırı (LOQ)  $1,0 \times 10^{-10}$  M olarak ve tayin sınırı (LOD)  $2,0 \times 10^{-11}$  M olarak bulunmuştur. Ayrıca Çizelge 4.1 elde edilen kalibrasyon grafiğinin analitiksel parametrelerini göstermektedir. Sonuçlara göre elde edilen yüksek hassasiyet geliştirilen moleküler baskılanmış elektrokimyasal sensörün literatürdeki diğer sensör ve yöntemlere potansiyel bir alternatif olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca tez kapsamında üretilen sensörün küçük hacimler kullanılarak hazırlanan kompozit malzemeden oluşması çevre dostu bir sensörün üretildiğini göstermektedir (Çizelge 4. 2).



Resim 4.9.  $\gamma$ -LND derişiminin pik sinyaline etkisi

Çizelge 4.1. Moleküler baskılı sensörler için kalibrasyon eğrisi verileri

<b>Moleküler baskılı sensör</b>	
Regresyon denklemi	$y (\mu\text{A}) = 3,9728x (\text{nM}) + 0,2102$
Standart hata eğimi	0,19
Standart kesişim hatası	0,24
Korelasyon katsayısı (r)	0,9999
Doğrusallık aralığı (M)	$1,0 \times 10^{-10} - 1,0 \times 10^{-8}$
Ölçüm sayısı	5
LOD (M)	$2,0 \times 10^{-11}$
LOQ (M)	$1,0 \times 10^{-10}$

$y = ax + b$ ; y, Pik akımı ( $\mu\text{A}$ ); x,  $\gamma$ -LND konsantrasyonu (nM); a, eğim; b, kesişim noktası

Çizelge 4.2.  $\gamma$ -LND tayini için kullanılan diğer teknikleri

<b>Sensör/Yöntem</b>	<b>Doğrusallık Aralığı (M)</b>	<b>Tayin Sınırı (M)</b>	<b>Referans</b>
Nylon 6,6 modifiye edilmiş kalem elektrot	$1,0 \times 10^{-7} - 2,3 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-8}$	[52]
MIP/potansiyometri	$1,0 \times 10^{-10} - 1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-10}$	[50]
AONP-PANI SWCNT	$0,0 - 1,9 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-9}$	[53]
$\alpha\text{MnO}_2$ -NW/GCE	$1,1 \times 10^{-6} - 5,1 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-8}$	[53]
QuEChERS	$3,4 \times 10^{-8} - 1,1 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-10}$	[54]
GC-MS	$1,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-8}$	[55]
<b>MIP/ H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE</b>	<b><math>1,0 \times 10^{-10} - 1,0 \times 10^{-8}</math></b>	<b><math>2,0 \times 10^{-11}</math></b>	<b>Tez çalışmasında</b>

#### 4.7.2. Geri kazanım

Lindan tayini geliştirilen MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs GCE seçiciliğini göstermek için geri kazanım deneyleri yapılmıştır (Çizelge 4.3). Geri kazanım deneyleri gerçek numuneler

üzerinde olması gereken değerler ile bulunan değerler arasındaki korelasyona göre hesaplanmıştır. Öncelikle gerçek portakal suyu numunesi analiz için hazır hale getirildikten sonra geliştirilen moleküler baskılanmış sensör kullanılarak  $\gamma$ -LND miktarı hesaplanmıştır ( $0.473 \pm 0.002$ ). Sonra gerçek numunelere artan derişimlerde bilinen  $\gamma$ -LND eklenerek bulunan değerler Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Çizelge 4.3’e göre %100.0’e yakın geri kazanım değerleri geliştirilen sensörün seçiciliğın yüksek olduğunu, haliyle portakal numunesinde matriks etkisi yüksek diğerkimyasalların analize önemli bir etki yapmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.3. Portakal suyu örneklerinde  $\gamma$ -LND geri kazanımı (n = 6)

Örnek	Eklenen $\gamma$ -LND (nM)	Bulunan $\gamma$ -LND (nM)	Geri kazanım (%)
Portakal suyu	–	$0,473 \pm 0,002$	–
	0,500	$0,972 \pm 0,004$	$99,90 \pm 0,49$
	1,000	$1,472 \pm 0,001$	$99,93 \pm 1,18$
	5,000	$5,474 \pm 0,002$	$100,02 \pm 1,24$

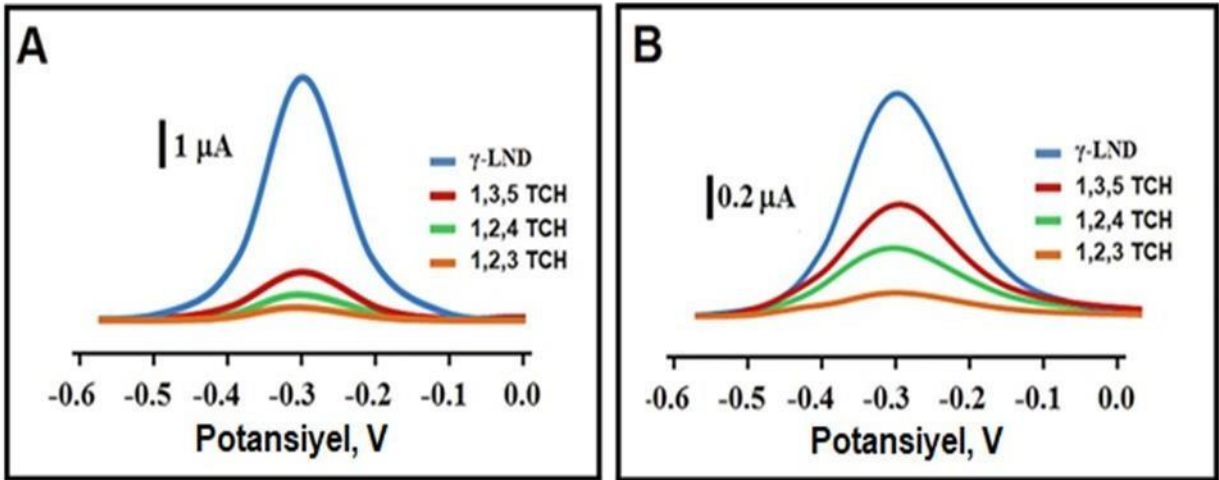
#### 4.7.3. Seçilicilik

Diğerk seçicilik deneyleri için Lindan’ın molekül yapısına benzeyen başkayarışmacı moleküller (1,3,5-Triklorobenzen, 1,3,5 TCH; 1,2,4-Triklorobenzen, 1,2,4 TCH; 1,2,3-Triklorobenzen, 1,2,3 TCH) temin edilerek hem geliştirilen sensörün lindana karşı seçiciliğı (Resim 4.10A) hem de geliştirilen sensörün baskılama seçiciliğı (Resim 4.10B) tespit edilmiştir. Tablo 4.4’ de gösterildiğı üzere geliştirilen MIP temelli sensörün yarışmacı ajanlara vermiş olduğu akım sinyali değerleri görölmektedir. Resim 4.10A’da göröldüğü gibi lindan için hazırlanan moleküler baskılanmış elektrokimyasal sensörün lindana karşı yüksek bir seçicilik gösterdiğı diğerk ajanlara karşı spesifik sinyaller göstermediğı kanıtlanmaış oldu. Ayrıca NIP temelli sensörün ise hem lindana hem de diğerk

ajanlara karşı küçük ve spesifik olmayan cevaplar göstermesi baskılama tekniği kullanarak lindana özgü elektrokimyasal sensörlerin başarılı bir şekilde hazırlandığını kanıtlamış oluyor. Ayrıca seçicilik ve bağıl seçicilik katsayıları da hazırlanarak matematiksel olarak diğer ajanlara karşı ne kadar bir seçicilik elde edildiğini gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. Lindan baskılanmış (MIP) ve Lindan baskılanmamış (NIP) elektrotlar için seçicilik ( $k$ ) ve bağıl seçicilik katsayıları ( $k'$ )

	MIP		NIP		
	$\Delta I$ ( $\mu A$ )	$k$	$\Delta I$ ( $\mu A$ )	$k$	$k'$
$\gamma$ -LND	5,0	–	1,0	–	–
1,3,5 TCH	1,0	5,0	0,5	2,0	2,50
1,2,4 TCH	0,5	10,0	0,3	3,33	3,01
1,2,3 TCH	0,25	20,0	0,1	10,0	2,00

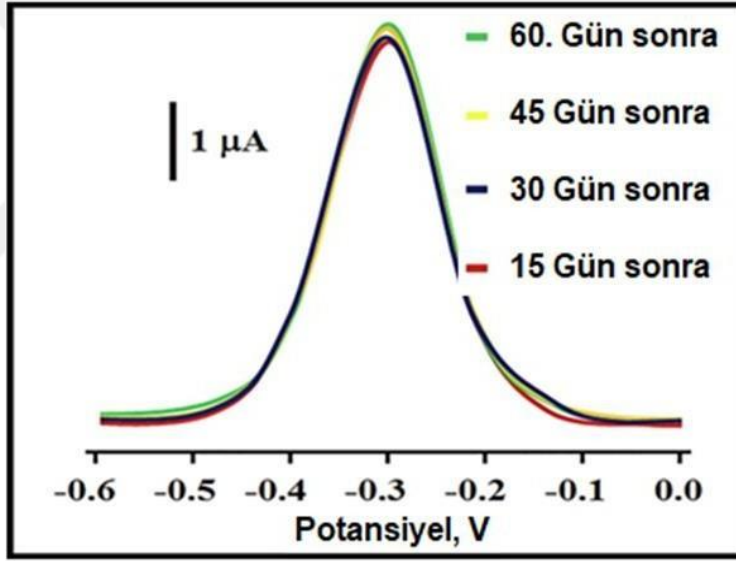


Resim 4.10. Diferansiyel puls voltammogramlar (A) MIP/ $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4NTs/GCE$  ve (B) NIP/ $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4NTs/GCE$  (Lindan ve diğer yarışmacı ajanlar varlığında)



#### 4.7.4. Kararlılık

Son olarak geliştirilen MIP/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> NTs/GCE'nin gerçek numune ortamında kararlılık çalışmaları yapılmıştır (Resim 4.11). Bilindiği üzere sensör biliminde geliştirilen sensörün hassasiyet ve seçicilik özelliklerinin yanısıra uzun süreli kullanımı için kararlı olması çok önemlidir. Bunun için ise geliştirilen moleküler baskılanmış sensörün 60 gün boyunca oda sıcaklığında kapalı bir ortamda korunarak 15 gün arayla 1,0 nM lindan varlığında kararlılık testi yapılmıştır. 60 gün boyunca elde edilen voltamogramlardan akım sinyalleri sürekli takip edilmiştir. 60 gün sonunda elde edilen sinyal değeri birinci gün sonunda elde edilen sinyal değerinin yaklaşık % 98,3 olması yüksek kararlılığa sahip bir moleküler baskılanmış sensörün bilim dünyasına kazandırıldığını göstermektedir.



Resim 4.11. Geliştirilen sensörün kararlılık testi (1.0 nM  $\gamma$ -LND varlığında)

#### 4.7.5 Tutarlılık ve sağlamlılık

Tutarlılık testi için optimum şartlarda küçük değişiklikler yapılarak bu değişikliklerin analiz sonuçlarına etkisi incelenmiştir. Örneğin optimum pH 7.0 yerine pH 7.1 ve pH 6.9 test edilerek lindan derişimleri hesaplanmış olup sonuçlar istatistiksel olarak incelenmiştir (Wilcoxon testi). Sağlamlık testi için ise de farklı iki analizci etkisi gözetilerek farklı kişilerin analizleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar yine Wilcoxon testi ile karşılaştırılarak

geliştirilen sensörün sağlamlık verileri hesaplanmıştır. Her iki test için de analiz sonuçları üzerindeki küçük farklılıkların önemli olmadığı ( $p > 0.05$ ) istatistiksel olarak kanıtlanmıştır. Böylece tutarlı ve sağlam bir elektrokimyasal sensörün hazırlandığı söylenebilmesi mümkündür.

Sonuç olarak, literatürde ilk defa yüzeyi  $\gamma$ -Lindan baskılı polimer ile kaplanmış, karbon nitrit nanotüp/poliokso metalat hibriti ile fonksiyonlaştırılmış bir elektrokimyasal sensör geliştirildi. Ek olarak,  $H_3PW_{12}O_{40}/C_3N_4$  NTs kompoziti, mükemmel sinerjik katalitik etkiye bağlı olarak uygun sinyal amplifikasyonunun gerçekleştirilmesinde önemli bir rol oynar. Dahası,  $\gamma$ -LND'yi tespit etmek için doğrusal aralıkta  $1,0 \times 10^{-10}$  M ile  $1,0 \times 10^{-8}$  M arasında,  $2,0 \times 10^{-11}$  M'lik düşük tespit sınırına sahiptir.

Yüksek seçicilik, kararlılık, tekrarlanabilirlik, yeniden üretilebilirlik ve yeniden kullanılabilirlik avantajları nedeniyle, moleküler baskı sensörü sağlık gereksinimleri için umut verici bir fırsat sağladı. Bu sensör duyarlılık veya seçicilik problemlerinden dolayı tayinlerinde sorunlar yaşanan bir çok pestisitlerin tayinine imkân sağlayacaktır. Ayrıca, bir ön-işlem (katı-faz ekstraksiyonu gibi) uygulanmadan ve pahalı cihazlar kullanılmadan (HPLC, GC, LC-MS vb.) paketlenmiş yiyecek ve içeceklerde, tarım ürünleri gibi birçok tüketim maddelerinde  $\gamma$ -Lindan tayini basit bir elektrokimya cihazı kullanılarak mümkün hale gelmiştir

## KAYNAKLAR

1. Öztürk, S. (1990). Tarım İlaçları. Hasad Yayıncılık, 65-71.
2. Ayas, Z., Ekmekci, G., Ozmen, M., Yerli, S. V. (2007). Histopathological changes in the livers and kidneys of fish in Sariyar Reservoir, Turkey, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 23(2):242-249.
3. Wang, H., Qu, B., Liu, H., Ding, J., Ren, N. (2018). Analysis of organochlorine pesticides in surface water of the Songhua River using magnetoliposomes as adsorbents coupled with GC-MS/MS detection, *Science of The Total Environment* 618:70-79.
4. Tanık, A., Gürel, M., Toröz, İ., Gönenç, İ. E. (2000). Tarım ilaçlarının çevreye etkileri ve yönetim yaklaşımları, 2000 GAP-Çevre Kongresi, Şanlıurfa, Vol.1, pp.11-20.
5. Ackerman, G., Binder, M., Iarocci, E. (2017). A global picture of Non-State Actors and CBRN. <https://warontherocks.com/2014/08/a-global-picture-of-non-state-actors-and-cbrn/> Accessed February 8, 2017.
6. Aggrawal, A. (2005). History of toxicology. In: Payne-James, J.J., Byard, R.W., Corey, T.S., Henderson, C. (Eds.), *Encyclopedia of forensic and legal medicine*, vol. 2. London: Elsevier Academic Press, pp. 525–538.
7. OTRÍSAL, Pavel. (2013). Perception of security threats in the area of CBRN – history and challenges (in Czech). *Vojenské rozhledy*, XXII (LIV.), č. 1, s. 46-64. ISSN 1210-3292.
8. Pazarcı, H. (2000), *Uluslararası Hukuk Dersleri*, IV.Kitap, Ankara: Turhan Kitabevi, s. 213'den M. Bothe, "Chemical Warfare", *Encyclopedia*, Vol III, s. 83.
9. Hıncal, F., Çeliker, A., Özgüven, Ş., Kaya, E. (1991). Kimyasal ve biyolojik savaş ajanlarının sağlık üzerine etkileri, 43-47. Ankara: Hacettepe İlaç ve Zehir Bilgi Merkezi.
10. Wright, L.K., Lee, R.B., Vincelli, N.M., Whalley, C.E., Lumley, L.A. (2015). Comparison of the lethal effects of chemical warfare agents across multiple species, *Toxicology Letters*, 241(22), 167-174
11. Kaplan, D.E. Aum Shinrikyo. In: Tucker J, ed.(2000) *Toxic terror: assessing terrorist use of chemical and biologic weapons*. Cambridge, MA, MIT Press, 207–226.
12. Wong, M.L., Rosen, C.L., Pope, J.V. (2015). Organochlorine Pesticide Toxicity. In: *Medscape* (ed. A Tarabar, M Skurky-Thomas).

13. Jayaraj, R., Megha., P. (2016) Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment, *Interdisciplinary Toxicology*, 9, 90.
14. Castillo, L.E., Martinez, E., Ruepert, C., Savage, C., Gilek, M., Pinnock, M., Solis, E. (2006). Water quality and macroinvertebrate community response following pesticide applications in a banana plantation, Limon, Costa Rica. *Science of the Total Environment* 367, 418–32.
15. Bhalla, M, Thami, G.P. (2004). Reversible neurotoxicity after an overdose of topical lindane in an infant. *Pediatric Dermatology*, 21(5), 597-599.
16. Mortensen, M.L. (1986). Management of acute childhood poisonings caused by selected insecticides and herbicides. *Pediatric Clinics of North America*, 33(2), 421-445.
17. Kayhan, F.E.B., Koç, N.D., Contuk, G., Muşlu. M.N., Sesal, N.C. (2009). Sıçan böbrek dokusunda endosulfan ve malathion' un oluşturduğu yapısal değişiklikler, Çankaya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, *Journal of Arts and Sciences*, 12, 43-52.
18. Thomann, R.V. (1989) Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chains. *Environ Sci Technol.*, 23, 699–707.
19. Zaleska, A.; Hupka, J.; Wiergowski, M.; Biziuk, M.(2000) Photocatalytic degradation of lindane, p,p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 135, 213–220.
20. US Environmental Protection Agency. Lindane; Cancellation Order. (2006). Available at: <http://www.epa.gov/fed-rgstr/EPA-PEST/2006/December/Day-13/p21101.htm>. Accessed on October 24, 2010.
21. Kumar, D., Pannu, R. (2018). Perspectives of lindane ( $\gamma$ - hexachlorocyclohexane) biodegradation from the environment: a review. *Bioresour. Bioprocess.* 5, 29.
22. Center for Drug Evaluation and Research, US Food and Drug Administration. FDA public health advisory: safety of topical lindane products for the treatment of scabies and lice. Rockville(MD) (2003). Available at: <http://www.fda.gov/Drugs/DrugSafety/PostmarketDrugSafetyInformationforPatientandProviders/ucm110845.htm>. Accessed on October 25, 2010
23. Okeke, B.C., Siddique, T., Arbostain, M.C., Frankenberger, W.T. (2002). Biodegradation of gamma-hexachlorocyclohexane (lindane) and alpha-hexachlorocyclohexane in water and a soil slurry by a *Pandora* species. *J. Agric. Food Chem.* 50, 2548–2555.

24. Nagub, M., Mashtalr, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., Gogots, Y., Barsoum, M.W. (2012), Two-dimensional transition metal carbides, *ACS Nano*, 6, 1322–1331
25. Prathap, M.U., Anu., Sun, S., Wei, C., Xu, Z.J. (2015). A novel non-enzymatic lindane sensor based on CuO–MnO<sub>2</sub> hierarchical nano-microstructures for enhanced sensitivity, *Chemical Communications*, 51(21), 4376-4379.
26. Shen, X.T, Zhu, L.H., Wang, N. (2012). Molecular imprinting for removing highly toxic organic pollutants. *Chemical Communications*, 48(6), 788–79.
27. Vasapollo, G., Del Sole, R., Mergola, L., Lazzoi, M.R., Scardino, A., Scorrano, S. (2011). Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. *International Journal of Molecular Sciences*, 12 (9), 5908-5945.
28. Trojanowicz, M., Kaniewska, M. (2009). Electrochemical Chiral Sensors and Biosensors. *Electroanalysis*, 21 (3-5), 229-238.
29. Yola, M.L., Göde, C., Atar, N. (2017). Molecular imprinting polymer with polyoxometalate/carbon nitride nanotubes for electrochemical recognition of bilirubin, *Electrochim. Acta*, 246, 135–140.
30. Chen, Y., Chen, L., Bi, R.L., Xu, L., Liu, Y. (2012). A potentiometric chiral sensor for L-Phenylalanine based on crosslinked polymethylacrylic acid-polycarbazole hybrid molecularly imprinted polymer. *Analytica Chimica Acta*, 754, 83-90.
31. Zhu, J., Xiao, P., Li, H., Carabineiro, S.A.C. (2014). “Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 16449-16465.
32. Zhang, J., Zhu, Z., Di, J., Long, Y., Li, W., Tu, Y. (2015). “A sensitive sensor for trace Hg<sup>2+</sup> determination based on ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified glassy carbon electrode”, *Electrochimica Acta*, 186, 192-200.
33. Cui, Y., Zhang, J., Zhang, G., Huang, J., Liu, P., Antonietti, M., Wang, X. (2011). “Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution”, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 13032-13039.
34. Kim, Y., Shanmugam, S. (2013). “Polyoxometalate–reduced graphene oxide hybrid catalyst: synthesis, structure, and electrochemical properties”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 12197-12204.
35. Bhatkhande, D.S.; Pangarkar, V.G., Beenackers, A.A.C.M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 102–116.

36. Hiskia, A., Troupis, A., Antonaraki, S., Gkika, E.P.K.E. (2006). Papaconstantinou, Polyoxometallate photocatalysis for decontaminating the aquatic environment from organic and inorganic pollutants, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86(3-4), 233-242.
37. Yola, M.L., Atar, N., Qureshi, M.S., Üstündağ, Z., Solak, A.O. (2012). Electrochemically grafted etodolac film on glassy carbon for Pb(II) determination". *Sensors and Actuators B:Chemical*, 171-172, 1207-1215.
38. Tian, J., Liu, Q., Asiri, A.M., Al-Youbi, A.O., Sun, X. (2013). "Ultrathin Graphitic Carbon Nitride Nanosheet: A Highly Efficient Fluorosensor for Rapid, Ultrasensitive Detection of Cu<sup>2+</sup>", *Analytical Chemistry*, 85, 5595-5599.
39. Bao, W., Shuck, C.E., Zhang, W., Guo, X., Gogots, Y., Wang, G. (2019). Boosting performance of Na-S batteries using Sulfur-Doped Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene nanosheets with a strong affinity to sodium polysulfides *ACS Nano*, 13(10), 11500-11509
40. Atar, N., Yola, M.L., Eren, T. (2016). Sensitive determination of citrinin based on molecular imprinted electrochemical sensor, *Applied Surface Science*, 362, 315-322.
41. Mazloum-Ardakani, M., Aghaei, R., Abdollahi-Alibeik, M., Moaddeli, A. (2015). Fabrication of modified glassy carbon electrode using graphene quantum dot, gold nano-particles and 4-(((4-mercaptophenyl)imino)methyl) benzene-1,2-diol by self-assembly method and investigation of their electrocatalytic activities, *J. Electroanal.Chem.* 738, 113-122.
42. Yola M.L., Gupta V.K., Atar N. (2016). "New molecular imprinted voltammetric sensor for determination of ochratoxin A", *Materials Science and Engineering: C*, 61, 368-375
43. Ertan, B., Eren, T., Ermiş, İ., Saral, H., Atar, N., Yola, M.L. (2016). Sensitive analysis of simazine based on platinum nanoparticles on polyoxometalate/multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 14-21.
44. Yola, M.L., Atar, N. (2014). A novel voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in p-aminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes: Application to the simultaneous determination of quercetin and rutin, *Electrochim. Acta*, 119, 24-31
45. He, J., Sun, H., Indrawirawan, S., Duan, X., Tade, M.O., Wang, S. (2015), Novel polyoxometalate g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid photocatalysts for degradation of dyes and phenolics, *J. Colloid Interface Sci.* 456, 15-21.
46. Huang, K-C., Chien, S-H. (2013), Improved visible light driven photocatalytic activity of rutile/titania nanotube composites prepared by microwave assisted hydrothermal process, *Appl. Catal. B* 140-141, 283-288.

47. Sun, Y., Meng, P., Liu, X. (2018), Self-assembly of tungstophosphoric acid/acidified carbonitride hybrids with enhanced visible light driven photocatalytic activity for the degradation of imidacloprid and acetamiprid, *Appl. Surf. Sci.* 456, 259–269.
48. Yola, M.L., Eren, T., Atar, N. (2015) A sensitive molecular imprinted electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated graphene oxide: Application to selective determination of tyrosine in mil. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 149-157.
49. Meng, P., Heng, H., Sun, Y., Huang, J., Yang, J., Liu, X. (2018), Positive effects of phosphotungstic acid on the insitu solid state polymerization and visible light photocatalytic activity of polyimide-based photocatalyst, *Appl. Catal. B* 226, 487–498.
50. Anirudhan, T. S., Alexander, S. (2015). Design and fabrication of molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensor from the surface modified multiwalled carbon nanotube for the determination of lindane ( $\gamma$ -hexachlorocyclohexane), an organochlorine pesticide, *Biosens. Bioelectron.* 64 586–593.
51. Thanalechumi, P., Mohd Yusoff, A.R., Yusop, Z. (2019). Green sensors for voltammetric determination of lindane in water samples using bare and nylon 6,6 modified pencil electrodes, *Analytical Methods*, 11, 4899-4909.
52. Masibi, K.K., Fayemi, O.E., Adekunle, A.S., Sherif, E.-S.M. Ebenso, E.E. (2018). Electrocatalysis of lindane using antimony oxide nanoparticles based-SWCNT/PANI nanocomposites, *frontiers in chemistry*, 6, 423.
53. Prathap, M.U.A., Sun, S., Xu, Z.J. (2016). An electrochemical sensor highly selective for lindane determination: a comparative study using three different  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures, *RSC Advances*, 6, 22973-22979
54. Collimore, W.A., Bent, G. A. (2020), A newly modified QuEChERS method for the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits and vegetables, *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 128.
55. Kim, I., Lee, S., Kim, S.D. (2019), Determination of toxic organic pollutants in fine particulate matter using selective pressurized liquid extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1590, 39–46.

**DİZİN**

---

**C**

camsı karbon elektrot;21

**G**

grafitik karbon nitrit;13,20

Gama-Lindan;10

**K**

KBRN;3

kimyasal ajan;6

**L**

lindan;10

**M**

moleküler baskılama;12,13

**N**

nanoyapı;21

**O**

organoklorlu birleşikler;9,10

**P**

pestisitler;9,10

poliokzometalat(POMs);15





TEKNOVERSITE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

**İSTE**



