



**İSKENDERUN TEKNİK**

ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

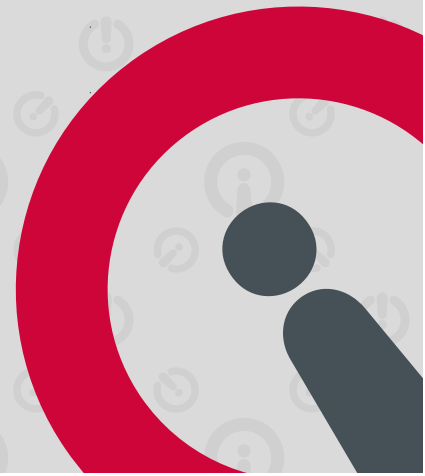
**YÜKSEK  
LİSANS  
TEZİ**

**KLORPİRİFOS TAYİNİ  
İÇİN YENİ NESİL  
MOLEKÜLER BASKILI QCM  
SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI**

**Selcen KADIRSOY**

**KİMYASAL, BİYOLOJİK, RADYOLOJİK,  
NÜKLEER TEHDİTLER YÖNETİMİ  
ANABİLİM DALI**

**AĞUSTOS 2021**





**KLORPİRİFOS TAYİNİ İÇİN YENİ NESİL MOLEKÜLER BASKILI QCM  
SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI**

**Selcen KADIRSOY**

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

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2021**

# KLORPİRİFOS TAYİNİ İÇİN YENİ NESİL MOLEKÜLER BASKILI QCM SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Selcen KADİRSOY  
İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2021

## ÖZET

Bu çalışmada, tabakalara ayrılmış kükürt doplanmış MXene ( $d\text{-S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene) temelli yeni moleküler baskılı kuvars kristal mikroterazi (QCM) sensörü organofosfatlar sınıfında bulunan klorpirifos (CHL) tayini için hazırlanmıştır. MAX fazı ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ), sülfür katkılanmış MAX fazı ( $\text{S-Ti}_3\text{AlC}_2$ ), büzüşmüş sülfür katkılı MXene ( $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene) ve  $d\text{-S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), x ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri (CV) ve x-ışını kırınımı (XRD) yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. CHL baskılı QCM sensörü, metakriloamidoglutamik asit (MAGA) ve CHL varlığında (2:1) mol oranı ile hazırlanmıştır. Analitik sonuçlara göre  $1,0 \times 10^{-12} - 1,0 \times 10^{-10}$  M doğrusallık aralığı ve  $3,0 \times 10^{-13}$  M gözlenebilme sınırı (LOD) elde edilmiştir. Ayrıca, CHL baskılı QCM sensörünün kararlılık, tekrarlanabilirlik, tekrar üretilebilirlik ve yeniden kullanılabilirlik özellikleri incelenmiştir. Son olarak, CHL baskılı sensör yüksek geri kazanım elde edilerek portakal suyu numunelerine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: KBRN, Moleküler Baskılama, QCM, Kimyasal Ajan, Pestisit, Klorpirifos

Sayfa Adedi: 53

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Lütfi YOLA

PREPARATION OF NOVEL MOLECULAR IMPRINTED QCM SENSORS FOR THE  
DETERMINATION OF CHLORPYRIFOS

(M. Sc. Thesis)

Selcen KADİRSOY

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY  
POSTGRADUATE EDUCATION INSTITUTE

August 2021

ABSTRACT

In this report, new molecular imprinted quartz crystal microbalance (QCM) sensor on delaminated sulfur-doped MXene (d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene) was prepared for chlorpyrifos (CHL) detection in a class of organophosphates. The structures of bare MAX phase (Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>), sulfur-doped MAX phase (S-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>), wrinkled sulfur-doped MXene (S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene) and d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>S<sub>x</sub> MXene were highlighted by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), x ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and x-ray diffraction (XRD) method. CHL imprinted QCM sensor was prepared in the presence of methacryloylamidoglutamicacid (MAGA) and CHL with 2:1 molar ratio. The analytical results have revealed that  $1.0 \times 10^{-12}$  –  $1.0 \times 10^{-10}$  M and  $3.0 \times 10^{-13}$  M were found as linearity range and detection limit (LOD), respectively. Furthermore, CHL imprinted QCM sensor was examined in terms of stability, repeatability, reproducibility and reusability. Finally, CHL imprinted sensor was applied to orange juice samples having high recovery.

Keywords: CBRN, Molecular imprinting, QCM, Chemical agents, Pesticide, Chlorpyrifos

Page Number: 53

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Lütüf YOLA

## TEŞEKKÜR

Tez yazım sürecinde beni yönlendiren, gerekli araştırma, çalışma ve laboratuvar imkanlarını sağlayarak bana her zaman destek olan İskenderun Teknik Üniversitesi Kimyasal, Biyolojik, Radyolojik, Nükleer Tehditleri Yönetimi Anabilim Dalı'nda danışmanım ve Hasan Kalyoncu Üniversitesi Rektör Yardımcısı Prof. Dr. Mehmet Lütfi YOLA'ya, sonsuz teşekkür ediyorum.

Ayrıca çalışmalarım süresince her zaman bana inarak destek ve motivasyonlarını esirgemeyen sevgili eşime, canımın içi kızıma ve aileme teşekkür ediyorum.



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
<b>1.GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2.GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>2</b>
2.1.Kimyasal Biyolojik Radyolojik Nükleer Tehditleri.....	2
2.1.1. Tarihi.....	2
2.1.2.KBRN tehditleri ve organofosfatlar ile ilişkisi.....	4
2.2.Pestisitler.....	4
2.2.1. Pestisit türleri ve etki mekanizması.....	5
2.2.2. Klorprifos.....	6
2.3.Moleküler Baskılama.....	8
2.4.Sensörler.....	10
2.5.Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) sensörler.....	11
<b>3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>15</b>
3.1.Kullanılan Malzemeler.....	15
3.2.Kullanılan Cihazlar.....	15
3.3. Sülfür Katkılı MAX Sentezi.....	16
3.4. Sülfür Katkılı MXene (S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXene) ve d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXene'nin Hazırlanması.....	16
3.5.QCM çipinin d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXene ile modifikasyonu ve d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXene temelli CHL baskılı QCM sensörünün hazırlanması.....	16
3.6. CHL Desorpsiyonu.....	17

	<b>Sayfa</b>
3.7. Analiz prosedürü.....	17
3.8. Numune hazırlama.....	18
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>19</b>
4.1.SEM, TEM, XPS ve XRD karakterizasyon sonuçları.....	19
4.2.CV ve EIS karakterizasyonları.....	23
4.3.QCM çipüzerinde CHL baskılı p(HEMA-MAGA) filminin FTIR ve AFM karakterizasyonu.....	23
4.4. PH'ın CHL baskılı p(HEMA-MAGA) filminin d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXene modifiye edilmiş QCM çipi üzerindeki etkisi.....	24
4.5. Moleküler Baskılı Sensörün Validasyon Çalışmaları.....	25
4.5.1.Doğrusallık aralığı.....	25
4.5.2.Kesinlik.....	27
4.5.3.Doğruluk.....	28
4.5.4.Sağlamlık ve Tutarlılık.....	28
4.5.5.Geri Kazanım.....	28
4.5.6.Seçicilik.....	29
4.5.7. Kararlılık, Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik ve Yeniden Kullanılabilirlik.....	31
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>33</b>
<b>DİZİN.....</b>	<b>39</b>

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kimyasal Silah Kullanımı.....	2
Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelerin listesi.....	15
Çizelge 4.1. Geliştirilen sensörün diğer yöntemlerle karşılaştırılması.....	27
Çizelge 4.2. CHL'nin gün içi ve gün içi doğruluk ve kesinlik sonuçları (n=6).....	27
Çizelge 4.3. Portakal suyu numunelerinde CHL geri kazanımı (n=6).....	29
Çizelge 4.4. CHL tayini için MIP/d-S-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene/QCM ve GC-MS ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması (n=6).....	29
Çizelge 4.5. MIP/d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene/QCM çipinin ve NIP/d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene QCM çipinin seçicilik katsayıları (k) ve bağıl seçicilik katsayıları (k') değerleri.....	30



## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Klorprifos'un metabolitlerine dönüşümü.....	7
Şekil 2.2. Moleküler baskılanmış polimer için hazırlama süreci.....	9
Şekil 2.3. Biyosensörlerin temel bileşenleri ve çalışma mekanizması..	10
Şekil 2.4. Piezoelektrik etkinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.5. Kuvars kristal.....	13
Şekil 2 6. QCM sensör yüzeyinin görüntüsü.....	14



## RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. (A) Sülfür katkılı MAX faz (S-Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ) ve MAX faz (Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ) XRD desenleri; (B) kükürt katkılı MAX fazının (S-Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ) ve (C) MAX fazı (Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ) SEM görüntüleri; (D) sulfur katkılı MAX faz EDX görüntüsü (S-Ti <sub>3</sub> AlC) .....	19
Resim 4.2. (A) kırışık kükürt katkılı MXene (S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene), (B) büzüşmüş kükürt katkılı MXene TEM görüntü (S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene), (C) SEM görüntü delamine S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> S <sub>X</sub> MXene (d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene ) .....	20
Resim 4.3. d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene malzemesinin TEM-EDX görüntüsü .....	21
Resim 4.4. (A) Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene Ti2p XPS spektrumları; (B) D-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene'nin Ti2p XPS spektrumları; (C) S1s XPS spektrumları d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene; (D) Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene ve d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene azot adsorpsiyon- desorpsiyon eğrisi.....	22
Resim 4.5. (A) (a) çıplak GCE, (b) Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene/GCE, (c) d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene GCE, Tarama hızı: 100 mV s <sup>-1</sup> ; (B) (a) d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene/GCE, (b) Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene/GCE, (c) çıplak GCE (Frekans aralığı: 100000 – 0,1 Hz, Dalga genliği: 15 mV ve resmi potansiyel: 0,172 V); d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene modifiye edilmiş QCM çipinde CHL baskılı p(HEMA-MAGA) filminin 1,0 mM [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> içeren 0,1 M KCl, (C) FTIR spektrumu varlığında; (D) çıplak QCM çipine ait AFM görüntüleri; (E) d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene modifiye QCM çip üzerinde CHL baskılı p(HEMA- MAGA) filmi.....	24
Resim 4.6. (A) PBS'nin farklı pHlarında 0,01 nM CHL için sensörgramları ve (B) pH'ın CHL baskılı QCM sensörü üzerindeki etkisi: Analit konsantrasyonu: 0,01 nM CHL.....	25
Resim 4.7. (A) CHL konsantrasyonunun MIP / d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene / QCM çip sinyalleri üzerindeki etkisi; (B) pH 6,0 PBS varlığında MIP / d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene / QCM çipinde CHL konsantrasyonlarının kalibrasyon eğrisi (1,0×10 <sup>-12</sup> M ile 1,0×10 <sup>-10</sup> M CHL): (a) adsorpsiyon; (b) desorpsiyon; (c) rejenerasyon.....	26
Resim 4.8. (A) MIP/d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene/QCM çipinde 0,01 nM CHL, CHLMe ve CHLO <sub>x</sub> ile ilgili QCM sensörgramları; (B) NIP/d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene/QCM çipinde 0,01 nM CHL, CHLMe ve CHLO <sub>x</sub> ile ilgili QCM Sensorgramları.....	31
Resim 4.9. MIP/d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>X</sub> MXene/QCM çipin tekrarlanabilirliği: Analit konsantrasyonu: PBS pH 6,0 varlığında 0,01 nM CHL: (a) adsorpsiyon; (b) desorption; (c) rejenerasyon.....	32

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tez çalışmasında kullanılan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda gösterilmiştir.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>cm</b>	Santimetre
<b>dk</b>	Dakika
<b>g</b>	Gram
<b>g/L</b>	Gram/Litre (yoğunluk birimi)
<b>mL</b>	Mililitre
<b>m</b>	Metre
<b>mol</b>	Molar
<b>nM</b>	Nanometre
<b>L</b>	Litre
<b>M</b>	Molar, (konsantrasyon birimi)
<b>°C</b>	Derece Celcius
<b>s</b>	Saniye
<b>A cm<sup>-2</sup></b>	Current density, Akım yoğunluğu
<b>µL</b>	Mikrolitre

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklamalar</b>
<b>AIBN</b>	N <sup>1</sup> - Azobisisobütironitril
<b>CV</b>	Cyclic voltametry Dönüşümlü voltametri
<b>CHL</b>	Klorpirifos
<b>CHLOx</b>	Klorpirifos-okson
<b>CHLMe</b>	Klorpirifos-metil
<b>EGDMA</b>	Etilen Glikol Dimetakrilat
<b>EIS</b>	Electrochemical impedance spectroscopy, Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
<b>GC</b>	Gaz kromatografisi
<b>GCE</b>	Camsı karbon elektrotlar
<b>HEMA</b>	2-Hidroksietilmetakrilat
<b>KBRN</b>	Kimyasal, Biyolojik, Radyolojik, Nükleer
<b>K<sub>3</sub>Fe (CN)<sub>6</sub></b>	Potasyum Ferrisiyanür
<b>MAGA</b>	2-Metakriloilamidoglutamik asit
<b>NaCL</b>	Sodyum Klorür
<b>RPM</b>	Dakikadaki devir sayısı
<b>SEM</b>	Taramalı electron mikroskopisi
<b>Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub></b>	Titanyum Alüminyum Karbür
<b>TBAOH</b>	Tetrabütülamonyun Hidroksit
<b>QCM</b>	Kuvars Kristal Mikroterazi

## 1. GİRİŞ

CHL (O, O-dietil O-3,5,6-trikloropiridin-2-yl fosforotioat), kristalin bir organofosfat insektisittir ve özellikle suda yaşayan organizmalar için tehlikelidir [1]. CHL'nin kötüye kullanımı, gıda örneklerinde uzun vadeli yan etkilere neden olur. Bu nedenle insan sağlığı için önemli bir tehlike oluşturur [2]. Gıda ürünlerinde CHL analizi gıda güvenliği açısından son derece önemlidir. CHL tespiti için yüksek performanslı sıvı kromatografisi HPLC, gaz kromatografisi ve kütle kromatografisi gibi geleneksel analitik yöntemler geliştirilmiştir [3]. Bununla birlikte, bu yöntemlerdeki hassas uygulamalar için zor numune ön işleme, uzun analiz ve maliyetli malzeme gereklidir. Bu nedenle, voltametrik sensörler gibi daha basit ve kolay analitik yöntemler hazırlanmış ve literatürde CHL miktarları için uygulanmıştır [4]. Bununla birlikte, analit molekülüne karşı düşük duyarlılık ve seçicilik nedeniyle önemli bozulmalar meydana gelir.

MXenes yeni bir iki boyutlu malzemedir ve erken geçiş metal karbürlerinden ve / veya karbonitrürlerden oluşur.  $M_{n+1}X_nT_x$  (T: -OH, F ve / veya O; n: 1-3) olarak formüle edilirler [5]. MXenler metalik iletkenliğe ve hidrofilik davranışa sahip oldukları için sensör malzemeleri olarak kullanılır [6]. Özellikle kimyasal dayanıklılık ve stabilite nedeniyle, MXene malzemeleri yüksek sensör yanıtlarında dikkat çekmektedir [7]. Bu bağlamda, MXene malzemelerine dayalı sensörler, sağlık izleme sistemleri için pahalı ve karmaşık hacimli cihazlara alternatif olarak önemli araçlar haline gelmiştir. MXene yapılarını entegre etmek, yeni nesil sensörlerin geliştirilmesine olanak tanıyan hazırlanmış sensörlerin hassasiyetlerini artırır [8].

Bu tez çalışmasında, CHL kantifikasyonu için delamine kükürt katkılı MXene dahil moleküler baskılı QCM sensörü öneriyoruz. Bildiğimiz kadarıyla, moleküler baskılı polimerler ve delamine sülfür katkılı MXene üzerinde basit, seçici ve hassas CHL tespiti henüz mevcut değildir. Bu çalışma aynı zamanda sağlık ve yaşam kalitesinin iyileştirilmesine katkıda bulunurken rekabet gücünü arttıracak ve sosyo-ekonomik fayda sağlayacak araçlarda kullanılabilir

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kimyasal Biyolojik Radyolojik Nükleer Tehditleri

#### 2.1.1. Tarihi

Tarihe bakıldığında birçok savaş ve olayda karşı tarafı etkisiz hale getirmek veya ölümüne sebep olmak amacıyla çeşitli kimyasallar, hastalık etkenleri, zehirli oklar ve mızraklar, su kuyuları ve yiyecek depolarının zehirlenmesi, zehirli buhar ve duman sıkça kullanılmıştır [9].

Halkın yaşamının belli dönemlerinde kitle zararınasebep olacak birçok olay gerçekleşmiştir. Bunlardan bazılarını listelemek gerekirse;

Çizelge 2.1. Kimyasal Silah Kullanımı

Olay	Dönem	Kullanılan harp maddesi
Platea şehrinin kuşatılması	M.Ö. (428)	Kükürt, zift ve odunun yanması ile oluşturulan dumanın kullanılması
Kartacalı Hannibal'ın, Bergama gemilerini yenmesi	M.Ö. (190)	Yılan zehri
Kefe kuşatması	(M.S.1346)	Enfekte insan cesetleri
İngilizler, kızıldereli nüfusuna zarar verme amacıyla	(M.S.1756-1763)	Çiçek virüsü
Fransızların Cezayir'i işgali sırasında	1845	Duman
Amerikan iç savaşı sırasında	1861-1865	Kimyasal silah kullanılması teklif edilmiş
Birinci Dünya Savaşı sırasında	1912	Göz yaşartıcı gaz silahları
2. dünya savaşında Alman ordusu, Belçika'da ilk defa kapsamlı kimyasal silah kullanmıştır.	1915	Klor Gazı

Çizelge 2.1. (Devam) Kimyasal Silah Kullanımı

Japonya, Çin halkına karşı	1937	Biyolojik Silah
2.Dünya Savaşında Almanlar	1939	Zyklon-B maddesi
Japonya'nın Hiroşima ve Nagasaki kentlerine saldırı	1945	Atom Bombası
Sovyetler Birliği biyolojik silah üretme çalışmaları	1979	Şarbon Sporları
Three Mile Adası'nda nükleer reaktörün iç katmanında çekirdek erimesi	1979	Radyasyon
Amerika'da, Rajneeshe grubuna ait teröristler restoranlarda gıdaları etkilemişlerdir.	1984	Salmonella typhimurium
Hindistan'ın Bhopal kentinde insektisit üretilen fabrikadan çevreye sızan madde sonucu çok sayıda insan etkilendi	1984	Metil izosiyanat
SSCB Çernobil bölgesindeki nükleer enerji santralinde meydana gelen kaza	1986	Radyoaktivite sızıntısı
Japonya'nın Matsumoto ve Tokyo şehrinde terör gruplarınca metrolara gerçekleştirilen saldırı	1994-1995	Sarin gazı
Japonya da gerçekleşen 9 büyüklüğündeki deprem ve tsunami nedeniyle Fukuşima nükleer santralinde meydana gelen kaza	2011	Radyasyon sızıntısı
Suriye'de meydana gelen saldırı	2013	Kimyasal silah

### **2.1.2. KBRN tehditleri ve organofosfatlar ile ilişkisi**

KBRN olayları, Kimyasal Biyolojik Radyolojik Nükleer maddelerin kasten, kaza sonucu veya doğal afetler sonucu ortama yayılarak insan ve çevre üzerine birçok olumsuz etki oluşturan tehlikeli durumlara yol açan olay olarak tanımlayabiliriz.

Günümüzde savaş, teknoloji, sanayi, endüstri sahasında yaşanan gelişmeler ve ihtiyaçlar KBRN risklerini artırmış ve büyük önem arz eder olmuştur. Bütün bu riskler, geniş halk kitlelerinin yaşamını olumsuz yönde etkilemiş, çok sayıda insanın hayatını yitirmesine ve canlı hayatın sona ermesine/değişimine neden olmuştur [10].

Kimyasal Biyolojik Radyolojik Nükleer maddeleri ile ilgili bilgi, kullanım ve denetim yetersizliği bugün tehlikeyi en yüksek düzeye taşımıştır. Buna ek olarak KBRN tehditleri denildiğinde akla genel olarak savaş ajanları ve insan kaynaklı kazalar sonucu oluşan tehditler gelmektedir. Ancak günümüz dünyasında artan talepler doğrultusunda kullanılan birçok zararlı kimyasal, tarımda, gıda sanayide ve endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Bu kimyasalların ürün kalitesini veya verimini artırmak için kullanıldığı düşünülse de bugün milyonlarca insanın bu kimyasallara maruz kaldığı ve yakın ve uzun dönem sağlık problemleri yaşadığı bilinmektedir [11]. Bu kimyasalların başında organofosfatlar gelmektedir. Çalışmamızda organofosfat türleri içerisinde sağlık için oluşturduğu olumsuz etkileri ve sık kullanımı sebebiyle klorprifos etkeninin tespiti üzerine çalışılmıştır. İleriki bölümlerde açıklandığı üzere organofosfat türlerinin doğadan tamamen kaybolmasının geç sürmesi ve toprağa, havaya, yeraltı/yer üstü ve yağmur sularına karışması sebebiyle çok geniş bir canlı popülasyonunu etkilediği ve çok geniş kitleye yayıldığı bilinmektedir. Bu sebeple klorprifos gibi organofosfatların kullanım sıklığı ve yayılımı düşünüldüğünde ve KBRN savaş ajanlarıyla kıyaslandığında çok daha fazla canlının üzerinde etki gösterdiği anlaşılmaktadır.

### **2.2. Pestisitler**

Gıda endüstrisi, besinlerin tüketimi ve depolanmaları esnasında besinlerde çürüme ve bozulmaya sebep olan mikroorganizma ve zararlı canlıları uzaklaştırmak veya yok etmek amacıyla, bunlara ilave olarak bitkilerin büyümesini düzenlemek amacıyla da kullanılabilen, Besinlere veya direk olarak İnsan ve hayvanlara hastalık oluşturabilecek etkenleri taşıyan Halk sağlığı zararlılarını kontrol etmek amacıyla kullanılan, Kimyasal yada Biyolojik



ürünlerin tümüne pestisit adı verilmektedir [12].

Günümüzde nüfusun artmasına rağmen tarım alanlarının kısıtlı olması, hatta azalması nedeniyle insan sağlığının temel ihtiyacı olan sağlıklı besinlere erişim önemli bir sorun haline gelmeye başlamıştır. Artan besin ihtiyacından dolayı kimyasal ajanlardan tarımsal ilaçların kullanımı aynı miktar alandan daha fazla ürün elde edilmesini, tarımsal ürünlerde verimin artırılmasını, kayıpları azaltırken bilinçsiz ve hatalı kullanım sonucu doğrudan ya da dolaylı olarak insan ve çevre sağlığı problemlerini de beraberinde getirmektedir [13].

Pestisit, zararlı organizmaları öldürmek, kontrol altına almak ya da zararlarını azaltmak için kullanılan kimyasal madde ya da maddelerden oluşan bileşiklerdir. Pestisit, kimyasal bir bileşik, biyolojik bir ajan, anti-mikrobik maddeler ya da herhangi bir araç olabilir. Zararlı organizmalar, insanların besin kaynaklarına ve mal varlıklarına zarar veren veya hastalık yayan böcekler, bitki hastalıkları, yabancı otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeli hayvanlar, bazı balık türleri, solucanlar ve mikroorganizmalar olabilir [14].

Fazlaca pestisit ajan kullanılmasının doğurduğu sorunlardan biri de zararlı organizmalarda görülen tolerans ve takiben etki azalması sorunudur. Bu durumda, zararlı organizmalarda dayanıklılığı artmakta ve daha fazla pestisit tüketilmektedir. Bundan dolayı bir taraftan ekonomik olarak maliyet yükselirken bir taraftan da etki azalması nedeniyle organizmaların sebep olduğu ürün ve kalite azalması sorunları devam etmekte ve en önemlisi de insan sağlığı ve çevre kirliliği bakımından sorun daha da büyümektedir [15].

### **2.2.1. Pestisit türleri ve etki mekanizması**

Sistemik bir pestisitinin mekanizması şu şekildedir: Pestisit bitki tarafından emildikten sonra bitki iletim demetleri içinde yukarı ve aşağı hareket eder.

**İnsektisit:** Böcek, haşerelere karşı kullanılan ilaçlardır.

**Fungusit:** Funguslara (Mantar) karşı kullanılan ilaçlardır.

**Herbisit:** Yabancı otlara karşı kullanılan ilaçlardır.

**Akarisit:** Akarlara karşı kullanılan ilaçlardır.

Kullanılan pestisitlerin yaklaşık %38'i organofosfat bileşikleridir. Organofosfatlar,

asetilkolinesteraz enzimini baskılayarak nörotoksisiteye yol açarlar. Birçok organofosfatlı pestisit yapılarında fosfora çift bağlı sülfür atomu vardır. Toksikite açısından daha etkin hale gelmeleri için metabolik aktivasyon ile oksonlara dönüşmeleri, yani yapılarındaki P=S grubunun P=O grubuna dönüşmesi gerekmektedir. “Oksidatif desülfürasyon” olarak adlandırılan ve karaciğerde mikrozomal sitokrom P450 enzimleri tarafından kolayca katalizlenen bu biyotransformasyon reaksiyonu sonucunda organofosfatlı pestisitler daha toksik hale gelirler [16].

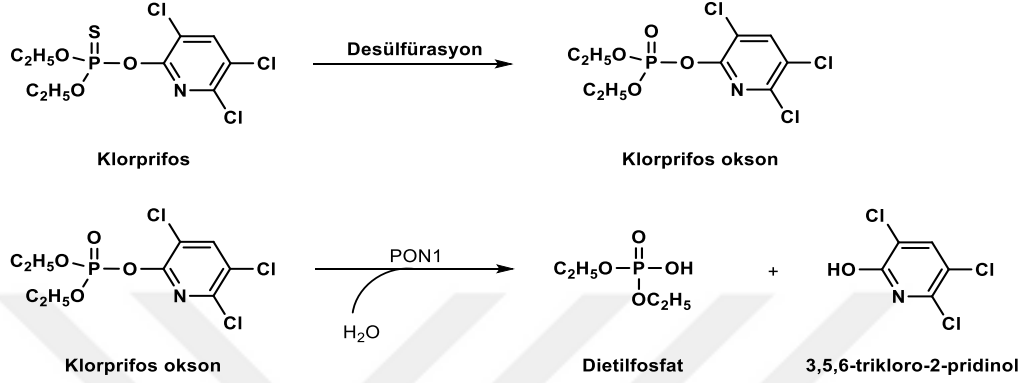
### 2.2.2. Klorpirifos

#### *Kimyasal ve fiziksel özellikleri*

Klorpirifos molekül yapısı kristal şeklinde bir pestisittir ve organofosfat grubunda bulunan bir tarım ilacıdır. Organofosfat grubu bir insektisit tarım ilacı olan klorpirifos, [O,O-dietil-O-(3,5,6-trikloro-2-piridinil) fosforotiyoat], suda düşük çözülme oranına (1,39 mg/L,  $3,96 \times 10^{-6}$  M) ve toprakta yüksek emilme oranına sahiptir. Klorpirifos çeşitli sivrisinek ve sinek türleri, bazı böcek türleri ve haşere türlerinin öldürülmesi, etkisizleştirilmesi ve kontrolü için tarımsal alanlarda kullanılmasının yanı sıra Büyükbaş ve küçükbaş hayvanlarda görülen iç ve dış parazitleri etkisiz hale getirmek için büyükbaş ve küçükbaş hayvan yemlerinde de kullanılır. Ancak, tarımsal, hayvansal ve ticari kullanımı çevrede yüksek konsantrasyonlarda klorpirifos birikimine ve toprakta 60-120 gün arasında klorpirifos tutulmasına neden olabilir. Bundan dolayı uzun zaman diliminde insanlarda ve hayvanlarda zararlı toksik ve mutajenik etkileri görülmektedir. Klorpirifos diğer pestisitlere ve insektisitlere göre daha az zehirleyici etki oluşturmaya rağmen sağlık üzerinde sebep olduğu uzun dönem yan etkileri, son yıllarda akademik çevrelerce ilgi altına alınmasını sağlamıştır.

Pestisidler gıda ve tarım gibi çeşitli alanlarda çeşitli zararlı canlıların kontrolü için kullanılmasıyla birlikte özellikle besi hayvanlarında oluşabilen iç ve dış parazitleri etkisiz hale getirmek için de kullanılır [17]. Bununla birlikte kene, karınca, bazı sivrisinek çeşitlerine, kemirici canlılara ve mısır püskülü bitlerine, buğday bitlerine ve yaprak biti gibi zararlılara karşı etkilidir. Klorpirifos aynı zamanda çim ekili alanlar, fidan yetiştirme alanları, sebze ve meyve seraları, orman ürünleri ve endüstriyel sahalar gibi gıda dışı birçok alanda da kullanılmaktadır [18]. Klorpirifos, biyotransformasyon reaksiyonları ile CHLOx

kimyasalına kolayca dönüşebilir ve klorpirifos-okson ( $\text{CHLO}_x$ ) çok daha zehirleyici bir kimyasaldır.  $\text{CHLO}_x$  maddesi ise insan serum paraoksonaz enzimi (PON1) tarafından hidrolize uğrayarak zehirli etkisi bulunmayan diğer bir madde olan 3,5,6-trikloro-2-ridinol'e dönüşür (Şekil 2.1) [19].



Şekil 2.1. Klorpirifos'un metabolitlerine dönüşümü

### Canlılar üzerine etkileri

Klorpirifos, haşere ile mücadelede kullanılan kimyasalların başında yer almaktadır. Sadece tarım alanlarında ve gıdalarda değil aynı zamanda kapalı alanlarda, işyeri ve restoranlarda, kamu alanlarında, depolarda kullanılması, tehtidin ne kadar geniş bir kapsamda olduğunu kanıtlamaktadır. Bununla birlikte doğadan çabuk kaybolmaması, yer altı sularını, yağmur sularını, toprağı kalıcı olarak kirletmesine ve etkenin çok geniş bir canlı popülasyonuna etkili olmasına sebep olmuştur.

Klorpirifos üzerine yapılan hayvan deneylerinde, klorpirifosun nörotoksisite, subkronik ve kronik toksisite, kanserojenik etkiler ve genotoksisite, gelişimsel toksisite ve üreme toksisitesine sebep olduğu görülmektedir. Klorpirifosun henüz yeni yasaklanmasından ötürü insan deneyleri kısıtlıdır ancak yapılan mevcut deneylerde insanların klorpirifosa karşı hayvanlardan daha fazla hassasiyet ve maruziyet gösterdiği kanıtlanmıştır. Özellikle gebelik ve çocuklarda klorpirifosun etkileri daha fazla görülmektedir. Gebelerde fetüsün nörolojik gelişimleri üzerine olumsuz etkileri tespit edilmiştir. Diğer yaş gruplarında ise uzun dönem etkileri araştırılmaya devam etmekle birlikte etkilerin olumsuz olduğu kanıtlanmaktadır.

Klorpirifos, Akut oral, dermal ve inhalasyon maruziyetlerinden sonra orta derecede toksiktir (toksisite kategorisi II). Klorpirifos, sinir sisteminin düzgün çalışması için gerekli olan bir

enzim olan kolinesterazın (ChE) aktivitesini tersine çevirerek sinir sistemini etkiler. Che'nin inhibisyonu, maruz kalma rotası veya süresi ne olursa olsun, değerlendirilen tüm hayvan türlerinde ve insanlarda hassas etkidir. Hayvanlarda, beyin ChE inhibisyonuna neden olanların altındaki dozlarda plazma ve kırmızı kan hücresi (RBC) inhibisyonu meydana gelir [20].

İki insan çalışmasından elde edilen veriler şunları göstermektedir insanlar, akut ve kısa süreli oral maruziyetten ve plazma che inhibisyonuna ve/veya olası klinik bulgulara dayanan akut dermal maruziyetten sonra hayvanlara göre benzer ve muhtemelen daha hassas sonuçlar vermiştir.

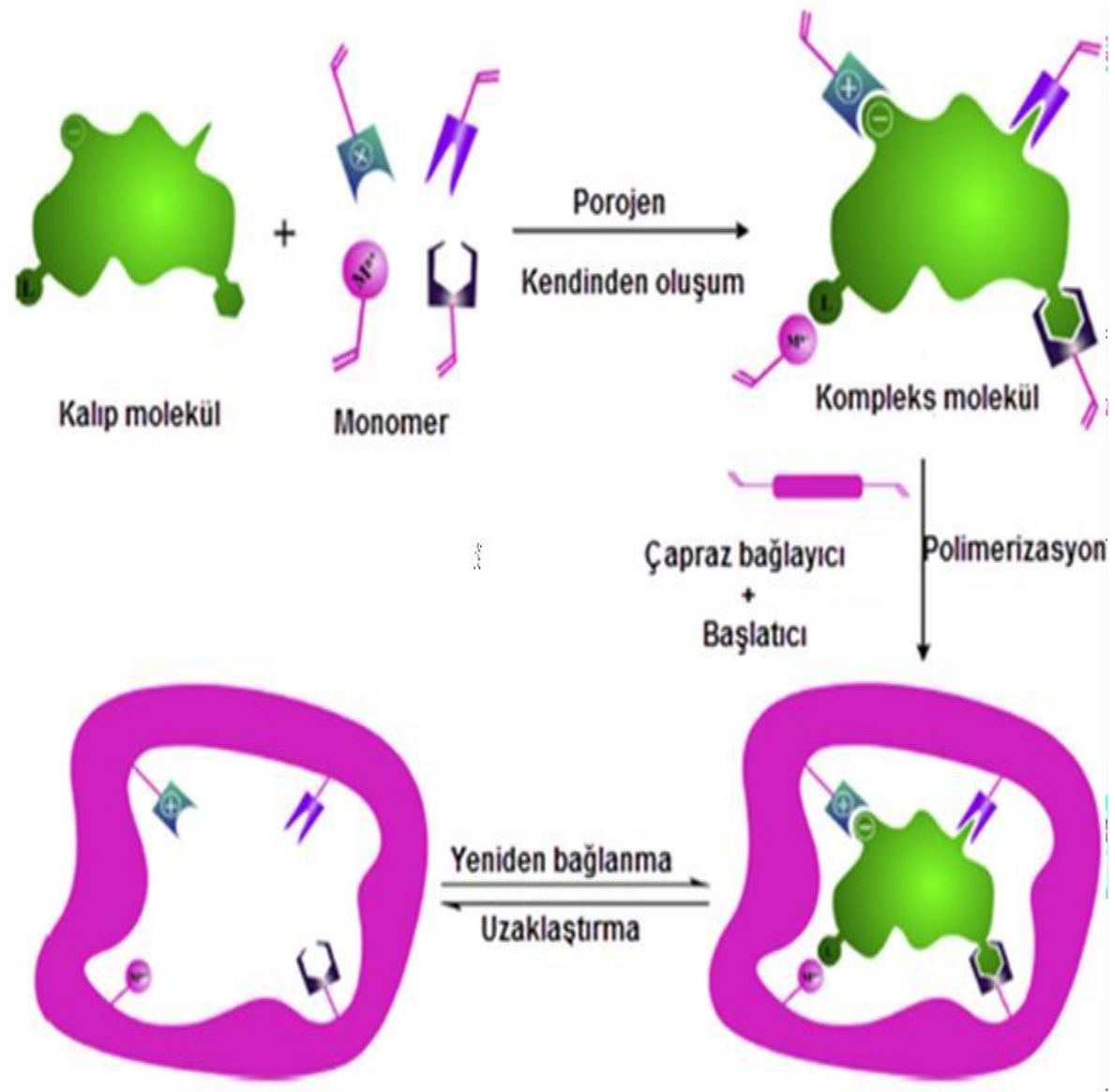
### 2.3. Moleküler Baskılama

Moleküler baskılama tekniği temelde bir kalıp molekül oluşturma ve fiziksel ve kimyasal olarak benzerlik gösteren fonksiyonel bir monomerle birleşmesini sağlayarak polimerizasyon oluşturma işlemidir [21]. Polimerizasyon oluşturma işlemi, oluşturulan kalıp molekül, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı madde ve başlatıcı maddenin uygun olan bir çözücünde ayrışmasıyla başlar. Temelde bu işlem üç aşamada gelişir.

- Kalıp molekül ile fonksiyonel monomer madde arasında ön kompleksleşme,
- Çapraz bağlayıcı kullanımı ile 3 boyutlu polimer ağ oluşumu,
- Kalıp molekülün belirlenen uygun çözücü ile yıkanarak polimerden ayrıştırılmasıyla kalıp molekülle eşleşen boşluk alanlar oluşur. Oluşan bu boşluk alanlar kalıp molekülün şeklini, fiziksel yapısını ve kimyasal özellikleriyle eşleşerek polimer molekülü bağlar ve etkin ve seçici bir sonuç alınmasını sağlar.

Moleküler baskılama yöntemi işlevsel olarak, kalıp molekül ile fonksiyonel monomer arasında oluşan bağın çeşidine göre kovalent baskılama tekniği ve non-kovalent (kovalent olmayan) etkileşim tekniği olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerizasyon öncesinde kovalent baskılama tekniğinde kalıp molekül ile fonksiyonel monomer, güçlü, tersinir bir kovalent bağ ile bağlanır. Polimerizasyon adımından sonra kalıp oluşturmak amacıyla kuvvetli, tersinir bağlanan kovalent bağlar bozulur ve polimerden ayrıştırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerle birleştiğinde polimerizasyon öncesinde oluşan kovalent bağ tekrar

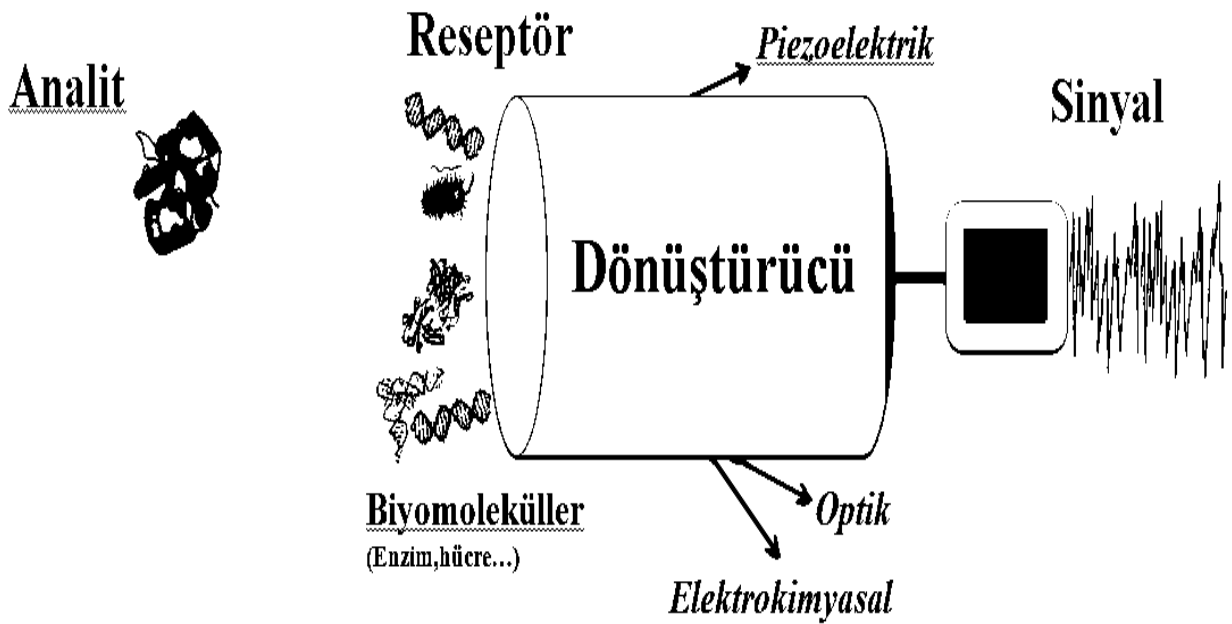
oluşur. Non-kovalent teknikte ise, fonksiyonel monomer ile kalıp molekülün birleşmesi kovalent olmayan etkileşimlerle gerçekleşir. Polimerizasyon devamında uygun çözücülerle kalıp molekül polimerden ayrıştırılır. Devamında kalıp molekülünün fiziksel olarak bütünleyicisi olan üç boyutlu girinti elde edilir. Son zamanlarda sensör araştırmalarında moleküler baskılanmış polimerler algılayıcı ve sinyal aktarma birimi olarak kullanılmaktadır [22].



Şekil 2.2. Moleküler baskılanmış polimer için hazırlama süreci

## 2.4. Sensörler

Sensörler, modern elektronik tekniklerin birleştirilmesi ile sistemlerin seçicilik özellikleri veya moleküllerin pek çok bilim alanının bilgi birikiminden yararlanılması sonucu geliştirilen analitik sistemler olarak tanımlanabilir. Sensörler; sağlık alanında klinik teşhis ve tıbbi uygulama alanlarından çevresel analizlere, madencilik, savunma sanayinden, kalite control proseslerinde, tarım, gıda ve ilaç endüstrisine olmak üzere çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunların arasında en önemli kullanım alanlarından birini tıbbi uygulamalar alır. Örnek verecek olursak kan glikoz testi, sPO<sub>2</sub> testi en sık kullanılan sensörlerdendir. Bununla birlikte sensörlerin alt grubu olan biyosensörlerin, kişiselleştirilmiş tıpta önemli bir yeri vardır. Biyosensörler temel olarak analit ile özgün olarak etkileşime girecek biyolojik reseptör ve bu etkileşimi anlamlı elektronik sinyale çevirecek dönüştürücü olmak üzere iki kısımdan oluşurlar [23].



Şekil 2.3. Biyosensörlerin temel bileşenleri ve çalışma mekanizması

Sensörlerde kullanılan çeşitli dönüştürücü tipleri bulunmaktadır. Bu dönüştürücülerden bazıları piezoelektrik dönüştürücüleri, manyetik ve mikromekanik dönüştürücüler ve termometrik dönüştürücülerdir. Sensörler, dönüştürücü türlerine bağlı olarak kimyasal, ısıya duyarlı, akustik, mekanik, radyasyon sensörleri olabilir. Biyolojik algılayıcı elemanlar ile çalışan biyosensörler üzerine yapılan analitik cihaz çalışmaları gün geçtikçe çoğalmaktadır.

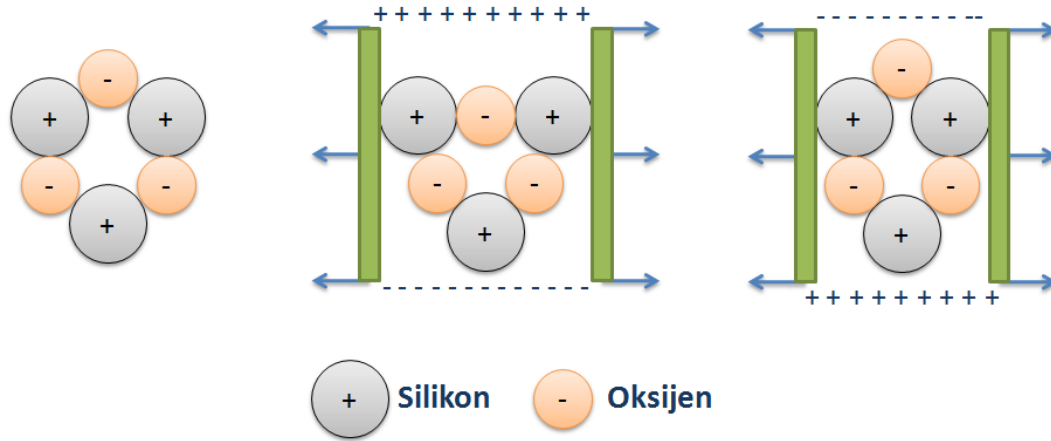
Sensörlerin kullanım alanı çoğunlukla sağlık alanı olmasına karşın sensörler çok çeşitli sektörlerde de kullanılabilir. Bu sektörlere örnek olarak; gıda endüstrisinde gıda fermante düzeyini algılamak için kullanılan biyosensörler veya yine gıda analizlerinde sağlığı etkileyici özellikte olan kimyasallar, mikroorganizmalar ve zehirli maddelerin analizinde kullanılan biyosensörler örnek olarak verilebilir. Sensörlerde ilgili maddeyi tanımak amacıyla kullanılan reseptörler çoğunlukla enzimler ve biyoreseptörlerdir. Bununla birlikte antibadi veya aptamerler gibi birçok biyolojik reseptör sahada yer bulmaktadır. Biyosensörlerin geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen bir takım sınırlılıkları da bulunmaktadır. Bunlara örnek verecek olursak; dayanıklılıkları ve yeniden kullanılabilirlikleri sınırlıdır. Biyosensörlerin belirlenmiş maksimum çalışma pH ve sıcaklık değerleri bulunmaktadır ve bu değerlere dikkat edilmelidir. Moleküler algılama sensörü olarak kullanılan biyolojik yapıdaki materyallerin bulunması zor ve çoğunlukla fiyatları fazladır [24].

## **2.5. Kuvars Kristal Mikroterazi (QCM) sensörler**

QCM sensörler, iletken olmayan yapıdaki mineral kristallerinden üretilmiş bir levha şeklinde bir maddeye bir doğrultuda uygulanan bir kuvvet (çekme ya da sıkıştırma) sonrasında, mineral kristalden yapılmış levhanın her iki tarafında ters işaretli yüklerin (+q ve -q) ortaya çıkması mantığıyla çalışırlar. İlk olarak Pierre ve Jacques Curie kardeşler kristallere çeşitli yönlerden sıkıştırma kuvveti uygulandığında gerilim ortaya çıktığını keşfettiler. Oluşan bu gerilim kuvvetine piezoelektrik adı verilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda bu olayın tersinir bir etki olduğu ispatlanmıştır. Başka bir deyişle iki yüz üstündeki elektrik yüklerinin farklılığından dolayı bu levha yüzlerinin iki elektrot vasıtasıyla ölçüldüğünde bir U potansiyel farkı görüldü. Ölçülen elektrik yüklerinin miktarı ve yoğunluğunun ise uygulanan sıkıştırma kuvvetiyle doğru orantılı olduğu görüldü. Çalışmada kullanılacak olan levhadaki iki yüzün her birinin üstüne +q ve -q kuvvetleri uygulanırsa ya da tersi olarak bu yüzler arasına bir U potansiyel enerji farkı uygulanırsa, mineral kristal yapıdaki levha maddenin belirli bir yönde genişlediği ya da daraldığı gözlenir. Sonuca gelecek olursak piezoelektrik etki, materyale F birim bir kuvvet uygulanmasıyla, elektriksel potansiyel farkın açığa çıkmasını sağlar. Bu yeteneğe sahip bir mineral kristal levha uygun bir elektrik algılayıcısına bağlanırsa kristalin fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak sabit bir frekansta titreşim yapar. Teknik olarak kütle kuvveti ile çalışan bu sensörlerin çalışma prensibi aslında asimetrik kristallerin sahip oldukları “piezoelektrik etki” yeteneği sebebiyledir [25].

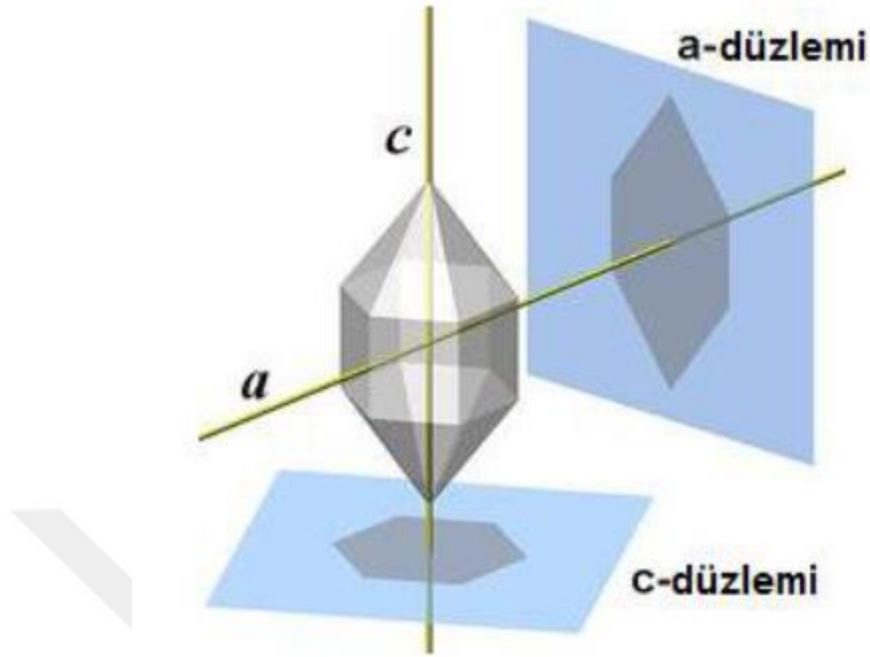
Şekil 2.4’de piezoelektrik özelliğe sahip kuvars kristalinin, x-ekseni boyunca uygulanan itme veya çekme fiziksel kuvvetleri sonucunda oluşan deformasyonu ve y-ekseni doğrultusunda oluşan potansiyel fark gösterilmiştir. Kuvars kristalleri, piezoelektrik özelliği sebebiyle pek çok doğru ve hassas analitik cihaz yapımında kullanılmıştır. Bu sebeple Piezoelektrik sensörlerin en önemli örneği “Kuvars Kristal Mikroterazi” (QCM) yöntemidir.

Kuvars kristali kimyasal olarak bir silikon ve 2 oksijenden oluşur. Kimyada  $\text{SiO}_2$  formülüyle sembolize edilmektedir. Ticari olarak en fazla kullanılan piezoelektrik materyali kristalin kuvarsdır (silikon oksit). Kristalin kuvars, üç boyutlu simetrik bir yapıya sahiptir ve merkezi noktası simetrik değildir. Gerilim uygulanması oksijen ve silikon atomlarında hareket oluşmasına neden olur. Uygulanan bu gerilim deformasyonla ve elektrik yüklerinin ayrılması ile sonuçlanır. Kristalin kuvars elektriksel ve mekanik özellikleri ve kimyasal yapısının elverişli olmasından dolayı piezoelektrik malzemeler arasında en çok kullanım alanı bulan malzemedir [26].



Şekil 2.4. Piezoelektrik etkinin şematik gösterimi





Şekil 2.5. Kuvars kristal

Kuvars kristal (Şekil2.5), kimyasal yapısına, fiziksel yapısına ve kütlesine bağlı olarak kendine özgü doğal bir rezonans frekansına sahiptir. Kuvars kristaline uygulanan kuvvet ile titreşim frekansı birbirine orantılı olarak artıp azalmaktadır. Kuvars kristali, yapısı itibariyle mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme veya tam tersi şekilde elektrik enerjisini mekanik etkiye dönüştürme yeteneğine sahiptir. Piezoelektrik kuvars rezonatör, Kristalin kuvarstan kesilerek oluşturulan bir levhadır. Kuvars kristal rezonatöre aşamalı bir voltaj(gerilim) verildiğinde, uygulanan voltajın frekans seviyesinde titreşim oluşturabilir. Bu bağlamda temelde QCM, bir frekans algılayıcı, voltaj kaynağı ve osilatör bölümlerinden oluşur. Başlangıçta rezonans frekansları ortalama olarak 5-30 MHz aralığında bulunan kuvars plakalar, QCM'in temel bileşenidir. Bu kuvars plakalar, her iki tarafına metal elektrot arasına sıkıştırılarak sandviç şeklinde üretilir. Bu şekilde üretilen rezonatörlere ters yönde sıyrma modu (TSM) rezonatör adı verilmiştir. TSM rezonatör yapımında metal elektrot olarak altın, gümüş, alüminyum veya nikel kullanılabilir. QCM yapımında kullanılan kristaller genellikle 10-16 mm boyutlarında, yaklaşık 0,15 mm kalınlığındadır. Şekil olarak disk, kare veya dikdörtgendir. Sahada rezonans frekansları 5, 9 veya 10 MHz olan kuvars kristaller daha sıklıkla tercih edilmektedir. (Şekil 2.6) [27].



Şekil 2. 6. QCM sensör yüzeyinin görüntüsü

Tez kapsamında yeni nesil moleküler baskılanmış QCM sensörler hazırlandıktan sonra geliştirilen sensör, çeşitli gıda örneklerinde, sağlığa oldukça zararlı bir kimyasal ajan olan Klorpirifos'un yüksek seçicilikte ve hassasiyette tayini için kullanılacaktır.



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan malzemeler Çizelge 3.1 verilmiştir. CHL, CHLMe ve CHLO<sub>x</sub> (1,0 mM) çalışma solüsyonları fosfat tampon solüsyonu (PBS) (0,1 M, pH 6,0) içinde hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelerin listesi

Kullanılan malzemeler	Açıklamalar
CHL	Merck,Almanya
Klorpirifos-metil (CHLMe)	Merck,Almanya
Klorpirifos-okson (CHLO <sub>x</sub> )	Merck,Almanya
Titanyum alüminyum karbür (Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ) tozu	Merck,Almanya
Tetrabutilamonyum hidroksit (TBAOH)	Merck,Almanya
2-hidroksietilmetakrilat (HEMA)	Merck Almanya
Metakrililamidoglutamik	Merck Almanya
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	Merck Almanya
N	Merck Almanya
N'-azobisisobütironitril (AIBN)	Merck Almanya
Sodyum klorür (NaCl)	Merck Almanya
Potasyum ferrisiyanür (K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> )	Merck Almanya

#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Morfolojileri araştırmak için ZEISS EVO 50 SEM (Almanya) analitik mikroskobu kullanıldı. MAX fazlarının X-ışını kırınım ölçümleri için Rigaku X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. CV ve EIS testleri Gamry Reference 600 iş istasyonu (Gamry, ABD) kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada camsı karbon elektrotlar (GCE) çalışma elektrodu olarak, karşı

elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) kullanılmıştır. Elektrot temizleme işlemi önceki çalışmamıza göre gerçekleştirilmiştir. Gıda numunelerinde CHL tespiti QCM sistemi (INFICON Acquires Maxtek) tarafından gerçekleştirilmiştir [28].

### 3.3. Kükürt Katkılı MAX Sentezi

Polikristalin sülfür katkılı MAX tozu ( $\text{S-Ti}_3\text{AlC}_2$ ),  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  tozu ve sülfür (kütle oranı 1: 3  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  tozu ve elemental sülfür) karıştırılarak hazırlanmıştır. Toz karışımı 3 saat boyunca  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de (Isıtma hızı:  $5 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ) tüp fırınında sinterlenmiştir. Daha sonra, sülfür katkılı MAX ürünü öğütülmüştür [29].

### 3.4. Kükürt Katkılı MXene ( $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene) ve d- $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene'nin Hazırlanması

Büzüşmüş  $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, 24 saat boyunca  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $6,0 \text{ M HCl/LiF}$  çözeltisi içinde hazırlanmıştır (alüminyum katmanın aşındırılmasıyla) [30]. Sentezlenen MXene malzemeleri OH, O ve F grupları içerdiğinden yüzey sonlandırmalarını göstermek için formüle  $\text{T}_x$  eklenmiştir. Hazırlanan  $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, ultra saf su kalitesi ile seyreltildi. Çok katmanlı  $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, 20 saat boyunca  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de TBAOH çözeltisi ( $10 \text{ mL}$ ) içerisinde karıştırıldı. Süspansiyon  $10000 \text{ rpm}$  ile santrifüjlendikten sonra ultra saf su kalitesiyle yıkanarak TBAOH uzaklaştırılmıştır. İnterkalasyonlu  $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene ultra saf su kalitesi içinde dağıtıldıktan sonra ultrasonik işlem  $30 \text{ dakika}$  süreyle gerçekleştirilmiştir. Çözelti  $5000 \text{ rpm}$  ile  $30 \text{ dakika}$  santrifüjlendikten sonra, delamine  $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene (d- $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene) toplanmıştır [30].

### 3.5. QCM çipinin d- $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene ile modifikasyonu ve d- $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene temelli CHL baskılı QCM sensörünün hazırlanması

QCM çipinin altın yüzeyini temizlemek için asidik piranha çözeltisi ( $3:1 \text{ H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , v/v) kullanıldı. QCM çipleri  $30 \text{ dakika}$  boyunca banyo sistemi ile çalkalanarak solüsyona daldırıldı. QCM çipleri  $1 \text{ saat}$  boyunca vakum altında kurutulduktan sonra, temiz QCM çipleri d- $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene çözeltisi ( $10,0 \text{ mg/mL}$ ) içine daldırıldı. Son olarak, nitrojen atmosferi altında kurutulduktan sonra, QCM çipinin d- $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene ile modifikasyonu altın-sülfür afinitesi yoluyla tamamlanmıştır. Daha sonra d- $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene temelli CHL baskılı QCM sensörünün hazırlanmasına geçildi: MAGA ve CHL ( $2: 1 \text{ molar oranlı}$ )  $500 \text{ } \mu\text{L}$

PBS (pH 6,0) varlığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Sonrasında başlatıcı olarak kullanılan AIBN (10,0 mg), HEMA (1500 uL) ve EGDMA (500 µL) içinde çözüldü. Son olarak, CHL-MAGA kompleksi (500 µL), AIBN içeren HEMA-EGDMA solüsyonuna eklenmiştir. Azot gazı bu nihai çözeltiye 20 dakika boyunca geçirildikten sonra, bu nihai çözelti (20 µL), 20 saniye süreyle döndürerek kaplama yöntemi ile d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene ile QCM çipine damlatılmıştır. Daha sonra UV polimerizasyonu 30 dakika süreyle UV ışığı (365 nm) ile gerçekleştirilmiştir. 30 dakika sonra, d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene bazlı CHL baskılı QCM sensörü MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene / QCM çipi olarak etiketlendi. Baskı seçiciliği, CHL olmadan NIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene / QCM çipi ile de araştırılmıştır [31].

### 3.6. CHL Desorpsiyonu

MAGA ve CHL arasındaki elektrostatik kuvvetleri bozmak için desorpsiyon çözücüsü olarak 1,0 M NaCl kullanılmıştır. MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene/QCM çipi 30 dakika boyunca 1,0 M NaCl (25 mL) içeren çalkalama banyosu sistemine daldırıldıktan sonra, MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene/QCM çipi vakum altında (200 mmHg, 25°C) nitrojen gazı ile kurutulmuştur [32].

### 3.7. Analiz prosedürü

MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene / QCM çipi ilk olarak pH 6,0, 0,1 M PBS (50 mL, 2,0 mL dk<sup>-1</sup> akış hızı) ile yıkanmıştır. Daha sonra 0,1 M PBS (pH 6,0) (5,0 mL) içinde farklı konsantrasyonlarda CHL solüsyonları QCM sistemine (2,0 mL min<sup>-1</sup> akış hızı) uygulanmıştır. Sabit rezonans frekansı elde edilinceye kadar, rezonans frekansındaki değişiklikler izlendi ve yaklaşık 50 dakikada sabit plato değerine ulaşıldı. Platodan sonra desorpsiyon için 1,0 M NaCl solüsyonu (5,0 mL, 2,0 mL dak<sup>-1</sup> akış hızı) verilmiştir. Bu nedenle, adsorpsiyon-desorpsiyon-rejenerasyon adımları farklı CHL konsantrasyonu için tekrarlanmıştır [33].

### 3.8. Numune hazırlama

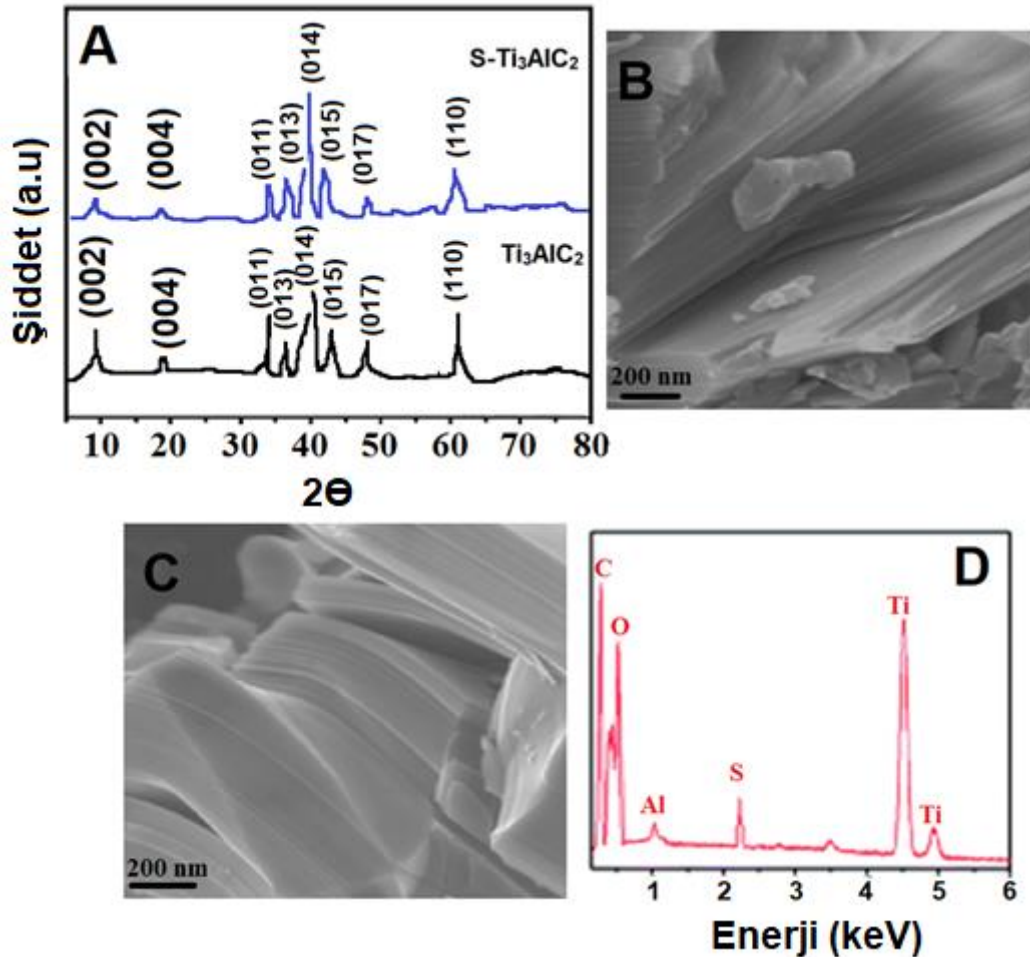
Bu tez çalışmasında portakal suyu gibi gerçek numuneler Hatay/Türkiye'deki herhangi bir marketten satın alınmıştır. Portakal sularında CHL tayini için numune hazırlama prosedürü önceki çalışmamızda açıklanmıştır [34].



## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

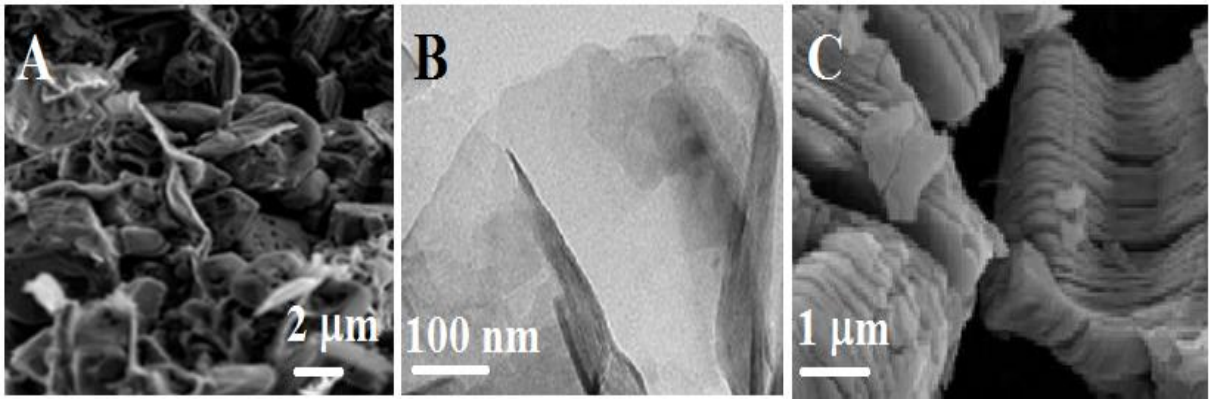
### 4.1. SEM, TEM, XPS ve XRD karakterizasyon sonuçları

Kükürt katkılı MAX ( $S\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$ ) yapısı,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  tozu ve kükürt belirli oranlarda karıştırılarak başarıyla hazırlanmıştır ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  tozu ve elementel kükürt kütle oranı 1:3).  $S\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$  ve  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 'nin XRD desenlerine (Res. 1A) göre kafes parametrelerinde ihmal edilebilir bir değişiklik gözlemlendi. Ayrıca  $S\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$  yapısı (Res. 1B), tabakalı  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  kristal yapısına benzer bir SEM görüntüsüne aittir (Res. 1C).  $S\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$ 'nin EDX haritası, yapıya dağılmış doped-kükürt atomlarının (Res. 1D) olduğunu göstermiştir [35].



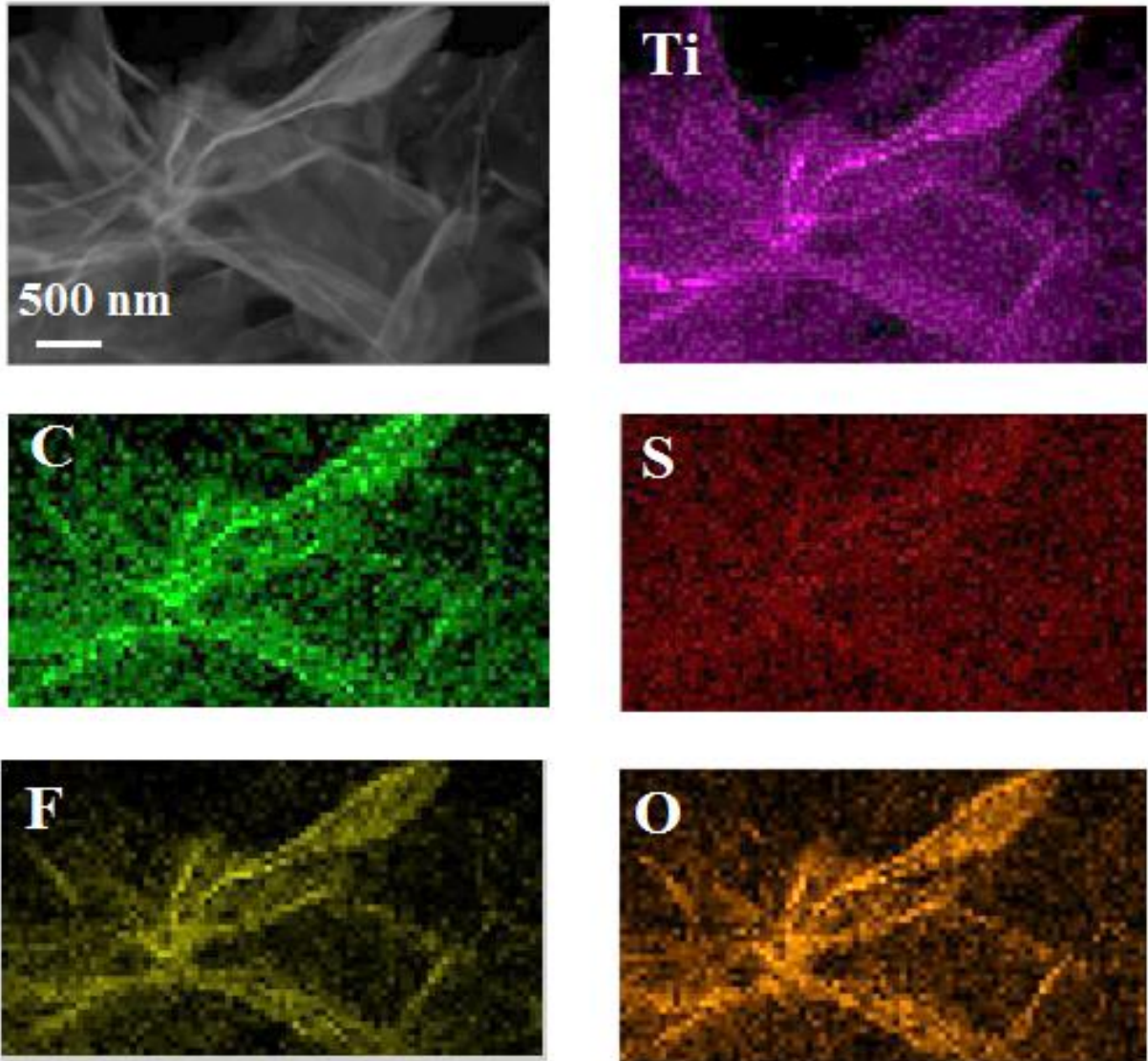
Resim 4.1. (A) Kükürt katkılı MAX faz ( $S\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$ ) ve MAX faz ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ) XRD desenleri; (B) kükürt katkılı MAX fazının ( $S\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$ ) ve (C) MAX fazı ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ) SEM görüntüleri; (D) sülfür katkılı MAX faz EDX görüntüsü ( $S\text{-Ti}_3\text{AlC}_2$ )

Resim 4.2.A büzüşmüş kükürt katkılı MXene ( $S-Ti_3C_2T_x$  MXene) SEM görüntüsünü gösterir. Resim 4.2A'ya göre MXen tabakaları yuvarlanmış ve büzüşmüştür. Ayrıca, büzüşmüş  $S-Ti_3C_2T_x$  MXene'nin TEM görüntüsü (Resim 4.2B) yapıdaki mezopor ve makropor gözenekleri göstermiştir. Distile suda kırışık  $S-Ti_3C_2T_x$  MXene ultrasonikasyonundan sonra, tamamen delamine  $S-Ti_3C_2S_x$  MXene ( $d-S-Ti_3C_2S_x$  MXene) elde edildi (Res. 4.2C). MXene'nin delamine edilmiş yapısı, katmanlı yapının ve ayrı ayrı tabakalı yapının homojen bir şekilde yayılmasını sağlar.  $d-S-Ti_3C_2T_x$  MXene'nin TEM-EDX haritalaması da sağlanmıştır [36].



Resim 4.2. (A) kırışık kükürt katkılı MXene ( $S-Ti_3C_2T_x$  MXene), (B) büzüşmüş kükürt katkılı MXene TEM görüntü ( $S-Ti_3C_2T_x$  MXene), (C) SEM görüntü delamine  $S-Ti_3C_2S_x$  MXene ( $d-S-Ti_3C_2S_x$  MXene)

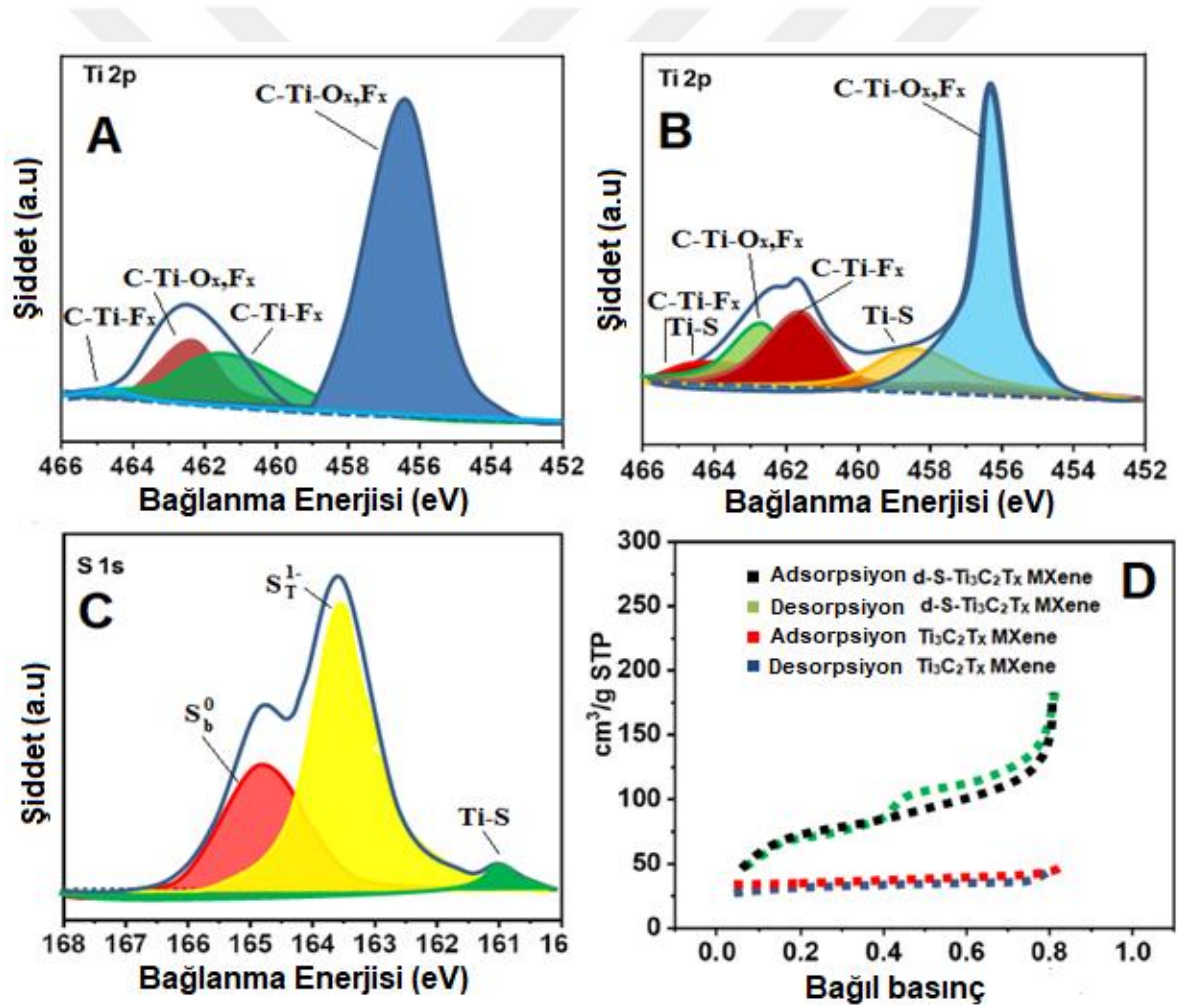




Resim 4.3. d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene malzemesinin TEM-EDX görüntüsü

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene ve d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene (Res. 4.4A) yapılarını doğruladı. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene'nin Ti2p spektrumu 456 nm'de tipik Ti2p zirvelerini gösterilmektedir (461,9, 463,3 ve 464,1 eV). Bu zirveler sırasıyla C–Ti–Ox, Fx (456,4, 463,3 eV) ve C–Ti–Fx (461,9, 464,1 eV) ile karşılık gelmektedir. d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene tipik Ti2p zirveleri (Res. 4.4B) ortaya çıktı. Ancak yeni zirveler 458,9 ve 464,2 eV olarak gözlemlendi. İki yeni zirve, d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene'de S–Ti bağının varlığını gösteren C–Ti–S bağı ile ilişkilidir. Son olarak, C–Ti–S bağının bağlayıcı enerjisini anlamak için S1s XPS spektrumları (Res. 4.4C) 161,0 eV olarak araştırılmıştır. Karakteristik terminal (ST-1 163,2 eV) ve köprüleme (SB0 164,5 eV) S–Ti tahvillerinin varlığını doğruladı.

$Ti_3C_2T_x$  MXene ve d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene yüzey alanları azot adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri kullanılarak elde edilerek elde edilebildi. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon iseksiyonları (Resiyon 4.4D)  $Ti_3C_2T_x$  MXene ve d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene'nin belirli yüzey alanlarının Brunauer–Emmett–Teller (BET) yönteminin sırasıyla  $42,13 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $269,7 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplandığını göstermektedir. Bu sonuçlar, delaminasyon işleminin kükürt için mevcut geniş kanallardan kaynaklanan gözeneklerin yeniden istiflemesini engellediğini doğrulamıştır. Bu nedenle d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene'nin belirgin bir şekilde yüzey alanı artmaktadır. Buna ek olarak, d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene, verimli moleküler baskılı polimerler oluşturmak için gözenekli bölgeler oluşturarak verimli adsorpsiyon olayını sağlayan QCM çipinin etkinliğini artırmaktadır [37].



Resim 4.4. (A)  $Ti_3C_2T_x$  MXene Ti2p XPS spektrumları; (B) d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene'nin Ti2p XPS spektrumları; (C) S1s XPS spektrumları d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene; (D)  $Ti_3C_2T_x$  MXene ve d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrisi

## 4.2. CV ve EIS karakterizasyonları

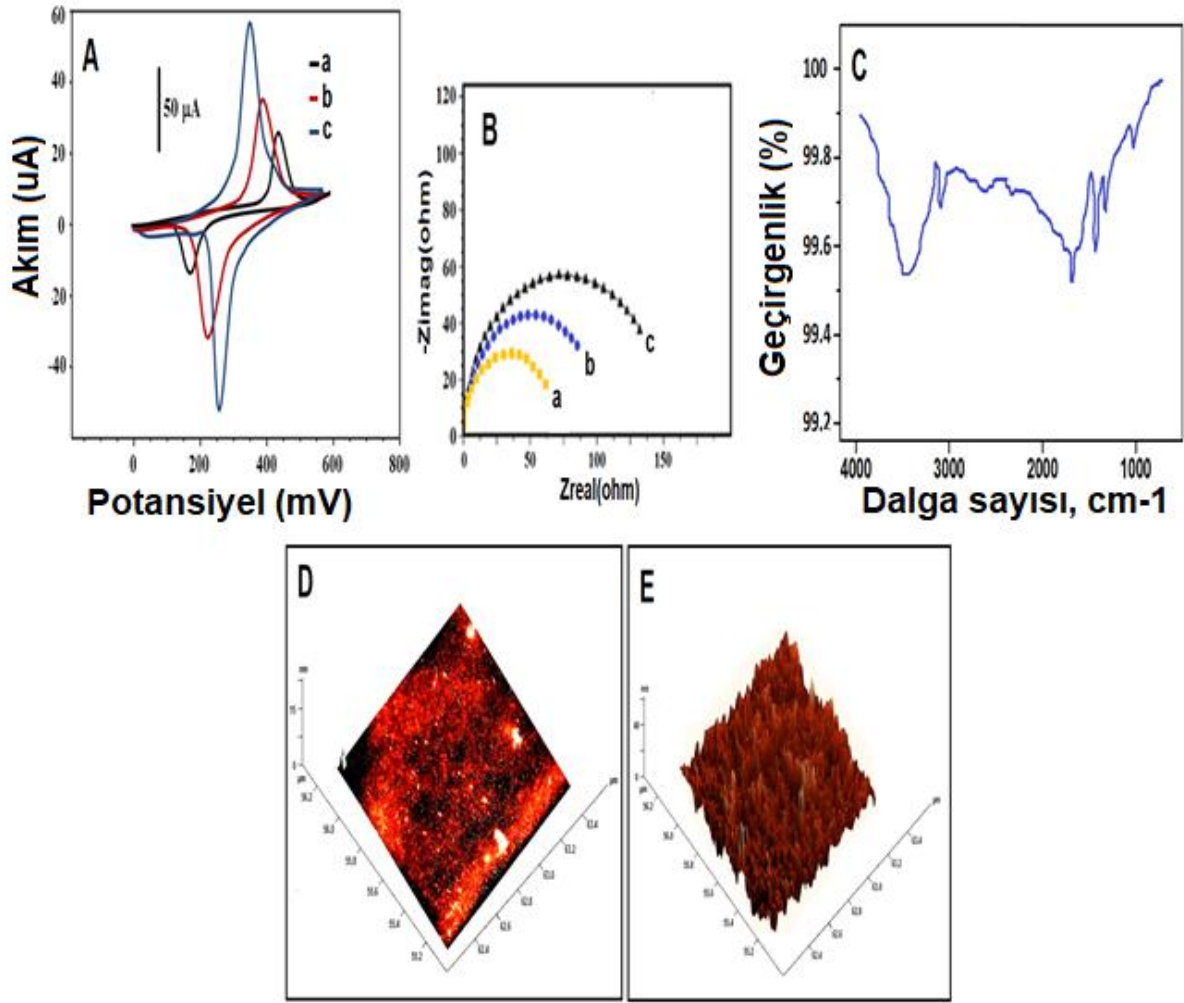
275 mV'lik tepe potansiyel farkı ( $\Delta E_p$ ) olan geri döndürülebilir zirveler camsı karbon elektrotta (GCE) (Resim 4.5A'nın a eğrisi) üzerinde ortaya çıktı.  $Ti_3C_2T_x$  MXene'nin iyi kataliz özellikleri ve hidrofilitiği nedeniyle, yüksek yüzey alanı, iyi kataliz özellikleri ve  $Ti_3C_2T_x$  MXene/GCE (Resim 4.5A'nın b eğrisi) hidrofilitiği kullanılarak daha belirli zirveler gözlenmiştir.  $d-S-Ti_3C_2T_x$ 'in yüksek spesifik yüzey alanı sayesinde,  $d-S-Ti_3C_2T_x$  MXene/GCE ( $\Delta E_p = 100$  mV) (Resim 4.5A'nın eğrisi c) kullanılarak daha yüksek elektrokimyasal tepkiler elde edilerek elde edilebildi.

EIS spektrumları farklı modifiye elektrotlarla elde edilmiştir (Res. 4.5B). Şarj aktarım direnci ( $R_{ct}$ ) değerleri sırasıyla 175 ohm (eğri c), 75 ohm (eğri b) ve 25 ohm (eğri a) olmak üzere elde edilir. Bu nedenle, CV ve EIS deneylerinin sonuçları uyum içindedir. Son olarak,  $d-S-Ti_3C_2T_x$  MXene sensör uygulamaları için sensör malzemesi olarak kullanılabilir olduğunu söyleyebiliriz.

## 4.3. QCM çip üzerinde CHL baskılı p(HEMA-MAGA) filminin FTIR ve AFM karakterizasyonu

MIP/ $d-S-Ti_3C_2T_x$  MXene/QCM çipinden CHL çıkarıldıktan sonra,  $3439\text{ cm}^{-1}$ 'de HEMA ve MAGA'ya ait O-H germe bantları,  $2917\text{ cm}^{-1}$ 'de MAGA'ya ait doymuş C-H germe bantları ve  $1709\text{ cm}^{-1}$ 'de MAGA'ya ait karboksil-karbonil germe bantları Resim. 4.5C'de gösterilmiştir. MAGA'ya ait  $-COO$  germe zirveleri  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $1441\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Böylece, bu karakteristik bantlar  $d-S-Ti_3C_2T_x$  MXene modifiye QCM çip üzerinde CHL baskılı p(HEMA-MAGA) film oluşumunu doğruladı [38].

$d-S-Ti_3C_2T_x$  MXene modifiye edilmiş QCM çipi (Res. 4.5E) üzerinde çıplak QCM çipi (Şekil 4.5D) ve CHL baskılı p(HEMA-MAGA) filminin yüzey derinliği değerleri sırasıyla AFM tarafından  $2,63 \pm 0,17$  ve  $31,18 \pm 0,37$  nm olarak bulunmuştur. Böylece,  $d-S-Ti_3C_2T_x$  MXene modifiye edilmiş QCM çipinin polimerizasyonunun başarıyla gerçekleştirildiğini söyleyebiliriz.

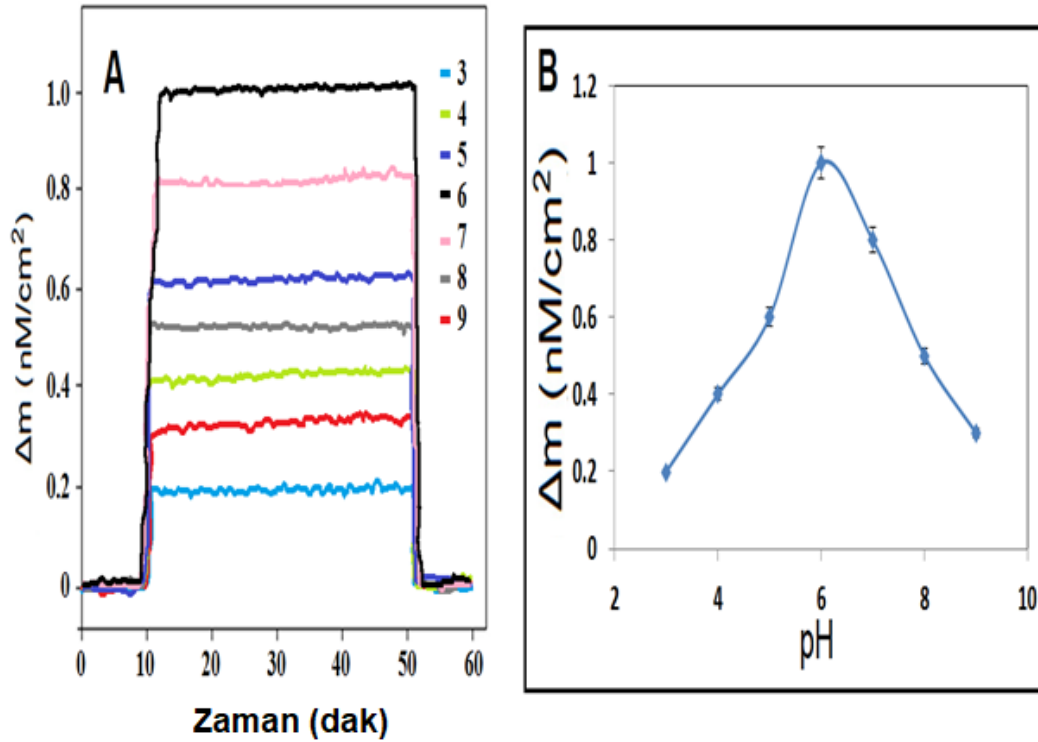


Resim 4.5. (A) (a) çıplak GCE,(b)  $Ti_3C_2T_x$  MXene/GCE, (c) d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene/GCE Tarama hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (B) (a) d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene/GCE, (b)  $Ti_3C_2T_x$  MXene /GCE, (c) çıplak GCE (Frekans aralığı: 100000 – 0,1 Hz, Dalga genliği: 15 mV ve resmi potansiyel: 0,172 V); d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene modifiye edilmiş QCM çipinde CHL baskılı p(HEMA-MAGA) filminin 1,0 mM  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  içeren 0,1 M KCl, (C) FTIR spektrumu varlığında; (D) çıplak QCM çipine ait AFM görüntüleri; (E) d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene modifiye QCM çip üzerinde CHL baskılı p(HEMA-MAGA) filmi

#### 4.4. pH'ın CHL baskılı p(HEMA-MAGA) filminin d-S- $Ti_3C_2T_x$ MXene modifiye edilmiş QCM çipi üzerindeki etkisi

Resim 4.6A, MIP/d-S- $Ti_3C_2T_x$  MXene/QCM çipinin sensör tepkisi üzerinde pH etkisi gösterdi. QCM sinyalleri pH 6,0'a kadar kademeli olarak artmıştır. Karboksilik asit grupları içeren glutamik aside dayalı monomer sayesinde bu gruplar pH artışı sırasında negatif yüklenir. Bundan sonra, analit molekülünün pozitif grupları bu negatif yüklü gruplarla etkili bir şekilde etkileşime geçerek ve sensör-analitin afinitesini artırır. Yine de, analit

molekülünün nötral ortamda anyon formuna dönüştürülmesi nedeniyle, bu afinite azalır. Bu nedenle pH 6,0 ortamı optimum pH (Resim 4.6B) olarak seçilir [39].



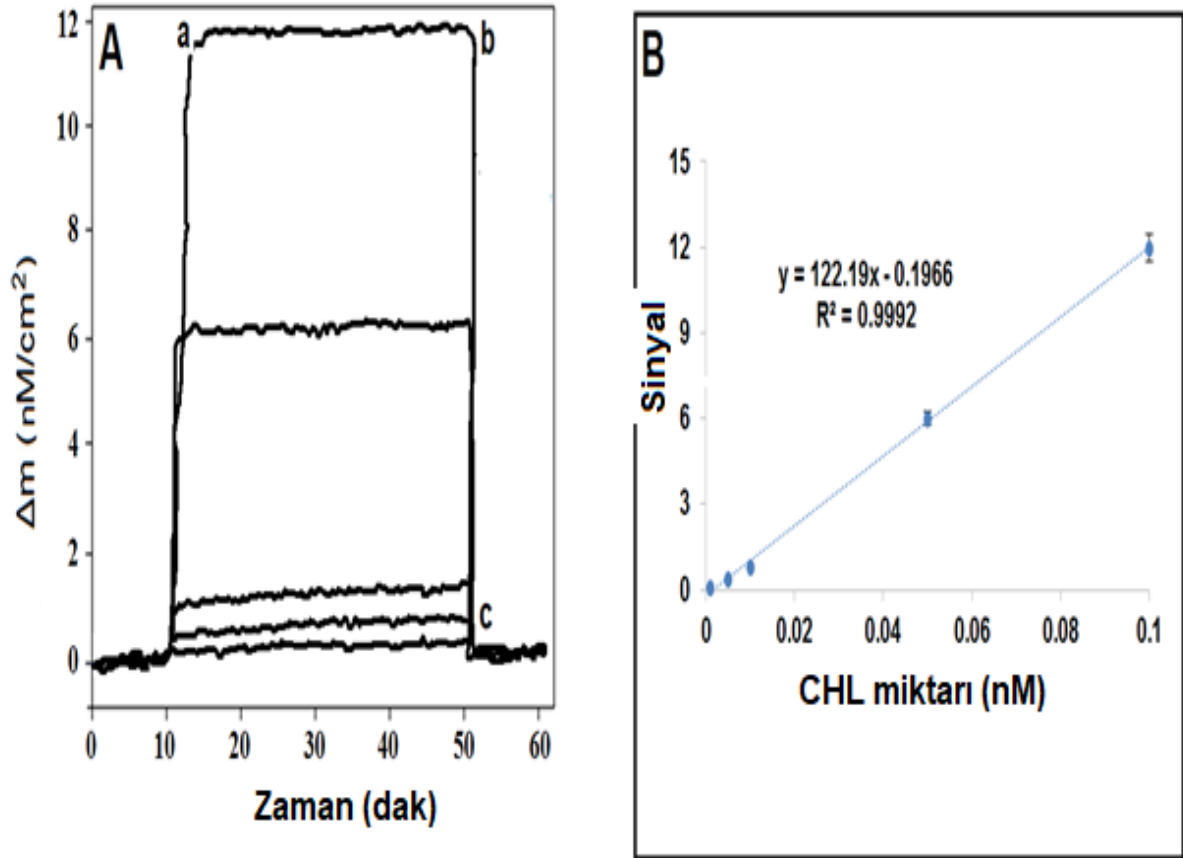
Resim 4.6. (A) PBS'nin farklı pH'larında 0,01 nM CHL için sensörgramları ve (B) pH'in CHL baskılı QCM sensörü üzerindeki etkisi: Analit konsantrasyonu: 0,01 nM CHL

## 4.5. Moleküler Baskılı Sensörün Validasyon Çalışmaları

### 4.5.1. Doğrusallık aralığı

Resim 4.7A'da MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM sinyalleri ile CHL miktarları arasındaki doğrusal bağıntı gösterilmiştir. Kalibrasyon denklemi (Resim 4.7B),  $y \text{ (nM/cm}^2\text{)} = 122,19x \text{ (nM)} - 0,1966$ 'dır.  $1,0 \times 10^{-12}$  M ve  $3,0 \times 10^{-13}$  M sırasıyla tayin sınırı (LOQ) ve LOD olarak bulundu. Çizelge 4.1, doğrusal aralık ve LOD açısından karşılaştırmaları da göstermektedir. MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene / QCM çipi, diğer sensörlere kıyasla oldukça hassas sensör etkisi ortaya çıkarır. Ayrıca, geliştirilen MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene / QCM çipi basit, yüksek seçici

ve kararlıdır. Buna ek olarak, düşük kimyasal tüketimi QCM sensörünü çevre dostu olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu çalışmada geliştirilen QCM sensörünün literatürdeki diğer yöntemlere potansiyel bir alternatif olduğunu söyleyebiliriz [40].



Resim 4.7. (A) CHL konsantrasyonunun MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene / QCM çip sinyalleri üzerindeki etkisi; (B) pH 6,0 PBS varlığında MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene / QCM çipinde CHL konsantrasyonlarının kalibrasyon eğrisi ( $1,0 \times 10^{-12}$  M ile  $1,0 \times 10^{-10}$  M CHL): (a) adsorpsiyon; (b) desorpsiyon; (c) rejenerasyon

Çizelge 4. 1. Geliştirilen sensörün diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Yöntem	Doğrusal Aralık (M)	LOD (M)	Ref.
Metamalzeme	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-7}$	[41]
IDAMs	$2,9 \times 10^{-9} - 2,9 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-9}$	[42]
SERS	$1,0 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-9}$	[43]
MIP/floresans	$3,0 \times 10^{-7} - 6,0 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-8}$	[44]
C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> NTs@GQDs	$1,0 \times 10^{-11} - 1,0 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-12}$	[45]
<i>MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM</i>	<i><math>1,0 \times 10^{-12} - 1,0 \times 10^{-10}</math></i>	<i><math>3,0 \times 10^{-13}</math></i>	<i>Tez çalışması</i>

#### 4.5.2. Kesinlik

Kesinlik üzerine üç derişim (0,0050, 0,0100 ve 0,0500 nM CHL), aynı gün (gün içi kesinlik) ve altı ardışık gün (günler arası kesinlik) boyunca bağımsız serilerde analiz edildi (Çizelge 4.2). RSD değerleri gün içi için 0,097 - 0,490 ve günler arası kesinlik için 0,196 - 0,978'dir. Bu nedenle, düşük RSD bu çalışmada geliştirilen MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene / QCM sensörünün yüksek hassasiyetini göstermektedir [46].

Çizelge 4. 2. CHL'nin gün içi ve gün içi doğruluk ve kesinlik sonuçları (n = 6)

Eklenen (nM)	Gün içi			Günler arası		
	Bulunan <sup>a</sup> (nM)	Hassas <sup>b</sup> (%)	Doğruluk <sup>c</sup> (%)	Bulunan <sup>a</sup> (nM)	Hassas <sup>b</sup> (%)	Doğruluk <sup>c</sup> (%)
0,0050	0,00499 ± 0,00001	0,490	0,20	0,00501 ± 0,00002	0,978	0,20
0,0100	0,0101 ± 0,00002	0,485	1,00	0,0102 ± 0,00002	0,480	2,00
0,0500	0,0501 ± 0,00002	0,097	0,20	0,0498 ± 0,00004	0,196	0,40

<sup>a</sup>Ortalama ± Standart Hata, <sup>b</sup>Kesinlik%: Bağıl Standart Sapma (RSD), <sup>c</sup>Bias%: [(bulunan - eklenen) / eklenen] ×% 100

### 4.5.3. Doğruluk

Doğruluk, CHL için bulunan ve eklenen derişimler arasında % bağıl hata olarak araştırıldı (Sapma %). Bu nedenle, düşük Bias % (Çizelge 4.2), geliştirilen MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene / QCM sensörünün doğruluğunun iyi olduğunu göstermiştir [47].

### 4.5.4. Sağlamlık ve Tutarlılık

İki farklı analizcinin sağlamlılık etkisi için, geliştirilen MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM sensör aynı derişimde iki CHL çözeltisinin analizi için kullanılmıştır. Analitik sonuçlar Wilcoxon testi ile karşılaştırıldı ve sonuçlar arasında anlamlı bir farkın olmadığı görülmüştür (0,01 nM CHL için p> 0,05).

Geliştirilen MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM sensörünün tutarlılığı için, pH'daki küçük değişiklikler (pH 6,10 ve pH 5,90) değerlendirilmiştir. Her küçük pH değişikliği, 0,01 nM CHL içeren 6 bağımsız seri kullanılarak incelenmiş olup Wilcoxon testi ile önemli fark bulunmamıştır (p> 0,05). Bu nedenle, CHL tayini için sensör olarak MIP / d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene / QCM'nin sağlam ve tutarlı olduğunu söyleyebiliriz [48].

### 4.5.5. Geri Kazanım

MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM sensörünün seçiciliğini ispatlamak için geri kazanım deneyleri (Çizelge 4.3) yapılmıştır. %100.00'e yakın değerler, CHL'nin seçici analizinin MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM sensörü tarafından başarıyla gerçekleştirildiğini doğrulamıştır. CHL içeren portakal suyu örneklerine standart ekleme yöntemi uygulanmış ve kalibrasyon denklemi  $y \text{ (nM/cm}^2\text{)} = 122,87x \text{ (nM)} + 5,204$  olarak bulunmuştur. Her iki yöntemin (Doğrudan kalibrasyon ve Standart ekleme) eğimleri hemen hemen aynıdır. Bu nedenle, CHL analizinin geliştirilen QCM sensörü ile herhangi bir girişim etkisi olmadan yapılabilirliği kanıtlanmış oldu [49].



Çizelge 4. 3. Portakal suyu numunelerinde CHL geri kazanımı (n=6)

Numune	Eklenen CHL	Bulunan CHL	Kazanım
	(nM)	(nM)	(%)
Portakal suyu	-	0,0270±0,0001	-
	0,010	0,0371±0,0002	100,27±1,20
	0,020	0,0469±0,0004	99,79±1,60
	0,030	0,0571±0,0003	100,18±1,50

Ayrıca MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM geçerliliğini değerlendirmek için bir karşılaştırma olarak gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) yapılmıştır. Çizelge 4.4, portakal suyu numunelerinde CHL tespiti için analitik sonuçları göstermektedir. Wilcoxon testine göre MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM sensör ve GC-MS sonuçları arasında önemli bir fark bulunmamıştır. ( $T_{\text{calculated}} > T_{\text{tabulated}}$ ,  $p > 0,05$ ).

Çizelge 4. 4. CHL tayini için MIP/d-S-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM ve GC-MS ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması (n = 6)

Numune	CHL miktarı	
	MIP/d-S-Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> MXene/QCM	GC-MS
Portakal suyu(nM)	0,0270±0,0001	0,0268±0,0002
SD	0,000244	0,00049
RSD	0,90	1,82

Ortalama ± Standart Hata, SD: Standart Sapma, RSD: % Bağıl Standart Sapma

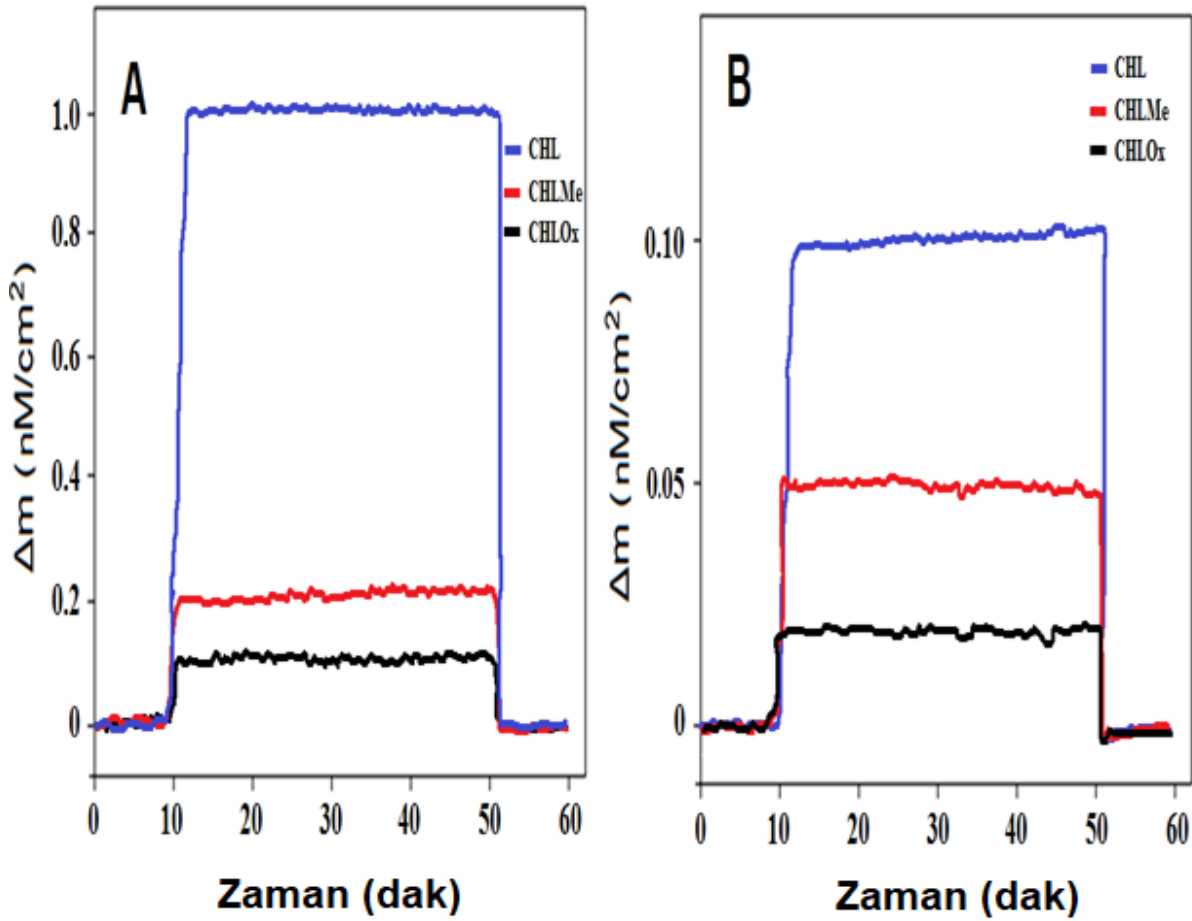
#### 4.5.6. Seçicilik

Ortak ekşiyanlar CHL tespiti üzerindeki etkilerini göstermek için incelenmiştir. Analitik performanslar diğer seçicilik testi için CHL, CHLMe ve CHLOx varlığında değerlendirilmiştir. Bu nedenle, üç farklı solüsyonu (0,1 M PBS, pH 6,0 varlığında 0,01 nM

CHL, CHLMe ve CHLOx) ayrı ayrı hazırlanmıştır. Daha sonra, MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipi her bir çözümü ayrı ayrı etkileşime girdirilmiştir. Resim 4.8A'ya göre, en yüksek sensör sinyalleri ( $\Delta m = 1,00 \text{ nM cm}^{-2}$ ) 0,01 nM CHL'ye doğru gözlenmiştir. MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipi ayrıca CHLMe ( $\Delta m = 0,20 \text{ nM cm}^{-2}$ ) ve CHLOx ( $\Delta m = 0,10 \text{ nM cm}^{-2}$ ) için düşük spesifik olmayan sensör sinyalleri göstermiştir. MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipi CHLMe ve CHLOx karşılaştırıldığında CHL'ye karşı 5,00 ve 10,00 kat seçicidir (Çizelge 4.5). Böylece hazırladığımız sensörün yüksek seçiciliği sahip olduğu kanıtlanmış ve kabul edilebilir bir hata seviyesi olduğundan dolayı ile tez çalışması gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, baskının özgüllüğü NIP/d-S-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipi kullanılarak araştırılmıştır (Resim 4.8B). CHLMe ve CHLOx'a göre NIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipi için seçicilik katsayı değerleri sırasıyla 2,00 ve 5,00 olarak tespit edilmiştir. Bağlı seçicilik sabitleri, MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipinin CHLMe ve CHLOx ile çalışması karşılaştırıldığında 2,50 ve 2,00 kat daha seçici olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.5) [50].

Çizelge 4.5. MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipinin ve NIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM ç ipinin seçicilik katsayıları (k) ve bağlı seçicilik katsayıları (k') değerleri

	MIP		NIP		
	$\Delta m \text{ (nM cm}^{-2}\text{)}$	k	$\Delta m \text{ (nM cm}^{-2}\text{)}$	k	k'
CHL	1,00	-	0,10	-	-
CHLMe	0,20	5,00	0,05	2,00	2,50
CHLOx	0,10	10,00	0,02	5,00	2,00



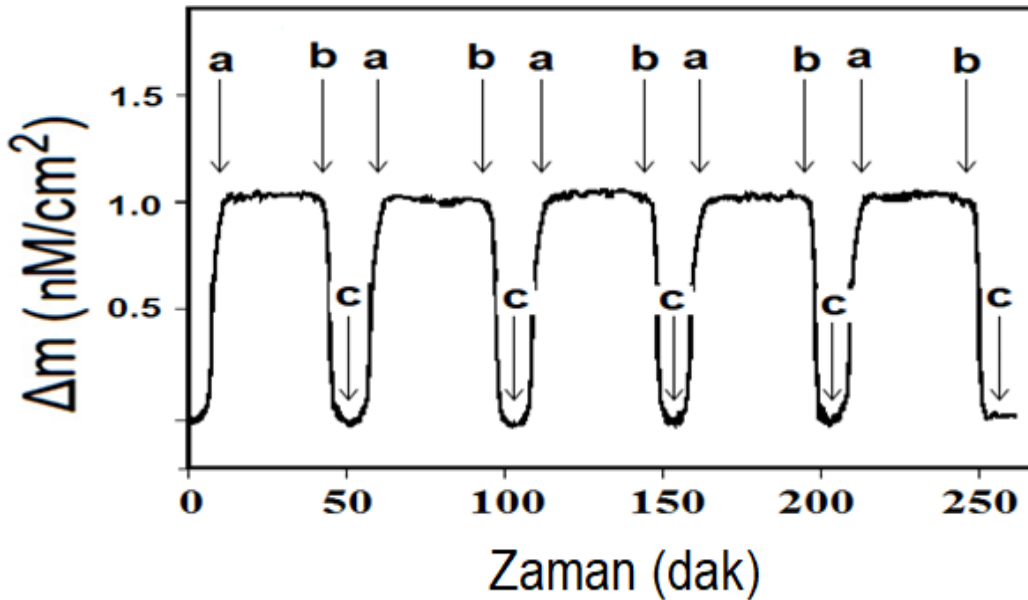
Resim 4.8. (A) MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipinde 0.01 nM CHL, CHLMe ve CHLO<sub>x</sub> ile ilgili QCM sensörgramları; (B) NIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipinde 0,01 nM CHL, CHLMe ve CHLO<sub>x</sub> ile ilgili QCM sensörgramları

#### 4.5.7. Kararlılık, Tekrarlanabilirlik, Tekrarüretilebilirlik ve Yeniden Kullanılabilirlik

MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipin kararlılığı için 60 gün boyunca sensorgramlar 0,01 nM CHL için kaydedildi ve bütün QCM sensorgramları için %0,39 bağıl standart sapma (RSD) elde edilmiştir. Bu nedenle, tez çalışması kapsamında yüksek stabiliteye sahip QCM sensörü hazırlanmıştır [50].

MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/QCM çipinin tekrarlanabilirliği için 0,01 nM CHL varlığında beş döngü (dengeleme-adsorpsiyon-rejenerasyon) gerçekleştirilmiştir. Resim 4.9'a göre döngüler sırasında elde edilen %0,26'lık RSD değeri ile tekrarlanabilir QCM yanıtları elde edilmiştir.

MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene/QCM çipinin tekrar üretilebilirlik ve yeniden kullanılabilirlik testleri de değerlendirilmiştir. 0,01 nM CHL varlığında 30 farklı moleküler baskılı QCM sensörleri kullanılarak tekrarlanabilirlik testi sağlanmıştır. Bu sensörler aynı prosedür ile bağımsız olarak üretilmiştir. Sensör sinyalleri için RSD değeri %0,17'dir. RSD değerinin bu kadar düşük çıkması sensör üretim proseslerinin güvenilirliğini göstermektedir. Son olarak, MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene/QCM çipinin yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Analitik sonuçlara göre bir MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene/QCM çipi en az 30 kez kullanılabilir (RSD: %0,15) [50].



Resim 4.9. MIP/d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>X</sub> MXene/QCM çipin tekrarlanabilirliği: Analit konsantrasyonu PBS pH 6,0 varlığında 0,01 nM CHL: (a) adsorpsiyon; (b) desorpsiyon; (c) Rejenerasyon

Sonuç olarak bu çalışmada tabakalara ayrılmış S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>S<sub>X</sub> MXene içeren moleküler baskılı QCM sensörü hazırlanmış ve klorpirifos tespiti için kullanılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre klorpirifoslara yönelik gözenekli ve seçici QCM sensörü moleküler baskı tekniği ile başarıyla hazırlanmıştır. Karakterizasyon sonuçlarından sonra doğrusallık aralığı ( $1,0 \times 10^{-12}$  –  $1,0 \times 10^{-10}$  M) ve LOD ( $3,0 \times 10^{-13}$  M) olarak analitik performans ve seçicilik, kararlılık, tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik gibi QCM sensör özellikleri araştırılmıştır. Bu analitik sonuçlar QCM sensörünün geçerliliğini gösterir. Son olarak, klorpirifos analizi için gıda numunelerine QCM sensörü uygulanmış ve böylece tez çalışması kapsamında geliştirilen QCM sensörün geçerliliği kanıtlanmış oldu.

## KAYNAKLAR

1. Al-Antary, T. M., Shaderma, A. M., & Al-Dabbas, M. B. (2019). Effect of ozonation treatment on spiked chlorfenapyr pesticide on lettuce. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(1), 370-375.
2. Affum, A. O., Acquah, S. O., Osa, S. D., & Kwaansa-Ansah, E. E. (2018). Distribution and risk assessment of banned and other current-use pesticides in surface and groundwaters consumed in an agricultural catchment dominated by cocoa crops in the Ankobra Basin, Ghana. *Science of The Total Environment*, 633, 630-640.
3. Mauldin, R. E., Primus, T. M., Buettgenbach, T. A., Johnston, J. J., & Linz, G. M. (2006). A simple HPLC method for the determination of chlorpyrifos in black oil sunflower seeds. *Journal of Liquid Chromatography & related technologies*, 29(3), 339-348.
4. Oliva, J., Navarro, S., Barba, A., & Navarro, G. (1999). Determination of chlorpyrifos, penconazole, fenarimol, vinclozolin and metalaxyl in grapes, must and wine by on-line microextraction and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 833(1), 43-51.
5. Brzak, K. A., Harms, D. W., Bartels, M. J., & Nolan, R. J. (1998). Determination of chlorpyrifos, chlorpyrifos oxon, and 3, 5, 6-trichloro-2-pyridinol in rat and human blood. *Journal of Analytical Toxicology*, 22(3), 203-210.
6. Kumaravel, A., & Chandrasekaran, M. (2015). Electrochemical determination of chlorpyrifos on a nano-TiO<sub>2</sub>/cellulose acetate composite modified glassy carbon electrode. *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 63(27), 6150-6156.
7. Sirisha, K., Mallipattu, S., & Jayarama Reddy, S. R. (2007). Differential pulse adsorptive stripping voltammetric determination of chlorpyrifos at a sepiolite modified carbon paste electrode. *Analytical letters*, 40(10), 1939-1950.
8. Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., ... & Barsoum, M. W. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Advanced materials*, 23(37), 4248-4253.
9. Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., ... & Barsoum, M. W. (2012). Two-dimensional transition metal carbides. *ACS nano*, 6(2), 1322-1331.
10. Zhang, C., Kim, S. J., Ghidui, M., Zhao, M. Q., Barsoum, M. W., Nicolosi, V., & Gogotsi, Y. (2016). Layered orthorhombic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@ Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub>T<sub>x</sub> and TiO<sub>2</sub>@ Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> hierarchical composites for high performance Li-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 26(23), 4143-4151.
11. Chen, C., Boota, M., Xie, X., Zhao, M., Anasori, B., Ren, C. E., ... & Gogotsi, Y. (2017). Charge transfer induced polymerization of EDOT confined between 2D titanium carbide layers. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(11), 5260-5265.

12. Song, J., Guo, X., Zhang, J., Chen, Y., Zhang, C., Luo, L., ... & Wang, G. (2019). Rational design of free-standing 3D porous MXene/rGO hybrid aerogels as polysulfide reservoirs for high-energy lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(11), 6507-6513.
13. Luo, J., Zhang, W., Yuan, H., Jin, C., Zhang, L., Huang, H., ... & Tao, X. (2017). Pillared structure design of MXene with ultralarge interlayer spacing for high-performance lithium-ion capacitors. *ACS Nano*, 11(3), 2459-2469.
14. Yola, M. L., Atar, N., Qureshi, M. S., Üstündağ, Z., & Solak, A. O. (2012). Electrochemically grafted etodolac film on glassy carbon for Pb (II) determination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 1207-1215.
15. Yola, M. L., Uzun, L., Özaltın, N., & Denizli, A. (2014). Development of molecular imprinted nanosensor for determination of tobramycin in pharmaceuticals and foods. *Talanta*, 120, 318-324.
16. Bao, W., Shuck, C. E., Zhang, W., Guo, X., Gogotsi, Y., & Wang, G. (2019). Boosting Performance of Na–S Batteries Using Sulfur-Doped Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Nanosheets with a Strong Affinity to Sodium Polysulfides. *ACS nano*, 13(10), 11500-11509.
17. Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2014). Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 516(7529), 78-81.
18. Yu, P., Cao, G., Yi, S., Zhang, X., Li, C., Sun, X., ... & Ma, Y. (2018). Binder-free 2D titanium carbide (MXene)/carbon nanotube composites for high-performance lithium-ion capacitors. *Nanoscale*, 10(13), 5906-5913.
19. Yola, M. L., & Atar, N. (2014). A novel voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in p-aminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes: application to the simultaneous determination of quercetin and rutin. *Electrochimica Acta*, 119, 24-31.
20. Liang, X., Garsuch, A., & Nazar, L. F. (2015). Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium–sulfur batteries. *Angewandte Chemie*, 127(13), 3979-3983.
21. Xu, J., Su, D., Zhang, W., Bao, W., & Wang, G. (2016). A nitrogen–sulfur co-doped porous graphene matrix as a sulfur immobilizer for high performance lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(44), 17381-17393.
22. Su, D., Cortie, M., Fan, H., & Wang, G. (2017). Prussian Blue Nanocubes with an Open Framework Structure Coated with PEDOT as High-Capacity Cathodes for Lithium–Sulfur Batteries. *Advanced Materials*, 29(48), 1700587.

23. Tarleton, E. S. (2014). Progress in filtration and separation. *Academic Press*.
24. Zhang, Y., Jiang, X., Zhang, J., Zhang, H., & Li, Y. (2019). Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen and isoniazid using MXene modified screen-printed electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 130, 315-321.
25. Li, Q., Dou, X., Zhang, L., Zhao, X., Luo, J., & Yang, M. (2019). Oriented assembly of surface plasmon resonance biosensor through staphylococcal protein A for the chlorpyrifos detection. *Analytical and Bioanalytical chemistry*, 411(23), 6057-6066.
26. Ge, X., Zhou, P., Zhang, Q., Xia, Z., Chen, S., Gao, P., ... & Guo, S. (2020). Palladium single atoms on TiO<sub>2</sub> as a photocatalytic sensing platform for analyzing the organophosphorus pesticide chlorpyrifos. *Angewandte Chemie*, 132(1), 238-242.
27. Sankar, K., Lenisha, D., Janaki, G., Juliana, J., Kumar, R. S., Selvi, M. C., & Srinivasan, G. (2020). Digital image-based quantification of chlorpyrifos in water samples using a lipase embedded paper based device. *Talanta*, 208, 120408.
28. Nie, P., Zhu, D., Cui, Z., Qu, F., Lin, L., & Wang, Y. (2020). Sensitive detection of chlorpyrifos pesticide using an all-dielectric broadband terahertz metamaterial absorber. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 307, 127642.
29. Zhao, W., Guo, Y., Zhao, Q., Sun, J., Wang, Z., & Sun, X. (2020). The Fabrication of an Impedance Immunosensor Based on Interdigitated Array Microelectrodes and Normalized Impedance Changes for Chlorpyrifos Residue Detection. *Int. J. Electrochem. Sci*, 15, 293-303.
30. Ma, P., Wang, L., Xu, L., Li, J., Zhang, X., & Chen, H. (2020). Rapid quantitative determination of chlorpyrifos pesticide residues in tomatoes by surface-enhanced Raman spectroscopy. *European Food Research and Technology*, 246(1), 239-251.
31. Ren, X., Liu, H., & Chen, L. (2015). Fluorescent detection of chlorpyrifos using Mn (II)-doped ZnS quantum dots coated with a molecularly imprinted polymer. *Microchimica Acta*, 182(1-2), 193-200.
32. Yola, M. L., & Atar, N. (2017). A highly efficient nanomaterial with molecular imprinting polymer: carbon nitride nanotubes decorated with graphene quantum dots for sensitive electrochemical determination of chlorpyrifos. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6), B223.
33. Akkaya, E., Bozyiğit, G. D., & Bakirdere, S. (2019). Simultaneous determination of 4-tert-octylphenol, chlorpyrifos-ethyl and penconazole by GC-MS after sensitive and selective preconcentration with stearic acid coated magnetic nanoparticles. *Microchemical Journal*, 146, 1190-1194.
34. MEB,(2011). Kimyasal Biyolojik Radyasyon Ve Nükleer (Kbrn) Tehlikelerde Acil Yardım Ankara,

35. Kim I., Lee S., Kim S.D. (2019). Determination of toxic organic pollutants in fine particulate matter using selective pressurized liquid extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1590,39–46.
36. Prathap M. U.A., Sun S., Xu Z.J. (2016). An electrochemical sensor highly selective for lindane determination: a comparative study using three different  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures, *RSC Advances*, 6, 22973-22979
37. Collimore W.A., Bent G. A. (2020). A newly modified QuEChERS method for the analysis of organochlorine and organophosphate pesticide residues in fruits and vegetables, *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 128.
38. Masibi K.K., Fayemi O.E., Adekunle A.S., Sherif E.-S.M., Ebenso E.E. (2018). Electrocatalysis of lindane using antimony oxide nanoparticles based-SWCNT/PANI nanocomposites, *Frontiers in chemistry*, 6, 423.
39. Anirudhan T S., Alexander S. (2015). Design and fabrication of molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensor from the surface modified multiwalled carbon nanotube for the determination of lindane ( $\gamma$ -hexachlorocyclohexane), an organochlorine pesticide, *Biosens. Bioelectron.* 64,586–593.
40. Thanalechumi P., MohdYusoff A.R., Yusop Z. (2019). Green sensors for voltammetric determination of lindane in water samples using bare and nylon 6,6 modified pencil electrodes, *Analytical Methods*, 11, 4899-4909.
41. Yola ML, Eren T, Atar N. (2015). “A sensitive molecular imprinted electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated graphene oxide: Application to selective determination of tyrosine in milk”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 149-157.
42. Yola M.L., Atar N. (2014). A novel voltammetric sensor based on gold nanoparticles involved in p-aminothiophenol functionalized multi-walled carbon nanotubes. Application to the simultaneous determination of quercetin and rutin, *Electrochimica Acta* 119, 24–31
43. Yola M.L., Gupta V.K., Atar N. (2016). “New molecular imprinted voltammetric sensor for determination of ochratoxin A”, *Materials Science and Engineering: C*, 61, 368-375
44. Atar, N., Yola M.L., Eren T. (2016). Sensitive determination of citrinin based on molecular imprinted electrochemical sensor, *Applied Surface Science* 362 ,315- 322.
45. Yola M.L, Atar N, Qureshi MS, Üstündağ Z, Solak AO. (2012). ‘Electrochemically grafted etodolac film on glassy carbon for Pb (II) determination. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 171-172, 1207-1215.
46. Yola M.L., Göde C., Atar N. (2017). Molecular imprinting polymer with polyoxometalate/ carbon nitride nanotubes for electrochemical recognition of bilirubin, *Electrochimica Acta* 246, 135–140.



47. Shen, X.T Zhu.L.H.. Wang. N. (2012). Molecular imprinting for removing highly toxic organic pollutants. *Chem Commun* 48(6): 788–79).
48. Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A.C.M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 102–116.
49. Deborah C. Smegal, M.P.H., Risk Assessor (2000). U.S. Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs. *Health Effects Division 7509*
50. Kadirsoy, S., Atar, N., & Yola, M. L. (2020). Molecularly imprinted QCM sensor based on delaminated MXene for chlorpyrifos detection and QCM sensor validation. *New Journal of Chemistry*, 44(16), 6524-6532.





Cite this: *New J. Chem.*, 2020, **44**, 6524

## Molecularly imprinted QCM sensor based on delaminated MXene for chlorpyrifos detection and QCM sensor validation

Selcen Kadirsoy,<sup>a</sup> Necip Atar<sup>b</sup> and Mehmet Lütfi Yola<sup>a,c</sup>

Chlorpyrifos (CHL) is one of the most frequently used broad-spectrum organophosphate insecticides. Especially, its incorrect and uncontrolled usage cause public concern about food and environment safety. In this report, a new molecularly imprinted quartz crystal microbalance (QCM) sensor on delaminated sulfur-doped MXene (d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene) was prepared for CHL. The structures of the bare MAX phase (Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>), sulfur-doped MAX phase (S-Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>), wrinkled sulfur-doped MXene (S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene) and d-S-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>S<sub>x</sub> MXene were highlighted by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and X-ray diffraction (XRD). The CHL imprinted QCM sensor was prepared in the presence of MAGA and CHL in 2 : 1 molar ratio. From the analytical results  $1.0 \times 10^{-12}$ – $1.0 \times 10^{-10}$  M and  $3.0 \times 10^{-13}$  M were found to be the linearity range and detection limit (LOD), respectively. Furthermore, the CHL imprinted QCM sensor was examined in terms of stability, repeatability, reproducibility and reusability. Finally, the imprinted sensor was applied to orange juice samples, and a high recovery was obtained.

Received 24th February 2020,

Accepted 27th March 2020

DOI: 10.1039/d0nj00951b

rsc.li/njc

### 1. Introduction

CHL (*O,O*-diethyl *O*-3,5,6-trichloropyridin-2-yl phosphorothioate) is a crystalline organophosphate insecticide and is hazardous especially to aquatic organisms.<sup>1</sup> CHL abuse results in long-term adverse effects on food samples. Hence, an important hazard to human health occurs.<sup>2</sup> CHL analysis in food products is extremely important in the field of food safety. Traditional analytical methods such as high-performance liquid chromatography (HPLC),<sup>3</sup> gas chromatography<sup>4</sup> and mass chromatography<sup>5</sup> were developed for CHL detection. Nonetheless, difficult sample pretreatment, long analysis and costly instrumentation are needed for sensitive applications in these methods. Hence, more simple and easy analytical methods such as voltammetric sensors were prepared and applied for CHL quantification in the literature.<sup>6,7</sup> Nonetheless, crucial disruptions occur due to low sensitivity and selectivity towards the analyte molecule in electrochemical methods.

Currently, the molecular imprinting technique is utilized to synthesize molecularly imprinted polymers with specific recognition sites to target molecules for selective and economic sensor developments.<sup>8</sup> This technique is based on polymerization around the analyte molecule. Thus, it forms specific cavities in the cross-linked polymeric matrices.<sup>9</sup> MIPs can be prepared by free-radical polymerization, UV polymerization, electrochemical polymerization and so on.<sup>10</sup> In recent years, highly selective sensors have been developed by using the molecular imprinting technique for pharmaceuticals, toxic chemicals, biomolecules<sup>11–13</sup> and microorganism analysis.<sup>14</sup>

MXenes are a novel two-dimensional materials and consist of early transition metal carbides and/or carbonitrides. MXenes are developed by etching of the A element from the MAX phases (M: Ti, V, Nb; A: is IIIA or IVA element; X: C and/or N). They are represented by the formula M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>T<sub>x</sub> (T: –OH, F and/or O; n: 1–3)<sup>15,16</sup> and have significant properties such as large surface area, excellent electrical conductivity, compatibility with water and organic solvents and easy fabrication at room temperature.<sup>17,18</sup> Owing to these structural and electrical properties, MXenes are utilized for important applications including supercapacitors<sup>19</sup> and sensors.<sup>20,21</sup> Especially, because of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>'s high mechanical strength and good catalytic properties, it is the most used form of MXenes.<sup>22</sup> Currently, MXenes are utilized in surface imprinting. For example, the electrochemical sensor based on the MXene/amino carbon nanotube composite and a molecularly imprinted

<sup>a</sup> Department of Chemical, Biological, Radiological, Iskenderun Technical University, Nuclear (CBRN) Threats Management, Hatay, Turkey

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Pamukkale University, Faculty of Engineering, Denizli, Turkey

<sup>c</sup> Department of Biomedical Engineering, Iskenderun Technical University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Hatay, Turkey. E-mail: mlutfiyola@iste.edu.tr; Fax: +903266135613; Tel: +903266135600

**DİZİN****K**

KBRN;5

Klorprifos;8

Kuars Kristal Mikroterazi;13

**M**

Moleküler Baskılama;10

**P**

Pestisit;16

**S**

Sensör;12



TEKNOVERSITE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

**İSTE**

