



**T.C.**  
**NECMETTİN ERBAKAN**  
**ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**ELEKTROKİMYASAL SENSÖR İLE**  
**SULARDA PESTİSİT TAYİNİ**

**Ebru CEYLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Mayıs-2022**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Ebru CEYLAN tarafından hazırlanan “ELEKTROKİMYASAL SENSÖR İLE SULARDA PESTİSİT TAYİNİ” adlı tez çalışması 12/05/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

.....

#### Danışman

Prof. Dr. Ali TOR

Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

.....

.....

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Fatma KUNT

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun ....../.../20.. gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 201319009 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Ebru CEYLAN

12.05.2022

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

### ELEKTROKİMYASAL SENSÖR İLE SULARDA PESTİSİT TAYİNİ

**Ebru CEYLAN**

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof.Dr.ALİ TOR**

**Doç.Dr.Aytekin UZUNOĞLU**

**2022,47 Sayfa**

**Jüri**

**Prof.Dr.ALİ TOR**

**Prof.Dr.GülşinARSLAN**

**Dr.Öğr. Üyesi Fatma KUNT**

#### Özet

Pestisit kullanımının artması çevresel olarak birçok kirliliğe sebep olmakta ve havanın, toprağın, yüzey sularının/yeraltı sularının kirlenmesinin yanında, uzun süre bozulmadan kalabilme özelliğinden dolayı insanların sağlıklarını da kötü yönde etkilemektedir. Bu sebepten dolayı, çevre numunelerinde pestisit kalıntılarının miktarlarının tayin edilmesi önem taşımaktadır. Bunun için kullanılan metotlar genel olarak kromatografik tekniklerdir. Kromatografik yöntemlerde, ekstraksiyon ve numune temizleme basamakları gereklidir. Analiz sürelerinin uzun olması, kromatografik cihazların yüksek maliyetli ve karmaşık yapıda olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajları kaldırmak için son zamanlarda tercih edilen diğer yöntemler arasında elektrokimyasal tayin önemli bir yer tutmaktadır. Bu yüzden elektrokimyasal esaslı sensörler kullanımı basit, geleneksel yöntemlere göre uygun maliyetli ve yüksek verimli yapılardır. Ayrıca sensörlerin oldukça kısa sürede cevap vermeleri, iyi bir hassasiyet ve kararlılığa sahip olmaları gibi avantajlarından dolayı çalışma kapsamında elektrokimyasal sensörler tercih edilmiştir.

Bu tez kapsamında yüzeyi  $CeO_2$  ve  $CeO_2$  esaslı nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş grafen yapıları sentezlenmiştir ve elektrokimyasal methyl parathion tayininde sensör malzemesi olarak kullanılmıştır. Proje kapsamında grafen yüzeyinin modifikasyonu için  $CeO_2$  ve  $CeO_2-MO_x$  (M: Cu, Ti, Zr) nanoyapıları kullanılmış olup kompozisyonun ve yapısal özelliklerin sensör performansına olan etkileri araştırılmıştır. Bu performans analizlerine elektrokimyasal ölçüm yöntemlerinden döngüsel voltametri (CV), diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemleri ile bakılmıştır. Çalışmalar kapsamında GO- $CeO_2$ -CuO(1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerinin sırası ile LOD değerleri 1.136 ppb MP, 0.800 ppb MP ve 1.083 ppb MP olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre sensörün iyi bir duyarlılığa ve dedeksiyon limitine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda 30 günlük raf ömürleri ve kararlı olmaları yönünden grafen oksit ile modifiye edilmiş seryum oksit tabanlı sensörlerin metil parathion tespitinde umut verici malzemeler olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokimyasal sensör, fonksiyonlandırma, grafen oksit, pestisit

## **ABSTRACT**

### **MS THESIS**

## **DETERMINATION OF PESTICIDE IN WATER BY ELECTROCHEMICAL SENSOR**

**EBRU CEYLAN**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN ENVIRONMENT ENGINEERING**

**Advisor: Prof.Dr. ALİ TOR  
Doç.Dr. Aytekin UZUNOĞLU**

**2022,47 Pages**

**Jury  
Prof. Dr. ALİ TOR (Advisor)  
Prof. Dr. Gülşin ARSLAN  
Assist.Prof.Dr. Fatma KUNT**

The increase in the use of pesticides causes many environmental pollution. Besides the pollution of the air, soil, surface and groundwaters, it also adversely affects people's health due to its long-term persistence. For this reason, it is important to determine the amount of pesticide residues in environmental samples. The methods used for this purpose are generally chromatographic techniques. These techniques required the extraction and sample cleaning steps and they have disadvantages such as long analysis times, high cost and complex structure of devices. Electrochemical determination has an important place among other recently preferred methods to remove these disadvantages. Therefore, electrochemical-based sensors are simple to use, cost-effective and highly efficient structures compared to traditional methods. Considering these issues, electrochemical sensors were preferred within the scope of the study due to their advantages such as responding in a very short time, having good sensitivity and stability.

Within the scope of this thesis, graphene structures whose surface was modified with CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> based nanoparticles were synthesized and used as a sensor material in the electrochemically determination of methyl parathion in water samples. CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (M: Cu, Ti, Zr) nanostructures were used for the modification of the graphene surface, and the effects of composition and structural properties on the sensor performance were investigated. The performances of these sensors were examined by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) methods, which are electrochemical measurement methods. The LOD values of GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1) nanocomposites were determined as 1.136 ppb MP, 0.800 ppb MP and 1.083 ppb MP, respectively. Based on these results, it has been observed that developed sensor GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) has a good sensitivity and detection limit. At the same time, it has been observed that cerium oxide-based sensors modified with graphene oxide are promising materials for the detection of methyl parathion in terms of their 30-day shelf life and stability.

**Keywords:** Elektrochemical sensor, functionalization, graphene oxide, pesticide

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Ali TOR ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU danışmanlıklarında, BAP tarafından 201319009 nolu proje ile desteklenerek Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu tez çalışmasının seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi, öneri ve deneyimleriyle bana yön veren, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş oldukları hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Ali TOR ve Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU' na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim. Tüm çalışmalarımızda desteklerini esirgemeyen sayın hocalarım Dr.Öğr.Üyesi Hasan Hüseyin İPEKÇİ ve Arş.Gör.Dr.Ömer KAZAK hocalarıma tüm destekleri için teşekkürlerimi borç bilirim.

Hayatımın her anında yanımda olan ve beni her konuda destekleyen yaşamım boyunca hep arkamda duran hiç sevgisini ve desteklerini esirgemeyen değerli annem Sevim CEYLAN, babam Hayrettin CEYLAN ve abim Erkan CEYLAN' a teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem deneysel çalışmalarımındaki yardımları hem de değerli dostlukları için, sevgili arkadaşlarım Rümeyza Karaağaç, Sümeyye Sarıkaya, Havva Nur Gürbüz, Elif Seda Konakçı, Seda Nur Kahraman ve tüm ekip arkadaşlarıma destekleri ve emekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Ebru CEYLAN

KONYA-2022

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>3</b>
2.1. Pestisitlerin Tarihçesi.....	3
2.2. Pestisit Nedir?.....	4
<b>2.3. Pestisitlerin Analizi.....</b>	<b>5</b>
<b>2.4. Sensörlere Giriş .....</b>	<b>5</b>
<b>2.4.1. Kimyasal Sensörler .....</b>	<b>6</b>
<b>2.4.2. Elektrokimyasal Sensörler .....</b>	<b>7</b>
<b>2.5.ELEKTROKİMYA .....</b>	<b>9</b>
2.5.1. Voltametri ve Esasları.....	10
2.5.2. Voltametrik Cihazlar.....	10
<b>2.6.ELEKTROANALİTİK METOTLAR .....</b>	<b>13</b>
2.6.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	13
2.6.2.Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) .....	13
<b>2.7.YAPILAN ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>14</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>17</b>
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	17
3.2. Grafen Oksit Sentezi.....	17
3.2.1. CeO <sub>2</sub> -MO <sub>x</sub> Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	18
3.3. Mürekkep Karışımlarının ve Elektrokimyasal Sensörün Hazırlanması .....	19
3.4. Elektrokimyasal Metil Parathion Tayini .....	19
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>22</b>

4.1. Modifiye Edilmiş GO-CeO <sub>2</sub> -MO <sub>x</sub> Nanokompozitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu.....	22
4.2. CeO <sub>2</sub> -MO <sub>x</sub> Nanokompozitlerinin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları .....	29
4.3. GO-CeO <sub>2</sub> -MO <sub>x</sub> Nanokompozitlerinin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları ...	32
4.4. GO-CeO <sub>2</sub> -MO <sub>x</sub> Nanokompozitlerinin Diferansiyel Puls Voltametri (DPV) Sonuçları.....	38
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>43</b>
5.1 Sonuçlar .....	43
5.2 Öneriler .....	43
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>47</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

mL=Mililitre  
µL= Mikrolitre  
µM=Mikromolar  
ppb= Milyarda bir(ölçü birimi)  
M: Molar  
Aq/AqCl= Gümüş/Gümüş Klorür  
Pt=Platin  
GO=Grafen Oksit  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=Sülfirik Asit  
HCl= Hidroklorik asit  
CeO<sub>2</sub>=Seryum Oksit  
CuO=Bakır Oksit  
TiO<sub>2</sub>=Titanyum Oksit  
ZrO<sub>2</sub>=Zirkonyum Oksit  
NaNO<sub>3</sub>= Sodyum Nitrat  
KMnO<sub>4</sub>= Potasyum Permanganat  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=Hidrojen Peroksit  
NH<sub>4</sub>OH= Amonyak Solüsyonu

### Kısaltmalar

PBS: Phosphate buffered saline  
CV: Döngüsel voltametri  
DPV: Diferansiyel puls voltametri  
EIS: Empedans spektroskopisi  
SEM: Taramalı elektron mikroskopu  
TEM: Geçirimli elektron mikroskopu  
XPS: X-ışını fotoelektron spektroskopisi  
XRD: X-ışını difraksiyon spektroskopisi  
FT-IR: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi  
DI: Deiyonize Su

## ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekil 2.4. 1. Sensörlerin Çalışma Prensibi	6
Şekil 2.5. 1. Üçlü elektrot sistemi	10
Şekil 3. 1.1. Gamry Interface 1010E	16
Şekil 3. 2.1. Grafen Oksit Sentezi (Jalili-Firoozinezhad vd., 2017)	17
Şekil 3. 3.1. Elektrokimyasal Deney Hücresi	18
Şekil 4.1.1. a) XRD Bulguları b) Raman Bulguları	21
Şekil 4.1.2. SEM Görüntüsü a) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)	22
b) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3) c) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1)	22
Şekil 4.1.3. EDS Görüntüsü a-b) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)	23
c-d) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3) e-f) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1)	23
Şekil 4.1.4. TGA Görüntüsü GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)(1:3)(3:1)	24
Şekil 4.1.5. FT-IR Görüntüsü GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)(1:3)(3:1)	25
Şekil 4.1.6. XPS Görüntüsü GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)(1:3)(3:1)	26
Şekil 4.1.7. a. SEM/STEM Görüntüsü GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)	27
Şekil 4.1.7. b. SEM/STEM Görüntüsü GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3)	28
Şekil 4.1.7. c. SEM/STEM Görüntüsü GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1)	28
Şekil 4.2.1. Döngüsel Voltagram Grafikleri a) CeO <sub>2</sub> b) CeO <sub>2</sub> -CuO (1:1) c) CeO <sub>2</sub> -CuO (1:3) d) CeO <sub>2</sub> -CuO (3:1) e-f) CeO <sub>2</sub> -CuO (1:1)(1:3)(3:1) CV kıyas (no MP ve 1000 ppb MP varlığında)	29
Şekil 4.2.2. Döngüsel Voltagram Grafikleri a) CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1:1) b) CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1:3) c) CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (3:1) d-e) CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1:1)(1:3)(3:1) CV kıyas (no MP ve 1000 ppb MP varlığında)	30
Şekil 4.2.3. Döngüsel Voltagram Grafikleri a) CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (1:1) b) CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (3:1)	31
Şekil 4.3. 1. GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1) a) pH çalışması b) pH sütun grafiği c) CV d) Tarama hızı (PBS) e) tarama hızı kalibrasyon grafiği f) Tarama hızı (ferri siyanür) g-h) Kararlılık deneyi-sütun grafiği i) Seçicilik çalışması	32
Şekil 4.3.2. GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3) a) pH çalışması b) pH sütun grafiği c) CV d) Tarama hızı (PBS) e) tarama hızı kalibrasyon grafiği f) Tarama hızı (ferri siyanür) g-h) Kararlılık deneyi-sütun grafiği i) Seçicilik çalışması	33
Şekil 4.3. 3. GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1) a) pH çalışması b) pH sütun grafiği c) CV d) Tarama hızı (PBS) e) tarama hızı kalibrasyon grafiği f) Tarama hızı (ferri siyanür) g-h) Kararlılık deneyi-sütun grafiği i) Seçicilik çalışması	35
Şekil 4.4. 1. a) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1) DPV çalışması b) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1) DPV kalibrasyon c) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1) tüm elektrotların ortalama kalibrasyonu d) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3) DPV çalışması e) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3) DPV kalibrasyon f) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3) tüm elektrotların ortalama kalibrasyonu g) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1)DPV çalışması h) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1) DPV kalibrasyonu I) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1) tüm elektrotların ortalama kalibrasyonu	37
Şekil 4.4.2. a) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1) tekrarlanabilirlik çalışması b) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3) tekrarlanabilirlik c) GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1) tekrarlanabilirlik çalışması	39
Çizelge 4.4.1. GO-CeO <sub>2</sub> -CuO (1:1) (1:3)(3:1) maden suyu ve içme suyu gerçek numune sonuçları	40
	41

## 1. GİRİŞ

Pestisitler, zararlı böcekler, yabancı otlar gibi tarımsal ürünlerin azalmasına neden olabilecek çeşitli etmenlere ve zararlılara karşı kullanılan kimyasal maddeler olarak adlandırılmaktadır (Bolat, 2016). Başka bir ifade ile, pestisitler, tarım zararlılarının önlenmesi veya kontrolü için kullanılan kimyasal ve biyolojik bileşiklerdir. Artan nüfus, beraberinde tarım ürünleri için talebi de artırmıştır (Enver DURMUŞOĞLU, Osman TİRYAKİ, 2010). Pestisit kullanımının tarımsal faaliyetlerde verimliliğin artması üzerine önemli bir etkisi vardır. Buna karşılık, aşırı veya bilinçsizce kullanımları ve pestisit ile metabolitlerinin toprakta, gıdalarda ve sularda birikimi önemli ölçüde çevre sorunlarına neden olduğundan dolayı, pestisitlerin tarımsal ürünlere güvenilir bir şekilde uygulanmasının izlenmesi gerekir (Das vd., 2016).

Pestisitler tasarım gereği toksiktirler ve çeşitli böcekler, yabancı otlar, kemirgenler, mantarlar veya halk sağlığını ve ekonomiyi tehdit edebilecek diğer bu türden organizmaları öldürmek, azaltmak veya ortamdan uzaklaştırmak için tasarlanmışlardır. Etki biçimleri, insanlardaki sistemler veya enzimlere özdeş veya çok benzeyen zararlılarda bulunan sistemleri veya enzimleri hedeflemektedir bu nedenle insan sağlığı, çevre için risk oluşturmaktadır. Çoğu sentetik yollarla elde edilen pestisit malzemeler değişik yollarla çevreye yayılmış durumdadır. Yetişkin insanların, çocukların pestisitlere maruz kalmaları ve bunların zehirli olması günümüzde önemli bir problem haline gelmiş olup, bu konu ile ilgili endişeler her geçen gün artmaktadır (de Souza vd., 2020). Pestisit analizi için çoğunlukla kromatografik yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler yüksek doğruluk ve kesinliğe sahip olmalarına rağmen, kompleks numune hazırlama işlemlerine, pahalı ve karmaşık cihazlara ihtiyaç duymaktadır. Klasik prosedürler oldukça zaman alıcıdır, ayrıca büyük hacimlerde çözücüler gerektirdiğinden çevre dostu değildirler. Gaz kromatografisinde çeşitli duyarlı ve seçici dedektörler kullanılmış olmasına rağmen bu teknik genellikle apolar ve uçucu bileşikler ile sınırlıdır. Polar yapıdaki ve uçucu olmayan bileşikler ise gaz kromatografik analizinden önce uçuculuğun artırılması için yaygın olarak türevlendirilirler. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) uçucu olmayan örnekler için yararlı olmakla birlikte, ticari olarak temin edilebilen dedektörler duyarlılık ve/veya seçicilikte sınırlıdır (Bolat, 2016; Cetiner & Lermioglu, 1997). Bu nedenle, gıdalarda ve çevrede pestisit kalıntılarının hızlı ve kolay tayini için yeni analitik metotların ve izleme sistemlerinin geliştirilmesi

gereklidir. Bu anlamda, nanoyapılı elektrokimyasal sensörler istenen analitik performansları sunmaktadırlar.

Elektroanalitik teknikler, yüksek hassasiyet, operasyonel prosedürün basitliği ve uygun ekipman maliyeti gibi sağladığı avantajlar sayesinde, şu anda uygulanan pahalı ve zaman alıcı sofistike kromatografik tekniklere alternatif olarak ve çevreye ait düzenlemelerle uyumlu tayin seviyelerine ulaşabilmesi bakımından büyük önem taşımaktadırlar. Elektroanalitik metotlar ile pestisit tayini genellikle civa yüzeylerinin (damlayan civa elektrot) kullanımına dayanan prosesler içerir (Özen & Ebeoğlu, 2012). Civanın yüksek toksik özelliği alternatif elektrot materyallerinin arayışını gerekli kılmıştır. Yüksek tekrarlanabilirlik ve duyarlılığa sahip olmaları nedeniyle son yıllarda enzim bazlı elektrokimyasal sensörler pestisitlerin algılanması için yaygın olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal sensörlerde pestisitlerin algılanması enzim denatürasyonu uygulamalarıyla sınırlı olmasından dolayı tercih edilmemektedir. Bu durumda, enzimatik olmayan bir elektrokimyasal sensör daha ideal görünmektedir, çünkü elektrot yüzeylerinin kimyasal modifikasyonu ile duyarlılık ve seçicilik artmaktadır (Dong, Wang, Qiao, Liu, & Ai, 2013; Supervisor & Co-supervisor, y.y.). Özellikle, sulardaki pestisitler için daha uygun, doğrudan, hızlı ve hassas algılama yöntemleri, çevresel izleme alanında büyük ölçüde talep edilmektedir (Tian vd., 2018). Bu yöntemler ve teknikler arasında elektrokimyasal sensörler ilk sıralarda gelmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, sularda bulunan pestisitler arasından seçilecek model bir pestisitinin tespiti için hızlı bir şekilde cevap verebilen ve düşük maliyetli kimyasal bir sensörün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, tez çalışması, yenilikçi nanokompozit yapılar ile elektrokimyasal esaslı bir sensörün geliştirilmesini fiziksel ve kimyasal karakterizasyonlarının yapılmasını ve analitik anlamda performans analizlerinin gerçekleştirilmesini içermektedir. Böylece sulardaki kirleticiler arasında önemli bir yer tutan pestisitlerin düşük maliyet ile kısa sürede ve kolay bir şekilde analiz edilmesine imkan sağlayan yenilikçi bir kimyasal sensörün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, yüzeyi  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{CeO}_2$  esaslı nano parçacıklar ile modifiye edilmiş grafen yapıları sentezlenmiştir ve elektrokimyasal olarak metil parathion tayininde sensör malzemesi olarak kullanılmıştır. Proje kapsamında grafen yüzeyinin modifikasyonu için  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$  (M:Cu, Ti, Zr) nanoyapıları kullanmış olup yapısal özelliklerin sensör performansına olan etkileri araştırılmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Pestisitlerin Tarihçesi

Ebers papirüslerinde yazılan milattan önce 1500 yıllarında sineklerden korunmak için evlerde kullanılan malzemelere o dönemlerde preparat adı verilmektedir (Das vd., 2016). Aynı şekilde o yıllarda papirüslerde 800 ün üzerinde reçete pestisit, ilaç ve zehir olarak kayda geçirilmiştir (BAHADIR & MERİÇ PAGANO, 2016; Sharma vd., 2020).

Milattan önceki yıllarda Odysseus'un evini ve bahçelerini temizlemek için Homeros'un kükürt yaktığı ve M.Ö 2500 lü yıllarda da kükürt bileşimini Sümerlerin vücutlarında böcek kaçıracı olarak kullandıkları bilinmektedir (Temell vd., 2017).

Ebers papirüslerinin yazıldığı yazılarda insektisit olarak katran kullanılmış ve zararlı otlara karşı deniz suyu ve tuz ile otların büyümesine karşı mücadele edilmiştir (Bolat, 2016). M.Ö 149-200 lerde Hellebore bitkisinden Roman yöneticileri yağ elde ederek fare ve böceklerle mücadelede kullanmıştır (Co-supervisor, 2017)

Milattan sonra 900'lü yıllarda bahçelerdeki böceklerle mücadele için Çin ülkelerinde arsenik kullanılmakta olduğu bilinmektedir. Batı dünyasında 1669 da arseniğin kullanımına ilk kez rastlanmakta ve kayıta balla karışmış arseniğin karınca yemi olarak kullanıldığı ifade edilmektedir. Yine bu dönemlerde arseniğin yanı sıra bakır, kurşun ve civalı bileşiklerin funguslara ve böceklere karşı kullanılan ilk pestisit olduğu yer almaktadır. Yine, M.S 1300 lerde develerde uyuz hastalığına karşı mineral yağların kullanımından söz edilmektedir (Çetinkaya Açar, 2015; Das vd., 2016; Supervisor & Co-supervisor, y.y.)

18.yüzyıl sonlarına kadar çok az sayıda malzeme pestisit olarak kullanılmıştır (Çetinkaya Açar, 2015). Modern anlamda pestisitlerin halk sağlığı ve tarımsal faaliyetlerde uygulanması 19.yüzyılda başlamış, bu yüzyılda birçok pestisit bilinmesine rağmen çoğu yaygın olarak kullanılmamıştır (Das vd., 2016; Syafrudin, Kristanti, Yuniarto, Hadibarata, & Rhee, 2021). Kurşun arsenat ve kalsiyum arsenat son derece zehirli özellikler taşıyan birinci nesil olarak tanımlanmakta ve 1860 lı yıllarda hidrojen siyanür mantar, böcek ve bakterilerle mücadele için fumigant olarak kullanılmıştır. Bakır sülfat, kireç ve su karışımından meydana gelen günümüzde de hala yaygın olarak

kullanılan bordo bulamacı bu dönemlerde kullanılmaya başlanılan bir pestisit (Co-supervisor, 2017)

Önemli bir bileşik olan DDT 1873 lerde Ziedler tarafından sentezlenmiş ve 1939 yılında insektisit olarak Paul Müller tarafından ortaya konulmuştur (Çetinkaya Açar, 2015). 2.Dünya savaşından sonra organik yapıli sentetik pestisitlerin yaygın kullanımına geçilmiş, DDT bu dönemde bilinen en ucuz ve en etkili sentetik bileşik olmuştur. 1942 yılında patentli olarak 2.Dünya savaşı boyunca pestisit olarak doğrudan insanlara uygulanmış ve bit, sivrisinek vb. zararlı böceklerle karşı savunmada kullanılmıştır (Bolat, 2016). 1944 de daha az toksik ve daha stabil olarak parathion ve paraoksonun tarımda kullanımı için sentezler gerçekleştirilmiş ve böylece günümüzdeki en etkin ve yaygın OP'lerin kullanımına geçilmiştir. 1946 yılında organik fosforlu insektisitler bulunarak kullanımına başlanmıştır. 1949 da ilk sentetik pretoit allethrin 1950 de malathion olarak tanımlanmış ve kullanıma başlanmıştır (Bolat, 2016; Das vd., 2016).

Pestisit ile ilgili ilk ciddi eleştiri biyolojist Pochel Corsa 1962 yılında yayımladığı “silent spring” kitabıyla yapmıştır. Pochel Corsa kitabında DDT ve klorlu hidrokarbonların çevredeki dayanıklılığı, yağ dokularındaki birikimi ile insan sağlığı ve ekolojik olumsuz etkilerini dile getirmiştir (Das vd., 2016)

1947 yılında ilk pestisit yasası ABD de çıkarılmış ve 1970 de Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) kurulmuştur. EPA tarafından 1972 yılında DDT,1980 lerde ise birçok organik klorlu insektisitlerin kullanımı yasaklanmıştır. (Cetiner & Lermioglu, 1997; Çetinkaya Açar, 2015)

## **2.2. Pestisit Nedir?**

Pestisitler; insan, hayvan ve tarım ürünlerine zarar veren yabancı ot, böcek, mantar, bakteri ve diğer zararlıların kontrolü için kullanılan doğal veya sentetik kimyasallardır.(Das vd., 2016; Hassan vd., 2018). Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından yapılan tanım ise su şekildedir; “insan ve hayvanlarda oluşabilecek hastalıkları taşıyıcı; gıdaların tarımsal ürünlerin, ahşap ve ahşap ürünlerinin veya hayvan yemlerinin üretimi, işlenmesi, taşınması, depolanması ve/veya pazarlanması sırasında bu uygulamaları olumsuz etkileyecek her türlü zararlıların kontrol altına alınması amacıyla veya hayvanlar üzerinde vücutlarında bulunabilecek

zararlıların kontrol altına alınması amacıyla kullanılan maddelerdir (Bolat, 2016; Cetiner & Lermioglu, 1997; Çetinkaya Açar, 2015; Das vd., 2016)

Pestisitlerin tarımsal ürünlere güvenilir bir şekilde uygulanmasının kontrollü bir şekilde yapılması gerekmektedir. Bilinçsiz kullanılan pestisitlerin toprak ve sularda aşırı birikimi çevresel sorunların temelini oluşturmaktadır. Sadece toprakta değil, aynı zamanda gıda ve içme suyunda bulunmaları da ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Enver DURMUŞOĞLU, Osman TİRYAKİ, 2010). Pestisit tüketimi açısından Dünya’da Latin Amerika ülkeleri ilk sırada yer almaktadır. Ülkemizde ise pestisit kullanımı, AB ülkeleri ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Örnek olarak, Yunanistan ve Hollanda’nın pestisit tüketiminin Türkiye den 35 kat daha fazla olduğu bildirilmektedir (Cetiner & Lermioglu, 1997; Das vd., 2016; Özen & Ebeoğlu, 2012).

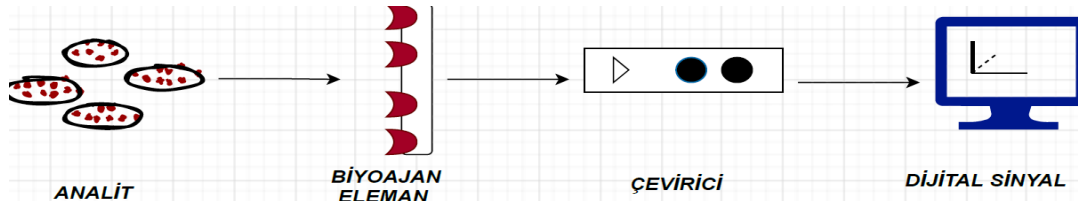
### **2.3. Pestisitlerin Analizi**

Pestisit analiz yöntemleri su ve topraklarda yaklaşık olarak aynı analiz metotları kullanılarak tayin edilmektedir. Bu metotların da kullanılan cihazlar ise Gaz kromatografi (GC) ve Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)’dir (BAHADIR & MERİÇ PAGANO, 2016; Hu, Sun, Pu, & Wei, 2020).

Bu kullanılan cihazlar uzman gerektiren, pahalı ve çok yer kaplayan analiz cihazları olduğu için daha yenilikçi, taşınabilir ve ucuz olan elektrokimyasal metotlar ile pestisit tayini önemli hale gelmiştir (BAHADIR & MERİÇ PAGANO, 2016; Hu vd., 2020).

### **2.4. Sensörlere Giriş**

Sanayi ve tarımın gelişmesi ciddi çevresel kirliliğe yol açmıştır. Ağır metaller, zehirli gazlar, uçucu organik bileşikler ve böcek ilaçları, vb. kimyasalların ekosistem ve insan sağlığına doğrudan ve dolaylı etkisi vardır (Bi vd. 2019). Su kirliliği, salgın hastalıklara yol açan kaynakların başındadır ve günlük yaşamla ilişkili olduğu için hastalıkların yaygınlaşmasına yol açmaktadırlar. Bu kirleticilerin hızlı, güvenilir ve doğru bir şekilde izlenmesi, tespit edilmesi için sensörler; kullanıcı dostu, seçici, taşınabilir ve hassas bir ürün sunmak için geliştirilmektedir (Bi vd. 2019). Amerikan Ulusal Standartlar Enstitüsü (ANSI) tarafından yapılan tanıma göre sensörler; belirlenen bir ölçüye yanıt olarak kullanılabilir bir çıktı sağlayan cihazlardır (Özen & Ebeoğlu, 2012).



Şekil 2.4. 1. Sensörlerin Çalışma Prensipleri

Sensörler, genel olarak hedef moleküllere ait bilgileri (derişim) elektrik sinyallerine dönüştüren mekanik duyu organlarıdır. Sensörlerin ana parçalarını algılayıcı (receptor), dönüştürücü (transducer) ve hesaplayıcı elektronik kısımlar oluşturmaktadır (Tekerek vd. 2016). Sensörler en basit tanımlarıyla fiziki platformlardan gelen girdileri kısa süre içinde güvenli bir şekilde algılama becerisi olan ve bunlara bir şekilde yanıt verme becerisi olan aygıtlardır (Bi vd. 2019). Sinyal dönüşüm mekanizmaları göz önünde bulundurulduğunda, günümüzde kimyasal, biyolojik, elektriksel, elektromanyetik, ısı veya sıcaklık, manyetik, mekanik hareket (yer değiştirme, hız, hızlanma vb. gibi), optik ve radyoaktivite gibi farklı sensör sistemleri bulunmaktadır (Özen & Ebeoğlu, 2012). Elektronik temeli teknolojilerde sensörler çok kilit bir rol oynamaktadır. Sensörün fiziki değişimi algılama süreçleri, insanlar tarafından okuması mümkün olan bir bildirim dönüşür. Sensörler anlaşılacağı üzere fiziki değişimleri fark edip çok hızlı bir biçimde bunları sinyale dönüştürebilen cihazlar olarak karşımıza çıkmaktadır (Bi dv. 2019). Sensörlerde ortaya çıkan bu sinyaller, mikroişlemci tarafından kontrol edilmektedir. Bu sayede çok farklı amaçlar için kullanmak mümkündür. En basit örnekle sensörler sayesinde bugün parmak izleri ile beraber telefon kilitleri açılabilir. Aynı şekilde ayarlanmış sıcaklık değerine ulaşıldığında kombilerin çalışmaya başladığına şahitlik edebiliriz. Sensör sözcüğünü aynı zamanda dilimize algılayıcı olarak da çevirebiliriz (Bolat, 2016; Özen & Ebeoğlu, 2012).

#### 2.4.1. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler küçük boyutlu cihazlardır. Belirli bir numune bileşeninin konsantrasyonunu analitik olarak yararlı bir sinyale dönüştürülmesini sağlayan ve bu şekilde tanımlama veya miktar tayinine olanak sağlayan sensör yapılarında nano yapı malzemeler de kullanılmaya başlanmıştır (Bi vd. 2019). (Bolat, 2016; Supervisor & Co-supervisor, y.y.) kimyasal bir nanosensörü “bir transdüser ve çalışma mekanizmasına dayanan hassas bir elementten oluşan elektronik bir cihaz” olarak tanımlamışlardır.

Kimyasal sensörler genellikle elektrokimyasal ve optik sensörler olarak sınıflandırılır (Doğan & Karpuzcu, 2019; Dong vd., 2013)

#### 2.4.2. Elektrokimyasal Sensörler

Elektrokimyasal sensörler;

- ✓ Voltametrik
- ✓ Amperometrik
- ✓ Potansiyometrik Sensörler şeklinde alt guruplara ayrılabilir.

##### *Voltametrik Sensörler*

Voltametrik sensörler uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak konsantrasyona karşı analitte meydana gelen değişimi tespit eder (Dong vd., 2013). Döngüsel voltametri ve diferansiyel darbe voltametri, çevresel kirleticileri tespit etmek için birincil elektrokimyasal tekniklere voltametrik teknikler denilmektedir. Camsı karbon elektrotlar (GC) voltametrik sensörlerde analiti tespit etmek yaygın olarak kullanılan elektrotlardır (Merve NACAĞ, 2014)

##### *Amperometrik Sensörler*

Amperometrik sensörlerde, elektrokimyasal hücrelere sabit bir potansiyel uygulanarak meydana gelen akım yüzeyde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu ile ilişkilendirilir (Hassan vd., 2018; *PESTİSİT ANALİZLERİNDE ELEKTROKİMYASAL BİYOSENSÖRLERİN .pdf*, y.y.). Amperometrik sensörlerin prensibi çalışma elektrotlarının sabit potansiyeli olan analit konsantrasyonuna karşı mevcut değişimleridir (Supervisor & Co-supervisor, y.y.). Amperometrik sensör, adını elektroanalitik bir tekniğin ismi olan amperometri kelimesinden alan ve dolayısıyla kendi içinde bir anomali olan bir terimdir. Elektroanalitik teknikler açısından düşünüldüğünde, uygulanan tek ve sabit bir potansiyelde hücredeki akımın değişimi kaydedilerek amperometrik ölçümler yapılır (Merve NACAĞ, 2014; Supervisor & Co-supervisor, y.y.).

### *Potansiyometrik Sensörler*

Potansiyometrik sensörler; basitlik, kullanılabilirlik ve uygun maliyet gibi avantajları nedeniyle 1930'lu yıllardan beri pratik uygulamalarda en yaygın kullanım alanına sahip olan sistemlerdir. Bu tür cihazlar 3 türden oluşur: iyon seçici elektrotlar (ISE), kaplamalı tel elektrotlar (CWES) ve alan etkili transistörler (FETS) (Bolat, 2016; Doğan & Karpuzcu, 2019). Potansiyometrik sensörler esas olarak çalışma ve referans elektrotlar arasındaki potansiyel farkının değişimini farklı analit konsantrasyonunu ölçerek belirler. İyon seçici elektrotlar ve tipik bir pH metre buna örneklerdir. Potansiyometrik sensörler, basitlik, kullanılabilirlik ve uygun maliyet gibi avantajları nedeniyle pratik uygulamalarda en yaygın kullanım alanına sahip olan sistemlerdir (Bi vd. 2019). Bu tür cihazlar 3 türden oluşur;

1. İyon seçici elektrotlar
2. Kaplamalı tel elektrotlar
3. Alan etkili transistörler

Çözelti içerisindeki türlere net elektron aktarımı olmadan ve elektrot üzerinde önemli miktarda potansiyel fark oluşumu ile meydana gelen elektrot süreçlerine faradayik olmayan (nonfaradaic) akımlar denir. Yüzeğe tutunma (adsorption) ve sıyrılma (desorption), elektrot-çözelti ara yüzeyinin yapısını değiştiren potansiyel uygulamaları faradayik olmayan proseslere örnek verilebilir. Potansiyometrik sensörlerde ölçümün temeli, çözeltide bulunan analitin veya ürünün aktivitesinin potansiyelini ölçmeye dayanmaktadır (Doğan & Karpuzcu, 2019).

Potansiyometrik sensöre ticari açıdan bakıldığında ise, piyasada birçok iyon algılama yapabilen potansiyometrik cihazın bulunduğu görülmektedir. Bu sistemler maliyet açısından düşük, kullanımları basit, matrisin düşük müdahaleleri ve hızlı müdahaleleri ile hızlı sonuç verme açısından kolayca aktif hale gelebilen ve küçük hacimlere uygulanabilen sistemlerdir. Bu avantajlar potansiyometrik sensörleri hız, basitlik ve doğruluğun gerekli olduğu klinik ve endüstriyel ölçümler için ideal bir seçim haline getirmektedir (Bolat, 2016).

## 2.5.ELEKTROKİMYA

Analitik kimya alanında son yıllarda yaşanan hızlı gelişmeler incelendiğinde, elektrokimyasal sensörlerin en hızlı büyüyen kimyasal sensör sınıfını temsil ettiği görülmektedir. Bir kimyasal sensör, ortamı hakkında sürekli bilgi sağlayan bir aygıt olarak tanımlanabilir (Doğan & Karpuzcu, 2019). Elektrokimyasal sensörler, kimyasal sensörlerin en detaylı ve en eski bilinen grubudur (Dong vd., 2013; Supervisor & Co-supervisor, y.y.) Madde ile elektrik enerjisi arasındaki etkileşmeyi, bu etkileşimin sonucunda oluşan kimyasal enerjinin fiziksel enerjiye dönüşümü gibi kimyasal ve fiziksel değişimleri inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal tepkimeler yükseltgenme-indirgenme türü tepkimelerdir. Elektron transferi söz konusudur ve elektrokimyasal bir hücre adı verilen hücrede yürütülür (Brown, 2007). Analizi yapılacak çözelti, bir elektrokimyasal hücrenin parçası olduğunda çözeltinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif analitik yöntemin incelenmesi “elektroanalitik kimya”nın kapsamına girmektedir (Çetinkaya Açar, 2015).

Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında bilgileri de içeren çok fazla sistemi karakterize eden sistemi verirler (BAHADIR & MERİÇ PAGANO, 2016). En eski olarak bilinen elektrokimyasal sensörlerin, 1950’li yıllarda oksijen ölçümlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde, bazı bölge çalışmalarında yanıcı gazlar ve zehirli gazların kontrolü aşamasında seçimliliği daha yüksek elektrokimyasal sensörler elde edilmiştir. Gelişmelerindeki en önemli etkenlerden bir tanesi de; kullanılmış olan analit için iyi seçicilik sağlamasıdır (Doğan & Karpuzcu, 2019)

Bir elektrokimyasal tepkimenin oluşabilmesi için, incelenen maddeyi içeren bir çözelti, maddenin kimyasal değişime uğradığı bir elektrot sistemi ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir çevrim sistemi gereklidir. Çözelti olarak elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla tampon çözelti kullanılır. Çözelti elektrolitik yöntemler ile doğru akım (DC), diferansiyel pulse (DPV), dönüşümlü voltametri (CV) vb. de belirli potansiyel aralığında tarama yapılarak meydana gelen akım şiddeti ölçülür. Akım difüzyona bağlı olarak oluştuğundan burada ölçülen difüzyon akımıdır. Difüzyon, elektrot yüzeyinin yakınındaki difüzyon tabakasında oluşur ve akımın şiddeti, difüzyon hızı ile doğru orantılıdır (Bolat, 2016; Doğan & Karpuzcu, 2019; Merve NACAĞ, 2014).

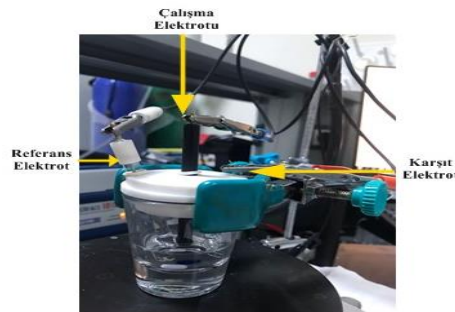
### 2.5.1. Voltametri ve Esasları

Elektrota uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan elektrokimyasal yöntem voltametri denir (Doğan & Karpuzcu, 2019). Bir başka deyişle, bir çalışma ve bir karşı elektrodun polarize olduğu koşullarda gözlenen akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanılarak geliştirilmiş bir grup elektroanalitik tekniğe verilen isimdir (Bolat, 2016). Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir (Supervisor & Co-supervisor, y.y.)

Voltametricte, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları kullanılan çalışma elektrodunun ve kullanılan çözücü ve elektrolit türlerine bağlıdır (Co-supervisor, 2017). Voltametri, inorganik, fiziko ve biyokimyacılar tarafından çeşitli ortamlarda oluşan yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için de oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Co-supervisor, 2017).

### 2.5.2. Voltametric Cihazlar

Voltametric analizde kullanılan sistem, elektrokimyasal hücre, analizlenecek madde ve destek elektrolit adı verilen çözelti içerisine daldırılmış üç elektrottan oluşan sistemin potansiyostata bağlanmasıyla hazırlanmıştır (Temell vd., 2017). Çözücü, elektrolit ve çalışma elektrodunun potansiyel aralığını belirlemektedir. Voltametricte, elektrotlar statik ve karıştırılmayan çözelti içinde bulunur (Co-supervisor, 2017; Temell vd., 2017).



Şekil 2.5.1. Üçlü elektrot sistemi

Üçlü elektrot sistemi, çalışma elektrotu, referans elektrot ve yardımcı elektrottan oluşmaktadır.

- 1) **Çalışma Elektrotu:** Yüzeyinde analizlenecek maddenin yükseltgendiği veya indirgendiği elektrottur. Sensör tasarımı, çalışmanın amacına göre değişkenlik gösterilebilir (Temell vd., 2017). Çalışma elektrotları genel olarak, platin, altın ve camsı karbon elektrot olarak bilinir. Elektrotlar, genelde 1 mm ile 3 mm çapındadırlar (Bolat, 2016).
- 2) **Referans Elektrotu:** Referans elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrottur. Ag/AgCl referans elektrot veya doygun kalomel elektrot (DKE) kullanılabilir (Temell vd., 2017)
- 3) **Yardımcı Elektrot:** Pt bir tel veya bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin çözelti içinden çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur. Bu elektrot çalışma elektrotu ile bir çift oluşturan, fakat ölçülen potansiyelin büyüklüğünün tayininde rol oynayan bir elektrottur (Temell vd., 2017).

Elektrotların karakterize edilmesi veya performans özelliklerinin sistematik olarak ortaya konulmasını sağlayan önemli bir takım parametreler bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir (Temell vd., 2017)

### **Duyarlılık**

Analit konsantrasyonundaki birim değişim başına sensörün verdiği yanıt olarak tanımlanır. Hassasiyet aynı zamanda konsantrasyon değişikliği ile sinyaldeki değişimin oranı olarak da tanımlanır (Bolat, 2016).

$$S = \frac{d(\text{Sinyal})}{d(\text{Konsantrasyon})}$$

### **Seçicilik**

Sensörün sadece hedef analite cevap verme yeteneğidir. Yani, seçici bir elektrot için analit içerisinde yer alan diğer türlerle herhangi bir etkileşim olmaksızın, algılanması

arzu edilen hedef tür ile bir etkileşim söz konusudur. Sensörler, analitte yer alan benzer kimyasal yapılara sahip bir grup bileşik için benzer yanıtlar üretebilir (Bolat, 2016).

### **Aralık**

Sensörün hedef moleküle karşı duyarlı olduğu konsantrasyon aralığıdır. Aralık bazen dinamik aralık veya doğrusallık olarak da isimlendirilebilir. Aralığın hangi konsantrasyon aralığını kapsadığı ve bu aralığın kalibrasyon noktasından itibaren ne kadarının doğrusal olduğunun bilinmesi gerekir (Bolat, 2016).

### **Tekrarlanabilirlik**

Sensörün çıktısının elde edilebildiği doğruluktur. Art arda yapılan ölçümlerin belirli bir analitte kararlı ve tutarlı ölçümler yapabilme yeteneğiyle ilişkili bir parametredir (Bolat, 2016)

### **Dedeksiyon Limiti**

Dedeksiyon limiti (LOD), ölçülebilir tepkinin bulunduğu analitin en düşük konsantrasyonudur. Elektrokimyasal sensörler için belirlenmesi gereken en önemli parametrelerden biridir. LOD'un değeri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır (Chen, Chong, Cheng, Liu, & Li, 2017)

$$LOD = \frac{3\sigma}{Eğim}$$

Burada LOD, analitin tespit edilebilir en düşük konsantrasyonudur,  $\sigma$ , arka plan sinyalinin standart sapmasıdır ve eğim ise kalibrasyon çizgisinin eğimi veya sensörün hassaslığıdır. Elektrokimyasal sensörün duyarlılığı artarsa LOD'un değeri azalacaktır (Chen vd., 2017).

### **Kullanım Ömrü**

Bir sensörün kullanılabilir olduğu maksimum süreyi ifade eder. Kullanılmaya başlandığı zamana veya algılama yapma miktarına bağlı olarak her sensörün bir kullanım ömrü vardır. Bu kullanım ömrü birkaç farklı şekilde değerlendirilebilir. En

sağlam olan pH elektrotları bile, performans karakteristiklerinde önemli bir bozulma olmaksızın sensörün kullanılabilceği süre değışiklik gösterebilir (Merve NACA, 2014; Supervisor & Co-supervisor, y.y.).

### **Stabilite**

Belli bir zaman dilimi boyunca taban çizgisindeki veya duyarlılığındaki değışimi karakterize eder (Temell vd., 2017).

### **Doğrusallık**

Sensör kalibrasyon eğrisinin maksimum doğrusal değeriştir. Sensörün doğrusallığı, daha geniş bir konsantrasyon bölgesinde algılama yapabilirlik açısından yüksek olmalıdır. Doğrusal aralıklar genellikle potansiyometrik sensörler için çok daha büyüktür (Bolat, 2016).

## **2.6.ELEKTROANALİTİK METOTLAR**

### **2.6.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)**

Bu teknikte, gerilimin bir fonksiyonu olarak akım ölçülür. Sürekli değışen potansiyel değerlerine karşı belirli bir aralıkta akımındaki değışim grafiğine geçilerek dönüşümlü voltogram elde edilir (Merve NACA, 2014) Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyel, öncesinde tek yönde, sonra ise ters yönde tarama yapar ve akım ölçülerek elde edilmiş olur. Hücredeki çözeltide bulunan çalışma elektroduna bir gerilim uygulanır ve oluşan akım potansiyele karşı grafiğı çizilir (Deo vd., 2005). Dönüşümlü voltametri ile durgun sistemde ve üçlü elektrot sistemiyle çalışılır. Burada hızı difüzyon tayin eder. Analitin yükseltgenmesi ve indirgenmesi voltogramda gözlenebilmektedir. İlk olarak, potansiyel, bir maksimuma kadar artar, daha sonra başlangıç değerine yine doğrusal olarak geri döner (Bolat, 2016; Merve NACA, 2014)

### **2.6.2.Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)**

Diferansiyel puls voltametrisinde, DPV, doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar ( $dE/dt$ ), çalışma elektroduna belli bir süre uygulanır (Gannavarapu, Ganesh, Thakkar, Mitra, & Dandamudi, 2019). Bu teknik ile, yarı dalga

potansiyelleri 0,04-0,05V kadar farklı olan maddeler için bile birbirinden farklı konumlarda pik maksimumları elde edilmektedir (Balasubramanian vd., 2018). İki kez akım ölçülür. Birincisi, puls uygulanmadan önce yani tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan, ikincisi, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülür. Sonunda uygulanan potansiyele karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı elde edilir. Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, ilgili analitin derişimiyle doğru orantılıdır. DPV olarak gösterilen diferansiyel puls voltametri, organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı elektroanalitik yöntemlerden biridir. Normal puls voltametriyle karşılaştırıldığında iki üstünlüğü vardır. Birincisi, her bir analitin analitik pikleri birbirinden kolayca ayrılabilirdiği için tek bir voltamogramda pek çok analitin belirlenebilmesini sağlamaktadır. İkinci üstünlüğü ise, diferansiyel akımla çalışılması ve böylece voltametrik bir pikin elde edilmesiyle analitik duyarlılığın artırılmasıdır (Balasubramanian vd., 2018; Gannavarapu vd., 2019; Merve NACA, 2014).

## 2.7.YAPILAN ÇALIŞMALAR

Gu ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada, bakır oksit@mezopor karbon kompozit malzeme, elektrokimyasal olarak model pestisit olan Glyphosate bileşimine cevap vermiştir. Elde edilen elektrokimyasal sensörün dedeksiyon limiti  $7.69 \times 10^{-16}$  mol/L olarak belirlenmiştir (Gu ve ark., 2020). Akyüz ve Koca, mangan-fitalosiyanın ve 4-azido polianilin hibrit malzemesi ile elektrokimyasal sensör geliştirmişler ve elde ettikleri yapıyı fenitrothion, eserin ve diazinon pestisitlerinin tespiti ve tayininde test etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen sensörün fenitrothion bileşimine karşı seçici davrandığı ve dedeksiyon limitinin  $4.9 \times 10^{-8}$  mol/L olduğunu göstermiştir (Akyüz ve Koca, 2019). Tian ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada CuO-TiO<sub>2</sub> kompozit nanopartikül yapıli elektrokimyasal sensörü sulardaki metil parathionun tespitinde kullanmışlardır. Geliştirilen sensörün lineer dinamik aralığı ve dedeksiyon limiti sırasıyla 0-2000 ppb ve 1.21 ppb olarak belirlenmiştir. Hazırlanan sensörün yeraltı sularındaki metilparathionun tespitinde başarılı bir şekilde kullanılabildiği ifade edilmiştir (Tian ve ark., 2018). Hashemi ve ark.'nın gerçekleştirdiği çalışmada, indirgenmiş grafen oksit-Cu/CuO-Ag kompozit esaslı camsı karbon elektrot yapıli bir elektrokimyasal sensör ile carbaryl ve fenamiphos pestisitlerinin tayini araştırılmıştır. Geliştirilen sensörün carbaryl ve fenamiphos pestisitleri için belirlenen lineer dinamik

aralıkları, sırasıyla 0.05-20  $\mu\text{M}$  ve 0.01-30  $\mu\text{M}$ ) ve dedeksiyon limitleri, sırasıyla 0.005 ve 0.003  $\mu\text{M}$ 'dır (Hashemi ve ark., 2019). Zahirifar ve ark., karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon esaslı bir elektrot geliştirmişler ve meyve sularındaki diazinon pestisitinin tespitinde test etmişlerdir. Elde edilen elektrodun lineer dinamik aralığı  $6 \times 10^{-8}$  x  $10^{-10}$  M, dedeksiyon limiti  $4.5 \times 10^{-10}$  M olarak belirlenmiştir (Zahirifar ve ark., 2019). Ravi ve ark.'nın güncel çalışmasında, içme sularındaki ve sebzelerdeki organofosfatlı pestisitlerin tespiti ve tayini için mangan dioksit esaslı elektrokimyasal sensör geliştirilmiştir. Lineer aralık 100-900 nM ve 1-25  $\mu\text{M}$  olarak belirlenmiştir. Dedeksiyon limiti ise 9.22 nM'dir (Ravi ve ark., 2020). Ma ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada optimize edilmiş lipaz@ZIF-8 kitosan/GCE ve lipaz@An-ZIF-8/kitosan/GCE biyosensörleri tasarlanmıştır ve geniş bir doğrusal aralık, iyi tekrarlanabilirlik, geri kazanım ve metil parathionu 0.28  $\mu\text{M}$  kadar düşük LOD değerine sahip olduğu belirlenmiştir (Ma, Cheong, Weng, Tan, & Shen, 2018). Tao ve ark.'nın çalışmalarında metil parathionu tespit etmek için grafen tabanlı  $\text{ZrO}_2/\text{rGO}/\text{GCE}$  elektrokimyasal transistör sensörü üretilmiştir. Düşük LOD (10 pg/mL) ve ultra geniş doğrusal aralık ( $1 \times 10^{-5}$ -10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) elde edildiği belirtilmiştir (Tao vd., 2021). Thota ve ark., esnek ve tek kullanımlık sensörler kullanarak metil parathionun tespiti için DPV metodu ile düşük LOD ve yüksek hassasiyete sahip enzimatik olmayan sensörler tasarlamışlardır (Thota & Ganesh, 2016). Dong ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmada MWCNTs-CeO<sub>2</sub>-Au nanokompozitleri kullanılmıştır ve yüksek yüzey alanı ve katalitik aktivitesinden dolayı metil parathionun tespitinde yüksek hassasiyet gösterdiği tespit edilmiştir. MWCNTs-CeO<sub>2</sub>-Au sensörlerinin metil parathionu tespiti için dedeksiyon limitinin  $3.02 \times 10^{-11}$  M olduğu tespit edilmiştir (Dong vd., 2013). Li ve ark.'larının yapmış oldukları çalışmada Çin meyve ve sebze endüstrisinin geçmişine dayanan meyve ve sebzelerdeki pestisit kalıntılarının genel durumu ilk olarak açıklanmıştır. Tarım ürünlerinin birincil işlenmesine dayanarak, işleme yöntemlerinin pestisit kalıntılarının uzaklaştırılması ve metabolizması üzerindeki etkileri bu makalede gözden geçirilmiştir (Li vd., 2021). Barreto ve ark.'nın yapmış oldukları pestisitler ile ilgili çalışmalarda şeker kamışı mahsulü için pestisit karışımlarının gri su ayak izi (GWF) değerlendirilmiştir. GWF'nin teorik hesaplanması, pestisitlerin kullanımından kaynaklanan çevresel etkilerini değerlendirmek için sağlam bir araç olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir (Barreto vd., 2020). Rani ve ark.'larının yapmış oldukları derlemede pestisitlerin sınıflandırılması, mekanizmaları, hem insan hem de

evre zerindeki olumsuz etkileri ele alınmıştır. Toksisitelerini azaltmak için bazı iyileştirici önlemleri de tartışmışlardır (Rani vd., 2021). Giderim ile ilgili olarak, Bandforuti ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmalarda sodyum dodesil sülfat (SDS) ile modifiye edilmiş nanopartiküllerde pestisitlerin uzaklaştırılmasında yüksek performans elde edildiği gözlemlenmiştir (Ranjbar Bandforuzi & Hadjmohammadi, 2019).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Tez çalışması kapsamında Gamry İnterface 1010E Potansiyostat cihazı (Şekil 3.1.1), hassas terazi, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, hidrotermal otoklav, vakumlu etüv, santrifüj cihazı ve pH metre kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar ise 0.05 µm alümina süspansiyon, etanol, 2-proponal, %5 nafion çözeltisidir. Eelektrokimyasal çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmış olup referans elektrot Aq/AqCl, karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrotu olarak ise camsı karbon (GC) elektrot kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0.01 M PBS çözeltisi kullanılmıştır. Tüm deneyler oda koşullarında yapılmıştır.

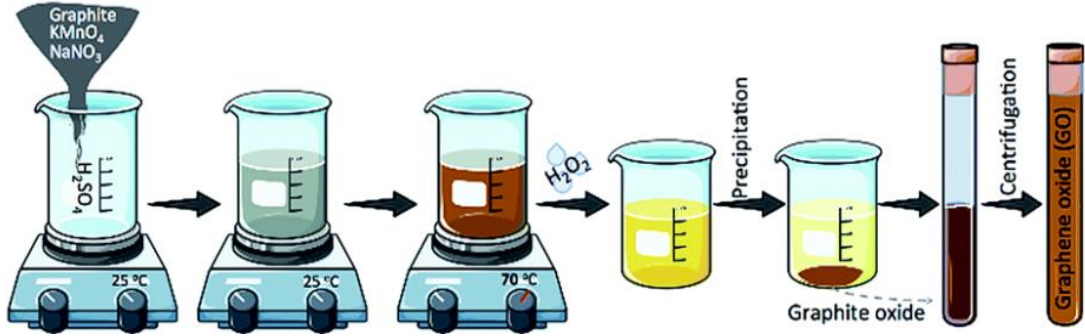


Şekil 3. 1.1. Gamry Interface 1010E

#### 3.2. Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksit sentezi Hummer's metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Başlangıç malzemesi olarak grafit tozu kullanılmıştır. 2 g grafit, 96 mL konsantrasyon (99%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisine eklenerek ve 1 g NaNO<sub>3</sub> karışıma eklenerek buz banyosu içerisinde homojen bir şekilde 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra 6 g KMnO<sub>4</sub> hazırlanan bu karışım içerisine sıcaklığın yükselmemesi için yavaş bir şekilde eklenmiştir. Bu işlem bitiminden sonra numune buz banyosundan alınmış, su banyosunda 35 °C de 18 saat boyunca karıştırılmıştır. 18 saat sonunda 150 mL deionize su, karışıma kontrollü bir şekilde damla damla eklenmiştir. Sıcaklığın artış miktarını dengelemek amacıyla bu işlem buz banyosu içerisinde yapılmıştır. Daha sonra karışıma 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) eklenmiş ve 2 saat boyunca numune karıştırılmıştır. Elde edilen katı fazın sıvı fazdan ayrılmasını sağlamak amacıyla santrifüj yapılmıştır. Koyu kıvamlı karışımın asitten uzaklaştırılması sağlamak amacıyla %10 luk HCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra birkaç

kez DI su ve etanol ile yıkama işlemi yapılmıştır. Santrifüj işlemi sonrasında numune vakumlu etüvde 50 °C kurutulmuştur.



Şekil 3. 2.1. Grafen Oksit Sentezi (Jalili-Firoozinezhad vd., 2017)

### 3.2.1. CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> Nanokompozitlerin Hazırlanması

CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> hazırlamak için Uzunoglu ve ark.'nın yapmış oldukları çalışma referans olarak alınmıştır (Uzunoglu, Zhang, Andreescu, & Stanciu, 2015). Karışık metal oksitleri oda sıcaklığında çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. CeO<sub>2</sub>-CuO, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> metal oksitleri (1:1)(1:3)(3:1) atomik oranlarında hazırlanmıştır. Metal oksit tuzlarının 0.1 M sulu stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ti<sup>+4</sup> stok çözeltisi hazırlama işlemi buz banyosunda gerçekleştirilmiştir.

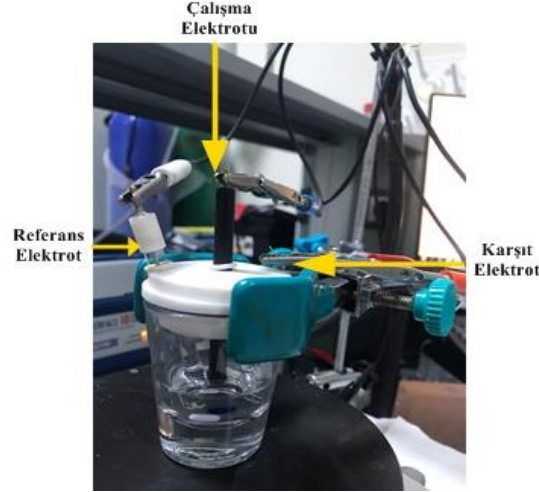
CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (1:1) (M:Cu, Ti, Zr) çözeltileri hazırlama işleminde, 50 mL CeO<sub>2</sub> ve MO<sub>x</sub> 100 mL ön işlem çözeltisi elde etmek için karıştırılmıştır. Ce<sup>+4</sup> ve M<sup>+2</sup> atomik olarak oranları stok çözeltisine göre ayarlanmıştır. Karıştırıcı altında çözeltilere 4 M 250 µL NH<sub>4</sub>OH damla damla eklenmiş ve metal oksitlerin oluşması sağlanmıştır. Bu işlem sonunda numune 1 saat boyunca karıştırılmıştır ve sonrasında bir gece boyunca yaşlandırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra numune santrifüj edilmiştir ve 5 defa DI su ile yıkanmış ve 100°C de 24 saat vakumlu etüvde kurutulmuştur.

GO-CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> nanokompozitlerinin sentezi için Hummer's metodu ile hazırlanan GO ve nanokompozitleri sentezlemek için, 0.8 gr Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6.H<sub>2</sub>O 30 mL 1.0 mg/mL GO süspansiyonuna ilave edilmiştir. Daha sonra 80 µL 2 M NaOH, hazırlanan GO süspansiyonuna karıştırılarak ilave edilmiştir ve 50 mL paslanmaz çelik otoklav ile 120°C de 30 saat hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. 30 saat sonunda otoklav içeriği santrifüjlenmiş ve 5 defa DI su ile yıkanmıştır. Bu işlem sonrasında GO-CeO<sub>2</sub>/MO<sub>x</sub> nanokompozit yapıları elde edilmiştir.

### 3.3. Mürekkep Karışımlarının ve Elektrokimyasal Sensörün Hazırlanması

İlk olarak mürekkep karışımlarının hazırlanması için metal oksit nanoyapıları ile modifiye edilmiş 4 mg GO-CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> nanokompozit numuneler, 0.8 mL deionize su 0.2 mL 2-proponal ve 30 µL nafion karışımı 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır.

Hazırlanan mürekkep karışımları elektrokimyasal uygulamaya geçmeden önce camsı karbon elektrotların yüzeyi 0.05 µL alümina bulamaçları ile parlatılmıştır. Elektrotlar etanol ve deionize su ile yıkanarak 15 dakika boyunca yüzeyi iyi bir şekilde temizlenmiş ve kurumaya bırakılmıştır. Hazırlanan mürekkeplerden elektrotun yüzeyine 5 µL damlatılmış ve kurumayı için 2 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Kuruyan yüzeye 5 µL nafion çözeltisi damlatılarak yaklaşık 20 dakika sonra elektrokimyasal ölçümlere başlanmıştır.



Şekil 3.3.1. Elektrokimyasal Deney Hücresi

Hazırlanan elektrotlar bu aşamada sensör olarak isimlendirilmiştir. Sensör deneyleri için 3üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel, referans elektrot olarak Aq/AqCl kullanılmıştır. Pt tel, Aq/AqCl ve camsı karbon elektrot (çalışma elektrotu) potansiyostata bağlanarak elektrokimyasal ölçümlere başlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında 0.01 M fosfat tampon (PBS) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Gerçek numune deneyleri ise maden suyu ve içme suyu numuneleri ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.4. Elektrokimyasal Metil Parathion Tayini

Tüm elektrokimyasal ölçümlerde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. İlk olarak metil parathiona karşı sensörlerin reaksiyonları, 0.01 M PBS tamponu içerisinde

dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleri ile incelenmiştir.

Metil parathion tayini için 0.01 M PBS elektrolit olarak kullanılmıştır. Sensörün metil parathiona karşı aktivitesinin belirlenmesi ve uygulanan potansiyele bağlı olarak elektrokimyasal sistemde meydana gelen reaksiyonları belirlemek için dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri yapılmıştır. Bu deneyde, PBS çözeltisi içerisine daldırılmış olan sensör  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızı -0.8 V ve 1 V potansiyel aralığında CV deneyleri yapılmıştır. Böylece metil parathion bulunmayan elektrolit içindeki CV grafikleri kayıt edilmiştir. Daha sonra ise elektrolit içerisine farklı ppb konsantrasyonlarında metil parathion eklenerek CV grafiklerinde meydana gelen değişimler saptanarak sensörün elektrot yüzeyindeki indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlenmiştir.

Sensör performansı diferansiyel dalga voltametri (DPV) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu deneyde belli bir potansiyel aralığında sabit tutulan üçlü elektrot sisteminde metil parathion eklendiğinde oksitlenmede ya da yükseltgenme reaksiyonlarına bağlı olarak akımda değişimler meydana gelmiştir. Metil parathion eklenmesine bağlı olarak akımda meydana gelen değişimler elektrokimyasal tayin olduğunu göstermiştir. Sensörün seçiciliği gerçek numunelerde bulunabilen ve elektroaktif olan NaCl, KCl, glukoz (glu), ürik asit (UA), askorbik asit (AA),  $\text{NaNO}_3$  ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  kullanılarak belirlenmiştir. İlk olarak 10 ppb metil parathion eklenmiştir ve ardından art arda yukarıda verilen girişim maddeleri 1000 ppb MP konsantrasyonunda eklenerek sensörlerin seçiciliği CV metodu ile belirlenmiştir. Sensörlerin raf ömürlerinin belirlenmesi amacıyla sensör performansları bir ay boyunca belirli periyotlarda ölçülmüştür ve zamana bağlı değişim olarak %RSD hesaplanmıştır. Hazırlanan sensörlerin gerçek numunelerdeki ölçebilirliğini test etmek amacıyla maden suyu ve içme suyunda metil parathionunun geri kazanım miktarları geliştirilen sensörler kullanılarak belirlenmiştir. Bu aşamada bilinen konsantrasyondaki metil parathion çözeltileri içme suyu/maden suyu içeren elektrolit içerisine eklenmiştir ve sensörün kullanımı ile elektrolite eklenen analit konsantrasyonu tayin edilmiştir. Deneysel olarak bulunan değerler bilinenler ile karşılaştırılmıştır ve % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sensörlerin kararlılığını tespit etmek için 5 farklı elektrot ile kararlılık deneyleri CV yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra DPV deneylerine geçilerek, elektrolit olarak 0.01 M PBS kullanılarak, darbe genişliği 100 mV'de adım boyutu 5 mV ve darbe süresi 0.1 s' de deneyler gerçekleştirilmiştir. DPV metodunun kullanılmasındaki amaç çok düşük konsantrasyonlarda analitin tayin edilebilmesidir.

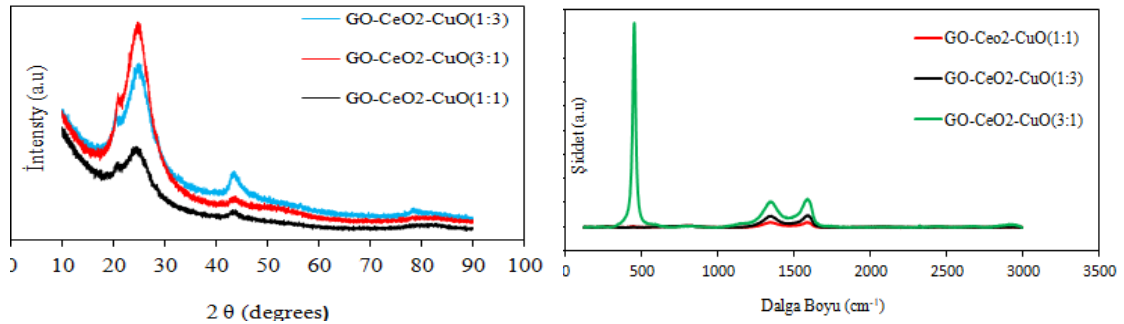
Sensörün hangi konsantrasyona kadar duyarlı olduğunu ve ne kadar konsantrasyonda doygunluğa ulaştığını tespiti 3 farklı elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra DPV metodu ile sensörlerde istenen uzun raf ömürleri için tekrarlanabilirlik deneyleri belirli günler ile, raf ömürleri ise bir ay boyunca incelenmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Modifiye Edilmiş GO-CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> Nanokompozitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu

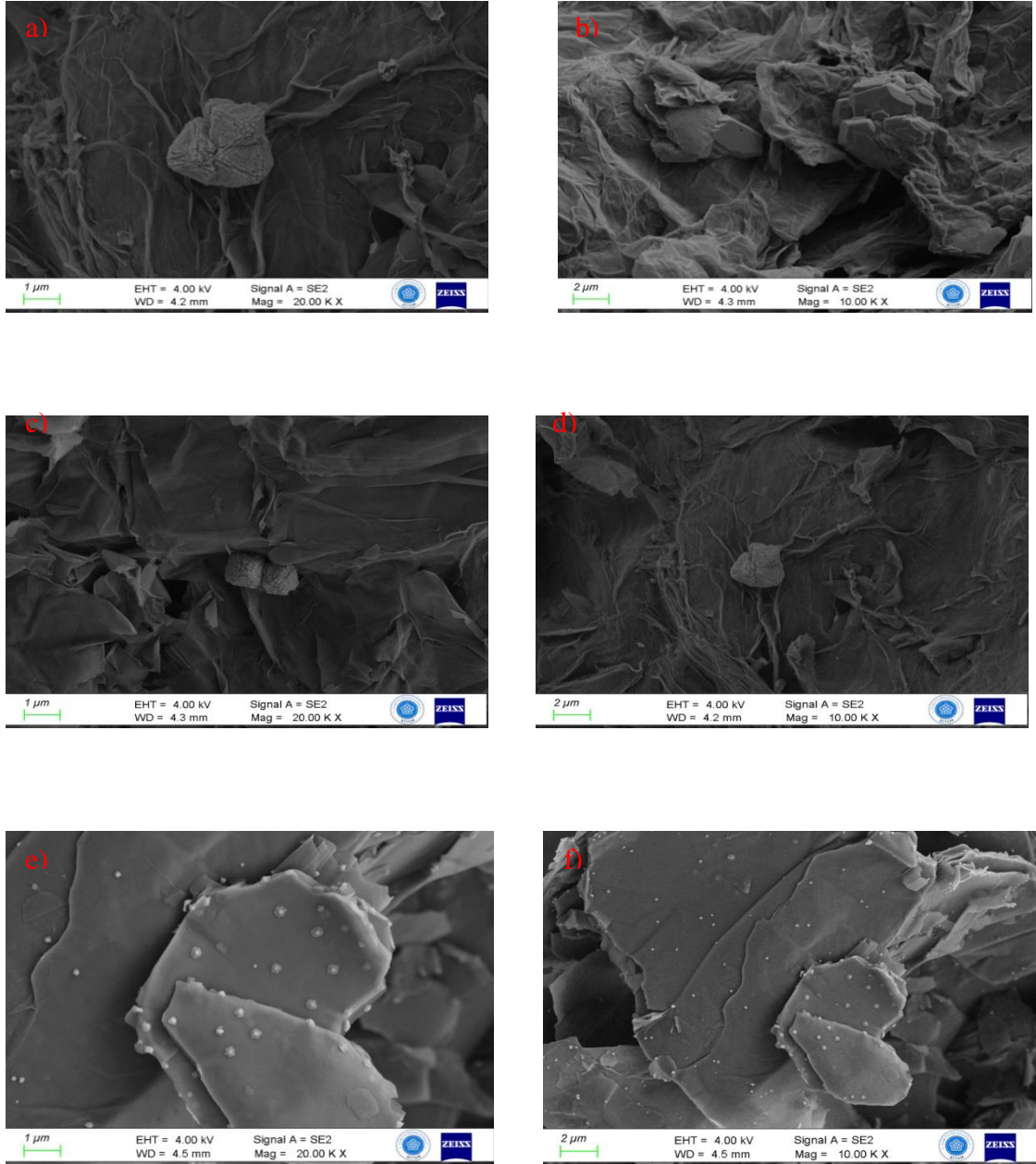
Grafen oksit ve CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> nanokompozit yapılarının fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları için öncelikle faz analizi X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve XRD sonuçları Şekil 4.1.1.a'da verilmiştir. Her 3 numunede de 21.4° ve 42.7° açılarında XRD pikleri elde edilmiştir. Bu pikler sırasıyla C(001) ve C(110) düzlemlerinin varlığını göstermektedir. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerinden elde edilen XRD pikleri karşılaştırıldığında CeO<sub>2</sub>-CuO için farklı atomik oranlarda katkılamanın faz yapısında herhangi bir değişime neden olmadığı görülmüştür. Ancak, katkılama oranlarına göre pik akımlarında artışlar olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen nanokompozitlerin yüzey özelliklerini, yapıda bulunan kusurları ve yapısal özellikleri belirlemek amacıyla Raman spektroskopisi ile analizler yapılmıştır. Numunelerin Raman spektroskopisi sonuçları (Şekil 4.1.1.b) incelendiğinde, her üç numune için karakteristik karbon piklerinin(1100-1550 cm<sup>-1</sup>), CeO<sub>2</sub> ve CuO piklerinin (300-550 cm<sup>-1</sup>) elde edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1.1. a) XRD Bulguları b) Raman Bulguları

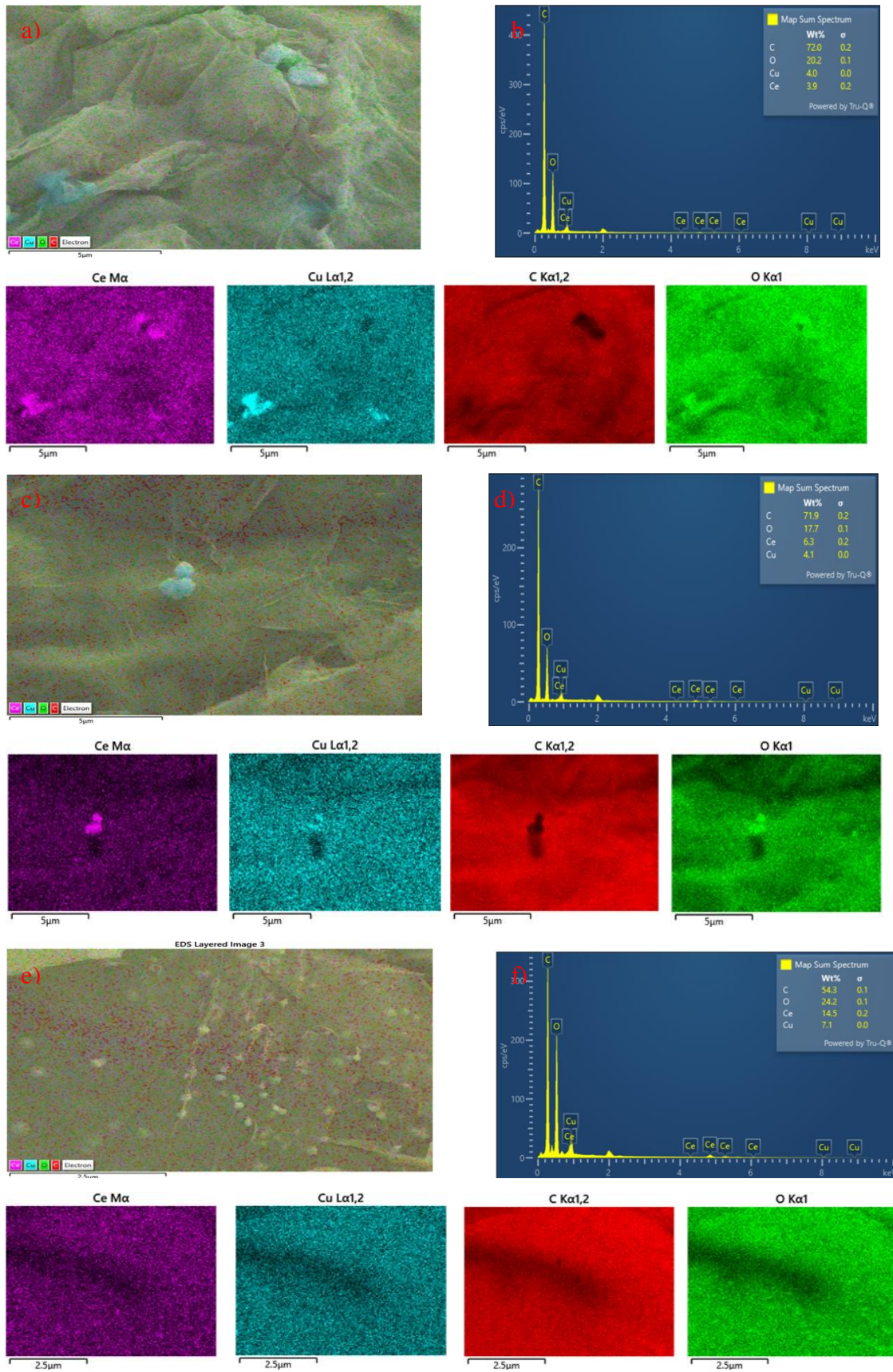
SEM görüntüleri (Şekil 4.1.2), sentezlenen nanokompozitlerin yüzey özelliklerini göstermektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi, hazırlanan nano yapılar üç boyutlu bir yüzey topografisi göstermektedir. Şekillerde görülen CeO<sub>2</sub>-CuO nanokristal yapıları, sentez işleminin başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.



Şekil 4.1.2. SEM Görüntüsü a) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)

b) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) c) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1)

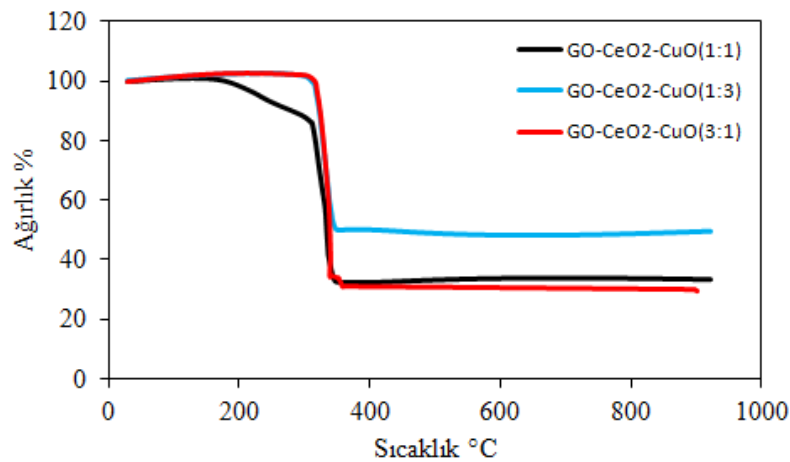
Hazırlanan numunelerin yüzeylerine uygulanan modifikasyon işlemlerinin homojenliklerinin belirlenmesi amacıyla EDS haritalama yöntemi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.3'te verilmiştir. EDS sonuçlarında yeşil renk ile gösterilen element O elementinin, kırmızı renk C elementinin, mavi renk Cu elementinin ve mor ise Ce elementinin dağılımını göstermektedir. Genel olarak, nanokompozit yapıların yüzeylerindeki elementlerin homojen dağılım gösterdiği ifade edilebilir.



Şekil 4.1.3. SEM-EDS Görüntüsü a-b) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)

c-d) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) e-f) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1)

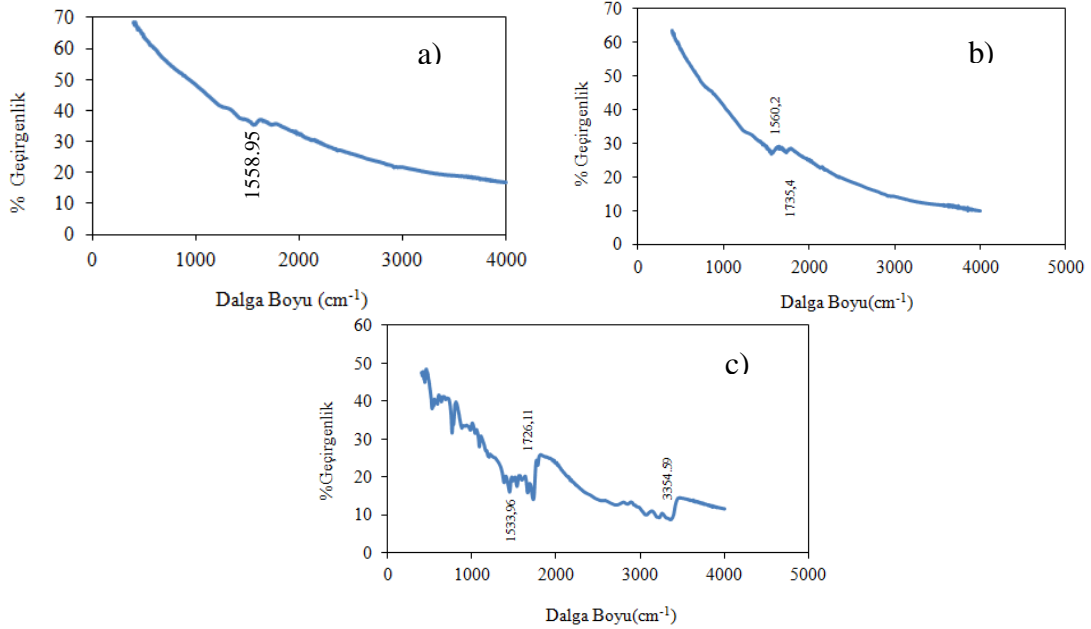
Grafen ve CeO<sub>2</sub>-CuO nanokompozitlerinin TGA analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde, numune oda sıcaklığından 900 °C'ye 10° C /dk ısıtma hızıyla oksijence zengin ortamda ısıtılmış ve kütlede meydana gelen değişim incelenmiştir. Elde edilen TGA profilleri Şekil 4.1.4'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, numune kütlede yaklaşık 300 °C'ye kadar yavaş yavaş azalma görülmüştür. Bu düşüşün sebebi yapıya bağlı bulunan fiziksel ve kimyasal bağlı su moleküllerinin ve yüzey fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasından/yanmasından kaynaklanmaktadır (Uzunoglu, Song, & Stanciu, 2016). 320 °C' de başlayan hızlı kütle kaybı 370 °C civarında azalmış ve 900 °C' de sistemde kalan toplam kütle GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1) için sırasıyla % 66.522, %50.546 ve %65.683 olarak hesaplanmıştır. 370 °C' den sonra meydana gelen kütle kaybının sebebi grafenin yanarak sistemden uzaklaşmasıdır. Dolayısıyla % 66.522, %50.546 ve %65.683 kütle kaybı olarak hesaplanmış kalan kütle miktarı nanokompozitlere katkılanan maddeleri göstermektedir. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1) koduyla gösterilen numunelerin TGA profillerine bakıldığında ise 370 °C'ye kadar eğilim gözlenmiş ve 370 °C' den sonra kütlede karbon yanmasına bağlı olarak hızlı kütle kaybı yaşanmıştır ve bu kütle kaybı 400 °C' de duraksamış ve 920°C' ye kadar kütlede bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 4.1.4. TGA Görüntüsü GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1)

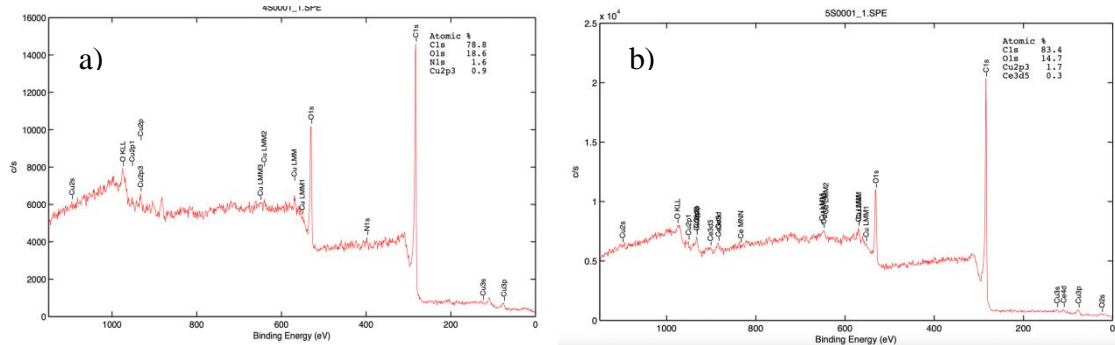
Deneysel çalışmalar sonunda, hazırlanan her numunenin bozunmaya uğrayıp uğramadığının belirlenmesi ve analizlerine devam edilecek numunelerin seçilmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda, numunenin kimyasal bağları oluşan grafikte bandlar ile gösterilmektedir. Numunenin çalışma sonucundaki FTIR grafiği ile orijinal halinin grafiğindeki bandlar karşılaştırılarak numunede bulunan fonksiyonel gruplardaki değişim gözlenebilmektedir. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1)

numunelerinden elde edilen FT-IR sonuçları Şekil 4.1.5’de verilmiştir. FTIR sonuçları incelendiğinde, sırasıyla GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) için 1558,95 cm<sup>-1</sup>, GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) için 1560,2 1735,4 cm<sup>-1</sup> ve GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) için 1726,11 1533,96 ve 3354,59 cm<sup>-1</sup>’ye karşılık gelen bantlar gözlemlenmiştir. Bu bantlar, nanokompozit numunelerde C=O, C=C, C-O, C-C yapılarının varlığını göstermektedir.

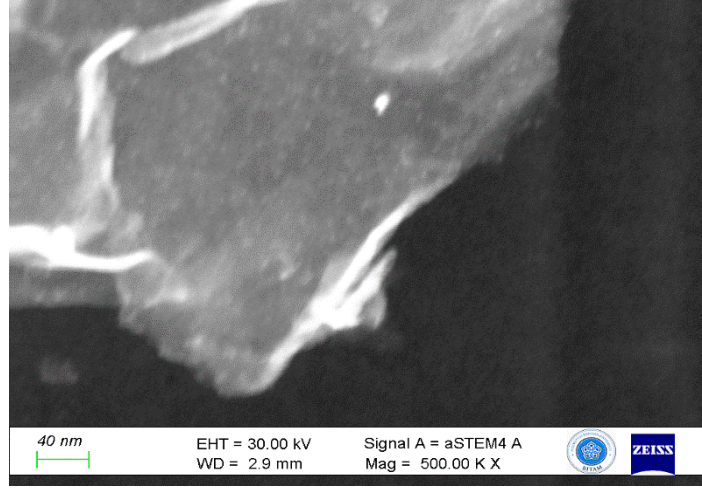


Şekil 4.1.5. FT-IR spektrumu GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) (a), GO-CeO<sub>2</sub>-CuO (1:3) (b) ve GO-CeO<sub>2</sub>-CuO (3:1) (c)

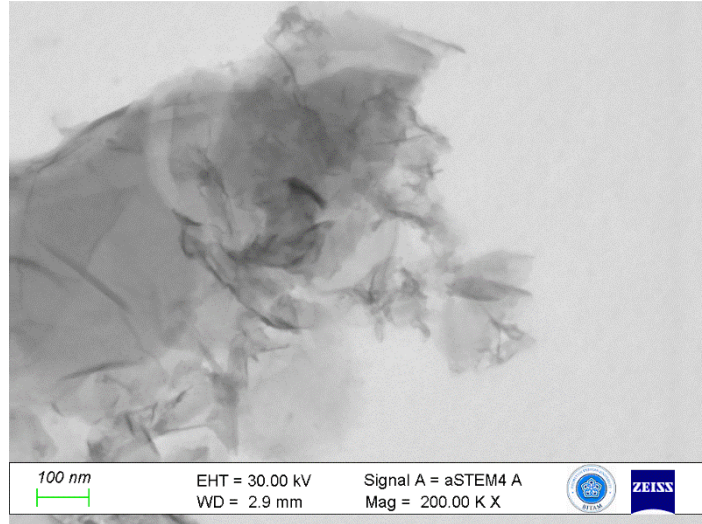
Hazırlanan numunelerin kimyasal analizleri ayrıca XPS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XPS sonuçları Şekil 4.1.6’da verilmiştir. Elde edilen XPS grafiklerinde seryum, karbon, oksijen ve bakır elementlerinin varlığı açık bir şekilde görülmektedir. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) numunesinden elde edilen genel XPS taramasında Ce elementinin varlığı görülmemesine rağmen bu numune için kısmi XPS taraması yapılmış ve Ce varlığı açık bir şekilde kanıtlanmıştır.



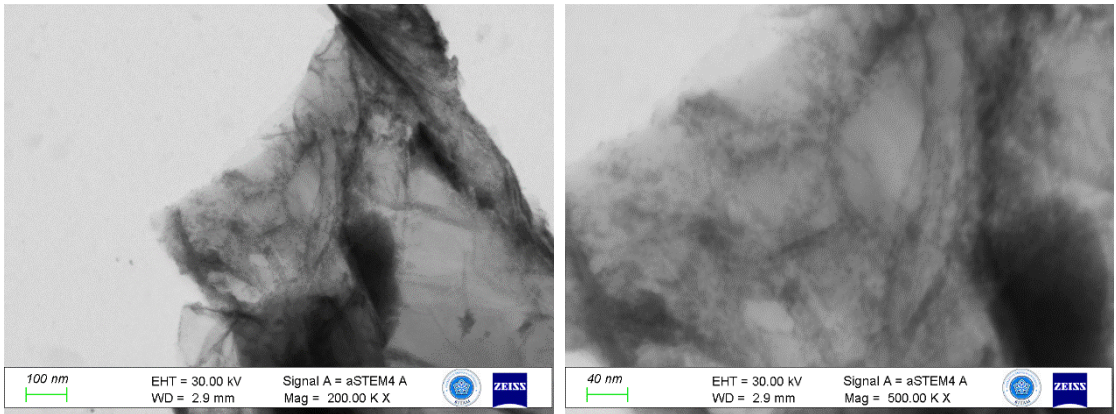




Şekil 4.1.7. a. SEM/STEM Görüntüsü GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)



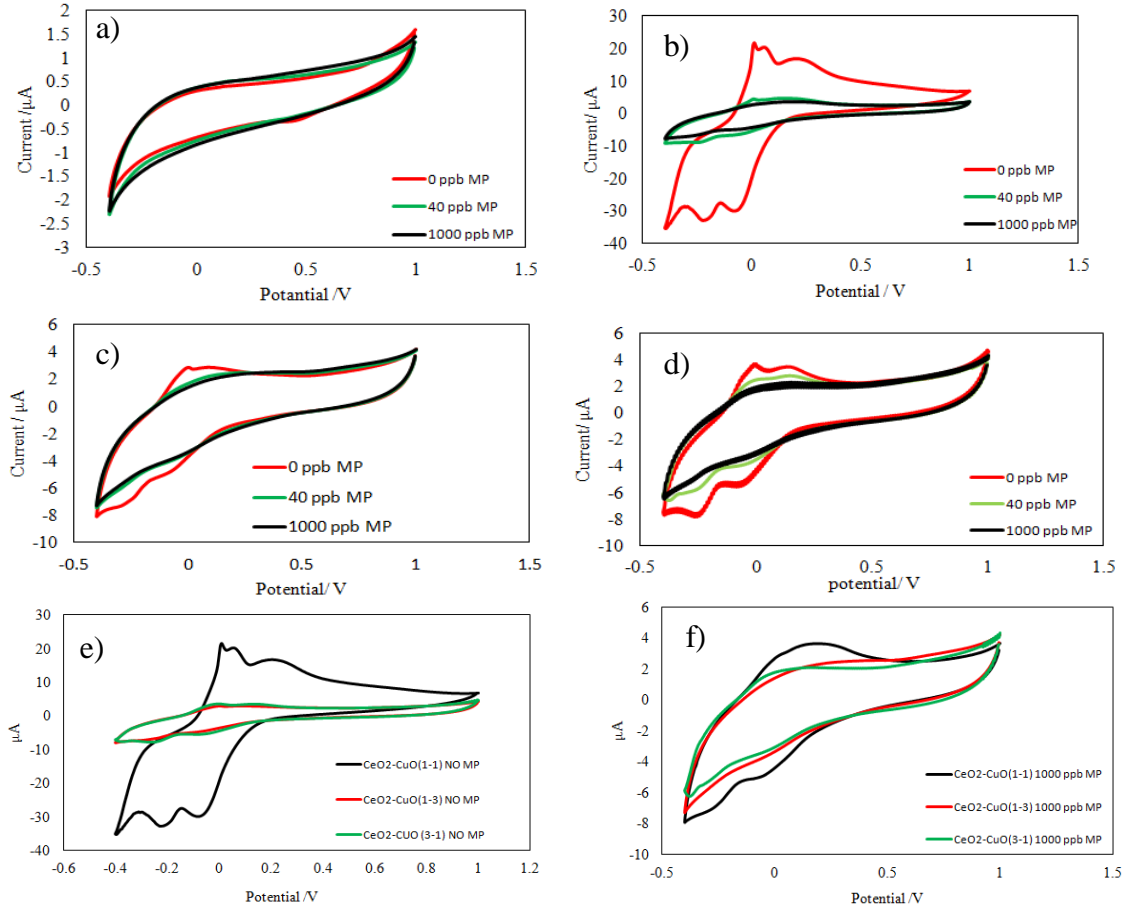
Şekil 4.1.7. b. SEM/STEM Görüntüsü GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3)



Şekil 4.1.7. c. SEM/STEM Görüntüsü GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1)

#### 4.2. CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> Nanokompozitlerinin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları

Bu çalışmada; modifiye edilmiş CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> nanokompozitlerinin döngüsel voltametri (CV) performansı araştırılmıştır. Öncelikli olarak CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1)(1:3)(3:1) nanokompozit yapılarının elektrokimyasal aktivitelerini belirlemek için döngüsel voltametri yöntemi (CV) kullanılmıştır. Bu aşamada, 0.01 M PBS tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda metil parathionun belirli konsantrasyonda ilavesi ile indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Öncelikli olarak CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerinin elektrokimyasal çalışmaları yapılmış olup aktivasyonları incelenmiştir. CeO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin bir aktivite göstermediği gözlenmiş olup bu sebepten dolayı sonuçlar verilememiştir. Ancak, farklı atomik oranlardaki CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerde reaksiyon elde edilmiştir en iyi reaksiyonu ise CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) vermiştir. Bu sonuçlara bakarak CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitleri grafen oksit (GO) ile katkılanarak performansları incelenmiştir. Şekil 4.2.1'de CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerinin elektrokimyasal karakterizasyonlarına (CV) ait sonuçlar verilmiş olup elde edilen sonuçlardan CeO<sub>2</sub> nanokompozitin metil parathiona karşı herhangi bir indirgenme ve yükseltgenme performansı göstermediği gözlemlenmiştir. Daha sonra CeO<sub>2</sub>-CuO(1-1)(1-3)(3-1) nanokompozitlerinin aktivasyonuna bakıldığında CuO ile modifiye edilmiş sensörlerin performansının arttığı gözlemlenmiştir. Metil parathiona karşı sensörlerin absorplayıcı özellik gösterdiği saptanmış olup, 1000 ppb MP varlığında performanslarının azaldığı gözlenmiştir. En iyi potansiyel akımı CeO<sub>2</sub>-CuO (1-1) nano kompozitlerinde elde edildiği gözlemlenmiştir.



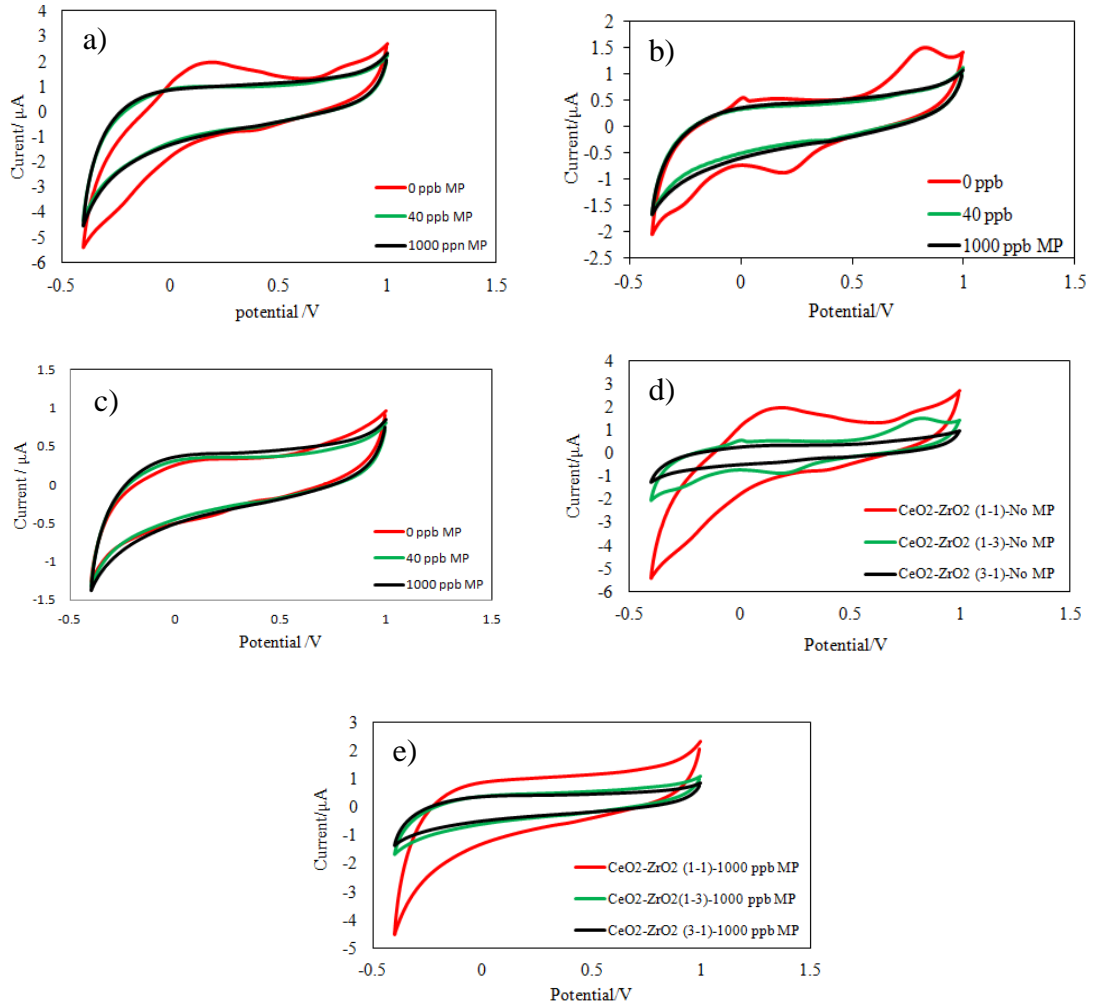
**Şekil 4.2.1.** Döngüsel Voltagram Grafikleri a) CeO<sub>2</sub> b) CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1) c) CeO<sub>2</sub>-CuO (1:3)

d) CeO<sub>2</sub>-CuO (3:1) e-f) CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1)(1:3)(3:1) CV kıyas (no MP ve 1000 ppb MP varlığında)

CeO<sub>2</sub>-CuO (1-1) nanokompozitleri iyi akım potansiyeline sahip olduğu için CeO<sub>2</sub>-CuO (1-1) nanokompozit grafen oksit ile modifiye edilerek aktivite sonuçları döngüsel voltametri ile incelenmiştir. Grafen oksit ile modifiye sonucunda sensörün performansının elektrokatalitik performansının yaklaşık 3.5 kat arttığı gözlemlenmiştir. GO- CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerinin döngüsel voltametri yöntemi ile elektrokimyasal aktivasyonları araştırılmıştır ve bütün sonuçlar Bölüm 4.3'de detaylıca verilmiştir.

Diğer bir çalışmada da CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> nanokompozitlerinden olan CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ile devam denemeler yapılmıştır. Bu aşamada, 0.01 M PBS (pH 7) tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV deneyleri gerçekleştirilmiştir CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> farklı oranlardaki nanokompozitlerinin CeO<sub>2</sub>-CuO farklı oranlarındaki nanokompozitler kadar iyi elektrokimyasal aktivasyon göstermediği gözlemlenmiştir. Bu yüzden CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nano

kompozitleri grafen oksit ile modifiye edilmemiştir. Döngüsel voltametri yöntemi ile aktiviteyi incelenmiş olup daha sonra diferansiyel puls voltametri (DPV) deneyleri yapılmıştır. Ancak, hiçbir aktivasyon elde edilemediği için  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  nanokompozitleri ile çalışmaya devam edilememiştir.  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  nanokompozitlerinin CV sonuçları Şekil 4.2.2’de verilmiştir.

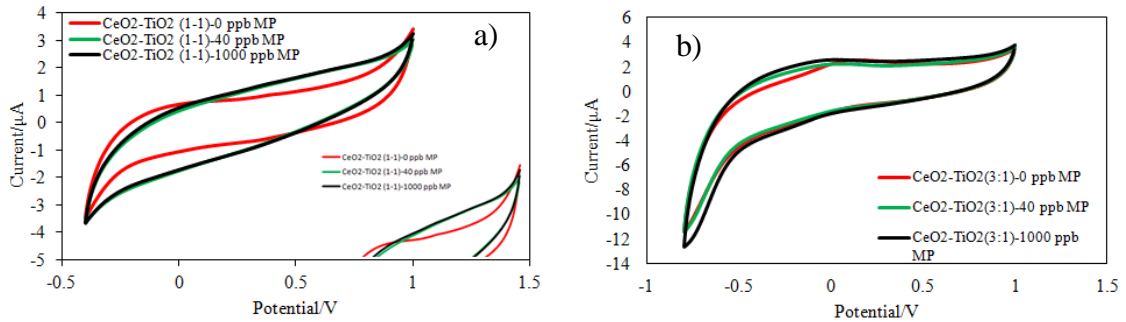


**Şekil 4.2.2.** Döngüsel Voltagram Grafikleri a)  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2(1:1)$  b)  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2(1:3)$  c)  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2(3:1)$  d-e)  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2(1:1)(1:3)(3:1)$  CV kıyas (no MP ve 1000 ppb MP varlığında)

Şekilde 4.2.2.’de görüldüğü gibi en iyi performansı  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2(1:1)$  nanokompoziti vermiştir. Ancak, hem elektrokatalik aktivitesinin  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$  nanokompozitlerine göre düşük olmasından dolayı hem de tüm kompozisyonlarının DPV de herhangi bir pik akımı elde edilememesinden dolayı  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2(1:1)(1:3)(3:1)$

nanokompozitleri grafen oksit ile modifiye edilmemiştir ve bu nanokompozisyonların çalışmasına daha sonra devam edilmemiştir.

Bir diğer nanokompozit olan  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1:1)(3:1)$  nanokompozitleri ile çalışmalara devam edilmiştir. Bu aşamada, 0.01 M PBS (pH 7) tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2.3'te görüldüğü gibi,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  farklı oranlardaki nanokompozitlerinin akım potansiyellerinde değişim olduğu, ancak, farklı oranlardaki  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$  nanokompozitleri kadar iyi akım potansiyeline sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Bu yüzden  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  nanokompozitleri de grafen oksit ile modifiye edilmemiştir. Döngüsel voltametri yöntemi ile aktiviteleri incelenmiş olup daha sonra DPV yöntemi ile akım değişimleri gözlenmiştir. Ancak, DPV ile hiçbir pik akımı elde edilememiştir ve bu sebepten dolayı çalışmalara devam edilememiştir.



Şekil 4.2.3. Döngüsel Voltagram Grafikleri a)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(1:1)$  b)  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2(3:1)$

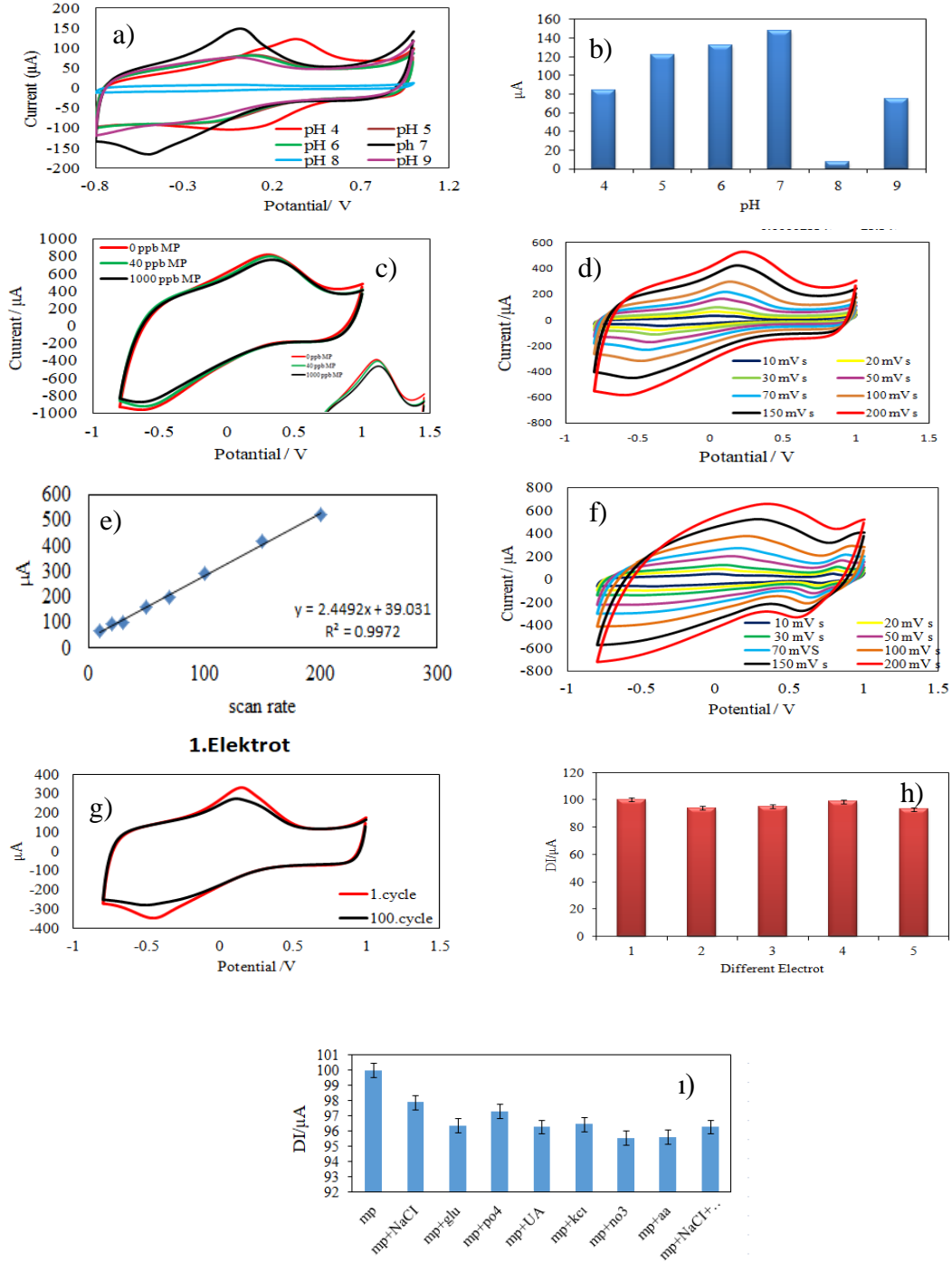
Bu çalışmada  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  nanokompozitlerin metil parathiona karşı artan bir akım sergilediği tespit edilmiştir, fakat belirgin pik akımları tespit edilememiştir. Daha sonra DPV analizi yapılmış, ancak, metil parathiona karşı bir pik akımı elde edilememiştir. Bu sebepten dolayı,  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  ile çalışmalara devam edilememiştir.

#### 4.3. GO-CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> Nanokompozitlerinin Döngüsel Voltametri (CV) Sonuçları

Bu çalışmada, grafen oksit (GO) ile modifiye edilmiş  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$  nanokompozitlerinin metil parathiona karşı döngüsel voltametri (CV) sonuçları araştırılmıştır. Farklı atomik oranlardaki  $\text{CeO}_2\text{-CuO}$ , grafen ile modifiye edildikten sonra elektrokimyasal aktivitelerini belirlemek için ilk döngüsel voltametri (CV) kullanılmıştır. Bu yöntem ile ilk olarak GO- $\text{CeO}_2\text{-CuO}(1:1)$  katkılanmış elektrotların potansiyel değişimine bağlı olarak indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını ve akım değişimini incelemek esas alınmıştır.

GO- $\text{CeO}_2\text{-CuO}(1:1)$  nanokompozitleri için öncelikle farklı pH (4,5,6,7,8 ve 9)'lara sahip 0.01 M PBS tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör  $100 \text{ mVs}^{-1}$

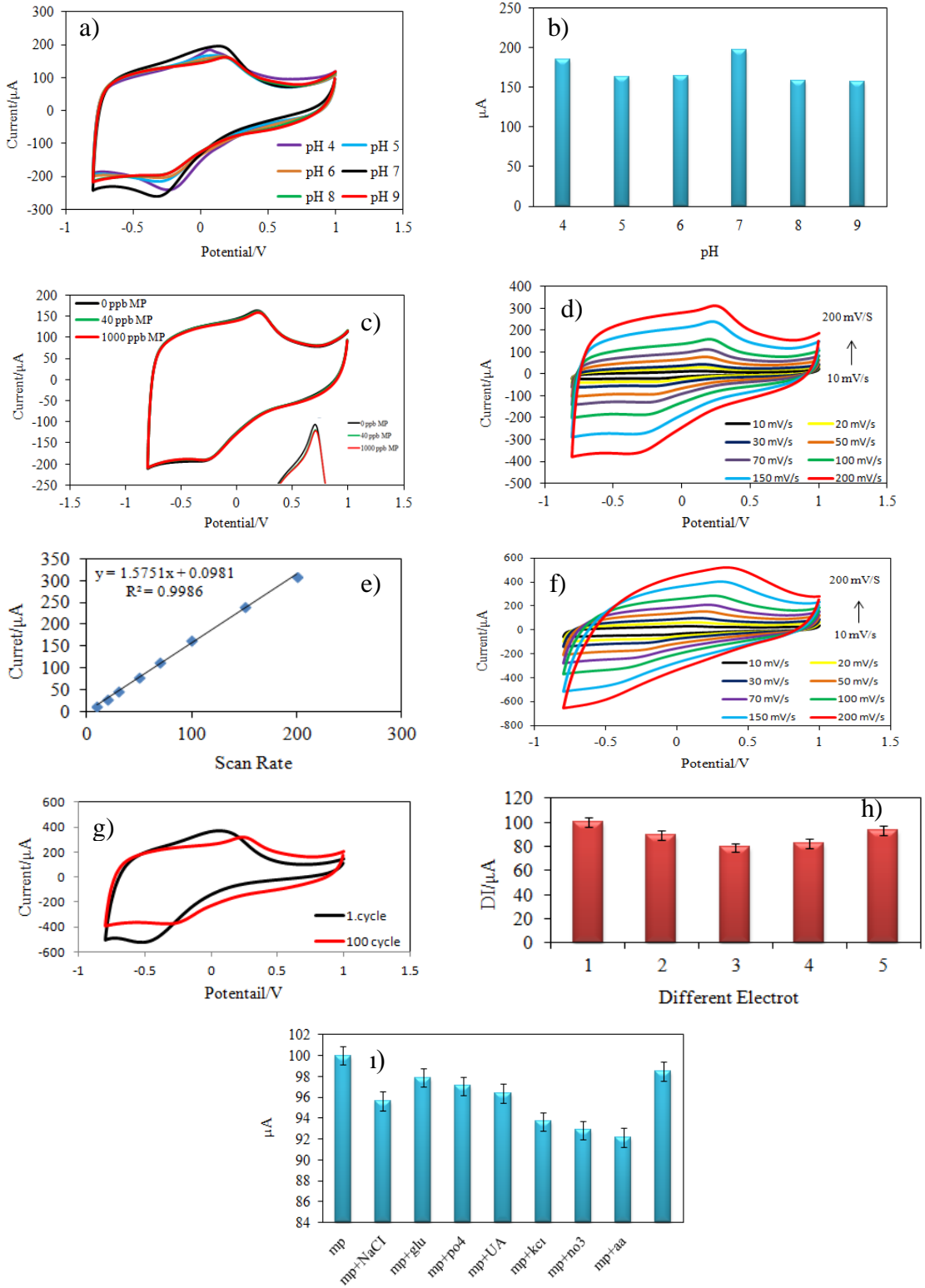
tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında öncelikle her farklı pH da analit eklenmeden, daha sonra 200 ppb metil parathion varlığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçümler sonucunda sensörün asidik ortamda bazik ortama göre daha iyi çalıştığı, fakat nötr pH'da (pH =7) 0.1 M PBS tamponunda daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bu yüzden tüm çalışmalara 0.01 M PBS pH=7 ile devam edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.3.1'de verilmiştir. Daha sonrasında yine CV grafikleri incelenmiştir. Bu aşamada, 0.1 M PBS pH=7 de 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV deneyleri gerçekleştirilmiştir ve farklı konsantrasyonlarda (0,40 ve 1000 ppb) metil parathion eklenerek pik akımlarındaki değişimler gözlemlenmiştir. Metil parathion eklenmemiş halindeki pik akımının daha yüksek iken 1000 ppb pestisit eklenmesiyle pik akımlarında düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, sensörün analiti adsorpladığını göstermektedir. Bir sonraki metot olarak CV metodu ile farklı hızlarda tarama hızı deneyleri gerçekleştirilmiştir. 0.1 M PBS pH=7 tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ve 200 mV/S<sup>-1</sup> tarama hızlarında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV metodu kullanılarak tarama hızı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yine aynı şekilde yüzey aktivitelerini belirlemek için ferro siyanür çözeltisi içerisinde tarama hızı deneyleri yapılmıştır. Daha sonraki çalışmada sensörlerde aranan diğer bir özellik olan kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için 5 farklı elektrot kullanılmıştır. Her elektrot için deneyler 0.1 M PBS pH=7 de 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV metodu kullanılarak 100 döngüye bırakılmıştır. Her bir elektrot için 1.döngü ve 100.döngü arasındaki pik akım farkları hesaplanmış ve sensörün kararlı olduğu tespit edilmiştir. Sensörlerde aranan diğer bir özellikte hedef analite karşı seçici olmasıdır. Bu yüzden sensörün seçiciliği gerçek numunelerde bulunabilen ve elektroaktif olan NaCl, KCl, glukoz (glu), ürik asit (UA), askorbik asit (AA), NaNO<sub>3</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak belirlenmiştir. İlk olarak 10 ppb metil parathion eklenmiş ve ardından ard arda yukarıda verilen girişim maddeleri 1000 ppb konsantrasyonunda eklenerek sensörlerin seçiciliği CV metodu kullanılarak 0.1 M PBS pH=7'de 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında incelenmiştir. Tüm GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) deney sonuçları Şekil 4.3.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.3. 1.** GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) a) pH çalışması b) pH sütun grafiği c) CV d) Tarama hızı (PBS) e) tarama hızı kalibrasyon grafiği f) Tarama hızı (ferri siyanür) g-h) Kararlılık deneyi-sütun grafiği i) Seçicilik çalışması

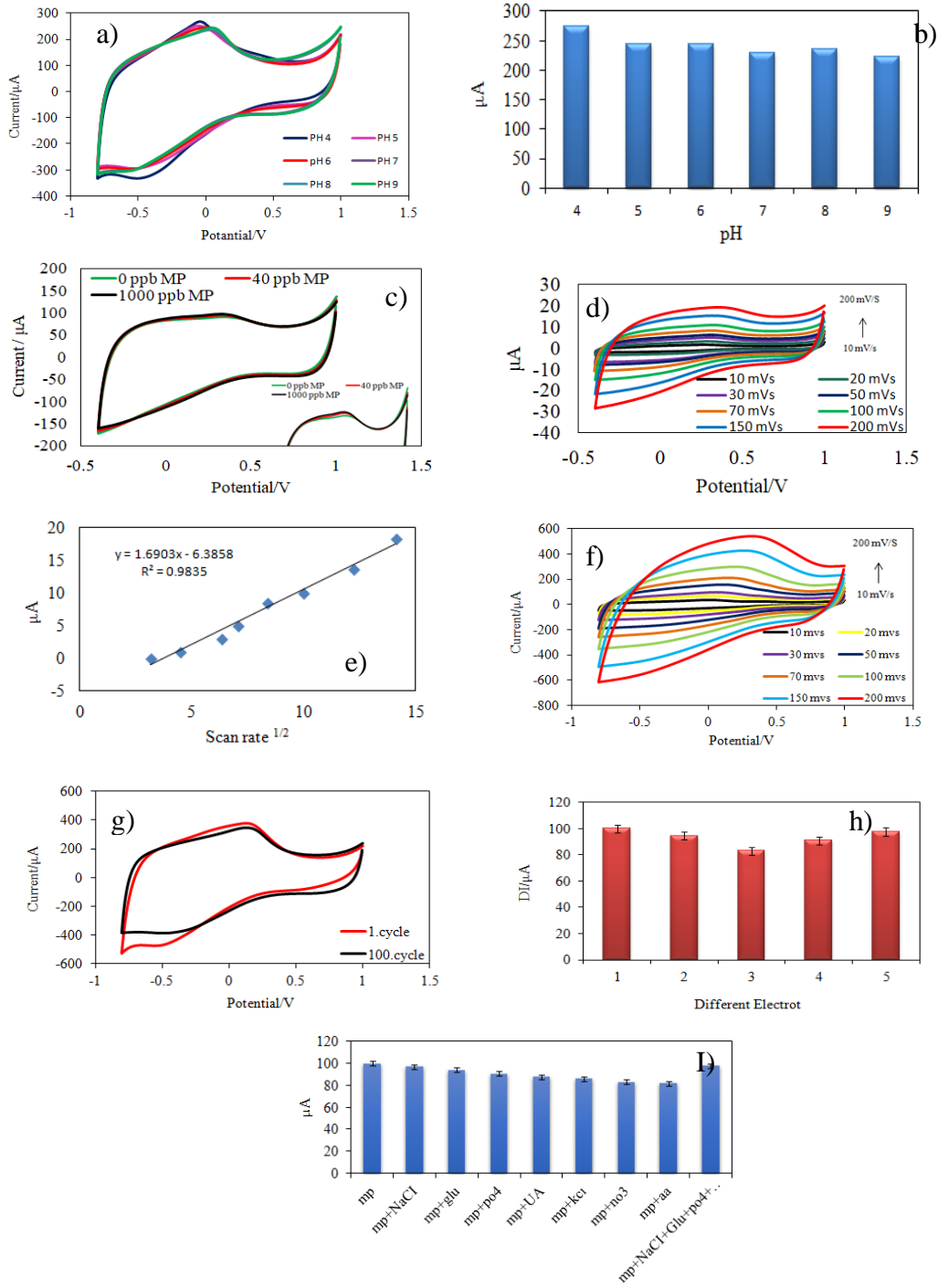
GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) nanokompozitleri için ilk olarak CV metodu ile pH deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı pH (4,5,6,7,8 ve 9)'lara sahip 0.1 M PBS tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında öncelikle her farklı pH da analit eklenmeden daha sonra 200 ppb metil parathion varlığında ölçümler

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçümler sonucunda sensörün en iyi nötr yani pH=7 0.01 M PBS tamponunda daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bu yüzden tüm çalışmalara 0.01 M PBS pH=7 ile devam edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.3.2’de verilmiştir. Daha sonrasında CV grafikleri incelenmiştir. Bu çalışma 0.01 M PBS pH=7 de 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV deneyleri gerçekleştirilmiş olup, farklı konsantrasyonlarda (0, 40 ve 1000 ppb) metil parathion eklenerek pik akımlarındaki değişimler gözlemlenmiştir. Pestisit eklenmemiş haldeki pik akımının daha yüksek iken, 1000 ppb pestisit eklenmesiyle pik akımlarında düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Bir sonraki metot olarak CV metodu ile farklı hızlarda tarama hızı deneyleri gerçekleştirilmiştir. 0.1 M PBS pH=7 tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ve 200 mV/S<sup>-1</sup> tarama hızlarında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV metodu kullanılarak tarama hızı deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yine aynı şekilde yüzey aktivitelerini belirlemek için ferri siyanür çözeltisi içinde tarama hızı deneyleri yapılmıştır. Daha sonraki çalışmada sensörlerde aranan diğer bir özellik olan kararlılık deneyleri gerçekleştirir. Bu çalışma için 5 farklı elektrot kullanılmıştır her elektrot için deneyler 0.01 M PBS pH=7 de 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV metodu kullanılarak 100 döngüye bırakılmıştır. Her bir elektrot için 1.döngü ve 100.döngü arasındaki pik akım farkları hesaplanmış ve sensörümüzün kararlı olduğu tespit edilmiştir. Sensörün seçiciliği ile ilgili yapılan çalışmalar ait deney sonuçları Şekil 4.3.2’de verilmiştir.



**Şekil 4.3.2.** GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) a) pH çalışması b) pH sütun grafiği c) CV d) Tarama hızı (PBS) e) tarama hızı kalibrasyon grafiği f) Tarama hızı (ferri siyanür) g-h) Kararlılık deneyi-sütun grafiği i) Seçicilik çalışması

GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) nanokompozitleri için de ilk olarak hangi pH aralığında daha iyi sonuç elde edildiğini tespit etmek için farklı pH (4,5,6,7,8 ve 9)'lara sahip 0.01 M PBS tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında pH deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında öncelikle her farklı pH'da analit eklenmeden daha sonra 200 ppb metil parathion varlığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçümler sonucunda sensörün asidik ortamda daha iyi çalıştığı (pH=4 0.01 M PBS tamponu) gözlemlenmiştir. Bu yüzden tüm çalışmalara 0.01 M PBS pH=4 ile devam edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.3'te verilmiştir. Sonrasında, CV grafikleri incelenmiştir. Bu çalışma 0.01 M PBS pH=4'te 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir ve farklı konsantrasyonlarda (0, 40 ve 1000 ppb) metil parathion eklenerek pik akımlarındaki değişimler gözlemlenmiştir. Metil parathion eklenmemiş haldeki pik akımının daha düşük iken 1000 ppb pestisit eklenmesiyle pik akımlarında artış olduğu gözlemlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise CV metodu ile farklı hızlarda tarama hızı deneyleri gerçekleştirilmiştir. 0.1 M PBS pH=4 tamponu içerisine daldırılmış halde olan sensör 10, 20, 30, 50, 70, 100, 150 ve 200 mV/s<sup>-1</sup> tarama hızlarında ve -0.8 ile 1 V potansiyel aralığında test edilmiştir. Yine aynı şekilde yüzey aktivitelerini belirlemek için ferro siyanür çözeltisi içerisinde tarama hızı deneyleri yapılmıştır. Daha sonraki çalışmada sensörlerde aranan diğer bir özellik olan kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için 5 farklı elektrot kullanılmış ve her elektrot 0.01 M PBS pH=4 de 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV metodu kullanılarak 100 döngüye bırakılmıştır. Her bir elektrot için 1.döngü ve 100.döngü arasındaki pik akım farkları hesaplanmıştır ve sonuç olarak sensörün yeterli kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Sensörlerde aranan diğer bir özellikte kendi analitine karşı seçici olmasıdır. Söz konusu sensörün, elektroaktif olan NaCl, KCl, glukoz (glu), ürik asit (UA), askorbik asit (AA), NaNO<sub>3</sub> ve KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> türlerinin bulunduğu ortamlarda hedef pestisite karşı seçiciliği test edilmiştir. İlk olarak 10 ppb metil parathion eklenmiş ve ardından ard arda yukarıda verilen girişim maddeleri 1000 ppb konsantrasyonunda eklenerek sensörün seçiciliği 0.01 M PBS pH=4'de 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında ve -0.8 V ile 1 V potansiyel aralığında CV metodu kullanılarak incelenmiştir. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) esaslı sensör için elde edilen deney sonuçları Şekil 4.3.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. 3. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) a) pH çalışması b) pH sütun grafiği c) CV d) Tarama hızı (PBS) e) tarama hızı kalibrasyon grafiği f) Tarama hızı (ferri siyanür) g-h) Kararlılık deneyi-sütun grafiği i) Seçicilik çalışması

#### 4.4. GO-CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> Nanokompozitlerinin Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

##### Sonuçları

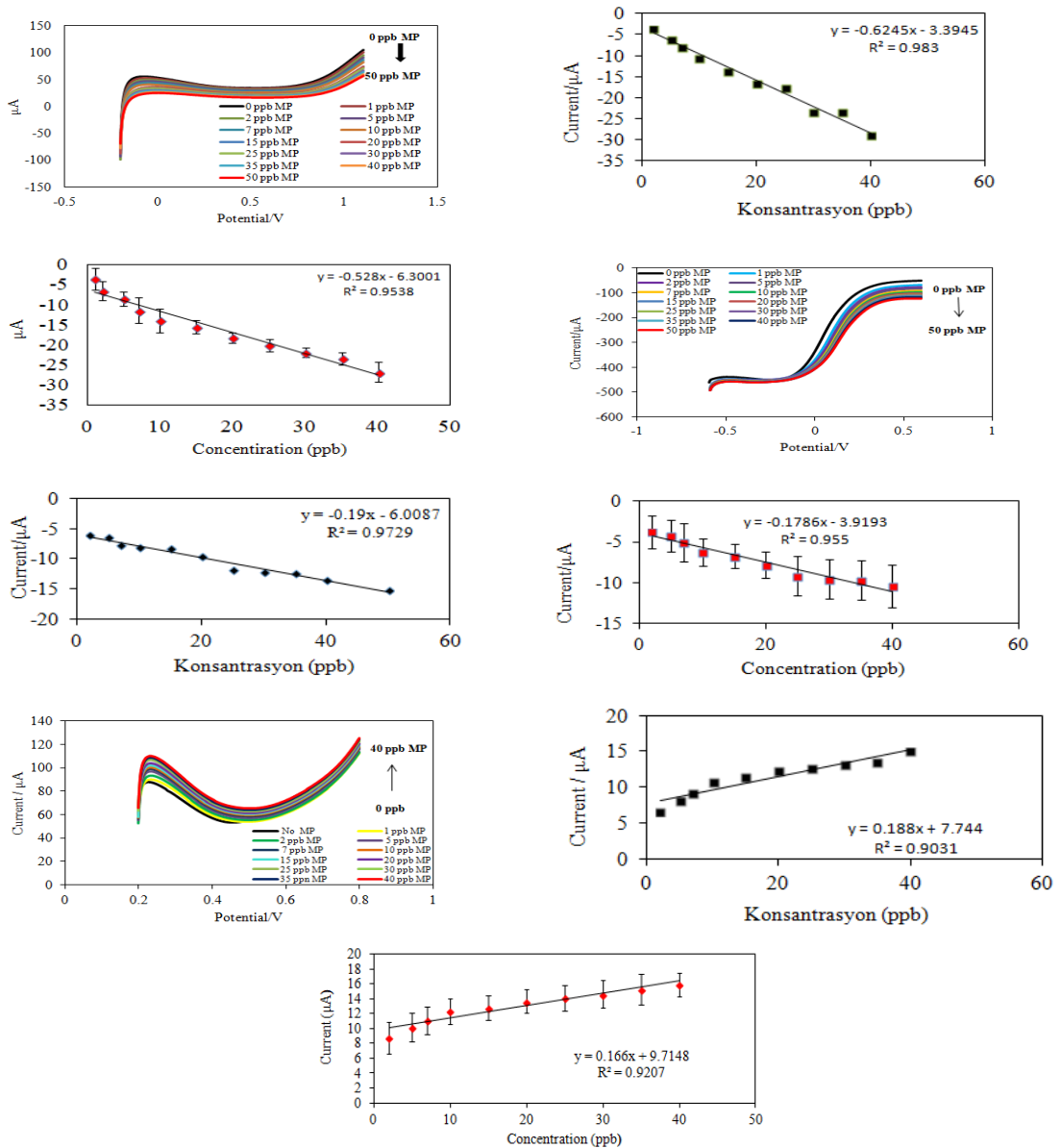
Çalışmanın diğer aşaması olan diferansiyel puls voltametri deneyleri organik ve inorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı bir tekniktir. Bu çalışma için grafen oksit (GO) ile modifiye edilmiş CeO<sub>2</sub>-CuO nanokompozitlerinin

DPV sonuçları araştırılmıştır. Farklı atomik oranlardaki CeO<sub>2</sub>-CuO-grafen ile modifiye edilmiş 3 farklı sensör için de çalışmalar yürütülmüştür. İlk olarak GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) katkılanmış elektrotların doğrusal bir potansiyele göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulslar çalışma elektrotuna belirli bir süre uygulanmıştır. Bu aşamada iki akım ölçülmüştür. Birincisi, puls uygulanmadan önce, yani, tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan, ikincisi, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu iki akım arasındaki fark,  $\Delta I$  puls olarak verilmiştir. Sonunda, uygulanan potansiyele karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle DPV grafikleri elde edilmiştir.

GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) ile DPV deneyleri 0.01M PBS pH=7 elektrolit içerisinde -0.3 ve 1 V potansiyel aralığında darbe genişliği 100 mV de adım boyutu 5 mV ve darbe süresi 0.1 s'de gerçekleştirilmiştir. 0 ppb pestisit konsantrasyonundan başlanarak 50 ppb konsantrasyona kadar elektrolit içerisine ekleme yapılarak ölçümler alınmıştır ve sensörün 40 ppb MP konsantrasyonunda doyumluğa ulaştığı tespit edilmiştir. Bu sensör çalışması 4 farklı elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 4 farklı elektrotun ortalaması ve standart sapması hesaplanarak kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Daha sonra tüm bu sonuçların dikkate alınmasıyla sensörün LOD değerinin 1.136 ppb olduğu tespit edilmiştir. Bir sonraki aşamada ise, DPV metodu ile aynı ölçüm aralıklarında farklı günlerde (1, 5, 7, 10, 15, 20 ve 30) raf ömürlerini tespit edebilmek amacı ile tekrarlanabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. En son olarak DPV metodu ile gerçek numune testleri yapılmıştır. Gerçek numune testleri hem maden suyunda hem de içme suyu için 0.01M PBS pH=7 elektrolit içerisinde -0.3 V ve 1 V potansiyel aralığında darbe genişliği 100 mV de adım boyutu 5 mV ve darbe süresi 0.1 s'de gerçekleştirilmiştir.

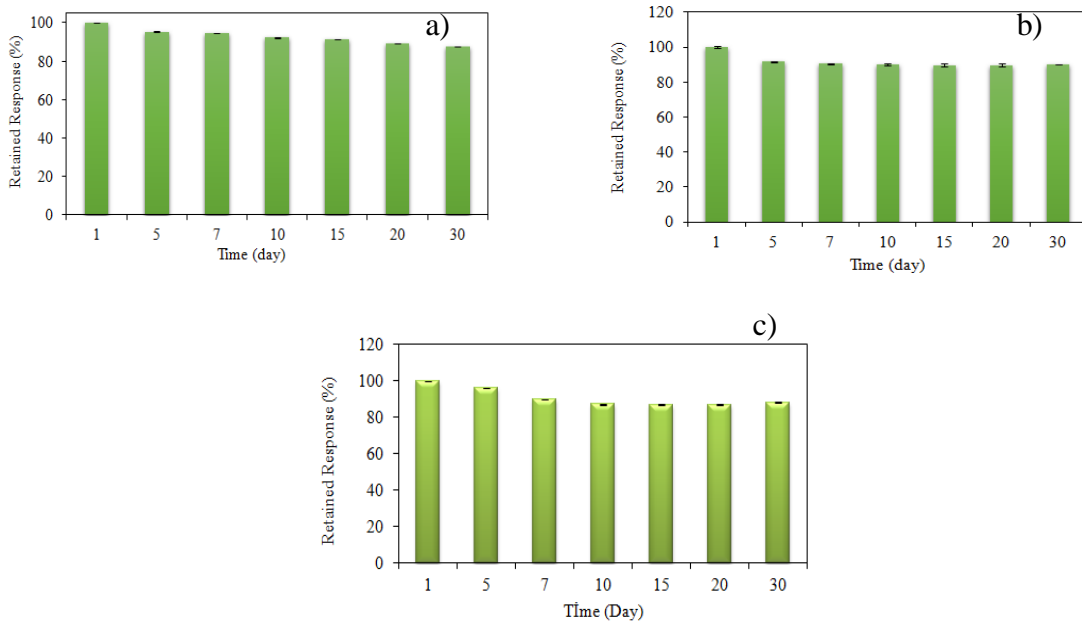
Diğer bir sensörümüz olan GO-CeO<sub>2</sub>-CuO (1:3) ile de DPV deneyleri 0.01M PBS pH=7 elektrolit içerisinde -0.7 ve 1 V potansiyel aralığında darbe genişliği 100 mV de adım boyutu 5 mV ve darbe süresi 0.1 s'de yapılmıştır. 0 ppb pestisit konsantrasyonundan başlanarak 50 ppb MP konsantrasyonuna kadar elektrolit içerisine ekleme yapılarak ölçümler alınmıştır ve sensörün 40 ppb MP konsantrasyonunda doyumluğa ulaştığı tespit edilmiştir. Bu sensör çalışması 4 farklı elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu 4 farklı elektrotun ortalaması ve standart sapması hesaplanarak kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Daha sonra tüm bu sonuçlara bakarak hesaplanan LOD değerinin 0.800 ppb olduğu görülmüştür. Bir sonraki aşamada yine, DPV metodu ile aynı ölçüm aralıklarında farklı günlerde (1, 5, 7, 10, 15, 20 ve 30) raf ömürlerini

tespit edebilmek amacı ile tekrarlanabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. En son olarak DPV metodu ile hem maden suyunda hem de içme suyunda gerçek numune testleri yapılmıştır. Bu testler, 0.01M PBS pH=7 elektrolit içerisinde -0.7 V ve 1 V potansiyel aralığında darbe genişliği 100 mV de adım boyutu 5 mV ve darbe süresi 0.1 s'de gerçekleştirilmiştir. Aynı yol takip edilerek GO-CeO<sub>2</sub>-CuO (3:1) nanokompozit ile çalışılmıştır. Potansiyel aralığı (0.2-0.8 V) dışındaki diğer tüm parametreler değerleri aynı şekilde kullanmıştır. Sensörün LOD değeri 1.083 ppb olarak tayin edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar Şekil 4.4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4.4. 1.** a) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) DPV çalışması b) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) DPV kalibrasyonu c) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) tüm elektrotların ortalama kalibrasyonu d) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) DPV çalışması e) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) DPV kalibrasyonu f) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) tüm elektrotların ortalama kalibrasyonu g) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1)DPV çalışması h) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) DPV kalibrasyonu i) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) tüm elektrotların ortalama kalibrasyonu

GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) ve (1:3) nanokompozitleri için pestisit konsantrasyonu arttıkça, pik akımlarında düşüş meydana geldiği gözlenmemiş olup, kalibrasyon grafiklerinde de görüldüğü gibi 40 ppb pestisit konsantrasyonunda bir bozulma olduğu tespit edilmiştir. Deneyler 3-4 farklı elektrot ile tekrarlanmış olup, ortalama ve standart sapmalara göre elde edilen grafikler Şekil 4.4.1’de verilmiştir. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) nanokompoziti için ise pestisit konsantrasyonu arttıkça pik akımında artış olduğu gözlemlenmiştir. Yine bu nanokompozit içinde 40 ppb konsantrasyonda bozulma tespit edilmiştir. Daha sonra DPV metodu kullanılarak 3 farklı nanokompozit için tekrarlanabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.4.2. a) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) tekrarlanabilirlik çalışması, b) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) tekrarlanabilirlik, c) GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) tekrarlanabilirlik çalışması

Her bir nanokompozit için farklı günlerde tekrarlanabilirlik deneyleri yapılmıştır ve GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerinin 30 gün boyu oldukça stabil olduğu tespit edilmiştir. Son olarak sensörlerin gerçek numune ile analizleri yapılmış olup, gerçek numune olarak maden suyu ve içme suyu ile pestisit analizlerine DPV yöntemi ile devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.4.1. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO (1:1)(1:3)(3:1) maden suyu ve içme suyu gerçek numune sonuçları

Numune	Fortifikasyon Konsantrasyonları (ppb)	Maden suyu Geri kazanım (%)	Maden suyu Bağlı standart sapma* (%)	İçme Suyu Geri kazanım (%)	İçme Suyu Bağlı standart sapma* (%)	Musluk Suyu Geri kazanım (%)	Musluk Suyu Bağlı standart sapma* (%)
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)	10	104	3.771	103.111	0.062	101.02	0.053
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3)	10	103.220	0.354	102.099	0.820	101.78	0.27
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1)	10	117.575	4.212	104.613	0.948	102,59	0.61
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)	20	115.333	2.199	104.422	0.031	112.42	0.087
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3)	20	104.580	0.729	102.227	0.794	114.61	0.24
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1)	20	121.149	1.685	111.459	5.405	116.35	0.78
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:1)	40	126	9.742	106.288	0.157	115.8	0.12
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(1:3)	40	106.519	0.154	102.587	0.701	111.21	1.01
GO-CeO <sub>2</sub> -CuO(3:1)	40	126.213	2.106	118.979	4.037	120.44	1.26

Elde edilen sonuçlar GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerinin çevresel su numunelerinde model pestisit tespiti için potansiyel bir sensör matrisi olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada; GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1) elektrotların sensör çalışmaları ile metil parathiyonun tayininde kullanılmaları dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametri tekniği ile incelenmiştir.

Elde edilen bulgularına göre;

0.01 M PBS tampon çözeltisi içerisinde elde edilen pik akımı GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) elektrot için 756.4 µA iken, GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:3) elektrotunun pik akımı 159.6 µA ve GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(3:1) 97.2 µA dir. Bu akım değerlerinden yola çıkarak GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1) sensörünün model pestisite karşı çok yüksek akım değeri sergilediği görülmektedir.

Elektrotların farklı konsantrasyondaki pestisite karşı gösterdiği direnci DPV ile belirlenmiştir. Her bir sensör için farklı potansiyel aralıklarında aynı ölçüm standartlarında deneyler kıyaslanmıştır ve her bir numunenin LOD değerleri ölçülmüştür. GO-CeO<sub>2</sub>-CuO(1:1)(1:3)(3:1) nanokompozitlerinin LOD değerlerinin sırası ile 1.136 ppb, 0.800 ppb ve 1.083 ppb olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar göre, elde edilen sensörlerin iyi dedeksiyon limitine sahip olduğu ifade edilebilir. Aynı zamanda 30 günlük raf ömürleri ve kararlı olmaları özellikleri dikkate alındığında, grafen oksit ile modifiye edilmiş seryum oksit tabanlı sensörlerin metil parathion tespitinde umut verici malzemeler olduğu gözlemlenmiştir.

### 5.2 Öneriler

Sularda pestisit tayinine yönelik olarak tasarlanan grafen oksit ve seryum tabanlı sensörlerin diğer pestisit tayin yöntemlerine göre, daha ucuz malzeme kullanımı, daha az ekipman ve yer ihtiyacı, uzman personel gerektirmemesi, hızlı ve kararlı bir şekilde sularda pestisit tayini için kullanılabilmesi gibi avantajlar sunduğu vurgulanmalıdır. Grafen tabanlı birçok sensör çalışmaları mevcut olup bu çalışma için yine grafen oksit yardımıyla seryum tabanlı sensörler tasarlanmıştır. Bu sayede grafen oksit ile katalitik aktivilerinin arttığı gözlemlenmiştir. Grafen oksit yerine fulleren gibi umut verici karbon temelli malzemelerin katalitik aktiviteyi artırmak için kullanılması yanında, model pestisit olarak farklı kimyasal yapıdaki pestisitlerin tayin çalışmalarında ele alınması da sonraki çalışmalar için önerilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- BAHADIR, E. B., & MERİÇ PAGANO, S. (2016). PESTİSİ Analizlerinde Elektrokimyasal Biyosensörlerin Kullanımı. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(2), 18–28. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.239366>
- Balasubramanian, P., Balamurugan, T. S. T., Chen, S. M., Chen, T. W., Sharmila, G., & Yu, M. C. (2018). One-step green synthesis of colloidal gold nano particles: A potential electrocatalyst towards high sensitive electrochemical detection of methyl parathion in food samples. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.014>
- Barreto, M. de L. P., Netto, A. M., Silva, J. P. S. da, Amaral, A., Borges, E., França, E. J. de, & Vale, R. L. (2020). Gray water footprint assessment for pesticide mixtures applied to a sugarcane crop in Brazil: A comparison between two models. *Journal of Cleaner Production*, 276. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124254>
- Bolat, G. (2016). *Pestisit Tayini İçin Elektrokimyasal Nanosensörlerin Hazırlanması ve Uygulamaları*. 185.
- Brown, T. M. (2007). *By Electrochemical methods*. 210–211. <https://doi.org/10.1002/9780470145180.ch131>
- Cetiner, R. T., & Lermioglu, F. (1997). Torkiyenin farklı bölgelerinden sağlanan elma örneklerinde metil paratyon kalıntılarının değerlendirilmesi. *Acta Pharmaceutica Turcica*.
- Çetinkaya Açar, Ö. (2015). Pestisit Analizleri Eğitim Notu. *T.C. Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı Ulusal Gıda Referans Laboratuvarı*, 32.
- Chen, B., Chong, D. C. Y., Cheng, X., Liu, B., & Li, S. F. Y. (2017). Sensor permukaan plasmon resonan bagi pengesanan parathion metil di dalam air. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2106-19>
- Co-supervisor, H. (2017). *DEVELOPMENT OF MOLECULAR IMPRINTED POLYMER BASED OPTICAL SENSOR FOR*.
- Das, Y. K., Aksoy, A., Formulations, C., Activity, B., Excretion, M., Parameters, P., ... Office, P. M. (2016). *Pestisitler*. (October).
- de Souza, R. M., Seibert, D., Quesada, H. B., de Jesus Bassetti, F., Fagundes-Klen, M. R., & Bergamasco, R. (2020). Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. *Process Safety and Environmental Protection*. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035>
- Deo, R. P., Wang, J., Block, I., Mulchandani, A., Joshi, K. A., Trojanowicz, M., ... Lin, Y. (2005). Determination of organophosphate pesticides at a carbon nanotube/organophosphorus hydrolase electrochemical biosensor. *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.09.072>
- Doğan, F. N., & Karpuzcu, M. E. (2019). Current status of agricultural pesticide pollution in Turkey and evaluation of alternative control methods. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 25(6), 734–747. <https://doi.org/10.5505/pajes.2018.53189>
- Dong, J., Wang, X., Qiao, F., Liu, P., & Ai, S. (2013). Highly sensitive electrochemical stripping analysis of methyl parathion at MWCNTs-CeO<sub>2</sub>-Au nanocomposite modified electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 186, 774–780. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.068>
- Enver DURMUŞOĞLU, Osman TİRYAKİ, R. C. (2010). Türkiye'deki Pestisit Kullanımı, Kalinti Ve Dayanıklılık Sorunları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresi, Ankara, Türkiye, 11 Ocak 2010, cilt.2, ss.589-607*, 589–607.

- Gannavarapu, K. P., Ganesh, V., Thakkar, M., Mitra, S., & Dandamudi, R. B. (2019). Nanostructured Diatom-ZrO<sub>2</sub> composite as a selective and highly sensitive enzyme free electrochemical sensor for detection of methyl parathion. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 288(October 2018), 611–617. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.036>
- Hassan, A. H. A., Moura, S. L., Ali, F. H. M., Moselhy, W. A., Taboada Sotomayor, M. del P., & Pividori, M. I. (2018). Electrochemical sensing of methyl parathion on magnetic molecularly imprinted polymer. *Biosensors and Bioelectronics*, 118, 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.06.052>
- Hu, B., Sun, D. W., Pu, H., & Wei, Q. (2020). Rapid nondestructive detection of mixed pesticides residues on fruit surface using SERS combined with self-modeling mixture analysis method. *Talanta*, 217(April), 120998. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120998>
- Jalili-Firoozinezhad, S., Mohamadzadeh Moghadam, M. H., Ghanian, M. H., Ashtiani, M. K., Alimadadi, H., Baharvand, H., ... Scherberich, A. (2017). Polycaprolactone-templated reduced-graphene oxide liquid crystal nanofibers towards biomedical applications. *RSC Advances*. <https://doi.org/10.1039/c7ra06178a>
- Li, C., Zhu, H., Li, C., Qian, H., Yao, W., & Guo, Y. (2021). The present situation of pesticide residues in China and their removal and transformation during food processing. *Food Chemistry*, 354(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129552>
- Ma, B., Cheong, L. Z., Weng, X., Tan, C. P., & Shen, C. (2018). Lipase@ZIF-8 nanoparticles-based biosensor for direct and sensitive detection of methyl parathion. *Electrochimica Acta*, 283, 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.176>
- Merve NACAĞ, F. (2014). *ELEKTROKİMYASAL Yöntemlerle Antioksidan Kapasite Tayini Ve Klasik Yöntemlerle Karşılaştırılması*. 127. Tarihinde adresinden erişildi [http://adudspace.adu.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/11607/1523/Fatma Merve NACAĞ.pdf?sequence=3&isAllowed=y](http://adudspace.adu.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/11607/1523/Fatma%20Merve%20NACAĞ.pdf?sequence=3&isAllowed=y)
- Özen, P., & Ebeoğlu, M. A. (2012). *Qcm Tabanlı Sivi Ortam Algılaması Sistemi Tasarımı Qcm-Based Liquid Media Sensing System Design*. 484–488. Tarihinde adresinden erişildi [http://www.emo.org.tr/ekler/42fc30f0829ad97\\_ek.pdf](http://www.emo.org.tr/ekler/42fc30f0829ad97_ek.pdf)
- PESTİSİT ANALİZLERİNDE ELEKTROKİMYASAL BİYOSENSÖRLERİN .pdf*. (y.y.).
- Rani, L., Thapa, K., Kanojia, N., Sharma, N., Singh, S., Grewal, A. S., ... Kaushal, J. (2021). An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *Journal of Cleaner Production*, 283, 124657. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124657>
- Ranjbar Bandforuzi, S., & Hadjmohammadi, M. R. (2019). Modified magnetic chitosan nanoparticles based on mixed hemimicelle of sodium dodecyl sulfate for enhanced removal and trace determination of three organophosphorus pesticides from natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1078, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.026>
- Sharma, M., Das, B., Baruah, M. J., Bhattacharyya, P. K., Saikia, L., & Bania, K. K. (2020). Pd-NiO-Y/CNT nanofoam: A zeolite-carbon nanotube conjugate exhibiting high durability in methanol oxidation. *Chemical Communications*, 56(3), 375–378. <https://doi.org/10.1039/c9cc07211j>
- Supervisor, T., & Co-supervisor, T. (y.y.). *DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR PESTICIDE DETECTION SENSORS FOR PESTICIDE DETECTION*.

- Syafrudin, M., Kristanti, R. A., Yuniarto, A., Hadibarata, T., & Rhee, J. (2021). *Pesticides in Drinking Water — A Review*.
- Tao, T., Zhou, Y., Ma, M., He, H., Gao, N., Cai, Z., ... He, Y. (2021). Novel graphene electrochemical transistor with ZrO<sub>2</sub>/rGO nanocomposites functionalized gate electrode for ultrasensitive recognition of methyl parathion. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 328(September 2020), 128936. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128936>
- Temell, L. E. R. B., Plazmon, Z. E. Y., Ve, R., Kr, K., Tez, D., & Anab, M. Y. A. (2017). *Oğuz ÇAKIR*.
- Thota, R., & Ganesh, V. (2016). Selective and sensitive electrochemical detection of methyl parathion using chemically modified overhead projector sheets as flexible electrodes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 227, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.008>
- Tian, X., Liu, L., Li, Y., Yang, C., Zhou, Z., Nie, Y., & Wang, Y. (2018). Nonenzymatic electrochemical sensor based on CuO-TiO<sub>2</sub> for sensitive and selective detection of methyl parathion pesticide in ground water. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.066>
- Uzunoglu, A., Song, S., & Stanciu, L. A. (2016). A Sensitive Electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensor Based on PdAg-Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(7), B379–B384. <https://doi.org/10.1149/2.1201607jes>
- Uzunoglu, A., Zhang, H., Andreescu, S., & Stanciu, L. A. (2015). CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (M: Zr, Ti, Cu) mixed metal oxides with enhanced oxygen storage capacity. *Journal of Materials Science*, 50(10), 3750–3762. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8939-7>

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Ebru CEYLAN  
**Uyruğu** : T.C  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Kırşehir-1993  
**Telefon** : 05414013571  
**Faks** : -  
**e-mail** : Ebruu.cevre@gmail.com

### EĞİTİM

<b>Derece</b>	<b>Adı, İlçe, İl</b>	<b>Bitirme Yılı</b>
Lise	: Kırşehir Lisesi, merkez, KIRŞEHİR	2011
Üniversite	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, KONYA	2018
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan üniversitesi, Meram, KONYA	Devam ediyor
Doktora	: -	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2022-	Cool Oil MADeni Yağ Geri Dönüşüm Ltd. Şti.	Çevre Mühendisi
2019-2022	Necmettin Erbakan Ünivesitesi	Tübitak Busiyeri
2016-2016	Çemaş Döküm A.Ş	Stajer Mühendis
2016-2016	Çevre Şehircilik İl Müd.(Kırşehir)	Stajer Mühendis
2015-2015	Su Yapı A.Ş	Stajer Mühendis
2015-2015	Kırşehir Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisisi	Stajer Mühendis

### UZMANLIK ALANI

Elektrokimyasal Sensörler  
 Çevre Bilimi ve Uygulamaları  
 Akreditasyon ve Kalite Yönetimi  
 Çevre Yönetimi

### YABANCI DİLLER

İngilizce (Orta)

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

#### Sertifikalar

AKAREDİTASYON ve TS EN ISO 17025 STANDARDI (İnotek Çevre Çözümleri)  
 METOT VALİDASYONU ÖLÇÜMLERİN İZLENEBİLİRLİĞİ VE ÖLÇÜM BELİRSİZLİĞİ  
 (İNOTEK ÇEVREÇÖZÜMLERİ )  
 TS EN ISO 14001:2015 ÇEVRE YÖNETİM SİSTEMİ (Sigma Cert 22.05.21)

### YAYINLAR

-

