



**KARE DALGA SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE BİNAPAKRİL
FUNGUSİTİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Gülcan ÜNER

**YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gülcan ÜNER

01/06/2023

KARE DALGA SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE BİNAPAKRİL FUNGUSİTİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gülcan ÜNER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2023

ÖZET

Binapakril, dinitrofenol grubundan bir fungusit olup tarımsal alanlarda yaygın olarak mantarları ve akarları kontrol etmek için kullanılır. İnsanlar ve çevre için eser miktardaki pestisit dahi oldukça toksik olabileceğinden, bunların belirlenmesi için güvenilir, seçici, doğru ve duyarlı analitik yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu tez çalışmasında duyarlılığı ve seçiciliği yüksek olan elektrokimyasal tekniklerden yararlanarak binapakril fungusitinin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Bunun için adsorptif kare dalga sıyırma voltametrisi (Ads.SWSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılmış ve binapakrilin elektrokimyasal incelemesi camı karbon elektrot (GCE) üzerinde yapılmıştır. Çalışmaların başlangıcında bazı önemli parametrelerin optimizasyon işlemleri yapılarak en uygun pH, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, puls genliği, frekans, basamak potansiyeli tespit edilmiştir. pH 2 ile pH 12 arasında Britton-Robinson(B-R) tampon çözeltisi ile yapılan çalışmada, optimum pH 10 olarak bulunmuştur. Binapakril molekül formülü iki nitro grubu içerdiği için, bunlardan kaynaklanan iki indirgenme piki (pik 1:-695 mV'da - pik 2:-815mV'da) saptanmıştır. Binapakril'in kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayininde doğrusal çalışma aralığı 0.06 - 2.0 mg/L (1.86 x10⁻⁷ M- 6,20 x 10⁻⁶ M) olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 1. pik için 0,0194 mg/L (6.02x10⁻⁸M) ve 0,0648 mg/L (2.01x10⁻⁷M) ve 2. pik için 0,0202 mg/L (6.27x10⁻⁸M) ve 0,0673 mg/L (2.09x10⁻⁷M) bulunmuştur. Sonrasında, dinobuton, fenmedipham, cyprodinil, azinphos-methyl, cymoxanil, diafenthion ve chlorothanil gibi bazı pestisitlerin binapakril tayini üzerindeki girişim etkileri araştırılarak yöntemin seçiciliği gösterilmiştir. Önerilen yöntem, musluk suyu ve ticari meyve sularında binapakril fungusit tayini için uygulanmış ve sonuçlar % geri kazanım olarak hesaplanmıştır. 5.0 mg/L (1.55 x 10⁻⁵ M) katkılı musluk suyu, elma suyu ve üzüm suyu numuneleri için % geri kazanımlar, % 95 güven seviyesi ile sırasıyla 4.97 ± 0.07, 4.90 ± 0.04 ve 4.90 ± 0.06 mg/L bulunmuştur. Bağlı standart sapma (% RSD) ve bağlı hata değerleri (% RE) ise sırasıyla %1,41; %0,82; %1,22 ve % - 0,60; % -1,99; % -2,00 olarak bulundu. Sonuç olarak, %98 - %99,4 gibi nispeten yüksek geri kazanımlarla %1,41 ve % -1,99 gibi küçük göreceli standart sapmalar, geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olduğunu kanıtlar. Son olarak binapakril için, molekülün nitro grubu aracılığıyla 2e⁻/2H⁺ katılımıyla bir elektro-indirgeme mekanizması da önerilmiştir.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Pestisitler; voltametri, tayin, modifiye elektrotlar, karbon
Sayfa Adedi : 81
Danışman : Prof. Dr. Recai İNAM

INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF BINAPACRYL FUNGUSITE BY SQUARE WAVE STRIPPING VOLTAMETRY

(M. Sc. Thesis)

Gülcan ÜNER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2023

ABSTRACT

Binapacryl, a fungicide from the dinitrophenol group, is widely used in agriculture to control fungi and mites. Due to the potential toxicity of pesticides to humans and the environment, it is crucial to have reliable, selective, accurate, and sensitive analytical methods for their detection. This study focused on investigating the electrochemical behavior of binapacryl fungicide using highly sensitive and selective electrochemical techniques, namely adsorptive square wave stripping voltammetry (Ads.SWSV) and cyclic voltammetry (CV) on a glassy carbon electrode (GCE). The study began by optimizing important parameters such as pH, accumulation potential, accumulation time, pulse amplitude, frequency, and step potential. The optimal pH was found to be 10 when using a Britton-Robinson (B-R) buffer solution ranging from pH 2 to pH 12. Binapacryl contains two nitro groups in its molecular formula, resulting in two reduction peaks (-695 mV for peak 1 and -815 mV for peak 2). The linear working range for the determination of binapacryl through square wave stripping voltammetry was determined to be 0.06 - 2.0 mg/L (1.86×10^{-7} M - 6.20×10^{-6} M). The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for peak 1 were 0.0194 mg/L (6.02×10^{-8} M) and 0.0648 mg/L (2.01×10^{-7} M), respectively. For peak 2, the LOD and LOQ were 0.0202 mg/L (6.27×10^{-8} M) and 0.0673 mg/L (2.09×10^{-7} M), respectively. Furthermore, the study examined the interference effects of pesticides such as dinobuton, fenmedipham, cyprodinil, azinphos-methyl, cymoxanil, diafenthiuron, and chlorothalonil on the determination of binapacryl to assess the method's selectivity. To validate the proposed method, it was applied to determine binapacryl fungicide in tap water and commercial fruit juices. The results were reported as percentage recoveries. Samples spiked with 5.0 mg/L (1.55×10^{-5} M) of binapacryl in tap water, apple juice, and grape juice showed percentage recoveries of 4.97 ± 0.07 mg/L, 4.90 ± 0.04 mg/L, and 4.90 ± 0.06 mg/L, respectively, at a 95% confidence level. The relative standard deviation (% RSD) and relative error (% RE) values were found to be 1.41%, 0.82%, 1.22% and -0.60%, -1.99%, -2.00%, respectively. These results indicate the accuracy and precision of the developed method with relatively high recoveries ranging from 98% to 99.4% and small % RSD values. Finally, the study proposed an electroreduction mechanism involving the participation of $2e^-/2H^+$ through the nitro group of the binapacryl molecule.

Science Code : 20102

Key Words : Pesticides, voltammetry, determination, modified electrodes, carbon

Page Number : 81

Supervisor : Prof. Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başından sonuna her aşamasında yakın ilgisini esirgemeyen, geniş akademik bilgilerini benimle paylaşan danışmanım sayın Prof. Dr. Recai İNAM'a içtenlikle teşekkür ederim. Tüm çalışmalarımın sonuçlarını yakından takip ederek gerek deneysel gerekse teorik anlamda yönlendirmeleriyle büyük destek sağlayan Doç. Dr. Ersin DEMİR'e çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında akademik bilgilerini benden esirgemeyen aynı zamanda manevi destek veren sayın Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında manevi desteğini eksik etmeyen sayın Doç. Dr. Rukiye SAYGILI CANLIDİNÇ'e çok teşekkür ederim. Verdikleri desteklerle her zaman yanımda olan annem ve babama, hem manevi hem akademik alanda yardımları ve sabrı için eşim İbrahim ÜNER'e ve sürekli çalışmama izin verdiği için kızlarım Sârenur ve Neslin Ada'ya çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Pestisitler	5
2.1.1. Pestisitlerin tarihi	5
2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması	6
2.1.3. Pestisitlerin doğaya ve canlılara olumsuz etkileri	8
2.1.4. Pestisitlerin kullanımı sırasında önemli olan etkenler	9
2.2. Elektrokimya ile İlgili Temel Bilgiler.....	10
2.2.1. Elektrokimya	10
2.2.2. Elektrokimyasal sistemler.....	14
2.2.3. Voltametrizde kullanılan uyarma sinyalleri	21
2.2.4. Dönüşümlü voltametri	22
2.2.5. Puls voltametrisi	27
2.2.6. Kare dalga voltametrisi.....	29
2.2.7. Sıyırma voltametrisi	30
2.2.8. Voltametri çalışmalarında kalitatif ve kantitatif analiz	31

Sayfa

2.3. Binapakril Hakkında Genel Bilgiler ve Nitrofenol Grubu Pestisitlerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Tayinlerine Yönelik Çalışmalar	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
3.1. Kullanılan Cihazlar	39
3.1.1. Elektrokimyasal analiz cihazı	39
3.1.2. Elektrotlar	39
3.1.3. pH Metre	41
3.1.4. Terazî	42
3.2. Voltametik Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin ve Numunelerin Hazırlanması	42
3.2.1. Destek elektrolitlerin hazırlanması	42
3.2.2. Stok çözeltilerin hazırlanması	44
3.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	46
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. Kare Dalga Sıyırma Voltametrîsî (SWSV) ile Camîsî Karbon Elektrot (GCE) Kullanılarak Yapılan Optimizasyon Çalışmaları	47
4.2. Dönüşümlü Voltametri (CV) ile Yapılan Çalışmalar	56
4.3. Binapakril Fungusitinin GCE Elektrot Üzerinde İndirgenme Mekanizması	59
4.4. Binapakrilin Kantitatif Tayini	61
4.5. Binapakrilin SWSV ile Tayininde Girişim Etkisinin İncelenmesi	63
4.6. Binapakril Tayini İçin Geliştirilen Yöntemin Gerçek Numunelere Uygulanması	67
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Pestisitlerin sınıflandırılması.	7
Çizelge 2.2. Bazı nitrofenol fungusitlerinin tayinleri için literatürde kullanılan yöntemler.....	33
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler.	46
Çizelge 4.1. Farklı puls genliği değerlerine karşı pik akımı ve pik potansiyelleri değerleri.....	54
Çizelge 4.2. Binapakrilin kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun parametreler (5.0 µg/mL binapakril).....	56
Çizelge 4.3. Binapakrilin SWS voltametri ile tayininde kalibrasyon grafiği verileri.	63
Çizelge 4.4. 2,0 mg/L binapakrile bazı metal iyonlarının ve pestisitlerin girişim etkileri ve hesaplanan % geri kazanım değerleri.....	64
Çizelge 4.5. GCE üzerinde binapakril ve cymoxanil pestisitlerinin eş zamanlı tayini.67	
Çizelge 4.6. Binapakril katkılı bazı numunelerde binapakril tayini ve % geri kazanım değerleri.....	68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 2015 yılında küresel pestisit satışlarının yüzdesel dağılımı.	6
Şekil 2.2. Potansiyometrik - Potansiyostatik	11
Şekil 2.3. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.	12
Şekil 2.4. Analitin elektrot yüzeyine taşınma çeşitleri.	13
Şekil 2.5. Voltametri cihazının temel bileşenleri.....	14
Şekil 2.6. Üç elektrotlu bir hücrenin şematik gösterimi	15
Şekil 2.7. Doygun kalomel elektrodun ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrodun genel gösterimi.	17
Şekil 2.8. Karşıt elektrot olarak kullanılan platin tel elektrotlar.	18
Şekil 2.9. Çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.....	19
Şekil 2.10. Camsı karbon elektrodun yapısı.	20
Şekil 2.11. Voltametrik tekniklerde kullanılan uyarma sinyali	21
Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametrde üçgen dalga uygulaması.....	22
Şekil 2.13. Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	23
Şekil 2.14. Tersinmez (A eğrisi) ve yarı tersinir (B eğrisi) dönüşümlü voltamogramlar	26
Şekil 2.15. Normal puls voltametrde uyarma sinyali.....	28
Şekil 2.16. Diferansiyel puls voltametrde uyarma sinyali.	28
Şekil 2.17. Kare dalga voltametrinde a) uyarma sinyali b) oluşan voltamogram.	29
Şekil 2.18. Binapakril fungusitinin moleköl formülü.	32
Şekil 2.19. Dinobutonun moleküler yapısı.	34
Şekil 2.20. DNOC pestisitinin moleküler yapısı.....	35
Şekil 2.21. Fomesafen pestisitinin moleküler yapısı.	35
Şekil 2.22. Diflubenzuronun moleküler yapısı.	36
Şekil 3.1. Elektrot temizleme yöntemi.....	40

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. 5 mg/L binapakrilin farklı pH ortamlarındaki kare dalga sıyırma voltamogramları.	49
Şekil 4.2. Binapakrilin pik akımı üzerine pH'ın etkisi.....	50
Şekil 4.3. Binapakril pik potansiyellerine pH'nın etkisi	51
Şekil 4.4. Binapakrilin biriktirme potansiyeline (E_b) karşı pik akımı(I_p) grafiği.....	52
Şekil 4.5. Farklı biriktirme sürelerinin(t_b) binapakrilin pik akımlarına(I_p) etkisi	53
Şekil 4.6. SWSV ile binapakril tayininde puls genliğine karşı pik akımı grafiği	53
Şekil 4.7. SWSV ile binapakril tayininde farklı frekans değerlerine karşı pik akımı grafiği.....	55
Şekil 4.8. SWSV ile binapakril tayininde farklı basamak potansiyelleri değerlerine karşı pik akımı grafiği.....	56
Şekil 4.9. Binapakrilin(10,0 mg/L) değişik potansiyel tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları.	57
Şekil 4.10. Dönüşümlü voltametri (CV) potansiyel tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı binapakril pik potansiyelleri (E_p) grafiği.	58
Şekil 4.11. Dönüşümlü voltametri potansiyel tarama hızı (v) ile binapakrilin pik akımı (i_p) değişimi.....	58
Şekil 4.12. Binapakrilin CV ile incelenmesinde potansiyel tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı pik akımının logaritması ($\log I_p$) grafiği.	59
Şekil 4.13. Binapakrilin GCE üzerinde önerilen indirgenme elektrot tepkimesi mekanizması.....	61
Şekil 4.14. SWS voltametri ile binapakril tayini için kalibrasyon grafiği	62
Şekil 4.15. Binapakrilin -695 ve -815 mV'daki indirgenme piklerine ait kalibrasyon grafikleri.....	63
Şekil 4.16. Dinobuton, phenmedipham, cyprodinil, azinphos methyl, cymoxanil, diafenthion, chlorothalonil molekül yapıları.	65
Şekil 4.17. Binapakril ve cymoxanil pestisitlerinin pH 10 BR tamponunda (GCE üzerinde) eşzamanlı tayileri.	66
Şekil 4.18. Binapakril ve cymoxanil pestisitlerinin eşzamanlı tayinindeki kalibrasyon grafiği.	67
Şekil 4.19. Binapakril katkılı çeşme suyunda GCE kullanılarak SWSV ile binapakril tayini.....	68

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Elektrokimyasal analizörün kısımları.	39
Resim 3.2. Katı elektrot hücre standı.	40
Resim 3.3. Camsı karbon elektrot.	40
Resim 3.4. BAS marka Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrot.	41
Resim 3.5. Platin tel elektrotlar.	41
Resim 3.6. pH metre.	42
Resim 3.7. Hassas tartı.	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

ΔE	Puls genliği (mV)
A	Elektrot yüzey alanı (cm ²)
Ads. ASV	Adsorptif anodik sıyırma voltametrisi
Ads. CSV	Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
BH	Bağıl hata
BR	Britton–Robinson tamponu
BSS	Bağıl standart sapma
C	Elektroaktif türün derişimi (mol/L)
CNTPE	Karbon nano tüp pasta elektrot
CSV	Katodik sıyırma voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
D	Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
E	Uygulanan potansiyel (V)
E _{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
E _b	Biriktirme potansiyeli (V)
E _{pa}	Anodik pik potansiyeli (V)
E _{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E _s	Basamak potansiyeli (V)
F	Faraday sabiti (96485 C/mol.e ⁻)
F	Frekans (Hz)
GC	Gaz kromatografisi
GCE	Camsı karbon elektrot
GC-MS	Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
I _d	Difüzyon akımı (μA)

Kısaltmalar	Açıklamalar
I_{pa}	Anodik pik akımı (μA)
I_{pk}	Katodik pik akımı (μA)
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
m	Cıva akış hızı (mg/s)
MWCNTPE	Çok duvarlı karbon nano tüp pasta elektrot
n	Aktarılan e^- sayısı
R	Evrensel gaz sabiti
r	Korelasyon katsayısı
R^2	Belirlilik katsayısı
SWSV	Kare dalga sıyırma voltametrisi
SWV	Kare dalga voltametrisi
t_b	Biriktirme süresi
TH	Tarama Hızı
W	Pik genişliği
$W_{1/2}$	Yarı pik genişliği
μA	Mikroamper
μL	Mikrolitre
v	Tarama hızı (mV/s)

1. GİRİŞ

Pestisitler, bitkilerdeki zararlıları, yabancı otları ve hastalıkları kontrol etmek için çeşitli tarımsal uygulamalarda kullanılan kimyasallardır [1]. Genellikle böcek öldürücüler, herbisitler, mantar öldürücüler ve kemirgen öldürücüler olarak sınıflandırılırlar [2]. Tarımsal gelişme sürecinde, pestisitler bitki koruma ve mahsul verimini artırma için hayati bir araç haline gelmiştir [1]. Tarımda kullanılmasındaki artıştan dolayı pestisitler çevrenin (atmosfer, toprak ve atık su, tarım ürünleri) ve bu sistemlerin doğrudan veya dolaylı olarak kirlenmesine neden olmakta ve en önemli çevresel kirleticiler arasında yer almaktadır [2], [3]. Bununla birlikte, pestisit kullanımı ile çevresel ve toksikolojik riskler ortaya çıkmakta ve yeraltı sularının kirlenmesi büyük bir endişe kaynağı haline gelmektedir [4].

Tarım alanların yanı sıra tarım dışı alanlarda özellikle sinek, pire, fare gibi canlılarla mücadele için ve park-bahçelerde peyzaj proseslerinde istenmeyen otların kontrolünde kullanılan pestisitler, işyerleri, ev ve okul gibi toplu yaşam alanlarında maruziyete neden olabilir. Bununla birlikte yoğun kullanımlar göz önünde bulundurulursa, pestisit kullanımının olumsuz etkileri göz ardı edilemez. Pestisite maruziyetin, solunum, parkinson, endokrinoloji ve metabolizma hastalıklarına da neden olduğu düşünülmekte, kanser ile ilişkili çalışmalara da literatürde son zamanlarda sıklıkla rastlanmaktadır [5-7].

Bilinçsiz kullanım sonucunda pestisitler veya metabolitleri besin zinciri yoluyla insan vücuduna girerek insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır [2]. Pestisitler, insan sağlığı ve çevre üzerinde minimum etki ile işlev görecektir şekilde, çok katı düzenleme süreçleri ile geliştirilse de, mesleki maruziyetten ve gıda-içme suyundaki kalıntılardan kaynaklanan sağlık riskleri hakkında ciddi endişeler yine de söz konusu olabilmektedir [8]. Pestisitler istenmeyen zararlılara olduğu kadar yaşayan diğer canlılar ve insanlar için de zehirli olabilmektedirler [9]. Bazı pestisitlerin oldukça yavaş parçalanmaları bunların çevrede birikmelerine neden olmakta [10, 11], bu da pestisitlerin kullanıldığı bölgelerde çevreyle ilgili sorunların ortaya çıkmasına yol açmaktadır [12]. Pestisitlerin yüzey ve yeraltı sularının yanı sıra atmosferdeki hava hareketleri ile uzak mesafelere taşınmaları, hatta başka ülke sınırlarına geçmeleri çevre kirliliğine neden olmaktadır [13]. Bu nedenlerden dolayı tarım ürünlerinin üretimini artırma çabalarının yanı sıra insan ve çevrenin korunması da oldukça önemlidir.

Avrupa İçme Suyu Kılavuzu tarafından tolere edilen düşük limitler nedeniyle, yüzey, yer altı ve içme suyunda pestisitlerin belirlenmesi için güvenilir ve hassas analitik prosedürlere artan bir ihtiyaç vardır [14]. Çevresel örneklerde [15-17] ve ticari formülasyonları bilinen ilaçların tayini için [18-20] yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi (GC/MS) gibi kromatografik yöntemler kullanılır [21-23].

Yukarıdaki kromatografik yöntemler haricinde günümüzde elektrokimyasal tekniklerin kullanımı da yaygınlaşmıştır. Bunlara aşağıdaki teknikler örnek olarak verilebilir:

- Dönüşümlü voltametri (CV),
- Kare dalga voltametri (SWV),
- Polarografi,
- Katodik adsorptif sıyırma voltametri (Ads. CSV),
- Anodik adsorptif sıyırma voltametri (Ads. ASV),
- Kare dalga sıyırma voltametri (SWSV)

Elektrokimyasal yöntemlerin en önemli avantajları şunlardır:

- Pratik ve hızlı olması,
- Düşük maliyetli olması,
- Çok fazla ön hazırlık gerektirmemesi,
- Duyarlı olması
- Toplam analizin uzun zaman almaması,
- Yerde tayininin mümkün olmasıdır [24-27].

Günümüzde bazı voltametrik yöntemlerle tıbbi ve zirai ilaç etken maddelerin doğru, hassas, güvenilir ve küçük miktarlardaki tayinleriyle ilgili birçok çalışma vardır [17, 28, 36]. Bunlardan bazıları; İnam ve arkadaşları rimsulfuron herbisitinin voltammetrik davranışını, statik asılı cıva damla elektrotu üzerinde kare dalga sıyırma voltametri ile incelemişlerdir [17]. Mercan ve arkadaşları ise simoksanil fungusinin voltametrik tayini için asılı cıva damla elektrodu kullanarak kare dalga sıyırma voltametri (SWSV) ve döngüsel voltammetriyi (CV) kullanmışlardır [36]. Buna rağmen pestisit kalıntılarına yönelik yapılan

alışmalar yeterli değildir. Literatürde bu eksikliği gidermek amacıyla pestisit tayinleriyle ilgili çalışmaların daha da çok artması gerekmektedir.

Bu tez çalışması binapakril fungusitinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi amacıyla yeni bir yöntem geliştirilmiş ve literatüre önemli katkı sağlamıştır. Fungisitler canlılara zarar veren mantarların engellenmesinde, yok edilmesinde ve kontrolünde kullanılan pestisitlerin bir alt sınıfıdır. Bu nedenle, fungusitler daha sağlıklı tarım ürünlerinin yetiştirilmesine imkân vermektedir [37]. Binapakril, dinitrofenol grubundan bir fungusit olup tarımsal alanlarda yaygın olarak mantarları kontrol etmek için kullanılır [IUPAC adı: (RS)-2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl 3-methylcrotonate]. Binapakril (2-sec.-butyl-4,6-dinitrofenil-3',3'-dimetilakrilat) ve dinobuton (izopropil-2-sec.butyl 4,6-dinitrofenilkarbonat) elma, salatalık ve kavunda mantar öldürücü ve akarisit olarak kullanılır [38].

Binapakril fungusitinin elektrokimyasal tayini için camı karbon elektrot kullanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiş ve elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. Öncelikle geniş bir pH aralığında binapakril pestisitinin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Optimum tayin koşullarının saptanması için uygun çözücünün seçimi, pH taraması, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, puls genliği, basamak potansiyeli, frekans gibi bazı önemli parametrelerin yöntemin seçiciliğine etkisi incelenmiştir. Belirlenen en uygun deney koşullarında tayin çalışmaları yapılmıştır. Binapakril fungusitinin elektrot tepkime karakterinin belirlenmesi için dönüşümlü voltametri yöntemi ile çalışılmıştır. Girişim etkisinin incelenmesi için bazı inorganik türlerin ve farklı pestisit gruplarının binapakril fungusitine olan etkileri çalışılmıştır. Yeni geliştirilen bu yöntemle; eşme suyu, elma suyu ve üzüm suyu gibi doğal numune ortamlarında binapakril tayinleri yapılmıştır. Doğal numunelere ilave edilen binapakrilin tayini için geri kazanım çalışmaları eşme suyu (% 99,40); elma suyu (% 98,01) ve üzüm suyu (% 97,91) numunelerinde yapılmıştır. Yöntemin doğruluğuna ve kesinliğine etki eden bağıl standart sapma ve bağıl hata değeri hesaplanmıştır. Bu sonuçların düşük olması ile birlikte yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olduğu kanıtlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) tanımına göre pestisitler; bitkilere zarar veren hatta bazı türleri, insan veya hayvanlarda hastalıklara sebep olan, organizmalara olumsuz etki yapan zararlıları minimuma indirmek amacıyla kullanılan kimyasallardır. Tarım alanlarındaki ürünlerin veriminin artırılmasında ahşap malzemelerin korunmasında etkin olarak kullanılmaktadır [39-40].

Pestisitler, özellikle ürünlerin ekim alanlarının korunması ile birlikte daha az maliyetle yüksek kalitede ürünler elde etmeleri açısından önemi gün geçtikçe artmaktadır. Pestisitlerin bazı zararlı pestlerin yok edilmesinde veya kontrolünde kullanılması yaygın olsa da, çok sayıda pestisit insanlara, hayvanlara ve çevreye verdikleri zararlar da mevcuttur [41].

Pestisitler, çok çeşitli herbisitler, böcek öldürücüler, mantar öldürücüler, kemirgen öldürücüler, nematisitleri vb. içerir. Tarımsal gelişme sürecinde, pestisitler bitki koruma ve mahsul verimini artırma için hayati bir araç haline geldi [1]. Pestisitler, insan sağlığı ve çevre üzerinde minimum etki ile işlev görecektir şekilde çok katı düzenleme süreçleri aracılığıyla geliştirilse de, mesleki maruziyetten ve gıda ve içme suyundaki kalıntılardan kaynaklanan sağlık riskleri hakkında ciddi endişeler dile getirilmiştir [8].

2.1.1. Pestisitlerin tarihi

Pestisit özelliği gösteren maddelerin kullanımının tarih öncesine dayandığına dair kanıtlar mevcuttur. Bununla beraber çağdaş anlamda pestisitlerin kullanımı 19. yüzyıla dayanır. Kısaltması DDT olan diklorodifeniltrikloroetan 1873'de Ziedler tarafından bulunmuş olup Paul Muller tarafından (1939) insektisit (böcek öldürücü) etkisi gösterilmiştir [42].

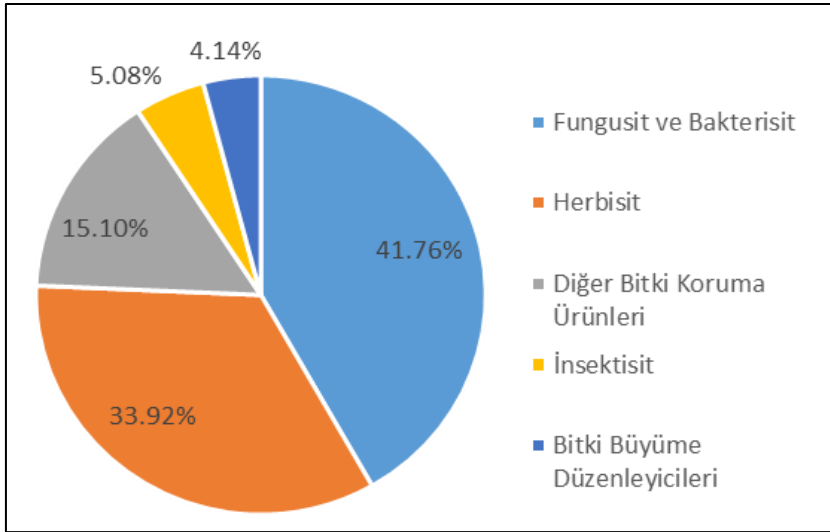
Kullanımı dünya çapında hızla artmakta olan pestisitler için 2020 yılı sonrasında üç milyon tonun üzerinde kullanım olacağı bildirilmekte olup en çok kullanan ülke Çin'dir. ABD ve Arjantin ise diğer önde gelen ülkelerdir [1]. Türkiye için toplam tarım ilacı kullanımının 2018 yılında 2017 yılına göre %10'dan fazla artarak 60 bin tonun üzerine çıktığı

bildirilmiştir. En çok tarım ilacı kullanan bölge Akdeniz'dir. Ege, Marmara ve İç Anadolu bölgeleri de Akdeniz Bölgesi'ni takip etmektedir [42].

Pestisitler modern tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Pestisit kullanımı ürün kalitesinin ve miktarının artırılmasında en etkili ve ekonomik yoldur. Böylece dünya çapında sürekli büyüyen nüfus için gıda güvenliğini sağlar.

2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler; yabancı otları, haşereleri, bitki patojenlerini, nematodları, mikropları ve kemirgenleri hedeflemek için kullanılan herbisitler, böcek öldürücüler, mantar öldürücüler, nematisitler, bakteri öldürücüler ve kemirgen öldürücüleri içerir. Pazar araştırması raporlarına göre, 2015 yılında fungusit ve bakterisit satışı Şekil 2.1'de gösterildiği gibi diğer pestisitler arasında en büyük pay (%41.76) olmuştur [43].



Şekil 2.1. 2015 yılında küresel pestisit satışlarının yüzdesel dağılımı.

Aşağıdaki çizelgede dört ana başlık altında pestisitlerin sınıflandırılması gösterilmiştir [44].

Çizelge 2.1. Pestisitlerin sınıflandırılması.

<u>Formülasyon şekillerine göre</u> • Toz ilaçlar (Dust), • Islanabilir toz ilaçlar (WP), • Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC veya EM), • Solüsyon konsantre ilaçlar (SC), • Suda çözünabilir toz ilaçlar (SP), • Yazlık ve kışlık yağlar, • Granüller (G), • Peletler, • Tabletler, • Toz tohum ilaçları, • Sıvı tohum ilaçları, • Aerosoller, • Zehirli yemler, • Kapstil şekli verilmiş formülasyonlar, • Akıcı konsantreler (FC), • Kuru akışkanlar	<u>Kullanıldıkları zararlı grubuna göre</u> • İnsektisit: böcek öldürücü; • Fungusit: mantar öldürücü, • Herbisit: yabancı ot öldürücü, • Akarisit: örümcek öldürücü, • Bakterisit: bakteri öldürücü, • Afisit: yaprak biti öldürücü, • Rodentisit: kemirgen öldürücü, • Nematosit: nematod öldürücü, • Molluskisit: salyangoz öldürücü, • Algisit: algleri öldürücü, • Fungustatik: mantar faaliyetlerini durdurucu, • Avenisit: kuşları öldürücü veya kaçırıcı, • Repellent: böcek ve tavşan gibi zarar veren hayvanları kaçırıcı, • Aktraktan: zararlı hayvanları kendine çeken, • Ovisidis: kene ve böcek yumurtası öldürücü, • Feromonos: böceklerin üremelerini engelleyici, • Mikrobiyal pestisitler: mikroorganizmaları öldürücü.
<u>İçerdikleri etkili maddenin yapısına göre</u> • Organik klorlu bileşikler ➢ Diklordifenil triklor etan (DDT) ➢ Benzen heksaklorür (BHC) ➢ Siklodien grubu bileşikler: Klordan, Heptaklor, Aldrin, Dieldrin, İsoodrin, Endrin, Endosülfan ve Toksafen • Organik fosforlu bileşikler • Karbamatlar • Sentetik pyrethroidler	<u>Kontrol ettiği zararlıının bulunduğu yere göre</u> • Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı • Orman zararlılarına karşı • Kerestelerin korunması için • Depodaki ürüne zarar vericilere karşı • Ev böceklerine karşı, karasinek ve sivrisinek gibi hastalık taşıyıcılara karşı • Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanımlarına göre sınıflandırılırlar.

2.1.3. Pestisitlerin doğaya ve canlılara olumsuz etkileri

Nitrofenoller ve klorofenoller dâhil olmak üzere fenoller ve türevleri, yaygın çevresel kirleticilerdir. Endüstriyel atık sular, evsel atık sular ve pestisitlerle çevreye girmelerinin yanı sıra fotokimyasal işlemlerle de oluşabilmektedirler. Toksisiteleri, kanserojenlikleri ve mutajenlikleri nedeniyle sudaki fenoliklerin içeriğine ciddi kısıtlamalar getirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, çevre suyunda öncelikli kirleticiler olarak 11 fenolün altını çizmektedir. 2,4-Diklorofenol (2, 4-DCP) ve 2,4-dinitrofenol (2, 4DNP) öncelikli kirleticiler listesine dâhil edilmiştir ve büyük ilgi görmüştür [45].

Pestisitlere mesleki maruziyet genellikle açık tarlalarda ve seralarda çalışan tarım işçilerinde, pestisit endüstrisindeki işçilerde ve ev haşerelerinin ilaçlanmasında ortaya çıkar. Genel popülasyonun pestisitlere maruz kalması, esas olarak pestisit kalıntıları ile kirlenmiş yiyecekleri yemek ve içme suyu yoluyla gerçekleşirken, önemli ölçüde maruz kalma ev içinde veya çevresinde de meydana gelebilir. Çevre üzerindeki olumsuz etkiler (sızma, akış ve sprey sürüklenmesinden kaynaklanan su, toprak ve hava kirliliğinin yanı sıra yaban hayatı, balıklar, bitkiler ve diğer hedef olmayan organizmalar üzerindeki zararlı etkiler) ile ilgili olarak, bu etkilerin çoğu şunlara bağlıdır: pestisit toksisitesi, uygulama sırasında alınan önlemler, uygulanan dozaj, toprak kolloidleri üzerindeki adsorpsiyon, uygulama sonrası hakim olan hava koşulları ve pestisit çevrede kaldığı süre. Bu nedenle, pestisitlerin insan sağlığı veya çevre üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi, pestisitlere maruz kalma süreleri ve seviyeleri, kullanılan pestisit türleri (toksisite ve kalıcılık açısından) gibi etkenler nedeniyle uzun bir süreçtir. Uygun ve bakımlı ilaçlama ekipmanlarının kullanılması ve pestisit kullanımının tüm aşamalarında gerekli tüm önlemlerin alınması, insanların pestisitlere maruz kalmasını ve bunların çevreye olası olumsuz etkilerini en aza indirebilir [8].

Pestisitlerin zararlı etkileri; yararlı böcekler, doğal çevre, balıklar ve diğer suda yaşayan organizmalarla birlikte insanlar, memeliler ve kuşlar içinde geçerlidir [44].

Tarımın gelişme sürecinde, pestisitler, gıda üretimini artırmak için bitki koruma maddesi olarak önemli bir araç haline gelmektedir. Ayrıca, pestisitler birçok korkunç hastalığı berteraf ederek önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte, pestisitlere hem mesleki hem de çevresel olarak maruz kalmak, bir dizi insan sağlığı sorununa da neden olur. Pestisit

maruziyetlerinin, giderek artan bir şekilde bağışıklık bastırma, hormon bozulması, zekâ geriliği, üreme anormallikleri ve kanser ile bağlantılı olduğu gözlemlenmiştir [46].

2.1.4. Pestisitlerin kullanımı sırasında önemli olan etkenler

Pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini değerlendirmek için kullanılan kriterlerin sayısı ve bunların uygulanma yöntemi, risk değerlendirmesini etkileyebilir. Pestisitlerin kullanımı ile meydana gelebilecek olumsuz etkenler, hali hazırda onaylanmış pestisitlerin karakterizasyonunu ve yakın gelecekte yeni bileşiklerin onaylanmasını etkileyebilir. Bu nedenle, pestisitlerin potansiyel tehlikelerini tahmin etmek ve böylece insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerin azaltılmasına katkıda bulunmak için mevcut olanlardan daha güvenilir yeni araçlara veya tekniklere ihtiyaç vardır [8].

Pestisit kullanımlarının iyi kontrolü ve işyerinde kişisel koruyucu ekipman (KKD) kullanımı gibi güvenlik davranışları, pestisit ile ilgili semptom ve hastalıkların gelişme riskini azaltmak için kritik öneme sahiptir. Temel güvenlik önlemlerine ve kişisel koruyucu ekipmanların (KKD) uygun kullanımına odaklanan eğitim programları, mesleki ortamlarda pestisit maruziyeti ile ilişkili bazı hastalıkları kontrol etmek için son derece önemlidir [47].

Avrupa İçme Suyu Kılavuzu tarafından önerilen düşük limitler nedeniyle, yüzey suları, yer altı ve içme suyunda pestisitlerin belirlenmesi için güvenilir ve hassas analitik prosedürlere artan bir ihtiyaç vardır [14].

Pestisitlerin toksik etkilerinin minimum düzeye indirilmesi için alınması gereken önlemler aşağıda maddeler halinde verilmiştir [39]:

- i. ABD Çevre Koruma Örgütü US EPA'ya göre çevreye ve insan sağlığına zararlı etkileri düşük olan, dayanıklılığı az pestisitler kullanılmalıdır.
- ii. Pestisit uygulaması hedef organizmanın biyolojisine en uygun pestisit seçimi ve doğru ilaçlama yöntemi ile önlemler alınarak yapılmalıdır.
- iii. Kullanılan pestisit kalıcılığı az, etkisi yüksek olmalıdır.
- iv. Önerilenden fazla pestisit kullanılmalıdır.
- v. Pestisitlere ait MRL(maksimum kalıntı limiti) değerleri değiştiğinde, diğer etkenler de güncellenmelidir.

- vi. Pestisit karışımı uygun koşullarda yapılmalıdır.
- vii. Pestisit uygulamaları kalibre edilmiş cihazlarla yapılmalı, uygulama sırasında koruyucu kıyafetlerin uygunluğu kontrol edilmelidir.
- viii. Pestisit uygulama sırasında güvenlik kurallarına önem verilmelidir.
- ix. Eğitimli kişiler tarafından yapılan pestisit uygulamalarında gerekli önlemlerin alınması sağlanmalıdır.
- x. Uygun hava şartlarında yapılmayan pestisit uygulaması rüzgârlı havalarda pestisit farklı yerlere yayılma riskini artırmış olur.
- xi. Uygulama bittikten sonra kullanılan malzemeler uygun şartlarda yok edilmelidir.

2.2. Elektrokimya ile İlgili Temel Bilgiler

2.2.1. Elektrokimya

Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal etkilerin karşılıklı ilişkisi ile ilgilenen kimya dalıdır. Bu alanın büyük bir kısmı, bir elektrik akımının geçişinin neden olduğu kimyasal değişikliklerin ve kimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisinin üretilmesinin incelenmesiyle ilgilenir [48]. Elektrokimyasal süreçler elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir [40]. İyon-çözücü ve iyon-iyon etkileşimleri, aktivite katsayıları, Debye Huckel teorisi, iyonik hareketlilik ve iletkenlik, taşıma sayısı vb. dâhil olmak üzere, fizikokimyanın alt kolu olan “elektrokimya”da incelenir [49].

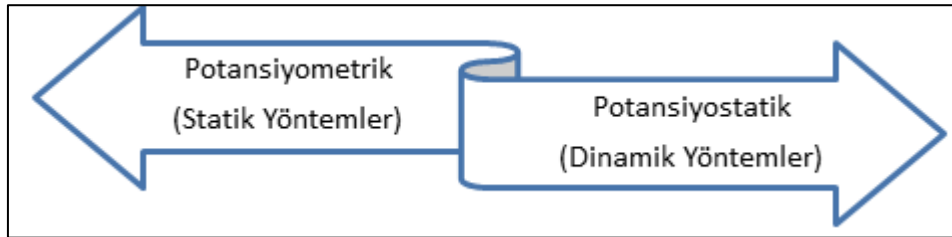
Elektrokimya, elektrik enerjisinin elektrolitlere uygulanmasından kaynaklanan kimyasal değişimlerin ve kimyasal reaksiyonların elektrik enerjisi üretmek için nasıl kullanılabileceğinin araştırılmasını içeren aktif bir modern araştırma alanıdır. Sonuç olarak, elektrokimya, elektro-aktif analitlerin hem kalitatif hem de kantitatif tayininde kullanılmıştır. Elektrokimya, elektroanalitik sensörler, yakıt hücreleri ve pillerin geliştirilmesinde de uygulanmıştır [50].

Elektrokimyasal analiz, farmasötik alanda oldukça fayda sağlayan güçlü ve çok yönlü bir analitik tekniktir. Elektrokimyasal ve biyolojik reaksiyonlardaki benzerlik nedeniyle, elektrot yüzeyinde ve vücutta meydana gelen yükseltgenme/indirgenme mekanizmalarının ortak bir teorik arka plana sahip olduğu varsayılabilir. Bu nedenle biyolojik olarak aktif moleküller elektroanaliz ile araştırılabilir. Ayrıca, elektroanalitik teknikler farmasötik

bileşiklerin farklı matrislerde belirlenmesi için mükemmel araçlardır. İlaç analizi alanındaki deneysel elektrokimyasal tekniklerin ilerlemesi, diğer tekniklere kıyasla analiz süresinin kısa olması ve basit işlem prosedürlerinden kaynaklanmaktadır [49].

Elektroanalitik kimyada kullanılan elektroanalitik yöntemlerde, kantitatif analiz dışında indirgenme ve yükseltgenme elektrot tepkimelerindeki transfer edilen elektron sayısının tespiti, reaksiyon hızı, adsorpsiyon ve tepkime denge sabitleri gibi bulguların da elde edilmesi önemlidir [27, 39, 51]. Bu bilgiler ışığında elektroaktif türlerin nicel ve nitel analizleri yapılabilmektedir. Analitik çalışmalarda elektrokimyasal yöntemlerin tercih sebeplerinin başında yöntemin seçiciliklerinin ve hassasiyetlerinin yüksek olması gelmektedir. Bunun yanı sıra ön işleme duyulan ihtiyacın az olması, analiz sürelerinin kısa olması ve matris ortamlarda tayin yapılması elektrokimyasal yöntemlerin önemini artıran diğer unsurlardır.

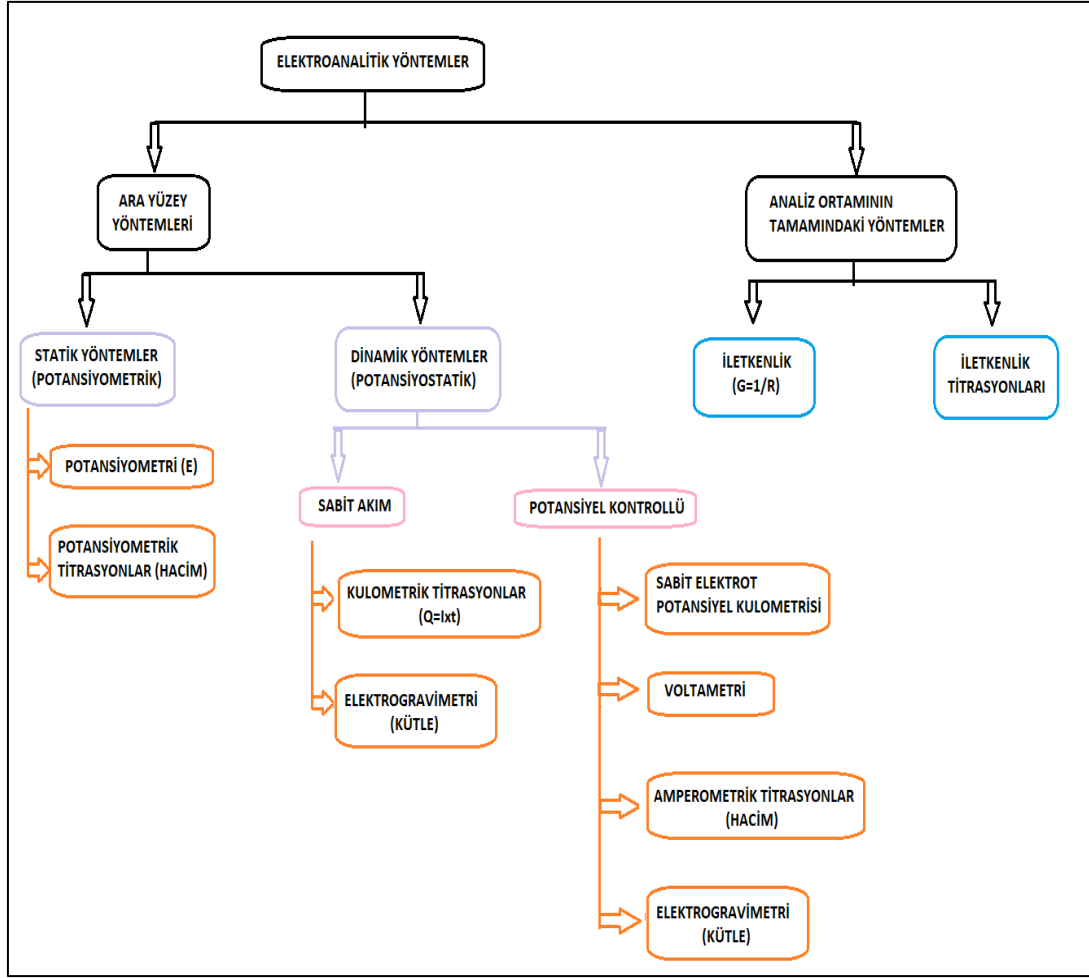
Elektroanalitik ölçüm yöntemleri ikiye ayrılır.



Şekil 2.2. Potansiyometrik - Potansiyostatik

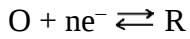
Potansiyometri, sıfır veya sıfıra yakın akımda derişime (C) bağılı olarak potansiyel (E) değerindeki değişimle ilgilenen elektrokimyasal yöntemdir. Bu tekniklerde bir referans elektrot ile bir indikatör elektrodu analit içeren çözeltiye daldırılarak işlemler yapılır. Potansiyostatik yöntemlerde ise; indikatör elektrotunda gerçekleşen yük transfer sürecinde oluşan akımın ölçülmesi ile çalışmalar tamamlanır. Potansiyostatik yöntemlerde elektroaktif bir tür olması halinde işlemler gerçekleştirilebilir [52].

Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.

Potansiyostatik yöntemlerde meydana gelen akım, araştırılan analitin konsantrasyonuna bağlı olup, yükseltgenme veya indirgenme tepkimesi sırasında oluşur.



Yukarıda gösterilen reaksiyonda O ve R redoks çiftinin yükseltgenmiş ve indirgenmiş halleridir. Uygun potansiyel aralığında gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme tepkimelerindeki elektron alış-verişi sayesinde elektroaktif türlerin derişimlerinin Nernst eşitliğinde yerine konularak bu potansiyel değerlerinin bulunması mümkündür. Nernst eşitliği aşağıda gösterilmektedir. Denklemi formüle eden Alman fiziksel kimyacı Walther Nernst'in adını almıştır.

$$E = E^o + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{C_{0,t}^O}{C_{0,t}^R}$$

Nernst eşitliğinde;

E^o , indirgenme–yükseltgenme tepkimesinin standart potansiyeli,

R , evrensel gaz sabiti (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹),

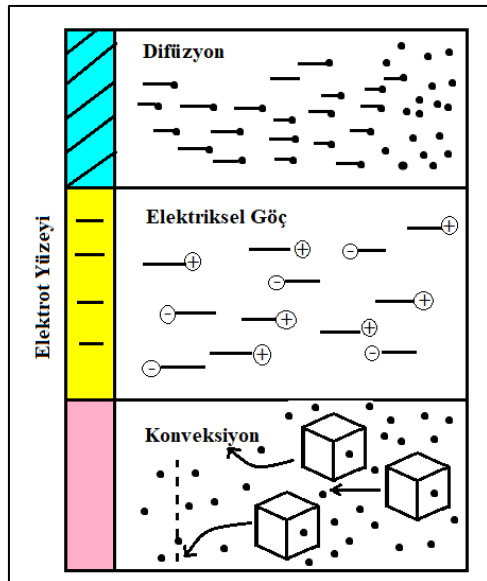
T , sıcaklık (K),

n , aktarılan elektron sayısı,

F , Faraday sabitidir (96485 kulon/mol. e⁻).

E^o değeri indirgenme yarı hücresi ile yükseltgenme yarı hücresi arasındaki fark olduğundan ($E^o = E_c^o - E_a^o$), bu değer pozitif ise, indirgenmiş tür yükseltgenme eğilimi gösterir. Bu durum ileri yöndeki tepkimenin istemli olduğu hakkında bilgi verir.

Elektrokimyasal tepkimeler birden fazla basamakta olabilir. Tepkime hızını bulabilmek için reaksiyon kinetiğine bakılarak en yavaş olan basamak belirlenir. Analitin elektrot yüzeyine taşınması (kütle taşınması) üç farklı yolla gerçekleşir [27,53]. Bunlar difüzyon, elektriksel göç ve konveksiyondur [54] (Şekil 2.4). Elektron aktarımından önce çözeltide gerçekleşen elektrot tepkimeleri, kütle taşınması ve ara yüzeyde elektron aktarımı sonrasında ürünün ana çözeltiye taşınması ile gerçekleşir.



Şekil 2.4. Analitin elektrot yüzeyine taşınma çeşitleri.

Yayılma veya geçişme olarak ta bilinen difüzyon, maddelerin çok yoğun ortamdan az yoğun ortama geçişi şeklinde tanımlanır. Elektrot yüzeyinde ise, bir çözeltinin iki bölgesi arasında farklı konsantrasyon nedeniyle iyonların veya moleküllerin derişik bölgeden seyreltik bölgeye hareket etmesi difüzyon olarak bilinmektedir.

Elektrostatik etkileşimin meydana geldiğı elektrokimyasal hücrede pozitif tükü tanecikler katoda, negatif yükü tanecikler ise anoda doğru göç eder. Elektriksel alan boyunca yükü parçacıkların yaptığı bu hareket elektriksel göç olarak tanımlanmaktadır.

Konveksiyon; zorlamalı ve doğal olmak üzere iki çeşittir. Elektrot yüzeyine veya elektrottan dışarıya mekanik yollarla güç uygulanarak madde taşınması olayı olarak bilinen konveksiyonda eğer karıştırma, çalkalama veya sarsma gibi olaylarla konveksiyon meydana getiriliyorsa buna “zorlamalı konveksiyon”, sıcaklık ve yoğunluk farkından kaynaklanan bir konveksiyon varsa buna “doğal konveksiyon” adı verilir.

2.2.2. Elektrokimyasal sistemler

Elektrokimyasal sistemler; elektrokimyasal hücre, potansiyostat ve verilerin aktarıldığı bilgisayar olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Şekil 2.5’te Gazi Üniversitesi analitik kimya araştırma laboratuvarında bulunan ve deneysel çalışmalarımızın yapıldığı voltametri cihazının temel bileşenleri gösterilmektedir.

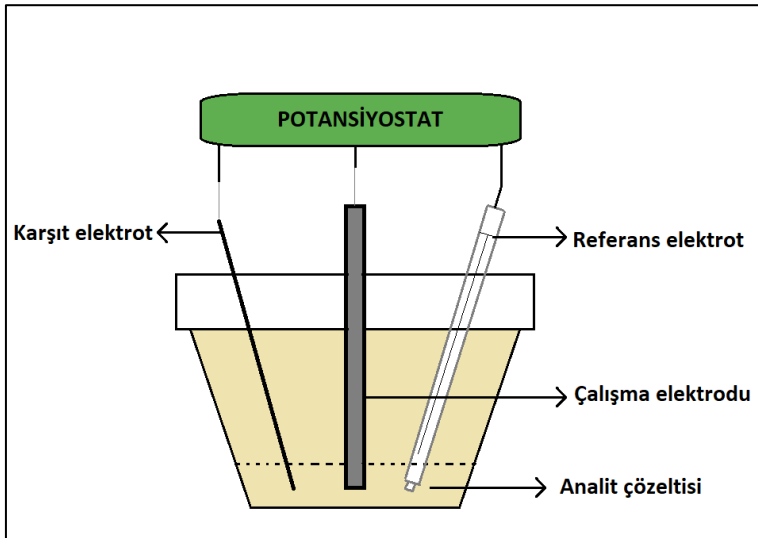


Şekil 2.5. Voltametri cihazının temel bileşenleri

Voltametri hücresi

Voltametri, elektroaktif türlerin (analit) konsantrasyonu ile akımın doğrusal olarak değiştiği bir elektroanalitik yöntem sağlar. Amperometri, analiz boyunca sabit tutulan bir potansiyelde akımın kaydedildiği bir voltametri türüdür [49].

Voltametrik çalışmalar elektrokimyasal hücreler adı verilen 5-10 mL hacimli kaplarda ikili veya üçlü elektrot sistemleriyle gerçekleştirilir. İki elektrotlu hücrede sadece çalışma elektrodu (indikatör elektrot) ve karşılaştırma elektrodu (referans elektrot) bulunur. Elektrokimyasal analiz, temel olarak şekilde gösterildiği gibi, bir destek elektrolit içerisinde asılı duran üç elektrottan oluşan bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir (Şekil 2.5). Üçlü elektrot sistemi, çalışma elektrotu, referans elektrotu (RE) ve karşıt elektrottan (CE) oluşur. Çözelti direncini azaltmak için bir hücredeki üç elektrotun uçları mümkün olduğunca birbirine yakın tutulmalıdır. Yakın konumlar özellikle çalışma ve referans elektrodu için önemlidir [50].



Şekil 2.6. Üç elektrotlu bir hücrenin şematik gösterimi

Elektroaktif maddelerin yükseltgenme veya indirgenme davranışlarını gösteren elektrokimyasal reaksiyonlar elektrot-çözelti arayüzünde gerçekleşir. Bir elektrokimyasal hücrede, her biri elektrokimyasal reaksiyonda farklı bir rol oynayan üç tip elektrot vardır [52]. Bunlardan çalışma (indikatör) elektrodu; elektrot yüzeyinde indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. Sabit bir potansiyele sahip referans

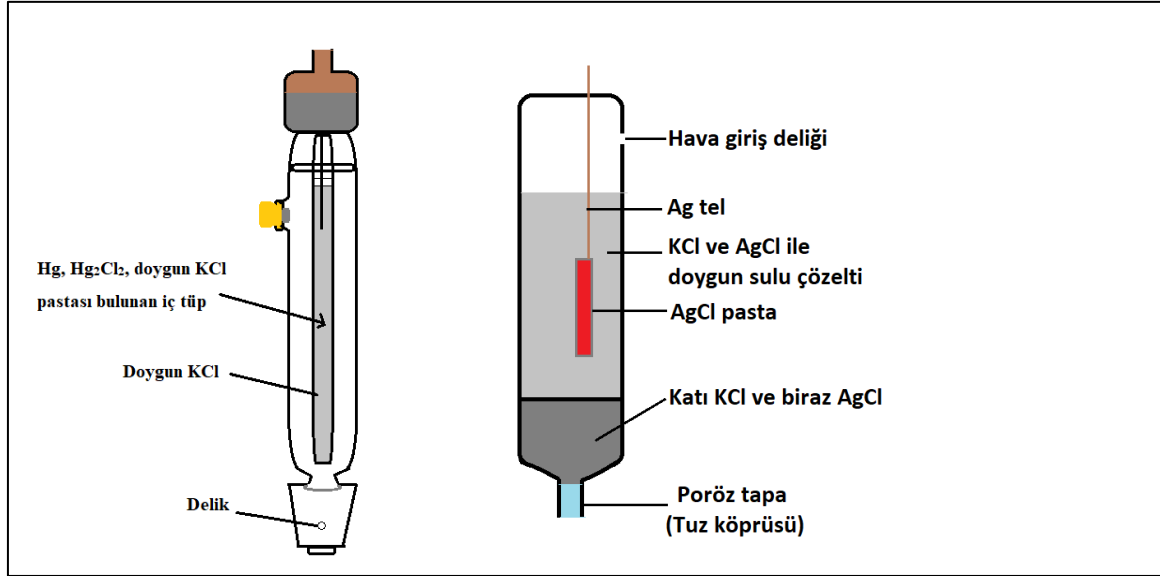
elektrot ise, çalışma elektrodunun geriliminin karşılaştırıldığı elektrottur. Genellikle platin tel gibi inert bir maddeden oluşan karşıt elektrot, akımın aktarılması sağlayan elektrottur. Karşıt elektrot kullanarak hücre içerisindeki referans elektrodun polarize olması engellenmiş olunur [55].

Referans elektrotlar

Bir hücrenin bireysel potansiyeli doğrudan belirlenemez, bunun yerine bağıl potansiyeli, sabit ve/veya bilinen bir elektrot potansiyeline göre ölçülür. Referans elektrodun potansiyeli, destek elektrolitteki kimyasal türlerden etkilenmez. Bu nedenle küçük bir akım geçerken sabit kalmalıdır. Bu özellikleri nedeniyle, çalışma elektrotlarının potansiyelinin belirlendiği bir referans olarak kullanılır.

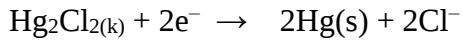
Referans elektrotlar diğer elektrotların potansiyellerinin ölçülebileceği referans noktasıdır. Elektrolit türlerinden etkilenmeyen, iyi tanımlanmış, kararlı bir denge elektrot potansiyeline sahip olmalıdırlar. Ayrıca akım uygulandığı zaman polarize olmayıp potansiyellerinin sabit kalması da bir diğer özelliklerindendir [49, 56].

Elektrokimyasal potansiyelin ölçümü için mutlak bir standart bulunmadığından, standart hidrojen elektrotu (SHE) birincil referans elektrot olarak benimsenmiştir. Ancak SHE'nin oluşturulması ve sürdürülmesinin zorluğu nedeniyle, voltametrik ölçümlerde genellikle ikincil bir referans elektrot (Ag/AgCl veya kalomel elektrot) tercih edilir. SHE'nin bakım zorluğu, tekrar üretilebilirlik ve platinin zehirlenme kolaylığı gibi çeşitli doğal sınırlamaları vardır. Bu tür sınırlamalar nedeniyle kalomel elektrot ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) ve Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır (Şekil 2.7). Ag/AgCl elektrot, gümüş klorür ve potasyum klorür içeren doymuş çözeltiye daldırılmış gümüş telden oluşur [50].

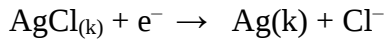


Şekil 2.7. Doygun kalomel elektrodun (Hg/Hg₂Cl₂) ve gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrodun genel gösterimi.

Kalomel elektrotun yarı-reaksiyonu şöyle gösterilir:



Gümüş/gümüş klorür elektrotun yarı-reaksiyonu ise şöyle gösterilir:



Referans elektrotlar ticari olarak kolaylıkla temin edilebilir. İdeal bir referans elektrot şu özelliklere sahiptir [53-56]:

- Nernst eşitliğine uygun davranış gösterir ve tersinirdir.
- Küçük bir akıma maruz kaldığında potansiyelini korur.
- Tekrar kullanılabilir ve kolay hazırlanabilmelidir.
- Ölçüm sırasında ve kullanımla değişmeyen potansiyele sahiptir.

Karşıt elektrotlar

Karşıt elektrot, referans elektrodun potansiyelini bozmadan bir elektrokimyasal reaksiyonda akımın geçişine izin verir. Yardımcı elektrot olarak da adlandırılan karşı elektrot (CE), bir

elektrokimyasal hücrede akım devresini tamamlamak için kullanılır. Karşıt elektrot inert olup elektrot tepkimesine katılmaz ve platin, altın, grafit ve camsı karbon gibi inert malzemelerden yapılır. Platin, kimyasal inertliği ve hızlı elektrot kinetiği nedeniyle tercih edilen malzemedir. Bu nedenle, platin tel yaygın olarak karşıt elektrot olarak kullanılır (Şekil 2.8). Platin tel dışında cıva havuzu da kullanılan karşıt elektrotlardandır [56]. Karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasından akım geçerken çalışma elektrodu yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi ve bu esnada karşıt elektrodun inert özelliğini gösterebilmesi için karşıt elektrodun yüzey alanının çalışma elektrotundan daha büyük olması gerekmektedir [50].



Şekil 2.8. Karşıt elektrot olarak kullanılan platin tel elektrotlar.

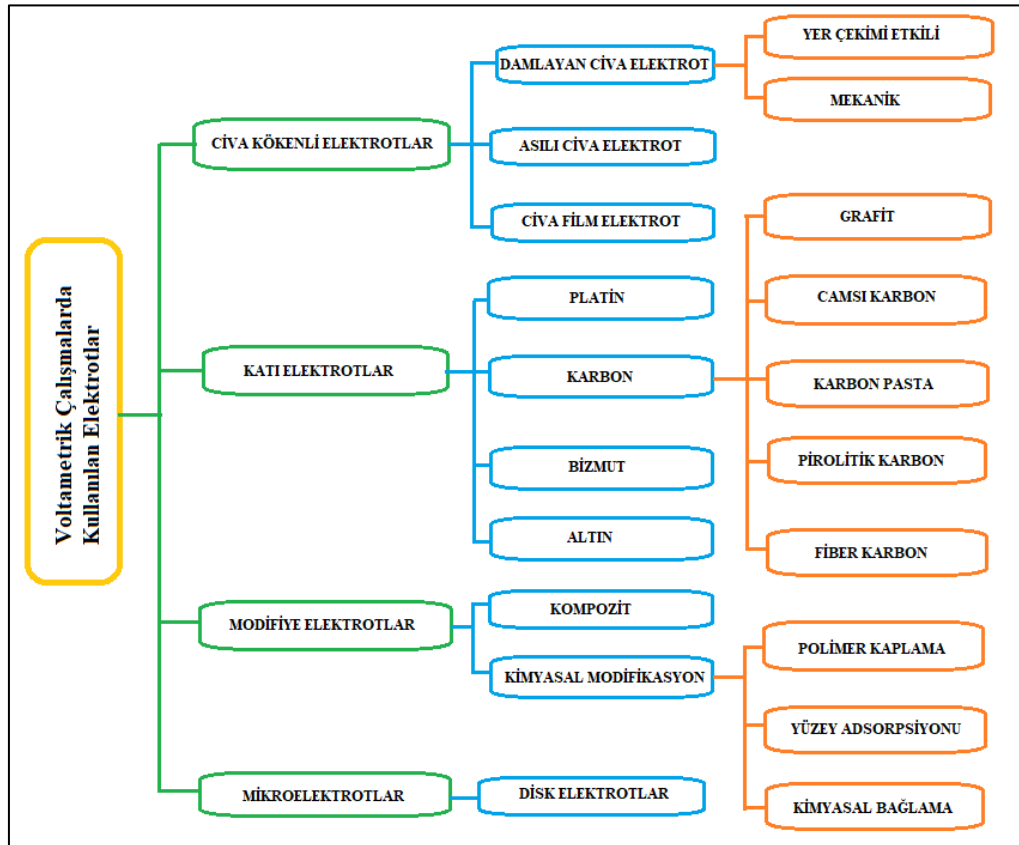
İndikatör (Çalışma) elektrotlar

Elektron transferlerinin ve elektrokimyasal tepkimelerinin gerçekleştiği ve analitin tayin edildiği elektroda çalışma elektrodu denir. Üzerine uygulanan potansiyele bağlı olarak ortaya çıkan akım ile analitin indirgendiği veya yükseltgendiği yüzeydir. Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrot yüzeyinde gerçekleşir. İndikatör elektrot seçimi, analitik çalışmada başarı için kritik bir faktördür [57]. Bu elektrotun yüzeyi, reaksiyonun meydana geldiği alanı sınırlamak için küçük tutulur [48]. Çalışma elektrodu için kullanılan malzeme, hızlı ve tekrarlanabilir bir elektron transfer reaksiyonuna izin vermelidir [58].

İndikatör elektrotlarının yapımında kullanılan malzemeler voltametrik çalışmalar için önemlidir [27]. Çalışma elektrotları farklı malzemelerden yapılır ve çeşitli şekil ve formlarda bulunur [59]. En yaygın formları katı ve sıvı formlardır. Katı elektrotlar esas olarak karbon ve metal temellidir. Metal esaslı çalışma elektrotları esas olarak gümüş, platin ve altından oluşur. Platinin kimyasal inertliği, iyi elektrokimyasal iletkenliği ve birçok biçimde üretilmesi, onu çalışma elektrotu olarak en iyi malzemelerden biri yapar [57]. Ancak,

platin pahalıdır ve az miktarda nötral veya asit varlığındaki ortamlarda nispeten daha düşük negatif potansiyellerde hidrojeni kolayca serbest bırakır. Altın çalışma elektrotları da platine benzer özelliklere sahiptir. Ancak, yüzey oksit oluşumundan dolayı potansiyel analiz aralığının pozitif bölgede olması sebebiyle daha az tercih edilir. Bu tür filmlerin oluşumu, tekrarlanabilirliği az verilerle yüzey reaksiyon hızını önemli ölçüde değiştirir [60]. Ancak altın, modifiye edilmiş yüzeylerin hazırlanmasında oldukça kullanışlıdır. Diğer yandan, en yaygın sıvı çalışma elektrotları, damlayan cıva elektrotu (DME), asılı cıva damla elektrotu (HME) ve statik cıva damla elektrotudur (SMDE) [57]. Cıvadan farklı materyallerden de çeşitli yapılarda çalışma (indikatör) elektrotları hazırlanmıştır [61]. Cıva ile birlikte altın, platin, camsı karbon ve bor doblanmış elektrotlar da yaygın kullanılan çalışma elektrotları arasındadır [27]. Voltametrik çalışmaların geliştirilmesinde önemli rol oynayan modifiye elektrotlar, karbon temelli elektrotlar ile bazı nano malzemelerin [62], iletken polimerlerin [63], organik ve inorganik maddelerin [64] birlikte kullanılmasıyla elde edilir.

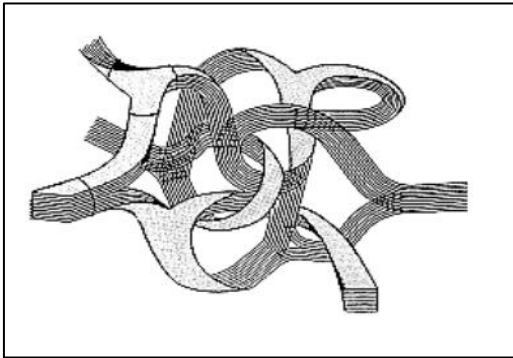
Şekil 2.9’da voltametrik çalışmalarda kullanılan bazı çalışma elektrotları, şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.

Karbon temelli elektrotlar hem negatif yönlü hem de pozitif yönlü potansiyel taramalarında kullanılabilirler için yaygın olarak kullanılırlar. Karbon, hem platin hem de altından daha fazla negatif ve pozitif potansiyel aralığının taramasına izin verir. Karbon elektrotlar farklı formlarda kullanılır, ancak en yaygın türleri karbon pasta elektrot (CPE) ve camsı karbon elektrottur (GCE) [59]. Camsı karbon elektrotlar, istisnai mekanik ve elektriksel özellikleri, kimyasal inertlikleri, yüksek tekrarlanabilirlikleri ve geniş çalışma potansiyel aralıkları nedeniyle en çok tercih edilen çalışma elektrotlarıdır. Ayrıca, GCE yüzeyi, bir parlatma bezi üzerinde alümina bulamaçları kullanılarak parlatma yoluyla kolayca yeniden üretilebilir [57]. Karbon çalışma elektrotları, çeşitli malzemeler veya polimerler kullanılarak kolayca modifiye edilebilir. Karbon temelli elektrotların geniş çalışma potansiyel aralığına sahip olması dışında, maliyetinin düşük olması ve inert elektrokimyasal özelliğinin olması tercih sebeplerindendir. En önemli uygulama alanı süperkapasitör ve enerji depolamadır.

Camsı karbonun gelişigüzel yerleşmiş ve iç içe geçmiş aromatik şerit moleküllerinden oluşması, onu diğer karbon yapılarından ayıran özelliklerinden biridir (Şekil 2.10). Küçük gözeneklere sahip olmasından dolayı, camsı karbon diğer karbon türlerine göre daha fazla tercih edilir. Bu özelliği dışında camsı karbon elektrotların (GCE), yüksek sıcaklığa ve kimyasal reaksiyonlara direnç göstermesi, mekanik ve elektriksel özelliklerinin yüksek olması, kimyasal inertlik, çalışma potansiyelinin geniş aralıkta olması gibi olumlu özellikleri vardır. Ayrıca bu elektrotların defalarca kullanılabilir olması elektroanalitik çalışmalarda tercih sebebidir.

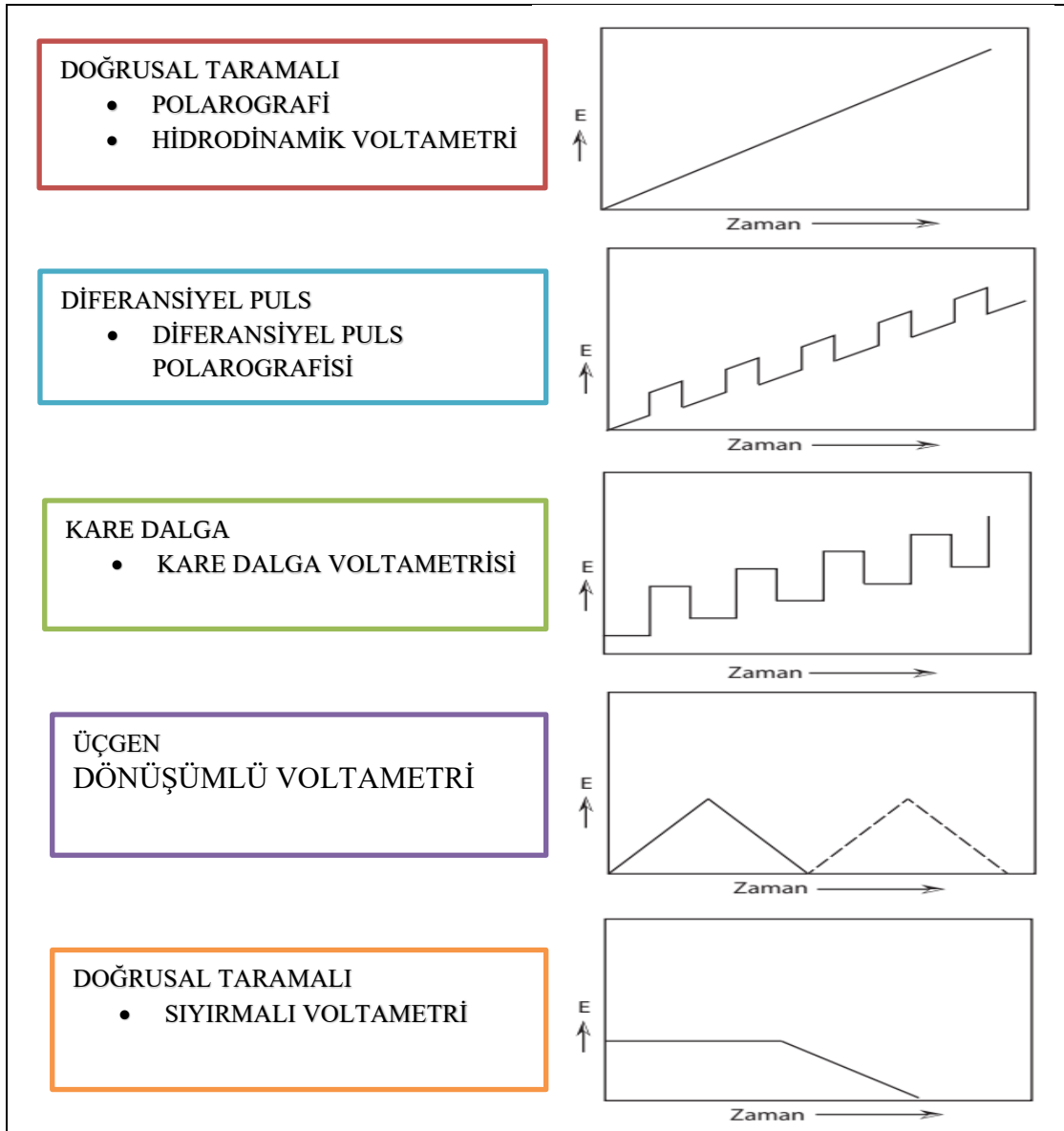


Şekil 2.10. Camsı karbon elektrodun yapısı.

Bu tez çalışmasında yaygın olarak kullanılan camsı karbon elektrot tercih edilmiş ve binapakril fungusinin elektrokimyasal davranışı bu çalışma elektrotu kullanılarak incelenmiştir.

2.2.3. Voltametrizde kullanılan uyarma sinyalleri

Voltametrik yöntemler; üçgen dalga, kare dalga ve doğrusal tarama gibi, farklı uyarma sinyallerine göre adlandırılırlar. Dönüşümlü voltametrizde üçgen dalga, kare dalga voltametrisinde kare dalga kullanılır. Polarografi ve sıyırma yöntemlerinde ise doğrusal tarama veya puls uyarma sinyalleri kullanılır. Voltametrik yöntemlerde kullanılan uyarma sinyalleri Şekil 2.11’de gösterilmiştir [53].

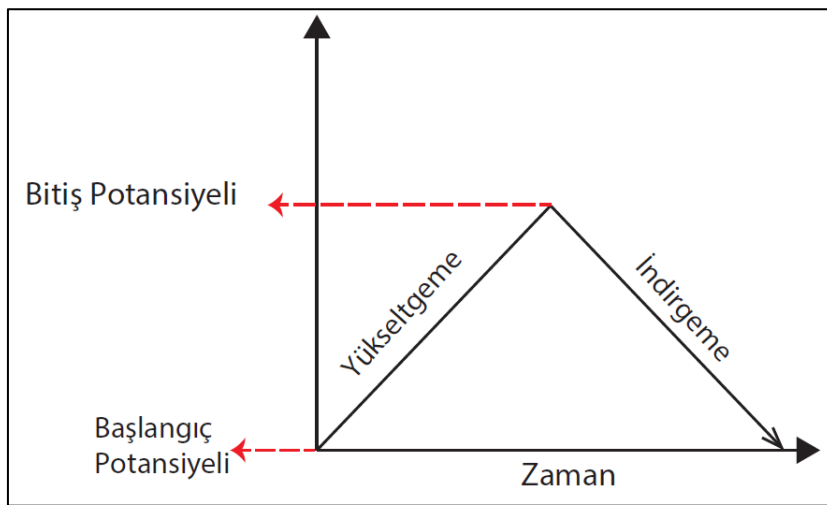


Şekil 2.11. Voltametrik tekniklerde kullanılan uyarma sinyali

2.2.4. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri çok sık kullanılan elektrokimyasal tekniklerdendir. Çünkü birçok kimyasal sistemin hem kinetik hem de termodinamik detaylarına ilişkin zengin deneysel veriler sunabilmektedir. Genellikle nitel analizde tercih edilen [27] bu yöntem, karmaşık elektro-kimyasal sistemlerde mekanistik çalışmalarda tercih edilmektedir [65].

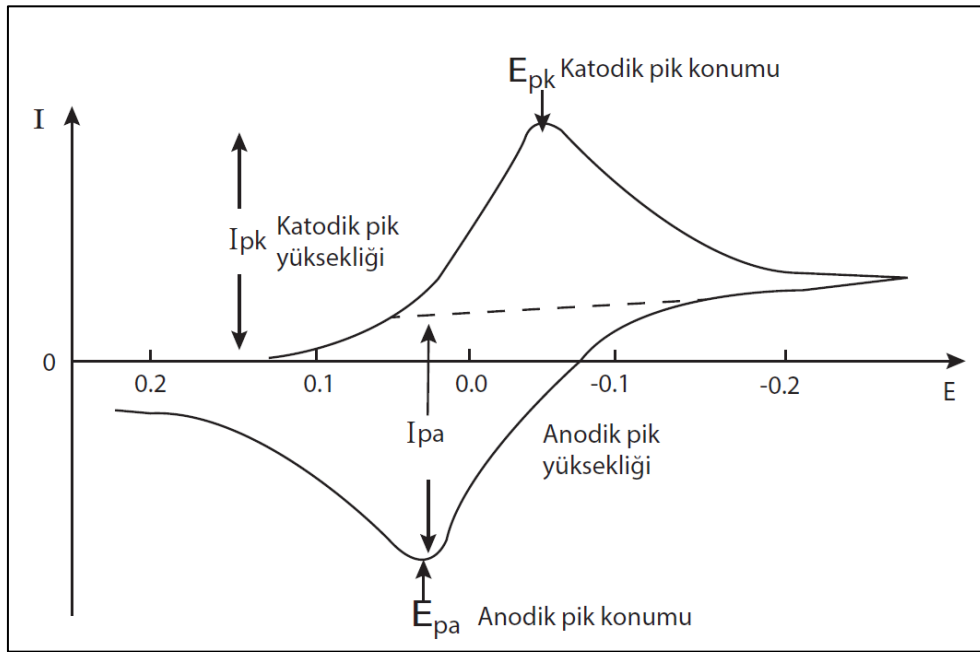
Dönüşümlü voltametri (CV) ilk olarak 1938'de kullanıldı ve teorik olarak Randles tarafından açıklanmıştır. CV'de çalışma elektrotuna, başlangıç potansiyeli E_i den başlanarak E_s değerine kadar sabit hızda bir potansiyel taraması uygulanır ve başlangıç potansiyeline geri döndüğünde üçgen potansiyel taraması tamamlanmış olur (Şekil 2.12). Elde edilen akım, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve sonuç olarak bir voltamogram olarak elde edilir. Dönüşümlü voltametrideki en önemli parametreler pozitif ve negatif yöndeki taramalarla elde edilen piklere ait pik akımları (i_{pk} , i_{pa}) ve pik potansiyelleridir (E_{pk} , E_{pa}). Elektroaktif türlerin doğasına bağlı olarak, bir döngüsel voltamogramda bir yükseltgenme veya indirgeme piki elde edilir. Yükseltgenme/indirgenmeye karşılık gelen akım, analitin karakteristik bir sinyaldir ve konsantrasyonu ile orantılıdır. Voltamogramın tepe yüksekliği ve genişliği elektrolit konsantrasyonuna, elektrot malzemesinin doğasına ve potansiyel tarama hızına bağlıdır. Bu prensip uygulanarak çeşitli analitler için sensörler geliştirilmiştir.



Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametri de üçgen dalga uygulaması

Tersinir reaksiyonlar

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle, bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür [66].



Şekil 2.13. Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Elektrot tepkimesinin tersinir olma koşulları vardır. Öncelikle aşağıda verilen eşitliğe uyması gerekmektedir.

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2,303 \frac{RT}{nF}$$

Yukarıdaki eşitlik 25 °C’de gerçekleşen tersinir reaksiyonlardaki aktarılan elektron sayısının bulunmasında kullanılır. Aktarılan elektron sayısını n ile gösterecek olursak dönüşümlü voltamogramlardaki kaydedilen yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri arasındaki farktan yararlanarak aktarılan elektron sayısı n değeri hesaplanabilmektedir. Yukarıdaki eşitlikte gerekli sabitler yerine konulduğunda ($R=8,314$ j/mol. K, $T= 298K$ ve $F = 96485$ kulon/mol. e^-) potansiyeller arasındaki fark $\Delta E_p(V) = 0,0592/n$ olarak ortaya çıkar. Bu

eşitlikte potansiyel farkı yerine konularak, tepkimede transfer edilen elektron sayısı n bulunur [27].

Tersinir bir elektrot işlemi için pik akımlarının büyüklüğü, Randles-Sevcik denklemi kullanılarak bulunur [67].

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2}$$

Burada,

n : Elektron sayısı

D : Elektroaktif analitin difüzyon katsayısı (cm^2/s)

ν : Saniyedeki potansiyel tarama hızı (V/s)

A : Elektrot yüzey alanı (cm^2)

C : Elektroaktif türlerin santimetreküp başına mol cinsinden derişimi (mol/cm^3)

i_p : Pik akımı (A)

Dönüşümlü voltametrde önemli parametrelerden biri de tarama hızıdır. Potansiyelin zamanla değışme hızına tarama hızı denir. Temel olarak, tarama hızı bir elektrokimyasal reaksiyon için harcanan zamanı kontrol eder. Yüksek bir tarama hızında, oluşan difüzyon tabakası küçüktür, sonuç olarak yüksek akımlar kaydedilir. Yavaş tarama hızında difüzyon tabakası genişir ve elektroaktif malzemenin elektrot yüzeyine difüzyonu yavaştır, bu nedenle düşük akımlar kaydedilir [67]. Tarama hızının karekökü, tersinir sistemler için pik akımı i_p ile ilişkilidir [48].

$$i_{pa} \propto \nu^{1/2}$$

Yukarıdaki bağıntıya göre pik akımı ile tarama hızının karekökü doğru orantılıdır. Bu iki değışken ile grafik çizildiğinde elde edilen grafiğin doğrusal olması aynı zamanda orijinden geçmesi elektrokimyasal tepkimenin tersinir olduğunu kanıtlayan bir diğer faktördür.

Elektrokimyasal tepkimenin tersinir olması için anodik ve katodik pik akımlarının oranının yaklaşık 1'e eşit olması gerekmektedir.

$$\left| \frac{i_{pa}}{i_{pk}} \right| = 1$$

Bu koşullar özetlenecek olursa reaksiyonun tersinirlik olma şartları aşağıda özetlenmiştir.

- ✓ $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$
- ✓ $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
- ✓ $|I_p^a / I_p^k| = 1$
- ✓ E_p, v den bağımsızdır.
- ✓ E_p 'den daha negatif potansiyellerde akım, $t^{1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

Yukarıdaki koşulları sağlayan bir elektrot tepkimesinin tersinir olduğu söylenebilir. Bir sistem yukarıdaki koşullardan herhangi birini karşılamıyorsa, tam olarak tersinir değildir. Bu tür sistemler ya yarı-tersinir ya da tersinmez olarak tanımlanır [67].

Tersinmez ve yarı tersinir reaksiyonlar

Elektron transferinin yavaş olduğu tersinmez sistemler için, piklerin büyüklüğü tersinir sistemlere göre daha azalır ve pikler birbirinden epeyce ayrılır. Tersinmez tepkimelerde pik potansiyelleri, artan tarama hızı ile değişecektir [68].

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0,78 - \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Burada, α , transfer katsayısıdır ve n_a yük-transfer basamağındaki elektron sayısıdır. Bu yüzden, E_p , E^0 'dan daha yüksek potansiyellerde oluşur. Pik potansiyeli ve yarı - pik potansiyeli $48/\alpha n$, mV'tan farklı olur. Pik akımı, aşağıdaki eşitlikten görüldüğü gibi, çözeltinin derişimiyle orantılıdır, fakat α transfer katsayısına bağlı olarak pik yüksekliği daha düşüktür [68].

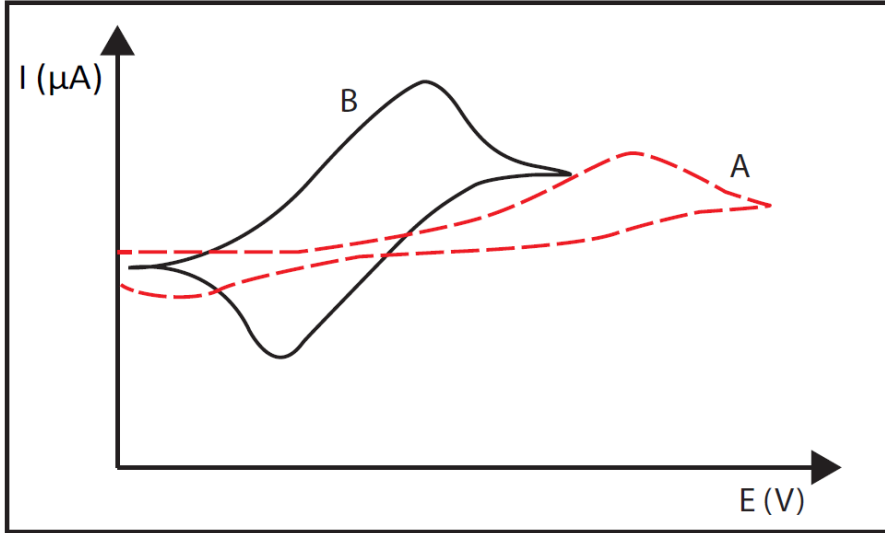
Tersinmez olan sistemler için geçerli eşitlik aşağıda gösterilmiştir [48].

$$i_p = 2,99 \times 10^5 n(\alpha n)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0$$

$$\text{Burada } (\propto n) = \frac{47,7}{E_p - E_{p/2}}$$

Bu bilgiler doğrultusunda tersinmezlik koşulları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- ❖ Geri yöndeki potansiyel taramasında pik gözlenmez.
- ❖ $I_p \propto v^{1/2}$
- ❖ Tarama hızındaki 10 birimlik artışa karşılık E_p kayması $30/\alpha n$ 'dir. (α :elektron transfer katsayısı)
- ❖ Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 47,7/(\alpha n) \text{ mV}$ 'dur.



Şekil 2.14. Tersinmez (A eğrisi) ve yarı tersinir (B eğrisi) dönüşümlü voltamogramlar

Bir reaksiyonun yarı-tersinir olduğunun belirlenmesinde de dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen verilerden yararlanılır. Monk'a göre [69], 25 °C'deki yarı tersinir sistem aşağıdaki koşullara göre karakterize edilir:

- ❖ Pik akımı artan tarama hızıyla artar ancak artış tarama hızıyla orantılı değildir.
- ❖ $I_{pa}/I_{pk} = 1$ 'dir. (Eğer $\alpha c = \alpha a = 1/2$ ise)
- ❖ $\Delta E_p > 59/n \text{ mV}$ ve ΔE_p , v ile artar.
- ❖ E_{pk} , v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

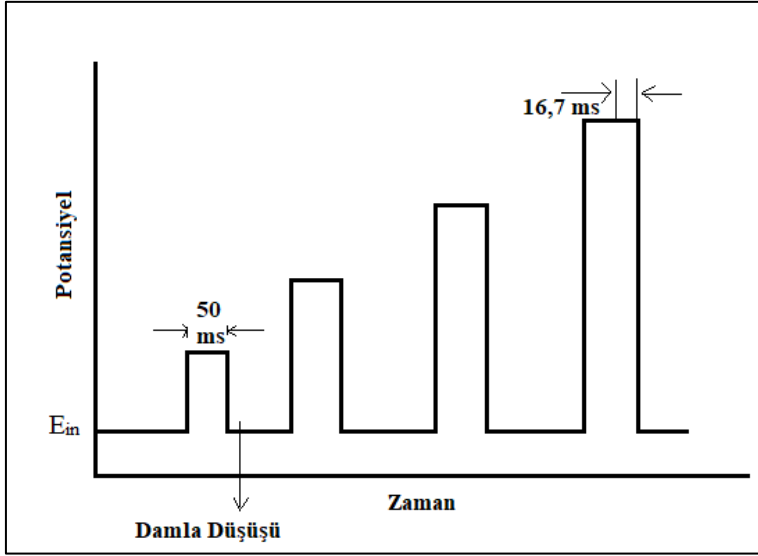
2.2.5. Puls voltametrisi

Puls voltametri teknikleri daha duyarlı bir ölçüm yöntemi olarak Barker ve Jenkin tarafından 1952 yılında önerilmiştir [70]. Normal polarografi, birçok laboratuvarında analitik bir araç olarak önemini kaybetmiştir. Bunun en önemli sebebi, spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla birlikte bu yöntemin yavaş, kullanımı zor ve tayin sınırının oldukça düşük olmasıdır. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının düşük olmasının nedeni; düşük derişimlerde elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımın, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer kapasitif akımın ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa, daha küçük değerlerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar [66]. Bununla birlikte, puls voltametri yöntemleri, faradaik olmayan akımların etkilerini azaltarak 10^{-8} M'a kadar daha düşük bir algılama sınırına ulaşabilir. En yaygın kullanılan polarografik yöntemler aşağıda tartışılmaktadır.

Normal puls voltametri

Başlangıç potansiyeli örnek alınarak her bir damla ömrü sonunda genlikler artırılarak pulslar uygulanır. Uygulanan her bir puls sonunda başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu yapılan işleme normal puls voltametrisi (NPV) denir [71].

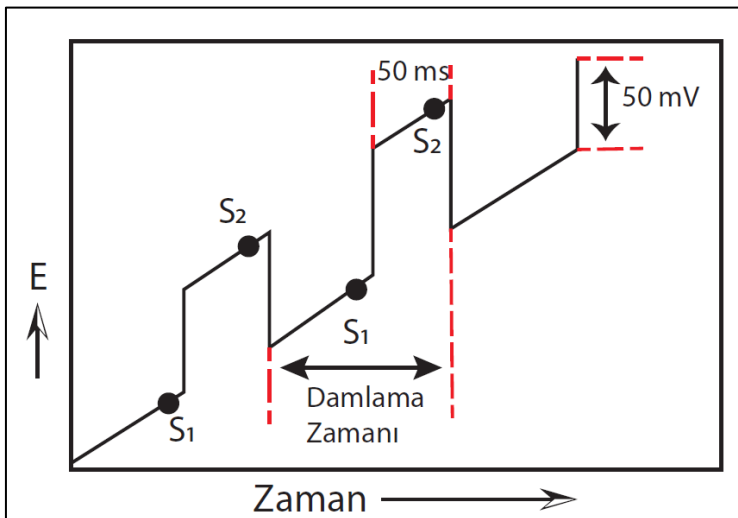
Cıva elektrodun kullanıldığı normal puls polarografisinde damlayan cıva elektrotunda (DME) artan genliğe sahip bir dizi potansiyel pulsun uygulanmasını içerir [72]. Akım ölçümü, puls uygulandıktan yaklaşık 50 ms sonra faradaik olmayan akımın etkisi neredeyse sıfır olduğunda yapılır (Şekil 2.14).



Şekil 2.15. Normal puls voltametri uyarma sinyali.

Diferansiyel puls voltametri

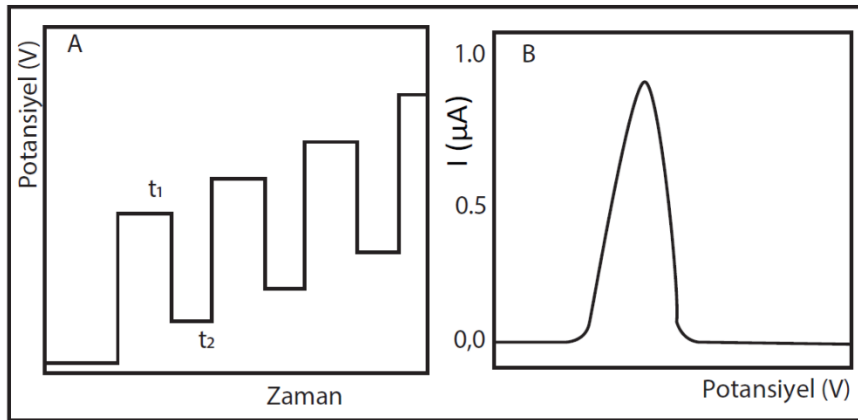
Bu yöntemler hem organik hem de inorganik maddelerin analizinde kullanışlıdır. Diferansiyel puls voltametrisinde potansiyel puls sabitlenir ve lineer potansiyel rampası üzerine bindirilir ve damlanın ömrü sona ermeden hemen önce asılı cıva çalışma elektroduna (HMDE) uygulanır [50]. Akım, puls uygulamasından önce (S_1 'de) ve sonra (S_2 'de) kaydedilir ve fark, Şekil 2.15'te gösterildiği gibi uygulanan potansiyele karşı grafik olarak gösterilir. Elde edilen diferansiyel puls voltamogramı pik şeklindedir ve yüksekliği doğrudan analitin konsantrasyonu ile orantılıdır [56].



Şekil 2.16. Diferansiyel puls voltametri uyarma sinyali.

2.2.6. Kare dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisinin en önemli üstünlüğü hızıdır. Simetrik kare dalga, Şekil 2.16a'da gösterildiği gibi bir basamak potansiyeli üzerine bindirilir ve çalışma elektroduna uygulanır. Her bir kare dalga döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birincisi, ileri yöndeki pulsun sonunda (t_1) ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonundadır (t_2) [68]. Ölçülen iki akım arasındaki fark potansiyele karşı voltamogram olarak kaydedilir. Bu voltamogram konsantrasyon ile doğru orantılı olup pik şeklinde oluşmaktadır (Şekil 2.16b). Voltamogramın zamanı 10 ms'den daha kısa bir zaman diliminde olmaktadır [71]. Bu, ortalama 2-3 dakikayı bulan diferansiyel puls voltamogramının tamamlanması ile karşılaştırıldığında, kare dalga voltametrisinin analiz süresini oldukça kısalttığının bir göstergesidir [68].



Şekil 2.17. Kare dalga voltametrisinde a) uyarma sinyali b) oluşan voltamogram.

Kare dalga voltammetri elektrot yüzeyinde meydana gelen süreçler hakkında kinetik bilgi de sağlayabilir. İleri ve geri potansiyel taramalarının analizi, elektrot işleminin doğası, yani tersinir, yarı tersinir veya tersinmez olup olmadığı hakkında yararlı bilgiler sağlar.

Genel olarak, SWV, faradaik olmayan akımları baskılayabilmesi, diferansiyel puls voltammetrisinden daha yüksek hassasiyeti, daha hızlı tarama süreleri ve daha geniş uygulama alanı nedeniyle diğer puls yöntemlerinden daha iyi bir analitik araçtır [27, 48].

2.2.7. Sıyırma voltametrisi

Sıyırma voltammetrisi, en hassas voltametrik yöntemlerdendir. Elektroaktif maddenin seyreltik çözeltilerden indikatör elektrot yüzeyine zenginleştirilmesini içerir. Bu işleme ön zenginleştirme adı verilir. Elektroaktif madde biriktirme basamağından sonra anodik veya katodik yönde potansiyel taraması uygulanarak elektrot yüzeyinden sıyırılır [73]. Sıyırma voltametrisinde genellikle cıva damlası veya cıva film elektrodu kullanılır. Sıyırma yöntemleri, karıştırılan bir çözeltide biriktirme süreci ve durgun çözeltide sıyırma süreci olmak üzere iki temel adımı içerir. Sıyırma voltametrisinde, çok düşük tayin sınırlarına inilebilir olması ve çoklu element analizlerinin yanı sıra türleme çalışmaları yapılabilirliği bu yöntemin avantajlarından bazılarıdır. [74]. Özellikle ağır metal tayinlerinde 10^{-10} M'dan daha düşük derişimlerin tayini yapılabilmektedir [27]. Yaygın olarak kullanılan sıyırma yöntemleri anodik ve katodik sıyırma yöntemlerini içerir. Bunların dışında potansiyometrik sıyırma ve adsorptif sıyırma voltametri yöntemleri de mevcuttur.

Anodik sıyırma voltametrisi

Anodik sıyırma voltametrisi iki ana adımdan oluşur. Birincisi, elektrot yüzeyinde biriktirmeyi sağlamak amacıyla analitin elektrot yüzeyinde elektrodpozisyonudur. Bu adım, elektrot yüzeyine doğru kütle transferini arttırmak için karıştırılan çözeltide yani hidrodinamik koşullarda belirli bir potansiyel uygulanarak gerçekleştirilir. Bu aşamada analit elektrot yüzeyinde indirgenerek biriktirilir. İkinci adımda ise, yüzeyde belirli bir potansiyelde ve sürede biriktirilen analit çözeltiliye doğru anodik yönde doğrusal bir potansiyel taraması ile yükseltgenerek elektrot yüzeyinden sıyırılır. Bu adım, karıştırılmayan durgun çözeltide yani hidrodinamik olmayan koşullarda yapılır. Başka bir deyişle ikinci adımda, potansiyel anodik yönde taranırken, elektrot yüzeyinde biriken türler çözeltiliye doğru yükseltgenir ve bunun gerçekleştiği potansiyelde bir tepe akım sinyali elde edilir [73].

Katodik sıyırma voltametrisi

Organik veya inorganik türlerin analizi için kullanılan bir diğer hassas elektroanalitik tekniktir [75]. Anodik sıyırma voltammetrisinde olduğu gibi, biriktirme ve sıyırma basamaklarını içeren iki aşamalı bir yöntemdir. Biriktirme ilk adımdır ve hidrodinamik koşullarda belirli bir potansiyel ve sürede analit elektrot yüzeyinde biriktirilir. Anodik

biriktirme işleminden sonra, elektrot yüzeyinde biriktirilen türler katdik yönde potansiyel uygulaması yapılarak çözeltiye sıyrılır. [73]. Bu teknik, cıva ile çözünmeyen tuzlar oluşturan çok çeşitli bileşikler için uygundur [74].

2.2.8. Voltametri çalışmalarında kalitatif ve kantitatif analiz

Voltametik yöntemlerde, elektroaktif türlerin bulunduğu çözeltiye potansiyel uygulanmasıyla gerçekleştirilen elektrot-tepkimeri için pik akımları ölçülür ve bunun sonucu olarak elde edilen voltamogramlar kaydedilir [76]. Bu voltamogramlardan elde edilen kalibrasyon grafikleri üzerinden çeşitli hesaplamalar yapılarak nitel ve nicel analizler yapılmaktadır.

Polarografi veya voltametrde analitik amaçla kullanılan akım difüzyon kontrollü akımdır. Sınır akımı ile artık akım arasındaki farka “difüzyon akımı” denir. Ayrıca polarografik ve voltametik analizlerde analit çok az miktarda tüketildiğinden, madde azalması neredeyse yoktur ve aynı çözeltide voltamogramlar birkaç kez elde edilebilir. Elde edilen difüzyon akımı nicel analizde kullanılır. Polarografik dalgayı oluşturan difüzyon akımı İlkoviç eşitliği ile verilir. Bu eşitlik elektroliz yasalarından 1. Faraday kanunu ve Fick’in difüzyonla ilgili 1. ve 2. kanunlarının ortak çözümünden türetilmektedir. Aşağıda damlayan cıva elektrotunun kullanıldığı polarografik yöntemler için türetilmiş İlkoviç eşitliği gösterilmiştir [77].

$$i_d = 607nFD^{1/2}Ct^{1/6}m^{2/3}$$

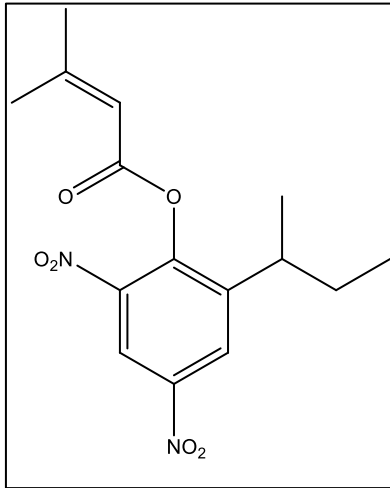
Burada i_d difüzyon akımını (μA), n aktarılan elektron sayısı, F Faraday sabitini (96485 C/mol.e⁻), D difüzyon katsayısı (cm²/s), C indirgenen maddenin derişimi (mol/cm³), t bir damlanın kopma süresini (s), m ise cıva akış hızını(g/s) göstermektedir. Çalışmalar aynı şartlarda yapıldığı takdirde, İlkoviç denkleminde yola çıkarak difüzyon akımı derişim ile orantılı hale gelir. Buna göre aşağıdaki forma indirgenen eşitlik yardımıyla kalibrasyon veya standart ilave yöntemi kullanılarak voltametik çalışmalardan kantitatif analizler yapılır.

$$i_d = k.C$$

Burada aynı analit için gerçekleştirilen çalışmada, belirli bir sıcaklık ve kütle alış hızında $k = 607nFD^{1/2}t^{1/6}m^{2/3}$ olarak verilebilir.

2.3. Binapakril Hakkında Genel Bilgiler ve Nitrofenol Grubu Pestisitlerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Tayinlerine Yönelik Çalışmalar

Binapakril, dinitrofenol grubundan bir fungusit olup tarımsal alanlarda yaygın olarak mantarları kontrol etmek için kullanılır [IUPAC adı: (RS)-2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl 3-methylcrotonate]. Binapakril (2-sec-butyl-4,6-dinitrofenil-3',3'-dimetilakrilat) ve dinobuton (izopropil-2-sec.butyl 4,6-dinitrofenilkarbonat) elma, salatalık ve kavunda mantar öldürücü ve akarisit olarak kullanılır [38]. Binapakrilin açık moleküler şekli Şekil 2.18'de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Binapakril fungusitinin molekül formülü.

Binapakrilin molekül formülü $C_{15}H_{18}N_2O_6$ olup, molekül ağırlığı ise 322,31 g/mol 'dür. Binapakrilin sudaki çözünürlüğü 1 mg/L (20°C), aseton içerisindeki çözünürlüğü 780 g/L (20°C)'dir. Ayrıca erime noktası 67 °C, buhar basıncı ise 13 mPa (20°C)'dir [78].

Fungisitler herbisit ve insektisitlerden sonra dünyada yaygın olarak kullanılan diğer bir pestisit grubudur. Mantarları öldürmede kullanılan pestisitlerin genel adı fungusit olarak adlandırılmaktadır. Fungisitler ekonomik olarak en önemli pestisit grubunda yer almaktadırlar [44].

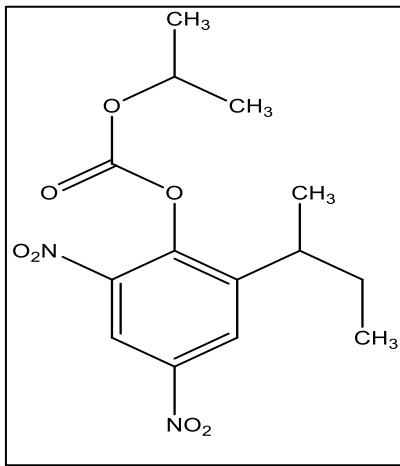
Pestisitlerin çevresel örneklerde ve ticari formülasyonlarda elektrokimyasal tayinleri ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak pestisit kalıntılarının tespiti için en yaygın ve sıklıkla kullanılan yöntem kromatografik yöntemlerdir. Elektrokimyasal veya voltametrik yöntemler, eser analiz alanında, optik yöntemlere kıyasla basitlik, ucuzluk, kesinlik ve hız gibi birçok avantaja sahiptirler. Ayrıca çevresel kirleticilerin yerinde izlenmesi için pratik öneme sahiptirler [79]. Literatürde herhangi bir elektroanalitik teknik kullanılarak binapakril tayinine rastlanmamakla birlikte, bu pestisit tayininde kullanılan bazı kromatografik yöntemler mevcuttur. Binapakril fungusitinin de yer aldığı nitrofenol pestisit sınıflandırmasındaki birçok pestisit tayinine yönelik çeşitli elektrokimyasal yöntemler önerilmesine rağmen, binapakrile ait elektrokimyasal tayin yöntemine rastlanılmamıştır. Literatürde binapakrilin tayini için bazı kromatografik yöntemler vardır. Ayrıca farklı elektrotların veya sensörlerin kullanıldığı diğer nitrofenol fungusitlerinin voltametrik tayinleri de mevcuttur. Bu bakımdan, bunlar hakkında bilgi vermek ve karşılaştırmalar yapmak uygundur. Bazı nitrofenol fungusitlerinin tayini için yapılan literatür araştırmasına göre, bu pestisitlerin tayinlerinde kullanılan teknikler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı nitrofenol fungusitlerinin tayinleri için literatürde kullanılan yöntemler.

Kullanılan teknik	Analit	Uygulama	Gözlenebilirlik sınırı (LOD)	Referanslar
Elektrokimyasal MIP-sensörleri	DNOC (4,6-dinitro-o-cresol)	Yarı organik ortam	2.01×10^{-7} M	[80]
Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)	Dinobuton ve binapakril	Elma ve salatalık	0.5 mg/kg	[38]
Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)	Binapakril, Bupirimat ve Diflubenzuron	Elma yaprakları ve meyveleri	1,5 and 2,5 μ g/kg	[81]
Gaz kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC/MS)	Dinobuton ve binapakril	İçme suyu	10^{-5} ng/L	[14]
Spektrofotometrik	DNOC (4,6-dinitro-o-cresol)	Toprak ve limon suyu	1.6 mg L^{-1}	[82]
Sıvı kromatografisi (LC)	Fenolik türevler	Deniz suyu ve arıtılmış atık su numuneleri	$<3.5 \text{ } \mu\text{g/L}$	[83]
GC-MS’e bağlı katı faz mikroeekstraksiyon	Fenoller ve nitrofenoller	Yağmur suyu	0,208 ile 99,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	[84]
Mevcut voltametrik yöntem	Binapakril	Elma suyu, üzüm suyu ve çeşme suyu	0,0194 mg/L	Bu çalışma

Literatürde pestisit analizleri için çeşitli yöntemler tanımlanmıştır. Roseboom ve arkadaşları binapakril (2-sec-butyl-4,6-dinitrofenil-3',3'-dimetilakrilat) ve dinobutonun (izopropil-2-sec-

butil-4,6-dinitrofenilkarbonat) elma ve salatalıkta kalıntılarının belirlenmesi için HPLC ile çalışmalar yapmışlardır. Binapakril ve dinobutonun spektroskopik yöntemlerle tayininde yüksek blank değerleri görülmüştür. Bu nedenle binapakril için gaz kromatografisi yöntemi kullanılması uygun görülmüştür. Yüksek kör değerleri sorunu gaz kromatografisi ile dinoseb belirlenerek çözülsede dinobuton ve binapakrilin ayrımı yapılamayacağından dolayı bu iki pestisit için yöntem geliştirmeye ihtiyaç duyulmuştur. Bu pestisitlerin oldukça polar doğası nedeniyle, tayin için son olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) seçilmiştir [38]. Yapılan çalışmada tayin limiti (LOD) 0,5 mg/kg olarak bulunmuşlardır.

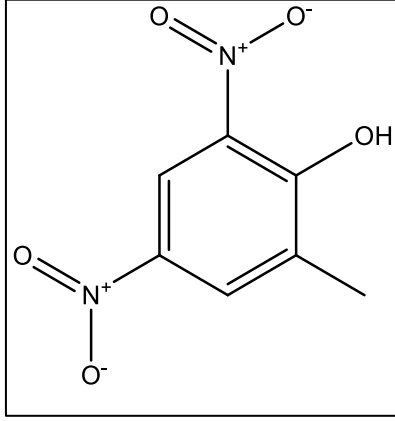


Şekil 2.19. Dinobutonun moleküler yapısı.

Gomez-Caballero ve arkadaşları DNOC(4,6 dinitro-o-crezol)'un elektro-sentezlenen moleküler olarak baskılanmış polimer bazlı bir mikrosensör ile seçiciliği yüksek olan çalışmalar yapmışlardır. Optimize edilmiş deneysel koşullar altında, voltametrik mikrosensör, DNOC ile binapakril veya dinobuton gibi diğer dinitrofenolik pestisitleri seçimli olarak tayin edilebilmiştir [80].

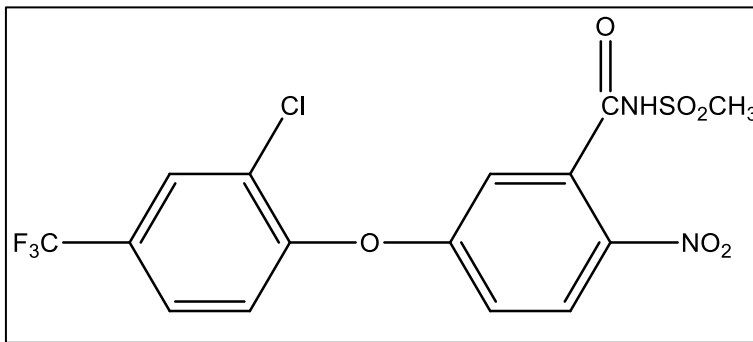
Nolte ve arkadaşları [14] fenolik pestisitlerin, yani hidroksibenzonitriller bromoksinil ve ioksinil ve 2,4-dinitrofenol-türevleri dinoseb, dinosebasetat, dinoterb, dinoterbasetat, dinobuton, binapakril ve DNOC'nin (Şekil 2.19) belirlenmesi için bir çalışma yapmışlardır. Serbest fenolik OH⁻ grubuna sahip herbisitler özel bir grafitize karbon karası olan Carbopack B'ye güçlü bir şekilde adsorbe olmaktadır. Carbopack B'ye olan emilim nedeniyle serbest fenolik OH⁻ grubuna sahip maddeler önemli miktarda ayrıştırılamaz. Bundan dolayı çalışmalarında herbisitlerin doğrudan Carbopack B üzerinde türevlendirilmesi için reaktif olarak diazometan veya trimetilsülfonyum hidroksit (TMSH) kullanmışlardır. Türevler

etilasetat ile ayrıştırılmıştır. Geri kazanım çalışmaları için, su örneklerine Avrupa İçme Suyu Yönergesi tarafından tolere edilen aralıktaki konsantrasyonlarda pestisit eklenmiştir [14] ve içme sularında tayin limiti (LOD) 10^{-5} ng/L olarak bulunmuştur.



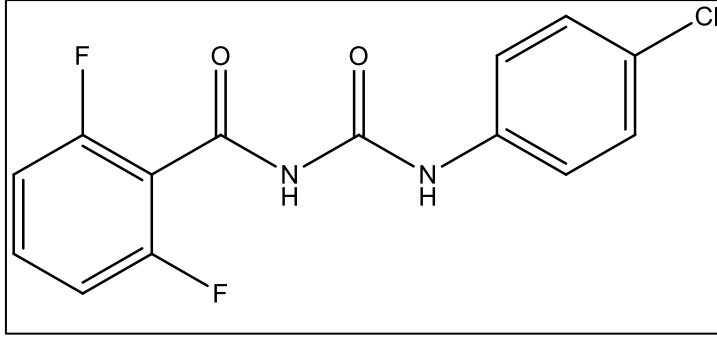
Şekil 2.20. DNOC pestisitinin moleküler yapısı.

Demir ve İnam yaptıkları çalışmada nitrofenol eter grubundan olan fomesafen fungusitinin (Şekil 2.20) elektrokimyasal davranışını çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrot (MWCNT) kullanarak incelemişlerdir. Sonuç olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile fomesafen için -540 mV'da (Ag/AgCl) bir indirgenme piki gözlenmiştir. Kare dalga sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılarak bazı önemli parametreler optimize edilmiştir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler kullanılarak gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $0,089$ mg/L ve $0,297$ mg/L bulunmuştur. Ayrıca kesinlik, doğruluk ve seçicilik için de gerekli çalışmalar yapılarak fomesafen tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir [85].



Şekil 2.21. Fomesafen pestisitinin moleküler yapısı.

Austin ve Hall elma yaprakları ve meyvelerinde binapakril, bupirimate ve diflubenzuron (Şekil 2.21) tayini için yöntem geliştirmişlerdir. HPLC kullanarak yaptıkları çalışmaların hiçbirinde hasat edilen meyveler üzerinde pestisit kalıntıları tespit edilememiştir. Minimum ölçülebilir kalıntı seviyeleri binapakril, bupirimat ve diflubenzuron için sırasıyla 1,5 ve 2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dır [81].



Şekil 2.22. Diflubenzuronun moleküler yapısı.

Jaber ve arkadaşları yağmur suyundaki fenollerin ve nitrofenollerin *t*-butildimetilsilil türevleri olarak analizi için gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ile birleştirilmiş katı fazlı mikro ekstraksiyon (SPME) kullanmışlardır [84]. Sıcaklık, mikro ekstraksiyon lif tipi, pH ve iyonik şiddetin etkisi dahil olmak üzere, ekstraksiyon verimliliğini etkileyen farklı koşullar incelenmiştir. Tespit limitleri 0,208 ile 99,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında ve tayin limitleri 0,693 ile 331 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasında bulunmuştur.

Bir başka çalışmada Santana ve arkadaşları [83] Sıvı kromatografisi/ fotodiyot dizi detektörü (LC-PDAD) ile polioksietilen sürfaktanlar kullanarak su örneklerinde fenolik türevlerin ekstraksiyonu ve tespitini çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesi için kullanılan her yüzey aktif madde için optimum koşullar belirlenmiştir. İncelenen analitler için en iyi ekstraksiyonu ve ön-deriştirmeyi sağlayan yüzey aktif madde, test edilen tüm fenolik bileşikler için < 3.5 mg/L saptama limiti ile polioksietilen 6-lauril eter (C12E6) olmuştur. Yöntem deniz suyu ve arıtılmış atık su örneklerine uygulanmıştır [83].

Yapılarında 2,4-dinitrofenolik kısım bulunan pestisitler, herbisit ve insektisit olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal suda bu maddelerin belirlenmesine yönelik hassas bir yöntemin geliştirilmesi için, herbisitlerin serbest fenolik veya ayrılmış fenolat formunda

olup olmadığını bilmek çok önemlidir. Bu amaçla, dinoseb, dinoseb asetat, dinokap, binapakril, dinobuton, dinoterb, dinoterb asetat ve DNOC'den oluşan bir seri çözeltinin, pK değerlerini belirlemek için değişik pH değerlerinde UV spektroskopisi ile çalışmalar yapılmıştır [86].

Literatürde binapakril tayini için voltametrik yöntemler kullanılarak yapılan bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Yapılan bu çalışma voltametrik yöntem kullanılarak binapakril tayinine yönelik ilk çalışma olup literatüre sağladığı katkı yönünden önemlidir. Bu tez kapsamında, kare dalga sıyırma voltametri (SWSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak tarım ilaçlarında etken madde olarak kullanılan binapakril pestisitinin camısı karbon elektrot (GCE) üzerindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Önerilen yöntem, musluk suyu ve ticari meyve sularında binapakril fungusit tayini için uygulanmış ve sonuçlar % geri kazanım olarak hesaplanmıştır. Ayrıca dinobuton, fenmedipham, cyprodinil, azinphos-methyl, cymoxanil, diafenthiuron ve cholorothanil gibi bazı pestisitlerin binapakril tayini üzerindeki girişim etkileri araştırılarak yöntemin seçiciliği gösterilmiştir. Elektrot tepkimesi için mekanizma çalışmaları da yapılmış ve binapakril için, molekülün nitro grubu aracılığıyla $2e^-/2H^+$ katılımıyla bir elektro-indirgeme mekanizması da önerilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Elektrokimyasal analiz cihazı

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan BAS marka Epsilon model (Bioanalytical Systems, Epsilon potentiostat/galvanostat, IN 47906, US) analizör cihazı Resim 3.1’de gösterilmiştir.



Resim 3.1. Elektrokimyasal analizörün kısımları.

3.1.2. Elektrotlar

Deneysel çalışmada, BAS marka C3 model katı elektrot hücre standı ile üç elektrotlu sistemi kullanılmıştır. Camı karbon elektrot, çalışma elektrodu olarak, Ag/AgCl (3M KCl) referans elektrot olarak ve platin tel, karşıt elektrot olarak (Resim 3.2) kullanılmıştır.

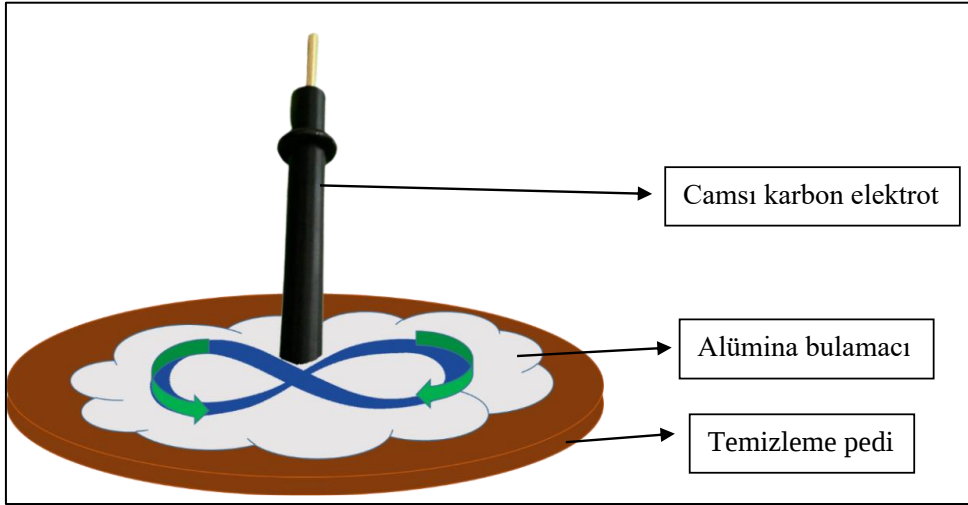
Camsı karbon elektrot

Yapılan çalışmada BAS marka (MF-2012) camı karbon elektrot kullanılmıştır (Resim 3.3). Tekrar edilebilirliği yüksek sonuçlar elde edebilmek için mekanik temizleme işlemi yapılması önemlidir. BAS firması tarafından üretilmiş temizleme kiti (MF 2060) kullanılarak camı karbon elektrotun temizliği yapılmıştır. Bu kit içerisinde bulunan yumuşak temizleme malzemesi (MF- 1040 BAS polishing ped) üzerine, saf suyla hazırlanan alüminyum oksit (alümina, Al_2O_3) süspansiyonu dökülerek bu işlem gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.2. Katı elektrot hücre standı.

Hazırlanan alümina süspansiyonunun üzerinde camsı karbon elektrot yüzeyi birkaç dakika dairesel, papatya veya sekiz şekli çizilerek temizlendi (Şekil 3.1). Temizleme işleminden sonra elektrot saf su ile yıkandı. Elektrot yumuşak kurutma kağıdı ile kurutulup deney hücresine yerleştirildi. Deneysel çalışmalarda her ölçüm öncesinde elektroda bu mekanik temizleme işlemi uygulandı.



Şekil 3.1. Elektrot temizleme yöntemi.



Resim 3.3. Camsı karbon elektrot.

Referans elektrot

Çalışmalarda referans elektrot olarak BAS marka Ag/AgCl(3M KCl) (MF – 2052, BAS) kullanılmıştır (Resim 3.4). Referans elektrot, hücre standına yerleştirilen ve içerisinde analit çözeltisi bulunan cam hücre içerisindeki çözeltiye temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır. Kararlı bir potansiyele sahip referans elektrot polarize olmama özelliği ile çalışma elektrodunun potansiyelinin bağıl olarak ölçülmesini sağlar [52].



Resim 3.4. BAS marka Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrot.

Karşıt elektrot

Çalışmada üç elektrotlu hücre sistemi kullanılmıştır. Burada karşıt elektrot olarak MW-1032, BAS marka platin tel kullanılmıştır (Resim 3.5). Karşıt elektrodun görevi, hücredeki referans elektrodun polarize olmasını engelleyerek referans elektroda elektrik akımının aktarılmasını sağlamaktır [52].



Resim 3.5. Platin tel elektrotlar.

3.1.3. pH Metre

Çalışmalarda uygun pH aralığı belirlemek ve çözelti pH ölçümlerini yapmak amacıyla, HANNA Marka 211 model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanılmıştır.

(Resim 3.6). pH metre ölçümlerden önce pH 4 ve pH 7 çözeltileri ile kalibre edildikten sonra kullanılmıştır.



Resim 3.6. pH metre.

3.1.4. Terazî

Deneysel çalışmalarda tartma işlemlerinde, virgülden sonra dört haneli ($\pm 0,0001$ g hassasiyetli) Sartorius marka (Almanya) hassas terazî kullanılmıştır (Resim 3.7).



Resim 3.7. Hassas tartı.

3.2. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin ve Numunelerin Hazırlanması

3.2.1. Destek elektrolitlerin hazırlanması

Voltametri çalışmalarında destek elektrolit olarak Britton-Robinson tamponu ve 0,1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Britton-Robinson tampon çözeltisi (B-R tamponu)

1,0 L BR tampon çözeltisinin hazırlanması için gerekli olan kimyasal maddeler 2,5 g borik asit (H_3BO_3), 2,3 mL kütlece %100'lük ($d=1,04 \text{ g/cm}^3$) asetik asit (CH_3COOH) ve 2,7 mL kütlece % 85'lik ($d=1,71 \text{ g/cm}^3$) fosforik asittir (H_3PO_4). Bu miktarlarda alanınan üçlü bileşim 1.0 L'lik volumetrik kapta su ile hacme tamamlanarak tampon çözelti hazırlanmıştır. Değişik pH'larda bir seri tampon çözelti hazırlamak için, 1 L'lik stok tampon çözeltisinden 100 mL'lik kısımlar beherlere alınıp 2,0 M NaOH veya 2,0 M HCl çözeltisi ilaveleriyle pH 2'den pH 12'a kadar değişik pH'larda B-R tampon çözeltileri hazırlanmıştır. Sadece pH 1'de ki ölçümler için 0,1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır.

0,1 M HCl çözeltisi

0,1 M HCl çözeltisi yoğunluğu 1,2 g/mL olan kütlece %37'lik HCl stok çözeltisinden 2.0 mL alınıp 250 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Asit çözeltileri hazırlarken volumetrik balona öncelikle az miktarda saf su, daha sonrasında asit çözeltisinin ilave edilmesi gerekmektedir.

2,0 M HCl çözeltisi

2,0 M HCl çözeltisi istenen pH aralığındaki tampon çözeltileri hazırlamak için gerekmektedir. Bu çözeltinin hazırlanmasında yoğunluğu 1,2 g/mL ve kütlece %37'lik derişik HCl stok çözeltisi kullanılmıştır. Derişimi 12,16 M olan bu stok çözeltisinden 41,1 mL balonjojeye alınarak hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanmıştır.

2,0 M NaOH çözeltisi

2,0 M NaOH çözeltisi istenen pH değerlerinde tampon çözelti hazırlamak için gerekmektedir. Bu çözeltiyi hazırlamak için önce 20 g NaOH katısı hassas terazide tartılarak bir behere aktarılmış ve bir miktar saf su ile çözünmesi sağlanır. Daha sonra, ölçülü balona alınan bu çözelti saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak yaklaşık 2,0 M NaOH çözeltisi elde edilmiştir.

3.2.2. Stok çözeltilerin hazırlanması

500 mg/L Binapakril: 10 mL'lik stok çözelti hazırlamak için 0,0050 g binapakril etken maddesi hassas terazide tartılıp aseton içerisinde çözülerek ölçülü balonda hacme tamamlanmıştır. Binapakrilin 20 °C' de sudaki çözünürlüğü 1 mg/L iken aseton içerisindeki çözünürlüğü 780000 mg/L'dir. Bu nedenle suda az çözünen binapakril için çözücü olarak aseton seçilmiştir.

500 mg/L Dinobuton: 10 mL'lik stok çözelti hazırlamak için 0,0050 g dinobuton etken maddesi hassas terazide tartıldı ve aseton içerisinde çözülerek ölçülü balonda hacme tamamlandı. Dinobutonun 20 °C' de aseton içerisindeki çözünürlüğü 1200 g/L'dir. Bu nedenle çözücü olarak aseton seçilmiştir.

500 mg/L Phenmedipham: 10 mL'lik stok çözelti hazırlamak için 0,0050 g phenmedipham etken maddesi hassas terazide tartılıp ölçülü balonda aseton içerisinde çözülerek hazırlandı. Phenmediphamın 20 °C' de aseton içerisindeki çözünürlüğü 193000 mg/L'dir. Bu nedenle phenmedipham aseton içerisinde çözülmüştür.

500 mg/L Cyprodinil: 10 mL'lik stok çözelti hazırlamak için 0,0050 g cyprodinil etken maddesi hassas terazide tartılıp aseton içerisinde çözülerek hazırlandı. Cyprodinilin 20 °C'de aseton içerisindeki çözünürlüğü 500000 mg/L'dir. Bundan dolayı çözücü olarak aseton seçilmiştir.

500 mg/L Azinphos-methyl: 10 mL'lik stok çözelti hazırlamak için 0,0050 g azinphos-methyl etken maddesi hassas terazide tartıldı ve aseton içerisinde çözülerek tamamlandı. Azinphos-methylin, 20 °C' de, aseton ve etil asetat içerisindeki çözünürlüğü 250000 mg/L'dir. Bu nedenle çözücü olarak aseton veya etil asetat seçilebilir. Deneysel çalışmalarda çözücü olarak aseton kullanılmıştır.

500 mg/L Cymoxanil: 10 mL'lik stok çözelti hazırlamak için 0,0050 g cymoxanil etken maddesi hassas terazide tartılıp ölçülü balonda aseton içerisinde çözülmüştür. Cymoxanil 20 °C' de aseton içerisindeki çözünürlüğü 62400 mg/L'dir. Bu nedenle çözücü olarak aseton seçilmiştir.

500 mg/L Diafenthiuron: 10 mL'lik stok çözelti hazırlamak için 0,0050 g diafenthiuron etken maddesi hassas terazide tartılıp aseton içerisinde çözülerek ölçülü balonda hacme tamamlanmıştır. Diafenthiuron 20 °C' de sudaki çözünürlüğü 0,06 mg/L iken aseton içerisindeki çözünürlüğü 320000 mg/L'dir. Bu nedenle suda az çözünen diafenthiuron için çözücü olarak aseton seçilmiştir.

500 mg/L Cholorothalonil: 10 mL'lik çözelti hazırlamak için 0,0050 g cholorothalonil etken maddesi hassas terazide tartılıp ölçülü balonda aseton içerisinde çözülerek hazırlanır. Cholorothalonil 20 °C' de sudaki çözünürlüğü 0,81 mg/L, ksilen içerisinde ise 74400 mg/L'dir. Aseton içerisindeki çözünürlüğü ise 18000 mg/L'dir. Bu nedenle suda az çözünen cholorothalonil için çözücü olarak aseton seçilmiştir.

0,5 g/L Cl^- çözeltisi: 25 mL 500 mg/L Cl^- çözeltisi hazırlamak için 0,0236 g KCl hassas terazide tartılmış ve ölçülü balonda saf su ile hacme tamamlanmıştır.

0,5 g/L Pb^{2+} çözeltisi: 25 mL 500 mg/L Pb^{2+} çözeltisi hazırlamak için 0,0199 g $Pb(NO_3)_2$ hassas terazide tartıldıktan sonra ölçülü balonda saf su ile hacme tamamlanmıştır.

0,5 g/L Zn^{2+} çözeltisi: 25 mL 500 mg/L Zn^{2+} çözeltisi hazırlamak için 0,0362 g $Zn(NO_3)_2$ hassas terazide tartıldıktan sonra ölçülü balonda saf su ile hacme tamamlanmıştır.

0,5 g/L Ni^{2+} çözeltisi: 0,0619 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ hassas terazide tartıldıktan sonra ölçülü balonda saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak 500 mg/L Ni^{2+} çözeltisi hazırlanmıştır.

0,5 g/L Cu^{2+} çözeltisi: 0,0475 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ hassas terazide tartıldıktan sonra ölçülü balonda saf su 25 mL'ye kadar tamamlanarak 500 mg/L Cu^{2+} çözeltisi hazırlanmıştır.

0,5 g/L Na^+ çözeltisi: 25 mL 500 mg/L Na^+ çözeltisi hazırlamak için 0,0462 g $NaNO_3$ hassas terazide tartıldıktan sonra ölçülü balonda saf su ile hazırlanmıştır.

Meyve suyu numunelerinin hazırlanması: Bu çözeltilerin hazırlanması için gerçek elma suyu ve üzüm suyu kullanılmıştır. Elma ve üzüm suyundan 9.0 mL alınıp 1.0 mL 500 mg/L'lik binapakril stok çözeltisine eklenmiştir. Böylelikle 50 mg/L'lik meyve suyu katkılı çözelti hazırlandı. Bu çözelti 20 °C'de 2 saat boyunca ultrasonik banyoda etkileşmesi için

karıştırıldı. Voltametrik hücrede bulunan belirli bir pH'daki 10 mL'lik çözeltiye hazırlanan bu meyve suyu katkılı binapakril çözeltisinden 100 µL'lik kısım ilave edilmiş ve aynı miktarda standart eklemeler yapılarak ölçülen voltamogramlar kaydedilmiştir. Voltamogramlardan elde edilen pik akımlarından % geri kazanım ve bağıl hata değerleri hesaplanarak yöntemin doğruluğu ve kesinliği ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

Çeşme suyu numunelerinin hazırlanması: Bu kısımda kullanılan çeşme suyu Gazi Üniversitesi Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir. Voltametrik ölçümler için, çeşme suyundan 9.0 mL alınıp 1.0 mL 500 mg/L'lik binapakril stok çözeltisine eklenmiştir. Böylelikle 50 mg/L'lik çeşme suyu katkılı stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti 20 °C'de 2 saat boyunca ultrasonik banyoda etkileşmesi için karıştırılmıştır. Bu çeşme suyu katkılı binapakril çözeltisinden voltametrik hücrede bulunan belirli bir pH'daki 10 mL'lik çözeltiye 100 µL'lik kısım ilave edilmiş ve aynı miktarda standart eklemeler yapılarak ölçülen voltamogramlar kaydedilmiştir. Voltamogramlardan elde edilen pik akımlarından % geri kazanım ve bağıl hata değerleri hesaplanarak geliştirilen yöntemin doğruluğu ve kesinliği ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır.

3.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Eser analizleri içeren çalışmalarda, kullanılan kimyasal maddelerin analitik saflıkta olması önemlidir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler kromatografik ya da analitik saflıktadır. Tayinini yaptığımız zirai ilaç etken maddesi olan binapakril analitik saflıkta tedarik edilmiştir (SigmaAldrich). Binapakrilin stok çözeltileri tüm ölçümlerde günlük olarak hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin, üretici firma ve saflık dereceleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal madde	Firma
HCl	Sigma – Aldrich (% 36,5-38,0)
NaNO ₃	Sigma – Aldrich (% ≥ 99,0)
Borik Asit	Sigma – Aldrich (% ≥ 99,5)
Asetik Asit	Merck (% 100)
Fosforik asit	Merck (% 85)
Sodyum Hidroksit	Sigma – Aldrich (% ≥ 98,0)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında bir fungusit olan binapakril etken maddesinin adsorptif kare dalga sıyırma voltametrisi (Ads.SWSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleriyle camsı karbon elektrot kullanarak elektrokimyasal davranışı incelendi ve analitik tayini için yeni bir yöntem geliştirildi. Yapılan literatür araştırmasına göre binapakrilin voltametrik davranışı ve tayinine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez çalışması literatüre yenilik katma açısından önemlidir. Çalışmalarda öncelikle pH 1.0 ile 12.0 arasında tampon çözeltiler kullanılarak en uygun pH ve destek elektrolit ortamının belirlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra, binapakrilin zirai ilaç etken maddesinin camsı karbon elektrot üzerindeki indirgenme-yükseltgenme davranışları belirlenerek doğal örneklerde tayin edilmesi için optimum deney şartları bulunması hedeflenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda kalibrasyon grafikleri elde edilerek geliştirilen yöntemin validasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) belirlenmiş ve bağıl standart sapmalar hesaplanmıştır. Ayrıca yöntemin seçiciliğinin gösterilmesi için bazı pestisit ve iyonların girişim etkileri incelenmiştir. Yöntemin doğruluğunun gösterilmesi için, ilaç etken maddelerinde % geri kazanım çalışmaları ve katkılı doğal numunelerde tayinler gerçekleştirilmiştir. Son olarak edinilen kinetik verilerden de faydalanılarak, elektrot tepkimesi mekanizması önerilmiştir.

4.1. Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi (SWSV) ile Camsı Karbon Elektrot (GCE) Kullanılarak Yapılan Optimizasyon Çalışmaları

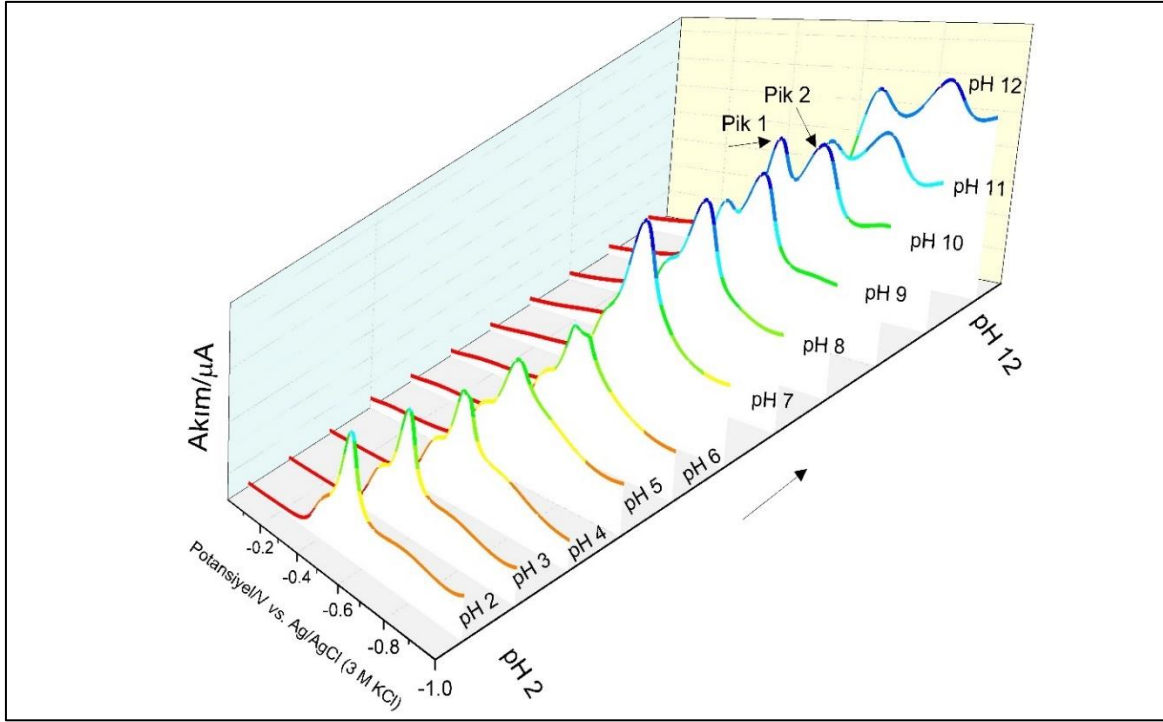
Yapılan çalışmada öncelikle optimum pH belirlenerek kare dalga sıyırma voltametrisi ile binapakrilin tayin işlemleri yapılmıştır. Daha sonra ise bazı önemli parametrelerin yöntemin hassasiyetine olan etkisi incelenmiştir. Bu parametreler; biriktirme süresi (t_b), puls genliği (ΔE), biriktirme potansiyeli (E_b), frekans (f) ve basamak potansiyelidir (ΔE_s).

Uygun pH'ın belirlenmesi

Camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak yapılan pH taramasında binapakrilin indirgenme davranışının pH'ya bağlı olduğu görülmüştür. Optimum pH'nın belirlenmesi için pH 2,0 ile pH 12,0 arasında Britton Robinson (BR) tampon çözeltileri hazırlanmıştır. İstenen aralıklardaki pH çözeltilerinin hazırlanması için, daha önce 1L sulu çözeltide 2,5 g borik asit

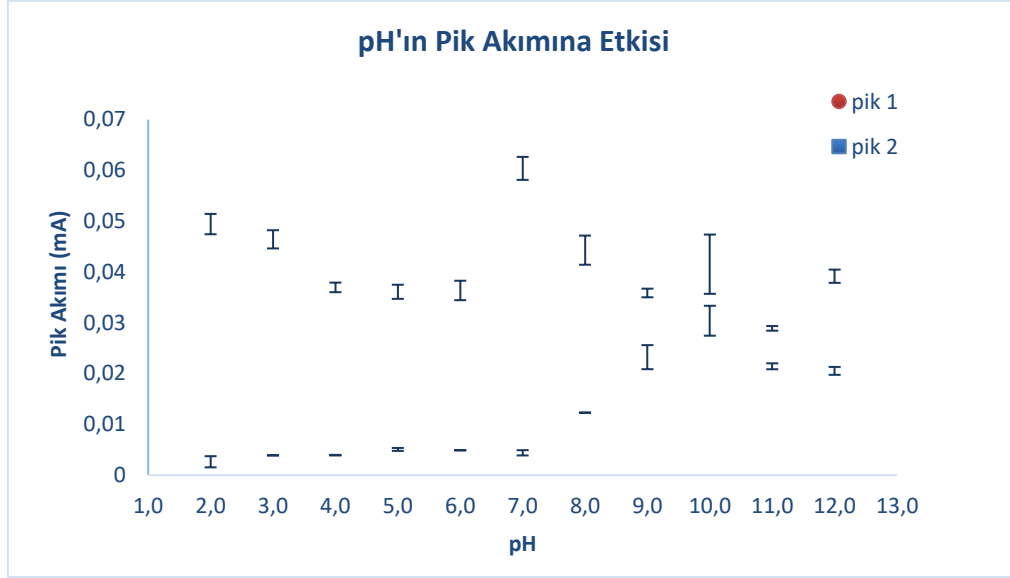
(H_3BO_3), 2,3 mL kütlece %100'lük ($d=1,04 \text{ g/cm}^3$) asetik asit (CH_3COOH) ve 2,7 mL kütlece % 85'lik ($d=1,71 \text{ g/cm}^3$) fosforik asit karışımından hazırlanan çözeltiden 100.0 mL'lik kısımlar alınmıştır. Bu kısımlar üzerine pH metre kontrolü ile 2,0 M NaOH veya 2,0 M HCl çözeltileri ilave edilerek pH 2,0 ile pH 12,0 arasında Britton Robinson (BR) tampon çözeltileri hazırlanmıştır. Binapakrilin voltametrik davranışının incelenmesinde ilk olarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmış, hem anodik (0 mV'dan yaklaşık + 1500 mV'a) ve hemde katodik yönde (0 mV'dan yaklaşık -1500 mV'a) taramalar yapılarak, molekülün elektroaktif olup olmadığı test edilmiştir. Bunun için 10 mg/L binapakrilin pH 10,0 BR tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları 5 mV/s ile 500 mV/s arasındaki tarama hızlarında kaydedilmiştir. Önce 0 mV'dan başlanarak -1000 mV'a kadar, sonra -1000 mV'dan 0 mV'a kadar potansiyel taraması yapılarak kaydedilen voltamogramlar incelendiğinde, negatif yöndeki potansiyel taramasında -600 mV civarında bir katodik pik elde edilmiştir ve pozitif yöndeki potansiyel taramasında anodik pik gözlenmemiştir. Camsı karbon elektrot(GCE) üzerinde indirgenme tepkimesi veren binapakrilin voltametrik çalışmalarına kare dalga voltametrisi(SWV) tekniği kullanılarak devam edilmiştir.

Kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads.SWSV) kullanılarak 5 mg/L ($1,55 \times 10^{-5} \text{ M}$) binapakril ile yapılan çalışmalarda binapakrilin indirgenme davranışı farklı pH ortamlarında araştırılmıştır. Kaydedilen voltamogramlara bakıldığında pH 2,0 ile 12,0 arasında binapakrile ait iki adet indirgenme piki gözlenmiştir. Optimum pH seçiminde en keskin ve en düzgün indirgenme pikinin elde edildiği pH 10,0 uygun destek elektrolit olarak kabul edilmiştir. Kaydedilen kare dalga sıyırma voltamogramlarının pH'a bağlı değişimleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 5 mg/L binapakrilin farklı pH ortamlarındaki kare dalga sıyırma voltamogramları.

Şekil 4.1’de gösterilen kare dalga sıyırma voltamogramları (SWSV) incelendiğinde, binapakril için en duyarlı indirgenme pik akımlarının pH 10,0’da gözlenen birinci pik (-695 mV) ve ikinci pik (-815mV) olduğu anlaşılmıştır. Birinci pikte pH 2,0 ile pH 7,0 arasında yapılan çalışmalarda herhangi bir pik akımı artışı olmamıştır. Ancak, pH 8,0’dan pH 10,0’a kadar pik akımının arttığı pH 10,0’da ise maksimum seviyeye ulaştığı gözlemlenmiştir. pH 10,0’dan sonra ise pik akımda azalma olduğu görülmüştür. İkinci pik akımının pH 7,0’de maksimum olduğu gözlenirse de her iki pikin en keskin olduğu değer pH 10,0 olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Binapakrilin pik akımı üzerine pH'ın etkisi (SWSV ile GCE üzerinde, $f = 100$ Hz; $\Delta E = 50$ mV; $t_b = 60$ s; $E_b = 0$ mV; $E_s = 5$ mV; $5 \mu\text{g/mL}$ binapakril).

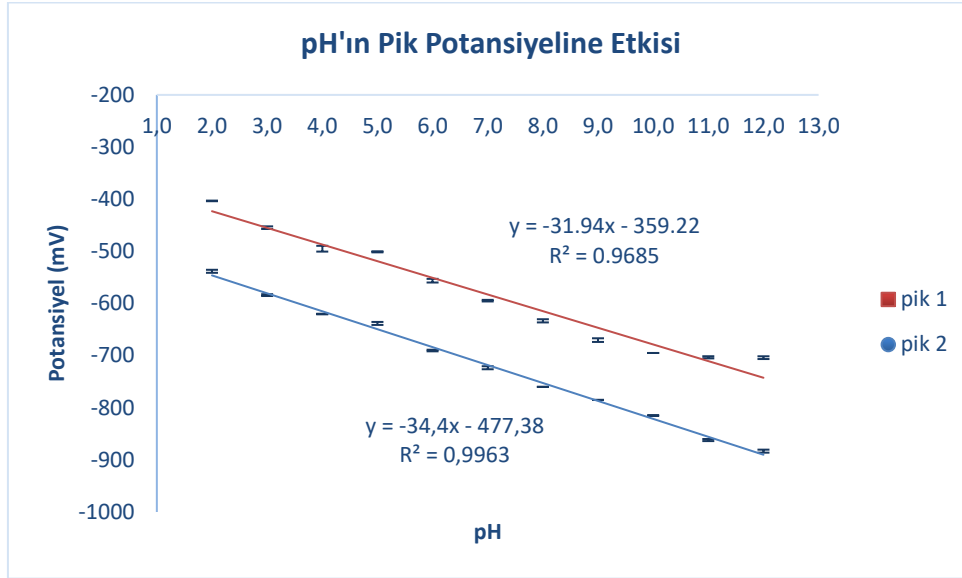
SWSV tekniği kullanılarak kaydedilen voltamogramlardan binapakrilin indirgenme pik potansiyellerine pH etkisi tespit edilmiştir. Binapakrilin pik potansiyelinin pH'ya bağlı etkisi Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Değişik pH'lardaki pik akımları ve pik potansiyelleri incelendiğinde, pik akımının en yüksek ve pik şeklinin en düzgün olduğu pH değeri, pH 10,0 olarak seçilmiştir. SWSV tekniği ile yapılan pH çalışması sonucunda kaydedilen pik potansiyeli verilerinden pH'ya karşı elde edilen pik potansiyelleri (E_p) grafiği Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Elde edilen doğrusal grafik incelendiğinde pH'ın bazik bölgelere kayması ile binapakrilin pik potansiyelinde (E_p) negatif yönlere kaydığı gözlenmiştir. Birim pH başına pik potansiyellerinin negatif yöndeki kayma eğilimi birinci pik için 31,9 mV, ikinci pik için ise 34,4 mV olarak bulunmuştur. Artan pH ile negatif yöndeki bu pik potansiyelleri kayması, binapakrilin elektrot tepkimesine ait mekanizmada indirgenme tepkimesinin hidrojen iyonununa bağlı olduğunu göstermektedir.

pH taraması ile elde edilen pik potansiyellerine ait Şekil 4.3'deki grafikten de görüldüğü gibi, her iki pik için, binapakrilin pik potansiyeli (mV) ve pH arasında doğrusal bir bağıntı vardır.

$$E \text{ (mV)} = -31,9 \text{ pH} - 359,22 \text{ (mV)} \quad r = 0,9841 \quad (\text{Pik 1})$$

$$E \text{ (mV)} = -34,4 \text{ pH} - 477,38 \text{ (mV)} \quad r = 0,9981 \quad (\text{Pik 2})$$

pH 2,0 – 12,0 arasında pH'daki bir birimlik değişim ile pik potansiyelleri 31,9 mV (pik 1) ve 34,4 mV (pik 2) daha negatif potansiyel değerlerine kaymaktadır.

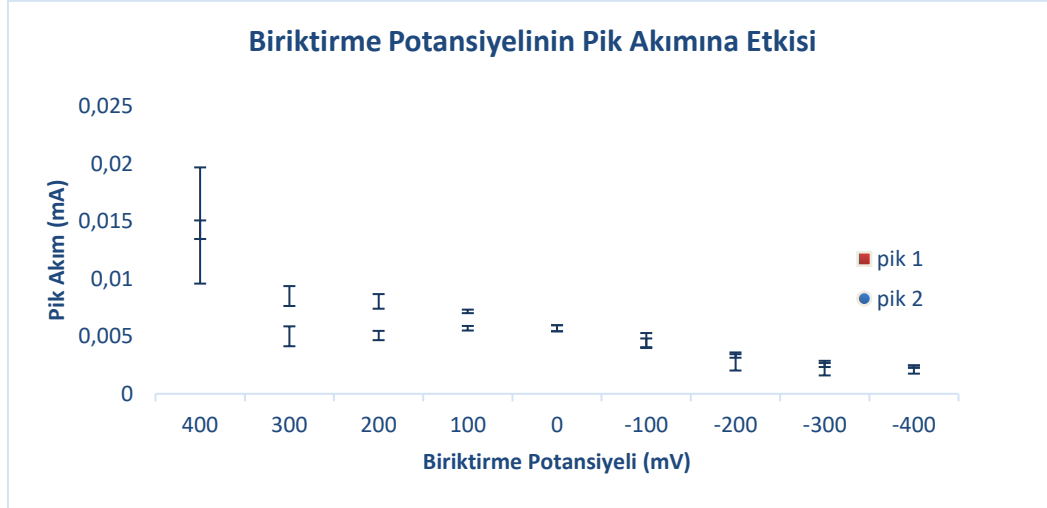


Şekil 4.3. Binapakril pik potansiyellerine pH'nın etkisi (SWSV ile GCE üzerinde; 5 µg/mL binapakril; $f = 100$ Hz; $\Delta E = 50$ mV; $E_b = 0$ mV; $E_s = 5$ mV; $t_b = 60$ s).

Cihaz optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi

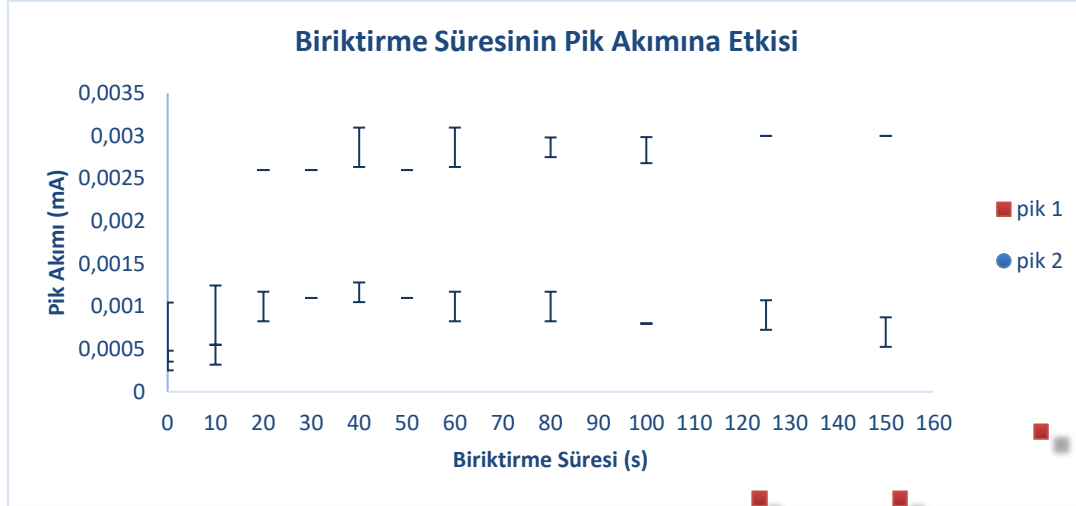
Yapılan pH taraması ile optimum pH'ın 10,0 bulunmasından sonra, SWSV yöntemi ile binapakril için en uygun biriktirme potansiyelini belirleme çalışmaları yapılmıştır. Bunun için, 5 mg/L binapakrilin pH 10,0 destek elektroliti içerisinde SWS voltamogramları incelenerek, – 400 mV ile +400 mV arasında farklı biriktirme potansiyellerinin uygulanmasıyla biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek için biriktirme pik potansiyeline karşılık gelen pik akımları ölçülmüştür. Biriktirme potansiyellerine karşılık gelen pik akımları grafiğe geçirilerek en uygun biriktirme potansiyeli seçilmiştir (Şekil 4.4). Farklı biriktirme potansiyelleri ile binapakrilin indirgenmesine ait en yüksek pik akımının + 400 mV olduğu tespit edilmiştir. Optimum biriktirme potansiyeli olan + 400 mV bundan sonraki çalışmalarda biriktirme potansiyeli olarak uygulanmıştır.



Şekil 4.4. Binapakrilin biriktirme potansiyeline (E_b) karşı pik akımı (I_p) grafiği (SWSV ile GCE üzerinde; $C_{\text{binapakril}} = 5,0 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 10,0$).

Biriktirme süresinin belirlenmesi

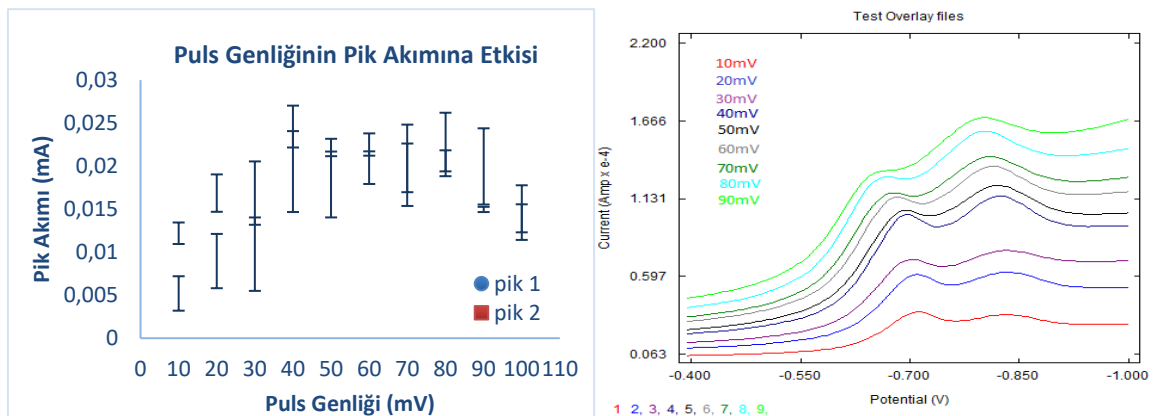
Biriktirme potansiyelinin +400 mV ve en uygun pH'nın 10 olarak belirlenmesinden sonra binapakrilin voltametrik tayini için en uygun biriktirme süresinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bunun için GCE üzerinde 5 mg/L binapakrile +400 mV'da 0 s ile 150 s arasında biriktirme süresi uygulaması yapılarak optimizasyon işlemleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada, 40 s'ye kadar gerçekleştirilen biriktirme işleminde pik akımlarında bir artış gözlenirken 40 ile 60 s arasında artıp azalma şeklinde dalgalanma meydana geldiği gözlemlenmiştir. 60 s sonrasındaki biriktirme sürelerinde akımda bir değişiklik olmadığından 60 s en iyi pik akımının olduğu biriktirme süresi olarak seçilmiştir. 60 s ve sonrasındaki biriktirme sürelerinde elektrot yüzeyinde doygunluk söz konusu olduğu için 60 s ve üstündeki sürelerde pik akımında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Şekil 4.5'te 0 s ile 150 s arasında uygulanan biriktirme sürelerinin pik akımlarına olan etkisinin grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı biriktirme sürelerinin (t_b) binapakrilin pik akımlarına (I_p) etkisi (SWSV ile GCE üzerinde; $C_{\text{binapakril}} = 5,0 \text{ mg/L}$; $\text{pH } 10,0$; $E_b = +400 \text{ mV}$).

Puls genliği değerinin belirlenmesi

Binapakrilin SWSV ile tayini için en uygun koşulların $\text{pH } 10$ 'da $+400 \text{ mV}$ biriktirme potansiyeli ve 60 s biriktirme süresi olduğu bulunmuştur. Bu deneysel ve aletsel parametreler kullanılarak, bir sonraki adım olan puls genliği optimizasyonu için gerekli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, GCE üzerinde incelenen $5 \mu\text{g/mL}$ binapakrile $10 - 100 \text{ mV}$ arasında farklı puls genlikleri uygulanmış, elde edilen puls genliği verilerine karşı pik akımları değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. SWSV ile binapakril tayininde puls genliğine karşı pik akımı grafiği (GCE üzerinde; $C_{\text{binapakril}} = 5,0 \text{ mg/L}$; $\text{pH } 10,0$; $E_b = +400 \text{ mV}$, $t_b = 60 \text{ s}$).

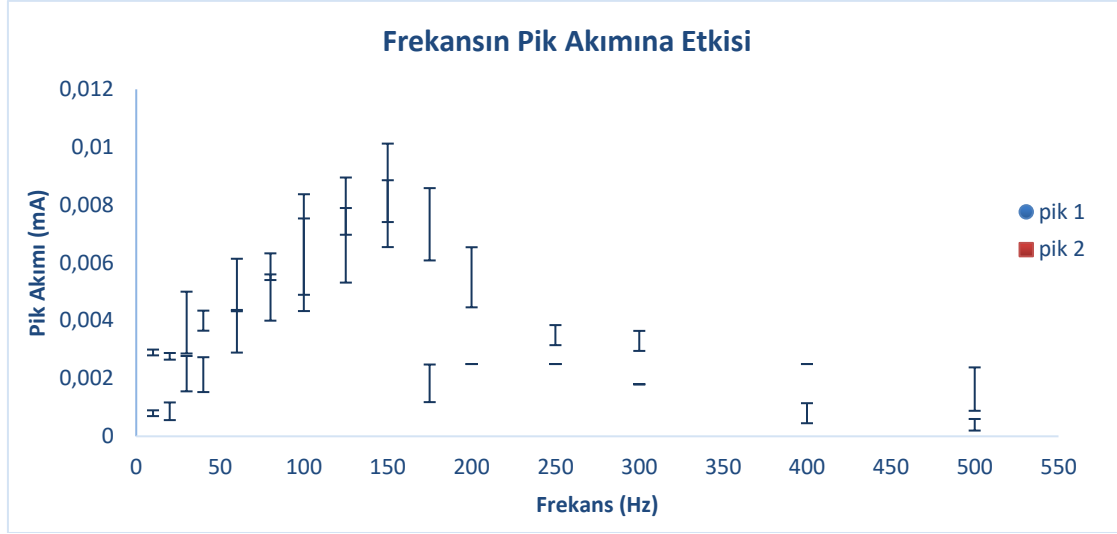
Farklı puls genliklerinin binapakril pik akımına olan etkisi incelendiğinde, 40 mV'luk puls genliğine kadar pik akımında artış görülmekte, 40 mV sonrasındaki puls genliği uygulamalarında ise akım değerlerinde çok az azalma olduğu görülmektedir. Puls genliği artışı ile birlikte binapakrilin pik potansiyelinin çok az miktarda pozitif bölgelere kaydığı gözlenmiştir. Puls genliğine karşı bulunan pik akımı ve pik potansiyeli değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda, optimum puls genliği 40 mV olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı puls genliği değerlerine karşı pik akımı ve pik potansiyelleri değerleri.

Puls Genliği (mV)	pik 1		pik 2	
	Pik Akımı (mA)	Pik Potansiyeli (mV)	Pik Akımı (mA)	Pik Potansiyeli (mV)
10	0.012	-705.7	0.005	-836.0
20	0.017	-702.7	0.009	-838.0
30	0.017	-693.3	0.010	-833.7
40	0.025	-688.0	0.019	-825.0
50	0.022	-681.3	0.018	-821.7
60	0.021	-669.3	0.021	-815.3
70	0.019	-660.3	0.021	-810.0
80	0.020	-649.0	0.023	-805.0
90	0.015	-642.3	0.020	-797.7
100	0.014	-629.7	0.015	-794.7

Frekansın belirlenmesi

Binapakrilin voltametrik tayini için pH, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve puls genliği optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra, optimum frekans değerini bulmak için deneyler yapılmıştır. Bunun için, pH 10,0 destek elektrolit içerisindeki 5 µg/mL binapakrile 10 ile 500 s⁻¹ (Hz) arasında farklı frekans değerleri uygulanarak SWS voltamogramları kaydedilmiştir. Değişen frekans değerlerinin pik akımlarına olan etkisi grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. SWSV ile binapakril tayininde farklı frekans değerlerine karşı pik akımı grafiği(GCE üzerinde; $C_{\text{binapakril}} = 5,0 \text{ mg/L}$; $pH 10,0$; $E_b = +400 \text{ mV}$, $t_b = 60 \text{ s}$, $\Delta E = 40 \text{ mV}$; $E_s = 5 \text{ mV}$).

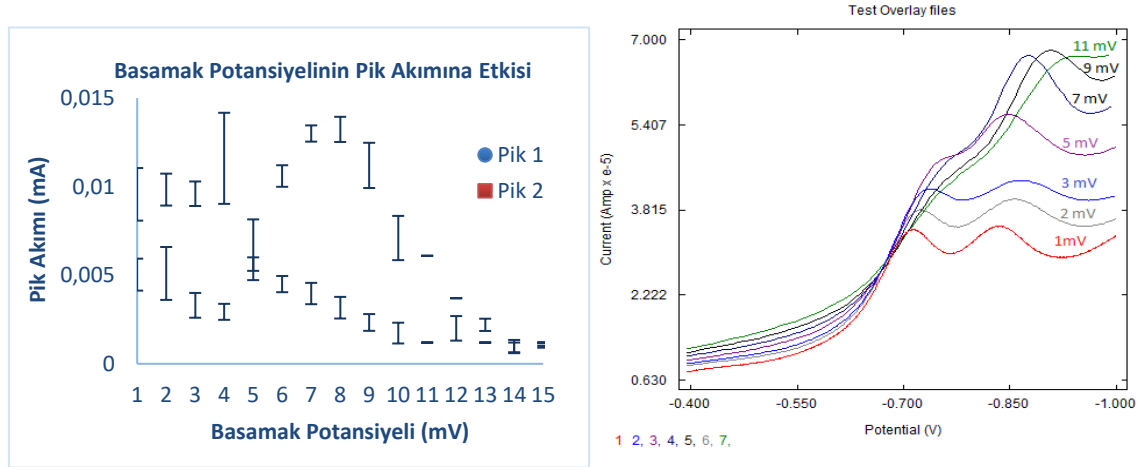
Şekil 4.7’de gösterilen grafik incelendiğinde farklı frekans değerlerine karşı pik akımlarının 150 Hz’e kadar arttığı daha sonra bu artışın sabitlendiği görülmektedir. Fakat her iki pikin en düzgün ve en keskin olan frekans değeri 60 Hz olarak belirlenmiş ve optimum frekans değeri 60 Hz olarak seçilmiştir.

Basamak potansiyelinin belirlenmesi

Binapakril tayini için seçilen en uygun pH, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, puls genliği, frekans değerleri kullanılarak son optimizasyon çalışması olan basamak potansiyelinin belirlenmesine geçilmiştir. Bunun için voltametrik hücredeki 10.0 mL pH 10,0 BR tampon çözeltisinde bulunan 5 mg/L binapakrile 1 – 25 mV arasında değişen basamak potansiyelleri uygulanmıştır. Farklı basamak potansiyeli değerlerine karşılık gelen pik akımları grafiğe geçirilmiştir. Değişik basamak potansiyellerinde kaydedilen SWSV pik akımlarına göre çizilen grafik Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

Şekil 4.8 incelendiğinde, birinci pik akımının 4 mV basamak potansiyeli uygulamasıyla maksimum değere ulaştığı sonraki basamak potansiyeli uygulamalarında ise pik akımında azalma olduğu görülmüştür. İkinci pik akımının ise 8 mV basamak potansiyeli uygulamasına kadar arttığı sonraki basamak potansiyellerinde ise azalma olarak devam ettiği gözlenmiştir.

Buna göre her iki pikin en keskin ve en uygun basamak potansiyeli 1 mV olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. SWSV ile binapakril tayininde farklı basamak potansiyelleri değerlerine karşı pik akımı grafiği (GCE üzerinde; $C_{\text{binapakril}} = 5,0 \mu\text{g/mL}$; pH 10,0 BR tamponu; $E_b = +400,0 \text{ mV}$; $t_b = 60 \text{ s}$; $\Delta E = 40 \text{ mV}$; $f = 60 \text{ Hz}$).

En uygun basamak potansiyeli seçiminden sonra optimizasyon işlemleri tamamlanmıştır ve SWSV yöntemi ile GCE üzerindeki binapakrilin voltametrik davranışı için en uygun parametreler Çizelge 4.2’de özet şeklinde verilmiştir.

Çizelge 4.2. Binapakrilin kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun parametreler ($5.0 \mu\text{g/mL}$ binapakril).

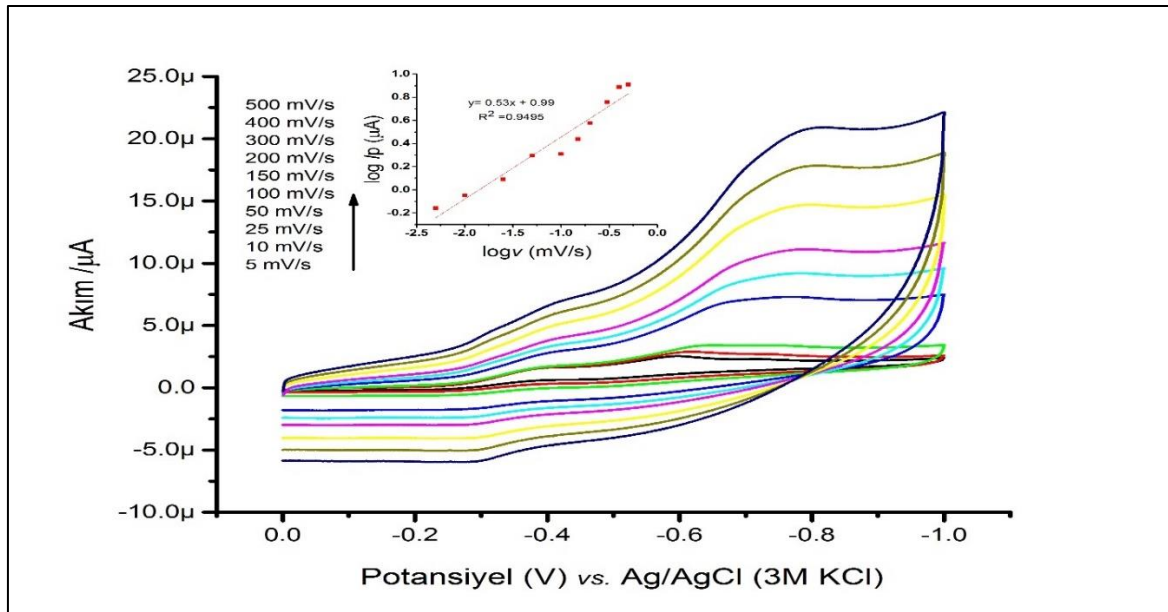
Parametreler	Uygun Değerler (GCE)
Biriktirme Potansiyeli (mV)	400
Biriktirme Süresi (s)	60
Puls Genliği (mV)	40
Frekans (Hz)	60
Basamak Potansiyeli (mV)	1
Uygun pH ortamı	pH 10,0 BR Tamponu
Pik Potansiyeli (mV)	-695 ; -815

4.2. Dönüşümlü Voltametri (CV) ile Yapılan Çalışmalar

Dönüşümlü voltametri ile binapakril fungisitinin dönüşümlü voltamogramları üzerinden, elektroaktif türün elektrot davranışı ve tersinirliği ile mekanizma çalışmaları yapılmıştır. Bunun için 10 mg/L binapakrilin pH=10,0 BR tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları 5 mV/s ile 500 mV/s arasında değişen tarama hızlarında kaydedilmiştir.

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında önce 0 mV'dan başlanarak -1000 mV'a kadar negatif yönde, daha sonra -1000 mV'dan başlangıç potansiyeli olan 0 mV'a kadar pozitif yönde potansiyel taraması yapılarak voltamogramlar kaydedilmiştir. Kaydedilen voltamogramlar incelendiğinde negatif yöndeki potansiyel taramasında -600 mV civarında bir katodik pik elde edilirken, pozitif yöndeki potansiyel taramasında anodik pik gözlenmemiştir. Sadece negatif yöndeki taramada pik elde edilmesi binapakrilin GC elektrot üzerindeki indirgenme tepkimesinin tersinmez olduğunun kanıtıdır.

Tarama hızının pik potansiyeline (E_p) olan etkisini görmek amacıyla dönüşümlü voltametri ile farklı tarama hızlarında (v) pik akımları elde edildi. Bunun için 10,0 mg/L binapakrile 0 ile -1000 mV arasında ileri ve geri yönde 5 ile 500 mV/s arasında değişen potansiyel tarama hızları uygulandı. Değişik potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar ve potansiyel tarama hızına ($\log v$) karşı çizilen pik akımları ($\log i_p$) grafiği Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

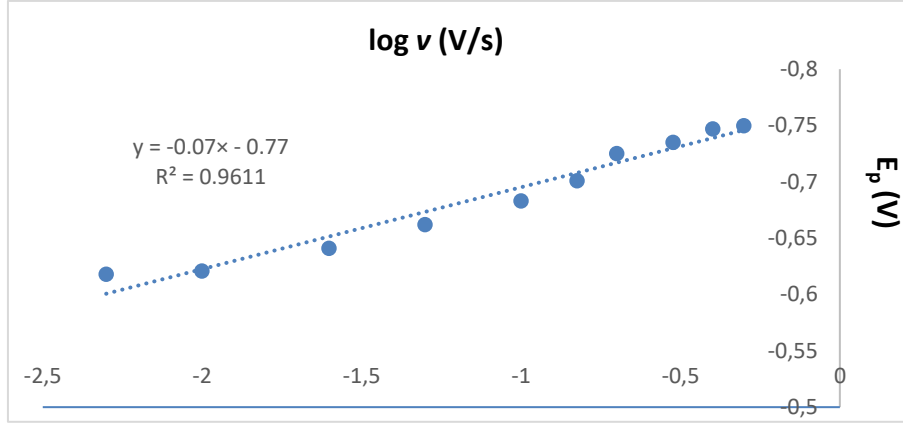


Şekil 4.9. Binapakrilin(10,0 mg/L) değişik potansiyel tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları.

Dönüşümlü voltametrinde potansiyel tarama hızı arttıkça binapakrilin indirgenme pikinde doğrusal bir artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca artan tarama hızına bağlı olarak binapakrile ait pik potansiyellerinin daha negatif bölgelere kaydığı görülmüştür. Uygulanan potansiyel

tarama hızlarının logaritmalarına karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde, aşağıdaki doğrusal bağıntı elde edilmiştir (Şekil 4.10).

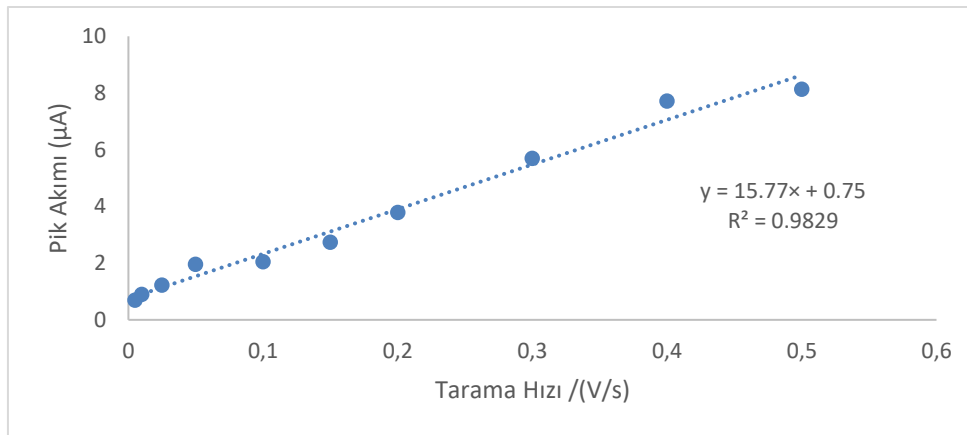
$$E_p (\text{V}) = -0,07 \log v (\text{V/s}) - 0,77 \quad (r = 0,9803; \text{TH} = 5 - 500 \text{ mV/s})$$



Şekil 4.10. Dönüşümlü voltametri (CV) potansiyel tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı binapakril pik potansiyelleri (E_p) grafiği.

Dönüşümlü voltametri (CV) ile yapılan çalışmalarda, pik akımı (i_p) ile tarama hızı (v) arasındaki grafiğin eğimi elektrot tepkimesinin difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını gösterir [39]. Bu amaçla, binapakrilin pik akımı (i_p) ile potansiyel tarama hızı (v) değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.11). Elde edilen bağıntının lineer olması elektroaktif türün elektrot yüzeyine taşınmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

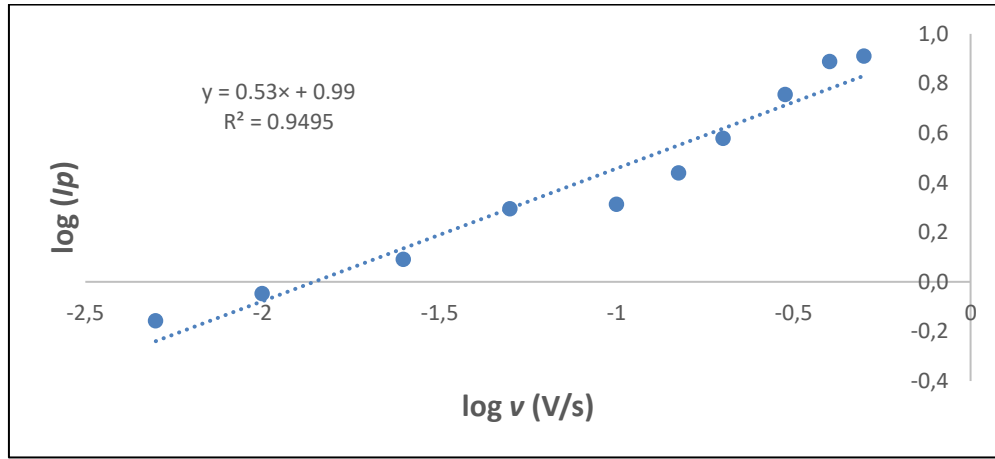
$$i_p (\mu\text{A}) = 15,77 v (\text{V/s}) - 0,75 \quad (r = 0,9914)$$



Şekil 4.11. Dönüşümlü voltametri (CV) potansiyel tarama hızı (v) ile binapakrilin pik akımı (i_p) değişimi.

Potansiyel tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı pik akımının logaritması ($\log I_p$) grafiğe geçirildiğinde elde edilen eşitliğin eğiminin 0,5 olması elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğu, eğim 1.0 olması ise adsorpsiyon kontrollü olduğu gösterir [87]. Binapakrilin tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı pik akımı değerlerinin logaritması ($\log I_p$) grafiğe geçildiğinde (Şekil 4.12) elde edilen doğrusal eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\log (i_p) = 0,53 \log v \text{ (V/s)} + 0,99 \quad (r = 0,9744)$$



Şekil 4.12. Binapakrilin CV ile incelenmesinde potansiyel tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı pik akımının logaritması ($\log I_p$) grafiği.

Yukarıdaki grafikten elde edilen doğru denkleminde göre dönüşümlü voltametri (CV) ile yapılan çalışmada grafiğinin eğimi 0,53 olarak hesaplanmıştır. Bulunan deneysel eğimin, teorik değer olan 0,5'e oldukça yakın olması binapakrilin elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğunun kanıtıdır.

4.3. Binapakril Fungusitinin GCE Elektrot Üzerinde İndirgenme Mekanizması

Elektrot tepkimesi mekanizmasının aydınlatılmasında aktarılan elektron sayısı oldukça önemlidir. Bununla ilgili potansiyel tarama hızı çalışmalarına Bölüm 4.2'de yer verilmiştir ve pH 10,0 BR tampon çözeltisinde GCE üzerinde 5-500 mV arasında değişen tarama hızlarında binapakrilin dönüşümlü voltamogramları (CV) kaydedilmiş, tersinmez bir indirgenme piki gözlenmiştir. Ayrıca, artan potansiyel-tarama hızına bağlı olarak binapakrilin pik potansiyeli de negatif yönlere doğru kaymıştır (Şekil 4.10). Kaydedilen voltamagramlardan binapakrilin birinci pik potansiyelleri (E_p) ile tarama hızının logaritması

(log v) grafiğe geçirilerek, grafik denkleminde iki tür arasında lineer bir bağıntı elde edilmiştir. -Pik potansiyelleri (E_p) ile potansiyel tarama hızının logaritması (log v) arasındaki doğrusal bağıntı aşağıdaki gibidir.

$$E_p (V) = - 0,07 \log v (V/s) - 0,77 \quad (r = 0,9803; TH= 5 - 500 \text{ mV/s})$$

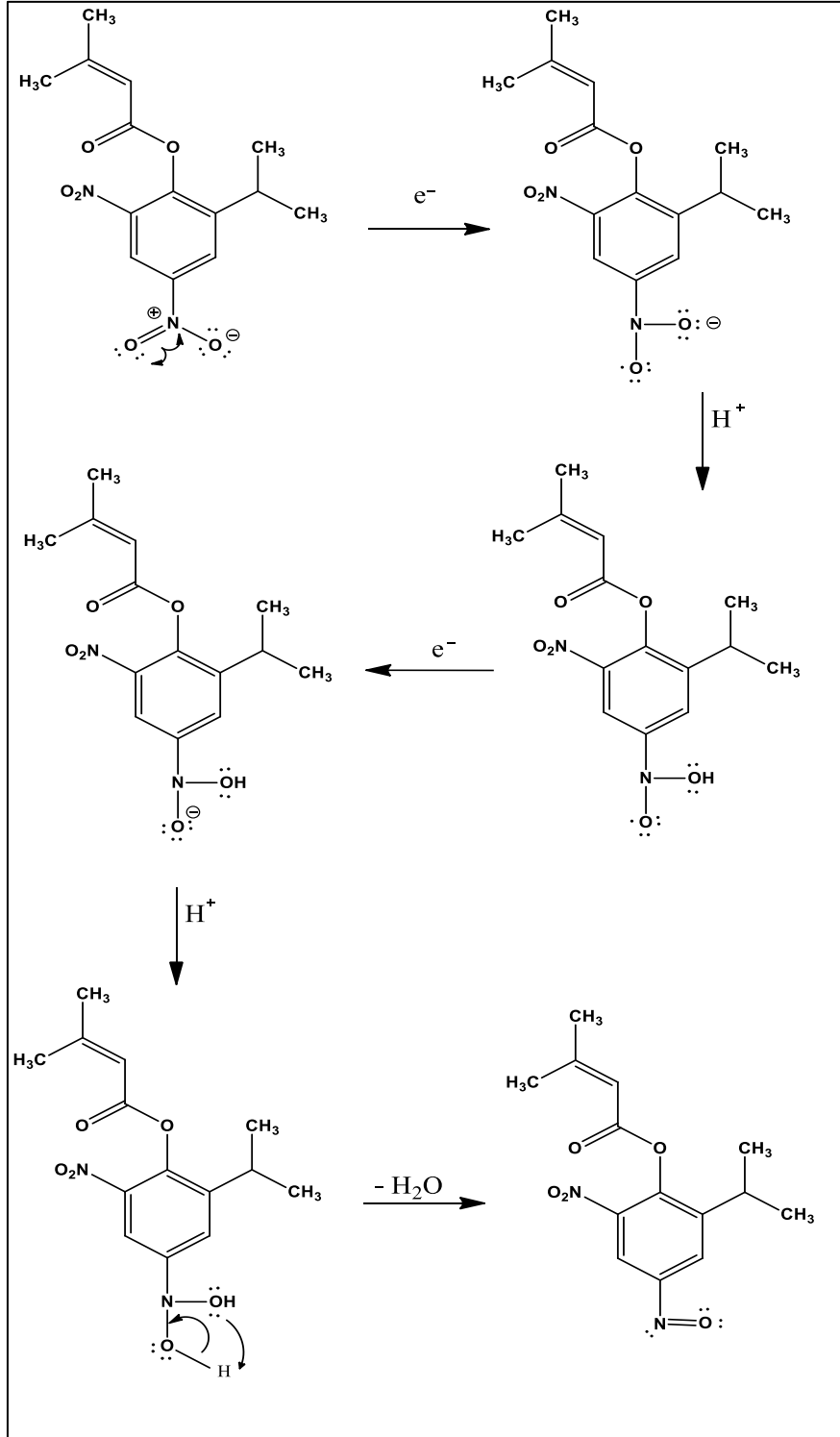
Bundan faydalanılarak, tersinmez elektrot tepkimeleri için geçerli olan Laviron denkleminde yapılan hesaplamalara göre, binapakrile ait elektrot tepkime mekanizması için aktarılan elektron sayısı bulunmuştur [87].

$$E_p = E^0 + \left(\frac{2,303RT}{\alpha nF} \right) \log \left(\frac{RTk^0}{\alpha nF} \right) + \left(\frac{2,303RT}{\alpha nF} \right) \log v$$

Bu eşitlikte;

- ❖ R evrensel gaz sabiti (8,314 J/K·mol),
- ❖ T sıcaklık (298,15 K),
- ❖ F faraday sabiti (96485 C/mol),
- ❖ α elektron transfer katsayısı,
- ❖ n tepkimede aktarılan elektron sayısını göstermektedir.

Laviron denkleminde log v 'nin katsayısında sabit değerler yerine yerleştirildiğinde αn değeri 0,059/ αn eğim değerine eşit olacaktır. Pik potansiyeline (E_p) karşı tarama hızının logaritması (log v) denkleminde bulunan eğim değeri (0,07) Laviron eşitliğinde yerine yazıldığında αn değeri 0,81 olarak hesaplanmıştır. Tersinmez tepkimeler için α değeri 0,5 [88] olarak kabul edilmektedir. Buradan yola çıkarak α değeri yerine koyulduğunda, GCE üzerinde binapakril fungusinin indirgenme tepkimesinde aktarılan elektron sayısı $n = 1,63$ olarak hesaplanmış ve yaklaşık 2 olarak alınmıştır. Yapılan çalışmalar doğrultusunda elde edilen verilere göre binapakrilin GCE elektrot üzerindeki önerilen indirgenme reaksiyon mekanizması Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

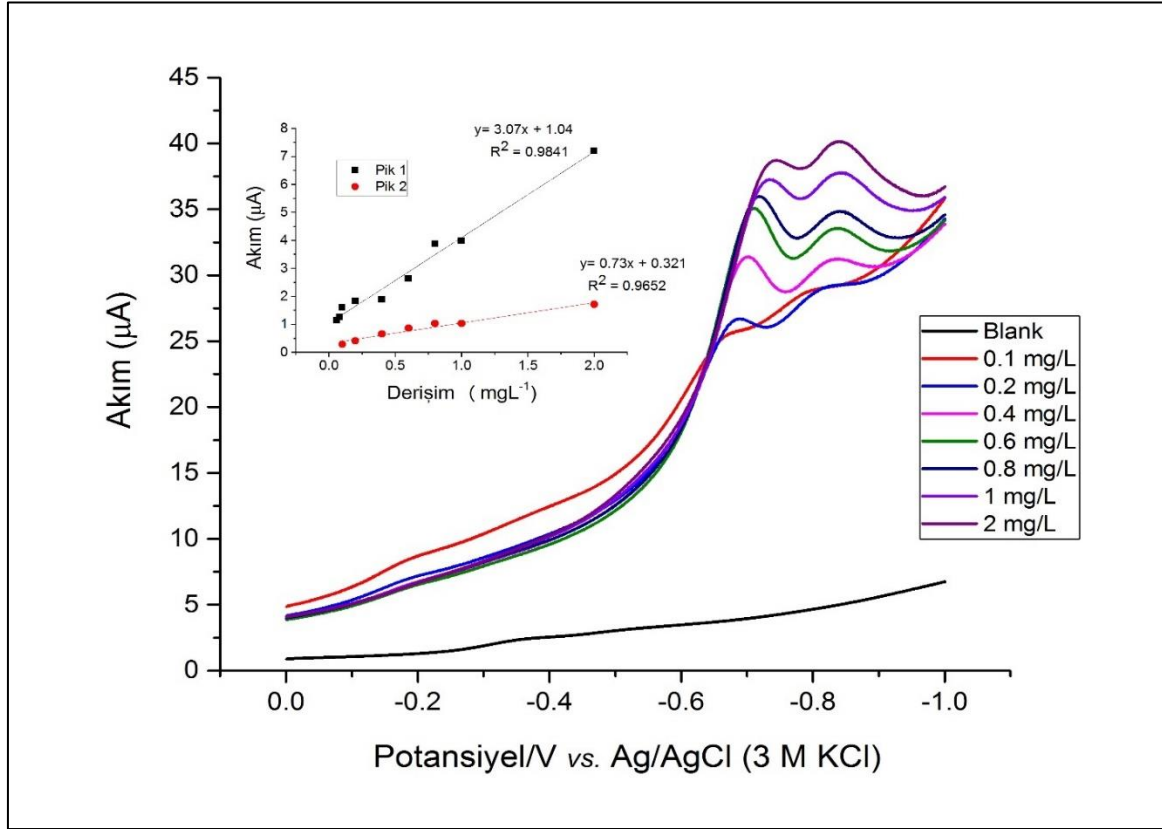


Şekil 4.13. Binapakriline GCE üzerinde önerilen indirgenme elektrot tepkimesi mekanizması.

4.4. Binapakriline Kantitatif Tayini

GCE elektrot ile binapakriline voltametrik davranışı için optimizasyondan sonra bu optimum aletsel parametreler kullanılarak kalibrasyon çalışması yapıldı. Kalibrasyon çalışması için

10.0 mL pH 10,0 BR tampon çözeltisine 500 mg/L binapakril stok çözeltisinden μL düzeylerinde eklemeler yapılarak SWS voltamogramları elde edildi (Şekil 4.13).

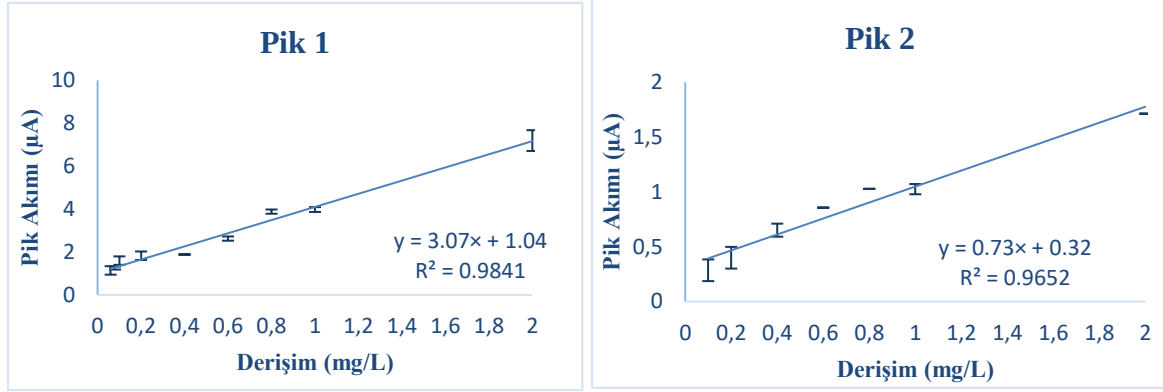


Şekil 4.14. SWS voltametri ile binapakril tayini için kalibrasyon grafiği (GCE elektrot; pH 10,0; $E_b = +400,0$ mV; $t_b = 60$ s, $\Delta E = 40$ mV; $f = 60$ Hz; $\Delta E_s = 1$ mV).

Kalibrasyon çalışmasından elde edilen sonuçlar pik akımı (I_p) değerlerine karşı derişim (mg/L) grafiği çizilerek gösterilmiştir (Şekil 4.14). Artan derişimlerde binapakril ile elde kalibrasyon grafiğine göre, her iki pik için 0,06 mg/L – 2,0 mg/L aralığında doğrusal bir eşitlik bulunmuştur ve -695 mV ve -815 mV'daki bu piklere ait lineer eşitlikler aşağıda verilmektedir.

$$I_p (\mu\text{A}) = 3,07 C (\text{mg/L}) + 1,04 \quad (r = 0,9920) \quad (\text{Pik 1})$$

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,73 C (\text{mg/L}) + 0,32 \quad (r = 0,9824) \quad (\text{Pik 2})$$



Şekil 4.15. Binapakriline – 695 ve – 815 mV’deki indirgenme piklerine ait kalibrasyon grafikleri (GCE elektrot; pH 10,0; $E_b = + 400,0$ mV; $t_b = 60$ s; $\Delta E = 40$ mV, $f = 60$ Hz , $\Delta E_s = 1$ mV).

SWS voltametri ile binapakriline kalibrasyon çalışmasına ait veriler Çizelge 4.3’te verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon verilerine göre yöntemin gözlenebilirlik sınırı (LOD) = $3S_b/m$ ve tayin sınırı (LOQ) = $10S_b/m$ eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Eşitlikteki S_b binapakriline kesim noktasının standart sapmasını, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimini göstermektedir. Yapılan hesaplamalar doğrultusunda birinci pik için LOD değeri 0,0194 mg/L ve LOQ değeri ise 0,0648 mg/L bulunmuştur. İkinci pik için ise LOD değeri 0,0202 mg/L ve LOQ değeri 0,0673 mg/L bulunmuştur [46].

Çizelge 4.3. Binapakriline SWS voltametri ile tayininde kalibrasyon grafiği verileri.

Parametreler (Birim)	Değerler	
	Pik 1	Pik 2
Pik Potansiyeli (mV)	-695	-815
Doğrusal Çalışma Aralığı (mg/L)	0,06 – 2,0	0,06 – 2,0
Eğim (μA L/mg)	$3,066 \pm 0,147$	$0,727 \pm 0,062$
Kesim Noktası (μA)	$1,036 \pm 0,122$	$0,321 \pm 0,058$
Korelasyon Katsayısı	0,9841	0,9652
Gözlenebilirlik Sınırı (LOD) (mg/L)	0,0194	0,0202
Tayin Sınırı (LOQ) (mg/L)	0,0648	0,0673
Pik Akımın Tekrarlanabilirliği (BSS%)*	0,45	0,54
Pik Potansiyelinin Tekrarlanabilirliği (BSS%)*	0,20	0,16

*Bağıl standart sapma = $(s/\bar{x}) \times 100$; $n = 7$

4.5. Binapakriline SWSV ile Tayininde Girişim Etkisinin İncelenmesi

Girişim çalışmasında binapakriline tayininde bazı metal iyonlarının girişim etkilerinin yanında bazı pestisitlerin de girişim etkileri çalışıldı. Bunun için, 2 mg/L binapakriline tayinine, binapakriline ile aynı grupta olan dinobuton ve farklı pestisit sınıflarından phenmedipham,

cyprodinil, azinphos-metil, cymoxanil, diafentiuron, ve cholorothanil gibi diğer pestisitlerin girişim etkileri de araştırılmıştır. Girişim çalışmasında kullanılan pestisitlerin açık molekül yapıları Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Pestisitlerin girişim çalışmalarında 2 mg/L binapakriline 2 mg/L ve 10 mg/L dinobuton, phenmedipham, azinphos-metil, cymoxanil ve cholorothanil varlığında % 10 tolerans sınırında tayinlerinin yapılabilirliği gösterilmektedir.

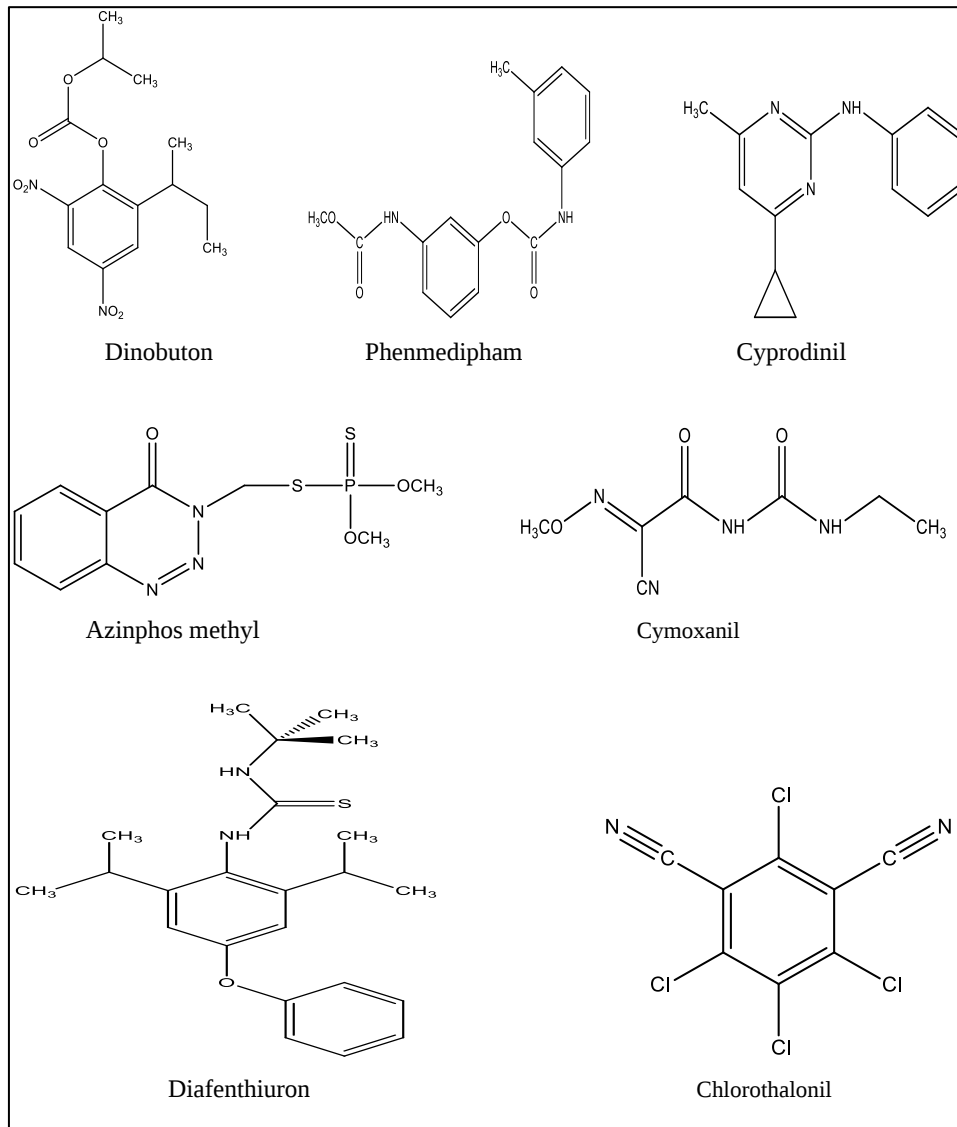
Aynı ortamda bulunma olasılığı olan bazı türlerin girişim (interferans) etkisinin incelenmesi yöntemin seçiciliğini ve geri kazanımı göstermek için ve dolayısıyla validasyon çalışmaları için oldukça önemlidir. Seçicilik, elektrokimyasal çalışmalarda yöntem validasyonu için önemli unsurlardan biridir. Binapakriline doğal numunelerde tayini için SWSV yönteminin seçiciliğini anlamak amacıyla, bazı metal iyonlarının ve zirai ilaçların (Şekil 4.15) varlığında çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada binapakril tayinine diğer türlerin girişim etkilerinin incelenirken, girişimi araştırılan türler kütlece 1:1, 1:5 ve 1:10 gibi değişik oranlarda çalışılmış ve bunların varlığında binapakril tayini camı karbon elektrot üzerinde SWSV yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar binapakriline diğer türler yanındaki % geri kazanımı şeklinde hesaplanmıştır. Bu hesaplama ile yüzde geri kazanımlar, girişimi incelenen türler yok iken 2,0 mg/L binapakril pik akımının, girişimi incelenen türler varlığında kaydedilen pik akımına oranı kullanılarak hesaplanmıştır. Girişim etkisi incelenen diğer pestisitlerin ve metal iyonlarının varlığında hesaplanan % geri kazanım değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. 2,0 mg/L binapakrile bazı metal iyonlarının ve pestisitlerin girişim etkileri ve hesaplanan % geri kazanım değerleri.

Girişimi incelenen Türler	% Geri kazanım ($\bar{x} \pm s$) Binapakriline diğer türlere oranı (m/m)*		
	1/1	1/5	1/10
Cl ⁻	102.03±0.38	96.13±0.14	92.38±0.23
Pb ²⁺	101.14±0.12	99.41±0.10	90.47±0.16
Zn ²⁺	96.46±0.22	95.32±0.14	94.77±0.04
Ni ²⁺	97.69±0.18	92.58±0.07	90.18±0.10
Cu ²⁺	98.70±0.13	96.31±0.11	95.84±0.10
Na ⁺	96.00±0.12	95.51±0.18	95.03±0.06
Dinobuton	105.98±0.14	104.07±0.12	113.80±0.37
Phenmedipham	103.77±0.37	104.48±0.08	109.32±0.15
Siprodinil	109.62±0.20	114.68±0.15	125.00±0.16
Azinphos-metil	102.69±0.17	117.35±0.12	118.41±0.10
Cymoxanil	100.28±0.10	96.68±0.19	95.58±0.07
Diafentiuron	101.37±0.36	95.28±0.18	90.07±0.21
Cholorothanil	108.67±0.39	98.20±0.30	91.39±0.13

*n=3 ; 2 mg/L binapakril varlığında 2, 10, 20 mg/L derişimlerdeki girişimi incelen türler. (E_b= 400 mV, t_b= 30 s, f= 60 Hz, ΔE_s= 1 mV, ΔE= 40 mV, pH 10 B-R tamponu)

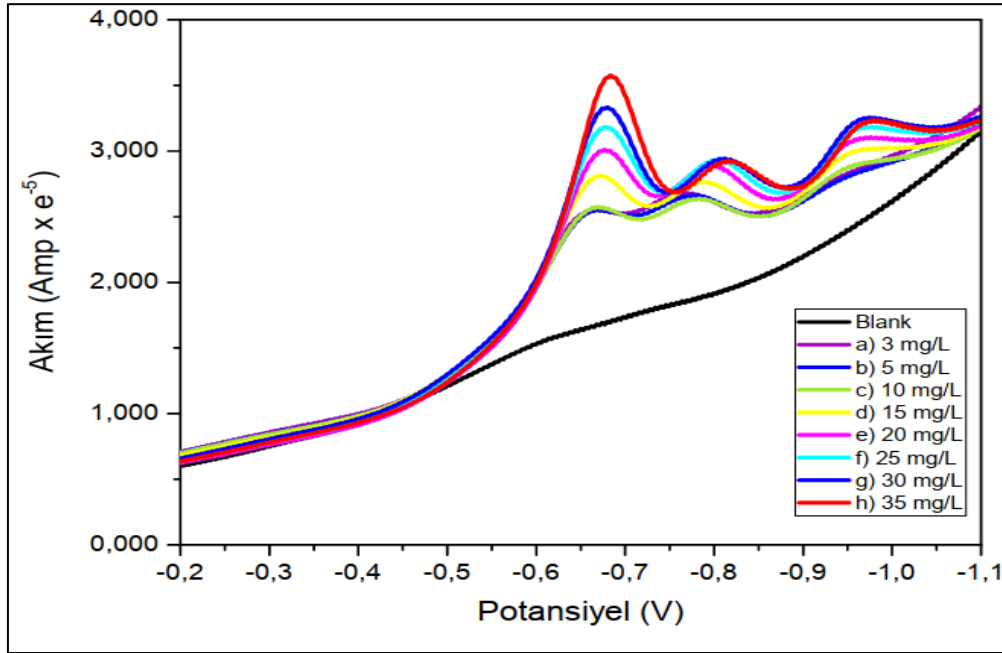
Çizelge 4.4'teki % geri kazanım değerlerine bakıldığında girişim etkisi araştırılan pestisitlerin, anyonların ve katyonların binapakrilin indirgenme pikinde önemli oranda bir değişikliğe sebep olmadıkları görülmektedir. %10 tolerans sınırı düşünüldüğünde dinobuton 113.80 ± 0.37 (1/10 oranında) geri kazanım ile siprodinil 114.68 ± 0.15 (1/5 oranında) ve 125.00 ± 0.16 (1/10 oranında) geri kazanım ile bu sınırın dışında kalmaktadır. Ayrıca Azinphos-metilin 1/5 ve 1/10 oranındaki tayinlerinde 117.35 ± 0.12 ve 118.41 ± 0.10 geri kazanımlar ile tolerans sınırının dışında kalmaktadır. Girişim etkileri incelenen tüm türlerin 1/1 oranındaki varlığında geri kazanımlar %10 tolerans sınırında kalmaktadır. Bu durum girişim etkisi incelenen türlerin varlığında yöntemin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Dinobuton, phenmedipham, cyprodinil, azinphos methyl, cymoxanil, diafenthiuron, chlorothalonil'in molekül yapıları.

Binapakril ve cymoxanil'in eşzamanlı tayini

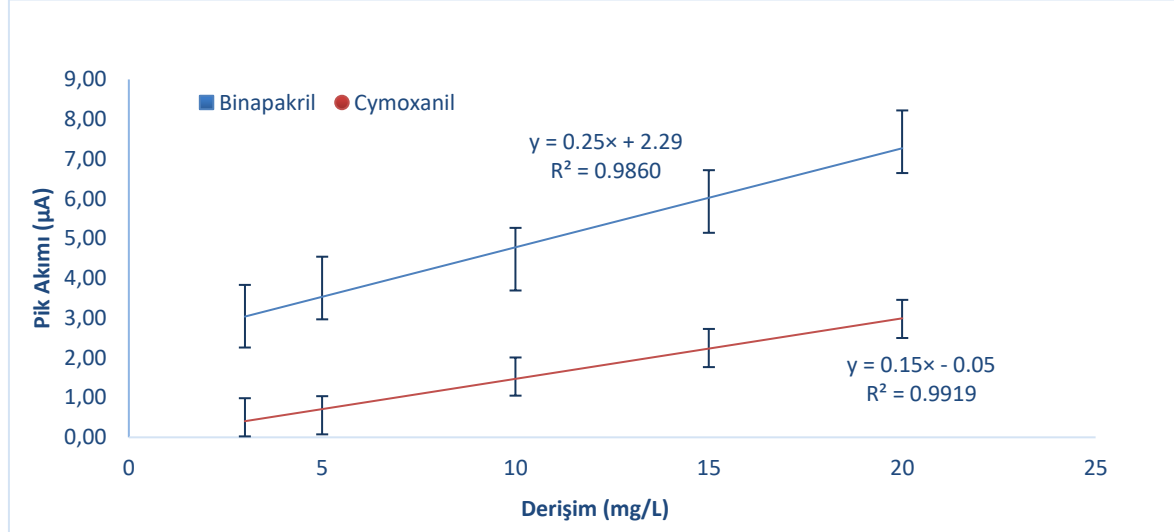
Yeni bir yöntem geliştirildiğinde yöntemin uygulanabilirliği ve seçiciliği önemli parametrelerdendir. Gerçek numunelerde eşzamanlı voltametrik tayinler önemlidir. Eş zamanlı tayin çalışmalarında tayinini yapacağımız maddelerin pik potansiyelleri yakın olduğunda pikler örtüşebilir ve ayırt edilmeleri zorlaşır. Binapakrile ait iki pik gözlemlendiği daha önceki çalışmalarımızda mevcut olup, pik potansiyeli değerleri - 695 ve - 815 mV şeklindedir. Bu potansiyel değerlerine çok yakın olan cymoxanil'in indirgenme potansiyeli ise -960 mV'tur. Eş zamanlı tayin çalışmalarında standart ekleme yöntemi kullanılmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.17. Binapakril ve cymoxanil pestisitlerinin pH 10 BR tamponunda (GCE üzerinde) eşzamanlı tayileri. a) 3 mg/L Binapakril + 3 mg/L cymoxanil b) 5 mg/L Binapakril + 5 mg/L cymoxanil c) 10 mg/L Binapakril + 10 mg/L cymoxanil d) 15 mg/L Binapakril + 15 mg/L cymoxanil e) 20 mg/L Binapakril + 20 mg/L cymoxanil f) 25 mg/L Binapakril + 25 mg/L cymoxanil g) 30 mg/L Binapakril + 30 mg/L cymoxanil h) 35 mg/L Binapakril + 35 mg/L cymoxanil.

Binapakril ve cymoxanil pestisitlerinin eşzamanlı tayininde elde edilen voltamogram değerlerine göre kalibrasyon grafiği çizilmiş ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir. İki pestisit için çizilen kalibrasyon grafiklerinden yapılan hesaplamalara göre doğrusal çalışma aralığı 3 mg/L ile 35 mg/L arasında bulunmuştur (Şekil 4.17). Binapakril birinci piki ile ve cymoxanilin pik potansiyeli arasında yaklaşık 250 mV'luk fark olması, geliştirilen yöntem

ile eşzamanlı tayinin mümkün olduğunu göstermektedir. Hesaplamalarda binapakrile ait birinci pikin verileri kullanılmıştır.



Şekil 4.18. Binapakril ve cymoxanil pestisitlerinin eşzamanlı tayinindeki kalibrasyon grafiği.

Binapakrilin kalibrasyon grafiği eğimi $0,25 \mu\text{A}/\text{mgL}^{-1}$ ($r = 0.9929$)'dir. Cymoxanil için kalibrasyon grafiği eğimi $0,15 \mu\text{A}/\text{mgL}^{-1}$ ($r = 0,9959$) olarak bulunmuştur. 5 mg/L binapakril ve 5 mg/L cymoxanilin eşzamanlı tayini sırasıyla % 2,85 ve % 3,92 bağıl standart sapma ve % 5,40 ve % 2,0 bağıl hata ile yapılmıştır ve bu değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. GCE üzerinde binapakril ve cymoxanil pestisitlerinin eş zamanlı tayini.

	Eklenen (mg/L)	*Bulunan (mg/L)	% Geri kazanım	%BSS	%Bağıl Hata
Binapakril	5,0	$5,27 \pm 0,15$	105.40	2.85	5.40
Cymoxanil	5,0	$5,10 \pm 0,20$	101.94	3.92	2.00

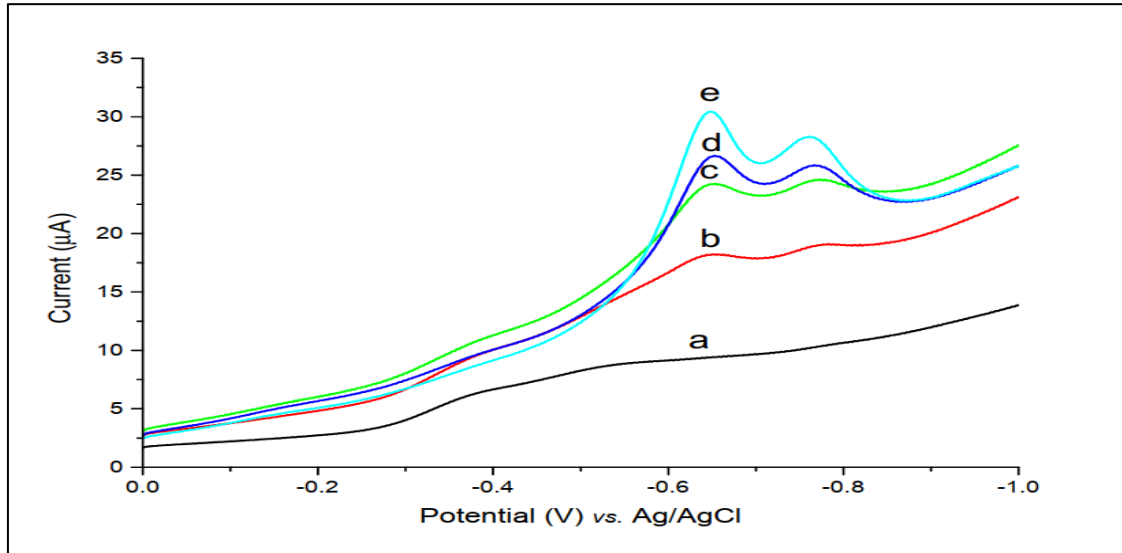
* n=3 ve %95 güven seviyesinde,

4.6. Binapakril Tayini İçin Geliştirilen Yöntemin Gerçek Numunelere Uygulanması

Geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunun ve geçerliliğinin iyi olması için çeşme suyu, elma suyu ve üzüm suyu gibi gerçek numunelerle binapakril tayini için voltametrik çalışmalar yapılmıştır.

Kare dalga adsorptif sıyırma voltametri (Ads.SWSV) kullanarak GCE üzerinde binapakril fungusitinin tayinleri çeşme suyu, elma suyu ve üzüm suyunda yapılmış ve % geri kazanım

değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). Bu çalışmada çeşme suyundan alınan 9,0 mL'lik numuneye 1,0 mL pH 10,0 B–R tamponu ilavesinden sonra SWS voltamogramları kaydedilmiş ve bu voltamogramda binapakrile ait bir pik görülmemiştir. Sonraki çalışmalarda standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle 9,0 mL çeşme suyu içeren numunelere 1,0 mL 500 mg/L binapakril stok çözeltisinden ilave edilerek 50,0 mg/L binapakril katkılı çeşme suyu numuneleri elde edilmiştir. Hazırlanan binapakril stok çözeltisinden standart ilaveler yapılarak SWS voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.18). Üzüm suyu ve elma suyu çalışmalarında da bu işlemler sırasıyla yapılarak nicel tayin işlemleri tamamlanmıştır. Kaydedilen voltamogram bulgularından % 95 güven seviyesi ile % geri kazanımlar hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Binapakril katkılı çeşme suyunda GCE kullanılarak SWSV ile binapakril tayini. (a) 10 ml pH 10,0 B–R tamponu b) a + 0,5 mg/L binapakril katkılı çeşme suyu numunesi c) b + 0,5 mg/L binapakril katkılı çeşme suyu numunesi d) c + 0,5 mg/L binapakril e) d + 0,5 mg/L binapakril ($E_b = +400$ mV, $t_b = 60$ s, $f = 60$ Hz, $\Delta E_s = 1$ mV, $\Delta E = 40$ mV)

Çizelge 4.6. Binapakril katkılı bazı numunelerde binapakril tayini ve % geri kazanım değerleri.

Binapakril*	Çeşme Suyu	Elma Suyu	Üzüm Suyu
Eklenen (mg/L)	5,0	5,0	5,0
Bulunan (mg/L $\pm$ mg/L)	4,97 $\pm$ 0,07	4,90 $\pm$ 0,04	4,90 $\pm$ 0,06
% Geri kazanım	99,40	98,01	97,91
% BSS	1,41	0,82	1,22
% Bağıl Hata	-0,60	-1,99	-2,00

*N = 3 ve t = % 95 güven seviyesi

Çizelge 4.6'daki veriler incelendiğinde %95 güven seviyesinde $\pm\%5$ 'in altında bağıl hata değerlerinin olması ve gerikazanım değerlerinin yüksek olması geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini ve önerilen yöntemin doğruluğunun ve geçerliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında binapakril fungusitinin elektrokimyasal davranışı incelenerek yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Binapakril tayini çalışmaları camı karbon elektrot (GCE) kullanılarak kare dalga sıyırma yöntemi ile yapılmıştır. Literatürde elektrokimyasal yöntemlerle GCE üzerinde binapakril tayinine yönelik yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Elektrokimyasal yöntemle tayin yapılmasını sağlayan etmen binapakrilin iki tane $-\text{NO}_2$ grubu içermesiyle elektroaktif özellik göstermesidir. Bu nedenle çalışmalarda binapakrile ait iki adet indirgenme piki gözlenmiştir. Binapakril tayininin yapılması için en uygun deney şartları belirlenerek işlemler yapılmıştır. Binapakril için geliştirilen yöntem çeşme suyu, elma suyu ve üzüm suyu gibi doğal örneklerle uygulanmış olup elde edilen sonuçlar bu yöntemin başarıyla uygulanabileceğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özet halinde maddelendirilmiştir.

- Binapakril tayini camı karbon elektrot(GCE) kullanılarak kare dalga sıyırma yöntemi(SWSV) ve dönüşümlü voltametri(CV) yöntemleri ile yapılmış ve elektrokimyasal davranışı incelenmiştir.
- Çalışmalar için öncelikle en uygun deney koşulları belirlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri ile pH 2 ile pH 12 arasında hazırlanan destek elektrolit ortamında pH taraması yapılmıştır. Kaydedilen voltamogramlara göre pik akımının en düzgün ve en yüksek olduğu pH 10 optimum pH olarak seçilmiştir.
- Binapakrilin her iki nitro grubunun indirgenme pikleri için pH 10 değeri seçildikten sonra ölçümler için bazı önemli parametrelerin optimizasyon işlemleri yapılmıştır. Bunlardan uygun biriktirme potansiyeli 400 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 40 mV, frekans 60 Hz, basamak potansiyeli 1 mV olarak belirlenmiştir.
- Optimum deney koşulları belirlendikten sonra bu koşullarda BR destek elektroliti içinde binapakrilin kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Kalibrasyon çalışmasından elde edilen sonuçlarla her iki pik için 0,06 mg/L - 2,00 mg/L arasında doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğindeki verilerden her iki pik için sırasıyla gözlenebilme sınırı (LOD) değerleri 0,0194 mg/L ve 0,0202 mg/L olarak bulunmuştur. Tayin sınırı (LOQ) ise her iki pik için sırasıyla 0,0648 mg/L ve 0,0673 mg/L olarak hesaplanmıştır.
- Binapakril ile aynı ortamda bulunma olasılığı olan bazı metal iyonlarının ve pestisitlerin girişim çalışmaları yapılarak geri kazanım değerleri % olarak hesaplanmıştır. %10 tolerans sınırı düşünüldüğünde dinobuton %113.8±0.37 (1/10 oranında) geri kazanım ile

siprodinil 114.68 ± 0.15 (1/5 oranında) ve 125.0 ± 0.16 (1/10 oranında) geri kazanım ile bu sınırın dışında kalmaktadır. Ayrıca Azinphos-metilin 1/5 ve 1/10 oranındaki tayinlerinde 117.35 ± 0.12 ve 118.4 ± 0.1 geri kazanımlar ile tolerans sınırının dışında kalmaktadır. Girişim etkileri incelenen tüm türlerin 1/1 oranındaki varlığında geri kazanımlar %10 tolerans sınırında kalmaktadır.

- Yöntemin doğruluk ve geçerliliği için binapakril fungusiti çeşme suyu, elma suyu ve üzüm suyu gibi doğal numunelere uygulanmıştır. $\pm 5\%$ 'in altındaki bağıl hata değerleri ve yüksek geri kazanım değerleri ile yöntemin doğruluğu ve geçerliliği kanıtlanmıştır.
- Yapılan dönüşümlü voltametri (CV) çalışmalarında negatif yönlü taramada iki adet indirgenme piki kaydedilmiştir. Bunlardan birinci pik için -695 mv, ikinci pik için -815 mV potansiyel değerlerinde pikler elde edilmiştir. Negatif yöndeki taramada iki adet katodik pik oluşmuşken pozitif yöndeki taramada anodik pik gözlenmemiştir.
- Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen verilerle elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü taşındığı bulunmuştur. Bunun için pik akımı değerleri ile tarama hızının karekökü arasında grafik çizilmiş, çizilen grafik denkleminin eğiminin doğrusal olması elektrot reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu kanıtlamıştır. Aynı zamanda tarama hızı ile pik akımlarının *log* değerlerinin grafiği çizildiğinde eğim değerinin yaklaşık 0,5 olması da difüzyon kontrollü gerçekleşen elektrot tepkimesinin bir diğer kanıtıdır.
- Dönüşümlü voltametri çalışmalarında artan tarama hızıyla pik potansiyellerinin negatif değerlere kayması elektrot tepkimesinin tersinmez yâda yarı tersinir olduğu bilgisini verir. Buradan elde edilen veriler ile tersinmez reaksiyonlar için geçerli olan Laviron eşitliği kullanılarak elektrot tepkime mekanizması önerilmesi için tepkimedeki aktarılan elektron sayısı hesaplaması yapılmıştır. Buna göre aktarılan elektron sayısı, *n* değeri yaklaşık 2 olarak bulunmuştur. Aktarılan elektron sayısına göre binapakrilin indirgenme elektrot mekanizması önerilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, binapakrilin elektrokimyasal davranışı incelenerek binapakril tayini için gerçek numunelere de uygulanabilen bir yöntem geliştirilmiştir. Literatürde binapakril tayinini içeren herhangi bir elektrokimyasal çalışma bulunmadığından bu çalışmanın benzer pestisitlerle yapılabilecek olan çalışmalara da katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Sharma, A., Kumar, V., Shahzad, B., Tanveer, M., Sidhu, G. P. S., Handa, N. and Thukral, A. K. (2019). Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. *SN Applied Sciences*, 1(3), 1446.
2. Pınar, P. T., Allahverdiyeva, S., Yardım, Y. and Şentürk, Z. (2020). Voltammetric sensing of dinitrophenolic herbicide dinoterb on cathodically pretreated boron-doped diamond electrode in the presence of cationic surfactant. *Microchemical Journal*, 155, 104772.
3. Bahadır, E. B. and Pagano, S. M. (2014). Pestisit analizlerinde elektrokimyasal biyosensörlerin kullanımı. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(2), 18-28.
4. Demir, E. and İnam, R. (2018). Voltammetric determination of phenmedipham herbicide using a multiwalled carbon nanotube paste electrode. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(4), 997-1007.
5. Kim, K. H., Kabir, E. and Jahan, S. A. (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of The Total Environment*, 575, 525-535.
6. Gilden, R. C. Huffling, K. and Sattler, B. (2010). Pesticides and health risks, *Journal of Obstetric, Gynecologic & Neonatal Nursing*, 39(1), 103-110.
7. Sabarwal, A., Kumar, K. and Singh, R. P. (2018). Hazardous effects of chemical pesticides on human health—Cancer and other associated disorders. *Environmental Toxicology And Pharmacology*, 63, 103-114.
8. Damalas, C. A. and Eleftherohorinos, I. G. (2011). Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. *International Journal Of Environmental Research and Public Health*, 8(5), 1402-1419.
9. Erik, E. Z. (2007). *Tifensülfüron-metil herbisitinin diferansiyel puls polarografisiyle tayini.* , Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 75-82.
10. Gal, E., Aires, P., Chamarro, E. and Esplugas, S. (1992). Photochemical degradation of parathion in aqueous solutions. *Water Research*, 26(7), 911-915.
11. Chau A. and Afghan B. K. (1982) *Analysis of pesticides in water*, New York: CRC Pres Inc Fla, 82-85.
12. Özmen, Y. (2005) *Türkiye’de tarım ilaçlarının kullanımı ve üretimi*, Ankara: Ziraat Mühendisleri Odası, 1-5.
13. Yıldız, M., Gürkan, M. O., Turgut, C., Kaya, Ü. and Ünal, G. (2006). *Tarımsal savaşımında kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları*. Ankara: Ziraat Mühendisleri Odası, 6-8

14. Nolte, J., Graß, B., Heimlich, F. and Klockow, D. (1997). Direct methylation at the surface of Carbopack B Part I: Determination of phenolic pesticides: Part I: Determination of phenolic pesticides. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 357, 763-767.
15. De Souza, D. and Machado, S. A. (2018). Use of multiple square wave voltammetry for the detection of diquat herbicide in environmental water, foods and river sediments. *Journal of Analytical Chemistry*, 73, 593-601.
16. Özcan, A., Gürbüz, M. and Özbal, A. (2018). Preparation of a double-step modified carbon paste electrode for the voltammetric determination of protham via bulk modification with fumed silica and drop-casting of maghemite-modified fumed silica nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 1517-1524.
17. Demir, E. and İnam, R. (2014). Electrochemical behaviour and determination of rimsulfuron herbicide by square wave voltammetry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(13), 1330-1341.
18. Sreedhar, N. Y., Samatha, K. and Sujatha, D. (2000). An electrochemical approach to the determination of dinobuton: a study of water samples. *Analyst*, 125(9), 1645-1648.
19. Siara, L. R., De Lima, F., Cardoso, C. A. L. and Arruda, G. J. (2015). Electrochemically pretreated zeolite-modified carbon-paste electrodes for determination of linuron in an agricultural formulation and water. *Electrochimica Acta*, 151, 609-618.
20. Sarıgül, T., İnam, R., Demir, E. and Aboul-Enein, H. Y. (2014). Electro-oxidation and determination of benomyl by square-wave adsorptive stripping voltammetry. *Journal of AOAC International*, 97(4), 995-1000.
21. Losito, I., Amorisco, A., Carbonara, T., Lofiego, S. and Palmisano, F. (2006). Simultaneous determination of phenyl- and sulfonyl-urea herbicides in river water at sub-parts-per-billion level by on-line preconcentration and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 575(1), 89-96.
22. Urraca, J. L., Huertas-Pérez, J. F., Cazorla, G. A., Gracia-Mora, J., García-Campaña, A. M. and Moreno-Bondi, M. C. (2016). Development of magnetic molecularly imprinted polymers for selective extraction: Determination of citrinin in rice samples by liquid chromatography with UV diode array detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408, 3033-3042.
23. Güdücü, H. E., İnam, R. and Aboul-Enein, H. Y. (2011). Determination of organophosphorus and triazole pesticides by gas chromatography and application to vegetable and commercial samples. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 34(19), 2473-2483.
24. Novotný, V. and Barek, J. (2017). Voltammetric determination of Aclonifen at a silver amalgam electrode in drinking and river water. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 24(2), 277-284.
25. Barek, J., Fogg, A. G., Muck, A. and Zima, J. (2001). Polarography and voltammetry at mercury electrodes. *Critical Reviews In Analytical Chemistry*, 31(4), 291-309.

26. Palabıyık, B. B. (2015). *Yeni nesil nanosensör tasarımı ve antiparkinson ilaç analizlerinde kullanımı: New generation nanosensor design and their use in antiparkinson drug analysis*. Doctoral Dissertation, Ankara University Institute of Science, Ankara, 26-32.
27. Wang, J. (2000). *Analytical electrochemistry* (Second Edition). New York: Wiley, 26-32.
28. Amiri, M., Rezapour, F. and Bezaatpour, A. (2014). Hydrophilic carbon nanoparticulates at the surface of carbon paste electrode improve determination of paracetamol, phenylephrine and dextromethorphan. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 735, 10-18.
29. Piech, R., Rumin, M. and Paczosa-Bator, B. (2014). High sensitive voltammetric determination of paroxetine on glassy carbon electrode modified with Nafion/MWCNTs. *International Journal of Electrochemistry*, 9, 7528-7539.
30. Brycht, M., Kaczmarska, K., Uslu, B., Ozkan, S. A. and Skrzypek, S. (2016). Sensitive determination of anticancer drug imatinib in spiked human urine samples by differential pulse voltammetry on anodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 68, 13-22.
31. Dogan-Topal, B., Bozal-Palabıyık, B., Uslu, B. and Ozkan, S. A. (2013). Multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a voltammetric nanosensor for the sensitive determination of anti-viral drug valganciclovir in pharmaceuticals. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, 841-847.
32. Ghalkhani, M., Beheshtian, J. and Salehi, M. (2016). Electrochemical and DFT study of an anticancer and active anthelmintic drug at carbon nanostructured modified electrode. *Materials Science and Engineering*, 69(1), 1345-1353.
33. İnam, R. and Çakmak, Z. (2013). A simple square wave voltammetric method for the determination of acclonifen herbicide. *Analytical Methods*, 5(13), 3314-3320.
34. Tang, J. and Jin, B. (2016). Poly (crystal violet)-multi-walled carbon nanotubes modified electrode for electroanalytical determination of luteolin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 780, 46-52.
35. Naik, K. M., Ashi, C. R. and Nandibewoor, S. T. (2015). Anodic voltammetric behavior of hydroxyurea and its electroanalytical determination in pharmaceutical dosage form and urine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 755, 109-114.
36. Mercan, H. and Inam, R. (2010). Determination of Cymoxanil Fungicide in Commercial Formulation and Natural Water by Square-wave Stripping Voltammetry. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 38(5-6), 558-564.
37. Brent, K. J. and Hollomon, D. W. (1998). *Fungicide resistance: the assessment of risk* (Volume 2). Brussels: Global Crop Protection Federation, 122-135.
38. Roseboom, H. and Herbold, H. A. (1981). Determination and confirmation of binapacryl and dinobuton residues on apples and cucumbers by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography. A*, 208(1), 137-140.

39. Acer, S. (2019). *Pensikuron fungusitinin kare dalga voltametrisi ile analitik tayini için yöntem geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 85-92.
40. Işık, H. *Guaifenesinin poli (akridin turuncusu) modifiye camı karbon elektrot ile elektrokimyasal analizi ve farmasötik dozaj formundan tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 102-125.
41. Ayhan, E.A. (2018) *Çok duvarlı karbon nanotip pasta elektrot kullanılarak kare dalga sıyırma voltametrisi ile 4- siklopropil-6-metil-n-fenilpirimidin-2-amin (siprodinil) fungusitinin tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 35-38.
42. Tözün, M. and Gökhan, A. (2022). Türkiye’de gıda numunelerinde pestisit kalıntıları üzerine 2010 yılı sonrası ulusal literatürün incelenmesi. *Estüdam Halk Sağlığı Dergisi*, 7(1), 177-191.
43. Kumar, S., Nehra, M., Dilbaghi, N., Marrazza, G., Hassan, A. A. and Kim, K. H. (2019). Nano-based smart pesticide formulations: Emerging opportunities for agriculture. *Journal of Controlled Release*, 294, 131-153.
44. Akdoğan, A., Divrikli, Ü. and Latif, E. L. Ç. İ. (2012). Pestisitlerin önemi ve ekosisteme etkileri. *Akademik Gıda*, 10(1), 125-132.
45. Xu, L., Huang, Y., Zhao, B., Ren, L. and Long, T. (2022). Determination of 2, 4-dichlorophenol, 2, 4-dinitrophenol, and bisphenol a in river water by magnetic solid-phase extraction (mspe) using β -cyclodextrin modified magnetic ferrite microspheres and high-performance liquid chromatography–diode array detection (HPLC-DAD). *Analytical Letters*, 55(3), 367-377.
46. Abhilash, P. C. and Singh, N. (2009). Pesticide use and application: an Indian scenario. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1-12.
47. Ye, M., Beach, J., Martin, J. W. and Senthilselvan, A. (2013). Occupational pesticide exposures and respiratory health. *International Journal of Environmental research and Public Health*, 10(12), 6442-6471.
48. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). Fundamentals and applications. *Electrochemical methods*, 2(482), 580-632.
49. Theresa, C. J. and Girish Kumar, K. (2015). *Square wave voltammetric determination of various pharmaceuticals*. Doctoral dissertation, Cochin University of Science and Technology, 182-196.
50. Munyao, J. S. (2021). *Development of a novel square wave voltammetric method for determination of phenoxymethylpenicillin and benzylpenicillin in animal products and pharmaceutical samples*. Doctoral dissertation, University of Nairobi, Nairobi, 85-93.
51. Gündüz, T. (2004) *İnstrümental analiz*, Ankara: Fersa Matbaacılık, 36-38.

52. Demir, E. (2017). *Farmasötik ve tarımsal ilaç analizleri için karbon temelli modifiye elektrotların geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 85-92.
53. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. and Crouch, S. R. (2013). *Fundamentals of analytical chemistry*. New York: Cengage Learning, 92-103.
54. Cazes, J. (Ed.). (2004). *Analytical instrumentation handbook*. New York: CRC Press, 23-26.
55. Zoski, C. G. (Ed.). (2006). *Handbook of electrochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 42-48.
56. Bard, A. J., Inzelt, G. and Scholz, F. (Eds.). (2012). *Electrochemical dictionary*. Berlin, Heidelberg: Springer, 65-68.
57. Bott, A. W. (1997). Practical problems in voltammetry: 4. Preparation of working electrodes. *Current Separations*, 16, 79-84.
58. Grieshaber, D., MacKenzie, R., Vörös, J. and Reimhult, E. (2008). Electrochemical biosensors-sensor principles and architectures. *Sensors*, 8(3), 1400-1458.
59. Kounaves, S. P. (1997). Voltammetric techniques. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, 2(3), 709-726.
60. Joseph, W. (2000). *Analytical Electrochemistry*. New York: Wiley-VCH, 58-62.
61. Willard, H. H., Merritt Jr, L. L., Dean, J. A., ve Settle Jr, F. A. (1988). *Instrumental methods of analysis*. New York: Litton Educational Publishing Inc, 75-82.
62. Zhan, T., Song, Y., Tan, Z. and Hou, W. (2017). Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni₂Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238, 962-971.
63. Huang, J. Y., Bao, T., Hu, T. X., Wen, W., Zhang, X. H. and Wang, S. F. (2017). Voltammetric determination of levofloxacin using a glassy carbon electrode modified with poly (o-aminophenol) and graphene quantum dots. *Microchimica Acta*, 184, 127-135.
64. Bayraktepe, D. E., Yazan, Z. and Polat, K. (2016). Sensitive and selective voltammetric determination of anti- cancer agent shikonin on sepiolite clay/TiO₂ nanoparticle/MWCNTs composite carbon paste sensor and investigation of its electro-oxidation mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 780, 38-45.
65. Scholz, F. (2010). *Electroanalytical methods* (Volume 1). Berlin: Springer, 65-72.
66. Öndeş, B. (2017). *Bazı neonikotinoid insektisitlerin modifiye olmuş ve olmamış elektrotlarla voltametrik tayin koşullarının araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 92-98.

67. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T. and Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206.
68. Hatipoğlu, B. (2019). *ZnO modifiye karbon pasta elektrot ile montelukast sodyumun voltametrik tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 45-63.
69. MonK, P. (2001). *Fundamentals of electroanalytical chemistry*. In Analytical techniques in the sciences. Chichester; New York: Wiley, 32-38.
70. Duran, M. Y. And Durmuş, Z. T. D. (2010). *Disopiramidin elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve tayini için anodik adsorptif sıyırma yönteminin geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 36-42.
71. Demirhan, S. (2022). *Nanotel Yapılı Elektrotlar ile Kloksasilin ve Nafsisilinin Voltametrik Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Isparta Uygulamalı Bilimler Enstitüsü, Isparta, 53-55
72. Molina, A. and González, J. (2016). Pulse voltammetry in physical electrochemistry and electroanalysis. *Monographs in Electrochemistry*, 2(3), 72-75.
73. Brainina, K. Z., Malakhova, N. A. and Stojko, N. Y. (2000). Stripping voltammetry in environmental and food analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368, 307-325.
74. Achterberg, E. P. and Braungardt, C. (1999). Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Analytica Chimica Acta*, 400(1-3), 381-397.
75. Barra, C. M. and dos Santos, M. M. C. (2001). Speciation of Inorganic Arsenic in Natural Waters by Square-Wave Cathodic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 13(13), 1098-1104.
76. Bockris, J. O. M. and Reddy, A. K. (1998). *Modern electrochemistry 2B: electrocatalysis in chemistry, engineering, biology and environmental science* (Vol. 2). New York: Springer Science & Business Media, 36-42.
77. Şen, S. (2014). *Tetra sodyum; 3-[[4-[[4-[(6-amino-1-hidroksi-3-sülfonato-2-naftilazo)]-6-sülfonato-1-naftil] azo]-1-naftil] azo] naftalin-1, 5 disülfonat (direct blue 71)ın elektrokimyasal indirgenme davranışının belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 85-92.
78. İnternet: "PPDB: Pesticide Properties DataBase", (t.y.) *PPDB: Pesticide Properties DataBase*. Web: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/79.htm> , Son Erişim Tarihi: 06.03.2023.
79. Acer, S., Demir, E. and Inam, R. (2020). Square wave voltammetric determination of pencycuron fungicide and application to commercial formulation. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14, 2099-2107.

80. Gómez-Caballero, A., Unceta, N., Goicolea, M. A. and Barrio, R. J. (2008). Evaluation of the selective detection of 4, 6-dinitro-o-cresol by a molecularly imprinted polymer based microsensor electrosynthesized in a semiorganic media. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130(2), 713-722.
81. Austin, D. J. and Hall, K. J. (1981). A method of analysis for the determination of binapacryl, bupirimate and diflubenzuron on apple foliage and fruit, and its application to persistence studies. *Pesticide Science*, 12(5), 495-502.
82. Uzer, A., Ercag, E., Parlar, H., Apak, R. and Filik, H. (2006). Spectrophotometric determination of 4, 6-dinitro-o-cresol (DNOC) in soil and lemon juice. *Analytica Chimica Acta*, 580(1), 83-90.
83. Santana, C. M., Ferrera, Z. S. and Rodríguez, J. S. (2004). Extraction and determination of phenolic derivatives in water samples by using polyoxyethylene surfactants and liquid chromatography with photodiode array detection. *Journal of AOAC International*, 87(1), 166-171.
84. Jaber, F., Schummer, C., Al Chami, J., Mirabel, P., and Millet, M. (2007). Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for analysis of phenols and nitrophenols in rainwater, as their t-butyldimethylsilyl derivatives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 2527-2535.
85. Demir, E. and İnam, R. (2017). Square wave voltammetric determination of fomesafen herbicide using modified nanostructure carbon paste electrode as a sensor and application to food samples. *Food Analytical Methods*, 10, 74-82.
86. Heimlich, F. and Nolte, J. (1993). Determination of the pK values of 2, 4-dinitrophenol herbicides using UV spectroscopy. *Science of the Total Environment*, 132(2-3), 125-131.
87. Laviron, E. (1980). A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes: Part I. Description and discussion of the model. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 112(1), 1-9.
88. Wu, K., Sun, Y. and Hu, S. (2003). Development of an amperometric indole-3-acetic acid sensor based on carbon nanotubes film coated glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(3), 658-662.



Gazili olmak ayrıcalıktır...