



**ANİLİNO PİRİMİDİN GRUBU FUNGUSİTLERİNDEN PİRİMETANİLİN
ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Cennet Funda KİRKİT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2025

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.

Cennet Funda KİRKİT

24/06/2025

ANİLİNO PİRİMİDİN GRUBU FUNGUSİTLERİNDEN PİRİMETANİLİN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Cennet Funda KIRKİT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2025

ÖZET

Bu çalışmada, gümüş nanopartiküller/ L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotlar (AgNPs/ L-sistein/ PGE) geliştirilmiş ve bu elektrotlar anilino pirimidin grubundaki pirimetanil fungusitinin kare dalga voltametri (SWV) ile tayini için kullanılmıştır. Yalın grafit kalem elektrotlar (PGE) ve AgNPs/ L-sistein /PGE modifiye elektrotların performanslarını karşılaştırmak için taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ için kare dalga voltametri (SWV) teknikleri kullanılmıştır. Pirimetanilin AgNPs/L-sistein/PGE ile alınan kare dalga voltamogramlarında +800,0 mV'da (Ag/AgCl elektrota karşı) yükseltgenme piki elde edilmiştir. Pirimetanil derişimine karşı artan pik akımlarından elde edilen kalibrasyon grafiğinden çalışma aralığı 20,0 – 500,0 µg/L bulunmuştur. Pirimetanil tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 20,24 µg/L ve 67,47 µg/L bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem ticari bir tarım ilacı olan Mythos®(Bayer) ürününe başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Pirimetanil $99,3 \pm 0,03$ (n=3, %95 güven seviyesi) doğrulukla ve $-0,43$ bağıl hata ile tayin elde edilmiştir. Aynı şekilde pirimetanil katkılı musluk suyunda tayinler $99,0 \pm 0,01$ (n=3, %95 güven seviyesi) doğrulukla elde edilmiştir. Ayrıca pirimetanil tayinine girişim yapabilecek olan diğer pestisitlerin girişim etkileri de incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapmaların ve bağıl hataların düşük olması, pirimetanil için geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olduğunu göstermiştir.

Bilim Kodu : 20102

Anahtar Kelimeler : Fungusit; anilino pirimidin, pirimetanil, gümüş nano partikül, L sistein, kalem grafit elektrot, elektrokimyal tayin

Sayfa Adedi : 107

Danışman : Prof. Dr. Recai İNAM

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE ELECTROCHEMICAL
DETERMINATION OF PYRIMETHANIL FROM ANILINO PYRIMIDINE GROUP
FUNGICIDES

(M. Sc. Thesis)

Cennet Funda KIRKİT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2025

ABSTRACT

In this study, silver nanoparticles/ L-cysteine modified graphite pencil electrodes (AgNPs/ L-cysteine/ PGE) were developed and these electrodes were used for the determination of pyrimethanil fungicide in anilino pyrimidine group by square wave voltammetry (SWV). Scanning electron microscope (SEM) and square wave voltammetry (SWV) techniques for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ were used to compare the performances of plain graphite pencil electrodes (PGE) and AgNPs/ L-cysteine/PGE modified electrodes. The oxidation peak of pyrimethanil at +800.0 mV (versus Ag/AgCl electrode) was obtained in the square wave voltammograms of AgNPs/L-cysteine/PGE. The working range was found to be 20.0 - 500.0 $\mu\text{g/L}$ from the calibration graph obtained from the increasing peak currents against pyrimethanil concentration. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for the determination of pyrimethanil were found to be 20.24 $\mu\text{g/L}$ and 67.47 $\mu\text{g/L}$, respectively. The developed method was successfully applied to Mythos® (Bayer), a commercial agricultural pesticide. Pyrimethanil was determined with an accuracy of $99.3 \pm 0.03\%$ ($n=3$, 95% confidence level) and a relative error of -0.43%. Similarly, determinations in tap water with pyrimethanil additive were obtained with an accuracy of $99.0 \pm 0.01\%$ ($n=3$, 95% confidence level). In addition, the interference effects of other pesticides that may interfere with the determination of pyrimethanil were also investigated. In the studies, high recovery values, low relative standard deviations and relative errors showed that the accuracy and precision of the method developed for pyrimethanil were high.

Science Code : 20102
Key Words : Fungicide, anilino pyrimidine, pyrimethanil, silver nanoparticle,
L cysteine, pencil graphite electrode, electrochemical determination
Page Number : 107
Supervisor : Prof. Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe ve yardımlarından faydalandığım tez danışmanım Prof. Dr. Recai İNAM’a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda elektrot hazırlanışı, literatür taramalarım ve her zaman yanımda olan Dr. Kim. Emine YILMAZ ARSLAN’a “Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu” ve bu çalışmanın uygulama alanlarındaki yönlendirmesinde desteğini aldığım Doç. Dr. Ersin DEMİR’e “Afyonkarahisar Üniversitesi” teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca bana vermiş oldukları sonsuz manevi destek, özveri ve anlayışları için aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim. Bu çalışmaya FYL-2023-8759 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Müdürlüğüne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Pestisitler	5
2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi	5
2.1.2. Pestisitlerin özellikleri.....	7
2.1.3. Pestisitlerin sınıflandırılması.....	7
2.1.4. Pestisitlerin çevreye etkisi.....	13
2.1.5. Pestisitlerin kullanım alanları.....	16
2.1.6. Pestisitlerin kullanımında dikkat edilmesi gereken hususlar	16
2.2. Elektrokimya ile İlgili Temel Bilgiler	18
2.2.1. Elektrokimya	18
2.2.2. Elektrokimyasal sistemler	19
2.3. Voltametri	24
2.3.1. Voltametrizde kullanılan uyarma sinyalleri.....	24
2.3.2. Dönüşümlü voltametri.....	25
2.3.3. Kare dalga voltametrisi	28

	Sayfa
2.4. Pirimidin Grubu Fungusitler	29
2.4.1. Pirimidin fungusitlerinin tayinine yönelik literatür araştırması	29
2.4.2. Pirimetanil hakkında genel bilgiler	34
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
3.1. Kullanılan Cihazlar	49
3.1.1. Elektrokimyasal analizör.....	49
3.1.2. Elektrotlar.....	49
3.1.3. pH metre.....	52
3.1.4. Terazî.....	52
3.2. Voltametik Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin ve Numunelerin Hazırlanması	52
3.2.1. Destek elektrolitlerin hazırlanması	52
3.2.2. Stok çözeltilerin hazırlanması	54
3.2.3. Ziraî ilaç ve numune çözeltilerinin hazırlanması	57
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
4.1. Grafit Kalem Elektrot (PGE) ile Pirimetanilin Voltametik ve Deneysel Parametrelerinin Belirlenmesi.....	59
4.1.1. Grafit kalem elektrotun aktivasyonu.....	59
4.1.2. Kare dalga voltametriyle (SWV) grafit kalem elektrot (PGE) kullanılarak voltametik ve deneysel parametrelerin belirlenmesi	60
4.2. Grafit Kalem Elektrotun L-Sistein ile Modifiye Edilmesinde Voltametik ve Deneysel Parametrelerinin Belirlenmesi	66
4.2.1. Grafit kalem elektrotun L-Sistein ile modifiye edilmesinde voltametik parametrelerin belirlenmesi	66
4.2.2. Grafit kalem elektrotun L-Sistein ile modifiye edilmesinde cihaz parametrelerinin optimizasyonu.....	68
4.3. L-Sistein ile Modifiye Edilen Grafit Kalem Elektrotun Gümüş Nanopartiküller ile Modifiye Edilmesinde Voltametik ve Deneysel Parametrelerinin Belirlenmesi.....	71

4.3.1. L-Sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotun gümüş nanopartiküller ile modifiye edilmesinde voltametik parametrelerin optimizasyonu	71
4.3.2. AgNPs/L-sistein/PGE elektrotun cihaz optimizasyonu parametrelerinin belirlenmesi.....	73
4.4. Pirimetanilin Kare Dalga Voltametrisiyle AgNPs/L-sistein/PGE Elektrotlar Kullanılarak Tayini	75
4.4.1 Pirimetanilin AgNPs/L-sistein/PGE elektrotlar kullanılarak cihaz optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi	78
4.5. AgNPs/L-sistein/PGE ve PGE Elektrotlarının Farklı Yöntemlerle Karşılaştırılması	81
4.5.1. Dönüşümlü voltametri ile $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kullanılarak çalışma elektrotlarının karşılaştırılması.....	81
4.5.2. Kare dalga voltametri kullanılarak yalın grafit kalem elektrot (PGE) ile Gümüş/L-Sistein modifiye grafit kalem elektrotun (AgNPs/L-sistein/PGE) karşılaştırılması	83
4.5.3. AgNPs/L-sistein/PGE ve PGE elektrotların taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri.....	84
4.6. Pirimetanilin Gümüş Nanopartikül/L-Sistein Modifiye Grafit Kalem Elektrot ile Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları	85
4.7. Pirimetanilin Elektro- Yükseltgenme Mekanizması	89
4.8. Pirimetanilin Kantitatif Tayini	90
4.9. Pirimetanilin AgNPs/ L-Sistein/ PGE Elektrot Üzerinde Kare Dalga Voltametri Tekniği ile Gerçek Numunede Tayini	94
4.10. Kare Dalga Voltametri Tekniği ile Pirimetanil Tayininde Diğer Pestisitlerin Girişim Etkisinin İncelenmesi	96
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	107

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Dünya Sağlık Örgütü pestisitleri tehlike düzeyleri.....	15
Çizelge 2.2. Pirimetanil fungusitinin genel özellikleri	35
Çizelge 4.1. En küçük kareler yönteminde pH ve potansiyeli değerleri.....	62
Çizelge 4.2. Pirimetanilin kare dalga voltametrisi ile tayini için en uygun parametreler	66
Çizelge 4.3. AgNPs/ L-sistein/PGE elektrotun modifikasyonda KNO ₃ destek elektrolitinin optimizasyonu	72
Çizelge 4.4. AgNPs/L-sistein/PGE elektrotunun modifikasyonda AgNO ₃ derişiminin optimizasyonu.....	72
Çizelge 4.5. Gümüş nanopartiküllerinin modifikasyonu için kullanılan dönüşümlü voltametri tekniğinde tarama hızı değışimi*	75
Çizelge 4.6. Regresyon denklemi eşitlikleri	77
Çizelge 4.7. 1,0 x 10 ⁻⁵ M pirimetanilin AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrotun yüzeyinde gerçekleşen kare dalga voltametrisi ile tayini için optimum parametreler	81
Çizelge 4.8. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı CV potansiyel tarama hızlarında akım, potansiyel, Logv, Logi, v değerleri	87
Çizelge 4.9. Kare dalga voltametrisi ile pirimetanil tayini için kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler	92
Çizelge 4.10. Pirimetanilin kalibrasyon grafiğine ait regresyon denklemi eşitlikleri.....	93
Çizelge 4.11. Pirimetanilin kare dalga voltametrisi ile AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiğine ait regresyon analizi ve validasyon parametreleri	93
Çizelge 4.12. Mythos® zirai ilaç süspansiyonunda pirimetanilin SW voltametriyle tayini	94
Çizelge 4.13. Pirimetanil katkılı çeşme suyunda SW voltametriyle pirimetanil tayini	95
Çizelge 4.14. 3,0 µM pirimetanil fungusitine bazı pestisitlerin girişim etkileri.....	96

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.2. Pestisitlerin biyolojik yapılarına göre sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.3. Pestisitlerin etki şekillerine göre sınıflandırılması	9
Şekil 2.4. Pestisitlerin eylem biçimlerine göre sınıflandırılması	10
Şekil 2.5. Pestisitlerin formülasyon tiplerine göre sınıflandırılması.....	11
Şekil 2.6. Pestisitlerin hedef organizmalara göre sınıflandırılması	12
Şekil 2.7. Pestisitlerin zararlıların biyolojik dönemlerine göre sınıflandırılması	13
Şekil 2.8. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması	19
Şekil 2.9. Voltametrik çalışmalarda kullanılan elektrotlar	22
Şekil 2.10. Voltametrik yöntemlerde kullanılan uyarma sinyalleri	25
Şekil 2.11. Pirimidin mantar ilacı sınıflandırılması	29
Şekil 2.12. Bupirimat fungusitinin moleküler yapısı	30
Şekil 2.13. Dimetirimol fungusitinin moleküler yapısı	30
Şekil 2.14. Etirimol fungusitinin moleküler yapısı	31
Şekil 2.15. Siprodinil fungusitinin moleküler yapısı	32
Şekil 2.16. Mepanipirim fungusitinin moleküler yapısı	32
Şekil 2.17. Fenarimol fungusitinin moleküler yapısı.....	33
Şekil 2.18. Nuarimol fungusitinin moleküler yapısı.....	33
Şekil 2.19. Ferimzone fungusitinin moleküler yapısı	34
Şekil 2.20. Pirimetanil fungusitinin moleküler formülü	35
Şekil 4.1. Kare dalga voltametri (SWV) ile pirimetanilin farklı pH'lardaki kare dalga voltamogramları	61
Şekil 4.2. Kare dalga voltametri (SWV) ile pirimetanilin pik potansiyelinin pH ile değişimi.....	61
Şekil 4.3. Kare dalga voltametri (SWV) ile pirimetanilin pik akımının basamak potansiyeli ile değişimi	63

Şekil	Sayfa
Şekil 4.4. Kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanilin pik akımının puls genliği ile değişimi.....	64
Şekil 4.5. Kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanilin pik akımının frekans ile değişimi.....	65
Şekil 4.6. L-sistein kaplamasına fosfat tamponunun pH etkisi.....	67
Şekil 4.7. L-sistein kaplamasına L-sistein derişiminin etkisi	68
Şekil 4.8. Dönüşümlü voltametri ile L-sistein kaplamasına döngü sayısının etkisi	69
Şekil 4.9. Dönüşümlü voltametri ile L-sistein kaplamasına potansiyel tarama hızının etkisi.....	70
Şekil 4.10. Gümüş nanopartiküllerin kaplamasında dönüşümlü voltametri tekniğinde döngü sayısı etkisi	74
Şekil 4.11. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin AgNPs/L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot üzerinde farklı pH'lardaki kare dalga voltamogramları.....	76
Şekil 4.12. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin AgNPs/L-Sistein/Grafit Kalem Elektrot üzerinde farklı pH'lardaki pik potansiyelleri grafiği	76
Şekil 4.13. AgNPs/L-sistein /Grafit Kalem elektrotu kullanılarak kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanil basamak potansiyeli optimizasyonu	78
Şekil 4.14. AgNPs/L-sistein /Grafit Kalem elektrotu kullanılarak kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanil puls genliği optimizasyonu	79
Şekil 4.15. AgNPs/L-sistein /Grafit Kalem elektrotu kullanılarak kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanil frekans optimizasyonu	80
Şekil 4.16. AgNPs/L-sistein /Grafit Kalem elektrotu kullanılarak kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanil farklı frekanslarda voltamogramları	80
Şekil 4.17. Dönüşümlü voltametri kullanılarak yalın grafit kalem elektrot (PGE) ile gümüş nanopartiküller/L-sistein modifiye grafit kalem elektrotun karşılaştırılması	82
Şekil 4.18. Kare dalga voltametrisi ile PGE ve AgNPs/L-sistein/PGE elektrotlarının performanslarının karşılaştırılması.....	83
Şekil 4.19. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı potansiyel tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları	86
Şekil 4.20. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı CV potansiyel tarama hızlarında (logv) pik potansiyelleri (E_p) grafiği	87
Şekil 4.21. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı CV potansiyel tarama hızlarında (v) pik akımı (i_p) grafiği	88

Şekil	Sayfa
Şekil 4.22. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı CV potansiyel tarama hızlarında ($\log v$) pik akımının logaritması ($\log I_p$) grafiği	88
Şekil 4.23. Pirimetanilin AgNPs/L-sistein üzerinde önerilen elektro–yükseltgenme mekanizması	90
Şekil 4.24. Kare dalga voltametri ile pirimetanil için elde edilen kalibrasyon voltamogramları	91
Şekil 4.25. Pirimetanilin kare dalga voltametrisi ile elde edilen kalibrasyon grafiği	92



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Epsilon model BAS marka elektrokimyasal analiz cihazı.....	49
Resim 3.2. Grafit kalem elektrot.....	50
Resim 3.3. L-Sistein ve gümüş nanopartikülleri ile kaplanmış grafit kalem elektrot.....	51
Resim 3.4. Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrot.....	51
Resim 3.5. Platin elektrot.....	51
Resim 3.6. pH metre	52
Resim 3.7. Terazî	52
Resim 4.1. L-sistein ile modifiye edilen L-sistein/PGE elektrotu	70
Resim 4.2. Yalın grafit kalem elektrodun SEM görüntüsü.....	85
Resim 4.3. Gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrodun SEM görüntüsü	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
ΔE	Puls genliği
ΔE_b	Basamak potansiyeli
A	Elektrot yüzey alanı
C	Derişim
D	Difüzyon katsayısı
E	Elektrot potansiyeli
E_b	Biriktirme süresi
E^0	Standart elektrot potansiyel
E_p	Pik potansiyeli
F	Faraday sabiti
f	Frekans
i	Akım
M	Molarite
n	Aktarılan elektron sayısı
Q	Yük miktarı
R	Direnç
r	Korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık
t_b	Biriktirme zamanı
α	Elektron aktarım katsayısı
μA	Mikroamper
μL	Mikrolitre
v	Potansiyel tarama hızı

Kısaltmalar	Açıklamalar
AgNPs	Gümüş nanopartiküller

Kısaltmalar**Açıklamalar**

AgNPs/ L-sistein /PGE	Gümüş nanopartiküller/ L-sistein/ grafit kalem elektrot
BRT	Britton Robinson Tamponu
CAP	Kritik Tarım Uygulamaları
CNF	Karbon nanofiberler
CV	Dönüşümlü voltametri
DLLME	Dispersif sıvı- sıvı mikroekstraksiyon
DME	Cıva elektrot
DPV	Diferansiyel puls voltametri
EFSA	Avrupa gıda güvenirlği birliği
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
GAP	İyi Tarım Uygulamaları
GC	Gaz kromatografisi
GCE	Camsı karbon elektrot
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IL	İyonik sıvılar
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
MEKC	Misel elektrokinetik kromatografisi
MS	Kütle spektroskopisi
MWCNTs	Çok duvarlı karbon nanotüpler
NPD	Azot- fosfor dedektör
PGE	Grafit kalem elektrot
PMT	Pirimetanol
REPSM	Ters elektrot polarite istifleme modu
RP-HPLC	Ters fazlı yüksek performanslı sıvı kromatografisi
SCE	Doygun kalomel elektrot
SDME	Tek damla mikroekstraksiyon
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SIM	Seçili iyon izleme
SMDE	Asılı cıva elektrot
SMRM	Çoklu reaksiyon izleme

Kısaltmalar**Açıklamalar****SPME**

Katı faz mikroekstraksiyon

SWV

Kare dalga voltametri

TiC/C

Titanyum karbür nanopartiküller

TSD

Termiyonik spesifik dedektör

WHO

Dünya Sağlık Örgütü

 β -CD β - siklodekstrin

1. GİRİŞ

İnsanların yaşamlarını sürdürebilmeleri için ihtiyaç duydukları besinler tarımsal üretim çalışmaları ile elde edilmektedir. Tarımsal üretimde, mahsullerin verimini arttırmak ve zararlı organizmalardan korumak büyük önem arz etmektedir. Bunu sağlayabilmek için tarımsal mücadelede farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında en yaygın olanı, kimyasal mücadele olarak adlandırılan pestisitlerdir [1]. Pestisitler, tarım başta olmak üzere, toplum sağlığı, hayvancılık ve ev ortamında kemirgen, yabancı ot, bakteri, kene ve mantarlar gibi zararlı böcek topluluklarını kontrol altına almak, büyümelerini engellemek ya da yok etmek amaçlı hazırlanan etken maddesi kimyasal veya biyolojik içerikli olan maddeler veya karışımlardır. Pestisitlerin, fonksiyonel grup, kullanım amacı ve toksisite gibi kriterlere göre sınıflandırılmaktadırlar [2-3]. Doğru miktarda ve uygun tekniklerle kullanılan pestisitler tarımda ürün kayıplarını ve ürün kayıplarından dolayı ortaya çıkan ekonomik kaybı azaltmaktadır. Pestisit kullanımı insanların gıda bulabilme olasılıklarını arttırmakta ve farklı mevsimlerde yetiştirilebilecek ürün çeşitliliğinin fazla olmasını sağlayabilmektedir [4]. Pestisitler, kullanılmadığında böcek istilaları ortaya çıkabilmektedir. Bunun en büyük örneği Yersinia pestis'in sebep olduğu hıyarcıklı vebadır. Hıyarcıklı veba döneminde pireleri kontrol altına alacak veya fareleri öldürecek böcek ilacı bulunmadığı için çok hızlı bir şekilde dünya üzerinde yayılma gösterdi. Tedavisi bulunana kadar kıtlığa, çok sayıda insanın ölmesine ve zorunlu göçlere sebep oldu. Bu tür örnekler zaman içinde çok fazla olduğundan dolayı insanların yaşam kalitelerini arttırmak için pestisitlerin kullanılması çok büyük önem taşımaktadır [5]. Bu avantajlarına rağmen pestisitler doğru dozda ve şekilde kullanılmış olsa bile hedefleri dışındaki canlılara zarar verebilmekte, mahsullerin üzerinde kalıntı oluşturabilmektedir. Bu kalıntılar su, hava ve toprağa karışarak çevresel sorunlara yol açmaktadır. Özellikle toprakta biriken pestisit kalıntıları yeraltı suları ve yüzey sularına karışarak içme ve sulama için kullanılan suya karışmaktadır. Bu durum insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. İnsanlar pestisit kalıntılarına doğrudan veya dolaylı yoldan maruz kalmaktadır. Bu durum, kronik hastalıklara, hormon bozukluklarına, kansere ve farklı rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Pestisitlere aşırı maruz kalınması, insan sağlığını olumsuz etkileyerek yaşam kalitesinin düşmesine ve hatta ölüme yol açabilmektedir [4-6]. Pestisitlerin olumlu ve olumsuz etkilerinin anlaşılabilmesi için eser miktarda yapılacak olan tayinler oldukça önemli hale gelmiştir. Bu tayinlerin yapılmasında analitik çalışmalar çok büyük önem kazanmaktadır. Dünyada yüzlerce pestisit çeşidi mevcuttur. Her bir pestisit,

kendine ait bir analiz yöntemiyle incelenmektedir. Bu incelemeler için özellikle kromatografi ve elektroanalitik yöntemler kullanılmaktadır. Kromatografik çalışmalarda, karışım halindeki maddelerin analizi gerçekleştirilmektedir. Bu analizler üç aşamada gerçekleştirilebilmektedir. Analizler şu şekildedir; örnek hazırlama, enstrümental analiz ve verilerin değerlendirmesidir [7]. Voltametrik ya da polarografik çalışmalar 1922 yılında Çek kimyager Jaroslav Heyrovsky'nin çalışmaları ile başlamıştır. Gelişen teknoloji ile 1960'lardan itibaren polarografik çalışmalar geliştirilmiştir. Duyarlılığı yüksek, düşük maliyetli, çevre dostu cihazlar ortaya çıkmaya başlamıştır. Günümüzde daha sık tercih edilen voltametrik analiz yönteminin temeli atılmıştır. Voltametrik çalışmaların amacı, elektroaktif maddelerin indirgenme ve yükseltgenme süreçlerinin incelenmesi, elde edilen akım değerlerinin karşılaştırılması ile daha duyarlı ve seçici ölçümler yapılabilir [8]. Ayrıca elektroaktif maddelerin nehir, göl, toprak gibi doğal ortamlarda tayini yapılabilir. Voltametrik analizlerde sıklıkla; diferansiyel puls voltametrisi (DPP), dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametri (SWV) gibi voltametrik teknikler kullanılmaktadır. Türkiye'de bu alanda yapılan ilk çalışmalar 1959 yılında "Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitü Kalıntı Analiz Laboratuvar'ında" gerçekleştirilmiştir. Zamanla kurulan laboratuvarlar, üniversitelerin araştırma birimleri ile bu alanda yapılan çalışmalar hız kazanmıştır [1].

Bu tez çalışması kapsamında, pirimetanil fungusitinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. IUPAC adı [N -(4,6-dimetilpirimidin-2-il)anilin] olan pirimetanil, pirimidin fungusit grubunda yer almaktadır. Pirimetanil fungusiti, bağlarda, meyve ve sebze bahçelerinde kullanılmaktadır. Bu fungusit bitkilere hasat öncesi veya hasat sonrası nüfus edebilecek kurşuni küfün (*Botrytis Cinerea*) yayılmasını engellemektedir [9-10]. Literatürde pirimetanil tayini için kromatografik ve voltammetrik davranışı ile ilgili birtakım çalışmalar mevcuttur. Yapılan bu çalışma, yalın grafit kalem elektrot (PGE) ve L-sistein/gümüş nanopartikülleri ile modifiye edilen grafit kalem elektrot (L-sistein/AgNPs/PGE) kullanılarak pirimetanilin elektrokimyasal davranışını ve ticari formülasyondaki madde miktarının incelendiği bir çalışmadır. Elektrot modifiye edildikten sonra pestisit optimum tayin koşulları incelenmiştir. Girişim etkisinin incelenmesi için farklı pestisit gruplarının pirimetanil fungusitine olan etkileri gözlemlenmiştir. Doğal numuneler üzerinde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geliştirilen yöntemin doğruluğuna ve kesinliğine etki eden bağıl standart sapma ve bağıl hata değerleri hesaplanmıştır. Bu

sonuçların düşük olması ile birlikte yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olduğu kanıtlanmıştır.





2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

Dünya genelinde artan nüfusa karşılık tarım alanlarının giderek azalması, mevcut tarım arazilerinin daha verimli kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu doğrultuda, zararlı organizmaların yok edilmesi ve ürün veriminin artırılması amacıyla pestisit kullanımına başvurulmaktadır [1].

2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi

Pestisit kullanımı günümüzden çok daha eski bir tarihe insanoğlunun tarım ile ilgilenmeye başladığı ilk çağlara kadar uzanmaktadır. Bitki hastalıklarına, böceklerle, hayvanların vermiş olduğu zararlara karşı ilk olarak çeşitli bitki özleri kullanılmıştır. Zamanla tarımda karşılaşılan sorunlara farklı çözümler arayan çiftçiler tuz, kül ve kükürt gibi maddeler kullanmaya başlamışlardır. Sümerliler ve Çinliler gibi uygarlıklar kükürt, cıva, arsenik gibi elementel bileşikler kullanmışlardır. 1600’lü yıllarda karıncaların bitkilere zarar vermesini engellemek için bal ve arsenik karışımı kullanılırken, 1800’lerin sonlarında modern bilimin gelişmesi ile birlikte tarıma zarar veren organizmaların kontrol altına alınması için nikotin sülfat, kalsiyum arsenat ve kükürt karışımları kullanılmaya başlanmıştır. Bulunan karışımlar ve uygulama yöntemleri ilkel olmasına rağmen arsenik Amerika Birleşik Devletleri’nde (ABD) meydana gelen kolarado patates böceği salgınına kontrol etmek için kullanılmış ve başarı sağlanmıştır [4-11]. Pestisitlerin keşfedilmeleri ve geliştirilmeleri II. Dünya Savaşında ve sonrasında oldukça hız kazanmıştır. 1874 yılında Othmar Zeidler tarafından sentezlenen dikloro-difenil trikloroetan’ın (DDT) 1939 yılında Paul Hermann tarafından böcek öldürücü etkisi olduğu keşfedilmiştir [12]. DDT ile birlikte dieldrin, β -benzen heksaklorür (BHC), 2,4 diklorofenoksiasetik asit (2,4 D), klordan ve endrin gibi pestisitler keşfedilmiştir. II. Dünya Savaşında böcek öldürücü özelliği ortaya çıkan DDT ilerleyen tarihlerde sıtma salgınına kontrol altına almak için kullanılmıştır. Zamanla DDT’ye dirençli sivrisineklerin ortaya çıkması, toplu kuş ölümlerine sebep olması ve çevreye verdiği diğer zararların anlaşılması ile 1972 yılında ABD hükümeti tarafından, daha sonrada 2001 yılında Stockholm sözleşmesi ile birçok ülkede kullanıma yasaklanmıştır. Bu sözleşme DDT’ye ek olarak on iki kalıcı organik kirleticiyi de tamamen yasaklamıştır [13]. 1950- 1960’lı yıllara gelindiğinde bir fungusit olan captan ve gliodin; organofosfatlı böcek ilacı olan malathion, herbisit olan

triazin keşfedilmiştir. Monsanto tarafından geliştirilen deneysel bir herbisit olan Agent Orange, Vietnam Savaşı sırasında kullanılmıştır [14]. 1961 yılına gelindiğinde pestisit üretimi ve kullanımı zirveye ulaşmıştır. Çiftçilerin bilinçsizce ve aşırı kullandıkları pestisitlerin çevreye ve insanlara zararları bilim insanları tarafından 1961 yılı itibari ile anlaşılmaya başlanmıştır. Özellikle 1962 yılında Amerikalı bilim insanı Rachel Carson [15], “Sessiz Bahar” adlı kitabında pestisitlerin hedef olmayan organizmalara zarar verdiklerini kaleme almıştır. Bu kitap pestisitlerin geliştirilmesini ve üretimini düşüşe geçirmiştir [16]. 1960’ların sonlarında “entegre zararlı yöntemi” tanıtılmıştır fakat kimyasal pestisitler kadar büyük bir başarı sağlayamadığı için kimyasal pestisitlerin yerine geçememiştir [17]. Pirimetanil etken maddesinin içinde yer aldığı fungusitler ise 1930’lu yıllarda ilk olarak bakırın aktif madde olarak kullanılması ile ortaya çıkmıştır. Bordo karışımı; bakır sülfat, kireç ve suyun karışımı ile oluşan bir fungusittir. Asmaların yeşil kısımlarında görülen bağ mildiyösünü önlemek için kullanılmıştır. Zamanla bu karışımın farklı formları ortaya çıkmış olsa bile etkileri bordo karışımının yerini alamamıştır. Düşük maliyet ile hazırlanan ve içerisinde ağır metal bulunan karışımın fazla kullanılması çevresel yan etkiler doğurmaktadır. Oluşan olumsuzluklara rağmen bakırın bitkiler için mikro besin maddesi olması karışımın senelerce kullanılmasına yol açmıştır. Ayrıca bakırın tarımdaki olumlu etkileri fungusitlerin gelişmesine katkı sağlamıştır [18]. Türkiye’de pestisit kullanımının ne zaman başladığına dair net bir bilgi bulunmamaktadır. Ülkemiz 1948 yılında Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütüne (FAO) üye olmuştur. Pestisitlerin ruhsatlandırılması konusunda 1957 yılında 6968 sayılı “Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Kanunu” hükümleri yayınlanmıştır. Pestisitlerin yanlış kullanımı ile ilgili bilgiler keşfedildikçe mevzuattaki kanunlarda zamanla değişiklik yapılmaktadır [19]. Tiryaki ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada, 2007- 2008 yılları arasında AB ülkelerine gıda ve yem ihracı yapan 10 ülkenin pestisit tüketimi ve gönderdikleri malzemelerden uygun bulunmayan parti sayıları karşılaştırıldığında pestisit tüketimi en az olan ülke Türkiye olmasına rağmen uygun bulunmayan parti sayısında da ikinci sırada yer almaktayız. 2007 yılında uygun bulunmayan parti sayısı 294’ken, 2008 yılına gelindiğinde bu sayı 309 olmuştur. Bu da ülkemizde pestisit kullanımının az olmasına rağmen pestisit kalıntılarının doğru yöntemlerle giderilemediğini göstermektedir [20]. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütünün (FAO) 2022 yılında yayınladığı çalışmaya göre Türkiye’de hektar başına düşen pestisit kullanımı 2,32 (kg/ha) olarak hesaplanmıştır [21].

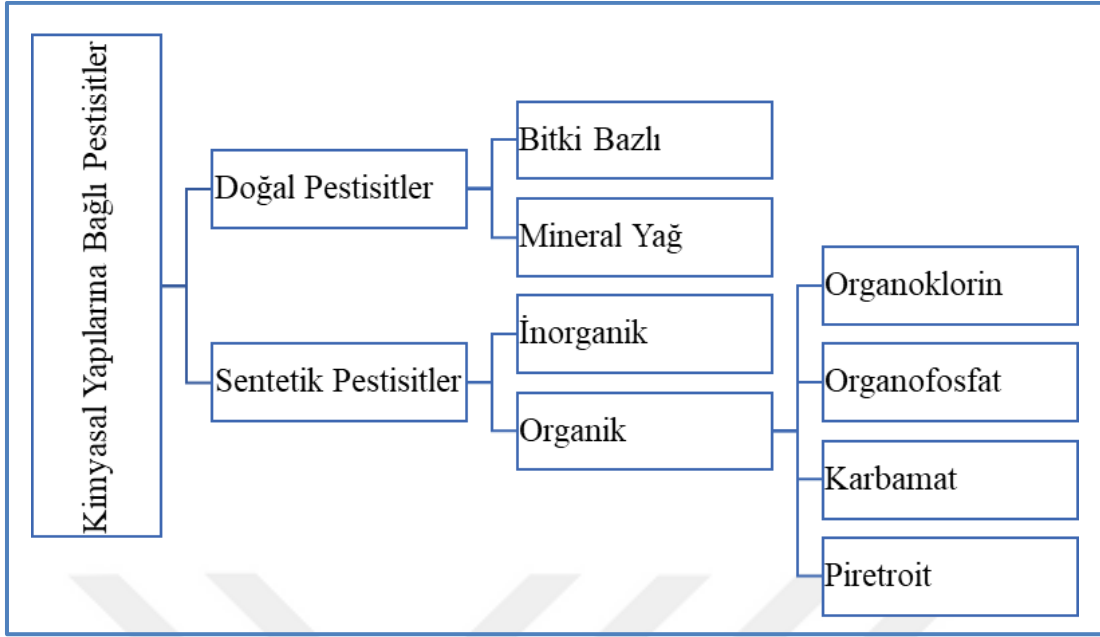
2.1.2. Pestisitlerin özellikleri

Pestisitler, zehirli madde olarak sınıflandırıldıkları için doğrudan kullanılması zararlı bulunmaktadır. Bundan dolayı bazı yardımcı bileşenler ile karıştırılarak kullanılmaktadırlar. Bu karışıma formülasyon denmektedir. Bu formülasyonların içerisinde belirli bir düzeyde bulunan pestisitlere “aktif bileşen” adı verilir. FAO, aktif bileşen tanımını “ürünün pestisit etkisi sağlayan kısmı” olarak tanımlamaktadır [2, 6]. Formülasyonların içerisinde farklı maddeler bulunmaktadır. Bu da formülasyonun katı, sıvı veya gaz şeklinde olmasını sağlamaktadır. Formülasyonlara pestisit denebilmesi için taşınması gereken bazı özellikler bulunmaktadır. Bu özellikler Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından belirlenmiştir [22, 23]. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir;

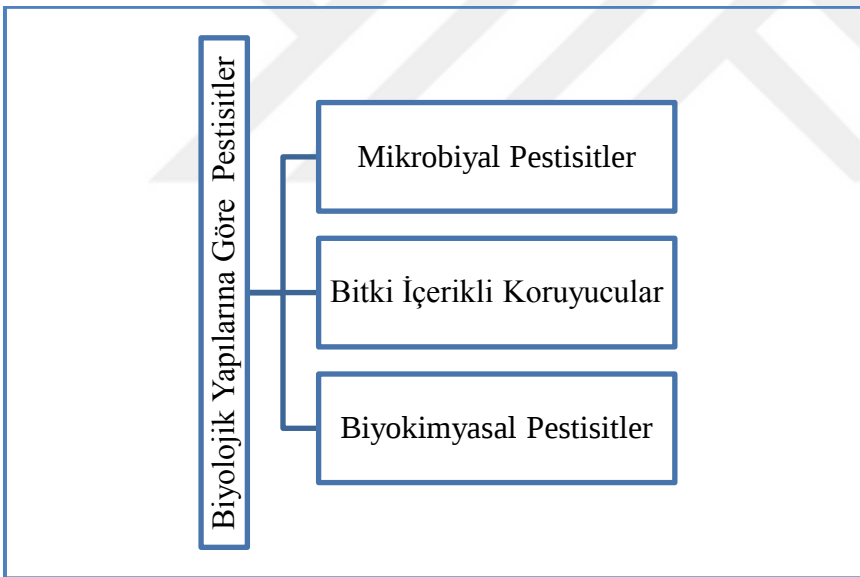
- Gelişimini engellediği veya yok ettiği canlıya spesifik olarak toksik olmalı,
- Doğada kolayca toksik olmayan maddeye dönüşebilir olmalı,
- Hedefi dışındaki canlılar için güvenilir olmalı,
- Çevre için kabul edilebilir düzeyde olmalı,
- Biyolojik olarak aktif olmalı,
- Etkili, ucuz ve güvenilir olmalı,
- Uygulayıcıları için güvenilir ve kolay uygulanabilir olmalı,

2.1.3. Pestisitlerin sınıflandırılması

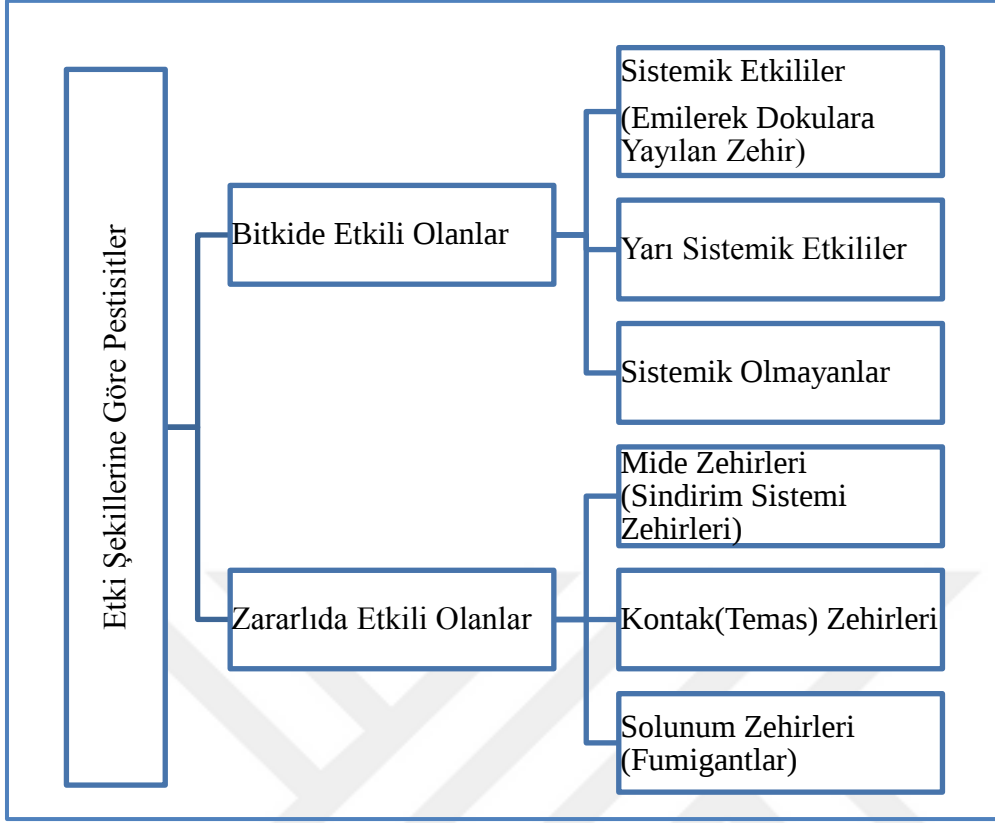
Pestisitlerin sınıflandırılması kullanım amaçlarına, kimyasal yapılarına, formülasyonlarına, toksik etkisine, kalıcılıklarına, kullanım tekniklerine bağlı olarak farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Pestisitlerin kimyasal yapılarına, hedef organizmalara, etki şekillerine, eylem biçimlerine, biyolojik yapılarına, formülasyon şekillerine ve zararlıların biyolojik dönemlerine göre sınıflandırılmaları Şekil 2.1, Şekil 2.2, Şekil 2.3, Şekil 2.4, Şekil 2.5, Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de verilmiştir [24, 25].



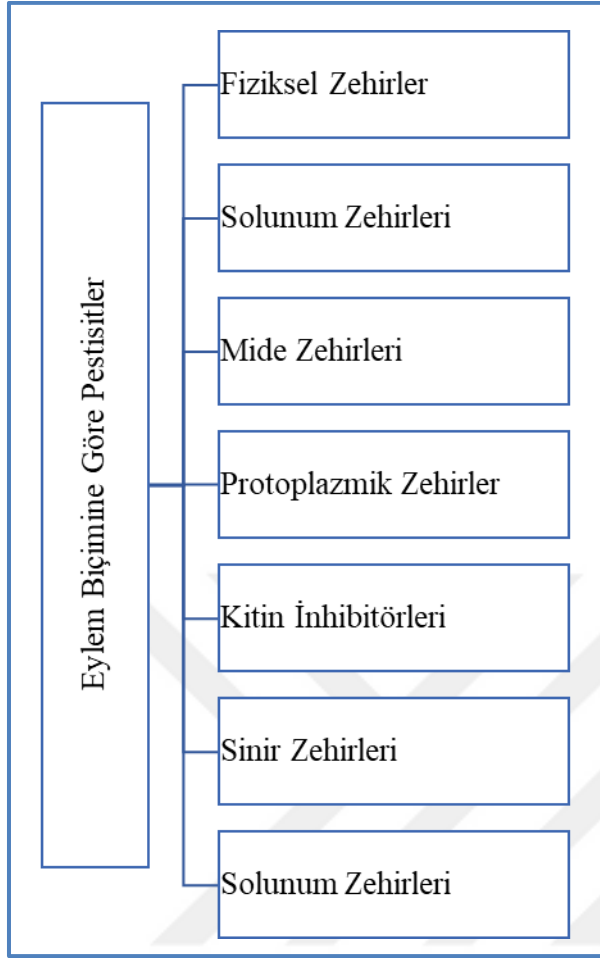
Şekil 2.1. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması



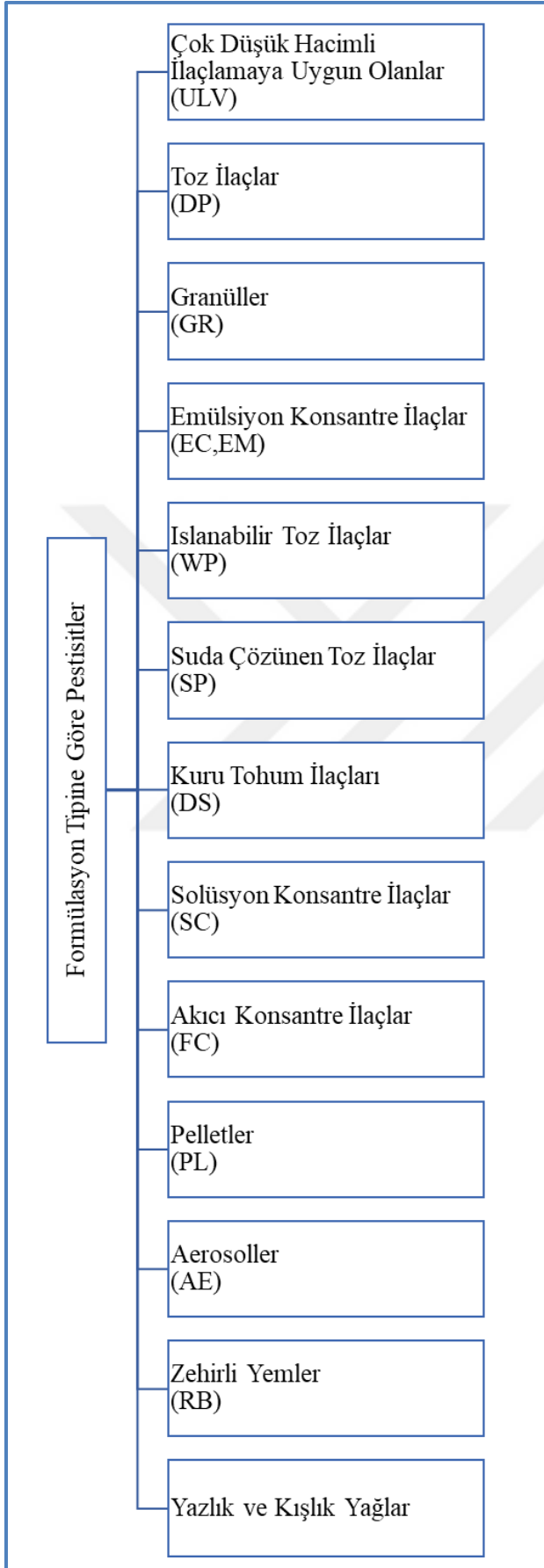
Şekil 2.2. Pestisitlerin biyolojik yapılarına göre sınıflandırılması



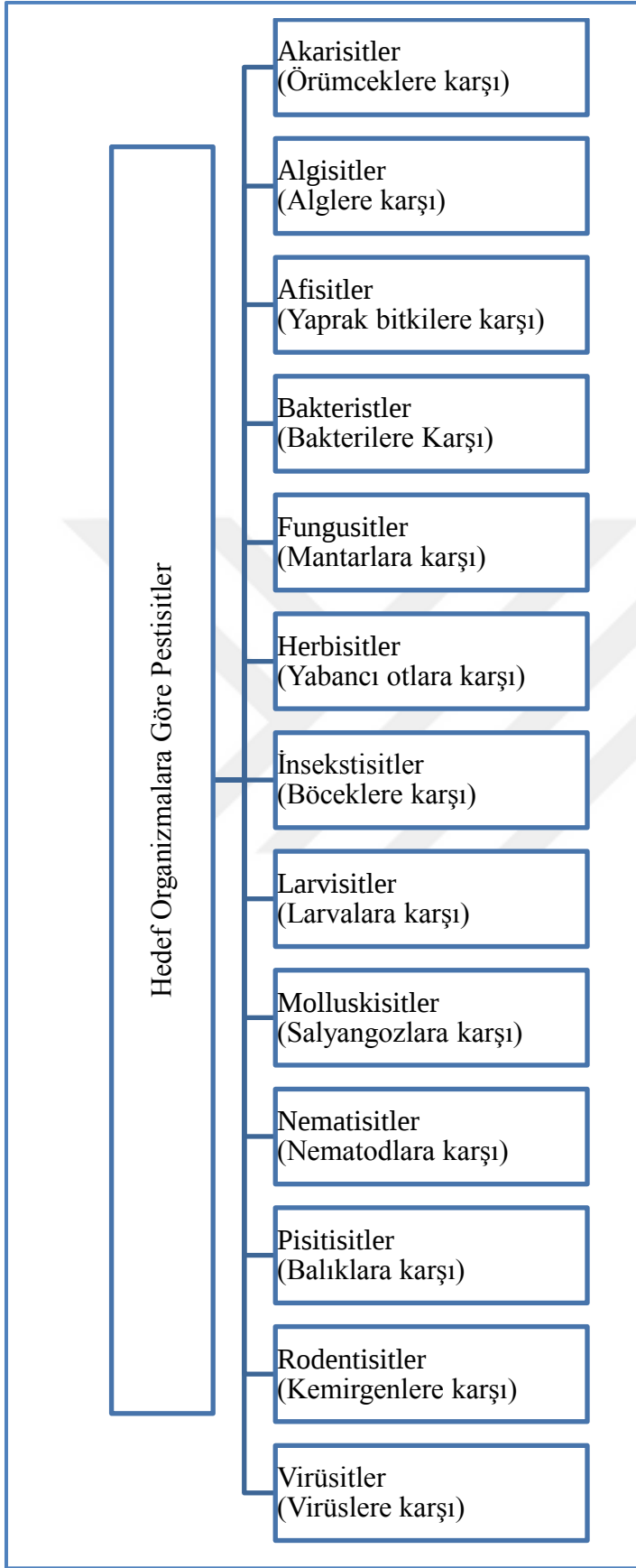
Şekil 2.3. Pestisitlerin etki şekillerine göre sınıflandırılması



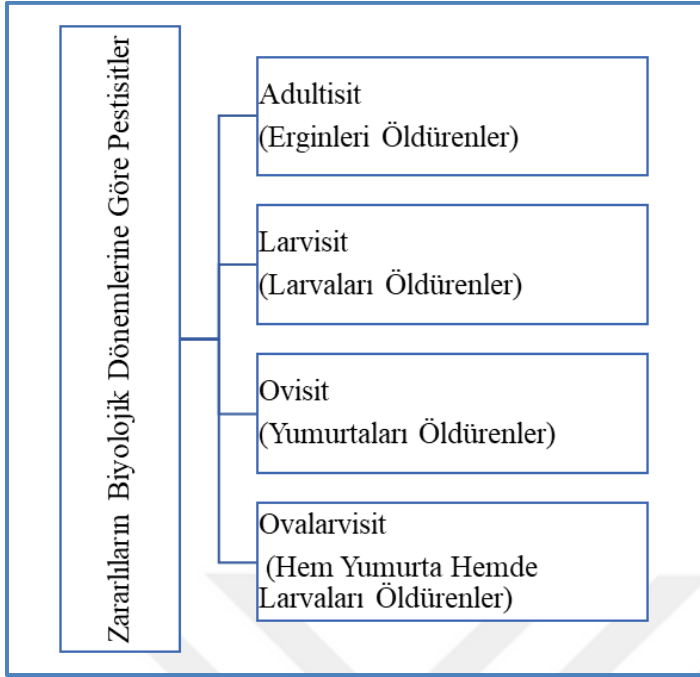
Şekil 2.4. Pestisitlerin eylem biçimlerine göre sınıflandırılması



Şekil 2.5. Pestisitlerin formülasyon tiplerine göre sınıflandırılması



Şekil 2.6. Pestisitlerin hedef organizmalara göre sınıflandırılması



Şekil 2.7. Pestisitlerin zararlıların biyolojik dönemlerine göre sınıflandırılması

2.1.4. Pestisitlerin çevreye etkisi

Pestisitlerin yararları ve zararları biyolog Rachel Carson tarafından 1962’de yayımlanan çevre bilim kitabı “Sessiz Bahar” kitabının yayınlanmasından itibaren tartışma konusu halindedir. Bu tartışmanın sebebi geçmişte kullanılan bazı pestisitlerin kullanımları arttıkça yarar sağlamaktan ziyade çevreye ve insan sağlığına fazlası ile zarar verdiğinin tespit edilmesidir. Pestisitler kullanılırken doğru dozda ve etkili yöntemler ile uygulanmadığında toprakta birikmeye sebep olmaktadır. Bu da zaman geçtikçe toprağın verimini düşürmektedir. Tarım ile ilgilenen insanlar daha fazla verim elde edebilmek ve zararlı organizmaları yok edebilmek için birçok pestisiti karıştırarak kullanmakta, son ilaçlama ve hasat zamanı arasındaki süreyi bırakmak istememekte ve aşırı dozda pestisit kullanarak ilaçlama yapmaktadırlar. Bu da toprakta birden fazla kimyasalın bulunmasına ve elde edilen mahsullerin üzerinde kalıntı kalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca gereksiz pestisit kullanımından dolayı etki etmiş oldukları organizmalar zaman içinde direnç oluşturmaktadırlar. Bu döngü kırılmadığında tarımda kullanılan pestisitler insan sağlığına ve çevre kirliliğine aşırı derecede sorun haline gelmektedir. Bunun önüne geçebilmek için FAO ve WHO “Pestisit kalıntıları kodex komitesi” kurmuşlardır. Buna göre gıdalarda bulunmasına izin verilen kalıntı miktarları (MRL; Maximum Residue Limits) tespit edilmiştir. Tarımsal alanda uygulanan pestisitlerin birden fazla uygulanma yöntemi vardır.

Bu farklı uygulanma nedenlerinden dolayı pestisitlerin çevreye vermiş oldukları zararlar hız kazanmaktadır [26- 28].

Toprak ve pestisitler

Doğrudan toprağa uygulanan pestisitler zamanla toprakta birikmektedir. Bu durumda toprak kendini yenileyemeyebilir. Bazı pestisitler parçalandıkları zaman daha zararlı yan ürün üretmektedir. Bu pestisitler tarım alanlarında parçalandığında yan ürünlerin vermiş oldukları zarar toprağın kendini yenilemesinin önüne geçmektedir. Ayrıca pestisitlerin toprağın kendini yenilemesi için yararlı olan organizmalara zarar vermesinden dolayı tarım alanlarının verimi düşmektedir [26-28].

Hava ve pestisitler

Havaya karışan pestisit partikülleri rüzgâr, sis ve yağışlar ile başka yerlere taşınabilmektedir. Bu da dünyanın bir yerinde kullanılan pestisit başka bir yerde gözlemlenebilmesine sebep olmaktadır. Ayrıca yağmur, kar gibi doğa olayları ile yeryüzüne geri dönen ve sulara karışan pestisitlerin olumsuz etkileri olmaktadır. Bu durum insan ve hayvan sağlığını kötü yönde etkilemektedir. Bunun önüne geçmek için havadan ilaçlama yönteminden kaçınılması gerekmektedir [26- 28].

Su ve pestisitler

Su, insanların yaşamı için en önemli kaynaktır. Pestisitlerin suya karışmasının birçok yolu vardır. Bu yollardan bir tanesi toprakta biriken pestisit yağmur ile birlikte yer altı sularına ulaşmasıdır. Bazı pestisitlerin suda çözünmeye devam etmesi gözlenirken bazılarında daha az ışık, sıcaklık ve oksijenden dolayı tam olarak çözünme gözlenmemektedir. Pestisitlerden kaynaklı kirli yer altı suları içme sularına, nehirlere, göllere ve tarım alanında kullanılan sulara bulaşmaktadır. Nehir ve göllerde yaşayan canlılara bulaşan kalıntılar balık türlerinde azalma gözükmesine sebep olmaktadır. Ayrıca besin zinciri ile toksisiteler insanlara kadar ulaşmaktadır [26- 28].

Pestisitlerin diğer canlılara olan etkileri

Pestisitler bilinenin aksine sadece tarımda kullanılmamaktadır. Evlerde, insanların vakit geçirdikleri park ve bahçe gibi bölgelerde ortaya çıkan haşerelere karşı, kereste korumacılığı, gıda saklanması ve hatta inşaatlarda bile kullanılmaktadır. Kullanım alanı çok geniş olan pestisitlerin insan ve hayvan vücuduna girişi genel olarak dört şekilde olur [29].

1. Deri yolu ile (Cilt)
2. Solunum yolu ile (Akciğerler)
3. Ağız yolu ile
4. Göz yolu ile

Bu yollardan herhangi biriyle pestisitlere maruz kalınması sonucunda anlık olarak sağlığı kötü yönde etkileyen zehirlenmelere akut toksisite denir. Akut toksisite yaratan pestisitler intiharlar için kullanıldığından dolayı erişimleri zor hale getirilmiştir. Uzun süreli ve sürekli maruz kalınması sonucunda toksinlerin vücutta birikmesi ile sağlığı ters yönde etkileyen zehirlenmelere kronik toksisite denir. Kronik toksisitenin yan etkileri daha uzun sürede ortaya çıkmakta ve kanser, gelişim bozukluğu, hormon bozuklukları gibi ölümle sonuçlanabilecek hastalıkların görülebilmesine sebep olmaktadır [2, 30].

Dünya sağlık örgütü (WHO) pestisitleri tehlike düzeylerine göre Çizelge 2.1’de yer aldığı gibi 5 ayrı grupta sınıflandırmaktadır.

Çizelge 2.1. Dünya Sağlık Örgütü pestisitleri tehlike düzeyleri

Sınıf	Tehlike Düzeyi	Ağız Yoluyla LD ₅₀ (mg/kg)	Deri Yoluyla LD ₅₀ (mg/kg)
Ia	Son derece tehlikeli	<5	<50
Ib	Yüksek derecede tehlikeli	5-50	50-200
II	Orta derecede tehlikeli	50-2000	200-2 000
III	Az derecede tehlikeli	2 000’nin üzerinde	2 000’nin üzerinde
U	Akut tehlike oluşturması muhtemel değil	5 000 ya da daha yüksek	

LD₅₀ miktarı, deney hayvanlarının %50'sini öldürmek için gereken toksik maddenin miligram(mg) miktarının, deney hayvanının vücut ağırlığının kilogramı (kg) başına düşen oranını gösteren değerdir. LD₅₀, değeri ne kadar düşük miktarda ise öldürücülük etkisi o kadar yüksektir.

2.1.5. Pestisitlerin kullanım alanları

Pestisitler genellikle tarım ilacı, böcek öldürücü ilaç olarak düşünülmektedir ancak pestisitlerin genel tanımını zararlı canlıları kontrol altına almak, uzaklaştırmak veya yok etmek için kullanılan kimyasal veya biyolojik karışımdır. Bu da zararlı canlıların bulunduğu her alanda pestisit kullanımı olduğunu açıklamaktadır [22, 31]. Pestisitlerin bazı kullanım alanları şunlardır:

1. Tarımsal üretim yapılan alanlar
2. Ev ve bahçeler
3. Ormancılık
4. Park, oyun alanı, oyun sahaları gibi alanlar
5. Tütsüleme ve kereste korumacılığı
6. İnşaat alanları
7. Sucul böcekleri ve deniz böcekleri kontrolünde
8. Hayvancılık
9. Gıda saklanması
10. Böcek kontrolü
11. Beşerî ilaç olarak kullanılmaktadırlar.

2.1.6. Pestisitlerin kullanımında dikkat edilmesi gereken hususlar

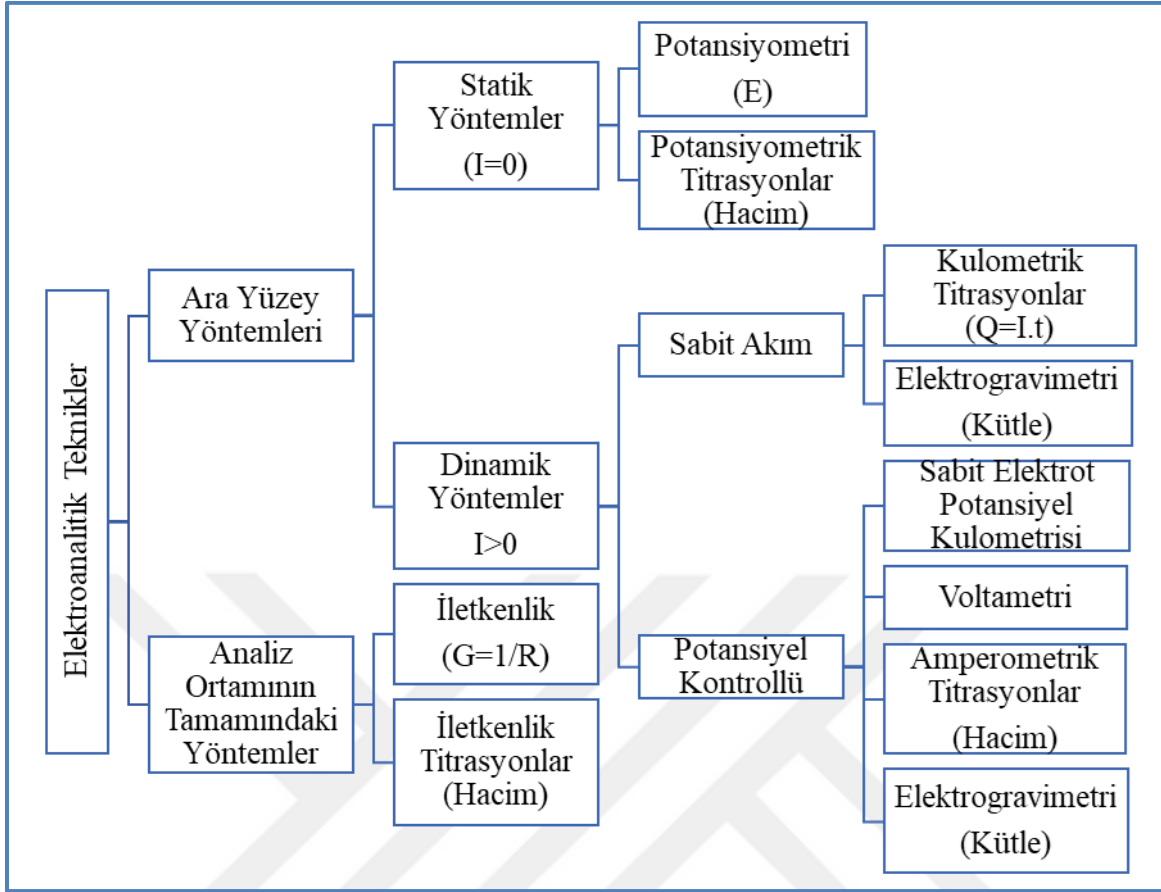
Kullanım alanları oldukça geniş olan pestisitler bilinçsizce kullanıldığında doğayı ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedirler. Pestisitlerin olumsuz etkilerinin en aza indirilebilmesi için gereken önemli hususlar bulunmaktadır [2, 22, 32]. Bu hususlardan bazıları şunlardır:

- Tehlikeli bir pestisit kullanılması yerine doğaya ve insan sağlığına daha az tehlikeli alternatifi bulunan pestisitlerin tercih edilmesi gerekmektedir. Ayrıca daha az zararlı bir ürün bulunuyor ise tehlikeli ürünün ruhsatı iptal edilerek kullanımı kısıtlanabilmektedir.
- Tarım alanlarında son ilaçlama tarihi ile hasat tarihi kontrol edilerek ilaçlama yapılmalıdır.
- Pestisit uygulaması yapılırken kullanılan aletlerin temiz, bakımı ve kalibrasyonu yapılmış olması gerekmektedir.
- İlaçlama yapacak bireyin ilaçlama yapmadan önce koruyucu ekipmanlarını kontrol etmesi gerekmektedir. Ayrıca ilaçlama sırasında koruyucu ekipmanlarını eksiksiz bir şekilde kullanması gerekmektedir.
- Pestisit satıcılarına ve çiftçilere doğru ürün seçimi, uygulama yöntemi ve miktarı ile ilgili eğitim verilmesi gerekmektedir.
- Pestisit içeren zirai ilaç hazırlanırken kullanılan malzemeler ayrı ve temiz olmalıdır.
- Pestisit içeren zirai ilaç hazırlama ve uygulanma anlarında koruma ekipmanlarına sahip olmayan insanlar, özellikle çocuklar ve hayvanlar uzaklaştırılmalıdır. İlaçlama yapılırken hava durumunun uygunluğu kontrol edilmelidir.
- Havadan ilaçlama yapılacağı zaman eğer yakın bölgelerde arı üreticiliği yapan kişiler bulunmakta ise bilgilendirme yapılmalıdır.
- Tarım ile ilgilenen kişilerin bireysel pestisit uygulamaları yerine profesyonel pestisit uygulama hizmetlerinden yararlanmaları gerekmektedir.
- Özellikle tarım alanında kullanılan pestisitlerin çevreye verebileceği zararların azaltılması için uygulanacak pestisit doğru zamanda, yöntemde ve miktarda uygulanması gerekmektedir.
- Pestisitler, uygulanacakları gün ve ihtiyaç duyulan miktarda hazırlanmalıdır.
- Kullanılan ürünün son kullanma tarihi takip edilmelidir.
- Zirai ilaçlama süresinde zirai ilaç vücuda temas ederse özellikle temas eden yer olmak üzere vücut bol sabunlu su ile yıkanmalı ve en yakın sağlık kuruluşuna başvurulması gerekmektedir.
- Zirai ilaçlama işlemi bittikten sonra koruyucu malzemeler ve teçhizat bol sabunlu su ile yıkanmalıdır.

2.2. Elektrokimya ile İlgili Temel Bilgiler

2.2.1. Elektrokimya

Elektrokimya, kimyasal türlerin elektron alışverişi yoluyla gerçekleşen dönüşümlerini, bu dönüşümlere eşlik eden elektriksel etkileri ve bu etkilerin ölçülmesini inceleyen bir bilim dalıdır [33]. Elektrokimya, maddenin hem kimyasal yapısına hem de elektriksel davranışına aynı anda odaklanarak özellikle elektrot yüzeylerinde gerçekleşen redoks süreçlerinin anlaşılmasını sağlar. Elektrokimyasal analiz yöntemleri, analitik kimyada yüksek seçicilik, hassasiyet ve düşük tayin sınırı gibi önemli avantajları sayesinde modern ölçüm tekniklerinin temelini oluşturmaktadır. [34]. Elektroanalitik çalışmalarda akım, potansiyel veya yük gibi elektriksel ölçümler yapılmaktadır. Elektroanalitik yöntemler potansiyometrik (statik yöntemler) ve potansiyostatik (dinamik yöntemler) olmak üzere iki temel şekilde sınıflandırılmaktadır [34-35] (Şekil 2.8). Potansiyometrik (statik yöntemler) ölçümler diğer ismi ile sıfır akımlı ölçümlerin modern kimyada incelenmesi William Gilbert'in 1729 yılında yapmış olduğu deneysel çalışmalara dayanmaktadır. Potansiyometri, akımın sıfır veya sıfıra yakın olduğu noktada potansiyel değerinin, derişime bağılı olarak ölçüldüğü bir yöntemdir. Potansiyostatik (dinamik yöntemler) yani kontrollü potansiyel ölçüm tekniğı, 1729 yılında Gray tarafından yapılan deneyler sonucunda gözlemlenmiştir. Dinamik yöntem, iletken yüzeylerde veya yarı iletken yüzeylerde gözlemlenebilen hareket halinde olan elektrik yüklerini ifade etmektedir. Bu elektriksel yükler daima bir yük taşıyıcısı ile bağlantılıdır. Potansiyostatik yöntemler ile yapılan deneylerde reaksiyonu başlatmak için belirli miktarda potansiyel uygulanmaktadır. Başlatılan reaksiyonda elektrot ve çözelti arasında gerçekleşen yük transferleri süreci incelenmektedir. Bu da potansiyostatik ölçümlerin elektrokimyasal olarak aktif olan yani indirgenebilme veya yükseltgenebilme yeteneğine sahip kimyasal türlerin ölçümünü yapabildiğini açıklamaktadır. Yüksek duyarlılık, elektrokimyasal olarak aktif olan türlere karşı seçicilik, geniş ve doğrusal çalışma aralığı, düşük maliyetli cihazlar, geniş elektrot çeşitliliğı gibi avantajlarından dolayı potansiyostatik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır [35].



Şekil 2.8. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması

2.2.2. Elektrokimyasal sistemler

Elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği hücrelere elektrokimyasal hücreler denmektedir. Elektrolitik hücre sistemi, iki elektrotlu veya üç elektrotlu yapılara sahiptir. Voltametrik çalışmalar yapılırken yaygın olarak üçlü elektrot sistemleri kullanılmaktadır. Üçlü elektrot sistemlerinde 5-10 mL hacmine sahip hücrelerde inert çözelti olan destek elektrolit bulunmaktadır. Bu voltametrik hücreye daldırılan çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot vardır. Hücre içerisinde çalışma elektrotu, referans ve karşıt elektrotun ortasında olacak şekilde, birbirlerine yakın konumlandırılarak yerleştirilirler [36]. Çalışma elektrotu üzerinde voltametri hücresinde gerçekleşen yükseltgenme veya indirgenme olayı gerçekleşir. Kolay polarize olabilmesi için boyutları küçük tutulmalıdır. Karbon, sıvı metaller ve yarı iletken gibi birden fazla çalışma elektrot tipi vardır. Yapılan deney süresince potansiyel değeri sabit kalan elektrota referans elektrot denir. Referans elektrotun potansiyel değerinin sabit kalması, çalışma elektrotu ile arasında potansiyel değerin kontrol edilmesini sağlamaktadır. Karşıt elektrot, inert bir platin metalinden oluşmaktadır ve elektrokimyasal

deneylerin gerçekleştiği voltametri hücresi içerisinde kaynaktan üretilen akımın çalışma elektrotuna iletilmesini sağlamaktadır. Yapılan deneyde, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasından elektroliz akımı geçmektedir[37].

Referans elektrotlar

Referans elektrot, üçlü elektrot sistemlerinde yapılan ölçümlerin doğruluğunu arttırmak için kullanılan, sabit bir potansiyel referansına sahip elektrottur. Referans elektrotunun sabit potansiyele sahip olması, voltametri hücresinde oluşan değişimlerin hepsinin çalışma elektrotundan kaynaklandığı anlamını taşımaktadır. Bu durumda çalışma elektrotunun potansiyelinin referans elektrota göre hesaplanması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu yüzden referans elektrotun ucu ile, çalışma elektrotunun ucu birbirine yakın konumlandırılmalıdır. Referans elektrotlar, Nernst eşitliğine uygun davranan, tekrar kullanılabilen, kolayca hazırlanabilen elektrotlardır. En yaygın olarak bilinen referans elektrotları, standart hidrojen elektrotu (SHE; Standard Hydrogen Electrode), gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot ve doymuş kalomel elektrottur (SCE; Saturated Calomel Electrode). Referans elektrot seçilirken deneyin gereklilikleri göz önüne alınmalı ve buna uygun elektrot seçimi yapılmalıdır. En yaygın olarak bilinen standart hidrojen elektrotu deneylerde kullanılması pratik olmadığı için çok sık tercih edilmeyen bir elektrottur [38].

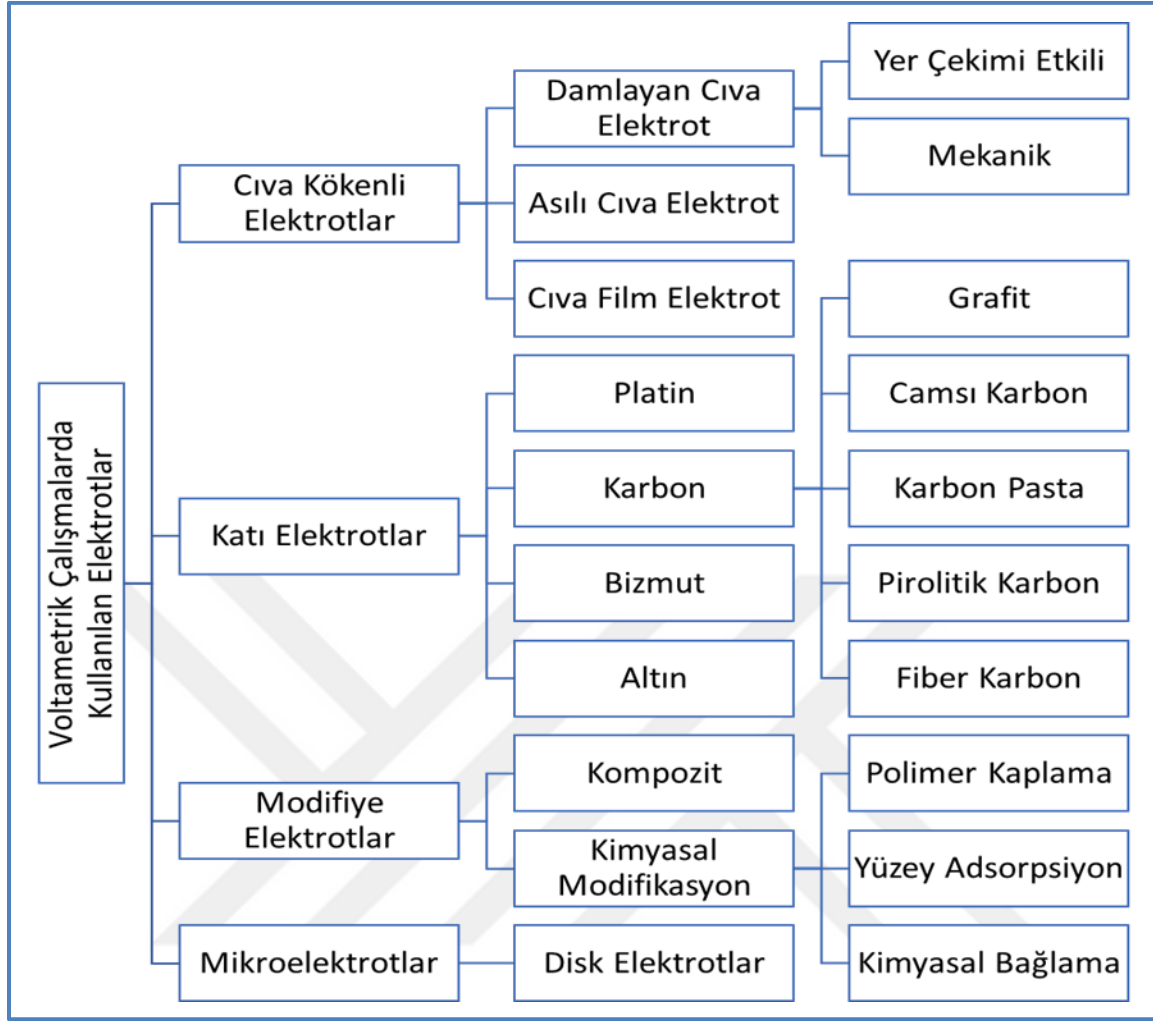
Karşıt elektrotlar

Karşıt elektrotlar, elektrot yüzeyindeki tepkimeler sırasında referans elektrotta oluşabilecek ve çalışma elektrodunun ölçüm sonuçlarını etkileyebilecek polarizasyonu engelleyen ve elektrik akımının çalışma elektrotuna iletilmesini sağlayan elektrotlardır. Genellikle elektrik iletkenliği yüksek, kimyasal olarak inert altın veya platin gibi malzemelerden üretilirler [38].

Çalışma (İndikatör) elektrotları

Çalışma elektrotu, voltametri hücresinde yükseltgenme veya indirgenme tepkimelerinin doğrudan yüzeyinde gerçekleştiği elektrottur. Elektrot yüzeyine uygulanan potansiyel sonucunda, çözeltide bulunan elektroaktif türler, elektron alışverişini bu yüzeyde gerçekleştirir. Tepkimelerin bu elektrot üzerinde meydana gelmesinden dolayı, çalışma elektrotu voltametri hücresinin merkezinde yer alır. Çalışma elektrodu seçilirken;

tekrarlanabilirliği yüksek, hedef analitin redoks davranışına duyarlılık gösteren, ölçüm yapılacak potansiyel aralığında etkin çalışabilen, kimyasal olarak inert yapıda, düşük toksisiteye ve maliyete sahip materyallerden üretilmiş olması tercih edilmelidir. Elektroanaliz çalışmalarında kullanılan indikatör elektrotlar, çeşitli malzeme ve yöntemler ile hazırlanabilmektedir. Voltametrik çalışmalar için kullanılan çalışma elektrotları katı ya da sıvı formunda hazırlanırlar. Çalışma elektrotları yalın halde kullanılabildikleri gibi kimyasal veya biyolojik olarak modifiye edilebilmektedirler. Her voltametrik çalışmanın kendine özgü gereksinimleri vardır. Çalışma elektrotu seçilirken bu gereksinimler göz önünde bulundurulmalıdır. Bazı çalışmalarda indikatör elektrotunun destek elektrolit ile tepkimeye girmemesi gerekmektedir ve bu tarz çalışmalar için yaygın olarak camsı karbon elektrotlar ve grafit elektrotlar tercih edilmektedirler. Cıva elektrotlar, geniş bir çalışma aralığına sahip olduğu için kullanılmaktadır ancak hidrojenin aşırı geriliminden kaynaklanan kolay oksitlenebilmesinden dolayı çok sık tercih edilmemektedir. Platin ve altın elektrotlarda ise hidrojen aşırı gerilimi düşüktür ve anot olarak görev yaparlar. Voltametri için kullanılan elektrotlar; Şekil 2.9’da gösterildiği gibi cıva elektrotlar, katı elektrotlar, modifiye elektrotlar ve mikro elektrotlar olmak üzere dört ana başlıkta toplanmaktadır [34-39].



Şekil 2.9. Voltametrik çalışmalarda kullanılan elektrotlar

Katı Elektrotlar

Katı elektrotların yüzeyleri, katı ve genellikle metalik veya karbon bazlı iletkenlerden oluşmaktadır. Anodik bölgede (yükseltgenme) çalışma aralığına sahip olan katı elektrotlar cıva elektrotlarda ölçümü yapılamayan anodik potansiyel aralığında çalışılması gereken maddeler için geniş bir anodik çalışma aralığına sahiptirler. Bu katı elektrotların ve cıva elektrotlarının arasındaki farktır. Katı elektrotlarında bazı dezavantajları bulunmaktadır. Cıva elektrot gibi homojen bir yüzeye sahip değildir. Bu heterojen yüzey ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilerde sapmalar gözlemlenmiştir. Bu durumun önüne geçebilmek için katı elektrotların kullanılmadan önce tekrarlanabilirliklerinin artması ve homojen yüzey haline gelebilmelerini sağlamak için parlatma, elektrokimyasal veya termal yüzey işlemleri uygulanarak pürüzsüz yüzey elde edilmektedir. Bu ön işlem her elektrot için

ayrı uygulama içermektedir. En yaygın kullanılan katı elektrotlar; karbon, platin ve altındır [34].

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar

Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar, temelde çalışma elektrotlarının yüzeylerine bir reaktif madde yerleştirilmesine dayanmaktadır. Bu olay sonucunda elektron transferinin hızlandırılması, tercihlili birikim ya da seçici membran geçirgenliği sağlanmaktadır. Elektrotlarda yapılan modifikasyonlar sonucunda, elektrokimyasal cihazlara daha yüksek seçicilik, duyarlılık ve kararlılık kazandırabilir [34].

Mikroelektrotlar

Mikroelektrotlar, çalışma elektrotlarının boyutu 25 μm 'den büyük olmayan elektrotlara denmektedir. Mikroelektrotlar ile, klasik elektrotlarda büyük ohmik direnç yaratabilecek yüksek dirençli çözeltilerde çalışmak mümkündür [34].

Kalem grafit elektrotlar

İçerisinde grafit bulunduran kalem uçları ametalik özellik taşıdığı için kalem uçları elektrot olarak kullanılmaktadır. Kalem uçlarından oluşturulan elektrota grafit kalem elektrot (Pencil Graphite Electrode; PGE) denmektedir. Her kalem ucunun içerisindeki grafit, kil ve bağlayıcı olarak kullanılan polimerik madde ve miktarları farklıdır [41]. Bu farklılık kalem ucunun kimyasal ve yapısal özelliklerini değiştirmektedir. İlk kez Aoki ve arkadaşları [42] tarafından grafit kalem uçları grafit takviyeli karbon içerdiğinden, elektrokimyasal analizlerde çalışma elektrotu olarak kullanılabilceği önerilmiştir. Bu tek kullanımlık elektrotlar, son yıllarda elektrokimyasal çalışmalarda çok sık kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sebebi düşük maliyeti, kolay ulaşılabilirliği, düşük ağır metal safsızlığı içermesi ve kontrol edilebilir bir kalitede yapılabilmesine ek olarak karbon bazlı elektrotların elektrokimyasal özelliklerini içerdiği için elektrot olarak kullanımı tercih edilmektedir. Ayrıca diğer heterojen yüzeylere uygulanan temizlik ve parlatma işlemlerinin yapılması gerekmemektedir. Grafit kalem elektrotlarının hassasiyetini ve duyarlılığını arttırmak için yüzeyde farklı kimyasal modifikasyonlar yapılabilir. Grafit kalem elektrotların potansiyel çalışma aralığı çok geniş, düşük zemin akımı ve hızlı elektron transferi yapabilme

özelliklerine de sahiptir. Yalnızca farklı üreticiler tarafından üretilen ama aynı sertlik derecesine sahip uçlarda voltametik çalışmalarda davranış farklılığı görülebilmektedir. Grafit kalem elektrotların başlıca çalışma alanları; pestisitler, ağır metaller, ilaç etken maddeleri gibi çeşitli maddelerin analitik tespiti için kullanılmaktadır. Grafit kalem elektrotlar kullan- at özelliğine sahip elektrotlar olduğu için her ölçümde yeni elektrot kullanılabilir [41]. Grafit kalem elektrotların yüzeyleri, çeşitli voltametik yöntemler kullanılarak modifiye edilebilmektedir. Dehnavi ve Soleymanpour (2021) çalışmalarında, guaifenesin ilacında bulunan guaifenesin ve gliserin esterin elektrokimyasal tayinini gerçekleştirebilmek amacıyla voltametik uyarma sinyalleri kullanarak, grafit kalem elektrot yüzeyini gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye etmiş ve böylece elektrodu daha hassas ölçümlere uygun hâle getirmişlerdir [43]. Amouzad ve Zarei (2021) çalışmalarında dinitramin'in elektrokimyasal tayini için poli-L-sistein ve altın nanopartikül ile grafit kalem elektrotların modifikasyonunu yapmışlardır [44].

Bu tez kapsamında grafit kalem elektrotlar dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak önce L-sistein ardından gümüş nanopartiküller ile modifiye edilerek pirimetanilin elektrokimyasal davranışının ve elektrokimyasal tayinini yapmak için kullanılmıştır.

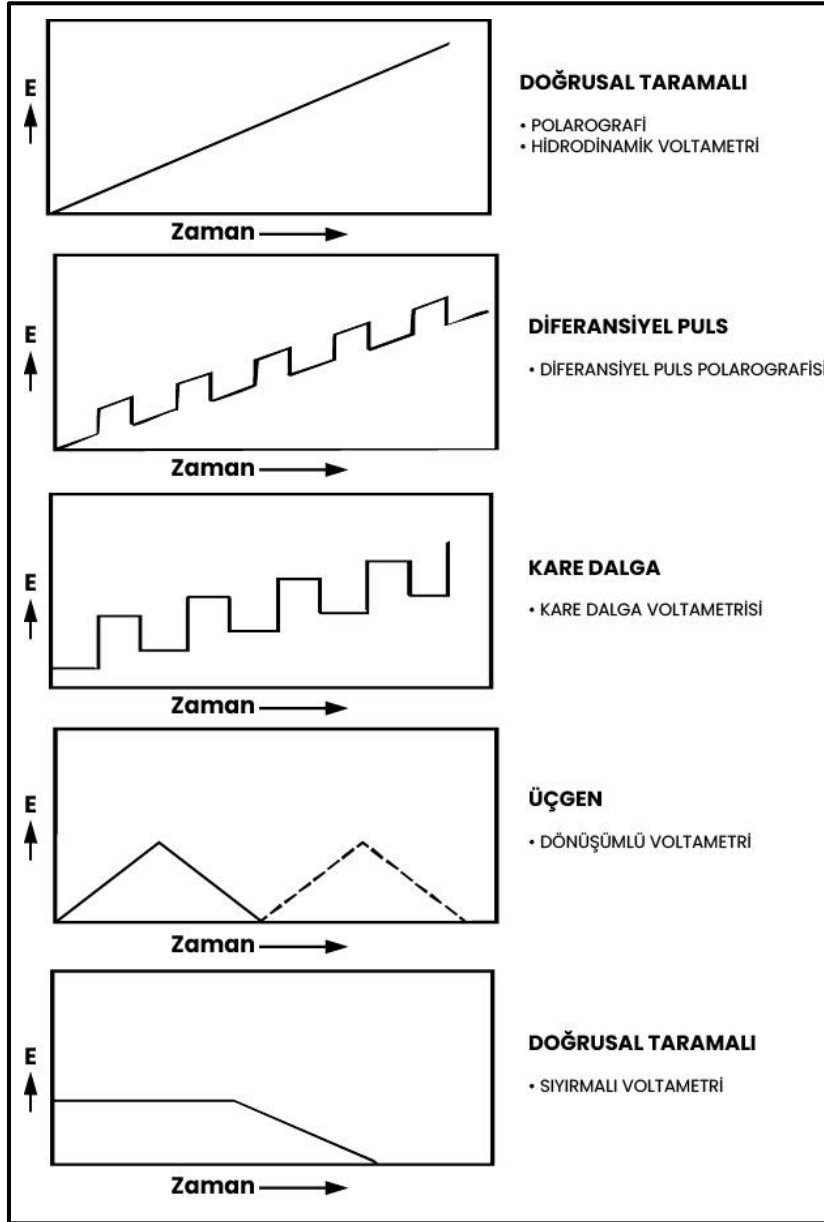
2.3. Voltametri

Voltametri, elektroaktif maddelerin indirgenme veya yükseltgenme yani elektrot potansiyellerinin zamanla değiştirilmesi sonucunda akım- potansiyel ilişkisi ile voltamogramların kaydedildiği elektrokimyasal yöntemlerdir. Bu yöntem ile analit hakkında nitel ve nicel analizler yapılabilmektedir [36].

2.3.1. Voltametrinde kullanılan uyarma sinyalleri

Voltametik çalışmalarda çalışma elektrotu üzerindeki potansiyel artırılabilir veya azaltılabilir. Bu potansiyel değişikliği sonucunda akım ölçülür. Elektrota farklı potansiyeller uygulanabilmektedir. Bu durum sonucunda oluşan potansiyel- zaman fonksiyonlarına uyarma sinyalleri denmektedir. Klasik voltametrinde uyarma sinyali, voltametri hücresine uygulanan potansiyelin zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artmaktadır. Potansiyele bağlı olarak hücrede oluşan akım uygulanan potansiyel değer fonksiyonudur.

Bunun yanında üçgen dalga, kare dalga gibi uyarma sinyalleri de vardır. Voltametrik yöntemlerde kullanılan uyarma sinyalleri Şekil 2.10'de gösterilmiştir [37].



Şekil 2.10. Voltametrik yöntemlerde kullanılan uyarma sinyalleri

2.3.2. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry; CV) elektrokimyasal çalışmaların en önemli tekniklerindendir. Çünkü analizi yapılacak olan elektroaktif maddenin redoks davranışını, elektron transfer sürecini ve reaksiyon mekanizmalarını hızlı bir şekilde incelemek amacı ile kullanılmaktadır. Bunun yanında elektrot yüzeyi karakterizasyonu, sensör geliştirme gibi

birçok uygulama alanında da yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem kalitatif analizlerde çok sık kullanılırken kantitatif analizlerde çok tercih edilmemektedir. Elektrokimyasal çalışmaların yanında biyokimya, organik kimya, anorganik kimya gibi alanlarda da dönüşümlü voltametri kullanılmaktadır. Dönüşümlü voltametri tekniği geniş potansiyel çalışma aralığına sahiptir. Dönüşümlü voltametri için uyarma sinyali üçgen dalga formuna sahip potansiyel tarama özelliği içinde yer almaktadır. Dönüşümlü voltametrimin çalışma prensibi şu şekildedir; voltametri hücresindeki çalışma elektrotuna belirli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak değişen bir voltaj uygulanması yer almaktadır. Potansiyel önce başlangıç değerinden son potansiyel değerine kadar belirli bir tarama hızı ile artırılır ve aynı hızla ters yönde taranarak başlangıçtaki potansiyel değerine döner. Bu olay tekli ve çoklu döngüler halinde gerçekleştirilebilir. Potansiyel taramaları gerçekleşirken voltametri hücresindeki elektroaktif türler indirgenme ve/veya yükseltgenme reaksiyonları oluşturur. Oluşan indirgenme ve/veya yükseltgenme reaksiyonlarına bağlı olarak akım potansiyele karşı çizdirilir ve dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Bu sayede elektroaktif maddenin redoks özellikleri potansiyel çalışma aralığı, tersinir, tersinmez veya yarı tersinir tepkime gerçekleştirdiği anlaşılır [45-46].

Tersinir tepkimeler

Tersinir tepkimelerden elde edilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde simetrik pikler gözlemlenir. Tersinir tepkimelerde ileri yönünde oluşan pike karşılık geri yönünde ileri yöndeki pike yakın tepe akım değeri oluşmaktadır. Bu tepkimeler indirgenmiş ve yükseltgenmiş elektroaktif türlerin hızlı bir şekilde elektron transferi gerçekleştirmesi ve elektrot yüzeyinde dengeye ulaşması ile meydana gelir. Bu denge anına ulaşılabilmesi için elektron transfer hızının yüksek olması ve reaksiyona giren türlerin difüzyon ile elektrot yüzeyine etkin bir şekilde taşınması gerekmektedir [45].

Tersinir tepkimelerde redoks çiftinin elektron transferinde kullanılan elektron sayısı yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin pik potansiyelleri arasındaki fark ile belirlenebilir.

$$\Delta E_P = |E_{Pa} - E_{Pk}| = 2,303 \frac{RT}{nF} \quad (2.1)$$

Yukarıdaki eşitlikte 25°C gerçekleştirildiğinde T değeri 298 K, $R=8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $F= 96485 \text{ kulon/mol}\cdot\text{e}^-$ değerleri tepkimede yerine konularak hesaplama yapıldığında yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin pik potansiyelleri farkı $\frac{0,0592}{n} \text{ V}$ değerine eşit olmaktadır.

$$\Delta E_P = |E_{Pa} - E_{Pk}| = \frac{0,0592}{n} \text{ V} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte potansiyel farkı hesaplanarak tersinir tepkimede transfer edilen elektron sayısı bulunur. Tersinir tepkimeler sonucunda oluşan tepe akımı elektrokimyasal türün derişimi, difüzyon katsayısı, elektron transfer sayısı, tarama hızı ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olduğu için Randles Sevcik denklemi kullanılarak tepe akımı hesaplanabilir [47].

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

Bu eşitlikte;

- i_p : Amper cinsinden pik akımı
- n : Yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde alınan verilen elektron sayısı
- A : cm^2 birimli elektrot yüzey alanı
- C : mol/cm^3 birimli elektroaktif türlerin derişimi
- D : cm^2/s cinsinden elektroaktif analitin difüzyon katsayısı
- v : Saniyedeki potansiyel tarama hızı (V/s)

Randles Sevcik denkleminde elde edilen pik akımı ile uygulanan tarama hızının karekökünün sonucunda çizilen grafiğin doğrusal olması gerçekleştirilen elektrot tepkimesinin tersinir olduğunu kanıtlamaktadır. Voltametri hücresinde gerçekleşen tepkimenin tersinir olması için aynı zamanda anodik ve katodik pik akımının birbirine oranı aşağıdaki eşitlikte yer aldığı gibi yaklaşık olarak bir olması gerekmektedir.

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

Yukarıda anlatılan bütün koşulları sağlayan tepkimelerin tersinir olduğu söylenebilir [45,46].

Tersinmez tepkimeler

Tersinmez tepkimelerde, çalışma elektrotuna potansiyel uygulandıktan sonra dönüşümlü voltamogramda tek bir pik ya da $0,0592/n$ V'dan farklı bir yerde pik gözlenmektedir. Tersinmez tepkimede elektron transferi tek yönlü gerçekleşmektedir. Tersinmez tepkimelerde tarama hızına bağlı olarak pik potansiyelleri değişmekte yani kaymaktadır [46].

Tersinmez tepkimelerde tepe pik akımını hesaplayabilmek için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.5)$$

α transfer katsayısı ve n_a transfer edilen elektron sayısını ifade etmektedir [35].

Yarı tersinir tepkimeler

Yarı tersinir tepkimelerde gerçekleştirilen elektron transferi ne tersinmez tepkimelerdeki kadar yavaş ne de tersinir tepkimeler kadar hızlı gerçekleşir. Anodik ve katodik yönde oluşan tepe akımlarının değerleri birbirine yakın ama eşit değildir. Bu $\left| \frac{i_{pa}}{i_{pk}} \right| \neq 1$ olmadığı için oluşan voltamogramlarda asimetric bir görüntü elde edilmektedir [46].

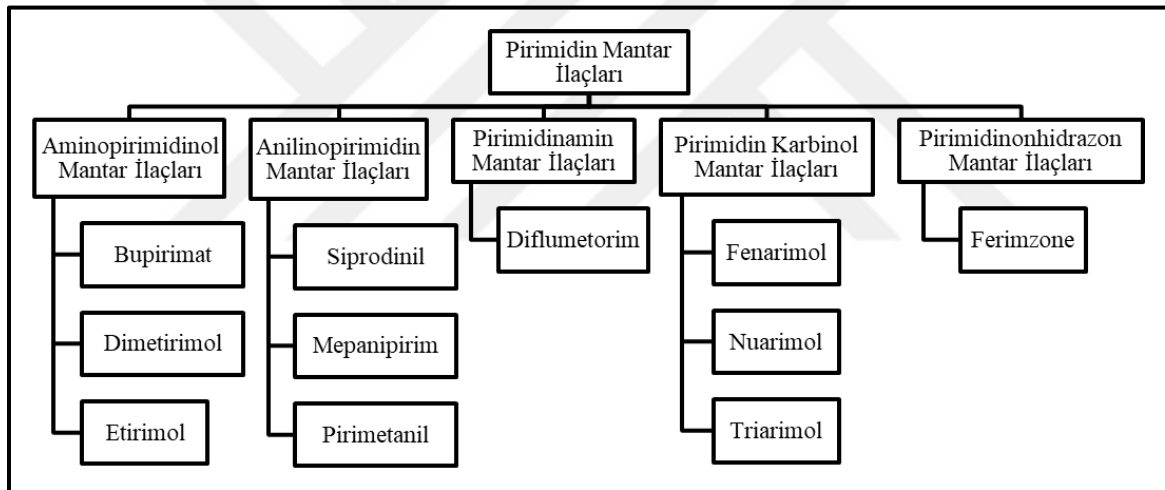
2.3.3. Kare dalga voltametri

Kare dalga voltametri (Square wave voltammetry; SWV), çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel değeri klasik lineer tarama üzerine bindirilmiş simetrik şeklindeki kare dalga şeklindedir. Uygulanan potansiyel değerleri zamanla arttırılarak bir rampa şeklinde ilerlemesi sağlanırken kare dalgalar bu rampalara bindirilerek oluşturulur. Bu teknikteki akım ölçümleri her potansiyel adımda iki ayrı akımın ölçülmesi ile hesaplanır. Bu akımlardan birisi ileri yönlü dalganın sonunda oluşan akım, diğeri ise geri yönlü dalganın sonunda oluşan akımın değeridir. Bu iki akım değerinin farkı net faradayik akımı bulmamıza yardımcı olur. Bu olay kare dalga voltametrisinin sağladığı avantajlardan biri olan eser miktarda analitlerin tayinin yapılmasını sağlayabilmektedir. Pozitif dalganın sonunda oluşan akım ve negatif dalganın sonunda oluşan akımın farkından elde edilen akım değeri

uygulanan potansiyel değerine karşı kaydedilir. Elde edilen tepe akımı, elektroaktif türlerin derişimiyle doğru orantılıdır. İleri yönde uygulanan puls ile oluşan ürün, ters yönde uygulanan puls sırasında yeniden indirgenmeye uğradığından, bu durum voltamogramda belirgin ve simetrik piklerin oluşmasına neden olmaktadır. Elde edilen net akımın, ileri yönlü dalganın sonunda oluşan veya geri yönlü dalganın sonunda oluşan akımdan büyük olması hassasiyetin arttırıldığını göstermektedir. Bu sayede daha duyarlı ölçümler yapılabilmektedir. Kare dalga voltametrisi hızlı bir tekniktir yapılan çalışmalar kısa sürede tamamlanabilmektedir [34].

2.4. Pirimidin Grubu Fungusitler

Pirimidin grubu fungusitleri Şekil 2.11’de verilmiştir.

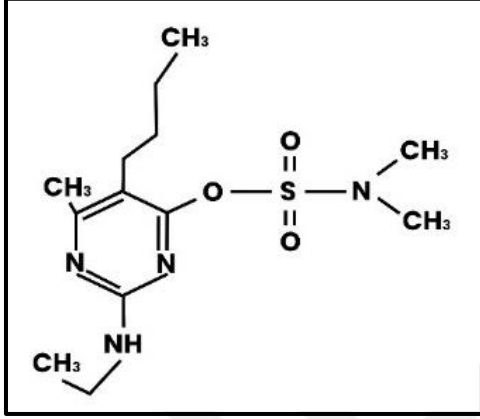


Şekil 2.11. Pirimidin mantar ilacı sınıflandırılması

2.4.1. Pirimidin fungusitlerinin tayinine yönelik literatür araştırması

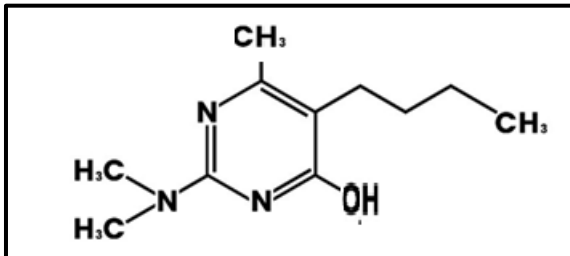
Demir ve İnam (2015) aminopirimidinol sınıfından bir fungusit olan bupirimatın (5-bütül-2 etilamino-6-metilpirimidin-4-il dimetilsülfamat) (Şekil 2.12) voltametrik davranışını kare dalga voltametrisi ile incelemişlerdir. Yapılan voltammetrik çalışmalar Bioanalytical Systems-epsilon potansiyostat/galvanostat (BAS, West Lafayette, IN, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bupirimatın voltametrik tayini için öncelikle analitik parametreleri (biriktirme potansiyeli (E_{acc}), biriktirme süresi (t_{acc}), tarama aralığı) optimize edilmiştir. Daha sonra kare dalga voltametri parametreleri (frekans (f), puls genliği (ΔE), basamak potansiyeli (ΔE_s) optimize edilmiştir. Çalışma asılı cıva damla elektrodu (SMDE) aracılığı

ile pH 6,0 Britton- Robinson (BRT) tamponunda gerçekleştirilmiştir. Tayinlerde -1320 mV'da (Ag/AgCl'ye karşı) indirgenme potansiyeli gözlenmiştir. Kalibrasyon grafiği çizilerek gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $13,3 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur [48].



Şekil 2.12. Bupirimat fungusitinin moleküler yapısı

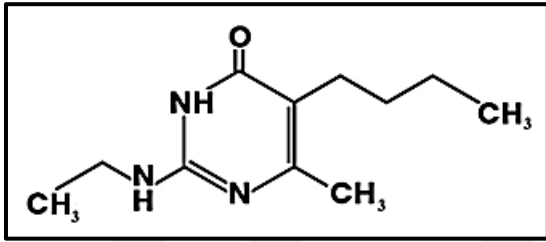
Meyer ve Henze (1989) amperometrik olarak tespit edilebilen hidroksil gruplarına sahip pestisitlerin HPLC ile belirlenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda kullanılan pestisitlerden bir tanesi aminopirimidinol fungusitlerinden dimetirimoldür (5-bütül-2-dimetilamino-6-metilpirimidin-4-ol) (Şekil 2.13.). Voltamogramları, Metrohm AG'nin VA denetleyicisi 608 ve VA standı 663 ile birlikte bir Polarecord E506'da kaydetmişlerdir. Cıva damla elektrotu (DME) ve dönen cam karbon elektrot (GCE) kullanılmıştır. Dimetirimolün, polarografik ve voltametrik çalışmalarında indirgenme yönünde pik gözlenmemiştir. Voltametrik çalışmalarda yükseltgenme yönünde $+0,98$ V'da pik gözlemlenmiştir [49].



Şekil 2.13. Dimetirimol fungusitinin moleküler yapısı

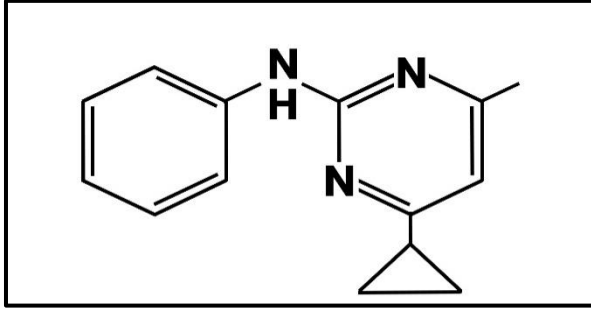
Meyer ve Henze (1989) amperometrik olarak tespit edilebilen hidroksil gruplarına sahip pestisitlerin HPLC ile belirlenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda

kullanılan pestisitlerden bir tanesi aminopirimidinol fungusitlerinden etirimol (5-bütil-2-etilamino-6 metilpirimidin-4-ol) (Şekil 2.14). Voltamogramları, Metrohm AG'nin VA denetleyicisi 608 ve VA standı 663 ile birlikte bir Polarecord E506'da kaydetmişlerdir. Cıva damla elektrotu (DME) ve dönen cam karbon elektrot (GCE) kullanılmıştır. Etirimolün, polarografik ve voltametrik çalışmalarında indirgenme yönünde pik gözlenmemiştir. Voltametrik çalışmalarda yükseltgenme yönünde +1,04 V bir pik gözlemlenmiştir [49].



Şekil 2.14. Etirimol fungusitinin moleküler yapısı

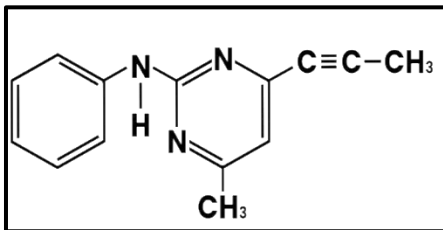
Ayhan ve İnam (2020) anilinopirimidin sınıfından bir fungusit olan siprodinilin (4-siklopropil-6-metil-N-fenilpirimidin-2-amin) (Şekil 2.15) tayininde çalışma elektrotu olarak camı karbon elektrot ve çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrot kullanmışlardır. Voltametrik analiz yöntemleri olarak kare dalga sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri yöntemi seçilmiştir. Siprodinilin voltametrik tayini için Epsilon model BAS (Bioanalytical Systems, Epsilon potansiyostat/galvanostat, IN 47906, ABD) elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. 0,0 mV'dan +1400 mV'a kadar pozitif yönde yapılan taramalarda +1160 mV'da anlamlı bir adet yükseltgenme piki gözlemlenmiştir. +1400 mV'dan 0,0 mV'a kadar negatif yönde yapılan taramalarda +510 mV'da bir adet indirgenme piki gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda +510 mV'da gözlemlenen pikin pozitif yöndeki taramadan kaynaklandığı anlaşılmıştır. B-R tamponu ile 1,0'dan 10,0'a kadar pH taraması yapılmıştır. pH 8,0'den sonrasında bir yükseltgenme piki gözlemlenmemiştir. Maksimum pik pH 2,0'da gözlemlenmiştir. Biriktirme potansiyeli, puls genliği, frekans, step potansiyelinde en uygun şartlar belirlendikten sonra kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Kalibrasyon çalışmaları sonucunda gözlenebilirlik sınırı (LOD) 0,076 mg/L ve tayin sınırı (LOQ) 0,25 mg/L olarak hesaplanmıştır [50].



Şekil 2.15. Siprodinil fungusitinin moleküler yapısı

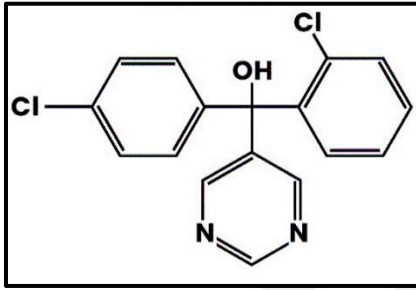
Molina ve arkadaşları (2006), bir pestisit türü olan; pirimikarb, pirimetanil, prosimidone, nuarimol ve siprodinil maddelerinin ilk defa şarap örneklerinde eş zamanlı tayini çalışmasını yapmışlardır. Bu çalışmada misel elektrokinetik kromatografisi ile (MEKC) geliştirilen ters elektrot polarite istifleme modu (REPSM) kullanılarak on-line ön-konsantrasyon istifleme tekniğini eşzamanlı çalışmalarda kullanmışlardır. Anilinopirimidin fungusitlerinden siprodinil (4-siklopropil- 6-metil- N-f enilpirimidin- 2-amin) (Şekil 2.15) etken maddesinin gözlenebilirlik sınırı (LOD) değeri 45,7 µg/L, tayin sınırı (LOQ) 152 µg/L olarak hesaplanmıştır [51].

Araujo ve arkadaşları (2013), su örneklerinde diflufenican, mepanipirim, pretilaklor ve fipronil etken maddelerin tayini üzerine çalışmalar yapılmıştır. Kullanılan su örneklerinden etken maddeleri ekstrakte etmek için doğrudan daldırma metodunda tek damla mikroeekstraksiyonu (SDME) kullanılmıştır. Devamında gaz kromatografisi- kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak analiz çalışmaları yapmışlardır. Yöntemin duyarlı bir şekilde çalışması için optimizasyon çalışmaları yapmışlardır. Anilinopirimidin fungusitlerinden mepanipirim (N- [4-metil-6-(prop-1-inil) pirimidin-2-il]anilin) (Şekil 2.16) maddesinin gözlenebilirlik sınırı (LOD) 0,03 µg L⁻¹, tayin sınırı (LOQ) 0,11 µg L⁻¹ ve doğrusal çalışma aralığı 0,11-10,0 µg L⁻¹ olarak belirlenmiştir [52].



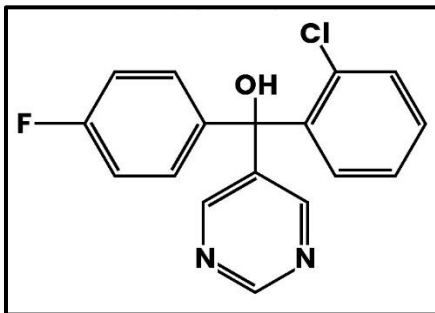
Şekil 2.16. Mepanipirim fungusitinin moleküler yapısı

Makarchuk ve arkadaşları (2022), meyvelerde fludioxonil, fenarimol ve metalaxyl etken maddelerinin tayini için gaz kromatografisi/ alev iyonizasyon dedektörü (GC-FID) ultrason destekli geri ekstraksiyon ile birleştirilmiş yeni bir bulut noktası ön konsantrasyon yöntemini geliştirmişlerdir. Yeni yöntemin doğru çalışması için gerekli olan optimum şartlar çalışıldıktan sonra maddelerin gözlenebilirlik sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve çalışma aralığı saptanmıştır. Pirimidin karbinol fungusitlerinden fenarimol ((RS)-(2-klorofenil) (4-klorofenil) (pirimidin-5-il) metanol) (Şekil 2.17) için gözlenebilirlik sınırı (LOD; 3σ ; $\mu\text{g mL}^{-1}$) 0,1 $\mu\text{g/mL}$ ve tayin sınırı (LOQ; 10σ ; $\mu\text{g mL}^{-1}$) 0,33 $\mu\text{g/mL}$, doğrusal çalışma aralığı ($\mu\text{g mL}^{-1}$) 0,33-10,0 $\mu\text{g/mL}$ olarak tespit edilmiştir [53].



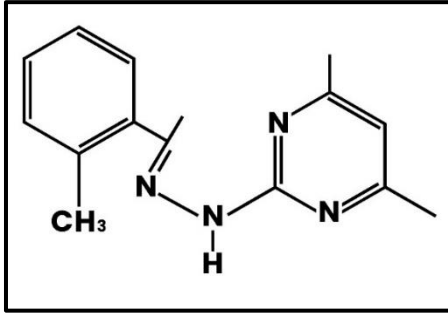
Şekil 2.17. Fenarimol fungusitinin moleküler yapısı

Molina ve arkadaşları (2006), bir pestisit türü olan; pirimikarb, pirimetanil, prosimidone, nuarimol ve siprodinil maddelerinin ilk defa şarap örneklerinde eş zamanlı tayini çalışmasını yapmışlardır. Bu çalışmada misel elektrokinetik kromatografisi ile (MEKC) geliştirilen ters elektrot polarite istifleme modu (REPSM) kullanılarak on-line ön-konsantrasyon biriktirme tekniğini eşzamanlı çalışmalarda kullanmışlardır. Pirimidin karbinol fungusitlerinden nuarimol ((RS)-(2-klorofenil) (4-florofenil) (pirimidin-5-il) metanol) (Şekil 2.18) etken maddesinin gözlenebilirlik sınırı (LOD) 38,3 $\mu\text{g/L}$ ve tayin sınırı (LOQ) 128 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir [51].



Şekil 2.18. Nuarimol fungusitinin moleküler yapısı

Cho ve arkadaşları (2015), ekstraksiyon ve saflaştırma için etilendiamintetraasetik asit (EDTA) kullanılarak, enstrümantal analiz yöntemi ile çoklu reaksiyon izlemeyle (sMRM) kullanılarak QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) 'a dayalı yeni bir yöntem geliştirmişler ve su ürünlerinde bulunan 20 pestisit kalıntısının eş zamanlı kantitatif analizini yapmışlardır. Bu pestisitlerin içerisinde pirimidinonhidrazon fungusitlerinden ferimzone [(Z)-2'-metilasetofenon (4,6 dimetilpirimidin-2-il) hidrazon] (Şekil 2.19) maddesi de bulunmaktadır. Yeni kullanılan yöntemin doğruluğunu kıyaslamak için aseto-nitril ve sitrat tuzlarının kullanıldığı EN 15662 Standart Metot kullanılmıştır ve EDTA'lı QuEChERS yönteminin geri kazanım değerlerinin daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Tayin sınırı (LOQ) (ng/g) ≤ 5 ve 5 ng/g'de geri kazanım değeri $62,0 \pm 4,6$ olarak tespit edilmiştir [54].



Şekil 2.19. Ferimzone fungusitinin moleküler yapısı

2.4.2. Pirimetanil hakkında genel bilgiler

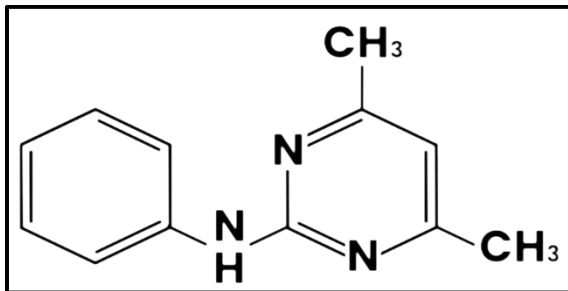
Bu tez kapsamında kullanılan pirimetanil fungusitinin genel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Pirimetanil fungusitinin genel özellikleri

Genel Adı	Pirimetanil
IUPAC	<i>N</i> -(4,6-dimetilpirimidin-2-il)anilin
CASRN	53 112-28-0
Molekül Formülü	C ₁₂ H ₁₃ N ₃
Molekül Ağırlığı	199,3
Suda çözünürlük	121 mg/L (pH 6, 25 °C)
Buhar Basıncı	2,2x10 ⁻³ Pa (25°C)
Log K _{ow} (n-oktanol-su dağılma katsayısı)	2,84 (pH 6,1)
pK _a	3,52

Anilino-pirimidin grubunda yer alan pirimetanil, siprodinil ve mepaniprim etken maddeli ürünler bitkiler ve sebzelerde mantara sebep olan fungusların kontrol altına alınması veya yok edilmesi için uzun yıllardır kullanılan kimyasallardır [55].

Anilino-pirimidin grubu fungusitler, temelde anilino-pirimidin halka yapısına sahiptirler, halkanın 4. kısmında farklı fonksiyonel gruplar yer almaktadır. Bu farklılık pirimetanil, siprodinil ve mepaniprim etken maddelerinin pestler açısından farklı etki spektrum genişliği ve etki süresi oluşturmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında anilino-pirimidin fungusitlerinden metil grubu bulunduran pirimetanil (Şekil 2.20) etken maddesi incelenmiştir [56].



Şekil 2.20. Pirimetanil fungusitinin moleküler formülü

Tarihçesi

Pirimetanilin kullanımı, 1998 yılında Çin’de çileklerde bulunan gri küfü engellemek için kullanılmaya başlanmıştır ve ruhsatlandırılmıştır [57].

Botris cinsine ait olan botris sinerea fungalı, süs bitkilerini, sebzeleri ve meyveleri hasat öncesi ve sonrasında enfekte ederek ciddi mahsul kayıplarına sebep olmaktadır. Bu fungalın genetik B. Sinerea S türü ve B. Sinerea N türü olarak iki izole grubu bulunmaktadır [58].

Bu patojenler genellikle yumuşak dokuları, sağlam yaprakları ve gövdeleri enfekte edebilmektedirler. Bu enfekte görünüme gri küf hastalığı denilmektedir. Bu kayıpların engellenmesi için pirimetanil ile etkili kimyasal savaşım yapılmaktadır. Yapılan biyolojik çalışmalarda sistatinyonin- β -liyaz enziminin blokajlanması sayesinde metiyonin biyosentezini ve hidrolitik enzimlerin engellendiği gözlemlenmiştir. Bitkilerin hücre duvarlarını parçalayarak hastalık yaratacak mantarların erken evrelerde engellenmesinde kullanılmaktadır. Pirimetanil için yapılan çalışmalarda, sebze, meyve ve süs bitkilerinde botris sinera fungusunu; özellikle elma ve armuta zarar veren venturiya fungusunu kontrol altına aldığı gözlemlenmiştir. Pirimetanil içeren ticari ürünler, botris sinera fungusine etki eden diğer ticari ürünlerle çapraz direnç göstermedikleri için pirimetanil etken maddeli ürünler tercih edilmektedir [59].

Pirimetanil etken maddesini içeren ürünler tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Avrupa Gıda Güvenliği Birliği (EFSA; European Food Safety Authority) tarafından insan sağlığı için minimal risk taşıyan bir madde olarak sınıflandırılmıştır [57].

Toksisitesi

Akut toksisiteye maruz kalındığında ciltte, gözlerde ve solunum yollarında tahrişe neden olabilmektedir. Solunum ile, ağızdan ve cilt yoluyla maruz kalındığında zararlı olabilmektedir. LD_{50} (oral, sıçan) = >4 g/kg; LD_{50} (dermal, sıçan) = >5 g/kg olarak hesaplanmıştır. Bu dozlar aşıldığında önemli organları etkileyerek kansere sebep olabilmektedir [60].

Pirimetanil tayini ile ilgili literatür araştırması

Yang ve arkadaşları (2016) anilinopirimidin sınıfından bir fungusit olan pirimetanil maddesinin elektrokimyasal tespitini çiçek benzeri nikel kobalt oksit ($NiCo_2O_4$) / konjuge indirgenmiş grafen oksit (rGO) /iyonik sıvı destekli (IL) camı karbon elektrotu (3D flower– like nickel cobaltite/ reduced graphene oxide/ ionic liquid/ glassy carbon

electrode; $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{IL}/\text{GCE}$) kullanarak yapmışlardır. Bu çalışmada üç elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak modifiye camı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Çalışma elektrotu $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{rGO}/\text{IL}$ modifiye camı karbon elektrot (GCE) kullanılmıştır. Pirimethanilin elektrokimyasal davranışı için dönüşümlü voltametri (CV) kullanılırken, kantitatif tayini için diferansiyel puls voltammetri (DPV) kullanılmıştır. Kantitatif tayinler, pH 4,0'da 0,1 M sodyum mono hidrojen fosfat (Na_2HPO_4)-sitrik asit tampon çözeltisinde, 0,1 V/s tarama hızı, 300 s bekleme süresi, +0,6 V'dan başlanarak +1,2 V potansiyel aralığındaki taramalarla gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilirlik sınırı 11 nmol/L bulunurken, doğrusal çalışma aralığı 0,1–140,0 $\mu\text{mol/L}$ olarak bulunmuştur [61].

Garrido ve arkadaşları (2016) anilinopirimidin sınıfından bir fungusit olan pirimetanilin tayini için çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile polianilin filme yerleştirilmiş β -siklodekstrin (β -CD) kombinasyonlu modifiye camı karbon (polyaniline- β -cyclodextrin/multiwalled/glassy carbon electrode; PANI- β CD/fMWCNT/GCE) elektrotu dayalı duyarlı bir elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Pirimetanilin voltametrik tayini için Autolab PGSTAT 12 potansiyostat/galvanostat kullanılmıştır. Ölçümler üç elektrotlu sistem ile yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak yalın ve modifiye camı karbon elektrot, referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Pirimetanilin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için pH 4,0 asetat tamponunda +0,75 V'dan +1,25 V aralığında 25,0 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltamogramlar (CV) kaydedilmiştir. Yalın camı karbon elektrot ile yapılan çalışmalarda +0,99 V'da zayıf ve geniş bir yükseltgenme piki gözlemlenirken, modifiye camı karbon elektrotta (PANI- β CD/fMWCNT/GCE) +0,95V'da duyarlı ve analitik amaçlı kullanılabilen bir yükseltgenme piki gözlemlenmiştir. Geliştirilen modifiye elektrot ile deneysel parametreler optimize edilerek üç tekrarlı şekilde pirimetanil tayinleri gerçekleştirilmiştir. Gözlenebilirlik sınırı (LOD) 1,04 μM (0,21 mg/kg) bulunmuştur [62].

Sui ve arkadaşları (2019), pirimetanil etken maddesinin hassas tayini için elektrospin yöntemi ile titanyum karbür nanopartikülleri (Titanium Carbide/ Carbon Nanoparticles; TiC/C) filmine dayalı sensör üretmişlerdir. Elektrokimyasal deneylerde, referans elektrot olarak Ag/AgCl (doymuş KCl), destek elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Çalışmalar CHI 760 E elektrokimyasal cihazda gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotları olarak, yalın camı elektrot (Glassy Carbon Electrode; GCE), karbon nanofiberlerle (Carbon Nanofiber;

CNF) modifiye elektrot ve karbon nanofiberlerle (CNF) desteklenmiş titanyum karbür nanopartikülleriyle modifiye (TiC/C) elektrotlar seçilmiştir. Tayinlerde destek elektrolit olarak 0,10 M monosodyum fosfat (NaH_2PO_4) ve disodyum fosfat (Na_2HPO_4) tamponu pH 4,0'a ayarlanarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen anodik ve katodik yöndeki taramalar dönüşümlü voltametri (CV) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda katodik bir pik akımı gözlenmemiştir. Bu da pirimetanil etken maddesinin elektrokimyasal olarak tersinmez olduğunu göstermiştir. Anodik yöndeki taramalarda camı elektrotta 1,13 V'da zayıf bir pik, CNF'ler ile modifiye elektrotta ise 1,08 V'da güçlü bir pik gözlemlenmiştir. TiC/C'lerle modifiye elektrotta 1,02 V'da CNF'lerle modifiye elektrotun iki katı daha duyarlı pik elde edilmiştir. Kantitatif tayinlerde ise diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemi kullanılmıştır. Gözlenebilirlik sınırı 33,0 nM bulunmuş ve doğrusal çalışma aralığı ise 0,10–600 μM ($R^2 = 0,998$) olarak kaydedilmiştir [63].

Yang ve arkadaşları (2015), pirimetanil (N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)anilin) etken maddesinin duyarlı tayini için çok duvarlı karbon nanotüpler (Multi-Walled Carbon Nanotubes; MWCNTs) ve 1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat [1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate; BMIM] $[\text{PF}_6]$ gibi iyonik sıvılar (Ionic Liquids; IL) ile modifiye camı karbon elektrot (Glassy Carbon Electrode; GCE) kullanmışlardır. Elektrokimyasal deneylerde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot olarak ise platin tel seçilmiştir. Çalışmalar CHI660D elektrokimyasal analizör ile (Shanghai ChenHua Instruments Co., China) gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ve 1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat [BMIM][PF_6] iyonik sıvılar (IL) ile modifiye camı karbon elektrot (GCE) seçilmiştir. Tayinlerde destek elektrolit olarak 0,20 M fosfat tamponu (PBS) pH 4,0 olacak şekilde ayarlanarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar yapılmadan önce çözeltilerden azot gazı ile oksijen uzaklaştırılarak ortam çalışmaya hazır hale getirilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) yardımıyla +0,60 V ile +1,10 V aralığında 0,10 V/s tarama hızıyla yükseltgenme/ indirgenme davranışı incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda anodik yönde bir pik gözlemlenirken, katodik yönde yapılan taramalarda bir pik gözlemlenmemiştir. Bu da pirimetanil etken maddesinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermiştir. Diferansiyel puls voltametri (DPV) yardımıyla +0,60 V ile +1,10 V aralığında 50,0 mV genlik ve 0,5 s puls periyodu ile tayinler yapılmış ve gözlenebilirlik sınırlarının belirlenmesi sağlanmıştır. Gözlenebilirlik sınırı $1,60 \times 10^{-8}$ mol/L, doğrusal çalışma aralığı ise $1,0 \times 10^{-7}$ 'den $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L olarak hesaplanmıştır [64].

He ve arkadaşları (2020) pirimetanil (N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)anilin) etken maddesinin duyarlı tayini için elektrosprey yöntemi ile grafitleştirilmiş karbon nanolif (GCNF) filmi üzerine, büyütülen nikel kobalt sülfür (NiCo_2S_4) nanoiğne dizileri (NiCo_2S_4 /GCNF) camsı karbon elektrot üzerine modifiye edilmiştir. Elektrokimyasal deneylerde, referans elektrot olarak Ag/AgCl, çalışma elektrotu olarak ise NiCo_2S_4 /GCNF ile modifiye camsı karbon elektrot (GCE) seçilmiştir. Çalışmalar CHI 660 elektrokimyasal cihazında gerçekleştirilmiştir. Pirimetanilin elektrokimyasal davranışının analizi için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. NiCo_2S_4 /GCNF elektrotunun daha duyarlı çalıştığını göstermek için, GCNF ile modifiye elektrot ve NiCo_2S_4 tozu ile modifiye elektrot kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda NiCo_2S_4 /GCNF camsı elektrotta en duyarlı yükseltgenme piki gözlemlenmiştir. 0,10 M fosfat tamponu (PBS) destek elektrolit olarak seçilerek pH taraması yapılmıştır. Bu deney sonucunda en duyarlı sonuç pH 3,0'te kaydedilmiştir. Regresyon denklemi ile pirimetanil maddesinin elektrokimyasal deneylerinde yapıya hidrojen iyonunun katıldığı sonucuna varılmıştır. Doğrusal çalışma aralığı 0,06–800 μM ($R^2 = 0,999$), gözlenebilirlik sınırı 20 nM ($S/N = 3$) olarak hesaplanmıştır [65].

Molina ve arkadaşları (2006), bir pestisit türü olan; pirimikarb, pirimetanil, prosimidone, nuarimol ve siprodinil maddelerinin ilk defa şarap örneklerinde eş zamanlı tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada misel elektrokinetik kromatografisiyle (Micellar Electrokinetic Chromatography; MEKC) geliştirilen ters elektrot polarite istifleme modu (Reversed Electrode Polarity Stacking Mode; REPSM) kullanılarak on-line ön-deriştirme istifleme tekniği ile eşzamanlı çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda elde edilen gözlenebilirlik sınırı (LOD) değeri sinyal/gürültü oranının üç katı olarak hesaplanırken, tayin sınırı (LOQ) değeri sinyal/gürültü oranının on katı olarak hesaplanmıştır. Anilinopirimidin fungusitlerinden pirimetanil (N -(4,6-dimetilpirimidin-2-il)anilin) etken maddesinin gözlenebilirlik sınırı (LOD) 84,7 $\mu\text{g/L}$, tayin sınırı (LOQ) 282 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır [51].

Navickiene ve Ribeiro (2001) meyvelerdeki pirimetanil kalıntılarının gaz kromatografisiyle belirlenmesi için basitleştirilmiş bir yöntem geliştirmişlerdir. Azot ve fosfor içeren bileşiklerin tespiti ve yüksek duyarlılığı için termiyonik spesifik dedektör ve gaz kromatografisi kullanılmıştır. Analizler için termiyonik spesifik dedektör (Thermionic Specific Detector; TSD) ve split-splitless enjektörle donatılmış, Varian 4290 entegratörüne

bağlanmış bir Varian 3300 gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Optimum şartlar belirlendikten sonra spesifik dedektörler sayesinde kromatogramlarda karışan pikler önlenerek portakal, üzüm, elma ve çilek üzerinde pirimetanil kalıntılarının belirlenmesi sağlanmıştır. Doğrusal çalışma aralığı 0,05–2,0 mg/kg, korelasyon katsayısı 0,9995, gözlenebilirlik sınırı ve tayin sınırı 0,10 mg/kg olarak tespit edilmiştir [66].

Gao ve arkadaşları (2012) nehir suyunda pirimetanil [N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)] ve imazalil (1-[2-(allyloxy)-2-(2,4-diklorofenil)etil]-1Himidazol) fungusitlerinin kalıntı miktarlarının belirlenmesi için ultrason destekli emülsifikasyon mikro ekstraksiyonu (ultrasound- assisted emulsification micro- extraction; USAEME) ve ters fazlı yüksek performanslı sıvı kromatografisini (Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography; RP-HPLC) kullanarak çalışmalar yapmışlardır. Gao ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmalarda USAEME ile nehir suyunda fungusit kalıntılarının tayinleri gerçekleştirilmiştir. HPLC analizleri, mobil faz olarak %75: %25 (v/v) asetonitril-su kullanılarak Shim-pack VP-ODS kolonunda (150 mm x 4.6 mm) gerçekleştirilmiştir. Tespit dalga boyu, safsızlıkların tespitinin engellendiği 270 nm olarak ayarlanmıştır. HPLC kullanılarak yapılan çalışmalarda optimum şartlar belirlendikten sonra SPD-M20A diyot dizisi dedektörlü (Shimadzu, Japonya) Shimadzu LC-2010AT yüksek performanslı sıvı kromatograf sistemi kullanılmıştır. USAEME koşulları (ekstraksiyon çözücüsünün hacmi, örnek çözeltisinin pH değeri, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon zamanı, tuz derişimi) optimize edilmiştir. USAEME ile pirimetanil zenginleştirme faktörü yaklaşık 170 olarak bulunmuştur. Deneysel parametreler optimize edildikten sonra pirimetanilin doğrusal çalışma aralığı 0,07–20 µg/L, korelasyon katsayısı $r^2 = 0,9964$, gözlenebilirlik sınırı (LOD, (S/N=3)) 0,5 ng/L ve tayin sınırı (LOQ, (S/N = 6)) 1,0 ng/L bulunmuştur. Nehir sularında pirimetanil geri kazanımı %90,6 ve bağıl standart sapma %4,6 olarak bulunmuştur [67].

Shim ve arkadaşları (2007) sıvı kromatografi yardımıyla Trabzon hurmasında (Diospyros kaki Linn) saha kaynaklı oluşan pirimetanil kalıntılarının belirlenmesi için deneysel çalışmalar yapmışlardır. Bu deneysel çalışmalara ilk olarak saha çalışmasıyla başlanmış, deneysel çalışmalarda sıvı- sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyonu ile UV detektör ile bağlantılı sıvı kromatografi kullanılmıştır. Yöntem geçerliliği için seçilmiş iyon izleme modunda yüksek performanslı sıvı kromatografi-kütle spektrometrisi (High-Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry; HPLC-MS) kullanılmıştır. Saha çalışması, içerisinde pirimetanil etken maddesi içeren PYR 30% WP ilacı kullanılarak üç farklı

uygulama zamanında yapılmıştır. Saha çalışması Güney Kore'nin Gwangju bölgesinde bulunan Chonnam Ulusal Üniversitesi Tarım Çiftliği'nde gerçekleştirilmiştir. Uygulamalar son parsel boş kalacak şekilde dört parselde yapılmıştır. İlk çalışma hasattan 30 ve 21 gün önce iki farklı zamanda; ikinci çalışma hasattan 40, 30 ve 21 gün önce üç kez; üçüncüsü ise hasattan 40, 30, 21 ve 14 gün önce dört kez püskürtülerek gerçekleştirilmiştir. Örnekleme, FAO (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) / WHO (Dünya Sağlık Örgütü) önerilerine (FAO/WHO, 1986) göre her parseldeki tüm ağaçlardan rastgele toplam 15 tane Trabzon hurması toplanarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon ve saflaştırma aşamaları bittikten sonra 322 sistem pompaları ve dedektör 335A (Kontron, İtalya) ile donatılmış bir HPLC sistemi (Kontron, İtalya) kullanılarak yüksek performanslı sıvı kromatografi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekildedir; gözlenebilirlik sınırı (LOD, ppm, S/N=3) 0,02, tayin sınırı (LOQ, ppm, S/N=10) 0,07, geri kazanımlar (üç tekrarlı ölçümün ortalaması $\pm$ standart sapma) 0,1 ppm için $92,1 \pm 11,03$, 0,4 ppm için $87,1 \pm 3,9$ olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı 0,9989, doğrusal çalışma aralığı 0,20–4,0 ppm aralığında bulunmuştur. Yöntem geçerliliği çalışmaları HPLC-MS tekniği ile yapılmış, numunelerin ve analitlerin geçerlilik çalışmaları kuaterner çözücü dağıtım sistemi, otomatik örnekleyici ve kolon ısıtıcısı ile donatılmış bir Agilent 1100-MSD cihazı (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi için hazırlanan ekstraksiyon ve saflaştırma aşamalarından sonra yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile birleştirilmiş ultraviyole spektroskopisi analiz çalışmaları yapılmıştır. Pirimetanil'in iki tane hurma meyvesine, üç tane hurma meyvesine ve dört tane hurma meyvesine uygulamasının ardından, kalıntı seviyeleri (ortalama $\pm$ SD) sırasıyla $0,44 \pm 0,006$, $0,48 \pm 0,01$ ve $0,53 \pm 0,1$ ppm olarak bulunmuştur [68].

Fernández ve arkadaşları (2012), kurşuni küfü (*botrytis cinerea*) kontrol etmek için kullanılan pirimetanil etken maddesini üzümde (şişelenmiş şarap yapım süreci boyunca üzüm), şıra, fermentasyon şırası ve şarapta incelemişlerdir. Gerçekleştirilen deney iki yıl boyunca (2009– 2010) aynı bağda bulunan altı sırada (DOCa Rioja, Aldenueva de Ebro) Tempranillo üzüm asmalarında gerçekleştirilmiştir. Pirimetanilin altı sıra üzüm bağlarına hasattan 45 gün önce (21 günlük güvenlik süresine uyularak) önerilen dozlarda (2 L/ha), yani İyi Tarım Uygulamaları (Good Agricultural Practices; GAP) ve Kritik Tarım Uygulamalarına (Critical Agricultural Practices; CAP) uygun olacak şekilde püskürtme yapılmıştır. Deneyler için kullanılan örneklerden hasat sırasında, salkımın farklı kısımlarından (üst, orta ve alt) rastgele 75 üzüm alınmış ve uygun şekilde saklanmıştır. Şarap

yapımı boyunca gerçekleşen bütün adımlarda, her tanktan iki örnek alınarak pirimetanil fungisitinin süreç boyunca dağılımı izlenmiştir. Deneyler şu şekilde gerçekleşir; Üzüm ve fermantasyon örnekleri sırasıyla çözücü ekstraksiyonu ve örnek hazırlama ters faz maddelerde kromatografik saflıkta etil asetat, susuz sodyum sülfat ve yıkanmış cam yünü Scharlau (Barselona, İspanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneyi kartuşlardan geçirmek için bir basınç kontrol cihazı (20 mmHg) ile donatılmış Agilent 7683 otomatik örnekleyici kullanılmıştır. Tayinler, azot-fosfor dedektör (Nitrogen-Phosphorus Detection; NPD) sistemi ile donatılmış Agilent (Santa Clara, Amerika Birleşik Devletleri) 6890 N gaz kromatografisi (Gas Chromatograph; GC) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma için ise Agilent 7890A GC'ye bağlı Agilent 5975C kütle spektrometresi (Mass Spectrometer; MS) dedektör sistemi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda işlenmemiş üzümlerden 25,0 g alınan örnekler, her pestisit için iki derişimde (100 ve 1 000 $\mu\text{g kg}^{-1}$) zenginleştirilmiş ve üç kez analiz edilmiştir. Şıra ve şarap örnekleri, her pestisit için iki derişimde (100 ve 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$) zenginleştirilmiş ve analiz edilmiştir. Tekrarlanabilirlik, üzümlerde %2,7 ile %4,4 arasında ve şıra ve şarapta %0,5 ile %2,5 arasında değişmiştir. Üzümlerde geri kazanım değerleri %90,0'dan büyük hesaplanmıştır. Şıra ve şarapta geri kazanımlar %95,5 ile %100,0 arasında değişmiştir. Gözlenebilirlik sınırı (LOD) üzüm kabuğunda 0,01 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ve üzümlerde 2,46 $\mu\text{g kg}^{-1}$, şıra ve şarapta sırasıyla 0,08 ve 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ bulunmuştur [69].

Navalón ve arkadaşları (2004), Granada ovasından (İspanya) alınan toprak ve yerel bir marketten satın alınan humik maddelerde pirimetanil ve kresoksim-metil fungisitlerinin tayini için katı faz mikroekstraksiyonu (Headspace Solid- Phase Microextraction; HS-SPME) ve ardından gaz kromatografisi/ kütle spektrometrisi- seçici iyon izleme (Gas Chromatography- Mass Spectrometry And Selected İon Monitoring; GC-MS, SIM) tekniklerini kullandılar. Analiz çalışmalarında toprak ve humik maddelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Pirimetanil için toprak ve humik numunelerinde bulunan değerler sırasıyla şu şekildedir; korelasyon katsayısı 0,9980, 0,9946, doğrusal çalışma aralığı 0,004–1,000 $\mu\text{g/g}$, 0,13–12,50 $\mu\text{g/g}$, gözlenebilirlik sınırları 0,001 $\mu\text{g/g}$, 0,04 $\mu\text{g/g}$, tayin sınırları ise 0,004 $\mu\text{g/g}$, 0,13 $\mu\text{g/g}$ bulunmuştur [70].

Cabras ve arkadaşları (1997), asma üzerinde gri küf (*Botrytis Cinerea*) kontrolü için kullanılan farklı kimyasal sınıflara ait aktif bileşenleri incelemişlerdir. Anilinopirimidin grubundan siprodinil ve pirimetanil, triazol grubundan tebukonazol, fenilpirol grubundan fludioksonil etken maddeleri seçilmiştir. Deney için azot-fosfor gaz dedektörlü (Gas

Chromatographic Method With Nitrogen-Phosphorus Detection; GC-NPD) ve gaz kromatografisi/ kütle spektrometresi (Gas Chromatographic Method With Mass Spectrometric; GC/MS) ile basit ve hızlı bir yöntem önerilmektedir. GC-NPD sistemi için HRGC Mega 5160 (Carlo Erba, Milan, İtalya) N-40 azot-fosfor dedektörü, AS 550 otomatik örnekleyici (Carlo Erba) ve split-splitless enjektör ile donatılmış ve HP 3396-11 integratörü (Hewlett-Packard, Avondale, CA) bağlı kullanılmıştır. Kapiler kolon olarak, Durabond füzyon silika kolonu seçilmiştir. (30 m X 0,25 mm id; J&W Scientific, Folsom, CA) DB 17 sıvı fazı (film kalınlığı, 0,25 μ m). Enjektör ve dedektör sırasıyla 250° ve 280°C'de çalıştırılmıştır. GC/MS sistemi için GC HP-5890 (Hewlett-Packard) GCMS HP-5971 (Hewlett-Packard) ve Durabond füzyon silika kolon (30 m x 0,25 mm id; J&W Scientific) DB 5MS sıvı faz (film kalınlığı, 0,25 μ m) kullanılmıştır. Kütle spektrometresi çalışma koşulları: elektron iyonizasyonu, 65,0 eV; iyon kaynağı, 180°C; tarama kütle aralığı, 50–310; tarama aralığı, 2,6 s; çözücü gecikme süresi, 8 dakika; seçilmiş-iyon izleme (SIM); pirimetanil, m/z = 198 olarak alınmıştır. Steinwandter'e göre çevrimiçi mikroekstraksiyon prosedürü kullanılmıştır. Her iki dedektör için, pirimetanilin gözlenebilirlik sınırı (LOD) 0,05 mg/kg, doğrusal çalışma aralığı 0,25–15 mg/kg ve korelasyon katsayıları 0,9987 ile 0,9995 arasında bulunmuştur. Pirimetanil için üç farklı derişimde, üzüm, şıra ve şarapta tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Derişimler şu şekilde; 0,05, 0,50, 3,00 seçilmiştir. Geri kazanımlar sırasıyla üzümde; 107±11, 98±4, 99±2, şırada; 110±4, 109±5, 97±3, şarapta; 110±16, 104±6, 101±3 şeklinde hesaplanmıştır [71].

Garau ve arkadaşları (2002), Uta (CA) bölgesinde yer alan bir çiftlikte, demir ve camdan yapılmış, sıcak hava üflemeli ısıtma sistemi ve lokalize sulama sistemi ile donatılmış bir serada kış boyunca ve ilkbaharın bir kısmında yetiştirilen Camone (Slui ve Groot) çeşidi domatesleri incelediler. Domatesleri kurşuni küf (*Botrytis Cinerea*) ve gri küf (*Phytophthora Infestans*) gibi pestlerden korumak için, hasat öncesi aralığı (Preharvest Interval; PHI) 1 hafta veya daha kısa olan pestisitler gereklidir. 3 günlük PHI'ye sahip aktif maddesi azoksistrobin ve pirimetanil ve 7 günlük PHI'ye sahip, aktif maddesi siprodinil ve fludioksonil olan ticari maddelerle domateslerin MRL'nin altında pestisit kalıntıları ile hasat edilip edilemeyeceğini değerlendirmek için çalışmalar yapmışlardır. Pestisitler, meyve büyümesi, buharlaşma, termodegradasyon ve fotodegradasyon nedeniyle azalır. Bu sebeplerden hangisinin aktif bileşenlerin kaybolmasından sorumlu olduğunu açıklığa kavuşturmak için deneyler yapılmıştır. Her deney için dört tekrarlı rastgele blok şeması kullanılmıştır. Uygulamalar, Carpi taşınabilir motorlu püskürtücü (Modena, İtalya)

kullanılarak %37,4 pirimethanil etken maddesi içeren Scala ticari formülasyonunda gerçekleştirilmiştir. Üreticilerin önerdiği dozlarda iki uygulama gerçekleştirilmiştir. İlk uygulamadan önce, aynı olgunlaşma aşamasına, boyuta ve şekle sahip domates örnekleri belirlenmiş ve etiketlenmiştir. Örneklemler (15 kg), uygulamalardan önce ve sonra yapılmış 2, 4, 7 ve 10 gün sonra tekrarlanmıştır. İşlenmemiş domates örnekleri, bilinen miktarlarda pestisitlerle (2,00, 1,00, 0,50, 0,20 ve 0,05 mg/kg) muamele edilmiş ve prosedüre uygun şekilde tayin edilmiştir. Her geri kazanım dört tekrarlı olarak yapılmıştır. Pirimetanilin ilk uygulamadan sonra, domateslerdeki kalıntı seviyesi 1,08 mg/kg, korelasyon değeri 0,9885 olarak bulunmuş ve yarılanma ömrü 2,8 gün olarak belirlenmiştir. İkinci uygulamadan önce, meyvedeki kalıntı seviyesi 0,19 mg/kg iken, uygulamadan sonra 1,20 mg/kg'a yükselmiştir. İkinci uygulamadan sonra, pirimetanil etken maddesinin azalma hızı ilk uygulamadan sonraki ile benzer olup, yarı ömrü 3,5 gün olarak belirlenmiştir. Hasat zamanında, kalıntı seviyesi 0,22 mg/kg, korelasyon katsayısı 0,9834 olarak bulunmuştur. 3 gün sonra (PHI), kalıntı seviyesi MRL'nin (2,0 mg/kg) oldukça altında bulunmuştur. Güneş ışığına maruz kalan pestisitler, yüksek bir bozunma eğilimi göstermiştir. Işık formülasyonunda 4 saat sonra %90 oranında bozulmuş olup, yarı ömrü 1,1 saattir. Cam kapakla radyasyonun engellenmesi, fotodegradasyon etkisinde azalmaya neden olmuş ve yarı ömrü 5,6 saat olmuştur. Işık varlığında, 3 kat daha yavaş bir bozunma oranı olduğu anlaşılmıştır. Bu deney, fotodegradasyonun pestisitlerin kaybolmasında önemli bir rol oynadığını ve cam ekranın güneş radyasyonunun etkisinin 5 kat azaltılabileceği gösterilmektedir. Bu veriler, fotodegradasyonun pirimethanil'in domateslerde azalmasından sorumlu olduğunu göstermektedir. Model sistemlerle yapılan kaybolma mekanizması çalışmaları, kalıntıların azalmasının pirimetanil'de fotodegradasyon sebebiyle olduğunu göstermektedir [72].

Navalon ve arkadaşları (2002) pirimetanil ve kresoxim-methyl fungusitlerinin yeşil sebzelerde iz miktarlarının belirlenmesi için, katı faz mikroekstraksiyon (Headspace Solid-Phase Microextraction; HSSPME) yöntemi, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi ve ikincil iyon izleme (Gas Chromatography–Mass Spectrometry And Selected İon Monitoring; GC-MS, SIM) yöntemlerinin birleştirilmesi kullanılmıştır. Her iki fungusit de 85 mm poliakrilat kaplı füzyon silika fiber ile ekstrakte edilmiştir. Bu çalışma, üzüm, çilek, domates ve ketçapta pirimetanil ve kresoxim-methyl fungusitlerinin belirlenmesi için yapılmıştır. Bu çalışmada, Hewlett-Packard sistemi kullanılmıştır. Sistem, HP-1 füzyon silika kapiler kolon (30 m x 0,25 mm I.D., 0,25 mm film kalınlığı) için splitless enjektör ile donatılmıştır. SPME

enjeksiyonları için silanize dar çaplı enjektör lineri (0,75 mm I.D.) takılmış ve fiber, splitless modda split kapalı olarak 3 dakika boyunca bu enjektöre yerleştirilmiştir. Enjektör ve fırın sıcaklığı, taşıyıcı gaz önerilen şekilde ayarlanmıştır. Kütle spektrometresi dedektörü, maksimum hassasiyete ayarlanmıştır ve miktar tayini için elektron puls iyonizasyon modunda 198 (m/z) olarak alınmıştır. Ön deneyler, araştırılan fungusitlerin SPME'sini etkileyen ana parametreleri optimize etmek için gerçekleştirilmiştir. Analizler için doğrusal derişim aralığı her iki bileşik için 12,5 –250 ng/g'dır. SPME/GC-MS ile %7,4 ile %15,0 arasında değişen RSD ile iyi tekrarlanabilirlik sağlamıştır. İşlenmiş Milli-Q su örnekleri için kalibrasyon grafikleri SIM modunda izlenmiş ve doğrusal aralık 2,0–64,3 ng/mL şeklindedir. Yapılan çalışmalarda üzüm, çilek, domates ve ketçapta korelasyon katsayısı(r), gözlenebilirlik sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve tekrarlanabilirliği (% , n=8, ng/g) hesaplanmıştır. Üzüm için, $r = 0,9939$, $LOD = 1,9$ ng/g, $LOQ = 5,7$ ng/g ve $SDR = 9,1 - 7,4$ ng/g; çilek için $r = 0,9950$, $LOD = 2,0$ ng/g, $LOQ = 6,1$ ng/g, $SDR = 9,8 - 7,8$ ng/g; domates için, $r = 0,9965$, $LOD = 1,8$ ng/g, $LOQ = 5,5$ ng/g, $SDR = 8,8 - 8,1$ ng/g; ketçap için $r = 0,9962$, $LOD = 2,0$ ng/g, $LOQ = 6,0$ ng/g, $SDR = 9,6 - 7,6$ ng/g olarak hesaplanmıştır [73].

Pérez ve arkadaşları (2008) sırasıyla katı faz mikroekstraksiyonu (Solid-Phase Microextraction; SPME) ve ters elektrot polaritesi yığma modu (Reversed-Electrode Polarity Stacking Mode; REPSM) tekniklerini kullanmışlardır. Çalışmaların devamında bu teknikleri örnek yığma misel elektrokinetik kromatografisinin (Micellar Electrokinetic Chromatography; MEKC) kombinasyonu, 20 kırmızı şarap örneğinde (18 ev yapımı örnek ve iki ticari örnek) pirimikarb, metalaksil, pirimetanil, prosimidon, nuarimol, azoksistrobin, tebufenozid, fenarimol, benalaksil, penkonazol ve tetradifon pestisit kalıntılarının eşzamanlı tayinlerini uygulamışlardır. MEKC-DAD analizleri, 210 nm'de çalışan bir DAD dedektörü ile donatılmış bir PACE/5510 CE cihazında (Beckman, Fullerton, CA, ABD) gerçekleştirilmiştir. CE cihaz kontrolü için System Gold Yazılımı kullanılmıştır. 50 µm iç çaplı çıplak füzyon silika kapilerler Composite Metal Services'ten (Worcester, İngiltere) temin edilmiştir. Ters Elektrot Polaritesi Yığma Modu (REPSM) koşulları sağlandıktan sonra elde edilen verilerin işlenmesi için StatGraphics Plus Yazılımı Sürüm 5.1 (Statistical Graphics, Rockville, ABD) kullanılmıştır. SPME Prosedürü için kullanılan fiber kaplamalar, poli(dimetilsiloksan)/divinilbenzen (PDMS/DVB, 60 µm) malzemesinden yapılmıştır. Manuel ekstraksiyon için SPME cihazı, bir tutucu montajı ve birkaç değiştirilebilir fiberden oluşmakta olup Supelco'dan (Madrid, İspanya) temin

edilmiştir. Enjeksiyon, REPSM prosedürüne uygun olarak gerçekleştirilmiştir. SPME prosedürü ile sağlanan tekrarlanabilirlik ve doğruluk çalışmaları, 0,20 – 8,0 mg/L derişimlerinde zenginleştirilmiş şarap örnekleri kullanılarak belirlenmiştir. MEKC elektroliti, %6 v/v 1–propanol ile pH 8,5'te 100 mM sodyum tetraborat ve 30 mM SDS'den oluşmaktadır. SPME parametreleri, hedef analitlerin seçici ve temiz bir şekilde ekstraksiyonunu sağlaması için optimize edilmiştir. Pirimetanil için doğrusal çalışma aralığı(mg/L), 0,419 – 2,50 mg/L, korelasyon katsayısı (R^2), 0,996 olarak hesaplanmıştır. İspanya'da pirimetanil etken maddesinin en yüksek kalıntı seviyesi 5,0 mg/kg'dır. Kırmızı şaraba 1,25 mg/L pirimetanil eklendiğinde bulunan gözlenebilirlik sınırı (LOD, mg/L) 0,126 bulunmuştur [74].

Ramos ve arkadaşları (2008) sulu olmayan kapiler elektroforez (NACE) ile sabit faz olarak çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) kullanılarak katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile tayinler yaptılar. Geliştirilen bu yöntem aracılığıyla, mineral su örneklerinde ametryn iç standart kullanılarak pirimikarb, pirifenoks, penkonazol, karbendazim, siromazin, pirimetanil ve siprodinil pestisitlerini MRL değerlerinin belirlenmesi sağlanmıştır. Analizler, 214 nm'de çalışan bir UV dedektörü ile donatılmış bir P/ACE MDQ Kapiler Elektroforez Sistemi (Beckman Instruments, Fullerton, CA, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ortalama dış çapı 10 – 15 nm, iç çapı 2 – 6 nm ve uzunluğu 0,1 – 10 mm olan MWCNT, Sigma-Aldrich Chemie (Madrid, İspanya) tarafından sağlandı. Analiz yapılacak bütün cihazların optimum şartları belirlendikten sonra mineral sular yerel bir süpermarketten satın alındı ve çeşitli derişim seviyelerinde güçlendirildi ve deneysel çalışmalar yapıldı. Pirimethanil için elde edilen çalışma aralığı (mg/L) 0,135 – 1,35 mg/L, korelasyon katsayısı (r^2) 0,999, gözlenebilirlik sınırı 20,7 (LOD, $\mu\text{g/L}$), tayin limiti 69,1 (LOQ, $\mu\text{g/L}$) bulunmuştur [75].

Chen ve arkadaşları (2016), pirimetanil, fludioksonil, siprodinil, piraklostrobin fungusitlerin elma suyu ve elma sirkesinden ekstraksiyonu, ön deriştirmesi ve analitik parametrelerin belirlenmesi için ikili çözücü iyonik sıvı destekli yüzey aktif madde ile geliştirilmiş emülsifikasyon mikroekstraksiyonu (Binary-Solvent-Based İonic Liquid-Assisted Surfactant-Enhanced Emulsification Microex Traction; BS-ILASEME) yöntemi geliştirdiler. Ekstraksiyon çözücüsü olarak klor içermeyen bir çözücü olan amil asetat, ikincil çözücü olarak yüksek yoğunluğa ve düşük toksisiteye sahip olan 1-heksil-3-metilimidazolium heksaflorofosfat adlı iyonik sıvı kullandılar. Analiz için kullanılan

cihazlar; mobil faz dağıtımı için ikili yüksek basınç pompası, UVD sistemi, otomatik örnek enjektörü ve Agilent Chem-Station'dan oluşan bir Agilent 1200 serisi HPLC (Agilent, Palo Alto, CA, ABD) kullanılmıştır. Fungisitlerin ayrılması için bir ZORBAX SB C18 kolon (150 mm × 4.6 mm × 5 µm, Agilent) kullandılar. Tespit dalga boyu 270 nm olarak ayarlanmıştır. Pestisitlerin analiz çalışmalarından önce ekstraksiyon verimliliğini etkileyen bazı parametreler araştırılmış ve yapılan deneyler optimize edilmiştir. Ekstraksiyon çözeltisi optimum şartlarda hazırlandıktan sonra analiz için HPLC'ye 20 µL enjekte edilmiştir. Ekstraksiyon performansını incelemek için 5,0 mL ultra saf su, 10 µg/L fungusit ile zenginleştirilerek deneysel çalışmalar yapılmıştır. Pirimetanil için doğrusal çalışma aralığı(µg/L) 5–200, korelasyon katsayısı 0.9961, gözlenebilirlik sınırı (LOD, µg/L) 1,3, tayin sınırı (LOQ, µg/L) 4,2 olarak bulunmuştur. Pirimetanil stok çözeltisinden 10 µg/L, 50 µg/L ve 100 µg/L eklemeler yapılarak elma sirkesi (n=6) ve elma suyunda (n=6) geri kazanım ve bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Elma sirkesi için geri kazanım değerleri sırasıyla şu şekildedir; %64,4, %51,9, %53,2 ve sırasıyla bağıl standart sapması şu şekildedir; %7,1, %3,7, %6,1. Elma suyu için geri kazanım sırasıyla şu şekildedir; %71,1, %68,9, %72,2 ve sırasıyla bağıl standart sapması şu şekildedir; %2,3, %8,2, %7,3 [76].

Fernández ve arkadaşları (2009), katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile metribuzin iç standartı kullanarak azot-fosfor dedektörlü (NPD) gaz kromatografisi (GC) ile en az 10 yıldır herhangi bir fungusit uygulaması yapılmamış şarap üretim bölgesinde, hasat edilen üzümlerden elde edilen şıra ve şarapta pirimetanil, penkonazol, metalaksil ve diklofluanid etken maddelerinin eş zamanlı analizine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Matris etkilerinden kaynaklanan kantitatif hataları azaltmak için matris uyumlu kalibrasyon kullanılmıştır. Doğrulama yöntemi olarak, kütle spektrometrisi dedektörü (MS) ile gaz kromatografisi (GC) kullanılmıştır. Yöntemin optimizasyonu yapıldıktan sonra kantitatif tayine geçilmiştir. Şıra ve şarap için ayrı ayrı gözlenebilirlik sınırı (LOD, S/N=3, µg/L) ve tayin sınırı (LOQ, S/N=10, µg/L) değerleri bulunmuştur. Pirimetanil için şırada sırasıyla LOD ve LOQ değerleri şu şekildedir; 0,08 µg/L, 1,07 µg/L. Şarapta sırasıyla LOD ve LOQ değerleri şu şekildedir; 0,09 µg/L ve 1,15 µg/L [77].

Xia ve arkadaşları (2012) azoksistrobin, dietofenkab ve pirimetanil fungusitlerinin su örneklerinde tayinleri için düşük yoğunluklu ekstraksiyon çözücülerini kullanılarak bir iç standart seyreltme (In Syringe Demulsified; ISD) ve dispersiyon sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid–Liquid Microextraction; DLLME) tekniği geliştirmişlerdir. Optimum

koşullar altında, pirimetanil için zenginleştirme faktörü 195 olmuştur. Kullanılan cihazlar şu şekildedir; HPLC-MS sistemi, dört kanallı çevrimiçi gaz giderici, diyet dizisi dedektörü, kolon fırını ve termostatik otomatik örnekleyici ile donatılmış bir Agilent 1100 HPLC sisteminden (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD), hedef analitlerin belirlenmesi ve doğrulanması için TurboIonSpray (TIS) iyon kaynağı ile donatılmış bir ABI-Sciex API-2000 LC/MS/MS cihazı kullanılmıştır. LC/MS'nin parametreleri optimize edilmiştir. ABI-Sciex Analyst™ yazılımı, kromatografik verileri elde etmek ve işlemek için kullanılmıştır. Çalışılan bileşiklerin belirlenmesi için seçilmiş iyon izleme (SIM) modu kullanılmıştır. Önerilen ISD-DLLME tekniğiyle pirimetanil için doğrusal çalışma aralığı ($\mu\text{g/L}$), gözlenebilirlik sınırı (LOD, $\mu\text{g/L}$), korelasyon katsayısı (R^2) değerleri, sırasıyla şu şekildedir; 0,2 –200 $\mu\text{g/L}$, 0,040 $\mu\text{g/L}$, 0,9993 $\mu\text{g/L}$ [78].

Aquino ve arkadaşları (2009), muzdaki karbofuran, pirimetanil ve tetrakonazol fungusitlerinin gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) kullanılarak analitik tayinleri için matris katı faz dispersiyonuna (MSPD) dayalı bir ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Pestisitlerin belirlenmesi ve miktarının tayinleri için kullanılan cihazlar şu şekildedir; GC-2010 gaz kromatografisi ile donatılmış bir QP-2010plus kütle spektrometresi içeren Shimadzu sistemi (Kyoto, Japonya) kullanılmıştır. Analiz, ikincil iyon izleme (SIM) modunda gerçekleştirilmiştir. GC-MS koşulları 10 $\mu\text{g/mL}$ standart çözelti kullanılarak optimize edilmiştir. Önerilen ekstraksiyon yöntemi, daha önce geliştirilmiş ve doğrulanmış MSPD ve katı-sıvı ekstraksiyon prosedürlerine dayanmaktadır. Analitik deneyler için pestisit içermeyen muzlar, farklı derişimlerde güçlendirilmiştir. Tüm pestisitler için regresyon katsayıları 0,9962 ile 0,9998 arasında değişmektedir [79].

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Elektrokimyasal analizör

Bu tez kapsamında yapılan elektrokimyasal çalışmalar için Bioanalytical Systems, Epsilon potentiostat/galvanostat, IN 47906, USA model elektrokimyasal analizör kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizör cihazının ana kısımları Resim 3.1’de verilmiştir.



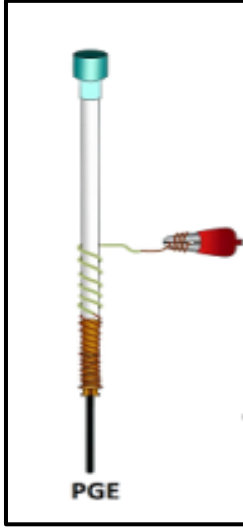
Resim 3.1. Epsilon model BAS marka elektrokimyasal analiz cihazı

3.1.2. Elektrotlar

Yapılan voltametrik çalışmalarda geleneksel üç elektrotlu hücre sistemi ve BAS marka C3 model katı elektrot hücre standı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak, L-sistein ve gümüş nanopartikülleri ile kaplanmış grafit kalem elektrot (L-sistein/ AgNPs/ PGE) ve grafit kalem elektrot (PGE; Pencil Graphite Electrode) kullanılmıştır. Referans elektrot olarak, Ag/AgCl (3M KCl) ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

Kalem elektrot

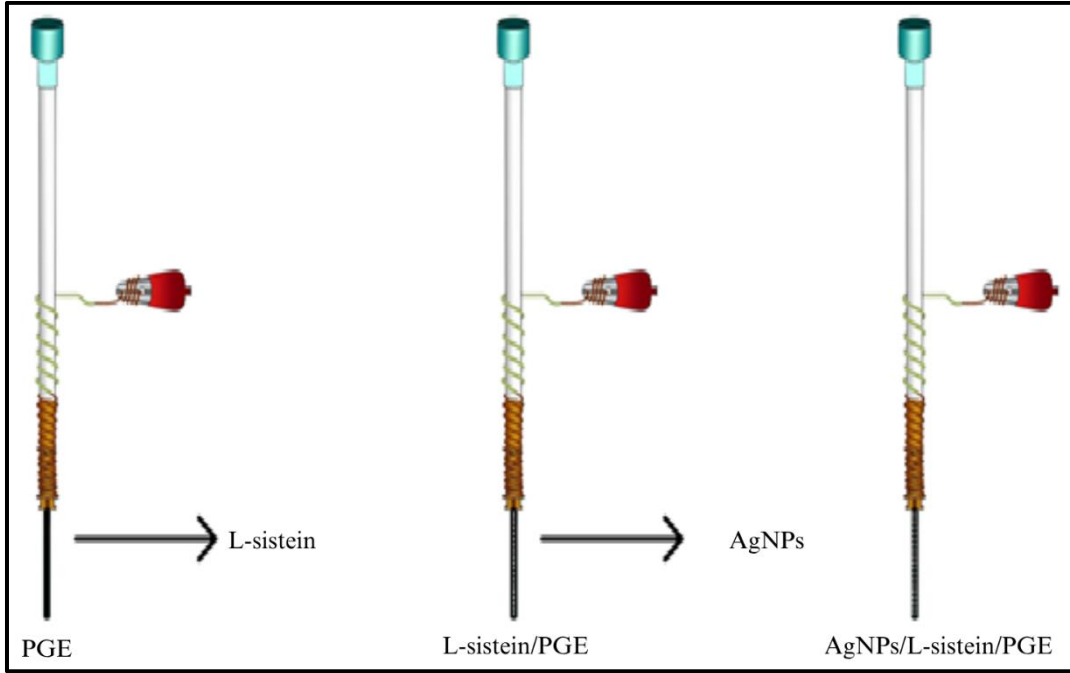
Yapılan çalışmalarda Tombow MONO lead classic ultrapolymer markalı 0.7 2B kalem ucu (Kâbushiki-gaisha Tonbo Enpitsu/Japonya) (Resim 3.2) kullanılmıştır. 10,0 mL voltametri hücresindeki 0,10 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılan grafit kalem elektrot (PGE; Pencil Graphate Electrode) dönüşümlü voltametri (CV; Cyclic Voltammetry) ile 100,0 mV/s tarama hızında -0,65 V’dan +1,10 V’a kadar 5 döngü ile aktive edilerek kullanıma hazır duruma getirilir.



Resim 3.2. Grafit kalem elektrot

L-Sistein ve gümüş nanopartikülleri ile kaplanmış kalem elektrot

Yapılan çalışmalarda Tombow MONO lead classic ultrapolymer markalı 0.7 2B kalem ucu kullanılmıştır (Resim 3.3). Duyarlılığı ve elektrot performansını arttırmak için elektrot yüzeyi elektrokimyasal yöntemler ile modifiye edilmiştir. Voltametri hücresindeki 10,0 mL 0,10 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılan grafit kalem elektrot (PGE; Pencil Graphate Electrode) dönüşümlü voltametri (CV; Cyclic Voltammetry) ile 100,0 mV/s tarama hızında -0,65 V'dan +1,10 V'a kadar 5 döngü yapılarak aktive edildi. Aktive edilen grafit kalem elektrot, hücreden çıkarılarak damıtık su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra voltametri hücresindeki 9,0 mL 0,10 M pH 4,0 fosfat tamponuna $1,0 \times 10^{-2}$ M L-sistein çözeltisinden 1,0 mL eklendi. Hazırlanan bu voltametri hücresine daldırılan H_2SO_4 ile daha önceden aktive edilmiş grafit kalem elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile 100,0 mV/s tarama hızında -0,50 V'dan +1,80 V'a kadar 5 döngü yapıldı ve L-sistein ile modifiye elektrot hazırlandı. L-sistein ile modifikasyon işlemi tamamlanan elektrot hücreden çıkartılarak damıtık su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Bu elektrotta gümüş nanopartikül uygulaması için 10,0 mL voltametri hücresinde 9,0 mL 0,0125 M KNO_3 çözeltisine $1,0 \times 10^{-3}$ M AgNO_3 çözeltisinden 1,0 mL eklendi. Hazırlanan bu voltametri hücresine daldırılan L-sistein ile aktive edilmiş grafit kalem elektrot dönüşümlü voltametri ile 50,0 mV/s tarama hızında +0,30 V'dan -1,40 V'a kadar bir döngü yapılarak gümüş nanopartikülleri ile kaplandı. Modifiye işlemi tamamlanan bu elektrot hücreden çıkartılarak damıtık su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Grafit kalem elektrotlar kullan at elektrotlar olduğu için her ölçüm öncesinde elektrotlar yeniden hazırlandı.



Resim 3.3. L-Sistein ve gümüş nanopartikülleri ile kaplanmış grafit kalem elektrot

Referans elektrot

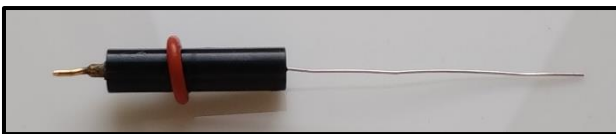
Yapılan voltametri çalışmalarında referans elektrot olarak BAS marka MF-2052 kodlu Ag/AgCl (3,0 M KCl) elektrotu (Resim 3.4) kullanılmıştır.



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

Karşıt elektrot

MW- 1032 BAS marka platin tel (Resim 3.5) karşıt elektrot olarak kullanılmış ve voltametri hücresinde bulunan analit çözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır.



Resim 3.5. Platin elektrot

3.1.3. pH metre

pH ölçümleri Resim 3.6’de gösterilen HANNA 211 model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanılarak yapıldı.



Resim 3.6. pH metre

3.1.4. Terazî

Hassas ölçümler, Resim 3.7’de gösterilen Weightlab Instruments WSA- 224 model hassas teraziye gerçekleştirildi.



Resim 3.7. Terazî

3.2. Voltametrik Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin ve Numunelerin Hazırlanması

3.2.1. Destek elektrolitlerin hazırlanması

Bu tez kapsamında yapılan voltametri çalışmalarında destek elektrolit olarak 0,10 M sitrik asit ($C_3H_8O_7$)— fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisi kullanılmıştır.

0,10 M fosfat çözeltisi

Yaklaşık 50,0 mL damıtık suya yoğunluğu 1,71 g/mL ve kütlece % 85,0'lik H_3PO_4 çözeltisinden 1,70 mL eklendi. 250,0 mL'ye damıtık su ile tamamlanarak hazırlanan 0,10 M fosfat çözeltisinden 10,0 mL'lik kısımlar alınmıştır. Bu kısımlar üzerine pH metre kontrolü ile damla damla 2,0 M NaOH çözeltileri ilave edilerek pH 2,0 – 12,0 arasında tampon çözeltiler hazırlanmıştır

0,10 M H_2SO_4 çözeltisi

Yoğunluğu 1,84 g/mL, kütlece % 95,0'lik olan H_2SO_4 çözeltisinden 1,40 mL alınarak saf su ile 250,0 mL'ye tamamlanmıştır.

2,0 M NaOH çözeltisi

Tampon çözeltilerinden istenen pH değerlerinde çözeltiler hazırlamak için 2,0 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. 2,0 M 100 mL NaOH çözeltisi hazırlamak için 8,0 gram NaOH katısı tartılarak saf su ile 100,0 mL'ye tamamlanmıştır.

0,10 M sitrik asit- fosforik asit çözeltisi

100,0 mL'lik ölçülü balona 1,71 g/mL ve kütlece % 85,0'lik H_3PO_4 çözeltisinden 0,70 mL eklenerek üzerine 2,1 gram sitrik asit ilavesiyle sitrik asitin çözülmesi sağlanmıştır. 100,0 mL'ye damıtık su ile tamamlanarak hazırlanan fosfat- sitrik asit tampon çözeltisinden 10,0 mL'lik kısımlar alınmıştır. Bu kısımlar üzerine pH metre kontrolü ile damla damla 2,0 M NaOH çözeltileri ilave edilerek pH 2,0 – 6,0 arasında tampon çözeltiler hazırlanmıştır.

0,10 M KCl

Hassas terazi ile 0,37 g KNO_3 tartılarak bir behere aktarılmış ve bir miktar saf su ile çözünmesi sağlanır. Daha sonra, ölçülü balona alınan bu çözelti saf su ile 50,0 mL'ye tamamlanarak yaklaşık 0,10 M KCl çözeltisi elde edilmiştir.

0,025 M KNO₃

Hassas terazi ile 0,063 g KNO₃ tartılarak bir behere aktarılmış ve bir miktar saf su ile çözünmesi sağlanır. Daha sonra, ölçülü balona alınan bu çözelti saf su ile 25,0 mL'ye tamamlanarak yaklaşık 0,025 M KNO₃ çözeltisi elde edilmiştir.

0,10 M KNO₃

Hassas terazi ile 0,25 g KNO₃ tartılarak bir behere aktarılmış ve bir miktar saf su ile çözünmesi sağlanır. Daha sonra, ölçülü balona alınan bu çözelti saf su ile 25,0 mL'ye tamamlanarak yaklaşık 0,1 M KNO₃ çözeltisi elde edilmiştir.

0,125 M KNO₃

Hassas terazi ile 0,32 g KNO₃ tartılarak bir behere aktarılmış ve bir miktar saf su ile çözünmesi sağlanır. Daha sonra, ölçülü balona alınan bu çözelti saf su ile 25,0 mL'ye tamamlanarak yaklaşık 0,125 M KNO₃ çözeltisi elde edilmiştir.

0,20 M KNO₃

Hassas terazi ile 0,51 g KNO₃ tartılarak bir behere aktarılmış ve bir miktar saf su ile çözünmesi sağlanır. Daha sonra, ölçülü balona alınan bu çözelti saf su ile 25,0 mL'ye tamamlanarak yaklaşık 0,20 M KNO₃ çözeltisi elde edilmiştir.

3.2.2. Stok çözeltilerin hazırlanması1,0 x 10⁻² M AgNO₃ çözeltisi

AgNO₃ suda kolay çözülebildiği için çözücüsü su seçilmiştir. Hassas terazide 0,043 gram tartılan AgNO₃ 25,0 mL'lik ölçülü balon jojeye alınarak saf su ile çözülerek hazırlanmıştır.

1,0 x 10⁻³ M AgNO₃ çözeltisi

1,0 x 10⁻² M AgNO₃ çözeltisinden 2,5 mL 25,0 mL'lik ölçülü balon jojeye alınarak saf su ile son hacme tamamlanmıştır.

$1,0 \times 10^{-2}$ M L-sistein çözeltisi

L-sistein suda kolay çözülebilen bir aminoasit olduğu için çözücüsü su seçilmiştir. Hassas terazide 0,012 gram tartılan L-sistein 10,0 mL'lik ölçülü balon jojeye akatrılmış ve saf su ile son hacme tamamlanarak hazırlanmıştır.

$1,0 \times 10^{-2}$ M pirimetanil çözeltisi

Pirimetanil %50 etanol, %50 su karışımında çözünmüştür. Hassas terazide 0,020 gram tartılan pirimetanil 10,0 mL'lik ölçülü balon jojeye alınarak 5,0 mL etanol-5,0 mL su karışımında çözülerek hazırlanmıştır.

$1,0 \times 10^{-3}$ M pirimetanil çözeltisi

$1,0 \times 10^{-2}$ M stok çözeltisinden 1,0 mL alınarak 10,0 mL balon jojeye aktarıldı. Üzerine 4,5 mL etanol- 4,5 mL su karışımı son hacme tamamlanincaya kadar eklenerek hazırlanmıştır.

$1,0 \times 10^{-2}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ çözeltisi

Hassas terazide 0,032 gram tartılan $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10,0 mL'lik ölçülü balon jojeye alınarak saf su ile 10,0 mL'ye tamamlandı.

$1,0 \times 10^{-2}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çözeltisi

Hassas terazide 0,042 gram tartılan $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10,0 mL'lik ölçülü balon jojeye alınarak saf su ile 10,0 mL'ye tamamlandı.

$1,0 \times 10^{-2}$ M bupirimat

Bupirimat %50 etanol, %50 su karışımında çözünmüştür. Hassas terazide 0,030 gram tartılan bupirimat 10,0 mL'lik ölçülü balon jojeye alınarak 5,0 mL etanol-5,0 mL su karışımında çözülerek hazırlanmıştır.

1,0 x 10⁻³ M bupirimat

1,0 x 10⁻² M stok çözeltisinden 1,0 mL alınarak 10,0 mL balon jojeye aktarıldı. Üzerine 4,5 mL etanol- 4,5 mL su karışımı son hacme tamamlanıncaya kadar eklenerek hazırlanmıştır.

1,0 x 10⁻² M cymoxanil

Cymoxanil %50 etanol, %50 su karışımında çözünmüştür. Hassas terazide 0,020 gram tartılan cymoxanil 10,0 mL'lik ölçülü balon jojeye alınarak 5,0 mL etanol-5,0 mL su karışımında çözülerek hazırlanmıştır.

1,0 x 10⁻³ M cymoxanil

1,0 x 10⁻² M stok çözeltisinden 1,0 mL alınarak 10,0 mL balon jojeye aktarıldı. Üzerine 4,5 mL etanol- 4,5 mL su karışımı son hacme tamamlanıncaya kadar eklenerek hazırlanmıştır.

1,0 x 10⁻² M hymexazol

Hymexazol %50 etanol, %50 su karışımında çözünmüştür. Hassas terazide 0,01 gram tartılan hymexazol 10,0 mL'lik ölçülü balon jojeye alınarak 5,0 mL etanol-5,0 mL su karışımında çözülerek hazırlanmıştır.

1,0 x 10⁻³ M hymexazol

1,0 x 10⁻² M stok çözeltisinden 1,0 mL alınarak 10,0 mL balon jojeye aktarıldı. Üzerine 4,5 mL etanol- 4,5 mL su karışımı son hacme tamamlanıncaya kadar eklenerek hazırlanmıştır.

3.2.3. Zirai ilaç ve numune çözeltilerinin hazırlanması

Pirimetanil etken maddesi içeren zirai ilaç çözeltisinin hazırlanması

300 g/L pirimetanil içeren 250,0 mL'lik BAYER markalı MYTHOS ilacından 0,70 mL'lik kısım 1,0 mL'lik cam pipet yardımı ile alındı ve %50 etanol-su karışımında çözülerek $1,0 \times 10^{-2}$ molarlık 100,0 mL stok çözelti oluşturuldu. Bu stok çözeltiden 1,0'lik kısım 10 mL ölçülü balona aktararak % 50 etanol-su karışımı ile hacme tamamlandı ve $1,0 \times 10^{-3}$ molarlık deneyde kullanılacak stok çözelti oluşturuldu.

Pirimetanil katkılı çeşme suyu numunesinin hazırlanması

Çeşme suyunda yapılan deneylerde 0,019 gram pirimetanil hassas terazi yardımıyla tartıldı, 5,0 mL etanol, 5,0 mL çeşme suyunda ultra sonik banyoda karıştırılıp çözüldü. $1,0 \times 10^{-2}$ M stok çözeltiden 10,0 ml ölçülü balona 1,0 mL aktarılıp % 50 etanol-su ile hacme tamamlandı ve deneyde kullanılacak $1,0 \times 10^{-3}$ M stok çözelti elde edildi.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında bir fungusit olan pirimetanil etken maddesinin kare dalga voltametri (SWV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile yalın grafit kalem elektrot (BPGE) ve gümüş nanopartikülleri/ L-sistein ile modifiye edilen tek kullanımlık grafit kalem elektrot (AgNPs/ L-Sistein/ PGE) kullanılarak elektrokimyasal davranışlar incelendi. Pirimetanilin analitik tayini için yeni bir yöntem geliştirildi. Yapılan literatür araştırmasında pirimetanil maddesinin voltametrik davranışı ve tayinine yönelik çalışmalar bulunmasına rağmen [64,65] modifiye edilmiş grafit kalem elektrot ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmalarda öncelikle kalem grafit elektrot (PGE) ile yapılan çalışmalarda pH 1,0 ile 12,0 arasında tampon çözeltiler kullanılarak en uygun pH ve destek elektrolit ortamının belirlenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra, grafit kalem elektrotun yüzeyine gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir [43]. Son olarak pirimetanilin modifiye edilmiş grafit kalem elektrot yüzeyindeki elektro indirgenme – yükseltgenme davranışları incelenmiştir. Elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımlarından doğal örneklerde ve gerçek numunelerde tayinler için deney şartları ve cihaz optimizasyonu yapılmıştır. Belirlenen optimum şartlarda kalibrasyon grafikleri elde edilerek geliştirilen yöntemin validasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla gözlenebilirlik (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) belirlenmiş ve bağıl standart sapmalar hesaplanmıştır. Ayrıca yöntemin seçiciliğinin gösterilmesi için bazı pestisit girişim etkileri incelenmiştir. Yöntemin doğruluğunun gösterilmesi için, ticari- ilaç etken maddesinde yüzde geri kazanım (%) çalışmaları ve matriks ortamında katkılı doğal numunede tayinler gerçekleştirilmiştir. Son olarak kinetik verilerden de faydalanılarak, elektrot tepkimesi mekanizması önerilmiştir.

4.1. Grafit Kalem Elektrot (PGE) ile Pirimetanilin Voltametrik ve Deneysel Parametrelerinin Belirlenmesi

4.1.1. Grafit kalem elektrotun aktivasyonu

Yapılan çalışmalarda Tombow MONO lead classic ultrapolymer markalı (Kâbushiki-gaisha Tonbo Enpitsu/Japonya) 0.7 mm çapında, 2B kalem ucu kullanılmıştır. Grafit kalem elektrotların, yalnızca belirli bir yüzey alanlarının çözeltiyle temasını sağlamak amacıyla grafit uç 1,0 cm çözeltiye daldırılacak şekilde ayarlanmıştır. Geriye kalan kısmı ise teflon bantla izole edilerek tek kullanımlık elektrot olarak hazırlanmıştır. Daha sonra 10,0 mL

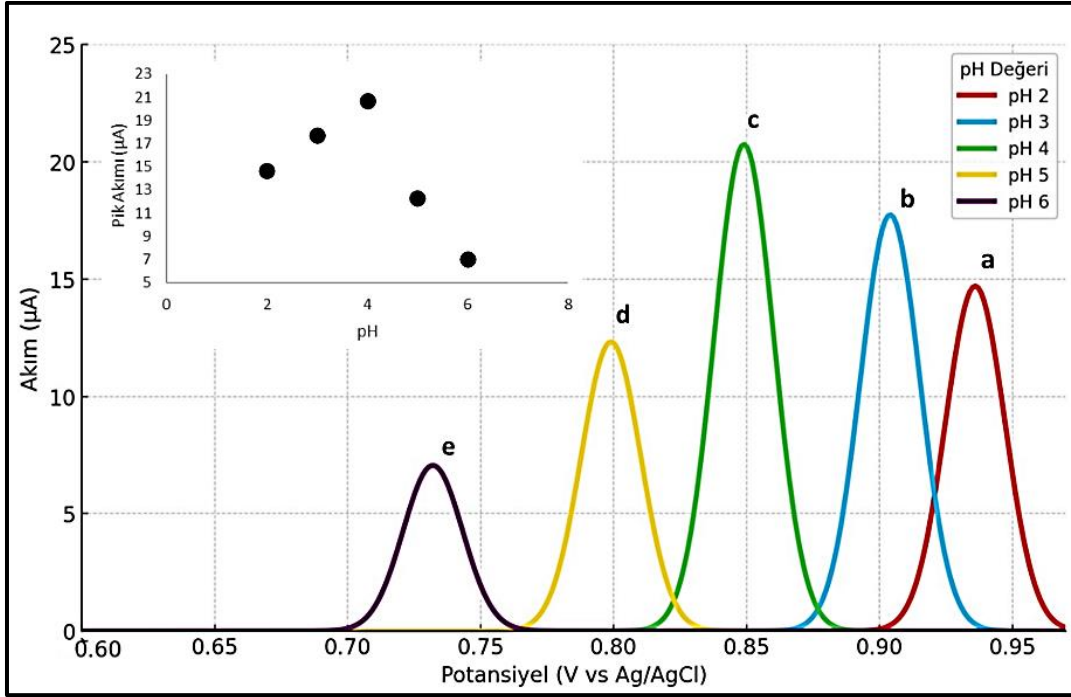
voltametri hücresindeki 0,10 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılan grafit kalem elektrot (PGE; Pencil Graphate Electrode) dönüşümlü voltametri (CV; Cyclic Voltammetry) ile 100,0 mV/s tarama hızında $-0,65$ V'dan $+1,10$ V'a kadar 5 döngü ile aktive edilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

4.1.2. Kare dalga voltametriyle (SWV) grafit kalem elektrot (PGE) kullanılarak voltametrik ve deneysel parametrelerin belirlenmesi

4.1.1' de anlatılan aktivasyonla hazırlanan grafit kalem elektrotlar (PGE) kullanılarak pH optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla pH 2,0 – 12,0 arasında fosfat- sitrik asit tampon çözeltileri Bölüm 3.2'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır. Ancak çalışmalar pirimetanilin pik akımlarının gözlenebildiği pH 2,0– 6,0 arasında gerçekleştirilmiştir.

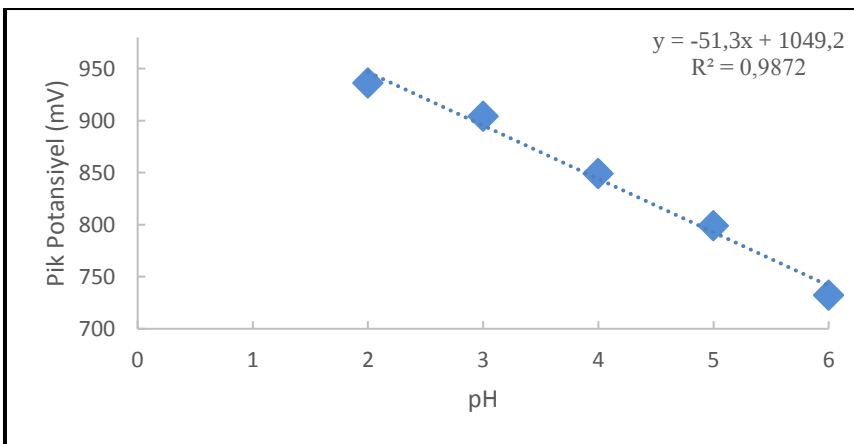
Pirimetanilin kare dalga voltametri ile incelenmesine geçmeden önce dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile 0,0 mV'dan $+1000,0$ mV'a kadar önce pozitif yönde, daha sonrada $+1000,0$ mV'dan 0,0 mV'a negatif yönde potansiyel taramaları yapılmış ve pirimetanilin elektroaktif olup olmadığı tespit edilmiştir. Yaklaşık olarak 820,0 mV'da elde edilen pik akımı üzerinden, $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin pH 4,0 fosfat- sitrik asit tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları 5,0 mV/s ile 500,0 mV/s tarama hızlarında kaydedilmiştir. Potansiyel tarama hızına bağlı olarak $+730,0$ ile $+825,0$ mV arasında bir yükseltgenme piki gözlenmiştir.

Kare dalga voltametrisi (SWV) ile yapılan çalışmalarda bu kez 0,0 mV'dan değil pik akımına yakın olan $+500,0$ mV'dan başlanarak $+1150,0$ mV'a kadar pozitif yönde taramalar yapılmıştır. Kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği kullanılarak grafit kalem elektrotla (PGE) voltametri hücresinde bulunan $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin yükseltgenme davranışı farklı pH'larda incelenmiştir. pH 2,0 ve 6,0 arasında yapılan çalışmalarda pirimetanile ait tek bir yükseltgenme piki gözlemlenirken pH 7,0 ve üzerindeki ortamlarda pirimetanilin yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Grafit kalem elektrot kullanılarak farklı pH'larda kaydedilen kare dalga voltamogramları pH'a bağlı olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kare dalga voltametri (SWV) ile pirimetanilin farklı pH'lardaki kare dalga voltamogramları a) pH 2,0 fosfat- sitrik asit tamponu b) pH 3,0 fosfat- sitrik asit tamponu c) pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu d) pH 5,0 fosfat- sitrik asit tamponu e) pH 6,0 fosfat- sitrik asit tamponu (Grafit Kalem Elektrot; $f = 100$ Hz; ΔE (puls genliği) = 25,0 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 40 mV; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Farklı pH'larda yapılan potansiyel taramaları sonucunda elde edilen pH'ya karşı pirimetanilin pik potansiyelleri Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2. Kare dalga voltametri (SWV) ile pirimetanilin pik potansiyelinin pH ile değişimi (Grafit Kalem Elektrot; $f = 100$ Hz; ΔE (puls genliği) = 25,0 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 4,0 mV; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

SWV yöntemi ile grafit kalem elektrot (PGE) kullanılarak yapılan pH taraması sonucunda elde edilen voltamogramlardan pirimetanilin yükseltgenme pik potansiyelinin pH arttıkça doğrusal olarak azaldığı yani negatif yönde kaydığı gözlenmiştir. $\frac{\Delta E_p}{\Delta pH} = -51,30$ mV gözlenmiştir. Yani birim pH başına pik potansiyeli 51,3 mV negatif yönde kaymıştır. En küçük kareler yöntemi ile pH'ya karşı pik potansiyelinin (mV) kayması ile ilgili veriler Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. En küçük kareler yönteminde pH ve potansiyeli değerleri

X (pH)	Y (mV)	x ²	y ²	x·y
2	936	4	876 096,0	1 872,0
3	904	9	817 216,0	2 712,0
4	849	16	720 801,0	3 396,0
5	799	25	638 401,0	3 995,0
6	732	36	535 824,0	4 392,0

Çizelge 4.1 kullanılarak regresyon denklemi için gerekli olan doğrunun eğimi (m) ; y için başlangıç ordinatı (b) ; eğimin standart sapması (S_m), başlangıç ordinatının standart sapması (S_b) formülleri aşağıda verilmiştir.

$$E_p = m \cdot pH + b \quad (4.1)$$

$$m = \frac{\sum xy - (\sum x)(\sum y)/N}{\sum x^2 - [(\sum x)^2/N]} = -51,3 \quad (4.2)$$

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x} = 1049,20 \quad (4.3)$$

$$s_m = \sqrt{\frac{s_y^2}{\sum x^2 - \sum (x_i)^2/N}} = \pm 3,37 \quad (4.4)$$

$$s_b = s_y \cdot \sqrt{\frac{1}{N - \sum (x_i)^2 - \sum (x_i)^2}} = \pm 14,31 \quad (4.5)$$

$$r = \frac{n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{(n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2) \cdot (n \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2)}} = 0,9936 \quad (4.6)$$

$$E_p \text{ (mV)} = (-51,30 \pm 3,37) \text{ pH} + (1049,20 \pm 14,31) \text{ (mV)} \quad r = 0,9936 \quad (4.7)$$

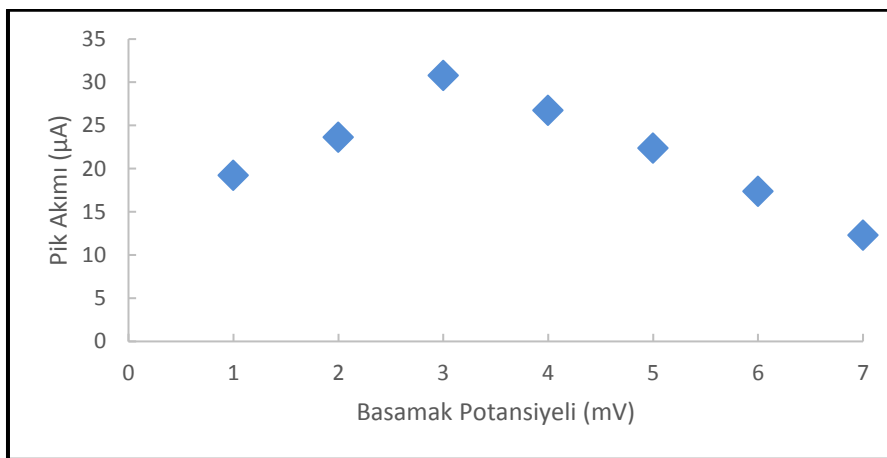
Bu eşitlik sonucunda elde edilen değerlere bakıldığında pH değeri arttıkça pirimetanilin yükseltgenme pik potansiyeli daha negatif yöndeki potansiyellere kaymıştır.

Cihaz optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi

Pirimetanilin tayini için PGE elektrot kullanılarak SWV tekniği ile pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponunda optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. SWV tekniği ile yapılan çalışmalarda pik akımı ve pik potansiyeline etki eden frekans (f), puls genliği (ΔE) ve basamak potansiyeli (ΔE_b) parametreleri optimize edilmiştir.

Basamak potansiyelinin belirlenmesi

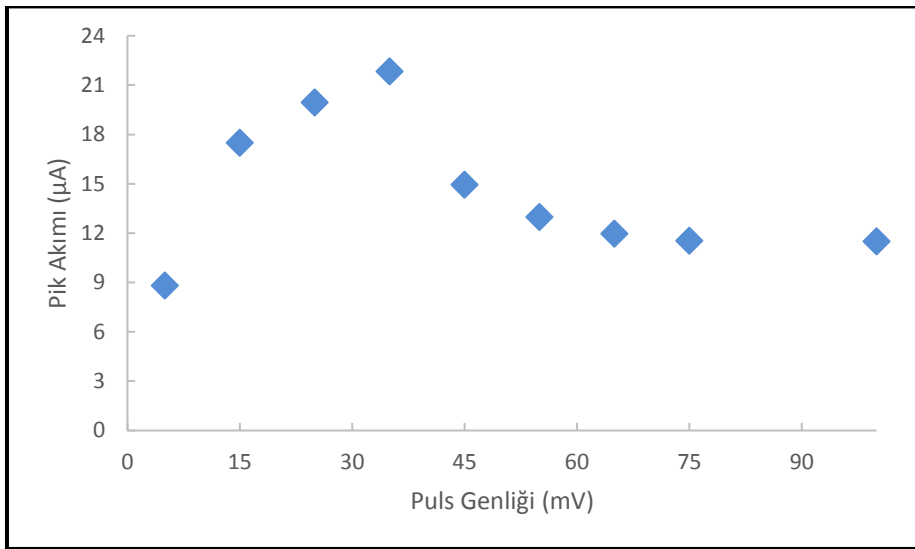
Kare dalga voltametrisi (SWV) ile yapılan pH taraması sonucunda optimum pH'nın 4,0 olarak belirlenmesinden sonra SWV tekniği ile pirimetanil için cihaz optimizasyonuna geçilmiştir. En uygun basamak potansiyelini belirleme amaçlı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bunun için pH 4,0 fosfat–sitrik asit tampon çözeltisinde $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin SWV voltamogramları kaydedilerek 1,0 mV ile 7,0 mV arasında farklı basamak potansiyelleri uygulandı. Pirimetanilin pik potansiyelinin farklı basamak pik potansiyellerine karşılık gelen pik akımları ölçülmüştür. Basamak potansiyellerine karşılık gelen pirimetanil pik akımları grafiğe geçirilerek en uygun basamak potansiyeli bulunmuştur. (Şekil 4.3). Buna göre optimum basamak potansiyeli 3,0 mV kabul edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda optimum basamak potansiyel 3,0 mV olarak alınmıştır.



Şekil 4.3. Kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanilin pik akımının basamak potansiyeli ile değişimi (Grafit Kalem Elektrot (PGE) ; $f= 100$ Hz; ΔE (puls genliği) = 25,0 mV; pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Puls genliği değeriinin belirlenmesi

Kare dalga voltametrisi (SWV) ile yapılan pirimetanil tayininde en uygun pH ve basamak potansiyelinin sırasıyla pH 4,0 ve 3,0 mV olduğu bulunmuştur. Bu koşullarda puls genliği optimizasyonu için deneysel çalışmaları gerçekteştirilmiştir. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin grafit kalem elektrot yüzeyine 5,0 mV ile 100,0 mV arasında farklı puls genlikleri uygulanmıştır. Bu çalışmaları sonucunda farklı puls genliklerinde pirimetanilin yükseltgenmesine ait puls genliği etkisi Şekil 4.4’de verilmektedir.



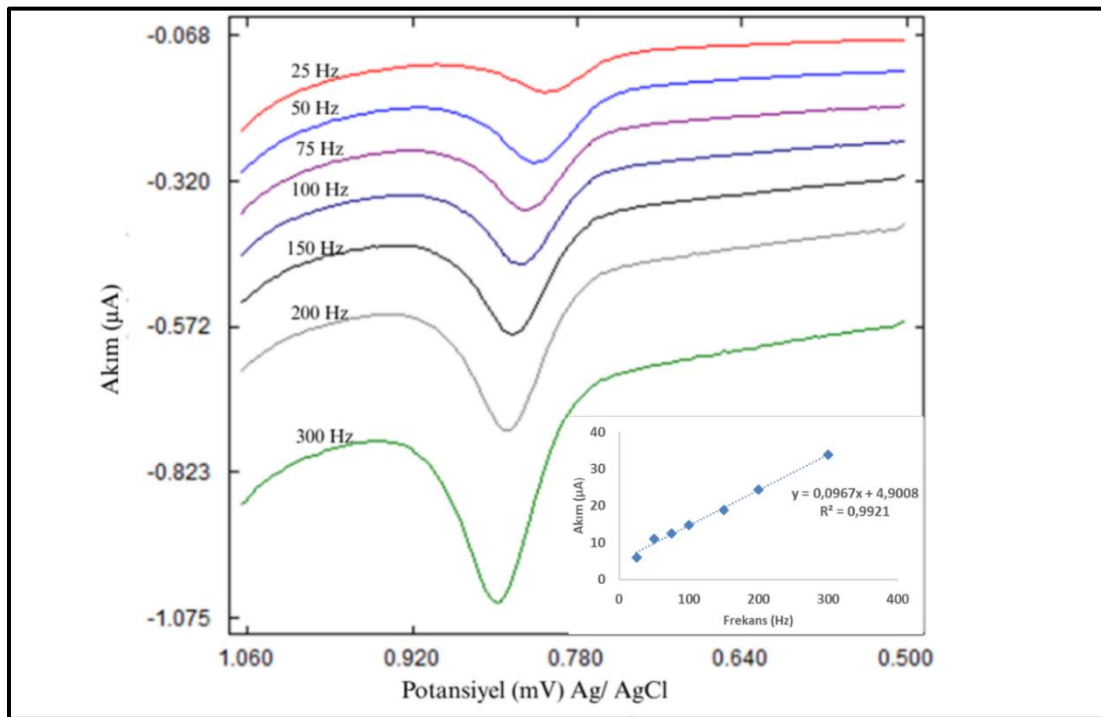
Şekil 4.4. Kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanilin pik akımının puls genliği ile değışimi (Grafit Kalem Elektrot (PGE) $f= 100$ Hz; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

5,0 mV ve 100,0 mV arasındaki farklı puls genliğinin pirimetanil pik akımına etkisi incelendiğinde, 35,0 mV’a kadar artış görölmekle birlikte 35,0 mV’dan sonraki puls genliği uygulamasında çok az azalma görölmektedir. Farklı puls genliklerine karşılık yükseltgenme pik potansiyeline bakıldığında puls genliği artışı ile pirimetanilin yükseltgenme pik potansiyelinin çok az miktarda negatif değere kaydığı gözlenmiştir. Optimum puls genliği 35,0 mV olarak seçilmiş ve bundan sonraki deneylerde kullanılmıştır.

Frekansın belirlenmesi

Pirimetanilin kare dalga voltametrisi ile tayininde cihaz optimizasyonunun son parametresi olan frekansın yükseltgenme pik akımına ve pik potansiyeline etkisi incelenmiştir. Kare

dalga voltametri (SWV) ile yapılan çalışmalarda pirimetanilin tayini için en uygun koşulların pH 4,0, basamak potansiyelinin 3,0 mV ve puls genliğinin 35,0 mV olduğu bulunmuştur. Bu veriler kullanılarak frekans optimizasyonu için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin grafit kalem elektrotun yüzeyindeki elektrot işlemine 25 Hz. ile 300 Hz. arasında farklı frekans uygulanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda farklı frekanslara karşılık gelen akımlar grafiğe geçirilmiş ve pik akımına karşı frekans değeri hesaplanmıştır. Uygulanan farklı frekans değerlerine karşı pirimetanilin en keskin ve en düzgün pik şekli 150 Hz’de gözlemlendi ve optimum frekans olarak seçildi (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Kare dalga voltametri (SWV) ile pirimetanilin pik akımının frekans ile değişimi (Grafit Kalem Elektrot; ΔE (puls genliği) = 35 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Pirimetanil tayinine yönelik olarak geliştirilen SW voltametri yönteminde, grafit kalem elektrot için elde edilen tüm optimizasyon parametreleri Çizelge 4.2.’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Pirimetanilin kare dalga voltametri ile tayini için en uygun parametreler ($1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Optimize Edilen Parametreler	Uygun Değerler (PGE)
Basamak Potansiyeli (mV)	3,0
Puls Genliği (mV)	35,0
Frekans (Hz)	150,0
Uygun pH ortamı	4,0 fosfat- sitrik asit tamponu
Pik Potansiyeli (mV)	803 mV

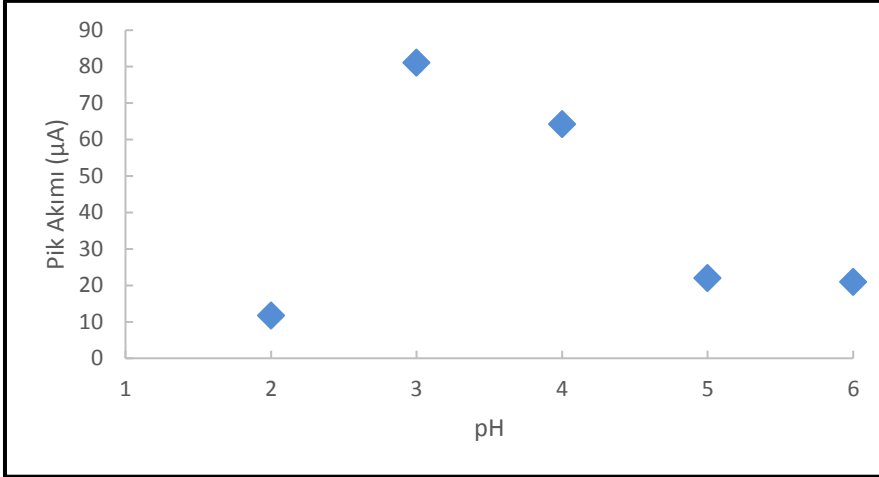
4.2. Grafit Kalem Elektrotun L-Sistein ile Modifiye Edilmesinde Voltametrik ve Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi

Grafit kalem elektrotunun L-sistein ile modifikasyonu kare dalga voltametri ile yapılmıştır. Bölüm 4.1.1’ de anlatılan aktivasyonla hazırlanan grafit kalem elektrotlar (PGE) hücreden çıkarılarak damıtık su ile yıkanıp kurutuldu. 10,0 mL voltametri hücresinde $1,0 \times 10^{-3}$ M L-sistein içeren 0,10 M fosforik asit tampon çözeltisi alındı. Kurutulan PGE elektrotlar voltametri hücresine alınarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile modifikasyon tamamlandı. Farklı parametrelerde L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen pirimetanil tayininde, Çizelge 4.2’de belirtilen optimum koşullarda en yüksek hassasiyetin elde edildiği parametreler belirlenmiş ve bu koşullar optimum modifikasyon şartları olarak seçilmiştir.

4.2.1. Grafit kalem elektrotun L-Sistein ile modifiye edilmesinde voltametrik parametrelerin belirlenmesi

Destek elektrolitin pH’sının belirlenmesi

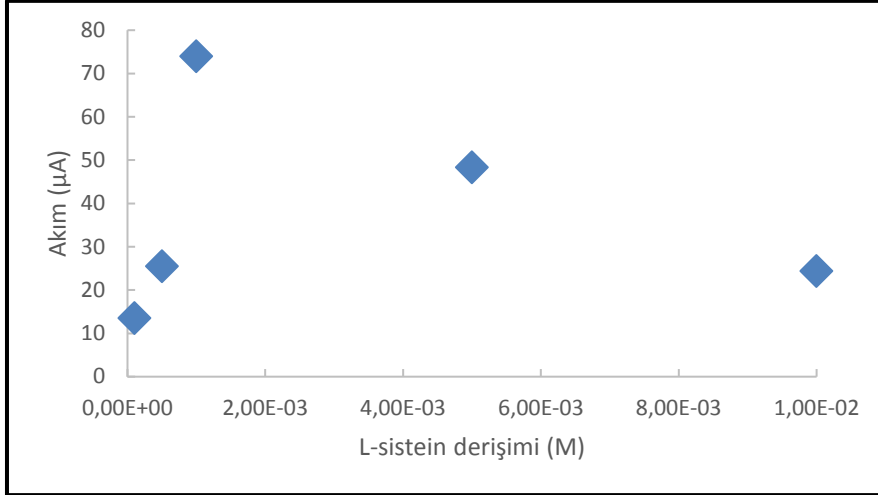
Bölüm 4.1.1’ de anlatılan aktivasyonla hazırlanan grafit kalem elektrotlar (PGE) kullanılarak L-sistein kaplamasında kullanılan fosfat tampon çözeltisinin pH optimizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla pH 2,0 – 12,0 arasında fosfat tampon çözeltileri hazırlanmıştır. pH 7,0 ve daha yüksek ortamlarda pik gözlemlenemedi. Grafit kalem elektrotlar hazırlanan voltametri hücrelerine alındı. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak L-sistein ile modifikasyon tamamlandı. Modifiye edilen grafit kalem elektrotlar ile Çizelge 4.2’de verilen optimum şartlar altında pirimetanilin kare dalga voltamogramları kaydedildi. pH’sı 3,0 olan L-sistein içeren 0,10 M fosfat tamponu ile modifiye edilen kalem elektrotun en keskin ve düzgün pik şekli olduğu belirlendi (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. L-sistein kaplamasına fosfat tamponunun pH etkisi (L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

L-sisteinin derişiminin belirlenmesi

Bölüm 4.1.1' de anlatılan aktivasyonla hazırlanan grafit kalem elektrotlar (PGE) kullanılarak L-sistein kaplamasında kullanılan fosfat tamponun pH'sı 3,0 olarak belirlendikten sonra hücre içerisinde bulunan L-sistein derişiminin optimizasyonu yapılmıştır. Modifikasyon için pH'sı 3,0 olan 0,1 M fosfat tamponundan 10,0 mL'lik kısımlar alındı. 10,0 mL'lik voltametri hücresi içerisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M ile $1,0 \times 10^{-4}$ M arasında L-sistein içeren çözeltiler hazırlandı. Yalın grafit kalem elektrotlar kullanılarak $1,0 \times 10^{-2}$ M ile $1,0 \times 10^{-4}$ M arasında L-sistein içeren çözeltilerde dönüşümlü voltametri tekniği ile L-sistein modifikasyonları yapıldı. L-sistein ile modifiye edilen bu grafit kalem elektrotlar kullanılarak 1×10^{-5} M pirimetanilin kare dalga voltamogramları kaydedildi. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen voltamogramlardan en yüksek elde edilen pik değeri $1,0 \times 10^{-3}$ M L-sistein içeren voltametri hücresinde hazırlanan modifiye grafit kalem elektrotun yüzeyinde gözlemlendi (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. L-sistein kaplamasına L-sistein derişiminin etkisi (L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliğı) = 35 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

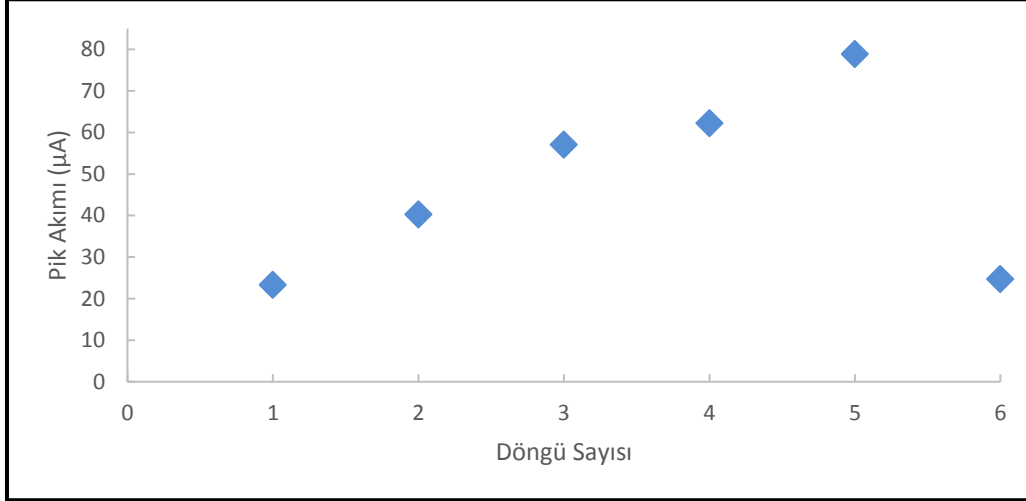
4.2.2. Grafit kalem elektrotun L-Sistein ile modifiye edilmesinde cihaz parametrelerinin optimizasyonu

Pirimetanilin tayini için kullanılacak grafit kalem elektrotların L-sistein ile modifikasyonu için dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak pH'sı 3,0 fosfat tamponunda $1,0 \times 10^{-3}$ M L-sistein içeren 10,0 mL voltametri hücresinde cihaz optimizasyonları gerçekleştirildi. Bu kısımda dönüşümlü voltametri (CV) tekniğı ile yapılan çalışmalarda pik akımı ve pik potansiyeline etki eden döngü sayısı ve tarama hızı parametreleri optimize edilmiştir. Farklı parametrelerde L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen pirimetanil tayininde, Çizelge 4.2'de belirtilen optimum koşullarda en yüksek hassasiyetin elde edildiğı parametreler belirlenmiş ve bu koşullar optimum modifikasyon şartları olarak seçilmiştir.

Döngü sayısı

Yalın grafit kalem elektrotun modifikasyonu amacıyla, pH'sı 3,0'a ayarlanmış 0,10 M fosfat tampon çözeltisi içerisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M L-sistein içeren çözelti hazırlanmıştır. Modifikasyon işlemi, dönüşümlü voltametri (CV) tekniğı kullanılarak $-0,50$ V ile $+1,80$ V potansiyel taramasıyla gerçekleştirilmiştir. Her bir modifikasyon, bir döngüden başlanarak altı döngüye kadar uygulanmış ve her döngü sonunda elde edilen modifiye elektrotlar ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Modifiye edilen yalın kalem grafit elektrotlar, kare dalga voltametrisi (SWV) tekniğı kullanılarak pirimetanilin elektrokimyasal tayininde

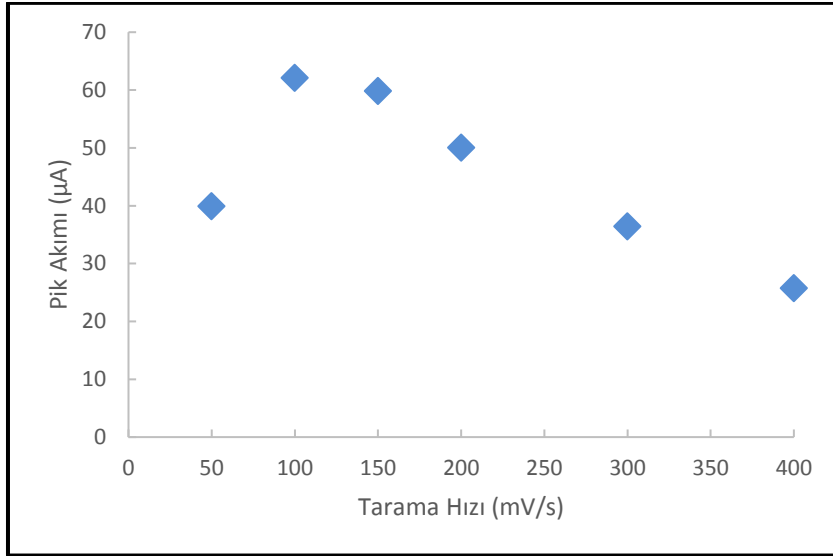
kullanılmıştır. En yüksek pik akımı Şekil 4.8’de görüldüğü gibi beş döngü ile modifiye edilen grafit kalem elektrotta gözlenmiştir.



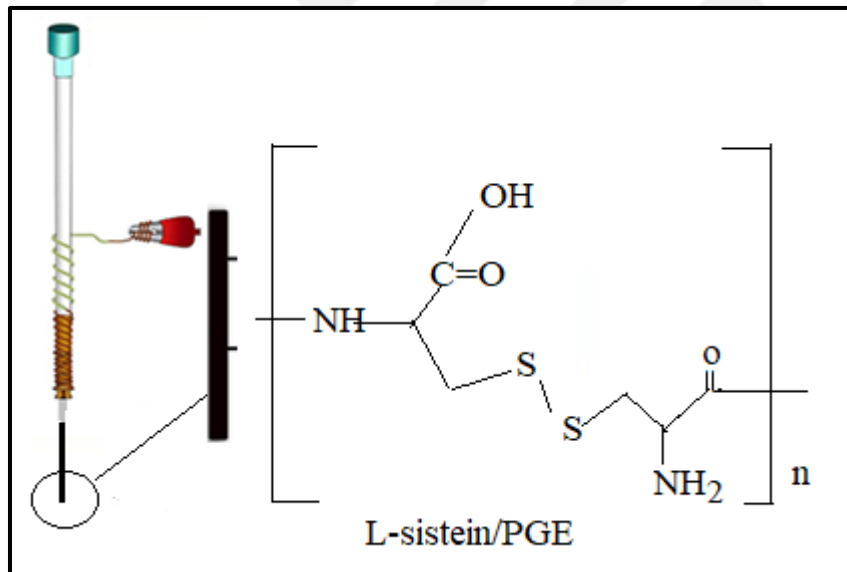
Şekil 4.8. Dönüşümlü voltametri ile L-sistein kaplamasına döngü sayısının etkisi (L-Sistein / Grafit Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Tarama hızı

Modifikasyon işlemi, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile $-0,50$ V ile $+1,80$ V potansiyel aralığında, toplam beş döngü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri uygulamasında etkin rol oynayan parametrelerden biri olan tarama hızı incelenmiştir. Bu kapsamda, 50 mV/s’den başlanarak 400 mV/s’ye kadar farklı tarama hızlarında modifiye edilen elektrotlar kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği ile pirimetanilin tayininde kullanılmıştır. Şekil 4.9’dan anlaşıldığı üzere 100 mV/s tarama hızında en yüksek pik akımı gözlemlendi.



Şekil 4.9. Dönüşümlü voltametri ile L-sistein kaplamasına potansiyel tarama hızının etkisi (L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)



Resim 4.1. L-sistein ile modifiye edilen L-sistein/PGE elektrotu

Kare dalga voltametrisi yöntemi ile grafit kalem elektrotun L-sistein ile modifikasyonu sonucunda elde edilen L-sistein/PGE elektrotun görseli Resim 4.1’de verilmiştir.

4.3. L-Sistein ile Modifiye Edilen Grafit Kalem Elektrotun Gümüş Nanopartiküller ile Modifiye Edilmesinde Voltametrik ve Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi

Bölüm 4.1.1’de tanımlanan yöntemle aktive edilen grafit kalem elektrotun yüzeyine Bölüm 4.2’de optimum koşulları belirlenen L-sistein modifiyesi gerçekleştirildikten sonra L-sistein grafit kalem elektrotlar damıtık su ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Kurutulan L-sistein kaplı grafit kalem elektrotlar bir sonraki aşamada gümüş nanopartiküller ile modifiye edilmiştir. Daha sonraki deneysel çalışmalarda optimum derişimi belirlenecek olan gümüş nanopartiküllerin modifiyesi dönüşümlü voltametri tekniği ile +0,30 V’dan başlanarak –1,40 V’a kadar yapılan potansiyel taramaları yapılarak gerçekleştirildi. Gümüş nanopartiküllerin, L-sistein kaplı grafit kalem elektrotların yüzeyine başarılı şekilde modifiye edilmesi için gereken optimum Bölüm 4.1.2’de yapılan deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir.

4.3.1. L-Sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotun gümüş nanopartiküller ile modifiye edilmesinde voltametrik parametrelerin optimizasyonu

Destek elektrolitin derişimi

Bölüm 4.2’ de optimum şartları belirlenen L-sistein ile modifiye edilmiş grafit kalem elektrotlar (L-sistein/ PGE) gümüş nanopartiküllerin hazırlandığı ve destek elektolit olarak kullanılan farklı derişimlerdeki potasyum nitratla (KNO_3) optimize edildi. Gümüş nanopartiküllerin modifikasyonu için $1,0 \times 10^{-4}$ M AgNO_3 içeren 10,0 mL hacminde voltametri hücresinde $2,5 \times 10^{-3}$ M ile 0,10 M arasında değişen KNO_3 çözeltileri hazırlandı. L-sistein ile modifiye edilmiş elektrotlara gümüş nanopartikül kaplaması, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotların performansları pirimetanilin kare dalga voltametrisi (SWV) ile tayini yapılarak değerlendirilmiştir. KNO_3 derişiminin kare dalga voltamogramları üzerindeki etkisi Çizelge 4.3.’de verilmektedir.

Çizelge 4.3

Çizelge 4.3. AgNPs/ L-sistein/PGE elektrotun modifikasyonda KNO₃ destek elektrolitinin optimizasyonu*

KNO ₃ Derişimi (mol/L)	Pik Akımı (μA)
0,0025	38,5
0,0125	69,6
0,0250	54,7
0,0500	49,2
0,1000	25,1

*Kare dalga voltametri; AgNPs/L-Sistein /Grafite Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil

AgNO₃ derişimi

Bölüm 4.2' de anlatılan şekilde hazırlanan L-sistein modifiyeli grafit kalem elektrotlar (L-sistein/PGE) kullanılarak gümüş nanopartikül kaplamasında kullanılan KNO₃ destek elektroliti 0,0125 M belirlendikten sonra hücre içerisinde bulunan AgNO₃ derişiminin optimizasyonu yapılmıştır. Bunun için voltametri hücresindeki 10,0 mL'lik 0,0125 M KNO₃ destek elektrolit içerisinde $2,5 \times 10^{-5}$ M ile $1,0 \times 10^{-3}$ M arasında değişen AgNO₃ çözeltileri hazırlandı ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotların dönüşümlü voltametri ile gümüş nanopartikül modifikasyonları yapıldı. Değişik derişimlerde gümüş nanopartiküller ile modifiye edilen grafit kalem elektrotların performansları $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin kare dalga voltamogramları yoluyla değerlendirilerek Çizelge 4.4.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. AgNPs/L-sistein/PGE elektrotunun modifikasyonda AgNO₃ derişiminin optimizasyonu*

AgNO ₃ derişimi (mol/L)	Pik Akım (μA)
$2,0 \times 10^{-5}$	35,1
$5,0 \times 10^{-5}$	40,9
$10,0 \times 10^{-5}$	71,5
$50,0 \times 10^{-5}$	49,2
$100,0 \times 10^{-5}$	46,8

*Kare dalga voltametri; AgNPs/L-Sistein /Grafite Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil

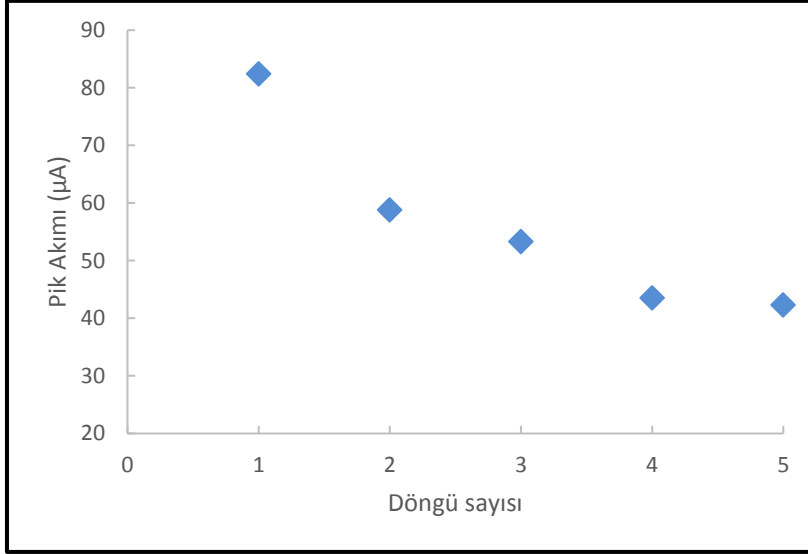
Çizelge 4.4.' de görüldüğü gibi $10,0 \times 10^{-5}$ M AgNO_3 içeren voltametri hücresinde yapılan modifiye grafit kalem elektrotun yüzeyinde pirimetanil tayininde daha yüksek akımlı pikler gözlemlendi.

4.3.2. AgNPs/L-sistein/PGE elektrotun cihaz optimizasyonu parametrelerinin belirlenmesi

Pirimetanilin elektrokimyasal tayini amacıyla, L-sistein ile modifiye edilmiş grafit kalem elektrotların (L-sistein/PGE) yüzeylerine gümüş nanopartikül modifikasyonu, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile gerçekleştirildi. Aşağıdaki çalışmada CV tekniği ile yapılan modifikasyon çalışmalarında, elektrokimyasal sinyale doğrudan etki eden döngü sayısı ve tarama hızı gibi parametreler optimize edilmiştir. Elde edilen pikler, voltametrik performans açısından değerlendirilmiş; özellikle pik akımı ve pik potansiyelindeki değişimlere odaklanılmıştır. Modifiye edilen elektrotların analitik duyarlılığının değerlendirilmesi amacıyla, Bölüm 4.1.2'de tanımlanan pirimetanil tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Döngü sayısı

L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotların gümüş nanopartiküller ile modifikasyonu amacıyla, 0,0125 M KNO_3 destek çözeltisi içerisinde $1,0 \times 10^{-4}$ M AgNO_3 içeren çözelti hazırlanmıştır. Modifikasyon işlemi, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak +0,30 V ile -1,40 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Her bir modifikasyon, bir döngüden başlanarak beş döngüye kadar uygulanmış ve her döngü sonunda elde edilen modifiye elektrotların performansları ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen yalın kalem grafit elektrotlar, kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği kullanılarak pirimetanilin elektrokimyasal tayininde kullanılmıştır. En yüksek pik akımı bir döngü ile modifiye edilen grafit kalem elektrotta gözlemlendi (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Gümüş nanopartiküllerin kaplamasında dönüşümlü voltametri tekniğinde döngü sayısı etkisi (Kare dalga voltametrisi; AgNPs/L-Sistein /Grafite Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Tarama hızı

L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotun gümüş nanopartiküller ile yüzey modifikasyonu amacıyla, 0,125 M KNO_3 çözeltisi içerisinde $1,0 \times 10^{-4}$ M derişiminde $AgNO_3$ içeren çözelti hazırlanmıştır. Modifikasyon işlemi, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile $-0,50$ V ile $+1,80$ V potansiyel aralığında, toplam iki döngü olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, dönüşümlü voltametri uygulamasında etkin rol oynayan parametrelerden biri olan tarama hızı incelenmiştir. Bu kapsamda, 25,0 mV/s'den başlanarak 200,0 mV/s'ye kadar farklı tarama hızlarında modifiye edilen elektrotların performanslarındaki değişimlerin anlaşılması için kare dalga voltametrisi (SWV) tekniği ile pirimetanilin tayininde optimum şartlarda hazırlanan modifiye PGE elektrotlar kullanılmıştır. Çizelge 4.5'de gösterilen en yüksek pik akımı 50,0 mV/s ile modifiye edilen grafit kalem elektrotta gözlemlendi.

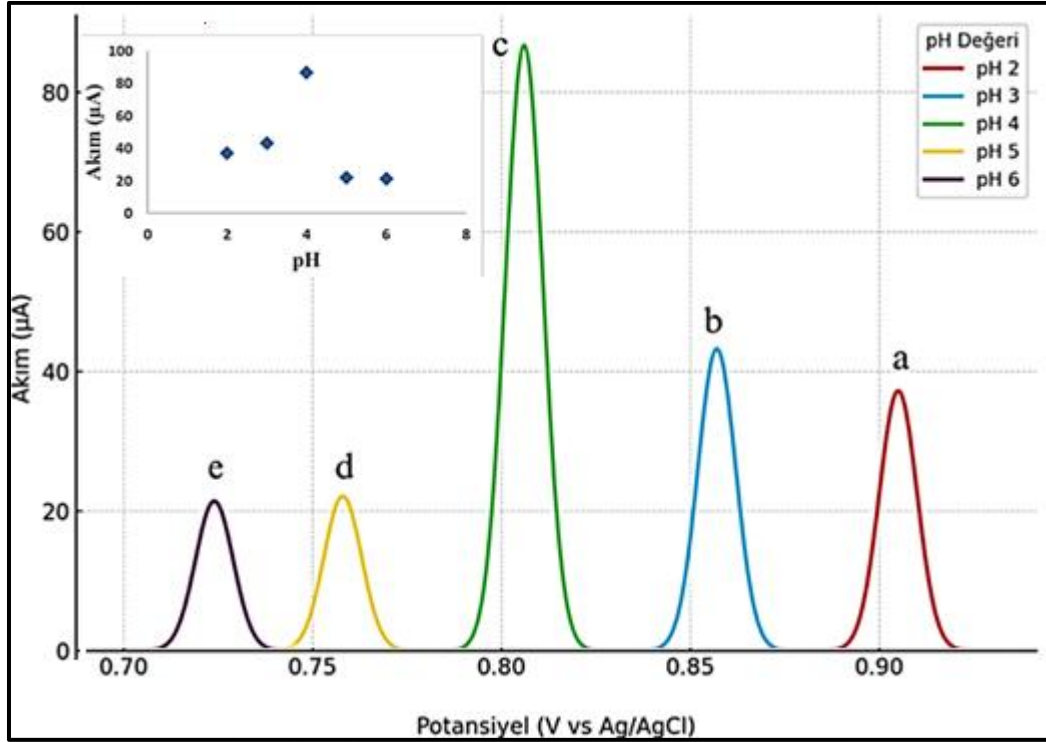
Çizelge 4.5. Gümüş nanopartiküllerinin modifikasyonu için kullanılan dönüşümlü voltametri tekniğinde tarama hızı değişimi*

Tarama Hızı (mV/s)	Akım (μ A)
25	61,9
50	89,5
75	80,0
100	45,9
150	45,3
200	21,9

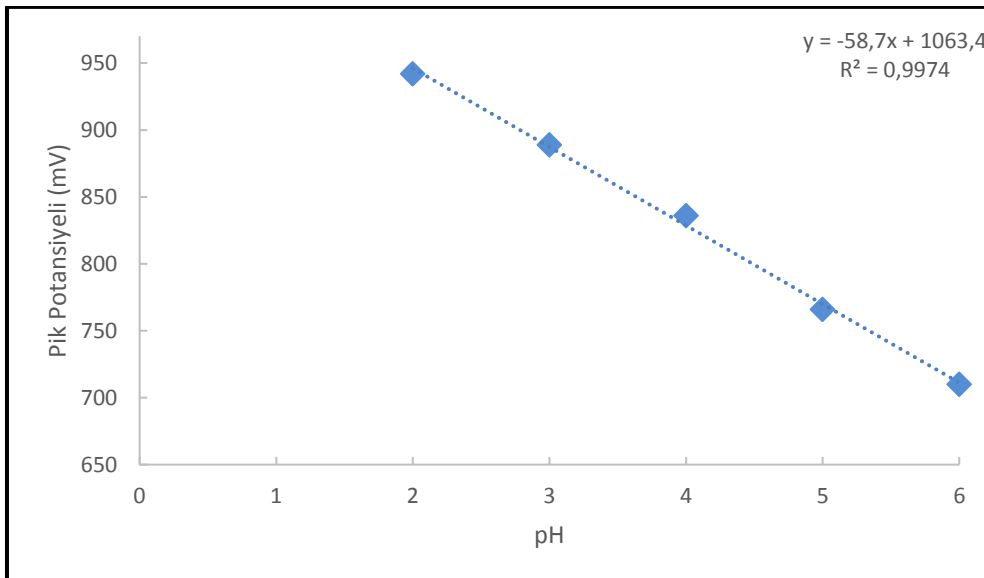
*Kare dalga voltametri; AgNPs/L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; $f=150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV, pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil

4.4. Pirimetanilin Kare Dalga Voltametriyle AgNPs/L-sistein/PGE Elektrotlar Kullanılarak Tayini

Pirimetanilin voltametrik tayini için yapılan çalışmalarda kare dalga voltametri (SWV) tekniği kullanılmıştır. Pirimetanilin pH'ya karşı voltametrik davranışı gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotlar (AgNPs/ L-sistein/ PGE) kullanılarak incelenmiştir. 2,0 mg/L pirimetanilin pH 2,0 ile 12,0 arasında yapılan çalışmalarında pH 7 ve üzerindeki çalışma ortamlarında pirimetanile ait pik gözlemlenmezken. pH 2,0 ve 6,0 arasında pirimetanile ait tek bir yükseltgenme piki gözlemlendi. AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot kullanılarak yapılan pH deneylerinden elde edilen kare dalga voltamogramları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin AgNPs/L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot üzerinde farklı pH'lardaki kare dalga voltamogramları. a) pH 2,0 fosfat- sitrik asit tamponu b) pH 3,0 fosfat- sitrik asit tamponu c) pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu d) pH 5,0 fosfat- sitrik asit tamponu e) pH 6,0 fosfat- sitrik asit tamponu ($f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV)



Şekil 4.12. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin AgNPs/L-Sistein/Grafit Kalem Elektrot üzerinde farklı pH'lardaki pik potansiyelleri grafiği (AgNPs/L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrot (AgNPs/L-sistein/PGE) kullanılarak yapılan pH taraması sonucunda elde edilen voltamogramlardan pirimetanilin yükseltgenme pik potansiyelinin pH arttıkça doğrusal olarak azaldığı yani negatif yönde kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.12). En küçük kareler yöntemi ile pH’ya karşı pik potansiyelinin (mV) kayması ile ilgili eşitlikler Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Regresyon denklemi eşitlikleri

$E_p = m.p_H + b$	$(-58,7 \pm 2,53) \text{ pH} + (1063,4 \pm 4,8) \text{ (mV)}$
$m = \frac{n\sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$	-58,7
$b = \bar{y} - m\bar{x}$	1063,4
$s_m = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-2) \cdot \sum (x_i - \bar{x})^2}}$	$\pm 2,53$
$s_b = s_m \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-2) \cdot \sum (x_i - \bar{x})^2}}$	$\pm 4,8$
$r = \frac{n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{(n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2) \cdot (n \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2)}}$	0,9974

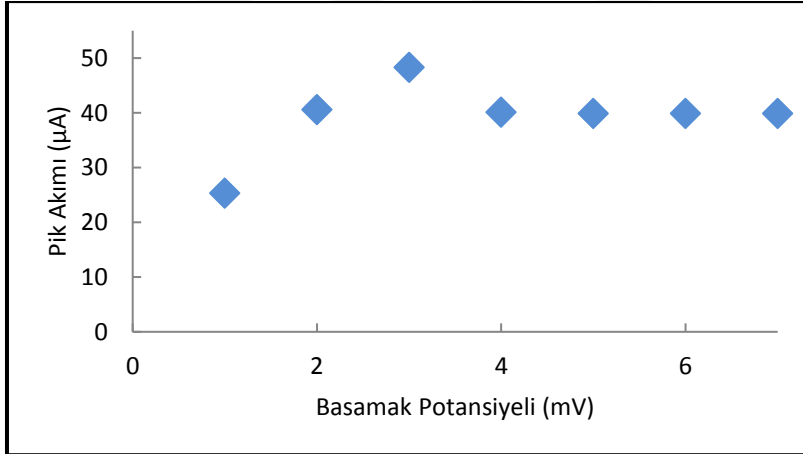
Çizelge 4.6.’de yer alan regresyon denkleminde görülen pH değerindeki her bir birimlik artışın E_p değerinde ortalama 58,7 mV’luk bir azalmaya yol açtığını göstermektedir. Elde edilen eğim (m) değeri negatif olup, pH arttıkça elektrot yüzeyinde gözlenen oksidasyon potansiyelinin düştüğünü doğrulamaktadır. Birim pH başına pik potansiyelindeki -58,7 mV ölçülmüştür. Bu durum elektro-oksidasyon mekanizmasına proton (H^+) iştiraki ile açıklanabilir.

Pirimetanilin tayini için gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotları kullanılarak kare dalga voltammetri tekniğiyle pH 4,0 fosfat- sitrik asit tampon çözeltisinde cihaz optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Öncelikle kare dalga voltametri tekniği ile yapılan çalışmalarda pik akımı ve pik potansiyeline önemli ölçüde etki eden frekans (f), puls genliği (ΔE), basamak potansiyel (ΔE_b) parametreleri optimize edilmiştir.

4.4.1 Pirimetanilin AgNPs/L-sistein/PGE elektrotlar kullanılarak cihaz optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi

Basamak potansiyelinin belirlenmesi

Kare dalga voltametri (SWV) ile yapılan pH taraması sonucunda optimum pH'nın 4,0 olarak belirlenmesinden sonra AgNPs/L-sistein/PGE elektrotu için SWV tekniği ile pirimetanil tayininde cihaz parametrelerinin optimizasyonuna geçilmiştir. En uygun basamak potansiyelini belirleme amaçlı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bunun için pH 4,0 fosfat–sitrik asit tampon çözeltisinde $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin SWV voltamogramları kaydedilerek 1,0 mV ile 7,0 mV arasında farklı basamak potansiyelleri uygulandı. Pirimetanilin pik potansiyelinin farklı basamak pik potansiyellerine karşılık gelen pik akımları ölçülmüştür. Basamak potansiyellerine karşılık gelen pirimetanil pik akımları grafiğe geçirilerek en uygun basamak potansiyeli bulunmuştur. (Şekil 4.13.). Buna göre optimum basamak potansiyeli 3,0 mV kabul edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda optimum basamak potansiyel 3,0 mV olarak alınmıştır.

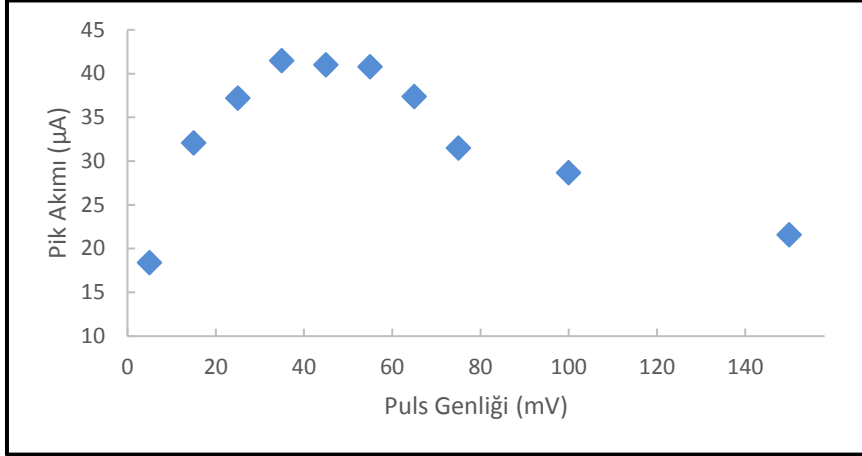


Şekil 4.13. AgNPs/L-sistein /Grafite Kalem elektrotu kullanılarak kare dalga voltametri (SWV) ile pirimetanil basamak potansiyeli optimizasyonu (AgNPs/L-Sistein /Grafite Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV; pH 4,0 fosfat-sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Puls genliği değerinin belirlenmesi

Kare dalga voltametri (SWV) ile yapılan pirimetanil tayininde en uygun pH ve basamak potansiyelinin sırasıyla pH 4,0 ve 3,0 mV olduğu bulunmuştur. Bu koşullarda puls genliği optimizasyonu için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin

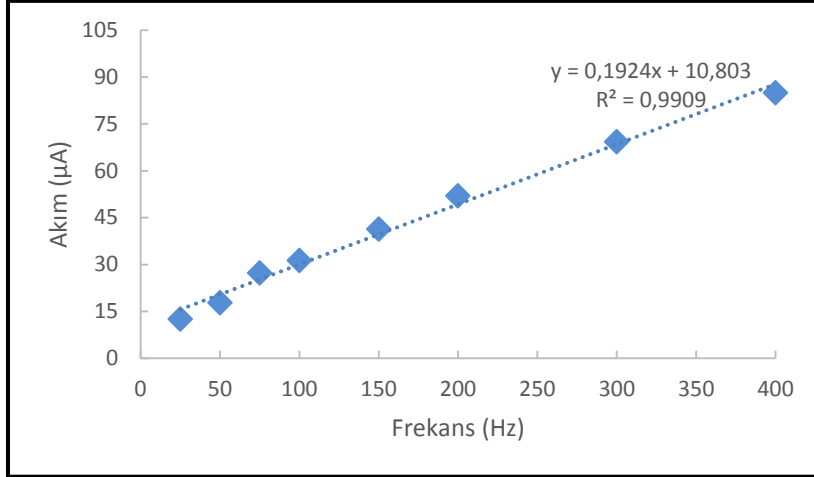
AgNPs/ L-sistein/ grafit kalem elektrot yüzeyine 5,0 mV ile 150,0 mV arasında farklı puls genlikleri uygulanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda farklı puls genliklerinde pirimetanilin yükseltgenmesine ait puls genliği etkisi Şekil 4.14’de verilmektedir.



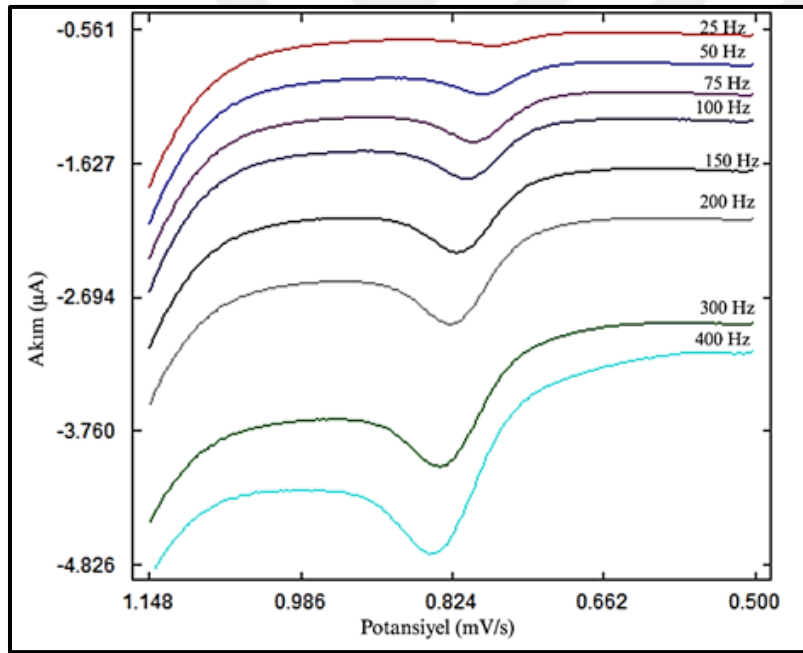
Şekil 4.14. AgNPs/L-sistein /Grafit Kalem elektrotu kullanılarak kare dalga voltametri (SWV) ile pirimetanil puls genliği optimizasyonu (AgNPs/L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; $f = 150$ Hz; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; pH 4,0 fosfat-sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Frekansın belirlenmesi

Pirimetanilin kare dalga voltametri ile tayininde cihaz optimizasyonunun son parametresi olan frekansın yükseltgenme pik akımına ve pik potansiyeline etkisi incelenmiştir. Kare dalga voltametri (SWV) ile yapılan çalışmalarda pirimetanilin tayini için en uygun koşulların pH 4,0, basamak potansiyelinin 3,0 mV ve puls genliğinin 35,0 mV olduğu bulunmuştur. Bu veriler kullanılarak frekans optimizasyonu için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin grafit kalem elektrotun yüzeyindeki elektrot işlemine 25 Hz ile 400 Hz arasında farklı frekans uygulanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda farklı frekanslara karşılık gelen pik akımları (Şekil 4.15) grafiğe geçirildi. Uygulanan farklı frekans değerlerine karşı pirimetanilin Şekil 4.16’da verilen voltamogramda en keskin ve en düzgün pik şekli 150 Hz’de gözlemlendi ve optimum frekans olarak seçildi.



Şekil 4.15. AgNPs/L-sistein /Grafit Kalem elektrotu kullanılarak kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanil frekans optimizasyonu (AgNPs/L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV; pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)



Şekil 4.16. AgNPs/L-sistein /Grafit Kalem elektrotu kullanılarak kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanil farklı frekanslarda voltamogramları (AgNPs/L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV; pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Kare dalga voltametrisi (SWV) ile pirimetanil tayininde AgNPs/L-sistein /grafit kalem elektrotu kullanılarak optimize edilen değerler Çizelge 4.7’de topluca verilmiştir.

Çizelge 4.7. $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrotun yüzeyinde gerçekleşen kare dalga voltametrisi ile tayini için optimum parametreler

Optimize Edilen Parametreler	Uygun Değerler (AgNPs/L-sistein/PGE)
Basamak Potansiyeli (mV)	3,0
Puls Genliği (mV)	35,0
Frekans (Hz)	150,0
Uygun pH ortamı	4,0 fosfat- sitrik asit tamponu
Pik Potansiyeli (mV)	800 mV

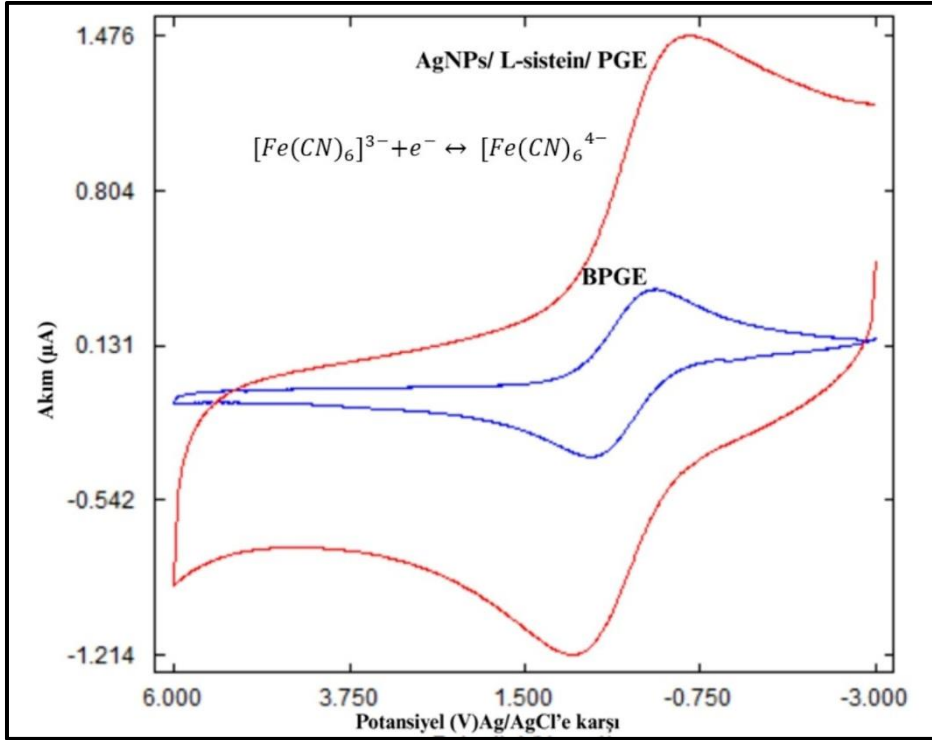
4.5. AgNPs/L-sistein/PGE ve PGE Elektrotlarının Farklı Yöntemlerle Karşılaştırılması

Yalın grafit kalem elektrotların yüzeyleri, gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edildikten sonra elektrokimyasal performanslarının arttığını göstermek amacıyla çeşitli karşılaştırmalı voltametrik deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, kare dalga voltametrisi tekniği kullanılarak pirimetanil tayini yapılmıştır. Ayrıca $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks sistemi ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrotların performansları değerlendirildi. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen voltamogramlardan AgNPs/ L-sistein/ PGE ve yalın grafit kalem elektrotlarının duyarlılığı karşılaştırılmıştır.

4.5.1. Dönüşümlü voltametri ile $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kullanılarak çalışma elektrotlarının karşılaştırılması

Yapılan bu çalışmada, yalın grafit kalem elektrot (PGE) ile gümüş nanopartiküller (AgNPs) ve L-sistein ile modifiye edilmiş grafit kalem elektrotun (AgNPs/L-sistein/PGE) elektrokimyasal davranışları $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kullanılarak dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile karşılaştırılmıştır. Ölçümler, 0,1 M KNO_3 destek elektroliti içinde, $1,0 \times 10^{-2}$ M ferri ve $1,0 \times 10^{-2}$ M ferro çözeltilerinden 50 μL eklenerek, yani $5,0 \times 10^{-5}$ M ferri ve $5,0 \times 10^{-5}$ M ferro siyanür çözeltilerinde 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.17’de elde edilen voltamogramlarda, yalın grafit kalem elektrot ile L-sistein ve gümüş nanopartiküllerle modifiye edilmiş grafit kalem elektrotun yüzeylerinin performanslarını karşılaştırmalı olarak göstermektedir.

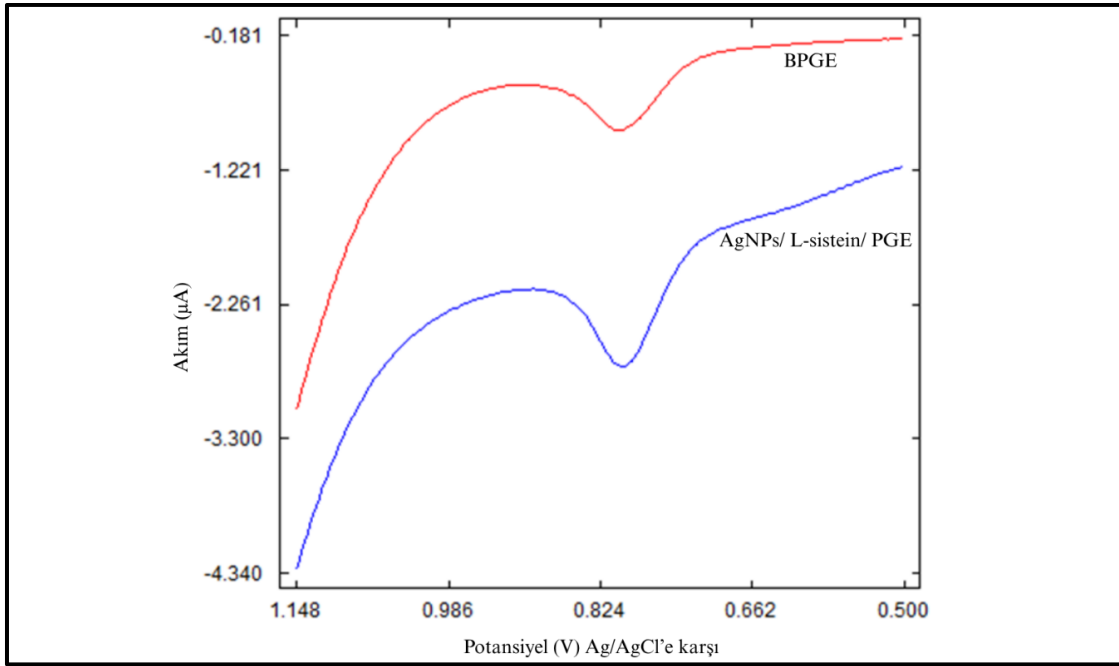


Şekil 4.17. Dönüşümlü voltametri kullanılarak yalın grafit kalem elektrot (PGE) ile gümüş nanopartiküller/L-sistein modifiye grafit kalem elektrotun karşılaştırılması (AgNPs/L-sistein/PGE) karşılaştırılması (0,10 M KCl; 50,0 μ L eklenen $1,0 \times 10^{-2}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; 50,0 μ L eklenen $1,0 \times 10^{-2}$ M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; tarama hızı 100 mV/s; döngü sayısı = 1)

Voltamogramda görüldüğü üzere, Şekil 4.17’de modifiye edilmiş elektrot, yalın elektrota kıyasla belirgin şekilde daha yüksek bir pik akımına sahiptir yani elektrotun duyarlılığı artmıştır. Bu artış, elektrot yüzeyinin L-sistein ile fonksiyonelleştirilmesi ve gümüş nanopartiküllerle kaplanması sonucu aktif yüzey alanının büyümesi, elektron transfer hızının artması ve yüzey etkileşimlerinin iyileşmesi ile açıklanabilir. Elektrotun modifikasyonu sonrası sistemin elektrokimyasal performansında anlamlı bir iyileşme olduğunu göstermektedir. Ayrıca, modifiye elektrot ile elde edilen voltamogramda daha keskin ve simetrik pikler gözlemlenmiş, bu da elektron transfer süreçlerinin daha hızlı ve etkin gerçekleştiğini gösterir. Pikler arasındaki potansiyel farkının daha düşük olması, AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot yüzeyinin kinetik açıdan daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

4.5.2. Kare dalga voltametri kullanılarak yalın grafit kalem elektrot (PGE) ile Gümüş/L-Sistein modifiye grafit kalem elektrotun (AgNPs/L-sistein/PGE) karşılaştırılması

Hazırlanan yalın grafit kalem elektrot ve gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrotlar üzerinde pirimetanilin kare dalga (SW) voltamogramları incelenmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Kare dalga voltametri ile PGE ve AgNPs/L-sistein/PGE elektrotlarının performanslarının karşılaştırılması ($f = 150$ Hz; $\Delta E = 35,0$ mV/s ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

Yalın grafit kalem elektrotun yüzeyinde yapılan ölçümde 803 mV potansiyel uygulandığında 44 μ A pik akımı elde edilirken, AgNPs ve L-sistein ile modifiye edilen elektrot yüzeyine uygulanan potansiyel değeri 800 mV potansiyel değerine karşılık gelen pik akımı 87 μ A'e yükselmiştir. Bu sonuçlar, modifiye edilen elektrot yüzeyinin elektrokimyasal tepkimeye olan duyarlılığını arttığı gösterilmektedir. Bu durumda daha düşük gözlenebilirlik sınırına ulaşılacağı anlaşıldı. Ayrıca, pik potansiyelindeki negatif kayma (~ 3 mV), elektrot yüzeyindeki elektron transferinin daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Bu küçük kayma değeri pirimetanilin elektrot tepkime mekanizmasını değiştirmemektedir.

4.5.3. AgNPs/L-sistein/PGE ve PGE elektrotların taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri

Hitachi FlexSEMII (Japan) cihazı ile elde edilen yalın elektrot (Resim 4.2.) ve modifiye elektrot yüzey morfolojileri karşılaştırıldı. Aynı yaklaştırma oranında (40 μm), yalın grafit kalem elektrotun fiber yapıda olduğu, AgNPs/L-sistein/PGE elektrota ise gümüş nanopartiküllerin bu fiber yüzeyine kaplandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, Resim 4.3'deki SEM görüntüsüne göre elektro biriktirme (elektrodeposition) yöntemiyle AgNPs/PGE yüzeyi L-Sistein ile muamele edildiği anlaşılmaktadır. Özellikle fiber elektrot yüzeyi AgNPs/L-Sistein ile kapılandığında fiber karbon yapının daha geniş yüzey alanın sahip gözeneklerinin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Her iki indikatör elektrotun aktif yüzey alanı aşağıda yer alan eşitlik 4.9'da verilen Randles-Ševčík denklemi kullanılarak AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ve BPGE elektrotun yüzey alanları hesaplandı [47].

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.9)$$

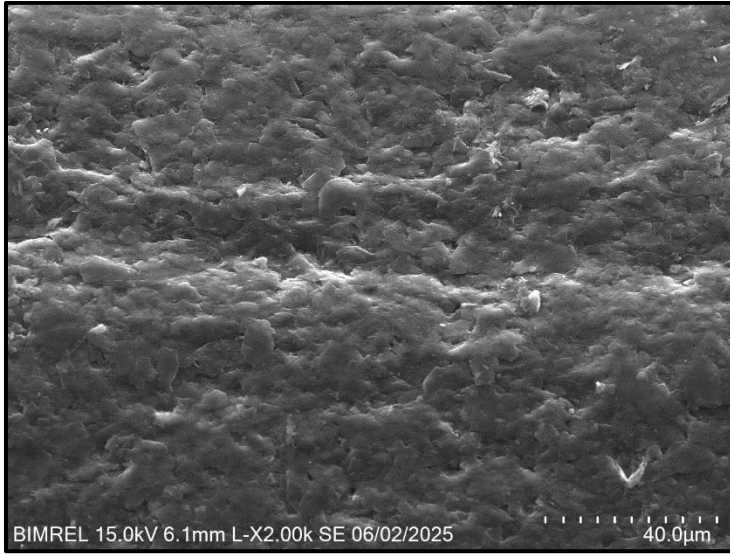
PGE elektrot için yüzey alanı hesaplanması;

$$3,47 \times 10^{-6} \text{ A} = 2,69 \times 10^5 \times 1 \times \text{A cm}^2 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \times 2,75 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \times 0,32 \frac{\text{v}}{\text{s}}$$

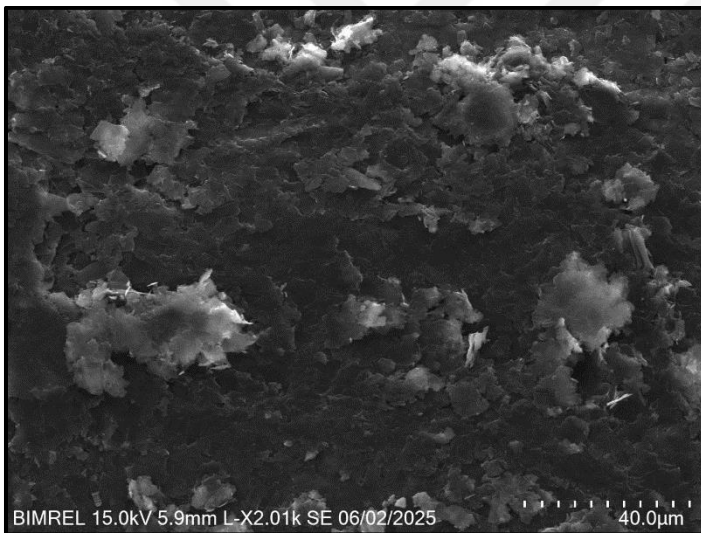
AgNPs/L-sistein/PGE elektrot için yüzey alanı hesaplaması;

$$5,65 \times 10^{-6} \text{ A} = 2,69 \times 10^5 \times 1 \times \text{A cm}^2 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \times 2,75 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \times 0,32 \frac{\text{v}}{\text{s}}$$

AgNPs/L-sistein/PGE elektrotunun yüzey alanı 2,4 cm^2 , PGE elektrotunun yüzey alanı ise 1,4 cm^2 olarak bulunmuştur.



Resim 4.2. Yalın grafit kalem elektrodun SEM görüntüsü



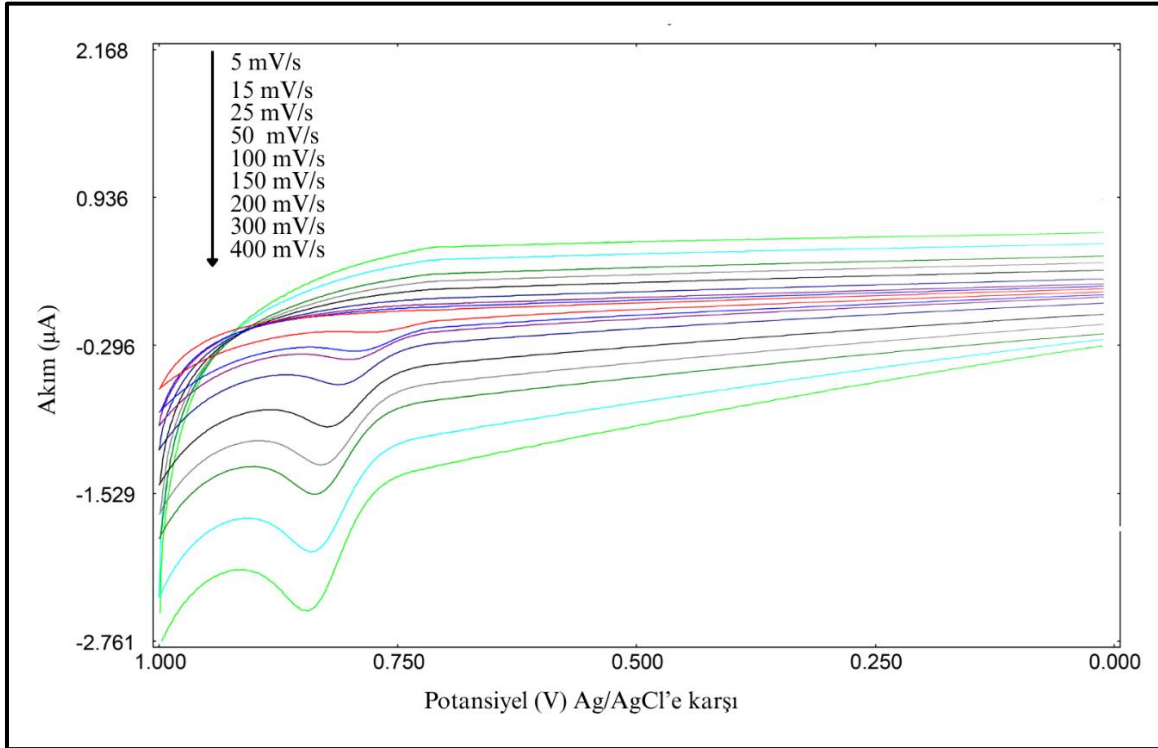
Resim 4.3. Gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrodun SEM görüntüsü

AgNPs/L-sistein/PGE elektrotun, yalın elektrotta göre yaklaşık 1,63 kat daha geniş bir morfolojiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonucun SEM görüntüsüyle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

4.6. Pirimetanilin Gümüş Nanopartikül/L-Sistein Modifiye Grafit Kalem Elektrot ile Dönüşümlü Voltametri (CV) Çalışmaları

Dönüşümlü voltametri ile pirimetanilin dönüşümlü voltamogramları üzerinden, elektroaktif türün elektrot davranışı ve tersinirliği ile ilgili mekanizma çalışmaları yapılmıştır. Bunun

için $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanilin pH 4,0 fosfat- sitrik asit tampon çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları 5,0 mV/s ile 400,0 mV/s arasında değişen tarama hızlarında kaydedilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında önce 0,00 mV'dan başlanarak +1000,0 mV'a kadar pozitif yönde, daha sonra +1000,0 mV'dan başlangıç potansiyeli olan 0,00 mV'a kadar negatif yönde potansiyel taraması yapılarak voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.19). 0,00 ile -1000,0 mV arasında yapılan potansiyel taramasında herhangi bir indirgenme piki gözlemlenmedi.



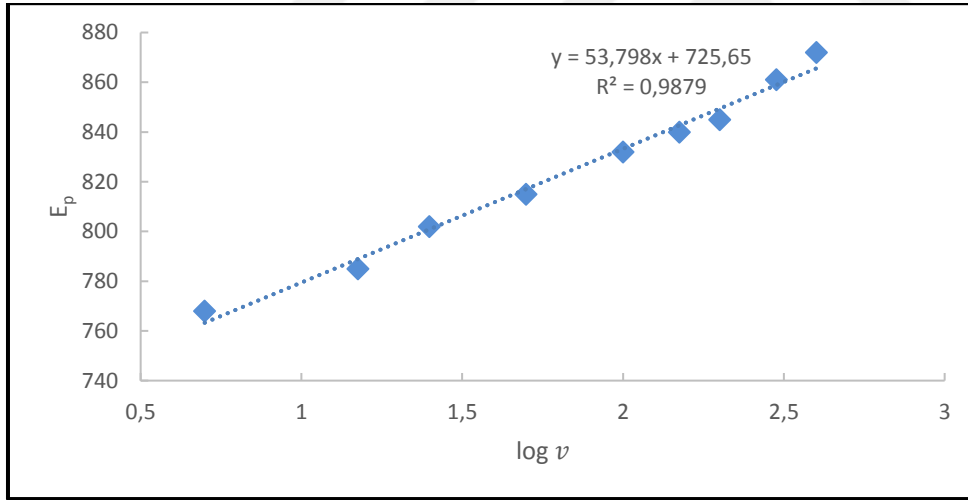
Şekil 4.19. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı potansiyel tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları (AgNPs/L-Sistein /Grafit Kalem Elektrot; Döngü sayısı =1; pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu; $1,0 \times 10^{-5}$ M pirimetanil)

AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri çalışmalarında kaydedilen voltamogramlar incelendiğinde pozitif yöndeki potansiyel taramasında yaklaşık olarak 812,0 mV civarında bir anodik pik elde edilirken, negatif yöndeki potansiyel taramasında herhangi bir katodik pik gözlenmemiştir. Tarama hızının pik potansiyeline (E_p) olan etkisini göstermek amacıyla dönüşümlü voltametri ile farklı tarama hızlarında (v) pik akımları elde edildi. Dönüşümlü voltametride değişik potansiyel tarama hızlarından elde edilen pik akımı, pik potansiyeli, $\log v$, $\log i$, $\sqrt{v}$ değerleri Çizelge 4.8.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı CV potansiyel tarama hızlarında akım, potansiyel, $\text{Log}v$, $\text{Log}i$, $\sqrt{v}$ değerleri

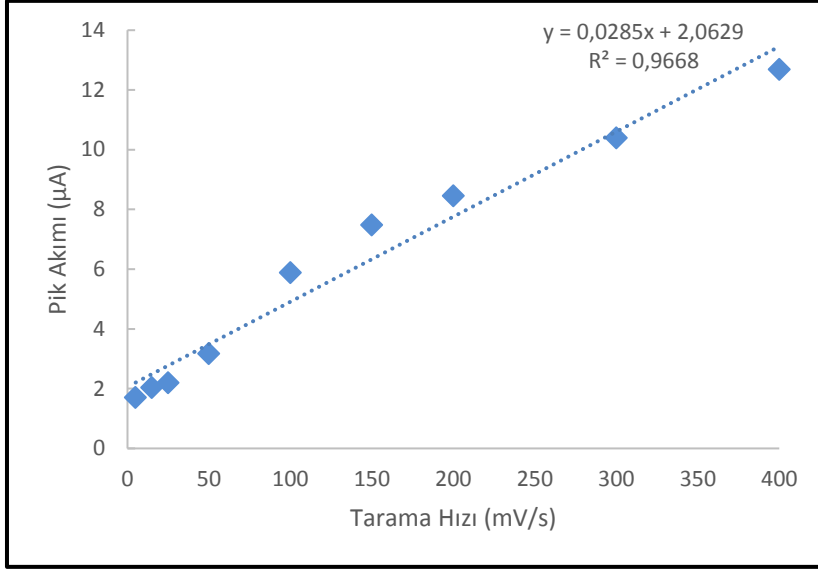
Tarama Hızı (mV/s)	Akım (μA)	Potansiyel (mV)	$\text{Log}v$	$\text{Log}i$	$\sqrt{v}$
5	1,69	768	0,69	0,23	2,24
15	2,04	785	1,18	0,31	3,87
25	2,19	802	1,39	0,34	5,00
50	3,17	815	1,69	0,50	7,07
100	5,88	825	2,00	0,77	10,00
150	7,48	832	2,18	0,87	12,28
200	8,46	845	2,30	0,93	14,14
300	10,39	861	2,48	1,02	17,32
400	12,68	872	2,60	1,10	20,00

Çizelge 4.8’de verilen değerlerle elde edilen potansiyel tarama hızlarının logaritmalarına karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde, Şekil 4.20’deki doğrusal bağıntı elde edilmiştir.



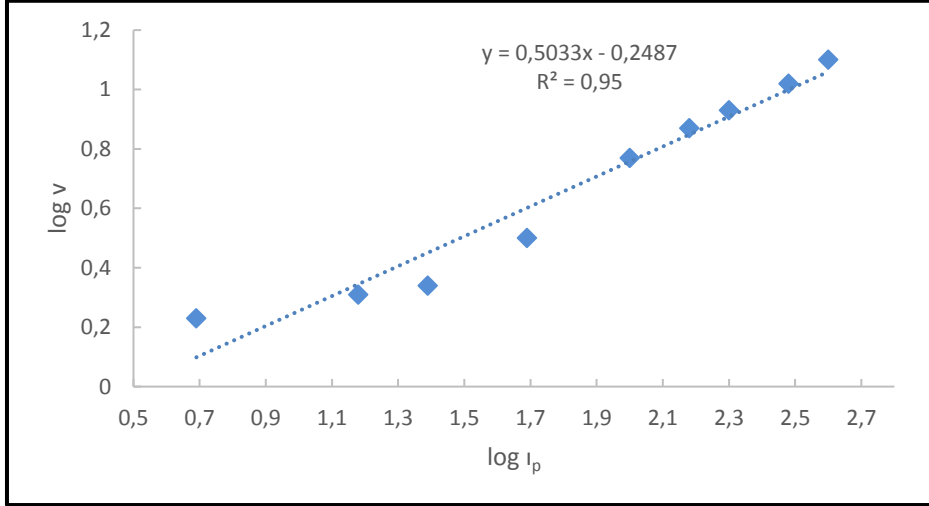
Şekil 4.20. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı CV potansiyel tarama hızlarında ($\text{log}v$) pik potansiyelleri (E_p) grafiği

Şekil 4.20’de elde edilen grafikte gözlemlenen pik potansiyelinin $\text{log}v$ ’ye bağlı olarak pozitif yönde kayması tersinmez veya yarı tersinir bir elektrot tepkimesine işaret etmektedir.



Şekil 4.21. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı CV potansiyel tarama hızlarında (v) pik akımı (i_p) grafiği

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi pirimetanilin pik akımı, tarama hızına bağlı olarak doğrusal bir ilişki gözlemlendi.



Şekil 4.22. AgNPs/L-sistein/PGE elektrot ile pirimetanilin farklı CV potansiyel tarama hızlarında ($\log v$) pik akımının logaritması ($\log I_p$) grafiği

Pik akımının logaritmasına karşı potansiyel tarama hızının logaritmasında eğim eğer 1’e yakınsa elektrot tepkimesi adsorpsiyon kontrollü gerçekleşir, eğim 0,5’e yakınsa difüzyon kontrollü gerçekleşir. Şekil 4.22’de elde edilen pirimetanilin pik akımının logaritmasına karşı potansiyel tarama hızının logaritmasında eğimi 0,503 olarak bulunmuştur. Bu durumda 0,5’e yakın olduğu için elektrot tepkimesi difüzyon kontrollü gerçekleşmektedir.

4.7. Pirimetanilin Elektro- Yükseltgenme Mekanizması

Bölüm 4.6’da AgNPs/ L-Sistein/ PGE üzerinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılan 5,0 – 400,0 mV arasında değişen tarama hızlarında pirimetanilin voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil 4.20’de pik potansiyelinin (mV) potansiyel tarama hızının logaritmasına $\log v$ karşı değişiminde pirimetanilin yarı tersinir bir yükseltgenme piki gösterdiği açıklanmıştır. Şekil 4.20’de bulunan pik potansiyelleri ile tarama hızlarını logaritması arasındaki doğrusal eşitlik şöyledir:

$$E_p \text{ (mV)} = 53,798 \log v \text{ (mV/s)} + 725,65 \quad r^2 = 0,9879 \quad (4.10)$$

Şekil 4.21’de bulunan eşitlikten yararlanılarak Laviron denkleminde hesaplamalar yapılarak pirimetanile ait elektrot tepkime mekanizmasında aktarılan elektron sayısı bulunmuştur [37].

$$E_p = E^0 + \left(\frac{2,303RT}{\alpha nF} \right) \log \left(\frac{RTk^0}{\alpha nF} \right) + \left(\frac{2,0303RT}{\alpha nF} \right) \log v \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte yer alan;

- Evrensel gaz sabiti, R; 8,134 J x (K.mol)⁻¹
- Mutlak sıcaklık, T; 298 Kelvin
- Faraday sabiti, F ;96480 C/mol
- Elektron transfer katsayısı, α
- Aktarılan elektron sayısı, n

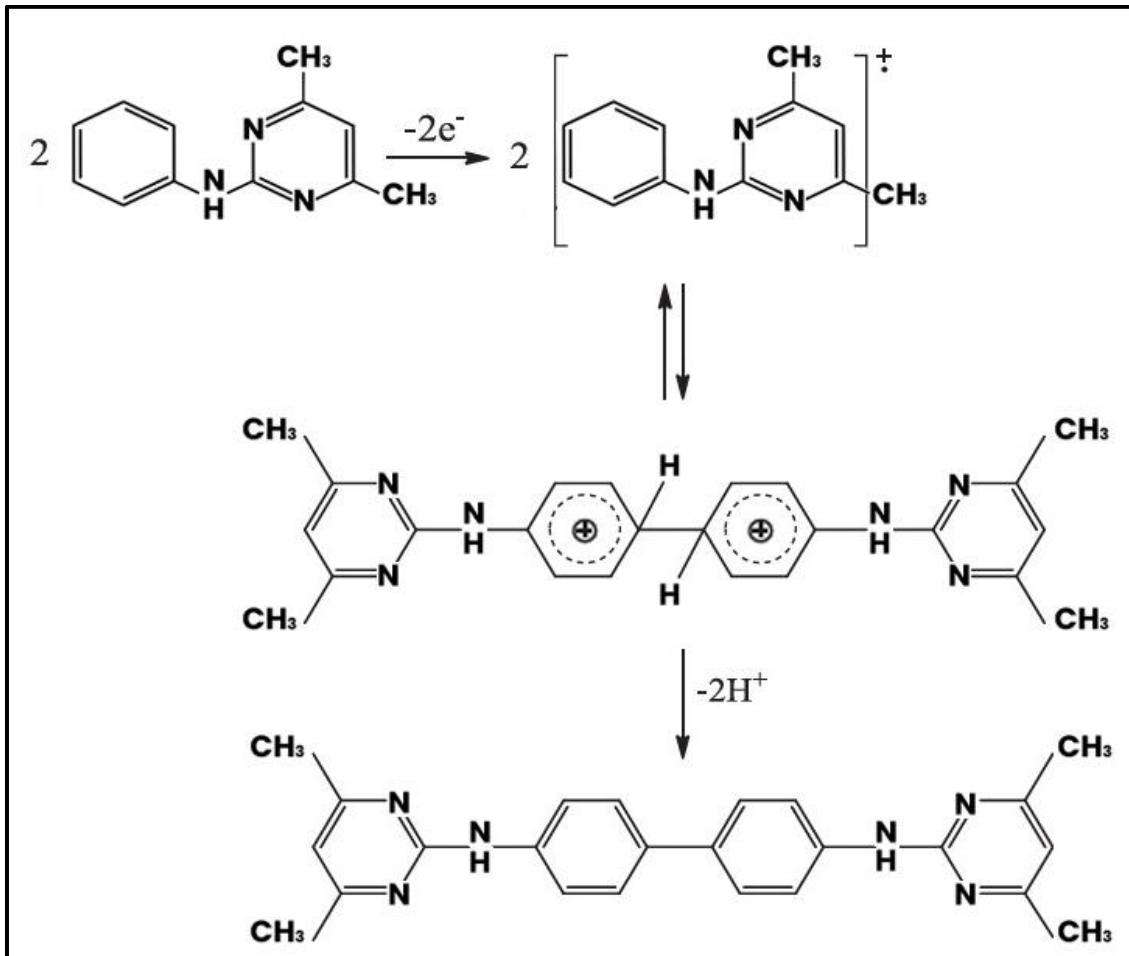
olarak gösterilmektedir.

Yukarıda verilen ve elde edilen değerler ilgili eşitlikte yerlerine konulduktan sonra αn değeri 0,059/ αn eğim değerine eşit olacaktır. Bölüm 4. 6’da bulunan pik potansiyeline (mV) karşı tarama hızının logaritması denkleminde bulunan 53,79 eğim değeri yerine yazıldığında αn değeri 1,1 olarak hesaplanmıştır. Laviron denkleminde tersinmez tepkimelerde α değeri 0,5 kabul edilir. Bölüm 4.6’da tersinmez olduğu anlaşılan pirimetanil tepkimesi içinde α değeri 0,5 alındığında pirimetanilin yükseltgenme tepkimesindeki aktarılan elektron sayısı n yaklaşık olarak 2,2 olarak hesaplanmıştır. Buna göre geliştirilen

elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimeye ait mekanizmada aktarılan elektron sayısı yaklaşık 2 olarak kabul edilmiştir.

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta pH} = \frac{-0,059 Z_{H^+}}{\alpha n} \quad (4.12)$$

Çizelge 4.6’da bulunan $\frac{\Delta E_p}{\Delta pH} = -58,7$ değeri 59,0 mV değerine yakın olduğu için önerilen yükseltgenme mekanizmasında protonun yer aldığı anlaşılmıştır (Şekil 4.23).

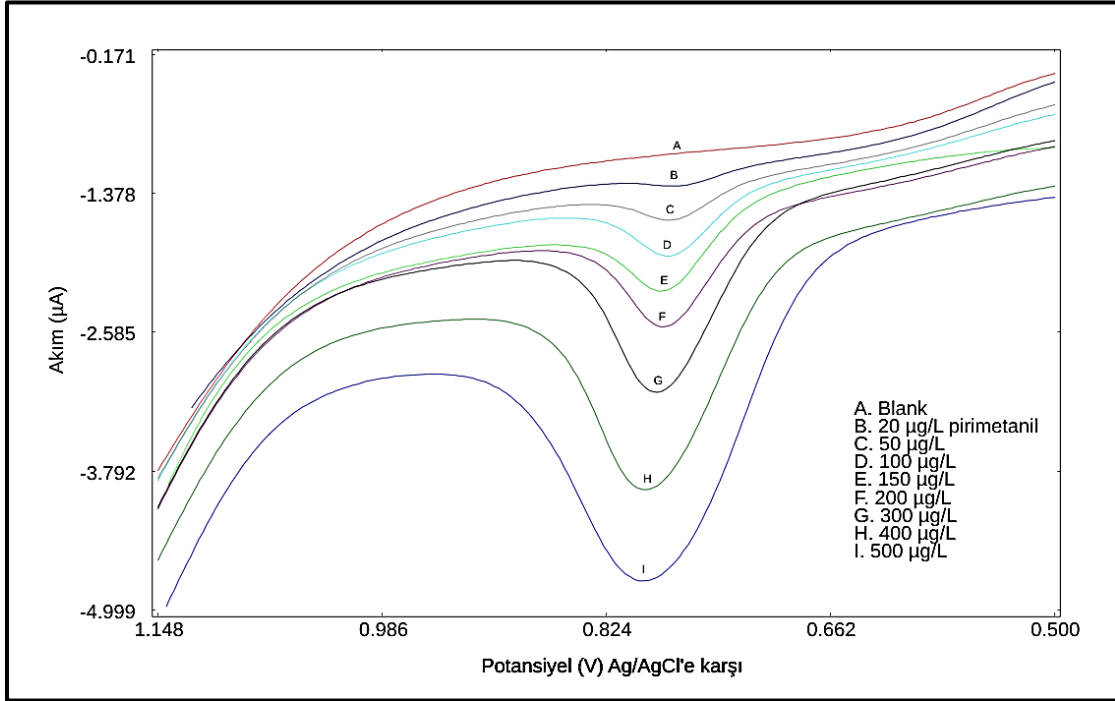


Şekil 4.23. Pirimetanilin AgNPs/L-sistein üzerinde önerilen elektro–yükseltgenme mekanizması

4.8. Pirimetanilin Kantitatif Tayini

AgNPs/L-sistein ile modifiye edilmiş grafit kalem elektrot kullanılarak, pirimetanilin voltametrik davranışının incelenmesine yönelik olarak daha önce belirlenen optimum aletsel parametreler doğrultusunda kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda,

10,0 mL pH 4,0 fosfat-sitrik asit tampon çözeltisi içerisine 2,0 mg/L derişimindeki pirimetanil stok çözeltisinden mikrolitre düzeyinde eklemeler yapılarak kare dalga voltamogramları elde edilmiştir (Şekil 4.24)

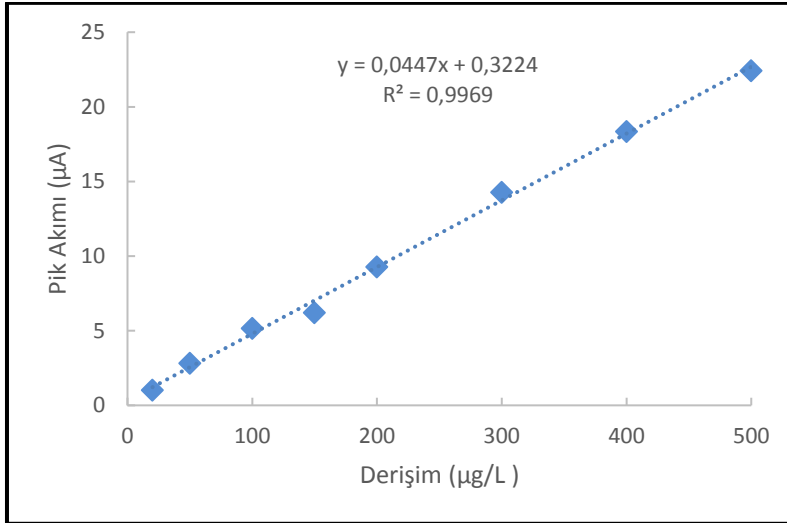


Şekil 4.24. Kare dalga voltametri ile pirimetanil için elde edilen kalibrasyon voltamogramları (AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot; Basamak potansiyeli= 3,0 mV; puls genliği 35,0 mV; frekans (Hz)= 150 Hz; pH 4,0 fosfat- sitrik asit tamponu)

Pirimetanilin derişimi ile elde edilen voltamogramlara ait pik akımları kullanılarak bir kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur (Şekil 4.25). AgNPs/L-sistein ile modifiye edilmiş grafit kalem elektrot (AgNPs/L-sistein/PGE) üzerinde yaklaşık +800,0 mV'da gözlenen yükseltgenme pik akımının, pirimetanil derişimine karşı doğrusal artış göstermesi kare dalga voltametri ile pirimetanilin kantitatif tayinine imkân vermektedir.

Kalibrasyon çalışması sonucunda pirimetanil derişim artışı ile pik akımı (I_p) değerlerine karşı çizilen grafik Şekil 4.25 gösterilmiştir. Oluşturulan kalibrasyon grafiğindeki doğrusal çalışma aralığı 20,0 µg/L – 500,0 µg/L pirimetanil derişimi arasındadır. Çizelge 4.9'da yer alan veriler ve Çizelge 4.10'da yer alan eşitlikler kullanılarak yapılan kalibrasyon denklemi ve grafiğı aşağıdaki gibidir;

$$I_p (\mu A) = 0,0447 C(\mu g/L) + 0,3224 \quad (4.13)$$



Şekil 4.25. Pirimetanilin kare dalga voltametrisi ile elde edilen kalibrasyon grafiği (AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot; pH 4.0 fosfat sitrik asit tampon çözeltisi; $f=150$ Hz; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV)

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırının (LOQ) hesaplanabilmesi için en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği için elde edilen veriler Çizelge 4.9.'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.9. Kare dalga voltametrisi ile pirimetanil tayini için kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler (AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot; pH 4.0 fosfat sitrik asit tampon çözeltisi; $f=150$ Hz; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV)

X (µg/L)	Y (µA)	x^2	y^2	$x \cdot y$
20	1,02	400	1,04	20,4
50	2,82	2 500	7,95	141
100	5,16	10 000	26,63	516
150	6,21	22 500	38,56	931,5
200	9,26	40 000	85,75	1 852
300	14,26	90 000	203,35	4 278
400	18,35	160 000	336,72	7 340
500	22,41	250 000	502,20	11 205
$\Sigma 1720$	$\Sigma 79,49$	$\Sigma 575,400$	$\Sigma 1202,2$	$\Sigma 26283,9$

Çizelge 4.9'da verilen değerler ile Çizelge 4.10'da bulunan regresyon parametreleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10. Pirimetanilin kalibrasyon grafiğine ait regresyon denklemi eşitlikleri

$m = \frac{\sum xy - [(\sum x)(\sum y)/n]}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}$	0,0447 $\mu\text{A}/\mu\text{m}$
$b = \bar{y} - m\bar{x}$	0,3224 μA
$s_y = \sqrt{\frac{[\sum y^2 - (\frac{\sum y^2}{N}) - m^2[\sum x^2 - (\frac{\sum x^2}{N})]}{N - 2}}$	0,5099 μA
$s_m = \sqrt{\frac{s_y^2}{\sum x^2 - \sum (x)^2/N}}$	0,00112 $\mu\text{A}/\mu\text{m}$
$s_b = s_y \sqrt{\frac{1}{N - (\sum X)^2/\sum X^2}}$	0,302 μA
$r = \frac{n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{(n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2) \cdot (n \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2)}}$	0,9984

Çizelge 4.10’da elde edilen kalibrasyon verilerine göre yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD), $3S_b/m$ ve tayin sınırı (LOQ) $10S_b/m$ eşitliklerine göre hesaplanmıştır. Eşitliklerde belirtilen S_b , pirimetanilin kesim noktasının standart sapmasını belirtmektedir ve 0,302 μA hesaplanmıştır [37].

Çizelge 4.11. Pirimetanilin kare dalga voltametrisi ile AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiğine ait regresyon analizi ve validasyon parametreleri

Analitik Parametreler	Değerler
Doğrusal çalışma aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	20,0 – 500,0
Eğim ($\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0447
Eğimin standart sapması ($\mu\text{A}/\mu\text{g L}^{-1}$)	0,0011
Kesim noktası (μA)	0,3224
Kesim noktasının standart sapması (μA)	0,3020
Korelasyon katsayısı	0,9984
Gözlenebilme Sınırı, LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	20,24
Tayin Sınırı, LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	67,47

4.9. Pirimetanilin AgNPs/ L-Sistein/ PGE Elektrot Üzerinde Kare Dalga Voltametri Tekniği ile Gerçek Numunede Tayini

Geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunun ve geçerliliğinin anlaşılması için çeşme suyunda ve BAYER markalı MYTHOS® süspansiyon zirai ilacında pirimetanil tayinleri için voltametrik çalışmalar yapılmıştır.

Zirai ilaçta yapılan deneylerde, 300g/L’de pirimetanil içeren 250,0 mL’lik BAYER markalı MYTHOS® tarımsal ilacından 1,0 mL’lik cam pipet yardımı ile 0,70 mL’lik alındı. Bu miktar %50 (v/v) etanolde çözülerek $1,0 \times 10^{-2}$ molarlık 100,0 mL stok çözelti oluşturuldu. Bu stok çözeltiden tekrar 1,0 mL’lik miktar alınıp 10 mL’lik %50 (v/v) etanolde çözülerek $1,0 \times 10^{-3}$ molarlık stok çözelti elde edildi. Bu çözeltiden 30 μ L’lik kısım 10,0 mL’lik (pH;4 fosfat- sitrik asit tampon çözeltisi) voltametrik hücreye aktarıldı. Yukarıdaki tarım ilacındaki pirimetanilin daha önce optimize edilen şartlarda geliştirilen AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot ile kare dalga voltamogramları kaydedilmiştir. Elde edilen bu pik üzerinde $1,0 \times 10^{-3}$ molar pirimetanil stok çözeltisinden μ L seviyesinde standart ilaveler yapılarak tayinler gerçekleştirildi.

10,0 mL voltametri hücresine eklenen standart pirimetanil ilaveleriyle gerçekleşen pik akımlarının artışından MYTHOS® zirai ilacındaki pirimetanil maddesinin miktarı hesaplandı. Çizelge 4.12’de bu ticari ilaca ait pirimetanil % geri kazanım, % bağıl standart sapma, % bağıl hata olan validasyon verileri verilmiştir.

Çizelge 4.12.

Çizelge 4.12. Mythos® zirai ilaç süspansiyonunda pirimetanilin SW voltametriyle tayini

Pirimetanil	
^a Voltametri hücresindeki Mythos® zirai ilaç miktarı (μ M)	3,0
^b Bulunan miktar (μ M $\pm$ μ M)	$2,98 \pm 0,03 \quad (\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}})$
Geri Kazanım (%)	99,56
BSS (%)	0,39
Bağıl Hata (%)	-0,43

^a300g/L MYTHOS’tan 0,70 mL’lik %50 etanol:su ile 100 mL’ye seyreltildi. Bu çözeltiden 1 mL alınarak %50 etanol:su ile seyreltildi. Voltametri hücresine 30 μ L’lik kısım alındı. ^bn=3 ve % 95 güven seviyesinde, BSS; Bağıl Standart Sapma; AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot; pH 4.0 fosfat sitrik asit tampon çözeltisi; $f= 150$ Hz; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV

Buna göre MYTHOS® ilacından hazırlanan 3,0 µM pirimetanil matriks ortamında 2,98 µM bulunmuş ve %99,56 geri kazanım tayin edilmiştir.

Pirimetanil katkılı çeşme suyunda yapılan deneylerde ise 0,02 gram pirimetanil 5,0 mL etanol; 5,0 mL çeşme suyunda ultrasonik banyoda hazırlanan $1,0 \times 10^{-2}$ M stok çözeltiden 1,0 mL alındı üzerinde 4,5 mL çeşme suyu; 4,5 mL etanol eklenerek 10 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M katkılı çeşme suyu numunesi elde edildi.

Daha önce optimize edilen ortamda gümüş nanopartikül/ L-sistein/ grafit kalem elektrot yüzeyinde katkılı çeşme suyundaki pirimetanilin kare dalga voltamogramları kaydedilmiştir. Aynı hücreye günlük hazırlanan $1,0 \times 10^{-3}$ molar pirimetanil stok çözeltisinden µL seviyesinde standart ilaveler yapılarak tayinler gerçekleştirilmiştir.

10,0 mL voltametri hücresine eklenen standart pirimetanil ilaveleriyle gerçekleşen pik akımlarının artışından çeşme suyundaki pirimetanilin miktarı hesaplandı. Çizelge 4.13’de katkılı çeşme suyundaki % geri kazanım, % bağıl standart sapma, % bağıl hata değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.13. Pirimetanil katkılı çeşme suyunda SW voltametriyle pirimetanil tayini

Pirimetanil	
Eklenen miktar (µM)	3
*Bulunan miktar (µM ± µM)	$2,97 \pm 0,01 (\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}})$
Geri Kazanım (%)	99,1
BSS (%)	0,19
Bağıl Hata (%)	-0,9

*n=3 ve % 95 güven seviyesinde, BSS; Bağıl Standart Sapma; (AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot; pH 4.0 fosfat sitrik asit tampon çözeltisi; $f= 150$ Hz; ΔE_b (basamak potansiyeli) = 3,0 mV; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV)

Buna göre pirimetanil katkılı çeşme suyunda hazırlanan 3,0 µM pirimetanil matriks ortamında 2,97 µM bulunmuş ve %99,1 geri kazanım tayin edilmiştir.

Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13’deki veriler incelendiğinde %95 güven seviyesinde ± 5 ’in altında bağıl hata değerlerinin olması ve geri kazanım değerlerinin yüksek olması geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanabilirliğini ve önerilen yöntemin doğruluğunu ve geçerliliğini göstermektedir.

4.10. Kare Dalga Voltametri Tekniği ile Pirimetanil Tayininde Diğer Pestisitlerin Girişim Etkisinin İncelenmesi

Girişim çalışmasında pirimetanil tayininde bazı pestisitlerin girişim etkileri çalışıldı. Bunun için, 3,0 µM pirimetanil tayinine, pirimetanil ile aynı grupta olan bupirimat ve farklı pestisit sınıflarından cymoxanil ve hymexazol pestisitlerinin girişim etkileri de araştırılmıştır. Pestisitlerin girişim çalışmalarında pirimetanil tayinine diğer türlerin girişim etkileri incelenirken, girişimi araştırılan türler µM olarak 1:1, 1:5 ve 1:10 gibi değişik oranlarda çalışılmış ve bunların varlığında pirimetanil tayini AgNPs/L-sistein/PGE elektrot üzerinde SWV yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar pirimetanilin diğer türler yanındaki % geri kazanımı şeklinde hesaplanmıştır. Bu hesaplama ile yüzde geri kazanımlar, girişimi incelenen türler yok iken 3,0 µM pirimetanilin pik akımının, girişimi incelenen türler varlığında kaydedilen pik akımına oranı kullanılarak hesaplanmıştır. Girişim etkisi incelenen diğer pestisitlerin varlığında hesaplanan % geri kazanım değerleri Çizelge 4.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. 3,0 µM pirimetanil fungusitine bazı pestisitlerin girişim etkileri*

Girişimi İncelenen Türler	% Geri Kazanım ($\bar{x} \pm \frac{t s}{\sqrt{3}}$) (µM/ µM)*		
	1:1	1:3	1:5
Bupirimat	101,7 ± 0,1	102,3 ± 0,1	102,1 ± 0,1
Cymoxanil	101,4 ± 0,2	101,4 ± 0,1	101,1 ± 0,1
Hymexazol	102,7 ± 0,2	102,3 ± 0,2	99,7 ± 0,1

*n=3; ve %95 güven seviyesinde; (AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot; pH 4,0 fosfat/sitrik asit tampon çözeltisi; f= 150 Hz; ΔE_b(basamak potansiyeli) = 3,0 mV; ΔE (puls genliği) = 35,0 mV)

Çizelge 4.14'de görüldüğü gibi girişim etkisi için yapılan çalışmalarda pirimetanilin pik şiddetinde kayda değer bir değişiklik görülmedi. 3,0 µM pirimetanil ayrı ayrı 3,0 µM bupirimat, 3,0 µM cymoxanil ve 3,0 µM hymexazol varlığında sırasıyla %101,7 ± 0,1; 101,4 ± 0,3 ve 102,7 ± 0,2 geri kazanımla (%95 güven seviyesinde, n=3) tayin edilmiştir. Bu da AgNPs/L-sistein/PGE elektrotu kullanılarak SWV tekniği ile yapılan pirimetanil tayininde seçiciliğin ve doğruluğun iyi olduğu anlaşılmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında pirimetanil fungusitinin elektrokimyasal davranışı incelenerek modifiye elektrot (AgNPs/L-sistein/PGE) ile yeni bir elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Literatürde pirimetanilin elektrokimyasal yöntemlerle analizi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır ancak AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot yüzeyinde gerçekleştirilen çalışmalara rastlanmamıştır. Öncelikle yalın grafit kalem elektrot ile deneysel ve cihaz optimizasyonu yapıldı. Daha sonra elektrot modifikasyonları için optimum şartlar belirlendi. Pirimetanil tayini çalışmaları gümüş nanopartiküller ve L-sistein ile modifiye edilen grafit kalem elektrot kullanılarak kare dalga voltametri yöntemi ile yapılmıştır. Pirimetanil tayini için modifiye grafit elektrotlarda (AgNPs/ L-sistein/ PGE) en uygun deney koşulları belirlenmiş ve bu koşullarda analitik tayinler gerçekleştirilmiştir. Önerilen bu yöntem içerisinde 300 g/L pirimetanil içeren BAYER markalı MYTHOS® süspansiyon numunelerine uygulanmıştır.

- Pirimetanil pestisitinin elektrokimyasal davranışı, öncelikle grafit kalem elektrot kullanılarak kare dalga voltametrisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak incelenmiştir
- Grafit kalem elektrot ile yapılan deneysel çalışmalarda fosfat- sitrik asit tamponunda 2,0 ile 12,0 pH aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Ancak pH 7,0 ve üstündeki ortamlarda pik gözlemlenmedi. pH tarama sonuçlarında pirimetanilin en yüksek akım ve keskin pik görünüm pH 4,0'de gözlemlendi. Daha sonraki çalışmalarda bu ortam tercih edilmiştir.
- Pirimetanilin grafit kalem elektrot üzerinde yükseltgenme piki kare dalga voltametrisi ile incelenmiş ve cihaz optimizasyonu yapılmıştır. Buna göre basamak potansiyel 3,0 mV, puls genliği 35,0 mV, frekans 150,0 Hz. olarak belirlenmiştir.
- Pirimetanil için yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında pozitif yöndeki potansiyel taramasında yaklaşık +803,0 mV'da anodik bir pik gözlemlenirken negatif yöndeki potansiyel taramasında katodik bir pik gözlenmemiştir.
- Belirlenen optimum şartlarda öncelikle yalın grafit elektrot üzerine L-sistein kaplamaları gerçekleştirildi. Optimum şartlar pH, 3,0 fosfat tamponu, 10,0 mL'lik voltametri hücresinde $1,0 \times 10^{-3}$ M L-sistein, 100 mV/s tarama hızı ve dönüşümlü voltametrinde 5 döngü seçilmiştir.

- L-sistein kaplı grafit kalem elektrotun yüzeyi $1,0 \times 10^{-4}$ M AgNO_3 içeren 0,0125 M KNO_3 'da 50 mV/s tarama hızında, tek döngü yapılarak AgNPs/L-sistein/PGE modifikasyonu tamamlanmıştır.
- Modifikasyonu tamamlanan grafit kalem elektrot (AgNPs/L-sistein/PGE) ile yapılan deneysel çalışmalarda fosfat–sitrik asit tamponunda 2,0 ile 12,0 pH aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Ancak pH 7,0 ve üstündeki ortamlarda pik gözlemlenmedi. pH tarama sonuçlarında pirimetanilin en yüksek akım ve keskin pik görünüm pH 4,0'de gözlemlendi. Daha sonraki çalışmalarda bu ortam tercih edilmiştir.
- Pirimetanilin AgNPs/L-sistein/PGE elektrot üzerinde kare dalga voltametrisi ile yükseltgenme piki elde edilmiş ve uygun basamak potansiyel 3,0 mV, puls genliği 35,0 mV, frekans 150,0 Hz. olarak seçilmiştir.
- Aynı parametreler kullanılarak yalın grafit elektrot ve AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrotun karşılaştırılması kare dalga voltametri ve dönüşümlü voltametri kullanılarak gerçekleştirildi. Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ile elektrot karakterizasyonu yapılmış, SEM görüntüsü ile modifiye edilen PGE (AgNPs/L-sistein/PGE) elektrotun yalın PGE elektrota göre daha duyarlı ölçümler yapılabileceği anlaşılmıştır.
- Farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngüsel voltametri çalışmalarında tarama hızının logaritması ile pirimetanilin pik akımının logaritması arasındaki eğim 0,52 olarak hesaplanmıştır. Bu değer teorik olarak belirlenen 0,5'e çok yakın olduğu için difüzyon kontrollü bir tepkime olduğu söylenmektedir. Ayrıca tarama hızının logaritmasına karşılık pirimetanilin pik potansiyelinin paralel olarak artması sistemin yavaş kinetik kontrol altında gerçekleştiğini ve tersinmez olduğunu göstermektedir.
- Optimize edilen deney koşullarında pirimetanilin kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı 20,0 – 500,0 $\mu\text{g/L}$ aralığında gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 20,24 $\mu\text{g/L}$ ve 67,47 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. Pirimetanilin derişimine bağlı olarak pik akımının doğrusal artması, bu bileşiğin tayininin AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot üzerinde kare dalga voltametrisi ile yapılabileceğini göstermektedir.
- Pirimetanil tayini için önerilen yöntem, pirimetanilin ticari ilacı olan BAYER markalı MYTHOS (300 g/L pirimetanil) süspansiyona uygulanmıştır. Tarım ilacından 3,0 μM pirimetanil içermektedir. AgNPs/ L-sistein/ PGE elektrot yüzeyinde kare dalga voltametrisi ile yapılan çalışmalarda, MYTHOS (300 g/L)'deki pirimetanil miktarı 2,98

μM olarak bulunmuştur. Geri kazanım %99,56, bağıl standart sapma %0,39 bağıl hata -0,43'tür.

- Pirimetanil tayini için önerilen bu yöntem çeşme suyuna da uygulanmıştır. Geri kazanım %99, bağıl standart sapma %0,19, bağıl hata ise -0,9 olarak bulunmuştur. Bağıl standart sapmanın ve bağıl hatanın düşük olması sonuçların kesinliğinin ve doğruluğunun yüksek olduğunu gösterir.
- Pirimetanilin tayininde aynı grupta olan bupirimat ve farklı pestisit sınıflarından cymoxanil ve hymexazol pestisitlerinin girişim etkileri incelenmiştir. 3,0 μM pirimetanil ayrı ayrı 3,0 μM bupirimat, 3,0 μM cymoxanil ve 3,0 μM hymexazol varlığında sırasıyla $101,7 \pm 0,1$; $101,4 \pm 0,2$ ve $102,7 \pm 0,2$ geri kazanımla (% 95 güven seviyesinde, $n=3$) tayin edilmiştir.



KAYNAKLAR

1. Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C. ve Burçak, A. (2005). Türkiye’de pestisit kullanımı, kalinti ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları. *Türkiye Ziraat Mühendisliği*, 6, 3-7.
2. FAO. (2023). *Pestisit yönetimine ilişkin uluslararası uygulama ilkeleri-çok tehlikeli pestisitler rehberi*. Ankara: FAO ve Dünya Sağlık Örgütü, 4-36.
3. Kim, K. H., Kabir, E. ve Jahan, S. A. (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, 575, 525-535.
4. Shekhar, C., Khosya, R., Thakur, K., Mahajan, D., Kumar, R., Kumar, S. ve Sharma, A. K. (2024). A systematic review of pesticide exposure, associated risks, and long-term human health impacts. *Toxicology Reports*, 16, 101840.
5. Barbieri, R., Signoli, M., Chev  , D., Costedoat, C., Tzortzis, S., Aboudharam, G. ve Drancourt, M. (2020). Yersinia pestis: the natural history of plague. *Clinical Microbiology Reviews*, 34(1), 10-1128.
6. Akdoğ  n, A., Divrikli,   . ve El  i, L. (2012). Pestisitlerin   nemi ve ekosisteme etkileri. *Akademik Gıda*, 10(1), 125-132.
7. Yavuz, O. ve Aksoy, A. (2016). Pestisit analizlerinde kullanılan metotlar. *Turkiye Klinikleri Veterinary Sciences-Pharmacology and Toxicology-Special Topics*, 2(2), 89-100.
8. Kounaves, S. P. (1997). *Voltammetric techniques. Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Rhode Island: Brown University, 709-726.
9. Zhao, X., Chen, M., Mao, H., Zhang, C. ve Wu, J. (2024). Genetic structure and pyrimethanil resistance of Botrytis spp. causing gray mold on strawberry from greenhouses in Zhejiang, China. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 205, 106128.
10. Chen, R., Liu, T., Deng, D., Huang, L., Min, M. ve Xiao, X. (2024). Progress towards research on the toxicology of pyrimethanil. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 283, 109940.
11. Denizli, A., Şener, G. ve   zg  r, E. (2001). Pestisitler. *T  B  TAK Bilim ve Teknik Dergisi*, 77(5), 34-37.
12. Jarman, W. M. ve Ballschmiter, K. (2012). From coal to DDT: the history of the development of the pesticide DDT from synthetic dyes till Silent Spring. *Endeavour*, 36(4), 131-142.
13. Srivastava, A. K., & Kesavachandran, C. (2019). *Health effects of pesticides*, (3rd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press, 7-56.
14. Mahmood, I., Imadi, S. R., Shazadi, K., Gul, A. ve Hakeem, K. R. (2016). Effects of pesticides on environment. *Plant, soil and microbes: Implications in Crop Science*, 1, 253-269.

15. Lear, L. J. (1993). Rachel Carson's silent spring. *Environmental History Review*, 17(2), 23-48.
16. Vail, D. D. (2015). Toxicity abounds: new histories on pesticides, environmentalism, and silent spring. *Studies in History and Philosophy of Science Part C: Studies in History and Philosophy of Biological and Biomedical Sciences*, 53, 118-121.
17. Hakeem, K. R., Akhtar, M. S. ve Abdullah, S. N. A. (2016). Plant, soil and microbes. (1st ed.). Chamm: Springer, 253-271.
18. Matthews, G. A. (2018). *A history of pesticides*, (3rd ed.). Wallingford: Cabi, 4-67.
19. Ayyıldız, N., Emekci, M. ve Ferizli, A. G. (2018). Türkiye’de pestisitlerin ruhsatlandırılmasının tarihsel değişimi ve gelişimi üzerine değerlendirmeler. *Türkiye Entomoloji Bülteni*, 8(2), 35-50.
20. Tiryaki, O., Canhilal, R. ve Horuz, S. (2010). Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 26(2), 154-169.
21. FAO (2022). *World Food and Agriculture–Statistical Yearbook 2022*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 3-26.
22. MEB (2012). *Çevre sağlığı: Pestisitler (850CK0054)*. Ankara: Millî Eğitim Bakanlığı.
23. Öğreten, A. (2017). *Pestisitler*. Diyarbakır: Zirai Mücadele Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı.
24. Yadav, I. C. ve Devi, N. L. (2017). Pesticides classification and its impact on human and environment. *Environmental Science and Engineering*, 6(7), 140-158.
25. Polat, A. (2022). Tarımda Pestisitler: Dünya’da ve Türkiye’de kullanımları, *Biyolojik Mücadele Dergisi*, 1(1), 1-14.
26. Altıkat, A., Turan, T., Torun, F. E., & Bingöl, Z. (2009). Türkiye’de pestisit kullanımı ve çevreye olan etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40(2), 87-92.
27. Çetinkaya, A. (2015). *Eğitim notu pestisit analizleri*. Ankara: Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, 3132.
28. Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1997). *Çevre sağlığı temel kaynak dizisi No: 52*. Ankara: Sağlık Bakanlığı, 9-10.
29. Lorenz, E. S. (2009). Pesticide safety fact sheet: Potential health effects of pesticides. *International Journal of Zoological Investigations*, 4(8), 126-135.
30. World Health Organization (2020). *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2019*. Geneva, Switzerland. World Health Organization, 7-63.
31. Pereira, L. C. vee Dorta, D. J. (2015). Impact of pesticides on environmental and human. *Toxicology Studies: Cells, Drugs and Environment*, 4(1), 195.

32. Gawali, A., Tupsamindar, P., Harihar, P., Khochage, L. ve Chougule, N. (2024). To study of harmful effects of pesticides on human body and environment. *International Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2(11), 1371-1387.
33. Bard, A. J., Faulkner, L. R. ve White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, (2nd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, 7-63.
34. Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*, (3rd ed.). New Jersey: Wiley-Interscience, 3-45.
35. Bard, A. J., Inzelt, G. ve Scholz, F. (Eds.). (2012). *Electrochemical dictionary*, (2nd ed.). Berlin, Heidelberg: Springer, 2-36.
36. Zoski, C. G. (Ed.). (2006). *Handbook of electrochemistry*, (1st ed.). Centro Rio de Janeiro: Elsevier, 3-29.
37. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. ve Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of analytical chemistry*, (8th ed.). Belmont, CA: Brooks-Cole-Thomson Learning, 6-41.
38. Bard, A. J., Faulkner, L. R. ve White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, (2nd ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, 3-26.
39. Komorsky-Lovrić, Š. (2010). Working electrodes. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, 4(1), 273-290.
40. Rieger, P. H. (1993). *Electrochemistry*, (1st ed.). Berlin, Heidelberg: Springer Science & Business Media, 3-45.
41. Annu, Sharma, S., Jain, R. ve Raja, A. N. (2020). Pencil graphite electrode: An emerging sensing material. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(3), 037501.
42. Aoki, K., Okamoto, T., Kaneko, H., Nozaki, K. ve Negishi, A. (1989). Applicability of graphite reinforcement carbon used as the lead of a mechanical pencil to voltammetric electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 263(2), 323-331.
43. Dehnavi, A. ve Soleymanpour, A. (2021). Silver nanoparticles/poly (L-cysteine) nanocomposite modified pencil graphite for selective electrochemical measurement of guaifenesin in real samples. *Measurement*, 175, 109103.
44. Amouzad, F. ve Zarei, K. (2021). Electrochemical determination of dinitramine in water samples using a pencil graphite electrode modified with poly-L-cystein-gold nanoparticle. *Chemical Papers*, 75(2), 493-501.
45. Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702.
46. Compton, R. G. ve Banks, C. E. (2011). *Understanding voltammetry*, (2nd ed.). London: World Scientific, 3-27.

47. Uchida, Y., Kätelhön, E. ve Compton, R. G. (2017). Cyclic voltammetry with non-triangular waveforms: Electrochemically reversible systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801, 381-387.
48. Demir, E. ve İnam, R. (2016). Voltammetric behavior of bupirimate fungicide and its square wave voltammetric determination. *Ionics*, 22, 269-276.
49. Meyer, A. ve Henze, G. (1989). Untersuchungen zur HPLC-Bestimmung von Pesticiden mit amperometrisch detektierbaren Hydroxylgruppen. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 332(8), 898-903.
50. Ayhan, E. A. ve İnam, R. (2020). Square wave stripping voltammetric determination of cyprodinil fungicide in food samples by nanostructured multi walled carbon nanotube paste electrode. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14(3), 1333-1343.
51. Molina-Mayo, C., Hernández-Borges, J., Borges-Miquel, T. M. ve Rodríguez-Delgado, M. Á. (2007). Determination of pesticides in wine using micellar electrokinetic chromatography with UV detection and sample stacking. *Journal of Chromatography A*, 1150(1-2), 348-355.
52. Araujo, L., Troconis, M. E., Cubillán, D., Mercado, J., Villa, N. ve Prieto, A. (2013). Single drop microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of diflufenican, mepanipyrim, fipronil, and pretilachlor in water samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 10225-10233.
53. Makarchuk, I. S., Klovak, V. O., Levchyk, V. M. ve Doroschuk, V. O. (2022). Cloud point extraction coupled with ultrasonic-assisted back-extraction for the determination of metalaxyl, fludioxonil and fenarimol in fruits by gas chromatography with flame ionization detection. *Chemical Papers*, 76(12), 7575-7584.
54. Cho, H. R., Park, J. S., Kim, J., Han, S. B. ve Choi, Y. S. (2015). Multiresidue method for the quantitation of 20 pesticides in aquatic products. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(30), 9043-9052.
55. Croucher, L. ve Jewess, P. (2007). Metabolic pathways of agrochemicals: part 2: insecticides and fungicides. *Royal Society of Chemistry*. 4(3), 970-973.
56. Krieger, R. (2010). *Hayes' handbook of pesticide toxicology*, (2nd ed.). Massachusetts: Academic Press, 17-35.
57. Chen, R., Liu, T., Deng, D., Huang, L., Min, M. ve Xiao, X. (2024). Progress towards research on the toxicology of pyrimethanil. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 283, 109940.
58. Zhao, X., Chen, M., Mao, H., Zhang, C. ve Wu, J. (2024). Genetic structure and pyrimethanil resistance of *Botrytis* spp. causing gray mold on strawberry from greenhouses in Zhejiang, China. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 205, 106128.
59. Lichtfouse, E. (2018). *Sustainable agriculture reviews 31: Biocontrol*, (2nd ed.). Berlin: Springer.

60. World Health Organization (2010). *Pesticide residues in food--2007: Toxicological evaluations*. Geneva: World Health Organization, 4-27.
61. Yang, L., Hu, Y., Wang, Q., Dong, Y. ve Zhang, L. (2016). Ionic liquid-assisted electrochemical determination of pyrimethanil using reduced graphene oxide conjugated to flower-like NiCo₂O₄. *Analytica Chimica Acta*, 935, 104-112.
62. Garrido, J. M. P. J., Rahemi, V., Borges, F., Brett, C. M. A. ve Garrido, E. M. P. J. (2016). Carbon nanotube β -cyclodextrin modified electrode as enhanced sensing platform for the determination of fungicide pyrimethanil. *Food Control*, 60, 7-11.
63. Sui, L., Wu, T., Liu, L., Wang, H., Wang, Q., Hou, H. ve Guo, Q. (2019). A sensitive pyrimethanil sensor based on electrospun TiC/C Film. *Sensors*, 19(7), 1531.
64. Yang, J., Wang, Q., Zhang, M., Zhang, S. ve Zhang, L. (2015). An electrochemical fungicide pyrimethanil sensor based on carbon nanotubes/ionic-liquid construction modified electrode. *Food Chemistry*, 187, 1-6.
65. He, Y., Wu, T., Wang, J., Ye, J., Xu, C., Li, F. ve Guo, Q. (2020). A sensitive pyrimethanil sensor based on porous NiCo₂S₄/graphitized carbon nanofiber film. *Talanta*, 219, 121277.
66. Navickiene, S. (2001). A simplified method for the gas chromatographic determination of pyrimethanil residues in fruits. *Journal of Separation Science*, 3(2), 68-96.
67. Gao, Z., Wu, Y., Zhao, H., Ji, F., He, Q. ve Li, S. (2012). Concentration determination of new fungicide in river water by ultrasound-assisted emulsification micro-extraction and reversed-phase high performance liquid chromatography. *Analytical Methods*, 4(8), 2365-2368.
68. Shim, J. H., Abd El- Aty, A. M., Choi, J. H. ve Kang, C. A. (2007). Determination of field- incurred pyrimethanil residues in persimmon (*Diospyros kaki* Linn) by liquid chromatography. *Biomedical Chromatography*, 21(12), 1279-1283.
69. Vaquero- Fernández, L., Sanz- Asensio, J., Fernández- Zurbano, P., López- Alonso, M. ve Martínez- Soria, M. T. (2013). Determination of fungicide pyrimethanil in grapes, must, fermenting must and wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(8), 1960-1966.
70. Navalon, A., Prieto, A., Araujo, L. ve Vilchez, J. L. (2004). Determination of pyrimethanil and kresoxim-methyl in soils by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, 1100-1105.
71. Cabras, P., Angioni, A., Garau, V. L. ve Minelli, E. V. (1997). Gas chromatographic determination of cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil, and tebuconazole in grapes, must, and wine. *Journal of AOAC International*, 80(4), 867-870.
72. Garau, V. L., Angioni, A., Del Real, A. A., Russo, M. ve Cabras, P. (2002). Disappearance of azoxystrobin, pyrimethanil, cyprodinil, and fludioxonil on tomatoes in a greenhouse. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(7), 1929-1932.

73. Navalón, A., Prieto, A., Araujo, L. ve Vílchez, J. L. (2002). Determination of pyrimethanil and kresoxim-methyl in green groceries by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 975(2), 355-360.
74. Ravelo-Pérez, L. M., Hernández-Borges, J., Borges-Miquel, T. M. ve Rodríguez-Delgado, M. Á. (2008). Solid-phase microextraction and sample stacking micellar electrokinetic chromatography for the analysis of pesticide residues in red wines. *Food Chemistry*, 111(3), 764-770.
75. Asensio- Ramos, M., Hernández- Borges, J., Ravelo- Pérez, L. M. ve Rodríguez-Delgado, M. Á. (2008). Simultaneous determination of seven pesticides in waters using multi- walled carbon nanotube SPE and NACE. *Electrophoresis*, 29(21), 4412-4421.
76. Chen, X., Zhang, X., Liu, F. ve Hou, F. (2017). Binary–solvent–based ionic–liquid–assisted surfactant- enhanced emulsification microextraction for the determination of four fungicides in apple juice and apple vinegar. *Journal of Separation Science*, 40(4), 901-908.
77. Vaquero-Fernandez, L., Sanz-Asensio, J., Lopez-Alonso, M. ve Martinez-Soria, M. T. (2009). Analysis of pyrimethanil, metalaxyl, dichlofluanid, and penconazol in must and wine from red grapes by solid-phase extraction and gas chromatography. *Analytical Letters*, 42(12), 1761-1783.
78. Xia, Y., Cheng, M., Guo, F., Wang, X. ve Cheng, J. (2012). In-syringe demulsified dispersive liquid–liquid microextraction and high performance liquid chromatography–mass spectrometry for the determination of trace fungicides in environmental water samples. *Analytica Chimica Acta*, 724, 47-53.
79. Aquino, A. ve Navickiene, S. (2009). MSPD procedure for determination of carbofuran, pyrimethanil and tetraconazole residues in banana by GC–MS. *Chromatographia*, 70, 1265-1269.



Gazili olmak ayrıcalıktır