



**PENSİKURON FUNGİSİTİNİN KARE DALGA VOLTAMETRİSİ İLE
ANALİTİK TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Selvi ACER

**YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2019

Selvi ACER tarafından hazırlanan “PENSİKURON FUNGİSİTİNİN KARE DALGA VOLTAMETRİSİ İLE ANALİTİK TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Recai İNAM
Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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



Başkan: Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN
Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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



Üye: Doç. Dr. Gülay ERTAŞ
Kimya Ana Bilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

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



Tez Savunma Tarihi: 23/08/2019

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

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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.

Selvi ACER

23/08/2019

PENSİKURON FUNGİSİTİNİN KARE DALGA VOLTAMETRİSİ İLE ANALİTİK TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Selvi ACER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2019

ÖZET

Bu çalışmada, pensikuronun fungusitinin elektrokimyasal davranışı kare dalga sıyırma voltametri (SWS) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak camı karbon elektrot (GCE) üzerinde incelenmiştir. Pensikuronun pH 1,0'de +1140 mV'da (Ag/AgCl'e karşı) anodik bir piki gözlenmiştir. Bu pik akımını etkileyen biriktirme süresi (t_b), biriktirme potansiyeli (E_b), puls genliği (ΔE), frekans (f) ve basamak potansiyeli (ΔE_b) gibi parametreler optimize edilmiştir. Pensikuronun kare dalga sıyırma voltametriyle tayini için, çalışma aralığı 0,2 – 10,0 mg/L bulunmuştur. Buna göre gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,05 mg/L 0,17 mg/L olarak hesaplanmıştır. Pensikuron fungusiti, monokrotofos, rizoleks, teflubenzuron, kaptan, dietofenkarb gibi pestisitlerin ve bazı ağır metallerin varlığında bile %96,1 - %104,4 yüksek geri kazanımlarda belirlenmiştir. Ayrıca, kare dalga sıyırma voltametri ile GCE üzerinde pensikuron ve dietofenkarb pestisitlerinin eş zamanlı tayini pH; 1,0 HCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Pensikuron analizi için önerilen bu yöntemin doğruluğu ve uygulanabilirliği Moncuron-Combi WS 70 ticari formülasyonunda yapılan tayinlerle gösterilmiştir. Son olarak, olası elektro-oksidasyon mekanizması da önerilmiştir.

Bilim Kodu : 20105
Anahtar Kelimeler : Pensikuron, voltametrik tayin, camı karbon elektrot
Sayfa Adedi : 57
Danışman : Prof. Dr. Recai İNAM

DEVELOPMENT OF THE METHOD FOR THE ANALYTICAL DETERMINATION
OF PENCYCURON FUNGICIDE WITH SQUARE WAVE VOLTAMMETRY

(M. Sc. Thesis)

Selvi ACER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2019

ABSTRACT

In this study, the electrochemical behaviour of the pencycuron fungicide was investigated on a glassy carbon electrode (GCE) using square wave stripping voltammetric (SWSV) and cyclic voltammetric (CV) techniques. An anodic peak of pencycuron at pH 1.0 was observed at +1140 mV (vs. Ag/AgCl). Parameters such as deposition time (t_d), deposition potential (E_d), pulse amplitude (ΔE), frequency (f) and step potential (ΔE_s) were optimized. For the determination of pencycuron by square wave stripping voltammetry, the dynamic linear range was found to be 0.2 - 10.0 mg/L. Accordingly, limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values were calculated as 0.05 mg/L and 0.17 mg/L, respectively. Pencycuron fungicide was determined in high recovery rates of 96.1% - 104.4%, even in the presence of pesticides such as monocrotophos, rizolex, teflubenzuron, captan, diethofencarb and some heavy metals. In addition, the simultaneous determination of pencycuron and diethofencarb pesticides were realized on GCE by square wave stripping voltammetry at pH 1.0 (HCl) solution. The accuracy and applicability of this proposed method for pencycuron analysis was demonstrated by the assays made in the commercial formulation of Moncuron-Combi WS 70. Finally, a possible electro-oxidation mechanism has also been proposed.

Science Code : 20105

Key Words : Pensicuron, voltammetric determination, glassy carbon electrode

Page Number : 57

Supervisor : Prof. Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca destek ve yakın ilgisini esirgemeyen, tez çalışmalarımın başından sonuna kadar her aşamasında bilgi ve tecrübesinden faydalandığım, danışman hocam sayın Prof. Dr. Recai İNAM'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca araştırma sonuçlarımı yakından takip ederek yönlendirmeleriyle tezimin oluşmasında önemli katkı sağlayan Dr. Ersin DEMİR'e teşekkür ederim.

Verdikleri desteklerle her zaman yanımda olan, güven aşılayan, desteklerini esirgemeyen annem Nergiz ACER'e, babam Salman ACER'e, ablam Ebru ACER'e ve çok değerli arkadaşlarım Ceren KAYA ve Büşra ÖZKAN'a içtenlikle 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	3
2.1. Pestisitler.....	3
2.1.1. Pestisitlerin tarihi	3
2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması.....	4
2.1.3. Pestisitlerin çevreye etkisi.....	5
2.1.4. Pestisitlerin kullanımında dikkat edilmesi gereken hususlar	6
2.2. Elektrokimya Hakkında Genel Bilgiler	7
2.2.1. Elektrokimya	7
2.2.2. Elektrokimyasal sistemler	10
2.2.3. Dönüşümlü voltametri.....	15
2.2.4. Polarografi.....	18
2.2.5. Puls voltametrisi.....	20
2.2.6. Sıyırma analizleri	21
2.2.7. Kare dalga voltametrisi	22
2.3. Pestisitlerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Tayinlerine Yönelik Çalışmalar.....	22
2.4. Pensikuron Hakkında Genel Bilgi	26

	Sayfa
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	29
3.1.1. Elektrokimyasal analizör.....	29
3.1.2. Elektrotlar.....	29
3.1.3. pH metre.....	31
3.1.4. Terazî.....	32
3.2. Voltametrik Analizlerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	32
3.2.1. Destek elektrolitlerin hazırlanması	32
3.2.2. Stok çözeltilerin hazırlanması	33
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Camsı Karbon Elektrot (GCE) Kullanılarak Kare Dalga Sıyırma Voltametrîsi (SWSV) ile Yapılan Çalışmalar	35
4.2. Dönüşümlü Voltametri (CV) İle Yapılan Çalışmalar	43
4.3. Ticari İlaçtaki Pensikuronun Kare Dalga Sıyırma Voltametrîsi ile Tayini	45
4.4. Pensikuronun SWSV ile Tayininde Girişim Etkisinin İncelenmesi.....	46
4.5. Pensikuron İçin Mekanizma Çalışmaları	49
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Pestisitlerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması	4
Çizelge 2.2. Pestisitlerin etki türlerine göre sınıflandırılması.....	5
Çizelge 4.1. Pensikuronun SWSV ile tayini için uygun parametreler (5,0 mg/L pensikuron)	41
Çizelge 4.2. Pensikuronun SWSV yöntemi ile tayininde kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler (pH 1,0)	43
Çizelge 4.3. Moncuron-Combi WS70 ticari ilacında pensikuronun SWSV yöntemi ile tayini	46
Çizelge 4.4. Pensikuronun SWSV ile tayininde bazı iyonların ve organik türlerin girişim etkisi ve % geri kazanım değerleri (1,0 mg/L pensikuron, pH=1,0 (0,1 M HCl)).....	47
Çizelge 4.5. GCE üzerinde pensikuron ve dietofenkarb pestisitlerinin eş zamanlı tayini.....	49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi	8
Şekil 2.2. Elektrot yüzeyine kütle taşıma yolları	10
Şekil 2.3. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi.....	11
Şekil 2.4. Doygun kalomel elektrot ve Ag/AgCl elektrot.....	12
Şekil 2.5. Platin tel elektrotlar.....	12
Şekil 2.6. Voltametrik çalışmalarda kullanılan farklı çalışma elektrotları	13
Şekil 2.7. Sulu ve susuz ortamlarda platin, cıva ve karbon elektrotların farklı destek elektrolitlerdeki çalışma potansiyeli.....	14
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametri boyunca çalışma elektrodu yüzeyinde uyarma sinyalinin grafiksel gösterimi..	15
Şekil 2.9. Tipik bir dönüşümlü voltamogram.	16
Şekil 2.10. Normal bir polarografide elde edilen S dalgası	19
Şekil 2.11. Normal puls voltametrinde uyarma sinyali.....	20
Şekil 2.12. Diferansiyel pul voltametrinde uyarma sinyali.....	21
Şekil 2.13. Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyali ve elde edilen voltamogram.....	21
Şekil 2.14. Diuran herbisitinin moleküler yapısı	22
Şekil 2.15. Siklosülfamuron herbisitinin moleküler yapısı.....	23
Şekil 2.16. Linuron herbisitinin moleküler yapısı	23
Şekil 2.17. Linuronun modifiye edilmiş karbon pasta elektrot üzerinde önerilen yükseltgenme mekanizması.....	24
Şekil 2.18. Rimsülfüron herbisitinin moleküler yapısı	24
Şekil 2.19. Diafentiuron insektisitinin moleküler yapısı	25
Şekil 2.20. Holosülfüron-metilin kimyasal yapısı	25
Şekil 2.21. Holosülfüron-metil için önerilen yükseltgenme mekanizması	26
Şekil 2.22. Pensikuronun kimyasal yapısı	26

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Pensikuronun camısı karbon elektrot üzerinde farklı pH'lardaki kare dalga sıyırma voltamogramları	36
Şekil 4.2. Pensikuronun GCE üzerinde pik potansiyeli üzerine pH'ın etkisi	36
Şekil 4.3. Pensikuronun GCE üzerinde pik akımına pH etkisi	37
Şekil 4.4. GCE üzerinde pensikuronun biriktirme potansiyeli ile pik akımının değişimi	38
Şekil 4.5. GCE üzerinde pensikuronun biriktirme süresi ile pik akımının değişimi	39
Şekil 4.6. GCE üzerinde pensikuronun puls genliği ile pik akımının değişimi	39
Şekil 4.7. GCE üzerinde pensikuronun basamak potansiyeli ile pik akımının değişimi	40
Şekil 4.8. Pensikuronun SWSW ile GCE elektrodu üzerindeki tayini için kalibrasyon grafiği.....	41
Şekil 4.9. Pensikuronun kalibrasyon grafiği	42
Şekil 4.10. 10 mg/L Pensikuronun GCE üzerinde farklı potansiyel tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları	44
Şekil 4.11. Pensikuronun ticari formülasyonu olan Moncuron-Combi WS 70'deki SWSV ile tayini	45
Şekil 4.12. Pensikuron ve dietofenkarb pestisitlerinin eşzamanlı tayini	48
Şekil 4.13. Pensikuron ve dietofenkarb pestisitlerinin eşzamanlı tayinindeki kalibrasyon grafiği.....	48
Şekil 4.14. Pensikuronun GCE üzerinde önerilen yükseltgenme tepkimesi mekanizması	50

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Epsilon model BAS marka elektrokimyasal analiz cihazı.....	29
Resim 3.2. BAS marka katı elektrot hücre standı.....	30
Resim 3.3. Camsı karbon elektrot.....	30
Resim 3.4. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot.....	31
Resim 3.5. Platin elektrot.....	31
Resim 3.6. pH metre	31
Resim 3.7. Terazî	32

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
A	Elektrot yüzey alanı (cm ²)
C	Elektroaktif türün derişimi (mol/L)
D	Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
E	Uygulanan potansiyel (V)
E_b	Biriktirme potansiyeli (V)
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
F	Faraday sabiti (96485 C/mol)
f	Frekans (Hz)
I_{pk}	Katodik pik akımı (μA)
I_{pa}	Anodik pik akımı (μA)
I_d	Difüzyon akımı (μA)
n	Aktarılan e ⁻ sayısı
R	Evrensel gaz sabiti
t_b	Biriktirme süresi
T	Sıcaklık (K)
v	Tarama hızı (mV/s)
ΔE	Puls genliği (mV)
ΔE_b	Basamak potansiyeli (V)
α	Elektron transfer katsayısı
μA	Mikroamper
μL	Mikrolitre
μg	Mikrogram

Kısaltmalar**Açıklamalar****Ads. ASV**

Adsorptif anodik sıyırma voltametrisi

Ads. CSV

Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi

AdDPV

Adsorptif diferansiyel puls voltametrisi

BH

Bağıl hata

BR

Britton–Robinson tamponu

BSS

Bağıl standart sapma

CV

Dönüşümlü voltametri

DKE

Doygun kalomel elektrot

GC

Gaz kromatografisi

GCE

Camsı karbon elektrot

GC/MS

Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi

HMDE

Asılı cıva damla elektrot

HPLC

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

LOD

Gözlenebilme sınırı

LOQ

Tayin sınırı

SHE

Standart hidrojen elektrot

SHMDE

Statik asılı cıva damla elektrot

SWV

Kare dalga voltametrisi

SWSV

Kare dalga sıyırma voltametrisi

1. GİRİŞ

Pestisitler bitkilere zarar veren organizmaları kontrol altında tutmak için kullanılmaktadır. Modern tarım endüstrisi, zararlıları kimyasal türlerin yardımıyla kontrol etmek için büyük çaba harcamakta ve pestisit kullanımı her geçen gün artırmaktadır. Böcek ilaçlarının (insektisitler), mantar ilaçlarının (fungisitler) veya yabancı ot öldürücülerin (herbisitler) uzun süre kullanılmasıyla toprakta pestisitler birikir ve çevre üzerinde kalıcı etki gösterebilirler. Bu pestisit kalıntıları ayrıca yağmur suları ve diğer etkilerden dolayı yeraltı ve yüzey suları ile içme ve sulama sularına taşınabilirler [1].

Pestisitler tarımsal kullanımın yanı sıra sinek, pire, fare gibi canlılardan insan ve hayvanlara bulaşan vektörel hastalıkların (sıtma, dang gibi), süs peyzajı, parklar ve bahçelerdeki istenmeyen otların kontrolünde de kullanılmaktadır [2]. Bundan dolayı işyerleri, evler, okul, park gibi birçok yerlerde pestisite maruz kalınabilir [3]. Ayrıca pestisitlerin etkisini arttıracığından yoğun kullanıma durumunun da önemi büyüktür. İlaç endüstrisinde çalışanlar ile çiftçiler ve tüketiciler pestisitlerden aynı oranda etkilenmezler. Pestisitlere maruz kalma, parkinson, endokrin bozulması, solunum ve üreme bozuklukları gibi sağlık sorunlarına da neden olduğu düşünülmektedir ve ayrıca kanser ile bağlantısının incelendiği çalışmalar da literatürde bulunmaktadır [4].

Pestisitlerin yaygın kullanımının zararlı kalıntı etkilerinden dolayı insanlar tarımsal ürünlerin güvenliği konusunda endişe duymaktadırlar. Bu nedenle, pestisitlerin güvenilir analitik yöntemlerle doğru ve hassas bir şekilde belirlenmesi modern analitik kimyanın görevlerinden biridir. Çevresel numunelerde [5-7] ve ticari formülasyonlarda [8-10] pestisit tayinlerinin elektrokimyasal tekniklerle yapılması üzerine birçok makale vardır. Ancak pestisit kalıntılarının tespiti için en yaygın ve sık kullanılan yöntemler yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC/MS) gibi kromatografik yöntemlerdir [11-13].

Pestisitlerin eser miktardaki tayinleri için elektrokimyasal veya voltammetrik yöntemler de kullanılmaktadır. Bu yöntemlere polarografi, katodik adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads. CSV), anodik adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads. ASV), dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) örnek olarak verilebilir. Elektrokimyasal yöntemler, yöntemin basitliği, ucuzluğu, daha az ön işlem

gerektirmesi, hassasiyet ve analiz süresi açısından kıyaslandığında diğer analitik yöntemlere göre birçok avantaja sahiptir ve ayrıca çevresel kirleticilerin yerinde izlenmesi için uygundur [14-15].

Pestisitler formülasyonlarına, kalıcılıklarına, kimyasal yapılarına, kullanım alanlarına, içerdikleri aktif madde türüne göre olmak üzere birçok farklı şekilde sınıflandırılabilir. Fungisitler zararlı mantarların önlenmesinde, yok edilmesinde ve kontrol edilmesinde kullanılan bir pestisit türüdür.

Bu çalışmada pensikuron fungisitinin elektrokimyasal tayinine yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiştir. IUPAC adı [1- (4-klorobenzil) -1-siklopentil-3-fenilüre] olan pensikuron, fenilüre fungisit sınıfında yer alır. Bu pestisit rhizoctonia solani'nin neden olduğu hastalıkları kontrol etmek için kullanılır [16].

Üre grubunda bulunan pestisitlerin tespiti için çeşitli elektrokimyasal yöntemler bulunmasına rağmen, pensikuronun tayini için durum böyle değildir. Literatürde pensikuron tayini için bazı kromatografik yöntemler vardır [17-19], ancak bu fungisidin voltammetrik davranışı ile ilgili herhangi bir çalışma yoktur.

Bu çalışma, pensikuron fungisitinin camı karbon elektrot (GCE) kullanarak elektrokimyasal özelliklerini inceleyen ve ticari formülasyondaki miktarını belirleyen ilk voltammetrik çalışmadır. Önerilen yöntemin doğruluğunu ve uygulanabilirliğini göstermek için, ayrıca Moncuron-Combi WS 70 ticari formülasyonuna da uygulandı ve sırasıyla %1.58 ve %1.05 bağıl standart sapma ve bağıl hata ile pensikuron tayini yapıldı. Ayrıca pensikuron ve dietofenkarb'ın eş zamanlı tayini de yapıldı ve elektrot tepkime mekanizması önerildi.

2. GENEL BİLGİLER

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından yapılan pestisit tanımı şu şekildedir: Tarımda esas alınan bitkilere zarar veren türleri, insan veya hayvan hastalıklarını taşıyan organizmaları ya da tarım ürünleri, hayvan yemleri veya ahşap ürünleri üretiminde, işlenmesinde veya pazarlanmasında zararlara neden olan hayvanları ya da yabancı otları yok etmek ya da kontrol altına almak için kullanılan kimyasallardır [20]. Kısa sürede etki göstermesi, kullanımının kolay olması gibi faktörlerden dolayı zirai mücadelede pestisit kullanımı fazladır. Ancak gıdalarda, su, toprak ve havada pestisit ve parçalanma kalıntılarının kalmasından dolayı, yoğun ve bilinçsiz kullanımı insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle pestisitlerin eser miktarda tayinleri, daha güvenli kullanımları için önemli hale gelmiştir.

2.1. Pestisitler

2.1.1. Pestisitlerin tarihi

Dünyada pestisit kullanımı M.Ö. 2000'lere kadar gitmektedir. Bilinen ilk pestisit Mezopotamya'da antik Sümer'de yaklaşık 4500 yıl önce kullanılan elementel kükürttür. M.Ö. 1500'e ait bir papirüste pire, bit, eşek arılarına karşı insektisitlerin hazırlanış ve kullanım kayıtları bulunmuştur [21]. M.Ö. 470 yılında Democraticus bitki küfünü önlemek için yapraklarını zeytin ekstreleri ile yağlamış, Romalılar ise sıçanları etkisiz hale getirmek için çöplere bitkisini, Çinliler ağaçları böceklerden korumak için karıncaları kullanmışlardır [22]. 15. yüzyılda arsenik, cıva ve kurşun gibi toksik kimyasallar tarım ürünlerindeki zararlıların öldürülmesinde kullanılmıştır. 17. yüzyılda nikotin sülfat, insektisit olarak kullanılmak üzere tütünden ekstrakte edilmiştir. 19. yüzyılda iki doğal pestisit olan, krizantemden elde edilen pire otu ve tropik bitki köklerinden elde edilen rotenon kullanılmaya başlanmıştır [21].

II. Dünya savaşına kadar sınırlı sayı ve miktarda pestisit kullanılırken, 1940'lı yılların ortalarında yaygın kullanımı başlamıştır. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller'in DDT'nin pestisit olma özelliğini keşfetmesiyle DDT kullanımı yaygın hale gelmiştir. 1943'te bir insektisit olan paration kimyasalı kullanılmaya başlanmıştır [22]. Bundan sonraki 30 yıl boyunca tarımsal üretimin artmasıyla pestisit kullanımı da artmıştır. Yoğun

pestisit kullanımına bağılı olarak bazı sağıık sorunları, çevre kirliliğı sorunları, pestisit kalıntıları sorunları ortaya çıkmış ve pestisitlere dayanıklılık artmış ve pestisit kullanımı sorgulanmaya başlanmıştır. Oluşan toplumsal baskı sonucunda hükümetler bu konularda hukuki düzenlemeler yapmıştır [23].

Türkiye’de pestisit kullanımı 1960’lı yıllarda yaygınlaşmıştır. Türkiye pestisit tüketimine bakıldığında 1979 yılında toplam 8,395 ton iken, 2014 yılında 39,723 tona ulaşmış, yıllık ortalama %11 artış gösteren tüketim, 35 yıllık süreçte 4 kat artmıştır [24].

2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler kullanım alanlarına, kimyasal yapılarına, kalıcılıklarına, formülasyonlarına, içerdiği aktif madde grubuna göre olmak üzere farklı şekillerde sınıflandırılabilirler [25-27]. Pestisitlerin kullanım alanlarına ve işlevlerine göre sınıflandırılmaları Çizelge 2.1 ve 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Pestisitlerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması

Sınıflandırma	Kullanım Alanları
Algisitler	Yosun öldürücüler
Akarisitler	Örümcek öldürücüler
Avisitler	Kuş öldürücüler
Bakterisitler	Bakteri öldürücüler
Fungusitler	Mantar kontrol ediciler
Herbisitler	Yabancı ot öldürücüler
İnsektisitler	Böcek öldürücüler
Kemosterilantlar	Kısırlaştırıcılar
Molluskisitler	Yumuşakça öldürücüler
Nematisit	Nematod kontrol ediciler
Rodentisitler	Kemiricileri öldürücüler

Çizelge 2.2. Pestisitlerin etki türlerine göre sınıflandırılması

Sınıflandırma	İşlevleri
Yaprak dökücüler	Bitkilerin yaprağını dökerek etkilerler
Kurutucular	Bitkileri kurutucu etki yaparlar
Dezenfektanlar	Mikroorganizmaları etkisiz hale getirirler
Kaçırıcılar	Böcek ve kuşları kaçırlar
Çekiciler	Böcekleri onları yok edecek sisteme doğru çekerler
Kısırlık yapanlar	Böceklerde kısırlaştırıcı etki yaparlar
Büyüme düzenleyicileri	Böcek veya bitkilerin büyümelerini geciktirirler veya hızlandırırlar

2.1.3. Pestisitlerin çevreye etkisi

Tarımda ilaç kullanımı artan dünya nüfusu nedeniyle önemli bir gereksinim olurken bilinçsiz ve hatalı kullanım sonucunda da insan ve çevre sağlığı problemleri hızla ortaya çıkmaktadır. Tarımsal alanlarda zirai mücadele için kullanılan pestisitler toprağa, hava ve suya oradan da insanlara ve bu ortamda yaşayan canlılara geçmektedir [21]. Atmosfere buhar ve partikül halinde karışan pestisitler havaya karışır, rüzgar yoluyla taşınır, yağışlarla tekrar yeryüzüne döner ve bu nedenle hedef olmayan organizmalara ulaşmış olur. Günümüzde pestisitlerin ilaçlanan bölgelerden uzaklara taşınmasında atmosferin rol oynadığı bilinmektedir [28]. Pestisitlerin çevreye verdiği zararlar, sadece uygulama yöntemi ve pestisit cinsine bağlı değildir. Bazen pestisitlerin parçalanma sonucu oluşan ürünleri de ana pestisitten daha zararlı ve kalıcı olabilir [24].

Pestisitlerin insan ve hayvan vücuduna girişi üç şekilde olabilir:

1. Solunum yoluyla
2. Ağız yoluyla
3. Deri yoluyla

Bu yollardan hangisiyle olursa olsun bir defada alınan doz ölümle sonuçlanabilecek şekilde ise bu tip zehirlenmelere akut toksisite denir. Tekrarlı alımlarla vücutta birikerek, ölüme bu birikim sonucu sebep olan zehirlenmelere de kronik toksisite denir [29].

Akut zehirliliğin ölçüsü LD₅₀ değeridir. Bu değer belirli bir süre sonunda popülasyonun %50'sini öldürmek için yeterli olan doz olarak tanımlanabilmektedir. Bir bileşiğin LD₅₀ değerinin düşmesi o bileşiğin zehirliliğinin arttığını göstermektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), pestisitleri üç farklı zehirlilik sınıfına ayırmıştır [30].

- I. Sınıf: (a) Son derece zehirli, LD₅₀ değeri <5 mg kg⁻¹
(b)Yüksek derecede zehirli, LD₅₀ değeri 5–50 mg kg⁻¹
- II. Sınıf: Kısmen zehirli, LD₅₀ değeri 50–500 mg kg⁻¹
- III. Sınıf: Çok az zehirli, LD₅₀ değeri >500 mg kg⁻¹

2.1.4. Pestisitlerin kullanımında dikkat edilmesi gereken hususlar

Pestisitlerin bilinçsiz ve yoğun kullanımı, pestisit kalıntılarına maruz kalınmasıyla insan ve çevre sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bu zararların en aza indirilmesi için dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir[10]:

- i. ABD Çevre Koruma Örgütü olan US EPA'ya göre çevreyi kirletme potansiyeli düşük olan, insan sağlığına ve hedef dışı organizmalara az etkili, dayanıklılığı az olan pestisitler kullanılmalıdır.
- ii. Kullanılan pestisitinin ilk etkisi yüksek ancak kalıcılığı daha az olmalıdır.
- iii. Hedef alınan zararlı organizmanın biyolojisine en uygun pestisit, en etkin ilaçlama ile, azami koruma önlemleri alınarak yapılmalıdır.
- iv. Önerilen dozda pestisit kullanılmalıdır.
- v. Pestisit karışımı yapılacaksa, kimyasal karışım uygulama yerinde yapılmalıdır.
- vi. Pestisitlere ait MRL değerleri değiştiğinde, ilaçlama ile hasat arasındaki süre de güncellenerek kalıntı sorunu giderilebilir.
- vii. Uygulama yapılan aletlerin bakım ve kalibrasyonu düzenli olarak yapılmalı, uygulama sırasında kullanılan giysi, eldiven, maske ve gözlük gibi malzemelerin kullanıma uygunluğu kontrol edilmelidir.

- viii. Pestisit uygulamasını yapacak olan kişiler eğitilmeli, uygulama öncesi gerekli önlemlerin alınması sağlanmalıdır.
- ix. Uygulama sırasında kesinlikle bir şey yenmemeli, içilmemeli, göze ve ağıza dokunulmamalı, ilaçlama sonrası eller ve yüz bol su ile yıkanmalıdır.
- x. Pestisit uygulanması uygun hava şartlarında yapılmalıdır, böylelikle rüzgarla pestisit farklı bölgelere taşınma riski azaltılmış olur.
- xi. Uygulama sırasında kullanılan malzemeler ilaçlamadan sonra uygun koşullarda imha edilmelidir.

2.2. Elektrokimya Hakkında Genel Bilgiler

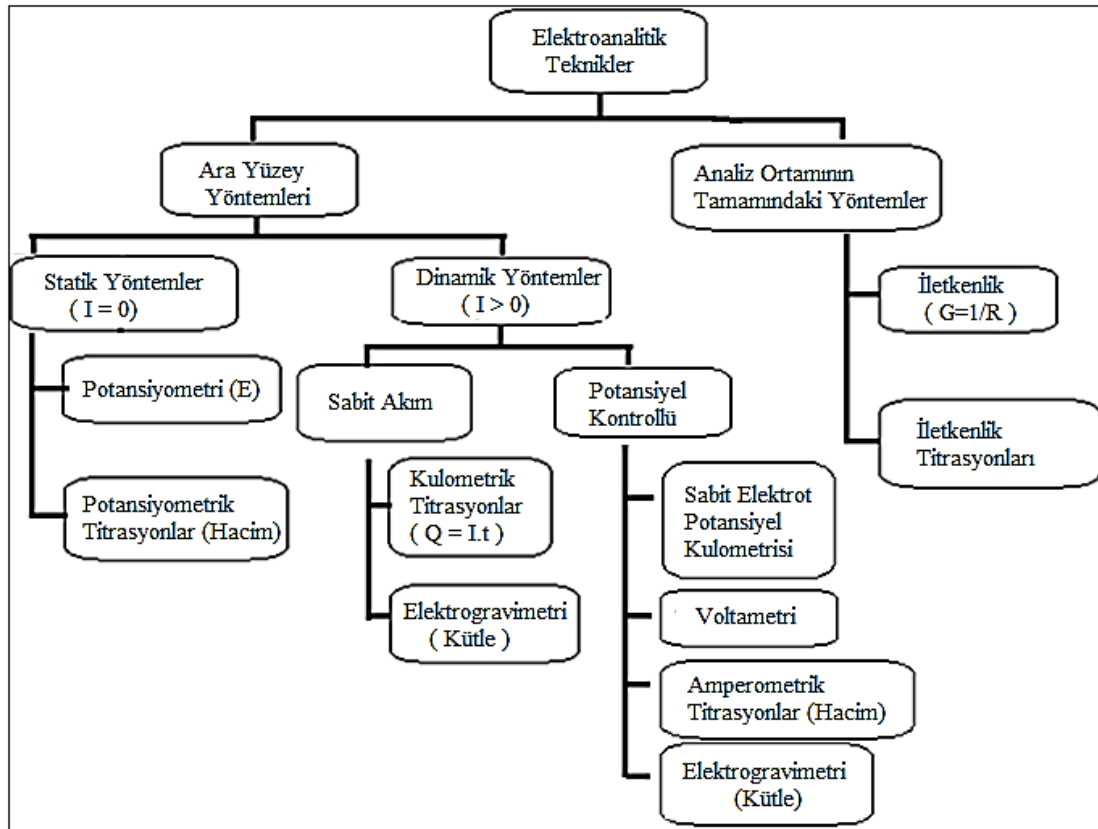
2.2.1. Elektrokimya

Elektrokimya, kimya ile elektrik arasındaki ilişkiyi inceleyen bir kimya dalıdır. Potansiyel, akım, yük gibi elektriksel büyüklüklerin ölçümleri ve kimyasal türler ile olan ilişkilerine dayanır [31]. Elektroaktif türlerin indirgenme veya yükseltgenme tepkime süreçlerine bağlı olarak elektriksel faktörlerden kimyasal dönüşümleri gerçekleştirilir ya da kimyasal dönüşümlerden elektriksel faktörler üretilebilir. Bu işlemler elektrokimyasal hücre adı verilen düzenek içerisinde, elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Hücre, analitin bulunduğu çözelti ortamı ile referans, karşıt ve çalışma elektrotlardan oluşan elektrot sistemini içermektedir.

Elektroanalitik kimya, analitin elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen elektriksel sinyallerden yararlanılarak miktar tayinine geçilmesine dayanan metotlar topluluğudur [32]. Elektroanalitik yöntemlerin tercih edilmesinin nedeni olarak, analiz süresinin kısa olması, ön işleme duyulan ihtiyacın az olması, düşük tayin sınırlarına inilebilmesi, ucuz ve taşınabilir cihaz kullanımı gibi birçok avantajı sayılabilir. Elektroanalitik yöntemlerde miktar tayininin yanı sıra indirgenme veya yükseltgenme elektrot tepkimelerindeki aktarılan elektron sayısının tespiti, adsorpsiyon, tepkime hızı ve denge sabitleri gibi verilerin elde edilmesi de önemli bir yere sahiptir [32-33]. Kısacası elektroanalitik yöntemler elektroaktif türlerin nicel ve nitel analizleri hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca

bu yöntemlerde kullanılan kimyasal maddelerin, özellikle organik çözücülerin miktarının çok az olması çevre açısından oldukça önemlidir [34].

Elektroanalitik ölçümlerin potansiyometrik (statik yöntemler) ve potansiyostatik (dinamik yöntemler) olmak üzere iki temel türü vardır (Şekil 2.1). Potansiyometrik ve potansiyostatik yöntemlerin ikisinde de elektrokimyasal hücreyi kurmak için en az iki elektrot ve bir elektrolit çözeltisi gerekmektedir.



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi

(I=akım, E= potansiyel, R=direnç, G=iletkenlik, Q=yük miktarı, t=zaman)

Potansiyometrik yöntemler, akımın sıfır veya sıfıra yakın olduğu ve potansiyelin (E) derişime (C) bağlı olarak değişimine dayanan elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde akım geçişi olmaz, net faradayik tepkime meydana gelmez ve çoğunlukla potansiyel sistemin termodinamik özellikleri tarafından kontrol edilir. Elektrodun yüzey alanı, kütle transferi, elektrodun şekli gibi değişkenler potansiyele doğrudan etki etmez.

Potansiyostatik (potansiyel kontrollü) yöntemler, elektrot-çözelti ara yüzeyindeki yük transferi süreçlerini inceler. Bu yöntem çalışma elektrotunun yüzeyinde gerçekleşen yük transfer sürecinde meydana gelen akımın ölçülmesi prensibine dayanır. Potansiyostatik yöntemler ile indirgenebilen ya da yükseltgenebilen elektroaktif kimyasal türler ölçülebilir. Fonksiyonel grubun yapısı hakkında elde edilen bilgi, bazen elektroaktivitesini tahmin etmede kullanılabilir. Ancak elektroaktif bir grubu bulunmayan türler de elektroaktif türler vasıtasıyla dolaylı yoldan tayin edilebilirler.

Potansiyostatik yöntemlerin amacı, incelenen analitin derişimine bağı olan bir akım elde etmektedir. Bu analitin yükseltgenme veya indirgenme tepkimesi esnasında ortaya çıkan akımın ölçülmesiyle olur.



O ve R redoks çiftinin indirgenmiş ve yükseltgenmiş şekilleridir. Böyle bir tepkime elektron transferini kinetik olarak uygun hale getiren potansiyel aralığında gerçekleşir. Termodinamiğin yasalarının geçerli olduğu sistemlerde elektrot potansiyeli, elektroaktif türlerin derişimlerinin (C_O , C_R) Nernst denkleminde yerlerine yazılması ile hesaplanabilir.

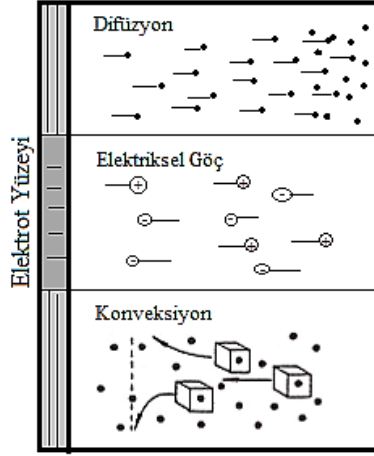
$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} \quad (2.2)$$

Nernst eşitliğindeki, E° indirgenen ya da yükseltgenen türün standart potansiyeli, R evrensel gaz sabiti ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T sıcaklık (K), n aktarılan elektron sayısı ve F Faraday sabitidir (96487 kulon).

Elektrokimyasal tepkimeler birkaç basamakta gerçekleşir. Bu tepkimenin hızını en yavaş basamak belirler. Elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine kütle taşınması, ara yüzeyde elektron aktarımı ve ana çözeltiye ürünün taşınması ile gerçekleştiği bilinmektedir. Daha karmaşık elektrokimyasal tepkimelerde ise elektron aktarımından önce çözeltide gerçekleşen kimyasal tepkimeler vardır.

Kütle taşınması ya da elektron aktarımı bileşiğin türü ve deneysel parametrelerden etkilenir. Destek elektrolitin türü, elektrot malzemesinin yapısı, uygulanan potansiyel, biriktirme süresi gibi parametreler elektron aktarımını ve analitin elektrot yüzeyine

taşınmalarını etkileyen faktörlerdir. Kütle taşınması difüzyon, elektriksel göç ve konveksiyon olmak üzere üç farklı yolla gerçekleşir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Elektrot yüzeyine kütle taşınma yolları

Difüzyon, çözeltinin iki bölgesi arasındaki derişim farkından dolayı elektroaktif türün derişimin fazla olduğu ana çözeltiden daha seyreltik olan elektrot yüzeyine hareket etmesidir.

Elektriksel göç, yüklü olan taneciklerin elektriksel alan boyunca hareket etmesidir.

Konveksiyon, maddenin elektrot yüzeyine karıştırma, elektrodun dönmesi ya da titreşimi gibi mekanik yollarla taşınmasıdır.

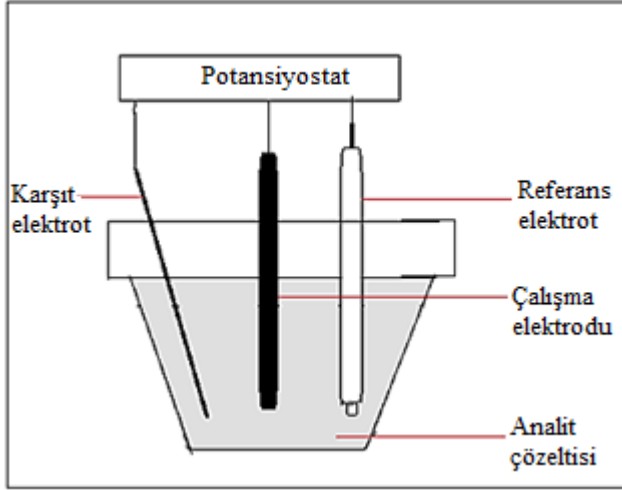
2.2.2. Elektrokimyasal sistemler

Çok sayıda voltametrik yöntem türü bulunmasına rağmen bu yöntemlerin temel prensipleri ve uygulamaları benzer elektrokimyasal teoriden türetilmiştir. Elektroanalitik sistemlerin, voltametrik çalışmalarda temel bileşenleri elektrokimyasal hücre, potansiyostat ve bilgisayardır.

Hücre

Elektrokimyasal hücreler çalışılan analit ile tepkime vermeyen teflon, cam, polietilen gibi malzemelerden üretilir. Tipik bir elektrokimyasal hücrede üçlü elektrot sistemi, destek

elektrolit ve çözücüde çözülmüş halde bulunan numune vardır (Şekil 2.3). Üçlü elektrokimyasal hücre sistemi çalışma (indikatör) elektrotu, referans elektrotu ve karşıt elektrottan oluşur.

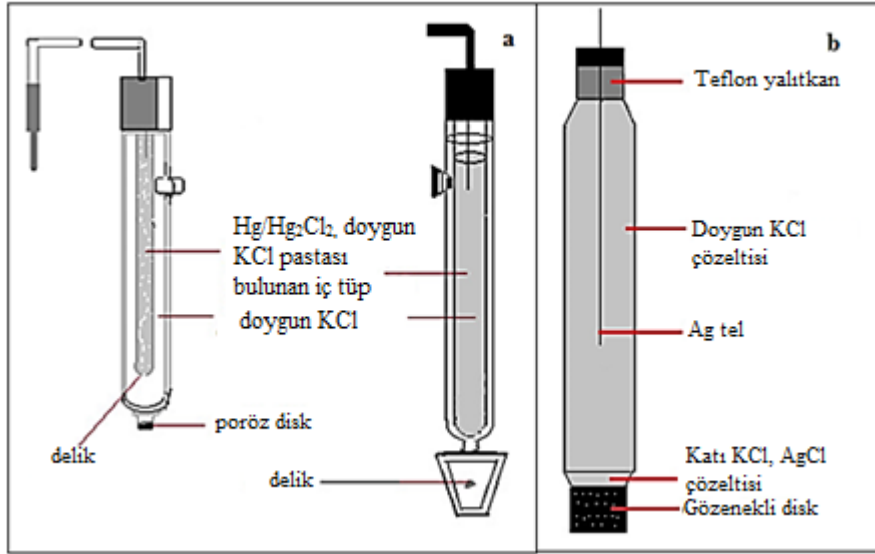


Şekil 2.3. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi

Çalışma elektrodu, elektrot yüzeyinde tepkimelerin gerçekleştiği elektrottur. Referans elektrot sabit bir potansiyele sahip, çalışma elektrodunun geriliminin kıyaslandığı elektrottur. Karşıt elektrot ise, genel olarak platin tel gibi inert bir maddeden oluşan ve elektrokimyasal hücre içerisinde referans elektrodun polarize olmasını engelleyerek akımın aktarılması sağlayan elektrottur [35].

Referans elektrotlar

Çalışma elektrodunun potansiyelinin bağlı olarak ölçülebilmesine olanak sağlayan, sabit bir potansiyele sahip, polarize olmayan elektrotlardır. Referans elektrotlar Nernst eşitliğine uygun davranmalı, tekrar kullanılabilmeli, kolayca hazırlanabilmelidir. [36-37] Doygun kalomel elektrot (DKE) ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) (Şekil 2.4) elektrot yaygın olarak kullanılan referans elektrotlardır. Standart hidrojen elektrotun (SHE) ise laboratuvar şartlarında kullanımı zordur.



Şekil 2.4. a) Doygun kalomel elektrot b) Ag/AgCl elektrot

Karşıt elektrotlar

Kimyasal olarak inert olan elektrotlardır. Elektrik akımını ileten inert malzemelerden yapılmıştır. Karşıt elektrotlar referans elektrodun polarize olmasını engelleyerek elektrik akımını çalışma elektroduna aktarırlar. Karşıt elektrot olarak genellikle platin tel (Şekil 2.5) kullanılırken bazı durumlarda altın ve grafitten üretilen elektrotlar da kullanılabilir [36].

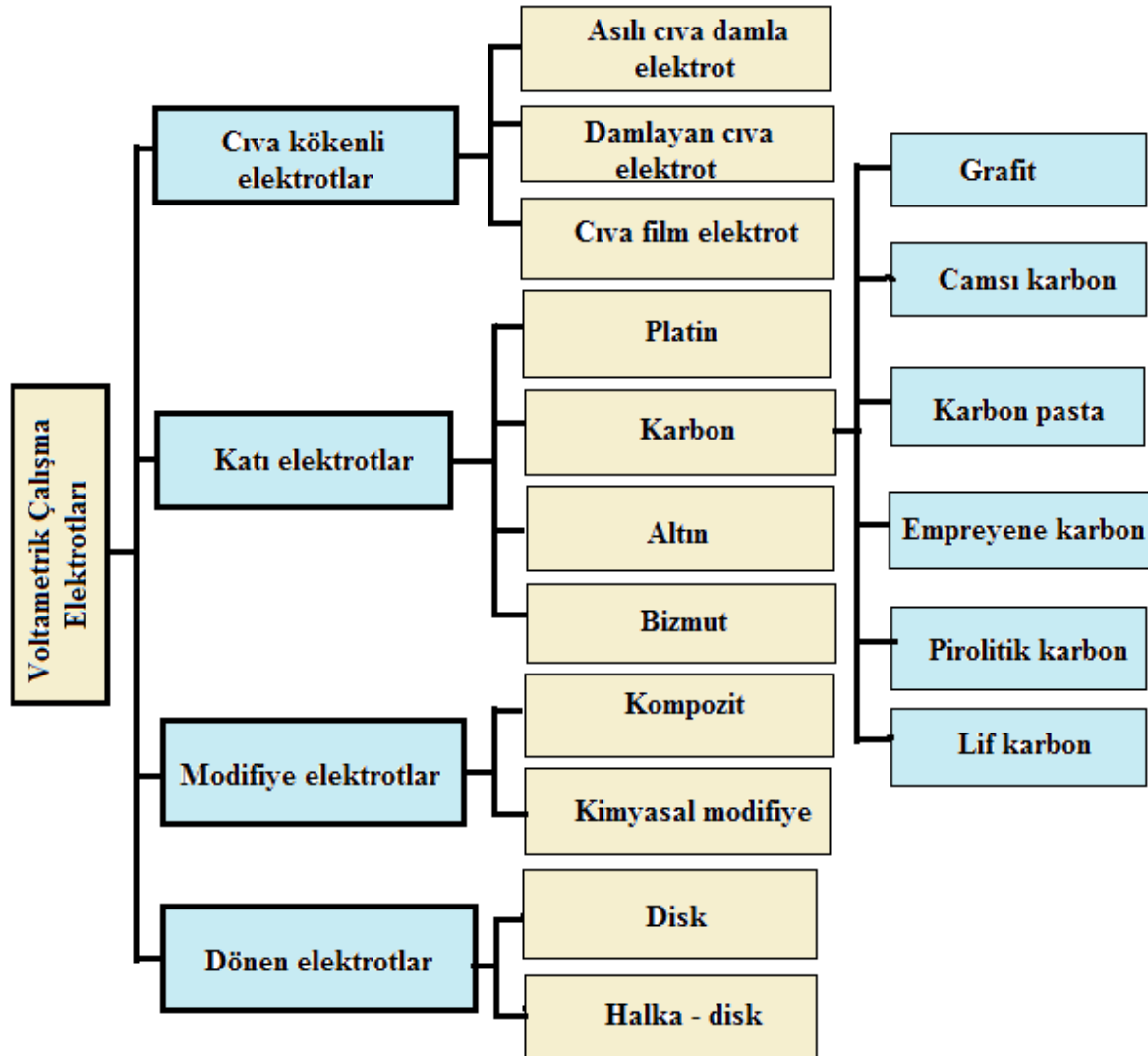


Şekil 2.5. Platin tel elektrotlar

Çalışma (indikatör) elektrotlar

Elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği elektrotlardır. Çalışma elektrodu yüzeyine uygulanan potansiyelle elektroaktif türün indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur.

Çek kimyager Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen cıva elektrotlardan günümüze kadar, birçok materyalden yapılmış çalışma elektrotları üretilmiştir. Çalışma elektrotlarının yapımında kullanılan malzemeler voltametrik işlemlerin performansını da etkilemektedir. Bu nedenle, çalışma elektrotları cıva damlasından platine kadar çok farklı materyal ve geometrik yapılardan oluşabilir (Şekil 2.6). Cıva, altın, platin, camsı karbon ve bor doplanmış elmas elektrot yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotlarıdır.

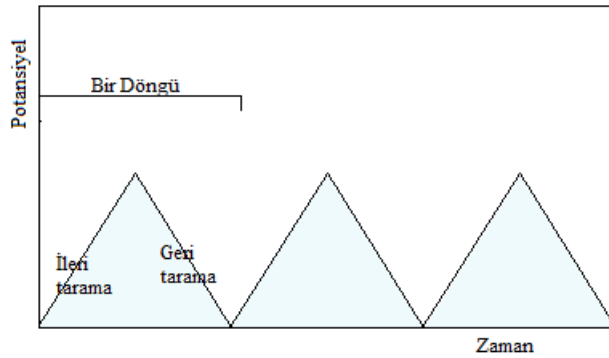


Şekil 2.6. Voltametrik çalışmalarda kullanılan farklı çalışma elektrotları

potansiyeline sahip olması, tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olması nedeniyle elektroanalitik tayinlerde yaygın olarak kullanılırlar.

2.2.3. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal tepkimeler hakkında nitel bilgi edinmek için yaygın kullanılan elektroanalitik tekniktir. Dönüşümlü voltametrizde ileri ve geri yönde gerilim taraması yapılır. Tarama bir üçgen biçimindedir; potansiyel istenilen dönüşüm noktasına kadar doğrusal olarak artırılır ve aynı hızda, başlangıç noktasına kadar düşürülür (Şekil 2.8). İstenilen bilgilere bağlı olarak tek veya çoklu döngü kullanılabilir. Potansiyostat, uygulanan potansiyelden kaynaklanan akımı ölçer, elde edilen cevap eğrilerine dönüşümlü voltamogram denir.



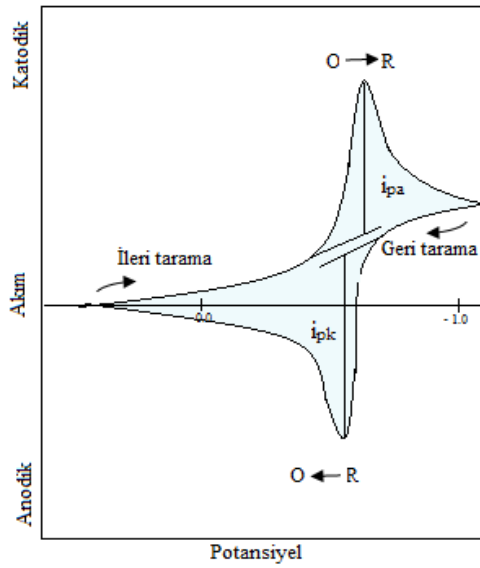
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametri boyunca çalışma elektrodu yüzeyinde uyarma sinyalinin grafiksel gösterimi

Dönüşümlü voltametrizde nicel analiz yapmak mümkündür ancak bunun için pratik bir yöntem değildir. Nitel analiz ise pik potansiyellerinden faydalanılarak yapılır. Bu yöntem ile elektrokimyasal tepkimenin mekanizması hakkında bilgi sahibi olunabilir. Dönüşümlü voltamogram yardımıyla tepkimenin tersinir, tersinmez ya da yarı tersinir olup olmadığı anlaşılabilir.

Tersinir tepkimeler

Tersinir tepkimeler ileri yönde tarama sonucunda gözlenen indirgenme (veya yükseltgenme) piki ile birlikte geri yönde yapılan taramada da aynı büyüklükte bir yükseltgenme (indirgenme) pikinin görüldüğü tepkimelerdir (Şekil 2.9).

Başlangıçta ortamda yalnızca yükseltgenmiş “O” formunun olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle ilk yarı döngü için negatif bir potansiyel yönünde tarama seçilir. Uygulanan potansiyel tepkimenin karakteristik E° değerine yaklaştığında katodik akım artmaya başlar. İndirgenmiş form olan “R” elektrot yüzeyinde ya da çözeltidedir. İndirgenme işleminin gerçekleştiği potansiyel bölgesini (pikin en az $90/n$ mV ötesi) geçtikten sonra potansiyel taramasının yönü tersine çevrilir. Tersine taramada ileri yarım döngüde üretilen “R” tekrar “O”ya yükseltgenir ve anodik pik ile döngü tamamlanmış olur.



Şekil 2.9. Tipik bir dönüşümlü voltamogram (I_{pa} : anodik pik akımı I_{pk} : katodik pik akımı O: yükseltgenmiş tür, R: indirgenmiş tür)

Tersinir tepkimeler için (25°C 'de) elde edilen pikin maksimum değeri (I_p), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir. Tersinir bir elektrokimyasal tepkime için bu eşitlik;

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte;

I_p : pik akımı (A)

n : transfer edilen elektron sayısı (mol)

A : elektrodun yüzey alanı (cm^2)

C : derişim (mol/cm^3)

D : difüzyon katsayısı (cm^2/s)

v : tarama hızı (V/s)

Eşitliğe göre, akım derişim ile doğru orantılıdır. Derişim arttıkça elde edilecek pik akımı da artacaktır. Uygulanan tarama hızlarının karekökü alınarak ölçülen pik akımları grafiğe geçirildiğinde, grafiğin doğrusal olması tepkimenin tersinir olduğunu gösterir. Tersinir tepkimeler için anodik ve katodik pik akımlarının oranı yaklaşık birdir.

$$\left| \frac{i_{pa}}{i_{pk}} \right| = 1 \quad (2.4)$$

Tersinir tepkimeler için anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark $59/n$ mV kadar olmalıdır.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = \frac{59}{n} mV \quad (2.5)$$

Pik potansiyelleri arasındaki bu fark tersinirlik kriteri olarak kullanılır. Tersinir tepkimelerde pik potansiyelleri (anodik ve katodik pik) tarama hızından bağımsızdır. Ayrıca yarı pik potansiyeli ($E_{p/2}$) ile yarı dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$) ilişkilendirilmesi mümkündür:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{28}{n} mV \quad (2.6)$$

Tersinmez tepkimeler

Tam tersinmez tepkimeler indirgenme (veya yükseltgenme) pikinin karşılığında herhangi bir yükseltgenme (veya indirgenme) pikinin görülmediği tepkimelerdir. Tersinmez tepkimelerde tarama hızı düşüken elektron aktarım hızı yüksek olduğundan sistem tersinir gibi görünebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşmaya başlarsa bu tepkime tersinmezdir. Bu nedenle tarama hızının artmasıyla ΔE_p değerinin büyümesi tersinmez tepkimenin göstergesi kabul edilebilir.

Tersinmez tepkimeler için pik akımı aşağıdaki denklemlerle bulunur.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (2.7)$$

Eşitlikte verilen α elektron transfer katsayısı ve n_a aktarılan toplam elektron sayısıdır. Tersinmez tepkimelerde de pik akımı, derişim ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

Yarı tersinir tepkimeler

Bir sistemde akım, hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise sistem yarı tersinirdir. Yarı tersinir bir sistemde I_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir. E_{pk} , v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

2.2.4. Polarografi

Polarografi, damlayan cıva elektrodun çalışma elektrodu olarak kullanıldığı voltametik yöntemle denir ve elde edilen akım-voltaj eğrilerine ise polarogram denir. Cıva elektrodun yüzeyinin yenilenebilir olması, geniş katodik potansiyel aralığında çalışmaya imkan vermesi nedeniyle polarografi birçok indirgenebilir türün belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Cıva elektrodun dezavantajı ise anodik potansiyel çalışma aralığının sınırlı olması ve gerekli önlemler alınmazsa toksik olmasıdır.

Polarografik bir hücrede üçlü elektrot sistemi kullanılır. Çalışma elektrodu kolaylıkla polarize olabilen cıva elektrot, karşıt elektrot platin elektrot ve referans elektrot doygun kalomel elektrot veya Ag/AgCl elektrottur. Bu sistemde çalışma ve referans elektrot arasına potansiyel uygulanarak, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür.

Polarografi tekniğinde doğrusal olarak artan uyarma sinyali kullanılarak potansiyel taraması yapılır. Çalışma elektroduna uygulanan doğrusal potansiyel taraması ile indirgenme ya da yükseltgenme difüzyon akımı elde edilir. Bu teknikte potansiyel taraması katodik yönde yapıldığında uygun potansiyelde analit indirgenmeye başlar ve indirgenme pik akımı ölçülür. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme tepkimesi sonucunda elektrot yüzeyinde derişim azalır. Ana çözelti ile elektrot yüzeyi arasında bir derişim farkı oluşur. Difüzyon kontrollü gerçekleşen bu difüzyon akımı Ilkovic eşitliği ile gösterilir.

$$i_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte;

i_d : difüzyon akımı (A)

n : mol başına aktarılan elektron sayısı

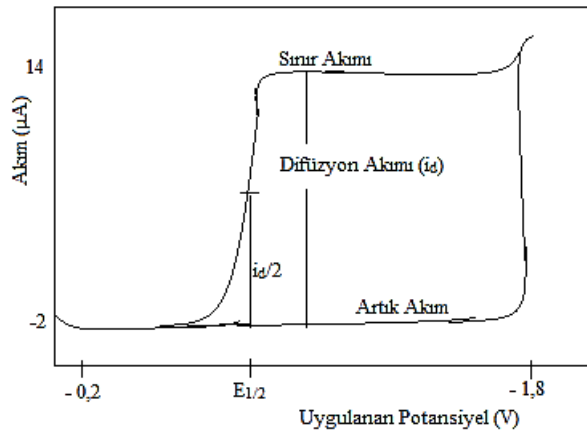
m : cıvanın kütle akış hızı (g/s)

t : damla ömrü (s)

C : analit derişimi (mol/cm³)

D : difüzyon katsayısı (cm²/s)

Normal polarografide, uygulanan potansiyele karşılık elde edilen akımın grafiğe geçirilmesi ile S dalgası elde edilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Normal bir polarografide elde edilen S dalgası

Sınır akımı ile artık akım arasında kalan akım aralığına difüzyon akımı denir. Difüzyon akımının yarısına denk gelen potansiyel, yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) olarak adlandırılır. Tersinir bir tepkime için potansiyel akım eşitliği Heyrovsky-Ilkovic eşitliği ile verilir;

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.9)$$

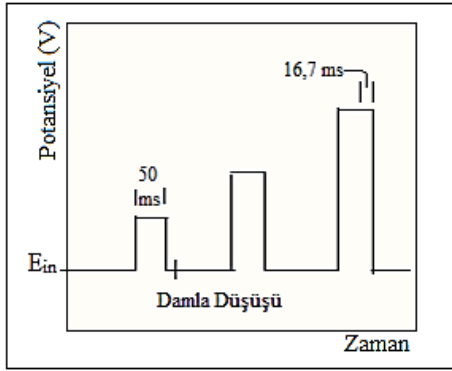
Polarografik yöntemde difüzyon akımı nicel analizde, yarı dalga potansiyeli nitel analizde kullanılır.

2.2.5. Puls voltametrisi

Puls voltametri teknikleri faradayik akımın kapasitif akıma oranının en yüksek olduğu yerde ölçüm olarak 10^{-8} M gibi düşük derişimde madde tayini yapılmasına olanak sağlar. Bu yöntemlerde çalışma elektroduna her biri yaklaşık 50 ms süren potansiyel pulsu uygulanarak, faradayik ve faradayik olmayan akım arasındaki oran artar böylece yöntemin duyarlılığı artmış olur. Normal puls ve diferansiyel puls olmak üzere ikiye ayrılır. Puls voltametrik yöntemler arasındaki fark uyarma dalga biçimi ve oluşan akım potansiyel eğrisinden oluşur.

Normal puls voltametri

Normal puls polarografi tekniğinde her damla ömrünün sonuna yakın bir yerde cıva damlalarına artan genlikli pulslar uygulanır. Damla ömrünün son 16,7 ms'sinde akım ölçüm farkı alınır. Bu sırada yükleme akımının katkısı sıfıra yakındır. Elde edilen voltamogram sigmoidal şekle sahiptir.

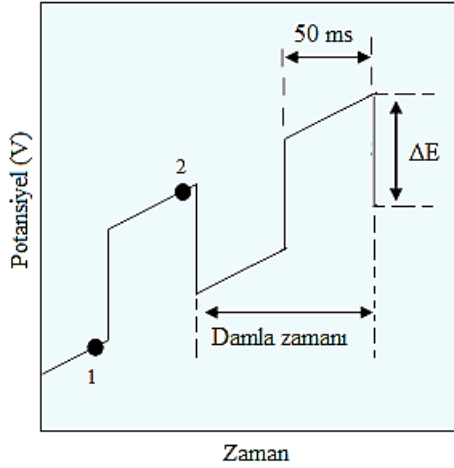


Şekil 2.11. Normal puls voltametrizde damla düşüşü ve puls uygulanması

Diferansiyel puls voltametri

Diferansiyel puls voltametrisi inorganik ve organik türlerin analizleri için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde örneğin cıva çalışma elektroduna, damla düşmeden hemen önce, doğrusal olarak artan potansiyel üzerine puls uygulanır (Şekil 2.12). Diferansiyel puls voltametrisinde iki akım ölçümü yapılır. İlki puls uygulanmadan hemen önce (1'de), ikinci ölçüm ise puls süresinin sonunda (2'de) yapılarak aralarındaki fark

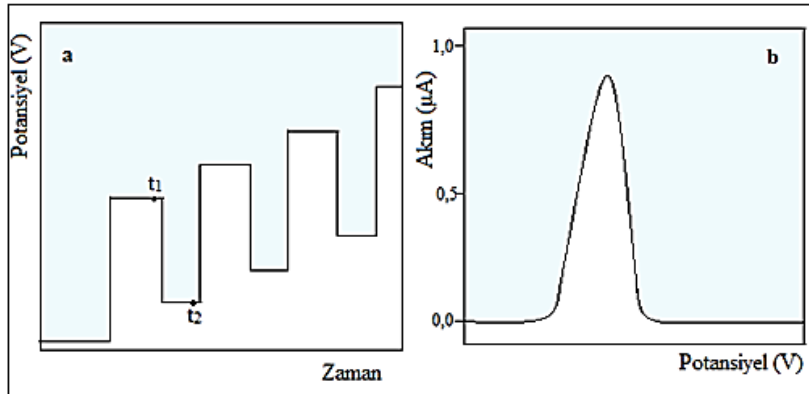
(diferansiyel) alınır. Uygulanan potansiyele karşı elde edilen bu iki akım arasındaki fark grafiğe geçirilir, sonuçta elde edilen voltamogram pik şeklindedir ve pik yüksekliği analitin derişimi ile orantılıdır. Yöntem 10^{-8} M'a kadar tayin imkanı vermektedir.



Şekil 2.12. Diferansiyel puls voltametrinde uyarma sinyali

2.2.6. Kare dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisinde çalışma elektroduna doğrusal olarak artan potansiyel uygulamasının yanı sıra kare dalga şeklinde pulsar uygulanır (Şekil 2.13a). Bu teknikte akım kare dalga döngüsü sırasında, ilki ileri yönlü pulsun sonunda (t_1) ikincisi geri yönlü pulsun sonunda (t_2) olmak üzere iki defa ölçülür. Voltamogram bu ölçülen akımların farkının uygulanan potansiyele karşı çizilmesiyle oluşur. Akım elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır ve elde edilen voltamogram pik şeklindedir (Şekil 2.13b).



Şekil 2.13. Kare dalga voltametrisinde a) uyarma sinyali b) elde edilen voltamogram

Kare dalga voltametri yönteminde yüksek tarama hızında çalışma yapılabilir ve bu durum analitik çalışmaların kısa sürede tamamlanmasına izin verir. Böylelikle bir voltamogram saniyeler içerisinde elde edilebilir.

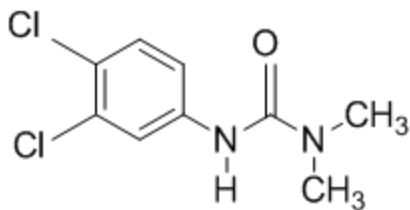
2.2.7. Sıyırma analizleri

Sıyırma teknikleri eser düzeydeki elektroaktif türlerin tayini için sıklıkla kullanılan ve diğer elektrokimyasal yöntemlere göre duyarlılığı daha fazla olan bir yöntemdir. Bu yöntemin diğer yöntemlerde farkı ön biriktirme aşaması olmasıdır. Bu aşama sayesinde elektrot yüzeyinde 100 – 1000 oranında zenginleştirme sağlanabildiğinden tayin sınırı 10^{-10} M'a kadar inebilir.

Sıyırma teknikleri temel olarak iki aşamadan oluşur. Birinci kısımda yani biriktirme basamağında analit karıştırma ile elektrot yüzeyinde biriktirilir. İkinci basamakta ise elektrot yüzeyinde biriken tür uygun voltametrik yöntem ile potansiyel taraması yapılarak yüzeyden sıyrılır. Analiz sonucunda elde edilen akım analitin derişimi ile doğru orantılı olduğundan sıyırma teknikleri ile nicel analiz yapılabilir. Katodik sıyırma voltametrisi, anodik sıyırma voltametrisi ve adsorptif sıyırma voltametrisi yaygın olarak kullanılan sıyırma teknikleridir.

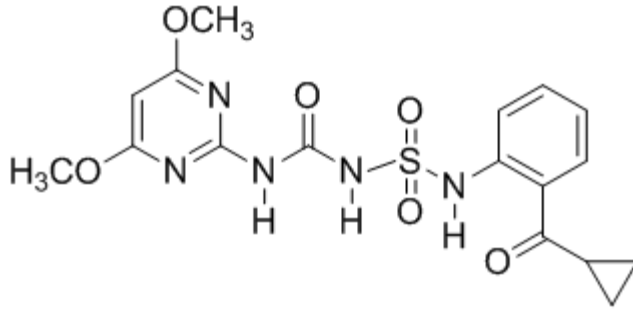
2.3. Üre Grubu Pestisitlerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Tayinlerine Yönelik Çalışmalar

Zarei ve Khodadadi (2017) bir fenilüre herbisit olan diuran (N-(3,4-diklorofenil)-N,N-dimetilüre) (Şekil 2.14) tayini için azaltılmış grafen oksit-altın nanoparçacıkları/Nafion (rGO-AuNP'ler / Nafion) kompozit film ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot (GCE) kullanmışlardır. Çalışmada adsorptif diferansiyel puls voltametrisi (AdDPV) kullanılmış ve gözlenebilme sınırı (C_{LOD}); 0,3 nM bulunmuştur [38].



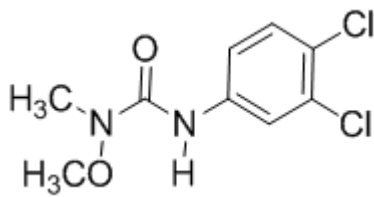
Şekil 2.14. Diuran herbisitinin moleküler yapısı

Sarıgül ve İnam (2009) sülfonilüre sınıfından siklosülfamuron herbisitinin (Şekil 2.15) elektrokimyasal davranışını damlayan cıva elektrot ile incelemişlerdir. Kare dalga sıyırma volatametrisi (SWSV) kullanarak gerçekleştirilen çalışmada -1348 mV'da siklosülfamuronun indirgenme piki gözlenmiştir. Siklosülfamuron için yapılan çalışmada LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 3,5 ve 10 $\mu\text{g/L}$ bulunmuştur [39].

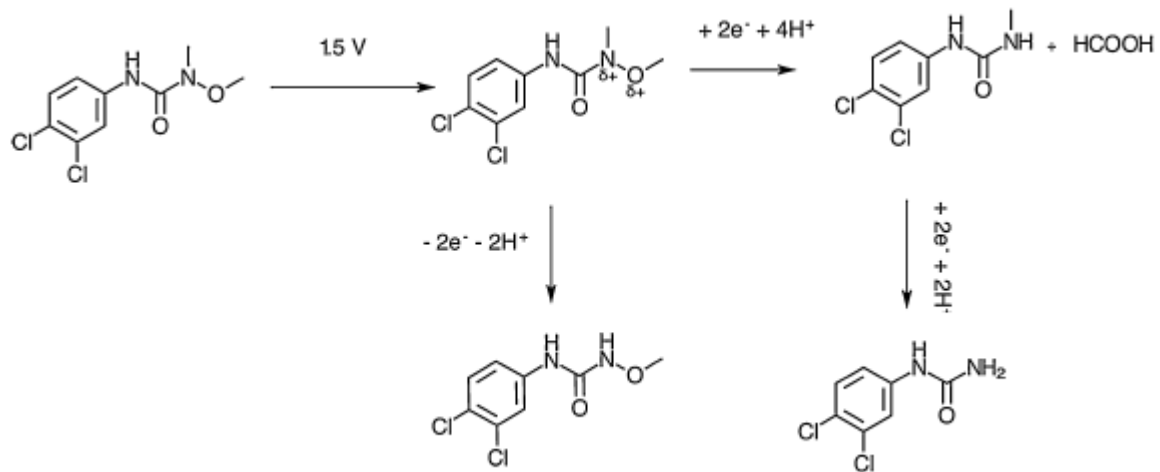


Şekil 2.15. Siklosülfamuron herbisitinin moleküler yapısı

Siara ve arkadaşları (2014) fenilüre herbisit sınıfında olan linuronun (Şekil 2.16) tayinini zeolit ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot kullanarak yapmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda kalibrasyon grafiğinden doğrusal çalışma aralığı 87,36 nmol/L – 625,72 nmol/L ve gözlenebilme sınırı (LOD) 22,57 nmol/L bulunmuştur. Ayrıca linuron için yükseltgenme mekanizması önerilmiştir (Şekil 2.17) [9].

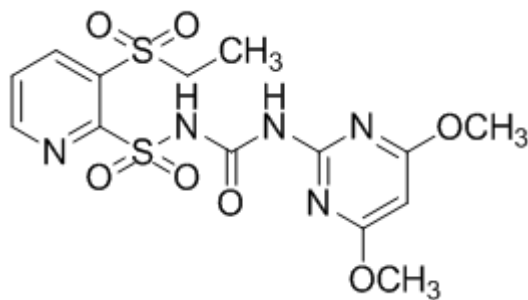


Şekil 2.16. Linuron herbisitinin moleküler yapısı



Şekil 2.17. Linuronun modifiye edilmiş karbon pasta elektrot üzerinde önerilen yükseltgenme mekanizması [9]

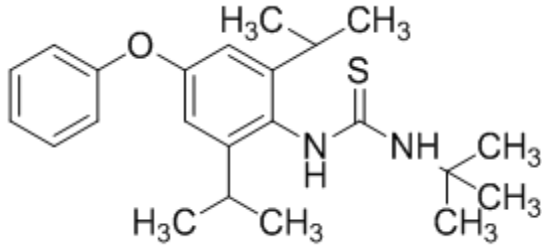
Demir ve İnam (2014) sülfonilüre herbisit sınıfından rimsülfüronun (Şekil 2.18) elektrokimyasal davranışını kare dalga sıyırma voltametrisi ile incelemişlerdir. Rimsülfüronun analitik tayini için deneysel parametreler optimize edilmiştir. Çalışma asılı cıva damla elektrot (HMDE) üzerinde pH 3,0 Britton-Robinson tamponunda yapılmış ve – 600 mV’da (Ag/AgCl’ e karşı) indirgenme potansiyeli gözlenmiştir. Kalibrasyon grafiği çizilerek LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 1,32 µg/L ve 4,39 µg/L bulunmuştur [7].



Şekil 2.18. Rimsülfüron herbisitinin moleküler yapısı

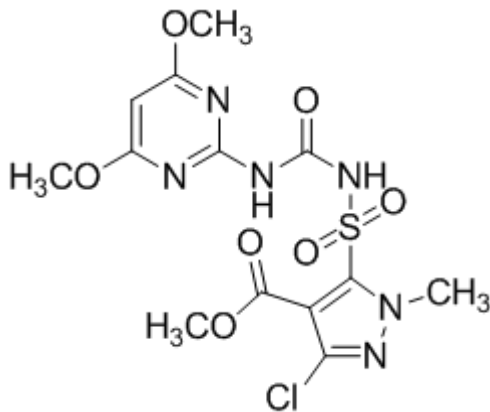
İnam ve Tekalp (2011) diafentiuron (Şekil 2.19) insektisitinin tayini için kare dalga sıyırma voltametrisi ile statik asılı cıva damla elektrodu (SHMDE) kullanarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Optimize edilen koşullarda pH 7,0’deki Britton–Robinson (B-R) tamponunda, 0,0 mV biriktirme potansiyelinde, diafentiuronun voltametrik tayininde –510 mV’da (Ag/AgCl’e karşı) bir indirgenme piki gözlenmiştir. Bu çalışmada gözlenebilme

sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 9,1 µg/L ve 30,4 µg/L olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen analitik yöntem çeşme suyu ve toprak numunelerine uygulanmış, toprak numunesinde %99,0 geri kazanım hesaplanmıştır. Bu yöntem diafentiuronun ticari ilacı olan Polo® 50 WP'e uygulanmış ve kütlege % 50 diafentiuron içeren ticari ilaçtaki diafentiuron miktarı $50,3 \pm 1,7$ (n = 4) olarak bulunmuştur [40].

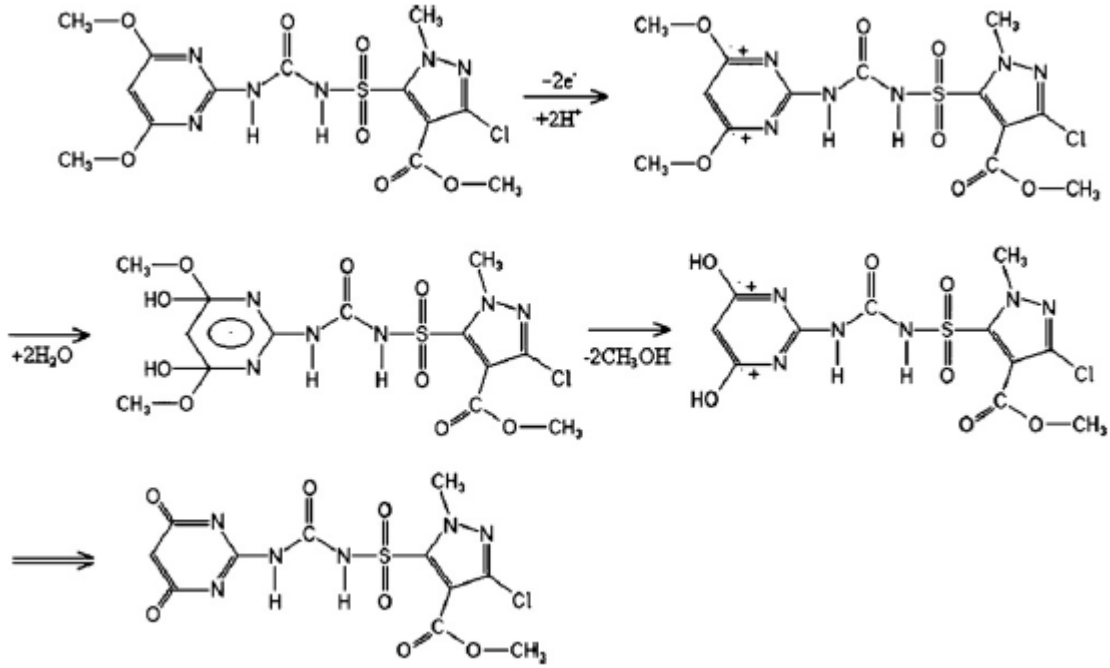


Şekil 2.19. Diafentiuron insektisitinin moleküler yapısı

Sarıgül ve arkadaşları (2010) halosülfuron (Şekil 2.20) metil herbisitinin voltametrik davranışını camı karbon elektrot üzerinde adsorptif sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri kullanarak incelemişlerdir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonunda yöntem için en uygun parametreler pH 1,0 (H₂SO₄), biriktirme potansiyeli +200 mV ve biriktirme süresi 60 s bulunmuştur. Bu değerlere göre +200 mV dan + 1700 mV'a anodik tarama yapılmış ve +1525 mV'da (Ag/AgCl' karşı) yükseltgenme piki gözlenmiştir. Yapılan çalışmada gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 1,23 µg/mL ve 4,10 µg/mL bulunmuştur. Ayrıca halosülfuron için elde edilen kalibrasyon grafiğine göre doğrusal çalışma aralığı 4.1-50 µg/mL bulunmuş, yükseltgenme mekanizması önerilmiştir (Şekil 2.21) [41].



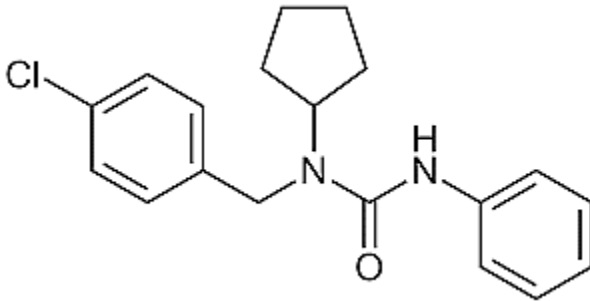
Şekil 2.20. Holosülfuron-metilin kimyasal yapısı



Şekil 2.21. Holosülfüron-metil için önerilen yükseltgenme mekanizması [41]

2.4. Pensikuron Hakkında Genel Bilgi

Pensikuron [1- (4-klorobenzil) -1-siklopentil-3-fenilüre], Japonya'da Nihon Tokushu Noyaku Seizo K.K tarafından keşfedilen ve MONCURON ticari ismi altında SAFA TARIM A.Ş. tarafından geliştirilen fungisidin aktif maddesidir [19]. Pensikuronun kimyasal yapısı birinci azota bağlı p-klorobenzil ve siklopentil gruplarını içeren ve ikinci azota bağlı bir fenil grubuna sahip olan fenilüre sınıfına ait bir fungisitidir (Şekil 2.22). Bu grupta yer alan üç etken madde vardır: pensikuron, bentaluron ve kinazamid.



Şekil 2.22. Pensikuronun kimyasal yapısı

Pensikuronun molekül formülü $C_{19}H_{21}ClN_2O$ olup, molekül kütlesi ise 328,84 g/mol 'dür. Pensikuronun sudaki çözünürlüğü 0,3 mg/L (20°C), aseton içerisindeki çözünürlüğü 89,4

g/L (20°C)'dir. Ayrıca erime noktası 132 °C, buhar basıncı ise $4,1 \times 10^{-04}$ mPa (20°C)'dir (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/510.htm>).

Sistemik olmayan bu mantar öldürücü, pirinçte kın yanıklığı, patatestesiyah siğil gibi *Rhizoctonia solani*'nin neden olduğu hastalıkları kontrol etmek için kullanılır [16]. *Rhizoctonia* cinsi kendi içerisinde çeşitlilik gösteren, kompleks bir mantar grubu olmanın yanında çevresel koşullara yüksek oranda adaptasyon sağlayan bir gruptur. *Rhizoctonia* konukçu bitkilerde tohum, kök, sap ve meyve çürüklüğü, gövde ve taç kanseri, yaprak ve kın yanıklığı, fidelerde çökerten gibi hastalıklara neden olmaktadır.

Pensikuronun akut toksisitesi oral yoldan alındığında 5000 mg/kg (sıçanlarda), dermal yoldan alındığında 2000 mg/kg (sıçanlarda), solunum yoluyla alındığında 5130 mg/cm³ (sıçanlarda)'dır. Memeliler için toksisitesi düşüktür, fakat kuşlar, suda yaşayan organizmalar, bal arıları ve solucanlar için orta derecede toksik olduğu düşünülmektedir (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/510.htm>). Pensikuronun mikrobiyolojik parametreler üzerindeki bozunumu ve yan etkileri bildirilmiştir [42] ve çilek tarlasından toplanan toprak örnekleri kullanılarak karbendazim ve pensikuronun toprak mikrobiyal çeşitliliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır [43].

Pensikuronun ve azoksistrobinin *rhizoctonia solani* üzerindeki etkisi on bir patates türü üzerinde incelenmiştir. Bu iki fungusitin patates türlerindeki siyah tortuyu ve enfeksiyon yüzdesini azalttığı gözlenmiştir. Patates hem gıda olarak hem de yem ürünü olarak kullanılmaktadır ve hayvansal gıdalara da potansiyel bir taşıma aracı olarak düşünülebilir. Uygulama kalıntısı göz önüne alındığında, maksimum pensikuron kalıntı sınırı (MRL) değeri 0,1 mg/kg olarak önerilmektedir [44].

Pensikuron ile ilgili literatürdeki çalışmalar incelendiğinde elektroanalitik teknik kullanılarak tayini bulunmamaktadır ancak bazı kromatografik yöntemlerle tayini bulunmaktadır.

Tseng ve arkadaşları, sebze ve pirinçteki bütaklor ve pensikuron kalıntılarını belirlemişlerdir. Pensikuron kalıntısı 248 nm'de HPLC-UV ile takip edilmiştir ve % 88,3-94,8 arasında geri kazanım ile elde edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda pensikuron için gözlenebilirme sınırı (LOD) 0,05 mg/L bulunmuştur [17].

Kawata ve arkadaşları pensikuronun ile birlikte on dört pestisit in havadaki derişimlerini belirlemek için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada kuvars elyaf yünü ve aktif karbon kullanılarak gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) yöntemiyle tayin gerçekleştirilmiştir. Pensikuron %91,2 – 97,6 arasında geri kazanım ile elde edilmiştir. Bu yöntem çeltik tarlalarının yakındaki kırsal bir alanda uygulanmıştır [18].

Rolle ve Cormis pensikuronun patates, domates ve toprakta tayini için normal fazlı yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada pensikuron kalıntıları aseton-su karışımı ile numunelerden ekstre edilmiştir. Çalışma sonucunda %80 ile % 100 arasında geri kazanım sağlanmış, gözlenebilme sınırı (LOD) domatesler için 0,03 mg/L, patatesler ve toprak için 0,01 mg/L bulunmuştur [19].

Literatürde pensikuronun tayinine yönelik voltametrik yöntemlere rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada voltametrik yöntem kullanılarak pensikuron tayinine yönelik yapılan ilk çalışma olup literatürdeki boşluğu doldurması açısından önemlidir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Elektrokimyasal analizör

Elektrokimyasal ölçümler için BAS marka Epsilon model (Bioanalytical Systems, Epsilon potentiostat/galvanostat, IN 47906, US) kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizör cihazının ana kısımları Resim 3.1’de verilmiştir.



Resim 3.1. Epsilon model BAS marka elektrokimyasal analiz cihazı

3.1.2. Elektrotlar

Deneyisel çalışmalarda üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi kullanılmıştır. Yükseltgenme çalışmalarında, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M NaCl), karşıt elektrot olarak platin tel, BAS marka C3 model katı elektrot hücre standı (Resim 3.2) kullanılmıştır.

Camsı karbon elektrot

Kare dalga sıyırma voltametri tekniği ile yapılan çalışmalarda çalışma elektrodu olarak BAS marka (MF-2012) camsı karbon elektrot kullanılmıştır (Resim 3.3). Deneyisel çalışmalarda tekrar edilebilir sonuçlar elde edebilmek için mekanik temizleme işlemi

yapılması gerekmektedir. Bu amaçla, çalışmada kullanılan camsı karbon elektrot için BAS firması tarafından özel üretilmiş temizleme kiti (MF 2060) kullanılmıştır. Bu kit içerisinde bulunan yumuşak temizleme malzemesi (MF- 1040 BAS polishing ped) üzerinde, saf suyla alüminyum oksit (alümina, Al_2O_3) süspansiyonu hazırlandı.



Resim 3.2. BAS marka katı elektrot hücre standı

Hazırlanan süspansiyon üzerinde elektrot yüzeyi birkaç dakika dairesel hareketler yapılarak temizlendi. Ön işlemiden sonra elektrot saf suyla yıkandı ve yumuşak kurutma kağıdı ile kurutulup deney hücresine alındı. Camsı karbon elektroda her ölçümden önce bu mekanik temizleme işlemi uygulandı.



Resim 3.3. Camsı karbon elektrot

Referans elektrot

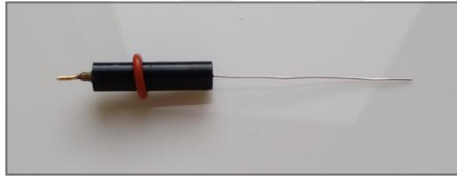
Yapılan voltametri çalışmaları referans elektrot olarak BAS marka (MF-2052), Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrot kullanılmıştır (Resim 3.4).



Resim 3.4. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot

Karşıtlı elektrot

Üç elektrotlu hücre sisteminde karşıtlı elektrot olarak platin tel (MW-1032, BAS) kullanılmıştır (Resim 3.5).



Resim 3.5. Platin elektrot

3.1.3. pH metre

pH ölçümleri, HANNA Marka 211 model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanılarak yapılmıştır (Resim 3.6).



Resim 3.6. pH metre

3.1.4. Terazı

Tartma işlemlerinde, Sartorius marka (Almanya) ($\pm 0,0001$ g hassasiyetli) terazı kullanılmıştır.



Resim 3.7. Terazı

3.2. Voltametik Analizlerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.1. Destek elektrolitlerin hazırlanması

Voltametri çalışmalarında destek elektrolit olarak Britton-Robinson tamponu ve HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Britton-Robinson tampon çözeltisi (B-R tamponu)

Tampon çözeltisinin hazırlanması için 2,5 g borik asit (H_3BO_3), 2,3 mL asetik asit (CH_3COOH) ve 2,7 mL kütlece %85'lik fosforik asit (H_3PO_4) karıştırılıp saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan tampon çözeltisinden 100 mL'lik kısımlar alınıp 2,0 M NaOH veya 2,0 M HCl çözelti ilaveleriyle pH 2'den pH 10'a kadar B-R tampon çözeltileri hazırlanmıştır.

0,1 M HCl çözeltisi

Yoğunluğu 1,2 g/mL ve kütlece %37'lik HCl çözeltisinden 2,08 mL alınarak ölçülü balonda 250 mL'ye tamamlanarak 0,1 M HCl hazırlanmıştır.

2,0 M HCl çözeltisi

İstenen pH değerlerinde tampon çözeltiler hazırlamak için 2,0 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Yoğunluğu 1,2 g/mL ve kütlece %37'lik derişik HCl çözeltisinden 41,7 mL alınarak hacmi ölçülü balonda saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

2,0 M NaOH çözeltisi

İstenen pH değerlerinde tampon çözeltiler hazırlamak için 2,0 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. 20 g NaOH katısı tartılarak hacmi ölçülü balonda saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2.2. Stok çözeltilerin hazırlanması

0,5 g/L (1,52 mM) Pensikuron: Pensikuronun organik çözücülerde çözünürlüğü fazla olduğu için, pensikuron stok çözeltisi aseton organik çözücüsünde hazırlanmıştır. Pensikuron etken maddesi 0,0050 g tartılıp ölçülü balonda aseton ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

0,5 g/L (2,24 mM) Monocrotophos: Monocrotophos suda kolay çözünebilen (20 °C'de 818 g/L) organik bileşik olduğundan çözücü olarak su seçilmiştir. 0,0050 g monocrotophos tartılarak ölçülü balonda saf su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

0,5 g/L (1,66mM) Rizolex (Tolclofos methyl): Rizolexin sudaki çözünürlüğü az olduğu için (20 °C'de 0,708 mg/L) %50 aseton- saf su karışımında hazırlanmıştır (aseton içerisinde çözünürlüğü 20 °C'de 476 g/L). 0,0050 g rizolex tartılarak 5,0 mL aseton içerisinde çözülmüş saf su ile hacmi 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

0,5 g/L (1,31 mM) Teflubenzuron: Teflubenzuron suda az çözünen (20 °C’de 0,01 mg/L) organik bileşik olduğu için %50 aseton-saf su karışımında hazırlanmıştır (aseton içerisinde çözünürlüğü 20 °C’de 8850 mg/L). Teflubenzurondan 0,0050 g tartılarak önce 5,0 mL aseton içerisinde çözülmüş sonra saf su ile hacmi 10,0 mL’ye tamamlanmıştır.

0,5 g/L (1,66 mM) Captan (Ethanethiol): Captan suda az çözünen (20 °C’de 5,2 mg/L) organik bileşik olduğu için %50 aseton-saf su karışımında hazırlanmıştır (aseton içerisindeki çözünürlüğü 20 °C’de 38 g/L). 0,0050 g captan tartılarak önce 5,0 mL aseton içerisinde çözülmüş sonra saf su ile hacmi 10,0 mL’ye tamamlanmıştır.

0,5 g/L (1,87 mM) Dietofenkarb: Dietofenkarb sudaki çözünürlüğü az olduğu için (20 °C’de 27,64 mg/L) %50 aseton-saf su karışımında hazırlanmıştır (aseton içerisindeki çözünürlüğü 20 °C’de 207,4 g/L). 0,0050 g dietofenkarb tartılarak önce 5,0 mL aseton içerisinde çözülmüş sonra saf su ile hacmi 10,0 mL’ye tamamlanmıştır.

0,5 g/L (7,87 mM) Cu(II): 0,0195 g bakır (II) sülfat pentahidrat [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] tartılıp 10,0 mL’lik ölçülü balonda saf su ile hacmi 10,0 mL’ye tamamlanmıştır.

0,5 g/L (7,64 mM) Zn: 0,0227 g çinko nitrat heksahidrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] tartılıp 10,0 mL’lik ölçülü balonda saf su ile hacmi 10 mL’ye tamamlanmıştır.

0,5 g/L (8,95 mM) Fe(III): 0,0145 g demir (III) klorür [FeCl_3] tartılıp 10,0 mL’lik ölçülü balonda saf su ile hacmi 10,0 mL’ye tamamlanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında bir fungusit olan pensikuron etken maddesinin elektrokimyasal davranışları camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile incelenmiştir. Literatürde pensikuronun voltametrik davranışı ve tayinine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Tez kapsamında yapılan bu çalışma bu açıdan literatüre yenilik katmaktadır.

4.1. Camı Karbon Elektrot (GCE) Kullanılarak Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi (SWSV) ile Yapılan Çalışmalar

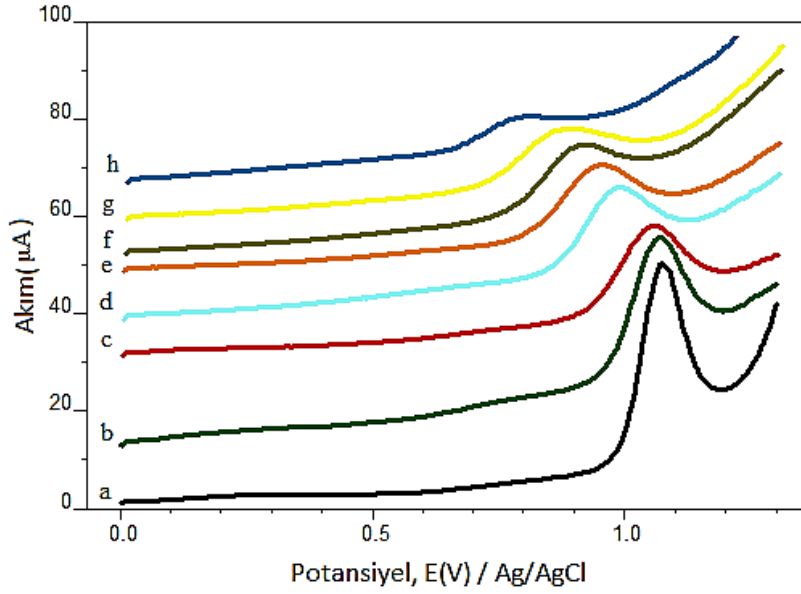
Pensikuronun kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için ilk olarak uygun destek elektrolit (pH ortamı) belirlenmiştir. Sonrasında ise yöntemin hassasiyetini oldukça etkileyen biriktirme süresi (t_b), biriktirme potansiyeli (E_b), frekans (f), puls genliği (ΔE) ve basamak potansiyeli (ΔE_s) parametrelerinin etkileri belirlenmiştir.

Uygun pH'ın belirlenmesi

GCE kullanılarak pensikuronun voltametrik davranışının incelenmesi için öncelikli olarak uygun pH belirlenmiştir. Gerçekleştirilen pH taramasında pensikuronun yükseltgenmesinin pH'ya bağlı olduğu görülmüştür.

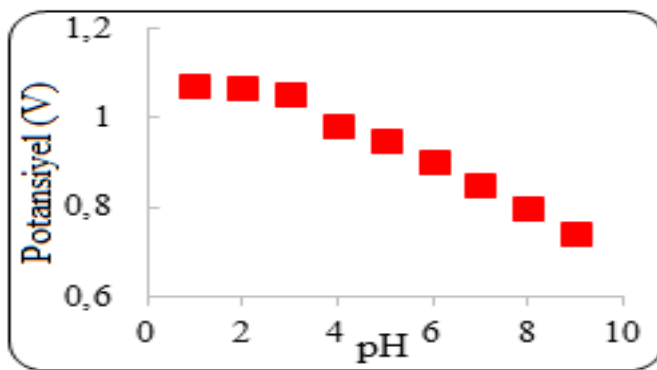
Destek elektrolitin belirlenebilmesi için pH 1,0'den pH 10,0'a kadar tampon çözeltiler kullanılmıştır. pH 1,0 için 0,1 M HCl çözeltisi, pH 2,0 ile pH 10,0 arasında ise Britton Robinson (BR) tampon çözeltileri kullanılmıştır. Stok B-R tamponlarının istenen pH değerlerinde ayarlanmasında ise 2,0 M NaOH ile 2,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Pensikuronun SWSV voltamogramlarının kaydedilebilmesi için daha önce dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen bilgilere göre 0 mV'dan başlanarak +1400 mV'a kadar potansiyel taraması yapılmıştır. 5 mg/L pensikuronun yükseltgenme davranışı farklı pH'larda GCE ile incelenmiştir.

Farklı pH değerlerinden elde edilen kare dalga voltamogramlarına göre, pH 1,0 ile 7,0 arasında yapılan çalışmalarda pensikurona ait tek bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. En keskin ve en düzgün yükseltgenme pikinin elde edildiği pH 1,0 (0.1 M HCl) uygun destek olarak seçilmiştir. Elde edilen kare dalga sıyırma voltamogramları Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. 5 mg/L pensikuronun camısı karbon elektrot üzerinde farklı pH'lardaki kare dalga sıyırma voltamogramları a) 0,1 M HCl çözeltisi b) pH 2,0 BR tamponu c) pH 3,0 BR tamponu d) pH 4,0 BR tamponu e) pH 5,0 BR tamponu f) pH 6,0 BR tamponu g) pH 7,0 BR tamponu h) pH 8,0 BR tamponu

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi pH etkisine bakıldığında pensikuron pik akımı artan pH ile azaldığı ve pik potansiyellerinin de daha az pozitif yöne doğru kaydığı görülmüştür. Buna göre yükseltgenme işleminde molekülden proton kopmalıdır, çünkü asidik pH'larda yükseltgenme zorlaşmakta ve pozitif potansiyellere kaymaktadır. Bunun için pH'ya karşı pik potansiyelleri (E_p) grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.2) ve aralarındaki bağıntı elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Pensikuronun GCE üzerinde pik potansiyeli üzerine pH'ın etkisi

pH'a bağılı pik potansiyelindeki değişim grafiğine bakıldığında iki farklı eğime sahip doğrular görülmektedir.

Bunların birinci (pH 1,0-3,0 arasında) doğrunun denklemi;

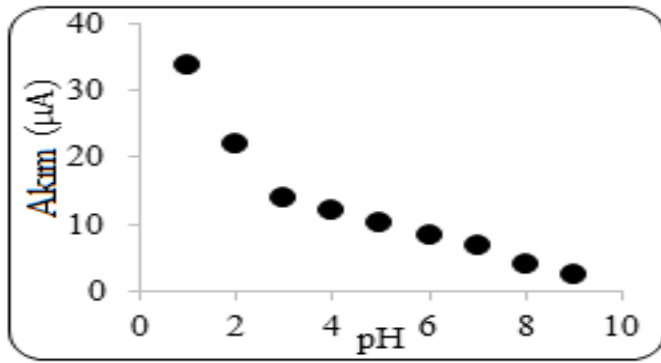
$$E_p (\text{mV}) = - 10,0 \text{ pH} + 1086,7 \quad r^2=0,9231 \quad (4.1)$$

İkinci (pH 4,0-9,0 arasında) doğrunun denklemi ise;

$$E_p (\text{mV}) = - 90,51 \text{ pH} + 1485,5 \quad r^2=0,9767 \quad (4.2)$$

Yukarıdaki bağıntılardan görüldüğü gibi pH 1,0-3,0 aralığında pensikuronun yükseltgenme pikiindeki kayma birim pH başına -10 mV iken pH 4-9 aralığında bu değer birim pH başına -90,51 mV'tur.

Artan pH'a bağlı olarak pensikuron pik akımlarında azalma görülmüştür, pH 8,0 ve daha sonraki pH'larda ise pensikuron yükseltgenme piki kantatif olarak analiz edilecek kadar duyarlı değildir (Şekil 4.3).



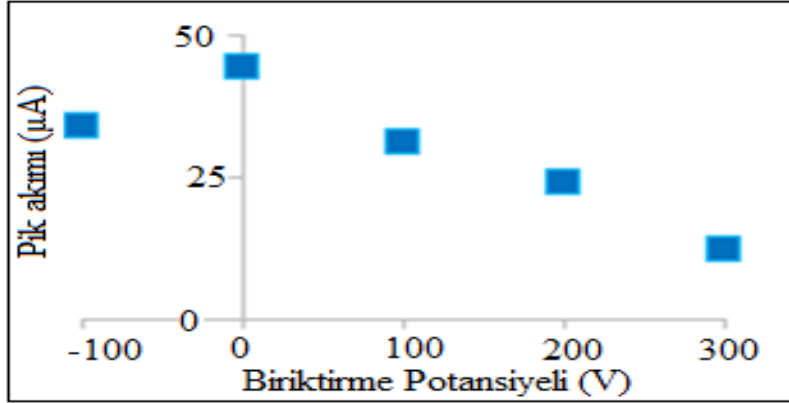
Şekil 4.3. Pensikuronun GCE üzerinde pik akımına pH etkisi ($C_{\text{pensikuron}} = 5 \text{ mg/L}$)

Uygun voltametrik parametrelerin belirlenmesi

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi

Pensikuronun SWSV yöntemi ile GCE kullanılarak yapılan çalışmalarında pH taramasından sonra biriktirme potansiyelinin optimizasyonu yapılmıştır. Bunun için pH 1,0 (0,1 M HCl) destek elektroliti içerisinde 5 mg/L derişiminde pensikuronun SWS

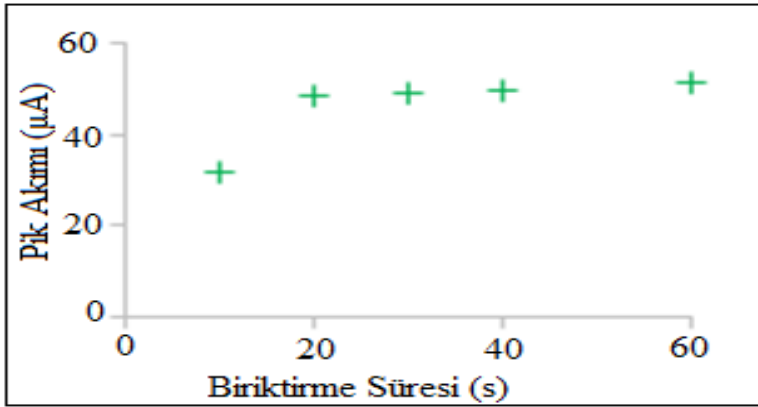
voltamogramları incelenmiştir. Biriktirme potansiyelinin etkisi $-0,1$ V ile $+0,3$ V arasında farklı biriktirme potansiyelleri uygulanarak karşılık gelen pik akımları ölçülmüştür. Farklı biriktirme potansiyellerine karşı elde edilen pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.4). Uygulanan biriktirme potansiyelleri arasında pensikuron yükseltgenmesine ait en yüksek pik akımının elde edildiği 0 V (0 mV) optimum biriktirme potansiyeli olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4. GCE üzerinde pensikuronun biriktirme potansiyeli ile pik akımının değişimi (pH 1,0 (0,1 M HCl), $C_{\text{pensikuron}} = 5,0$ mg/L)

Biriktirme süresinin belirlenmesi

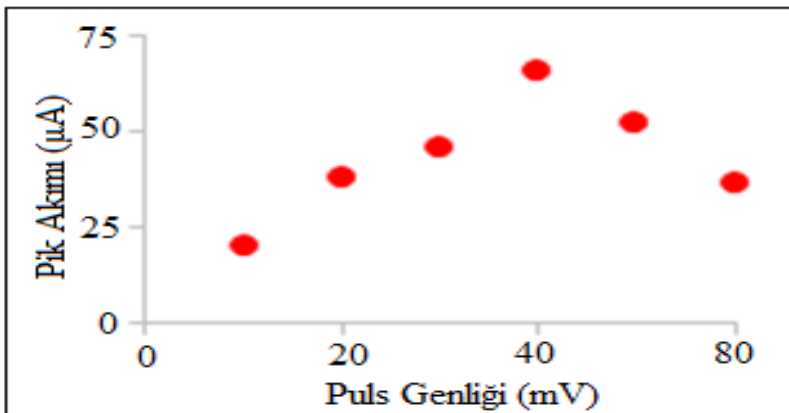
Pensikuronun voltametrik tayini için en uygun ortam olarak pH 1,0 tamponu ve biriktirme potansiyeli de 0 mV olarak belirlendikten sonra, biriktirme süresinin optimizasyonu yapılmıştır. Sıyırma teknikleri için önemli bir parametre olan biriktirme süresinin etkisini incelemek için 10 s ile 60 s arasında biriktirme uygulanmıştır. Uygulanan biriktirme sürelerinde 20 s'ye kadar pik akımlarında artış görülmüş daha sonraki biriktirme sürelerinde ise pik akımında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Bu durum 20 s ve daha fazla biriktirme süresi uygulandığında elektrot yüzeyinin tamamen madde ile kaplandığının göstergesidir. Farklı biriktirme sürelerine karşılık elde edilen pik akımları grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.5) en iyi pik akımının 20 s olduğu görüldü.



Şekil 4.5. GCE üzerinde pensikuronun biriktirme süresi ile pik akımının değişimi (pH 1,0 (0,1 M HCl), $E_b = 0,0$ mV, $C_{\text{pensikuron}} = 5,0$ mg/L)

Puls genliği değerinin belirlenmesi

Pensikuron için pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi için en iyi koşullar belirlendikten sonra, puls genliğinin optimizasyonu yapılmıştır. Bunun için, pH 1,0 tampon çözeltisindeki 5 mg/L pensikuronun 10 mV ile 60 mV arasında değişen farklı puls genliği uygulamaları ile voltamogramları elde edilmiştir. Uygulanan farklı puls genliklerine karşı elde edilen akımlar grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.6) 40 mV'a kadar arttırılarak uygulanan puls genliklerinde pensikuronun pik akımlarında kademeli ve doğrusal bir artış görülmüştür. 60 mV sonrasında uygulanan puls genliklerinde ise pensikuronun pik akımı da giderek azalmıştır. En yüksek pik akımının elde edildiği 40 mV, SWSV için optimum puls genliği olarak seçilmiştir.



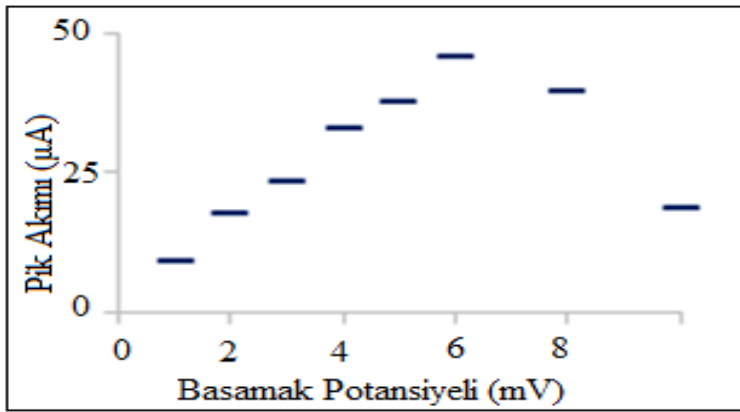
Şekil 4.6. GCE üzerinde pensikuronun puls genliği ile pik akımının değişimi (pH 1,0 (0,1 M HCl), $E_b = 0,0$ mV, $t_b = 20$ s, $C_{\text{pensikuron}} = 5,0$ mg/L)

Frekansın belirlenmesi

Pensikuronun analitik tayini için optimum biriktirme potansiyeli (E_b), biriktirme süresi (t_b), puls genliği (ΔE) belirlendikten sonra uygun frekans değerini belirlemek için de çalışmalar yapılmıştır. Optimum frekansı bulmak için, 10 Hz ile 250 Hz arasında tarama hızları uygulandığında 100 Hz'e kadar pensikuronun pik akımında düzenli ve önemli bir artış görülmüştür. Uygulanan frekans tarama aralığında, en iyi ve en düzgün pik şeklinin elde edildiği 100 Hz optimum frekans olarak seçilmiştir.

Basamak potansiyelinin belirlenmesi

En uygun basamak potansiyelini bulmak için, 1 mV ile 10 mV arasında değişen farklı basamak potansiyellerinde 5,0 mg/L pensikuronun SWS voltomogramları kaydedildi. Değişen basamak potansiyellerine karşı, pik akımı değişimi grafiği (Şekil 4.7) incelendiğinde, 6 mV'a kadar arttırılan basamak potansiyellerinde pensikuronun pik akımında düzenli bir artış görüldü. Fakat 6 mV ve daha sonraki basamak potansiyellerinde ise pensikuronun pik akımlarında ciddi azalma görülmüştür. En duyarlı pik akımın elde edildiği 6 mV, SWSV için en uygun basamak potansiyeli olarak seçilmiştir.



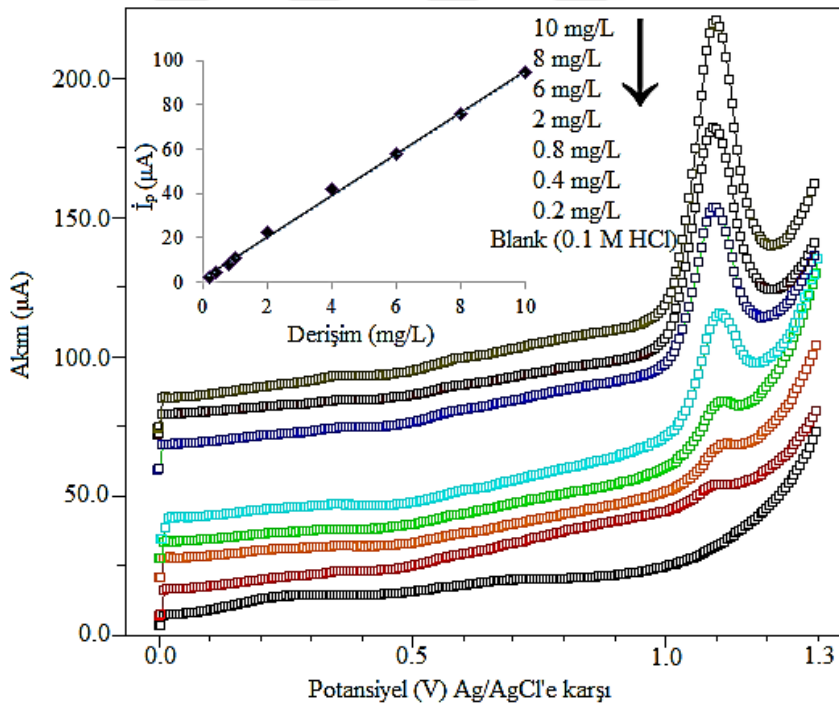
Şekil 4.7. GCE üzerinde pensikuronun basamak potansiyeli ile pik akımının değişimi (pH 1,0 (0,1 M HCl), $E_b = 0,0$ mV, $t_b = 20$ s, $\Delta E = 40$ mV, $f = 100$ Hz $C_{\text{pensikuron}} = 5,0$ mg/L)

Çizelge 4.1. Pensikuronun SWSV ile tayini için uygun parametreler (5,0 mg/L pensikuron)

Parametreler	Uygun Değer
Destek Elektrolit	pH 1,0 (0,1 M HCl)
Biriktirme Potansiyeli (E_b)	0,0 mV
Biriktirme Süresi (t_b)	20 s
Puls Genliği (ΔE)	40 mV
Frekans (f)	100 Hz
Basamak Potansiyeli (ΔE_b)	6 mV
Pik Potansiyeli	+ 1140

Pensikuronun destek elektrolitteki tayini

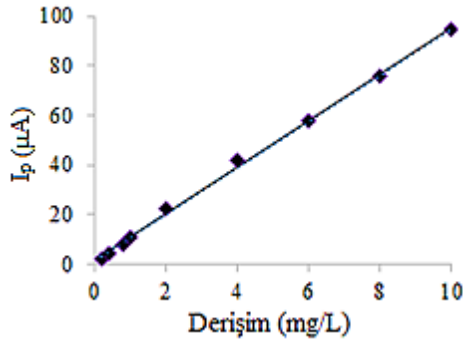
Pensikuronun kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için en iyi deney koşulları belirlendikten sonra bu koşullarda kalibrasyon çalışması gerçekleştirildi. 10 mL pH 1,0 destek elektrolitine 500 mg/L pensikuron stok çözeltisinden μ L düzeyinde eklemeler yapıldı ve SWS voltamogramları kaydedildi (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Pensikuronun SWSV ile GCE elektrodu üzerindeki tayini için kalibrasyon grafiği (pH 1,0 (0,1 M HCl), $E_b = 0,0$ mV, $t_b = 20$ s, $\Delta E = 40$ mV, $f = 100$ Hz, $\Delta E_s = 6$ mV)

SWS voltametrisi ile GCE üzerinde yaklaşık +1140 mV’da gözlenen pensikuron yükseltgenme pik akımı (I_p) değerleri pensikuron derişimine (mg/L) karşılık grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.9). Pensikuron derişimi ile pik akımı arasında 0,2 -10,0 mg/L aralığında doğrusal bir eşitlik elde edilmiştir.

$$I_p (\mu A) = (9,393 \pm 0,776) C (\text{mg/L}) + (1,389 \pm 0,156); \quad (r = 0,9981) \quad (4.3)$$



Şekil 4.9. Pensikuronun kalibrasyon grafiği (pH 1,0 (0,1 M HCl), $E_b = 0,0$ mV, $t_b = 20$ s, $\Delta E = 40$ mV, $f = 100$ Hz, $\Delta E_s = 6$ mV)

SWS voltametrisi ile Çizelge 4.1’deki optimum koşullar kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiğine ait veriler Çizelge 4.2’de özetlenmiştir. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) = $3S_b/m$ ve tayin sınırı (LOQ) = $10S_b/m$ eşitlikleri kullanılarak hesaplanmış; LOD 0,05 mg/L, LOQ 0,17 mg/L olarak bulunmuştur [46]. Buradaki S_b pensikuronun kesim noktasının standart sapmasını, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimini göstermektedir.

Çizelge 4.2. Pensikuronun SWSV yöntemi ile tayininde kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler (pH 1,0)

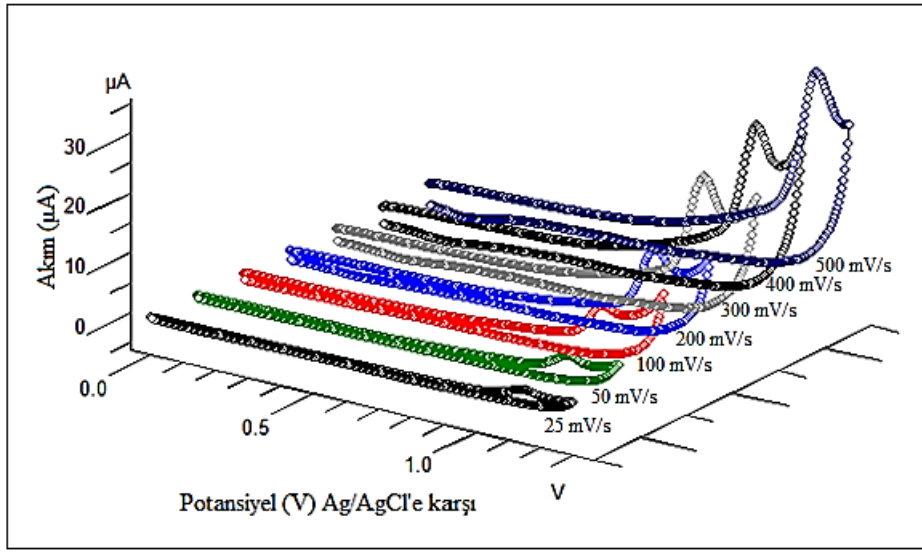
Parametreler (Birim)	Değerler
Pik Potansiyel (mV)	1140
Doğrusal Çalışma Aralığı (mg/L)	0,2 – 10,0
Eğim (μA L/mg)	9,393 ± 0,776
Kesim Noktası (μA)	1,389 ± 0,156
Korelasyon Katsayısı	0,9981
Gözlenebilme Sınırı (LOD) (mg/L)	0,05
Tayin Sınırı (LOQ) (mg/L)	0,17
Pik Akımın Tekrarlanabilirliği (BSS%) ^a	3,91
Pik Potansiyelinin Tekrarlanabilirliği (BSS%) ^a	0,47

$$\text{Bağıl standart sapma} = \left(\frac{s}{x} \right) \times 100 : n=7$$

4.2. Dönüşümlü Voltametri (CV) İle Yapılan Çalışmalar

Bu çalışmada 10,0 mg/L pensikuron fungisidinin elektrokimyasal davranışı ve camısı karbon elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri (CV) incelenmiştir. Bu amaçla 10 mg/L pensikuronun pH 1,0 destek elektrolitinde 25 mV/s ile 500 mV/s arasındaki tarama hızlarına karşı dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Pensikuronun dönüşümlü voltamogramlarının alınabilmesi için 0 mV'dan başlanarak +1400 mV'a kadar önce pozitif yönde daha sonra +1400 mV'dan 0 mV'a negatif yönde potansiyel taraması yapılmıştır. Pozitif yöndeki potansiyel taramasında +1140 mV'da tek bir anodik pik elde edilmiştir, negatif yöndeki potansiyel taramasında ise herhangi bir katodik pik gözlenmemiştir. Bu sonuçlar pensikuronun elektrot üzerindeki yükseltme tepkimesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

Dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalarda, potansiyel tarama hızının (v) pensikuronun pik potansiyeline (E_p) etkisinin incelemek amacıyla 25 – 500 mV/s arasındaki tarama hızlarında voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. 10,0 mg/L Pensikuronun GCE üzerinde farklı potansiyel tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (pH 1,0 , 0,1 M HCl)

Şekil 4.10'daki pensikuronun dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde artan tarama hızına bağlı olarak pensikuron yükseltgenme pikinde doğrusal bir artış gözlenmiştir ve pensikuron pik potansiyelinin daha pozitif bölgelere kaydığı da görülmüştür. Farklı tarama hızlarının pik potansiyeline etkisini veren aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$E_p (V) = 0,077 \log v (V/s) + 1,185 \quad (r = 0,9973; 25-500 \text{ mV/s}) \quad (4.4)$$

Dönüşümlü voltametri (CV) ile yapılan çalışmalarda pik akımı (I_p) ile potansiyel tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) arasındaki eşitliğin eğimi elektrot tepkimesinin difüzyon ya da adsorpsiyon kontrollü olup olmadığı hakkında bilgi verir. Teorik olarak elektrot yüzeyine kütle transferleri difüzyon kontrollü ise $\log v$ 'ye karşı $\log I_p$ eğimi 0,5 olmalıdır, buna karşın adsorpsiyon kontrollü ise bu eğim 1,0 olmalıdır [47-48].

Pensikuronun tarama hızının logaritması ile pik akımın logaritması arasında eğim 0,946 olarak hesaplandı. Bu değer tersinmez tepkimeler için geçerli olan teorik 1.0 değere çok yakın olduğundan madde taşınmasının adsorpsiyon kontrollü olduğu söyleyebiliriz.

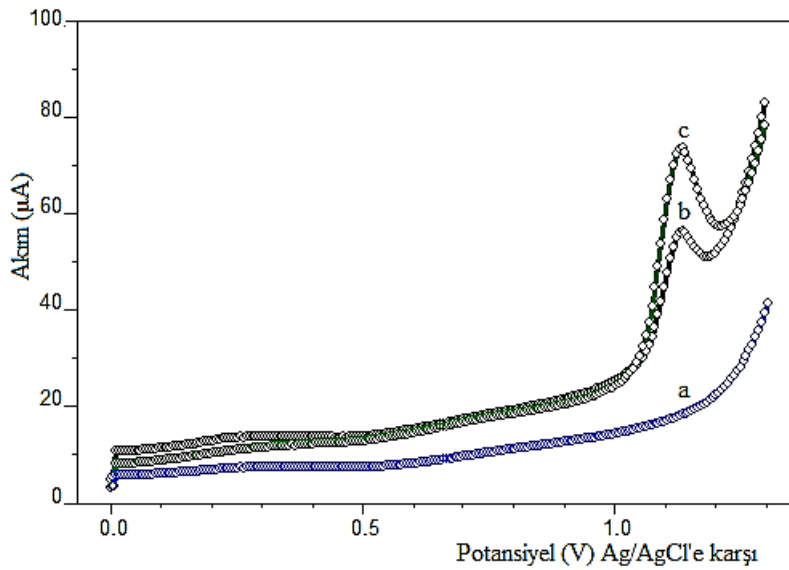
$$\log I_p (\mu A) = 0,946 \log v (V/s) + 1,459 \quad (r^2 = 0,9913) \quad (4.5)$$

$$I_p (\mu A) = 25,497 v^{\frac{1}{2}} (V/s) - 4,084 \quad (r^2 = 0,9730) \quad (4.6)$$

4.3. Ticari İlaçtaki Pensikuronun Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi ile Tayini

Geliştirilen yöntem pensikuronun ticari formülasyonu olan Moncuron-Combi WS 70 (%20 Pensikuron) ilacında pensikuron tayini için uygulanmıştır. Bu çalışma için pensikuron yönünden 500 mg/L olan Moncuron-Combi WS 70 çözeltileri hazırlanmıştır. Ayrıca 500 mg/L'lik pensikuron stok çözeltisi bölüm 3.2.2'de belirtilen işlemlere göre hazırlanmıştır. Pensikuronun tayini için ortaya konulan optimum deney koşulları kullanılarak Moncuron-Combi WS 70 ticari ürünündeki pensikuron tayini kare dalga sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirilmiştir.

Voltametrik hücrede bulunan 1,0 mg/L ticari formülasyon çözeltisine standart ekleme yöntemiyle ilaveler yapılarak voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil4.11). Bu çözeltiye 1 mg/L standart pensikuron stok çözelti eklenmiş, ticari formülasyonun pensikuron içeriği hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. Pensikuronun ticari formülasyonu olan Moncuron-Combi WS 70'deki SWSV ile tayini; a) Blank (0,1 M HCl) b) a + 1 mg/L pensikuron ticari ilaç numunesi c) b + 1 mg/L standart stok çözeltisi (pH 1, 0,1 M HCl, $E_b = 0,0$ mV, $t_b = 20$ s, $\Delta E = 40$ mV, $f = 100$ Hz, $\Delta E_s = 6$ mV)

SWSV ile yapılan çalışmalar sonucunda pensikuronun ticari formülasyonu içerisinde bulunan pensikuron miktarı % +1,05 bağlı hata ve % 1,58 bağlı standart sapma ile bulunmuştur. Çizelge 4.3'deki verilere göre pensikuronun tayini için önerilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. Moncuron-Combi WS70 ticari ilacında pensikuronun SWSV yöntemi ile tayini

Moncuron-Combi WS 70	SWSV
Etiket miktarı (%)	20
Bulunan Miktar (%)	20,21
Bağıl Standart Sapma(%)	1,58
Bağıl Hata (%)	+ 1,05

n =3

4.4. Pensikuronun SWSV ile Tayininde Girişim Etkisinin İncelenmesi

Seçicilik, elektrokimyasal çalışmalarda kritik parametrelerden biridir. Aynı ortamda bulunması muhtemel olan türlerin girişim etkisi yöntemin seçiciliğini göstermek için incelenmelidir. Pensikuron tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği ve doğruluğu bazı metal iyonlarının ve pestisitlerin varlığında incelenmiştir. Girişim etkisi için 1,0 mg/L pensikuron varlığında girişim türlerinin pensikurona kütlece oranı (m/m) 1:5 olacak şekilde incelenmiştir. Girişim yapabilecek türler olmadığında elde edilen pensikuron pik akımının, bu türlerin varlığında elde edilen pik akımına oranı % geri kazanım şeklinde değerlendirilmiştir. Bu nedenle girişim yaptığı düşünülen yabancı iyon olmadığında 1,0 mg/L pensikuronun pik akımının, bu türlerin varlığındaki pik akımına oranı alınarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Pensikuronun SWSV ile tayininde bazı iyonların ve organik türlerin girişim etkisi ve % geri kazanım değerleri (1,0 mg/L pensikuron, pH=1,0 (0,1 M HCl))

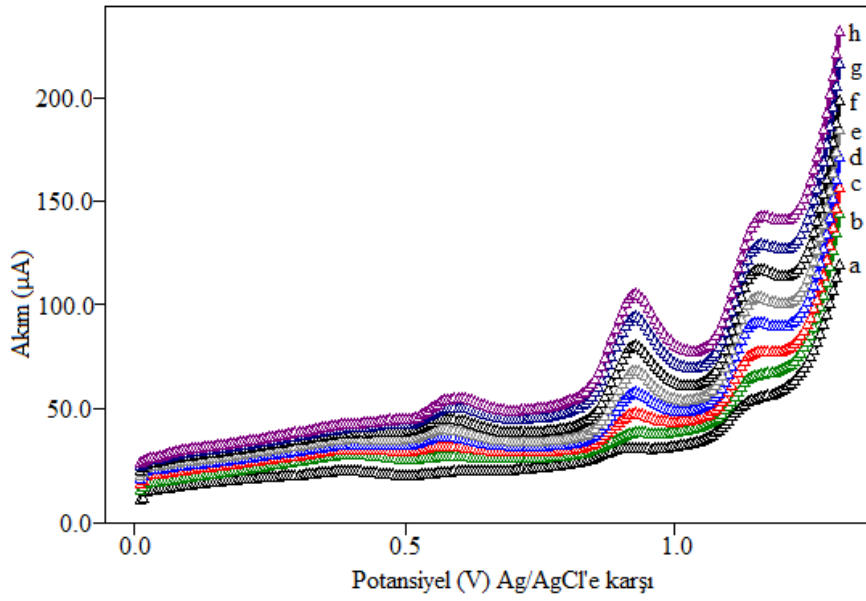
Girişim Türleri 1:5 (m/m)	% Geri kazanım
Cu (II)	99,52 ± 2,03
Zn (II)	96,12 ± 2,76
Fe (III)	98,30 ± 3,11
Monocrotophos	104,43 ± 3,66
Rizolex (Tolclofos methyl)	97,12 ± 2,11
Teflubenzenon	102,75 ± 2,56
Captan (Ethanethiol)	96,94 ± 2,03
Dietofenkarb (+910 mV)	102,69 ± 4,09

n=3

Pensikuronun yükseltgenme pikinin incelenen pestisitlerin ve katyonların varlığında belirgin bir şekilde etkilenmediği çizelge 4.4’de görülmektedir. Bu sonuçlar girişim etkisi incelenen türlerin varlığında bile önerilen yöntemin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Burada seçilen pestisitlerden Captan isimli etken fungusit pensikuron ile aynı ticari formülasyon içerisinde birlikte yer almaktadır.

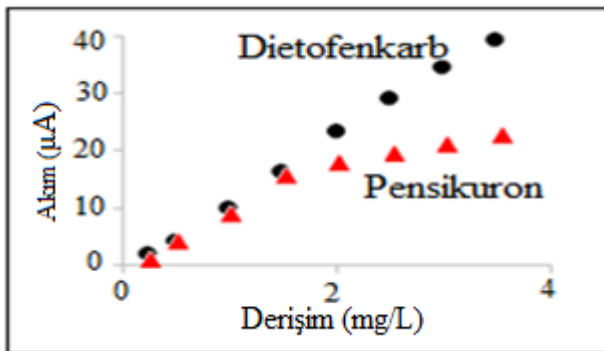
Pensikuron ve dietofenkarb’ın eşzamanlı tayini

Gerçek numunelerde eşzamanlı voltametrik tayinler hem uygulanabilirlik hem de seçicilik açısından büyük öneme sahiptir. Özellikle pik potansiyeli değerleri yakın olduğunda pikler örtüşebilir ve ayırt edilmeleri zorlaşabilir. Pensikuron ve dietofenkarb’ın yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla +1150 mV ve +920 mV’tur. Pensikuron ve dietofenkarb’ın eşzamanlı tayininde standart ekleme yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Pensikuron ve dietofenkarb pestisitlerinin 0,1 M HCl içinde GCE üzerinde eşzamanlı tayini a) 0,25 mg/L dietofenkarb + 0,25 mg/L pensikuron b) 0,50 mg/L dietofenkarb + 0,50 mg/L pensikuron c) 1,00 mg/L dietofenkarb + 1,00 mg/L pensikuron d) 1,50 mg/L dietofenkarb + 1,50 mg/L pensikuron e) 2,00 mg/L dietofenkarb + 2,00 mg/L pensikuron f) 2,50 mg/L dietofenkarb + 2,50 mg/L pensikuron g) 3,00 mg/L dietofenkarb + 3,00 mg/L pensikuron h) 3,50 mg/L dietofenkarb + 3,50 mg/L pensikuron

İki pestisit için çizilen kalibrasyon grafiklerine göre doğrusal çalışma aralığı 0,25 mg/L ile 3,5 mg/L arasında belirlenmiştir (Şekil 4.13). Pensikuron ve dietofenkarbın pik potansiyelleri arasında 200 mV'luk fark bulunması, geliştirilen yöntem ile eşzamanlı tayinin mümkün olduğunu göstermektedir. 0,5 mg/L pensikuron ve 0,5 mg/L dietofenkarbın eşzamanlı tayini sırasıyla % 4,26 ve % 1,90 bağıl standart sapma ve % -6,0 ve % +2,0 bağıl hata ile gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.5).



Şekil 4.13. Pensikuron ve dietofenkarb pestisitlerinin eşzamanlı tayinindeki kalibrasyon grafiği

Pensikuronun kalibrasyon grafiği iki doğrusal kısım göstermekte olup, eğimleri sırasıyla $11,6 \mu\text{A}/\text{mgL}^{-1}$ ($r^2 = 0,9942$) ve $3,3 \mu\text{A}/\text{mgL}^{-1}$ ($r^2 = 0,9958$)'dır. Dietofenkarb için kalibrasyon grafiği eğimi $11,9 \mu\text{A}/\text{mgL}^{-1}$ ($r^2 = 0,9977$) olarak bulunmuştur.

Çizelge 4. 5. GCE üzerinde pensikuron ve dietofenkarb pestisitlerinin eş zamanlı tayini

	Pensikuron	Dietofenkarb
Eklenen (mg/L)	0,50	0,50
Bulunan (mg/L)	$0,47 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,01$
BSS (%)	4,26	1,90
Bağıl Hata (%)	- 6,00	+ 2,00
GeriKazanım (%)	94,00	102,00
Eklenen (mg/L)	2,00	2,00
Bulunan (mg/L)	$1,89 \pm 0,11$	$2,02 \pm 0,08$
BSS (%)	5,82	3,96
Bağıl Hata (%)	- 5,50	+ 1,00
Geri Kazanım(%)	94,50	101,00

4.5. Pensikuron İçin Elektrot Mekanizma Çalışmaları

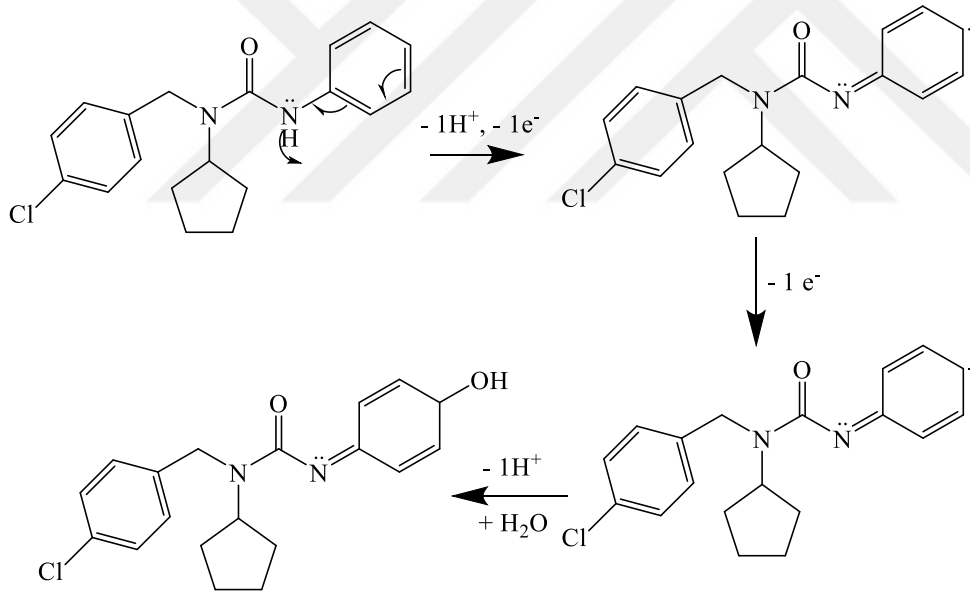
Elektrokimyasal süreçte, aktarılan elektron sayısının bulunması için potansiyel tarama hızı önemli bir parametredir. Bölüm 4.2'de de belirtildiği gibi, farklı tarama hızlarında pensikuronun dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları pH 1,0 HCl'de GCE üzerinde yapılmış +1140 mV'de tersinmez bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. 25 mV/s'den 500 mV/s'ye artan tarama hızında alınan voltamogramlara göre pik potansiyeli artan tarama hızıyla pozitif bölgeye kaymıştır (Şekil 4.10). Pensikuronun farklı tarama hızlarında alınan bu voltamogramlardaki pik potansiyelleri (E_p) ile tarama hızının logaritması ($\log v$) grafiğe geçirilmiştir. Pik potansiyeli (E_p) ile tarama hızlarının logaritması ($\log v$) arasındaki doğrusal bağıntı şöyledir:

$$E_p (\text{V}) = 0,077 \log v (\text{V/s}) + 1,185 \quad (r^2 = 0,9973) \quad (4.7)$$

Pensikuronun elektrot tepkimesinde aktarılan elektron sayısını bulmak için, tersinmez elektrot tepkimeleri için geçerli olan Laviron denklemi kullanılmıştır [47].

$$E_p = E^{0'} + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF} \right) \log \left(\frac{RTk^0}{\alpha nF} \right) + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF} \right) \log v \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte yer alan F faraday sabiti (96485 C/mol), T sıcaklık (298,15 K), R evrensel gaz sabiti (8,314 J/K·mol), α elektron transfer katsayısı ve n tepkimede aktarılan elektron sayısını göstermektedir. Pensikuronun pik potansiyeline (E_p) karşı tarama hızının logaritması ($\log v$) grafiğinin eğimi 0,077 olarak bulunmuştur. Laviron eşitliğinde bu değer yerine yazıldığında αn değeri 0,83 olarak hesaplanmıştır. Tersinmez tepkimeler için α değeri 0,5 [47] olarak kabul edildiğinden, GCE üzerinde pensikuronun yükseltgenme tepkimesinde aktarılan elektron sayısı 1,69 olarak hesaplanmıştır. Bu değer yaklaşık 2 olarak alınabilir. Şimdiye kadar elde edilen verilere göre pensikuronun GCE üzerindeki yükseltgenmesine ait elektrot tepkimesi mekanizması (şekil 4.13) önerilmiştir.



Şekil 4.14. Pensikuronun GCE üzerinde önerilen yükseltgenme tepkimesi mekanizması

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez kapsamında pensikuron fungisitinin elektrokimyasal yöntemlerle tayini için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Literatürde pensikuronun elektrokimyasal tayinine yönelik çalışma bulunmamıştır. Bu çalışmada, pensikuron pestisitinin elektrokimyasal özellikleri camı karbon elektrot ve farklı voltametrik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Pensikuron tayini için en uygun deney koşulları belirlenmiş ve bu koşullarda tayinler gerçekleştirilmiştir. Önerilen bu yöntem pensikuronun ticari ilacı olan Moncuron-Combi WS 70 numunelerine uygulanmıştır.

1. Pensikuron pestisitinin elektrokimyasal davranışı, camı karbon elektrot (GCE) kullanılarak kare dalga sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile incelenmiştir.
2. Camı karbon elektrot ile yapılan çalışmalarda öncelikle pensikuronun geniş bir pH aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. pH tarama sonuçlarından pensikuronun pik akımının 0,1 M HCl (pH 1,0) çözeltisinde oldukça yüksek olduğu ve artan pH'larda azaldığı görülmüştür. Elde edilen verilere göre pensikuronun analitik tayini için en uygun pH değerinin 1,0 olduğu görülmüş, daha sonraki çalışmalarda bu ortam tercih edilmiştir.
3. Pensikuronun GCE üzerinde yükseltgenmesi kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ile incelenmiş ve uygun tayin koşulları belirlenmiştir. Uygun biriktirme potansiyeli (E_b) 0 mV, biriktirme süresi (t_b) 20 s, frekans (f) 100 Hz, basamak potansiyeli (ΔE_s) 6 mV ve puls genliği (ΔE) 40 mV olarak seçilmiştir.
4. Pensikuron için yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında pozitif yöndeki potansiyel taramasında yaklaşık +1140 mV'da anodik pik gözlenirken negatif yöndeki potansiyel taramasında katodik pik gözlenmemiştir.
5. Dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda, tarama hızının logaritması ile pik akımının logaritması arasındaki eğim 0,946 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, tersinmez tepkimeler için geçerli teorik değer olan 1,0' e çok yakın olduğundan adsorpsiyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Ayrıca, tarama hızının artışına paralel

olarak pik potansiyelinin pozitif yönde kayması yükseltgenmenin tersinmez olduğunu göstermektedir.

6. Optimize edilen deney koşullarında pensikuronun kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve pik akımı ile derişim arasında 0.2 – 10.0 mg/L aralığında doğrusal ilişki gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri 0,05 mg/L ve 0,17 mg/L olarak bulunmuştur. Pensikuronun derişimine bağlı olarak pik akımının doğrusal artması, bu bileşiğin tayininin camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga sıyırma voltametrisi ile yapılabileceğini göstermektedir.
7. Su ve toprak numunelerinde bulunabilen Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} iyonlarının pensikuron tayinine girişim etkileri incelenmiştir. İncelenen katyonlar kütlece 1:5 alındığında önemli girişim etkisi görülmemiştir. Bu katyonların varlığında pensikuronun geri kazanımı %98,3 - 99,5 aralığında elde edilmiştir.
8. Pensikuronun tayininde iyonların girişim etkilerinin yanı sıra bazı pestisitlerin de girişim etkileri incelenmiştir. Elektroaktif pestisit olarak monocrotophos, rizolex (tolclofos metil), teflubenzeron, captan (ethanethiol) ve dietofenkarb kullanılmıştır. Bu pestisitlerin varlığında da önemli ölçüde girişim etkisi görülmemiş ve pensikuronun %96,9 – 104,4 aralığında geri kazanımı sağlanmıştır. Geliştirilen yöntem ile dietofenkarb ile pensikuronun eş zamanlı tayini gerçekleştirilmiştir.
9. Pensikuronun tayini için önerilen yöntem, pensikuronun ticari ilacı olan Moncuron-Combi WS 70'e uygulanmıştır. Ticari ilaç %20 pensikuron içermektedir. GCE üzerinde kare dalga sıyırma voltametrisi ile yapılan çalışmalarda, Moncuron-Combi WS 70'deki pensikuron %20,21 olarak bulunmuştur.
10. Bu çalışma ile pensikuronun elektrot tepkimesi aydınlatılmıştır. Pensikuronun analitik tayini için duyarlılığı, doğruluğu ve kesinliği yüksek bir yöntem geliştirilmiştir. Literatürde pensikuronun voltametrik tayinine yönelik yapılmış herhangi bir çalışma olmadığından bu çalışma yeni bir tayin yöntemi olarak nitelendirilebilir.

KAYNAKLAR

1. Kharbouche, L., Gil Garcia, M. D., Lozano, A., Hamaizi, H., and Martinez Galera, M. (2019). Solid phase extraction of pesticides from environmental waters using an MSU-1 mesoporous material and determination by UPLC-MS/MS. *Talanta*, 199, 612-619.
2. 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.
3. Gilden, R.C., Huffling, K., and Sattler, B., (2010). Pesticides and health risks. *Journal of Obstetric, Gynecologic & Neonatal Nursing*, 39(1), 103–110.
4. 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.
5. De Souza, D., Machado, S. A. S. (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(6), 593-601.
6. Özcan, A., Gürbüz, M., ve Özbal, A. (2018). Preparation of a double-step modified carbon paste electrode for the voltammetric determination of prothionosulfam via bulk modification with fumed silica and drop-casting of maghemite-modified fumed silica nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 25(2), 1517-1524.
7. Demir, E., İnam, R. (2014). Electrochemical behavior and determination of rimsulfuron herbicide by square wave voltammetry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(13), 1330–1341.
8. Sreedhar, N. Y., Samatha, and K., Sujatha, D. (2000). An electrochemical approach to the determination of dinobuton: a study of water samples. *Analyst*, 125(9), 1645-1648.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Urraca, J. L., Huertas-Perez, J. F., Cazorla, G. A., Gracia-Mora, J., Garcia-Campana, 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(11), 3033-3042.

13. Gdc, 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.
14. Barek, J., Fischer, J., Navrátil, T., Pecková, K., Yosypchuk, B., and Zima, J. (2007). Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds. *Electroanalysis*, 19(19), 2003-2014.
15. Barek, J., Fogg, A. G., Muck, A., and Zima, J. (2010). Polarography and voltammetry at mercury electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(4), 291-309.
16. Koster, A. Th. J. (1983). Control of rhizoctonia solani in forced flower-bulbs with new fungicides. *Med. Fac. Landbouw. Rijksuniv*, 48(1) 611-616.
17. Tseng, S. H., Chang, P. C., and Chou, S. S. (2002). Determination of butachlor and pencycuron residues in vegetables and rice: application of the macroporous diatomaceous earth column. *Journal of Food and Drug Analysis*, 10(2), 127-134.
18. Kawata, K., Mukai, H., and Yasuhara, A. (1995). Monitoring of pesticides in air by gas-chromatography mass-spectrometry and the use of quartz-fiber wool and activated carbon for sampling. *Journal of Chromatography A*, 710(1), 243-250.
19. Rolle, S. D., de Cormis, L. (1989). High-Performance liquid chromatography for the determination of pencycuron residues in several vegetables. *Journal of agricultural and food chemistry*, 37(4), 975-978.
20. Food and Agriculture Organization of the United Nations (2002). *International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides*, Roma, 4.
21. Altıkat, A., Turan, T., Ekmekyapar Torun, F., ve Bingl. Z. (2009). Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve evreye Olan Etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 40(2), 87-92.
22. Güler, ., ve obanođlu. Z. (1997). *Pestisitler. evre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, 52(1).
23. Kaymak, S. ve Serim, A. T. (2015). Pestisit Sektöründe Araştırma ve Geliřtirme. *Meyvecilik Araştırma İstasyonu Müdürlüđü*, 2(1), 27 – 34.
24. Arslan, S. (2016). Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve evresel Etkiler. *XII. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi*, 2215 – 2224.
25. İnternet (2019): Environmental Protecting Agency, URL: <https://www.epa.gov/pesticides>, Son Eriřim Tarihi: 26.04.2019.
26. Öztürk, S. (1997). *Tarım İlaçları*. İstanbul: Ak Basımevi, 335-336.
27. Sternberg, S. S. (1979). The carcinogenesis, mutagenesis and teratogenesis of insecticides: Review of studies in animals and man. *Pharmacology & Therapeutics*, 6(1), 147-166.

28. Tiriyaki, O., Canhilal, R., ve Horuz, S. (2010) Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2), 154-169.
29. Sezer, B. (2002). *Metal içeren bazı pestisitlerin alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13-15.
30. World Health Organization (2010). *The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009*, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 19-34.
31. Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry* (Second Edition), New York: John Wiley and Sons, Inc. Publication, 1-6, 29-35, 69-95, 115-125.
32. Gündüz, T. (2004). *İnstrümental Analiz*. Ankara: Gazi Kitabevi Yayınları, Fersa Matbaacılık, 43, 1357.
33. İnce, A. (2008). *Ferrosen Bulunduran Bazı Tiyofofosfanat Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışları ve Yüzey Adsorpsiyonlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Şelçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
34. Anastas, P. T. and Chief, J. C. (2000). *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford: Oxford University Press.
35. Ciobanu, M., Wilburn, J., Krim M. L., and Cliffel D. E. (2007). *Fundamentals*. In: *Handbook of Electrochemistry* (Eds.: Zoski) C.G., Amsterdam: Elsevier. 3 – 29.
36. Bard, A. J., Inzelt, G. and Scholz F. (2012). *I Electrochemical Dictionary*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 784.
37. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. and Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (Eighth Edition). Belmont, CA: Brooks–Cole–Thomson Learning.
38. Zarei, K., Khodadadi, A. (2017). Very sensitive electrochemical determination of diuron on glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide–gold nanoparticle–Nafion composite film. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 144(17), 171–177.
39. Sarigül, T., İnam, R. (2009). Study and determination of the herbicide cyclosulfamuron by square wave stripping voltammetry. *Electrochimica Acta*, 54(23), 5376–5380.
40. İnam, R., Tekalp, F. (2012). Square wave voltammetric determination of diafenthion and its application to water, soil and insecticide formulation. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 92(1), 85-95.
41. Sarigül, T. R. İnam, and H. Y. Aboul-Eneinb, (2010). Electro-oxidation of herbicide halosulfuron methyl on glassy carbon electrode and applications. *Talanta*, 82(1), 1814–1819.

42. Pal, R., Chakrabarti, K., Chakraborty, A., and Chowdhury, A. (2005). Pencycuron application to soils: Degradation and effect on microbiological parameters. *Chemosphere*, 60(11) 1513–1522.
43. Wang, Y. S., Huang, Y. J, Chen, W. C., and J. H. Yen, (2009). Effect of carbendazim and pencycuron on soil bacterial community. *Journal of Hazardous*, 172(1), 84–91.
44. Anastassiadou, M., Brancato, A., Cabrera, L. C., Ferreira, L., Greco, L., Jarrah, S., Kazocina, A., Leuschner, R., Magrans, J. O., Miron, I., Pedersen, R., Raczyk, M., Reich, H., Ruocco, S., Sacchi, A., Santos, M., Stanek, A., Tarazona, J., Theobald, A., and Verani, A. (2018). Review of the existing maximum residue levels for pencycuron according to Article 12 of regulation. *EFSA Journal*, 16(1), 1-85.
45. Miller, J. C. and Miller, J. N. (1988). *Statistics for Analytical Chemistry* (Second Edition). New York: John Wiley and Sons.
46. Laviron, E. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101(1) , 19–28.
47. 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.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ACER, Selvi
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 18.08.1992, Ankara
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0 (538) 321 42 57
 e-mail : selvi.acer.92@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam ediyor
Lisans	Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Eğitimi	2015
Lise	M.R. Uzel Kimya Anadolu Meslek Lisesi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	Etlik Sınav Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2017-2019	Çağdaş Genç Özel Öğretim Kursu	Kimya Öğretmeni
2016-2017	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Acer, S., Demir, E., İnam, R. (2019, 27-30 Mart) *Investigation and Determination of Pencycuron Fungicide by Square Wave Voltammetry*, 1st International Congress on Analytical and Bioanalytical Chemistry, Antalya, Türkiye.

Hobiler

Doğa yürüyüşü, Kitap okuma



GAZİ GELECEKTİR..