



Moleküler Baskılı Polimerler ile Modifiye Edilmiş Karbon Pasta Elektrotlarla Thiuramın Voltametrik Tayini

Mert Soysal^{1*}, Ali Ersin Karagözler²

¹ Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 09010, Aydın, Türkiye
² Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 09010, Aydın, Türkiye

(İlk Geliş Tarihi 31 Ekim 2018 ve Kabul Tarihi 10 Aralık 2018)

(DOI: 10.31590/ejosat.476017)

Öz

Spesifik tanıma özelliği bakımından molekül baskılama tekniği, üç boyutlu polimerik malzemelerin hazırlanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Üç boyutlu olarak çapraz bağlanmış polimerik malzemeler, kalıp molekülünün bulunduğu ortamdaki fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilirler. Daha sonra, uygun sökme prosedürüyle kalıp molekülünün şekil, boyut ve fonksiyonel gruplarına ait tamamlayıcı tanıma bölgeleri oluşturulur. Böylelikle, molekül baskılı polimerler, kalıp moleküle karşı seçici özellik göstermesinin yanı sıra kararlı bir yapıda bulunması, sıcaklığa ve basınca karşı dayanıklı, kimyasallara karşı dirençli olmaları ve tekrar kullanılabilirlikleri gibi özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde, moleküler baskılama tekniği, kromatografi, sensör vb. gibi çeşitli analitik tekniklerle başarı bir şekilde birleştirilmiştir.

Bu çalışmada, thiuram baskılı mikroküreler sentezlendi ve FT-IR spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile karakterize edildi. Thiuram molekülü baskılanmış polimerlerle modifiye edilmiş olan karbon pasta elektrot (CPE), diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanılarak thiuram etken maddesi içeren pestisit örneğinde thiuram tayini yapılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Thiuram, Elektrokimyasal Sensör, Moleküler Baskılı Polimerler, Karbon Pasta Elektrot

Voltammetric Determination of Thiuram by Carbon Paste Electrodes Modified with Molecular Imprinted Polymers

Abstract

Molecular imprinting has become a powerful tool for the preparation of three dimensional polymeric materials with special recognition ability. The three dimensionally cross-linked polymeric materials are obtained by polymerization of functional monomers in the presence of template molecule. Then, leaching of template molecules by a leaching procedure generates the recognition cavities complementary to the shape, size and functional groups of the template molecules. Thus, molecularly imprinted polymers are often used because of their stability, their resistance to temperature and pressure, resistance to effects of the chemicals and their re-use, as well as their selective properties against template molecule. Nowadays, molecular imprinting technique has been successfully assembled with a several of analytical techniques in chromatography, sensor etc.

In this study, thiuram imprinted microbeads were synthesized and characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). A carbon paste electrode (CPE) was modified with thiuram molecular imprinted polymer (MIP) and used for the determination of thiuram in active substance of pesticide sample by Differential Pulse Voltammetry (DPV).

Key words: Thiuram, Electrochemical Sensor, Molecularly Imprinted Polymers, Carbon Paste Electrode

¹ Sorumlu Yazar: Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 09010, Aydın, Türkiye, mertsoysal@gmail.com

1. Giriş

Pestisitler, tarım mücadelesinde hedef canlı organizmalara karşı kullanılan, yok etme, engelleme, çevreden uzaklaştırma ve azaltmada etkili olan kimyasallardır (Yan ve ark., 2018). Pestisitlerin kullanımı, dünya nüfusunu karşılayacak gıda ürünlerinin elde edilmesi açısından bir zorunluluktur. Bu nedenle, sadece çiftçiler için değil, aynı zamanda tüketiciler için de hayati öneme sahiptir (Pundir ve Chauhan, 2012; Songa ve Okonkwo, 2016; Eddleston et al., 2008). Öte yandan, son kullanıcının bilinçsiz ve yanlış kullanımı, doğrudan veya dolaylı olarak insan ve çevre sağlığını tehdit edebilir (Kumar ve ark., 2015; Long ve Krupke ve ark., 2016). Ayrıca, kontrollü miktarlarda kullanılan pestisitler, besin zincirindeki bitki dokularında birikime neden olarak canlı organizmalar üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir (Zhang ve ark., 2017; Xia ve ark., 2018).

Dithiokarbamat grubu pestisitler geniş bir etki mekanizmasına sahip olduklarından dolayı bir çok sebze-meyve ürününde yaygın olarak kullanılmaktadır. Avrupa Birliği Ülkelerinde bu sınıfa ait pestisitler için limit sınır değerleri belirlenmiştir. Ülkemizde de bu değerler, Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından belirlenmiştir. Dithiokarbamatların kullanım alanı fazla olmasına rağmen doğrudan analizleri zordur. Bunun nedeni de, hem suda hem de yaygın organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin düşük olmasıdır (Kitagawa ve ark., 2002; Alizadeh ve ark., 2015; Stankovic ve Kalcher, 2016; Gao ve ark., 2016; Szabela ve ark., 2017).

Thiuram, tohum koruma ve hasat sonrası olmak üzere iki farklı alanda da kullanılan bir pestisittir. Thiuram, solunum veya sindirim yoluyla alındığında orta derecede toksik etki göstermesine rağmen cilt tarafından emilimi ise kısmen toksittir.

Molekül baskılama tekniği temel olarak üç basamakta meydana gelir. Birinci basamakta, fonksiyonel grup veya gruplar ihtiva eden monomer, kalıp molekül ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler ile ön kompleks oluşturulur. İkinci basamakta, oluşturulan bu ön kompleks, uygun bir çapraz bağlayıcı ve polimer başlatıcısı yardımıyla polimerleştirme işlemi başlatılır. Son olarak da, baskılanmış polimer uygun bir çözücü ve/veya çözücü sistemi ile yıkanarak yapıdaki kalıp molekülünün uzaklaştırılması sağlanır. Böylelikle elde edilen polimerik yapı, kalıp molekülün yani analitin üç boyutlu kimyasal yapısını tanıyan ve oldukça seçici özellik taşıyan bir akıllı malzeme elde edilir (Orozco ve ark., 2013; Soysal ve ark., 2013; Tang ve ark., 2016). Spesifik bağlanma bölgeleri ihtiva eden molekül baskılı polimerler, yüksek özgülükleri, kolay hazırlanabilmeleri, fiziksel ve kimyasal anlamda dayanıklı malzeme olması nedeniyle birçok analitik uygulamada sık olarak kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu (Demirkurt ve ark., 2018; Garcia ve ark., 2018), kromatografi (Bayram ve ark., 2017; Xu ve ark., 2018), katalitik (Ou ve ark., 2018) ve sensör (Li ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018; Ou ve ark., 2018) uygulamaları gibi analitik tekniklerde molekül baskılı polimerlerin kullanımına yönelik çalışmalar, 2000'li yıllardan itibaren hızlı bir yükseliş içerisinde olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak bir dithiokarbamat pestisit sınıfında bulunan thiuram, metakrilik asit, etilenglikol dimetakrilat ve 2,2'-azoisobütironitril kimyasalları (sırasıyla kalıp molekül, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı) ile baskılı polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen thiuram baskılı polimerin

baskılama etkinliği, döngülü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) kullanılarak, baskılanmış polimer (MIP) ve baskılanmamış polimer (NIP) ile hazırlanmış karbon pasta elektrotlarla elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kimyasallar ve Cihazlar

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), metakrilik asit (MAA), polivinil alkol, 2,2'-azoisobütironitril, metanol, asetik asit, borik asit, sodyum monofosfat, sodyum dihidrojen fosfat, hidroklorik asit, fosforik asit, disulfiram, thiuram, tetraizopropilthiram disülfid, mineral yağı Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya), kloroform ve sodyum asetat Riedel de Haen (Seelze, Almanya)'den satın alınmıştır.

Deneylerde, MTOPS 60 W Digital mekanik karıştırıcı, IVIUM Compact Stat Plus Modul elektroanalizör, IKEMAG ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, NÜVE EV018 Vakum etüvü, JSR JSON-100 Etüv, Labconco WaterPro PS ultra saf su cihazı, Thermo Scientific Orion 3 star pH metre, Rocker 600 vakum pompası, VELD Multistirrer 15 manyetik karıştırıcı, Bandolin Sonorex ultrasonik banyo ve NÜVE EV018 vakum etüvü kullanılmıştır.

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilim Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Fourier Transform Infrared Speksroskopi (FT-IR) spektrofotometresi (Varian FTS 7000, ABD) kullanılarak polimer/monomer içeren KBr pellet hazırlanıp sentezlenen polimerler karakterize edilmiştir. Ayrıca, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan Taramalı Elektron Mikroskopu'nda (SEM) (FEI Quanta 250 FEG, ABD) sentezlenen polimerlerin yüzeylerini Au ile iletken hale getirilmesinden sonra yüzey morfolojisi incelenmiştir.

Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrokimyasal hücrelerde kullanılan tampon çözeltiler deney aşamasına kadar cam şişelerin içerisinde +4 °C'de buzdolabında saklandı.

2.2. Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması

Önerilen bu çalışmada kullanılan yalın karbon pasta elektrotlar (CPE), (Soysal ve ark., 2013) çalışması referans alınarak, 1 g karbon pasta içeriğinde 0.70 g grafit tozu ve 0.30 g nujol var olacak şekilde hazırlandı. MIP veya NIP içeren CP elektrotlar ise konulan grafit tozunun çeyreği polimer olacak şekilde grafit matrisine en az 1 gün boyunca sabit sıcaklığı 40°C olacak şekilde vakumlanmış polimerlerin eklenmesiyle hazırlandı. Elde edilen CP elektrodun yüzeyinin düzgün ve pürüzsüz yapıda olması için mumlanmış kağıt üzerinde ölçüme hazırlandı.

2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Tüm elektrokimyasal ölçümlerde, BAS model C3 Faraday kafesi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisinde MIP, NIP ve yalın elektrotlar çalışma elektrodu, Ag/AgCl (3.0 M KCl) referans elektrodu ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

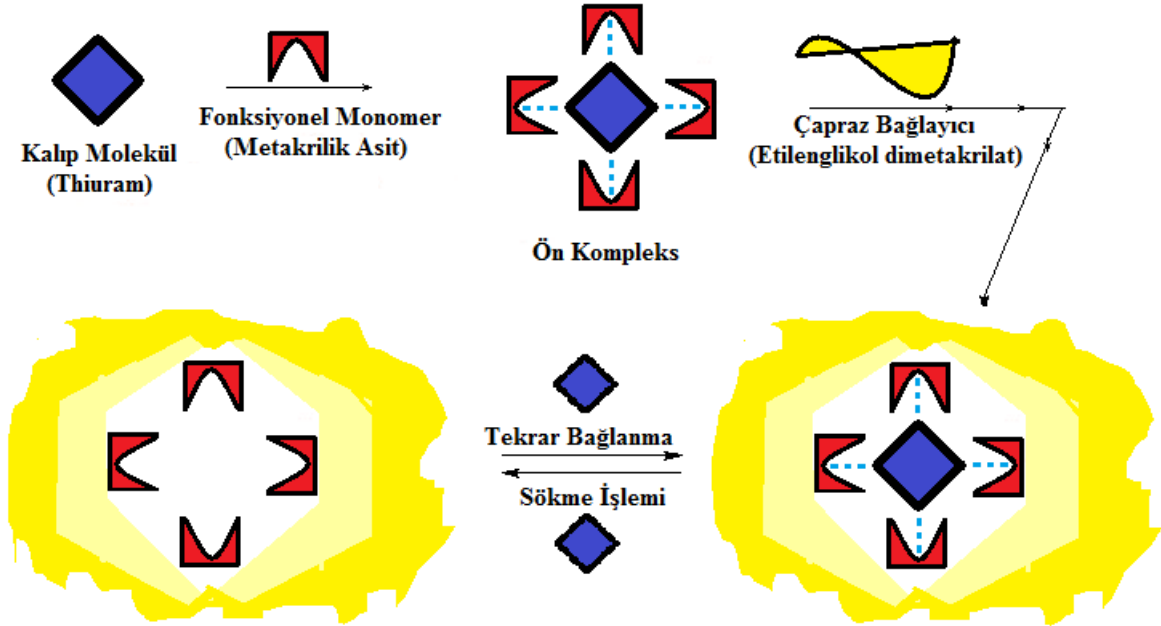
2.4. Baskılı Polimer Sentezi

Metakrilik asit (MAA) monomerinin 4 mmol'ü ile 0.5 mmol Thiuram (THI) molekülü, ön kompleks meydana getirmek için yaklaşık 1 saat boyunca 5 mL kloroform içerisinde herhangi bir ısı işlemi yapılmadan karıştırıldı. Oluşturulan bu komplekse 20 mmol etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı eklenildi. Farklı bir beher içerisinde, süspansiyon polimerizasyonda kullanılması gereken su fazı için 250 mg polivinil alkol (PVA) 25 mL ultra saf suda hazırlanan çözelti, polimerleşmenin gerçekleştirilmesi için yuvarlak dipli balona aktarıldı. Bu aşamadan sonra balonun içerisine 20 mg 2,2'-azoizobütironitril (AIBN) ilave edilerek polimerizasyonun başlaması sağlandı. Balonun içindeki karışım, sıcaklığı 60 °C olacak şekilde yağ banyosuna konulup mekanik karıştırıcı ile 1 gün boyunca 400 rpm hızında karıştırılması sağlandı. Aynı işlemler kalıp molekül içermeyen kontrol polimeri (NIP) elde etmek için tekrarlandı.

2.5. Thiuram Baskılı Polimerden Kalıp Molekülünün Uzaklaştırılması

Sentezlenen molekül baskılı polimerin yapısında bulunan THI'nin polimerik yapıdan uzaklaştırılması için Soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Soxhlet haznesine selülozdan yapılmış bir kartuşun içerisine konulan polimer, metanol-asetik asit (9:1) karışımında en az 1 gün süren yıkama işlemi yapıldı. Bu aşamadan sonra, kalıp molekülü uzaklaştırılmış polimer, en az 1 gün olacak şekilde 40 °C'lik vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması başlığı altında anlatıldığı gibi elektrotlar hazırlandı ve polimer yapısındaki kalıp molekülün varlığının tespiti için diferansiyel puls voltametrisinden (DPV) yararlanıldı. Aynı işlemler kontrol polimer ve yalnız karbon pasta elektrotlar için de yapıldı.

Thiuram baskılı polimer sentezi ve thiuram molekülünün yapıdan uzaklaştırılmasının şematik gösterimi aşağıda Şekil 1'de gösterilmiştir.



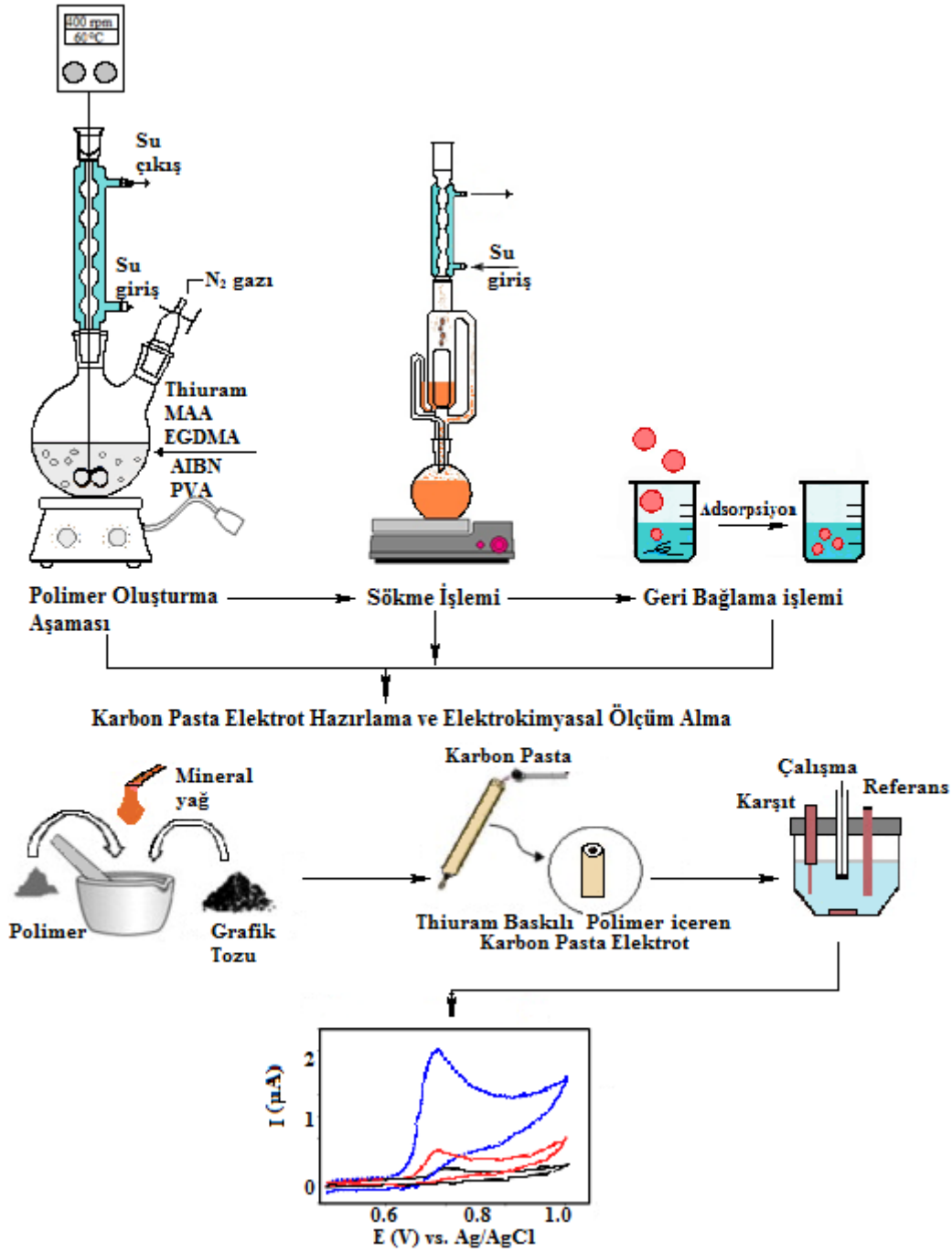
Şekil 1. Thiuram baskılı mikroküreler hazırlanırken meydana gelen olası tepkimelerin şematik gösterimi

2.6. Elektrokimyasal Ölçümler

Karbon pasta elektrotların hazırlanması başlığında anlatıldığı gibi hazırlanan karbon pasta elektrotlar ile 0.5 M pH 4.8 asetat tampon çözeltisi (ABS) içerisinde

(+0.5 V) - (+1.4 V) potansiyel aralığında tarama hızı 10 mV s⁻¹ olacak şekilde DPV kullanılarak elektrokimyasal ölçümler yapıldı.

Deneyde yapılan işlemlerin şeması Şekil 2'de gösterilmiştir.



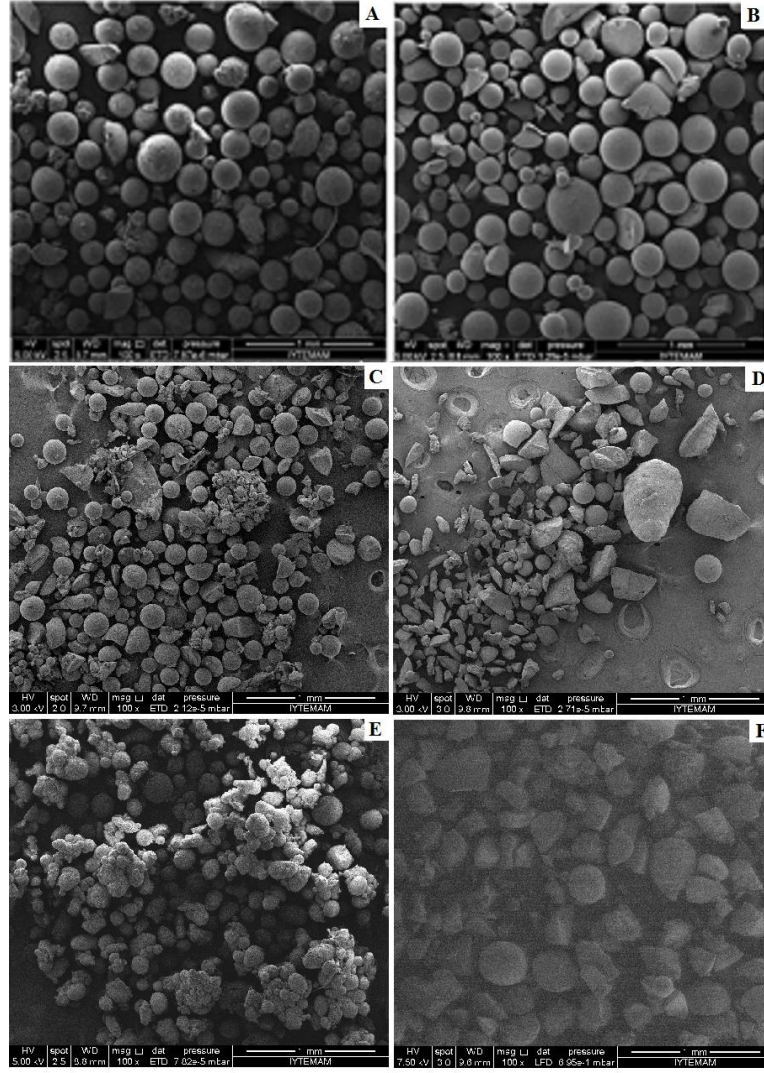
Şekil 2. Thiuram baskılı polimer sentezi aşamalarında yapılan işlemlerin şematik gösterimi

3. Bulgular ve Tartışma

Literatürde MIP ile yapılmış çalışmalar gözönüne alınarak (Alizadeh, 2008; Alizadeh ve ark., 2012; Alizadeh, 2010; Kang ve ark., 2012; Muti ve ark., 2015); 0.5:4:20, 1:4:20 ve 2:4:20 (sırasıyla kalıp molekül:monomer:çapraz bağlayıcı) mol oranlarında olmak üzere üç farklı polimer sentezi yapıldı. 0.5:4:20 mol oranında sentezlenen polimerin yüzey morfolojisinin diğer mol oranında sentezlenen polimerin yüzey morfolojisi ile kıyaslandığında, elde edilen polimerlerin tam bir küre olduğu ayrıca boyutlarının da mikrometre çapında olduğu

sonucuna varılmıştır. Diğer mol oranlarında sentezlenen polimerlerin agregasyon halinde olduğu Şekil 3'de görülmektedir. Ayrıca, 0.5:4:20 mol oranında sentezlenen polimerlerle hazırlanan karbon pasta elektrotlar (CPE) ile elde edilen THI'e ait yükseltgenme pik sinyalinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ve SEM görüntüleri gözönüne alındığında baskılı polimer sentezinin bu mol oranında (0.5:4:20) yapılmasının doğru olacağı sonucuna varıldı.

Şekil 3'de farklı mol oranlarına göre sentezlenen MIP ve NIP polimerlerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir.

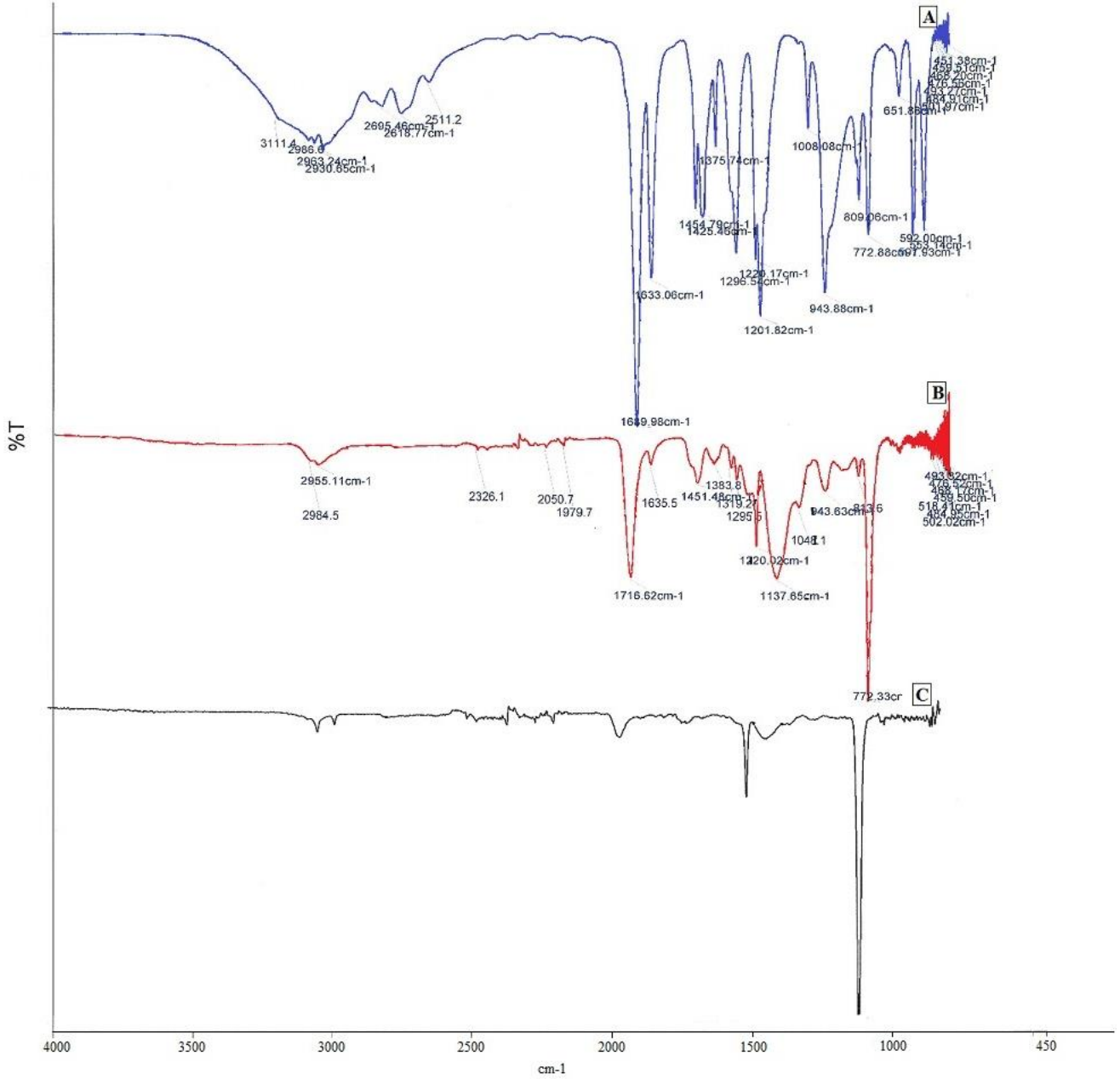


Şekil 3. Farklı mol oranları kullanılarak elde edilmiş polimerlerin SEM görüntüleri (1 mm); 0.5:4:20 mol oranı ile yapılmış polimerin A) MIP, B) NIP ; 1:4:20 mol oranı ile yapılmış polimerin C) MIP, D) NIP polimeri ; 2:4:20 mol oranı ile yapılmış polimerin E) MIP, F) NIP

Şekil 3'e göre, elde edilen MIP ve NIP'ların şekillerinin tam bir küre olduğu ayrıca, boyutlarında istenen şekilde mikro büyüklüğünde olduğu görülmektedir.

Şekil 4'de görülen FT-IR spektrumuna göre, metakrilik asidin karboksil grubuna kalıp molekülünün bağlanması

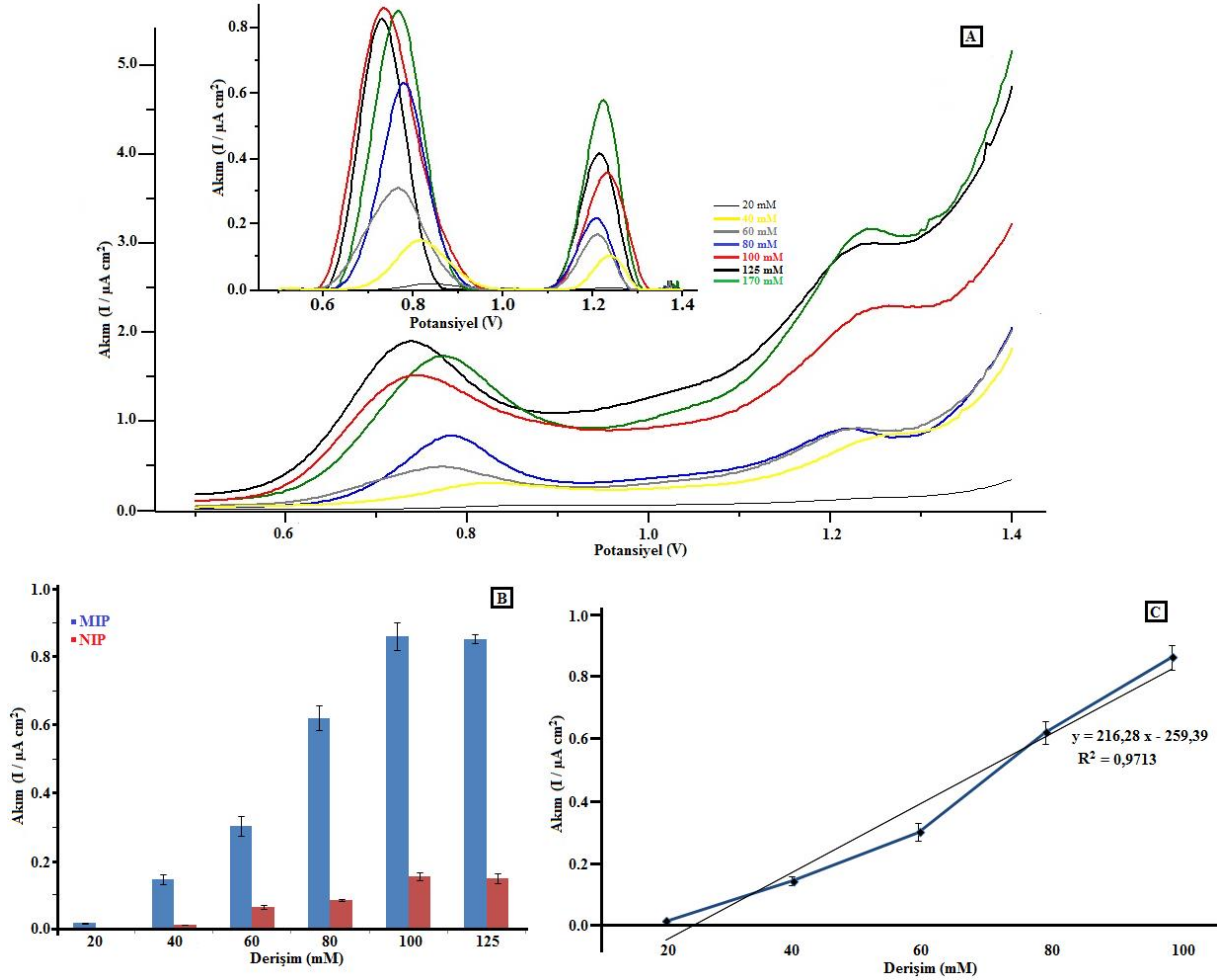
sonucunda, metakrilik asitteki C=O, C=C ve C-O gerilme piklerinin 1639.98, 1633.06, 1201.82 cm^{-1} 'den 1721.88, 1637.06 ve 1137 cm^{-1} 'e kaymıştır. MIP ve NIP spektrumlarında 1137 cm^{-1} dalga boyunda görülen C-O piki çapraz bağlayıcının yapısında bulunduğundan pik şiddeti artmıştır.



Şekil 4. A) MAA, B) MIP ve C) NIP'in FT-IR spektrumları

Bu aşamadan sonra, THI-MIP ve NIP polimerlerinin en fazla ve kararlılıkta absorplayacağı thiuram molekülünün derişiminin belirlenmesi amacıyla 20 mM ile 170 mM derişim aralığında yedi farklı derişimde THI çözeltisi hazırlandı. Her bir derişimden 5 mL bir behere alınarak içerisine 50 mg polimer

(MIP ve NIP) ilave edilerek 1 saat boyunca polimerlere kalıp molekülünün geri bağlanması sağlandı. Bu süre sonunda, polimerler çözelti ortamından süzülerek alınıp kurutuldu. Kurutulan polimerler ile karbon pasta elektrotlar hazırlandı. Hazırlanan CP elektrotlar ile DPV tekniği kullanılarak thiurama ait yükseltgenme pikleri ölçüldü. Elde edilen voltamogramlar ve kalibrasyon eğrisi Şekil 5'de gösterilmektedir.

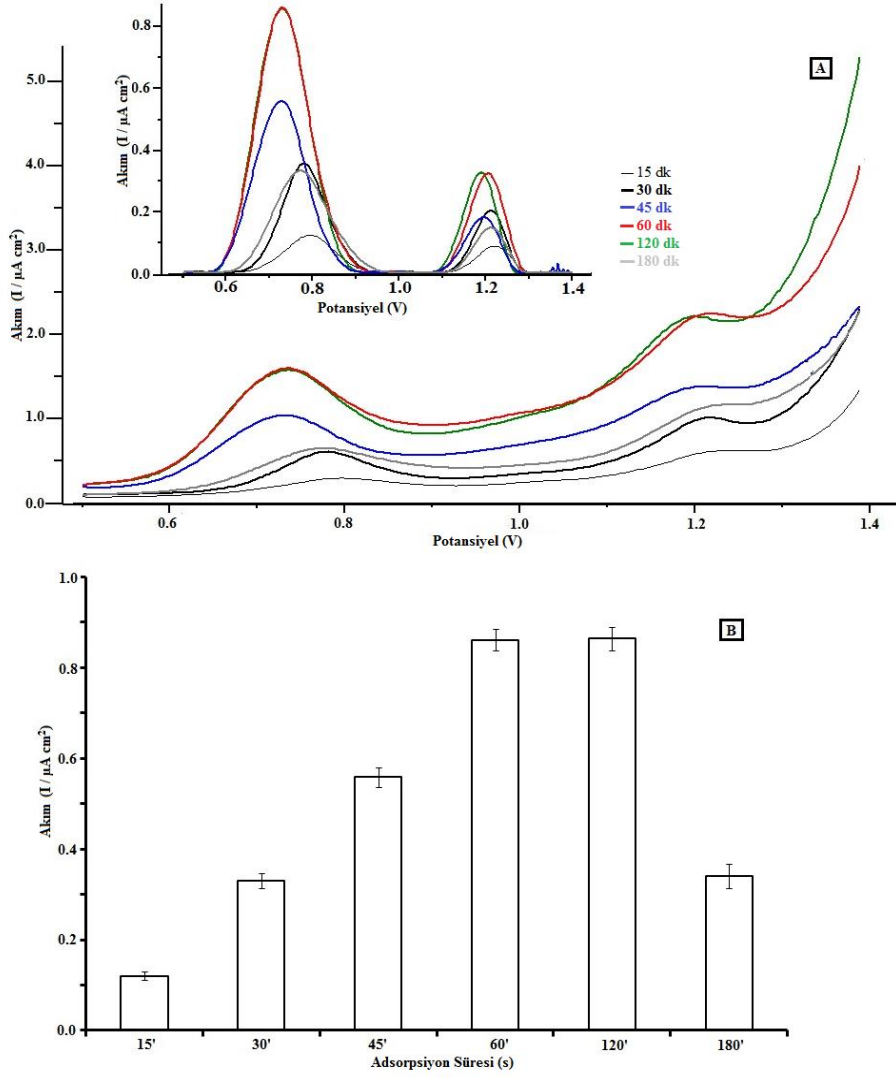


Şekil 5. Farklı derişimlerde THI çözeltileri ile THI adsorplanmış polimerler kullanılarak hazırlanmış CPE'ler ile elde edilmiş THI yükseltgenme sinyallerinin karşılaştırılması A) DP voltamogram B)Histogram C) Kalibrasyon eğrisi (n:10)

Şekil 5A incelendiğinde, 100 mM THI çözeltileri kullanılarak hazırlanmış CP elektrotlar ile THI' ait en yüksek yükseltgenme sinyalinin meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu derişimden sonra diğer iki derişimde (125 ve 170 mM) kalıp molekülünün geri bağlanması sonucunda elde edilen pik akım değerleri, 100mM ile elde edilen pik akım değerlerine oldukça yakın olduğu Şekil 5A'da görülmektedir. Şekil 5A'da elde edilen pik akım değerlerine göre 20-100 mM derişim aralığındaki veriler kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 5C). Şekil 5C'e göre, THI derişimi ile yükseltgenme akım şiddetleri arasında bir korelasyon olduğu

($R^2 : 0.9713$) ayrıca, Miller ve Miller (2010)'deki yöntemle göre tayin sınırının 1.7 mM (%97.5) olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

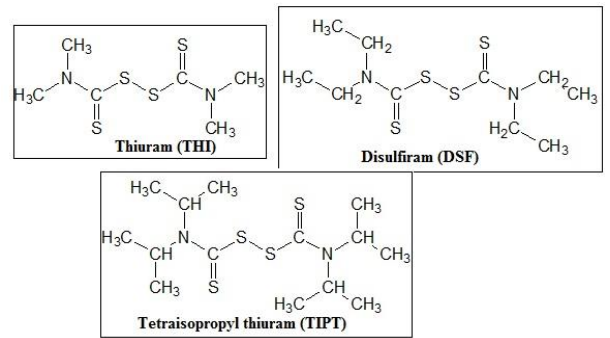
Bir başka optimize edilmesi gereken faktör ise, adsorplanma süresidir. Bu çalışma için, derişim çalışması sonucunda belirlenen 100 mM THI çözeltileri içerisinde 50 mg polimer konularak farklı sürelerde (15-180 dk aralığında) adsorpsiyon yapması sağlandı. Hazırlanan CP elektrotlarla DPV tekniği kullanılarak ölçümler alındı. Elde edilen voltamogramlar ve histogram Şekil 6'da gösterilmektedir.



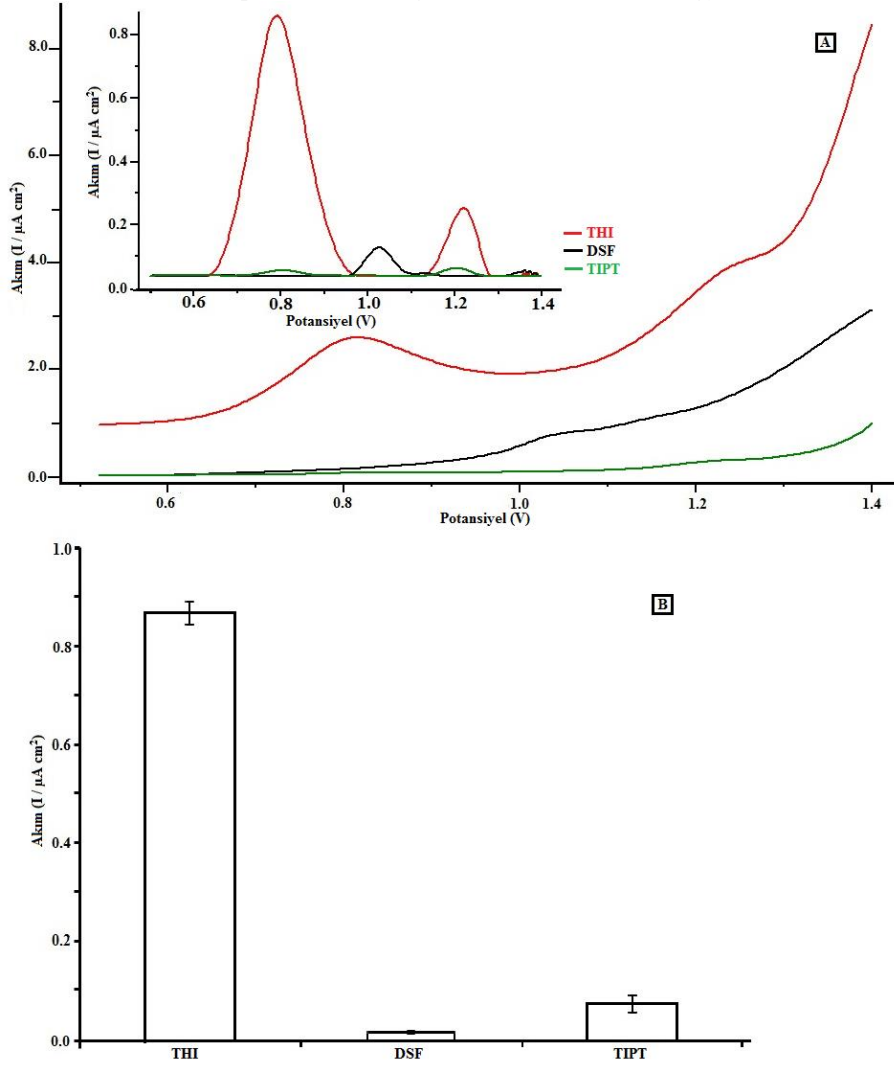
Şekil 6. Farklı sürelerde 0.1 M THI çözeltisi kullanılarak hazırlanmış CPE'ler ile elde edilmiş THI yükseltgenme sinyallerinin karşılaştırılması A) DP voltamogram B) Histogram (n:10)

Şekil 6 incelendiğinde, adsorpsiyon süresi 60 dk (864 nA, RSD (n:10) %2.9) oluncaya kadar giderek artan bir geri bağlanmanın gerçekleştiği, bu süreden sonra baskılı polimerin doygunluğa ulaştıktan sonra kalıp molekülünün seçici yuvadan tekrar ayrıldığı sonucunu düşündürmektedir. Bu süre optimal geri bağlanma süresi olarak seçilmiş olup bu aşamadan sonra yapılacak tüm deneylerde kullanıldı.

Kimyasal yapısı kalıp moleküle (thiuram) ile benzer yapıya sahip, açık yapıları Şekil 7'de gösterilen analog moleküller ile seçicilik çalışması yapıldı. 50 mg polimer, 100 mM kalıp molekül veya analog çözeltileri içeren farklı beherlerin içerisine konularak 1 saat boyunca adsorpsiyon yapması sağlandı. Bu sürenin sonunda polimerler süzülerek kurutuldu. Kurutulan polimerler ile CP elektrotlar hazırlanarak DPV tekniği uygulandı. Elde edilen voltamogramlar Şekil 8'de gösterilmektedir.



Şekil 7. THI-MIP'in seçicilik deneylerinde kullanılan moleküllerin açık yapıları

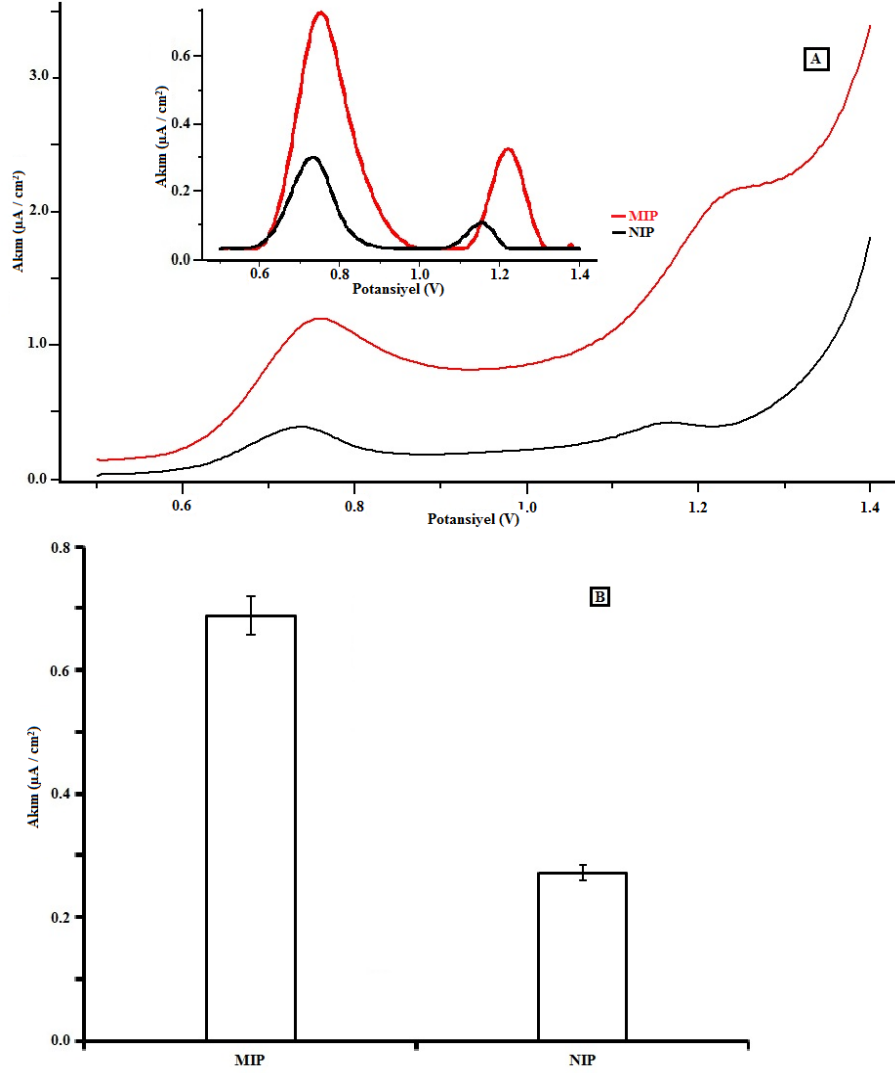


Şekil 8. Kalıp molekül ve analogların MIP-CPE'lerle elde edilmiş A) DP voltamogram B) Histogram (n:10)

Şekil 8'e göre, thiuram baskılı polimerlerin thiuram molekülüne oldukça seçimli olduğu ayrıca, kimyasal yapı bakımından kalıp moleküle benzeyen moleküllerin baskılanmış polimerlere bağlanmasının çok düşük olduğu görülmektedir.

Etken maddesi thiuram olan ve % 80 (a/a) thiuram içeren toz halindeki zirai ilaç kloroform içerisinde çözülerek önceki

çalışmalarda belirlenmiş olan derişimde hazırlandı. Hazırlanan bu pestisit çözeltisi içerisine MIP ve NIP eklenerek önceki çalışmada belirlenen adsorbsiyon süresince karıştırılarak bekletildi. Böylece, MIP ve NIP'ın gerçek pestisit matrisinden thiuramı geri bağlama kapasitesi incelendi.



Şekil 9. Optimal koşulları belirlenmiş MIP ve NIP'ların gerçek numunede uygulanması ile elde edilmiş olan A) DP voltamogram B) Histogram (n:10)

Şekil 9 incelendiğinde, MIP ile yapılan adsorpsiyon işlemi sonunda thiamin molekülü baskılanmış polimer yüzeyinde bulunan seçici yuvalara (bölgelere) NIP'a oranla yaklaşık 2.5 kat daha fazla bağlandığı görülmektedir.

4. Sonuç

Thiamin baskılı polimer sentezinin istenilen biçimde, mikropartikül boyutunda sentezlenmiştir. Elde edilen polimerin matrisinde polimere herhangi bir zarar vermeden kalıp molekülünün uzaklaştırılarak thiamin için seçici bölgeler meydana geldiği geri bağlanma çalışmaları ile tespit edildi. Elde edilen bu baskılanmış polimerin optimal koşulları belirlenerek thiamin molekülüne oldukça seçimli olduğu tespit edildi. Elde edilen mikroküre formundaki polimerlerin gerçek numunelere uygulanarak başarılı bir sonuç edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, FEF-11015 nolu doktora projesi olarak Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Alizadeh, T. 2008. Development of a molecularly imprinted polymer for pyridoxine using an ion-pair as template. *Analytica Chimica Acta* 623, 101-108.
- Alizadeh, T. 2010. Preparation of molecularly imprinted polymer containing selective cavities for urea molecules and its application for urea extraction. *Analytica Chimica Acta* 669, 94-101.
- Alizadeh, T., Memarabashi, N. 2012. Evaluation of the facilitated transport capabilities of nano- and micro-sized molecularly imprinted polymers (MIPs) in bulk liquid membrane system. *Separation and Purification Technology* 90, 83-91.
- Alizadeh, N., Kalhor, H., Karimi, A. 2015. Determination of thiamin residues in carola seeds, water and soil samples using solid-phase microextraction with polypyrrole film followed by ion mobility spectrometer. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 95, 57-66.
- Bayram, E., Yılmaz, E., Uzun, L., Say, R., Denizli, A. 2017. Multiclonal plastic antibodies for selective aflatoxin extraction from food samples. *Food Chemistry* 221, 829-837.
- Demirkurt, M., Olcer, Y. A., Demir, M. M., Eroğlu, A. E. 2018. Electrospun polystyrene fibers knitted around imprinted acrylate microspheres as sorbent for paraben derivatives. *Analytica Chimica Acta* 1014, 1-9.

- Eddleston, M., Buckley, N. A., Eyer, P., Dawson, A. H. 2008. Management of acute organophosphorous pesticide poisoning. *Lancet* 371, 597-607.
- Gao, S., Zhang, Z., He, L. 2016. Filter-based surface-enhanced Raman spectroscopy for rapid and sensitive detection of the fungicide ferbam in water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 96, 1495-1506.
- Garcia, R., Carreiro, E. P., Ramalho, J. P. P., Mirao, J., Burke, A. J., Gomes da Silva, M. D. R., Freitas, A. M. C., Cabrita, M. J. 2018. A magnetic controllable tool for the selective enrichment of dimethoate from olive oil samples: A responsive molecular imprinting-based approach. *Food Chemistry* 254, 309-316.
- Kang, S., Xu, Y., Zhou, L., Pan, C. 2012. Preparation of molecularly imprinted polymers: diethyl(3-methylureido)(phenyl)methylphosphonate as a dummy template for the recognition of its organophosphate pesticide analogs. *Journal of Applied Polymer Science* 124, 3737-3743.
- Kitagawa, E., Takahashi, J., Momose, Y., Iwahashi, H. 2002. Effects of the pesticide thiuram: genome-wide screening of indicator genes by yeast DNA microarray. *Environmental Science and Technology* 36, 3908-3915.
- Kumar, P., Kim, K. H., Deep, A. 2015. Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides. *Biosensors Bioelectronics* 70, 469-481.
- Li, Y., Liu, J., Zhang, Y., Gu, M., Wang, D., Dang, Y. Y., Ye, B. C., Li, Y. 2018. A robust electrochemical sensing platform using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted microsphere and its application on methyl parathion detection. *Biosensors and Bioelectronics* 106, 71-77.
- Long, E. Y., Krupke, C. H. 2016. Non-cultivated plants present a season-long route of pesticide exposure for honey bees. *Nature Communications* 7, 11629.
- Miller, J. N., Miller, J. C., 2010. *Statistic and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson Education Limited, (6th edition) 278s, England.
- Muti, M., Soysal, M., Nacak, F. M., Gençdağ, K., Karagözler, A. E. 2015. A novel DNA probe based on molecularly imprinted polymer modified electrode for the electrochemical monitoring of DNA. *Electroanalysis* 27, 1368-1377.
- Orozco, J., Cortes, A., Cheng, G., Sattayasamitsathit, S., Gao, W., Feng, X., Shen, Y., Wang, J. 2013. Molecularly imprinted polymer-based catalytic micromotors for selective protein transport. *Journal of the American Chemistry Society* 135(14), 5336-5339.
- Ou, S. H., Pan, L. S., Jow, J. J., Chen, H. R., Ling, T. R. 2018. Molecularly imprinted electrochemical sensor, formed on Ag screen-printed electrodes, for the enantioselective recognition of D and L phenylalanine. *Biosensors and Bioelectronics* 105, 143-150.
- Pundir, C. S., Chauhan, N. 2012. Acetylcholinesterase inhibition-based biosensors for pesticide determination: A review. *Analytical Biochemistry* 429:19-31.
- Songa, E. A., Okonkwo, J. O. 2016. Recent approaches to improving selectivity and sensitivity of enzyme-based biosensors for organophosphorous pesticides: A review. *Talanta* 155:289-304.
- Soysal, M., Muti, M., Esen, C., Gençdağ, K., Aslan, A., Erdem, K. A., Karagözler, A. E. 2013. A novel and selective methylene blue imprinted polymer modified carbon paste electrode. *Electroanalysis* 25(5), 1278-1285.
- Stankovic, D. M., Kalcher, K. 2016. Amperometric quantification of the pesticide ziram at boron doped diamond electrodes using flow injection analysis. *Sensors and Actuators B:Chemical* 233, 144-147.
- Szabela, D. A., Duda, Z. R., Lisowska, Z., Wolf, W. M. 2017. Heavy metal uptake by Herbs. V. metal accumulation and physiological effects induced by thiuram in *Ocimum basilicum* L. *Water, Air, Soil Pollution* 228, 334-348.
- Tang, Z. G., Liu, C. B., Wang, J., Li, H. M., Ji, Y., Wang, G. H., Lu, C. 2016. Preparation and characterization of monodisperse molecularly imprinted polymers for the recognition and enrichment of oleanolic acid. *Journal of Separation Science* 39, 1592-1602.
- Xia, N., Wang, Q. L., Liu, L. 2018. Nanomaterials-based optical techniques for the detection of acetylcholinesterase and pesticides. *Sensors* 15, 499-514.
- Xu, Y., Tang, Y., Zhao, Y., Gao, R., Zhang, J., Fu, D., Li, Z., Li, H., Tang, X. 2018. Bifunctional monomer magnetic imprinted nanomaterials for selective separation of tetracyclines directly from milk samples. *Journal of Colloid and Interface Science* 515, 18-26.
- Yan, X., Li, H., Su, X. 2018. Review of Optical Sensors for Pesticides. *Trends in Analytical Chemistry* 103, 1-20.
- Zhang, W. Y., Asiri, A. M., Liu, D. L., Du, D., Lin, Y. H. 2017. Nanomaterial-based biosensors for environmental and biological monitoring of organophosphorous pesticides and nerve agents. *Trends in Analytical Chemistry* 54, 1-10.
- Zhang, X., Yarman, A., Erdossy, J., Katz, S., Zebger, I., Jetzschmann, K. J., Altıntaş, Z., Wollenberger, U., Gyurcsanyi, R. E., Scheller, F. W. 2018. Electrosynthesized MIPs for transferrin: Plastibodies or nao-filters?. *Biosensors and Bioelectronics* 105, 29-35.