

**TRİFLUMİZOL PESTİSİTİNİN DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ
İLE TAYİNİ**

Tuba SARIGÜL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

Tuba Sarıgöl tarafından hazırlanan "TRİFLUMİZOL PESTİSİTİNİN DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE TAYİNİ" adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr .Recai İnam
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Rehber Türker

Üye : Prof. Dr. Nuran Pekmez

Üye : Prof. Dr. Sibel Özkan

Üye : Prof. Dr. Erdoğan Hasdemir

Üye : Doç. Dr. Recai İnam

Tarih : 23/06/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Tuba Sarıgöl

**TRİFLUMİZOL PESTİSİTİNİN DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ
İLE TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Tuba SARIGÜL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2006

ÖZET

Triflumizol pestisitinin saf halde, ticari formülasyonunda, toprakta ve göl suyundaki tayini için diferansiyel puls polarografisi tekniği kullanılarak yeni bir yöntem geliştirilmiştir. pH 1,0-2,0'de HCl çözeltisinde ve pH 3-9'da Britton-Robinson tamponunda triflumizolün polarografik davranışı incelenmiş ve bu aralıkta belirgin tek pik gözlenmiştir. Pik potansiyelleri pH'ya kuvvetle bağlı olup, pH artışı ile oldukça negatif değerlere kaymıştır. pH'ya karşı indirgenme pik potansiyelleri (E_p) değerleri grafiğe geçirildiğinde pH 4 civarında bir kırılma ve iki doğrusal kısım elde edilmiştir. pH 4 civarındaki bu kırılma triflumizolün $pK_a \pm 1$ değerine karşılık gelmektedir. pH 2'deki polarografik indirgenme piki optimum koşullarda triflumizol ilaveleri ile nicel olarak artmış ve karşılık gelen pik akımı $2,0 \times 10^{-6}$ – $9,1 \times 10^{-5}$ M aralığında doğrusallık göstermiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırası ile $7,16 \times 10^{-7}$ M ve $2,39 \times 10^{-6}$ M bulunmuştur. Önerilen yöntem triflumizolün toprak ve göl suyundaki tayinleri için başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Triflumizol pestisitinin toprak ve göl suyu örneklerindeki geri kazanımları sırası ile % 102,1 ve % 103,6 bulunmuştur. Toprak ve göl suyundaki tayinleri için bağlı standart sapmaları % 1,01 ve % 2,68 olarak elde edilmiştir. Bu metot ayrıca bir tarımsal fungusit formülasyonu olan Trifmin® içerisindeki triflumizol tayini için de uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin doğruluğu HPLC yöntemi ile de denenmiş

ve bu iki yöntem ile elde edilen sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca bazı iyon ve pestisitlerin girişim etkileri incelenmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Polarografi, Tayin, Pestisit, Triflumizol
Sayfa Adedi : 76
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Recai İNAM

**DETERMINATION OF THE PESTICIDE TRIFLUMIZOLE BY
DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY**

(M.Sc. Thesis)

Tuba SARIGÜL

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2006

ABSTRACT

A novel electroanalytical procedure is proposed for determination the triflumizole pesticide in pure form, commercial formulation, soil and lake water samples using differential pulse polarography. The polarographic behavior of triflumizole exhibited a single well-defined differential pulse peak over the pH range 1,0-2,0 in HCl and 3,0-9,0 in Britton-Robinson buffer solution. The peak potentials were strongly pH-dependent in that they shifted to more negative values with increasing pH. A plot of reduction potentials (E_p) versus pH exhibited two linear segments with a break at pH 4.0 which corresponded to the $pK_a \pm 1$ value of triflumizole. The polarographic reduction peak at pH 2.0 showed quantitative increments with the additions of standard triflumizole solution under the optimal conditions and the corresponding peak current was linearity proportional to triflumizole concentration in the range of 2.0×10^{-6} - 9.1×10^{-5} M. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were obtained as 7.16×10^{-7} M and 2.39×10^{-6} M, respectively. The proposed method was applied successfully for the determination of triflumizole in spiked soil and lake water. The mean recoveries of the pesticide were 102.1 % and 103.6% with a relative standard deviation of 1.01 % and 2.68 % in soil and lake water, respectively. This method was extended to the determination of triflumizole in agrochemical fungicide formulation Trifmine® and accuracy was in agreement with that

obtained by HPLC comparison method. The influence of some interfering ions and pesticides was also investigated.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Polarography, Determination, Pesticide, Triflumizole

Page Number: 76

Adviser : Doç. Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla ben yönlendiren Hocam Doç.Dr. Recai İNAM'a ve laboratuarda görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşım Ebru Zeynep GÜLERMAN 'a teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Pestisitler.....	5
2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi	5
2.1.2. Pestisit türleri	6
2.1.3. Pestisitlerin zehirlilikleri	11
2.1.4. Pestisitlerde doz	12
2.1.5. Pestisitlerin kirletici özellikleri	13
2.1.6. Pestisitlere karşı direnç oluşumu.....	14
2.1.7. Pestisitlerin kararlılıkları.....	15
2.1.8. Pestisitlerin doğal çevreye ve insanlara olan zararlı etkileri	16
2.2. Elektrokimyasal Yöntemler.....	17
2.2.1. Normal polarografi (DC polarografisi)	17
2.2.2. Diferansiyel puls polarografisi (DPP).....	26
2.2.3. Polarografide nitel analiz	29

	Sayfa
2.2.4. Polarografide nicel analiz.....	30
2.2.5. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	32
3. DENEYSEL KISIM	36
3.1. Materyal ve Metot	36
3.1.1. Polarografi sistemi	36
3.1.2. Elektrotlar	37
3.1.3. pH metre	39
3.1.4. HPLC cihazı	39
3.1.5. Dönüşümlü voltametri cihazı	39
3.1.6. Reaktifler, çözeltiler ve hazırlanmaları	39
3.2. Polarografik Çalışmalar	43
3.2.1. Polarografik ölçümler	43
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Triflumizolün Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....	47
4.1.1.pH etkisi	48
4.1.2.Polarografik dalganın özellikleri.....	52
4.1.3. Difüzyon katsayısının hesaplanması	53
4.1.4. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları.....	54
4.2. Triflumizolün Tayini ve Analitik Uygulamaları	56
4.2.1. Triflumizolün destek elektrolitteki tayini	56
4.2.2. Girişim etkisi	59
4.2.3. Triflumizolün ticari ilaçtaki DPP ile tayini	60
4.2.4. Triflumizolün ticari ilaçtaki HPLC ile tayini	63

	Sayfa
4.2.5. Triflumizolün toprak ve göl suyundaki tayini	64
5. SONUÇLARIN DERLENMESİ.....	70
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ	76

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri	9
Çizelge 2.2. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri.....	10
Çizelge 2.3. Pestisitlerin akut zehirlilik yönünden sınıflandırılması	12
Çizelge 3.1. Y eksenine karşılık gelen akım değerleri.....	37
Çizelge 4.1. Triflumizolün çeşitli pH'lardaki pik akımları ve pik potansiyelleri	49
Çizelge 4.2. Çeşitli destek elektrolitlerin etkisi	51
Çizelge 4.3. Dönüşümlü voltametrinde (CV) tarama hızı ve pik akımı değerleri	55
Çizelge 4.4. Triflumizolün kalibrasyon verileri	59
Çizelge 4.5. Triflumizolün pik akımlarına bazı iyonların girişim etkileri	60
Çizelge 4.6. Triflumizolün ticari ilaçtaki (Trifmin®) tayini	62
Çizelge 4.7. Triflumizolün gerçek numunelerdeki tayini	69

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Damlayan cıva elektrodunda akım maksimumları	20
Şekil 2.2. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi.....	21
Şekil 2.3. Oksijenin indirgenme polarogramı	22
Şekil 2.4. HCl çözeltisinin artık akım eğrisi	23
Şekil 2.5. Normal polarografide elde edilen S dalgası.....	24
Şekil 2.6. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali	27
Şekil 2.7. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği.....	28
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametricde zaman-potansiyel değişimi.....	32
Şekil 2.9. CV ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	33
Şekil 2.10. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin dönüşümlü voltamogramı	33
Şekil 2.11. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltamogramları	34
Şekil 2.12. (a) elektrot tepkimesinde ürünün adsorpsiyonu (b)elektrot tepkimesinde tepkenin adsorpsiyonu	35
Şekil 3.1.Polarografi cihazı	36
Şekil 3.2.Polarografi (klausel) hücresi	37
Şekil 4.1.Triflumizolün çeşitli pH'lardaki DPP polarogramları	48
Şekil 4.2.Triflumizolün pik potansiyellerine pH etkisi.....	50
Şekil 4.3.Triflumizolün pik akımlarına pH etkisi	51
Şekil 4.4.Cıva kolon yüksekliğine ($h^{1/2}$) karşı dalga yüksekliği (w) grafiği	52
Şekil 4.5.Cıva kolon yüksekliğine (log h) karşı dalga yüksekliği (log w) grafiği	53

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Triflumizolün dönüşümlü voltamogramı.....	54
Şekil 4.7. Triflumizolün pH 2 (HCl) çözeltisindeki tayini	57
Şekil 4.8. Triflumizolün pH 2,0 (HCl) çözeltisindeki kalibrasyon grafiği	58
Şekil 4.9. Triflumizolün ticari ilaçta (Trifmin®) DPP ile tayini.....	61
Şekil 4.10. Triflumizolün ticari ilaçta (Trifmin®) HPLC ile tayini.....	63
Şekil 4.11. Triflumizolün topraktaki tayini.....	65
Şekil 4.12. Triflumizolün toprak numunesindeki kalibrasyon grafiği	66
Şekil 4.13. Triflumizolün göl suyundaki tayini	67
Şekil 4.14. Triflumizolün göl suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği.....	68

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
D	Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
m	Cıva akış hızı (g/s)
t	Cıva damlasının kopma süresi
E	Uygulanan potansiyel (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli (V)
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
i_{pk}	Katodik pik akımı (μA)
i_{pa}	Anodik pik akımı (μA)
i_d	Difüzyon akımı (μA)
h	Cıva kolon yüksekliği (cm)
w	Dalga yüksekliği (cm)
n	Aktarılan e ⁻ sayısı
v	Tarama hızı (mV/s)
Kısaltmalar	Açıklama
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
DC	Doğru akım polarografisi
CV	Dönüşümlü voltametri
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
UV	Ultraviyole spektroskopisi
DKE	Doymuş kalomel elektrot
LOD	Gözlenebilme sınırı

LOQ	Tayin sınırı
BSS	Bağıl standart sapma
BH	Bağıl hata
B-R	Britton-Robinson Tamponu

1. GİRİŞ

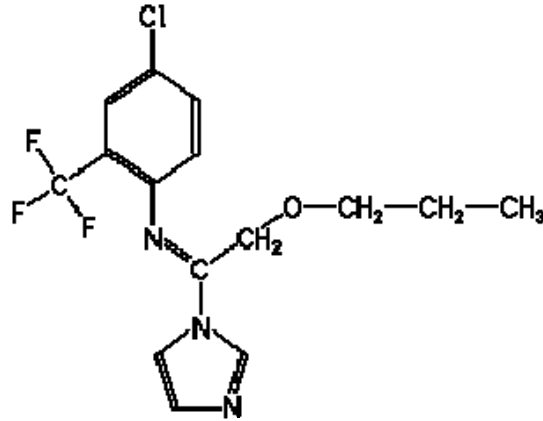
Besin maddelerinin üretimi ve tüketimine kadarki süreçte besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelere pestisit adı verilmektedir [1]. Dünya nüfusunun hızla artması yiyecek talebinin artmasını beraberinde getirmektedir. Dünyanın yüzölçümü değişmemekte, hatta erozyon, yeni yerleşim yerlerinin açılması gibi nedenlerle tarıma elverişli alanlar gittikçe azalmaktadır. Bu durumda yapılması gereken birim alandan elde edilecek ürün miktarını arttırmaktır. Bunun için modern tekniklerin ve tarım ilaçlarının kullanılması gerekmektedir. Bugün tarım ilacı kullanılmaması halinde alınması gereken ürün miktarında % 65' e varan kayıplar olmaktadır.

Tarım ürünlerinin üretimini artırma çabalarının yanı sıra insan ve çevrenin korunması da oldukça önemlidir. Çünkü pestisitler istenmeyen zararlılara olduğu kadar yaşayan diğer canlılar ve insanlar için de zehirli olabilmektedirler [2]. Bazı pestisitlerin oldukça yavaş parçalanmaları, pestisitlerin çevrede birikmelerine neden olmakta [3–4], bu da pestisitlerin kullanıldığı bölgelerde çevreyle ilgili sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır [4]. Pestisitlerin yüzey ve yeraltı sularının yanı sıra, atmosferdeki hava hareketleri ile uzak mesafelere taşınabilmeleri, hatta başka ülke sınırlarını geçebilmeleri global çevre kirliliğine neden olmaktadır [5]. Gıda zinciri içerisinde yoğunlaşmaları, balıklara, kuşlara ve insanlara geçmeleri, pestisitlerin neden olduğu önemli zararlardır. Zehirli bileşik kaynağı olmalarının yanı sıra, pestisitler yeraltı ve atık sularda kaynaklarında biyolojik oksijen ihtiyacının (BOI) ve kimyasal oksijen ihtiyacının (KOI) artmasına neden olmaktadır [3]. Bu nedenle, bu bileşiklerin atık sulardan ve su kaynaklarından giderilmeleri ve daha da önemlisi kaynağında kontrol edilmeleri gerekli hale gelmektedir.

Bu amaçla insan, hayvan ve çevreye olumsuz etkileri en az olan pestisitlerin kullanımı ile ilgili araştırmalara ve pestisit kullanımının kontrollüne daha fazla önem verilmelidir. Buna göre tarım ilaçları aşağıda özetlenen özelliklere sahip olmalıdır [6].

1. Biyolojik olarak aktif olmalı
2. Etkili olmalı
3. Güvenilir olmalı
4. Yeteri kadar kalıcı olmalı, zararsız bozunma ürünlerine dönüşebilmeli
5. Kullanıcıların sağlığına mümkün olduğunca zarar vermemeli
6. Tüketiciler açısından güvenilir olmalı
7. Besi hayvanları açısından güvenilir olmalı
8. Yabani hayata zararlı olmamalı
9. Faydalı organizmalara zararlı olmamalı
10. Çevre için kabul edilebilir olmalı
11. Ticarete probleme sebep olmamalı

Triflumizol pestisiti elma, üzüm, bezelye, kiraz ve vişnedeki küflenmeyi önleyen bir fungusittir. Çevresel araştırmalar triflumizolün özellikle arı ve kuşlar üzerinde zehirli olmadığını göstermektedir. Fakat balıklar üzerindeki zehirliliği oldukça yüksektir [7]. Triflumizol pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.



Triflumizolün IUPAC isimlendirilmesi, (N-[4-kloro-2-(triflorometil)fenil]-1-imidazol-1-il-2-propoksi-etanimin'dir. Triflumizol kimyasal olarak imidazol grubunda olan bir pestisittir. Triflumizol Trifmin® adındaki tarım ilacının etkin maddesidir. Triflumizol pestisitinin molekül ağırlığı 345,7 g/mol, erime noktası 63,5°C, asitlik denge sabiti $1,99 \times 10^{-4}$ ($pK_a = 3,7$, 25 °C)'dir. Sudaki çözünürlüğü 12,5 g/L (20°C), kloroformdaki çözünürlüğü 2220 g/L (20 °C), metanoldeki

çözünürlüğü 496 g/L (20°C)'dir. Güneş ışığında sulu çözeltilerinde %50'sinin bozunması için geçen süre 29 saat (DT₅₀) olarak bulunmuştur. Triflumizolün zehirliliği (LD₅₀) 695–715 mg/kg aralığındadır [8].

Kaliteli ve ucuz ürünler elde etmek için son derece önemli olan pestisitlerin kullanımı beraberinde önemli çevre ve sağlık sorunlarını da gündeme getirdiğinden, gıda ve çevre numunelerinde pestisit tayinlerinin doğru ve güvenilir bir yöntemle yapılması gerekmektedir. Pestisit tayinlerinde en çok kullanılan analitik yöntemler kromatografik yöntemlerdir [9–11]. Triflumizol pestisitinin doğal numunelerdeki tayini için genellikle yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi kullanılmıştır. Miyaka, sıvı kromatografisi ve kütle spektrometrisi metotlarını (LC-MS) birlikte kullanarak, biradaki triflumizol ve triadimefon fungusitlerinin tayini için bir metot geliştirmiştir [12]. HPLC metodu ile triflumizolün tayininde tayin sınırı 0,01–0,02 ppm bulunmuş ve triflumizolün uygulandığı numunelerdeki (0,05 ppm) geri kazanımlar ise %73–99 aralığında elde edilmiştir [13].

Literatür araştırmalarında triflumizol pestisitinin elektrokimyasal ya da polarografik yöntemler ile tayinin yapıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Triflumizol pestisiti yapısındaki azometin grubundan dolayı elektroaktif bir maddedir. Bu çalışmada triflumizolün elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve diferansiyel puls polarografisi ile oldukça duyarlı, seçici, doğruluğu ve kesinliği yüksek bir yöntem geliştirilmiştir. Ayrıca geliştirilen yöntem, triflumizolün ticari ilacı olan Trifmin® ile toprak ve göl suyu numunelerine de başarıyla uygulanmıştır.

Bu çalışmada, triflumizolün geniş bir pH aralığındaki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Triflumizolün diferansiyel puls polarografisi ile destek elektrolitteki tayini yapılmıştır. Ayrıca triflumizolün tayini için önerilen yöntem, triflumizolün ticari formülasyonu olan Trifmim®, toprak ve göl suyu numuneleri için de uygulanmıştır. Triflumizolün ticari ilaçtaki tayini için önerilen yöntemin doğruluğunu test etmek için, karşılaştırma yöntemi olarak HPLC kullanılmıştır. DPP ve HPLC yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçlar, *t*-testi ve *F*-testi ile karşılaştırılmıştır.

Elektroanalitik yöntemler toprak ve bitki gibi numunelerinde bazı pestisitlerin tayini için kullanılmaktadır [14–16]. Polarografik yöntemler ile HPLC yöntemi karşılaştırıldığında, polarografik yöntemlerin yüksek duyarlılık, seçicilik, düşük maliyet ve tayinlerin kısa sürede yapılabilmesi gibi avantajları bulunmaktadır [17–19].

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi

Pestisitlerin kullanımı Roma ve eski Yunan'dan beri süregelen bir uygulamadır. Ancak 19 yüzyılın son dönemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. İkinci dünya savaşı sonrasında pestisitlerin kullanımı oldukça artmıştır. DDT (diklorofeniltrikloretan), HCH (heksaklorosikloheksan) 1930'dan sonra Avrupa'da keşfedilmiştir. İkinci Dünya Savaşı'nda milyonlarca kişiyi tifüs hastalığından kurtarmıştır.

İlk pestisitler fungusit olarak kullanılan kükürt ve yine fungusit ve insektisit olarak kullanılan arsenik, bakır ve demirin basit tuzları gibi inorganik maddelerdir. Bazı bitkilerin köklerinden elde edilen ve zehirli olan derris, nikotin ve piretrin maddeleri kullanılan ilk doğal organik pestisitlerdir. Sentezlenmiş organik pestisitlerin bulunması bitki ve hayvan hastalıklarına ait birçok probleme çözüm getirmiştir. Bu pestisitlerden birçoğu yüksek düzeyde zehirli ve kullanımları oldukça tehlikelidir.

Herbisitler ve insektisitler en yaygın kullanılan formülasyonlardır. Pestisitler, tarımsal zararlılar, hastalıklar ve yabancı otlara karşı geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Aynı zamanda birçok iç ve dış parazite karşı hayvansal üretim sürecinde ve halk sağlığı amaçlı olarak karasinek, sivrisinek savaşımında da kullanılmaktadırlar. Pestisitlerin formülasyonlarında aktif madde yanında birçok yardımcı madde de yer almaktadır. Bu yardımcı maddeler; eriktenler, sıvı ve katı taşıyıcılar, güvenlik arttırıcılar ve etkinlik arttırıcı maddelerdir. Pestisitler genellikle sıvı ya da katı halde kullanılmaktadır. Sulu çözeltiler, emulsiye olabilen çözeltiler, suspansiyon olabilen çözeltiler, ıslanabilir tozlar, suda eriyebilen tozlar ve granüller en yaygın kullanılan formülasyonlardır. Aktif maddeler kimyasal isimleriyle bilinirken, genellikle çok yaygın kullanılan ticari isimleriyle de anılmaktadırlar.

Herbisitler genellikle, yabancı ot problemine bağlı olarak üretim sürecinin belirli bir zamanında kullanılmaktadırlar. Fungusitler ve insektisitler üretim süreci içinde birkaç defa kullanılabilirler[20].

2.1.2. Pestisit türleri

Pestisitler etki ettikleri zararlı bitki ve hayvan gruplarına göre sınıflandırıldıkları gibi, kimyasal gruplarına göre de sınıflandırılmaktadırlar [21].

Zararlı bitki ve hayvan gruplarına göre

1. Zararlı böcekleri öldürmek için kullanılan pestisitler: İnsektisitler
2. Zararlı mantarları yok etmek için kullanılan pestisitler: Fungusitler
3. Zararlı yabancı otları yok etmek için kullanılan pestisitler: Herbisitler
4. Kemiricilere (sıçan, fare, sincap) karşı kullanılan pestisitler: Rodentisitler
5. Nemotodları (mikroskopik kurtlar) öldürmek için kullanılan pestisitler: Nemositler
6. Alg öldürücü pestisitler: Algisitler
7. Kene öldürücü pestisitler: Mitisitler

Kimyasal yapılarına göre

Pestisitler kimyasal yapılarına göre üç gruba ayrılırlar.

Anorganik pestisitler

Bunlar arsenikli pestisitler, civalı pestisitler, florürlü pestisitler, bakırlı pestisitler ve elementel kükürlü pestisitlerdir. Arsenik, civa, florür, ve bakır içeren pestisitler toprak ve bitkilerde uzun süre kalabilmektedirler. Geniş kullanım alanına sahip bakır tuzları fungusit ve herbisit olarak kullanılırlar. Uygulandııkları andan itibaren hemen sonra havanın nemi ve karbon dioksitin etkisiyle iyonlaşırlar [22]. Civalı pestisitler fungusit ve insektisit etkisi gösterirler. Tüm canlılar için zehirlidirler. Elementel

kükürt insektisit, mitisit ve fungusit olarak kullanılabilir. Bu tür bileşikler canlılarda kronik rahatsızlıklara neden olur.

Doğal organik pestisitler

Doğal organik pestisitler bitkiden özütleme ile elde edilirler. Güç elde edilmeleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmazlar. Nikotin, rotenon ve piretrin bitkisel kökenli organik pestisitlerdendir. Bu doğal organik pestisitler derris bitkisinin köklerinden elde edilen zehirli maddelerdir.

Sentetik organik pestisitler

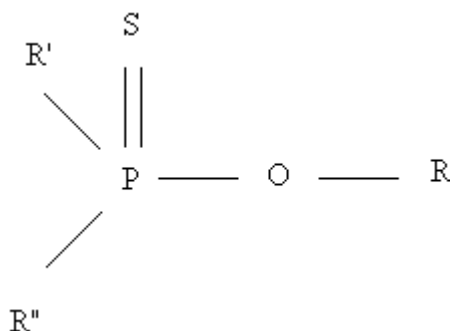
Bunlar, klorlu pestisitler, fosforlu pestisitler, kükürlü pestisitler ve karbamatlardır. Sentetik organik pestisitler, inorganik ve doğal organik pestisitlerden daha fazla zehirlidirler. Ayrıca doğal ortamda hiç bozunmadan yıllarca kalabilme özelliğine sahiptirler. Özellikle klorlu pestisitlerin, organizmaların yağ dokularında birikmeleri yüzünden çevredeki kalıntıları ciddi bir çevre sorunu haline gelmelerine neden olmuştur [23].

Klorlu pestisitler

Bunlar heterosiklik aromatik hidrokarbonların klorlu bileşikleridir. Bu grupta diklorofeniltrikloreten (DDT) olmak üzere siklodeinlerin çeşitli klorlu türevleri (delerdin, aldrin, endrin, heptaklor, klordan, toksafen, lindan) ve heksaklorosikloheksan bulunmaktadır. Bu maddeler suda çözünmezler ve oldukça dayanıklı maddelerdir, toprakta ayrışmadan uzun süre kalabilirler. Bu nedenle çevre bakımından oldukça zararlı maddelerdir. Klorlu pestisitlerin çoğu uzun ömürlüdür[23].

Fosforlu pestisitler

Organik fosforlu pestisitler iki özelliğe sahiptirler. Birinci özellikleri omurgalılar üzerinde klorlu pestisitlerden daha fazla akut zehirlilik göstermeleri, ikinci özellikleri ise kalıcı olmamalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı tarımsal uygulamalarda kalıcı klorlu pestisitlerin yerine kullanılmaktadırlar. Fosforlu pestisitlerin çok geniş bir etki alanı vardır. Ayrıca bu pestisitlerin büyük bir kısmı suda ve toprakta biyolojik olarak ayrışabilmektedir. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [24].



Fosforlu pestisitler alkollerin ortofosforik asitle reaksiyonu sonucu oluşan esterlerdir. Görüldüğü gibi organik fosforlu pestisitler fosfat esteri yapısındadır ve R' ile R'' bir alkil gruptur. -R grubunun farklı gruplarla yer değiştirmesi sonucu farklı pestisit türevleri elde edilebilir. Alifatik gruplar ile alifatik türevler, fenil grupları ile fenil türevleri ve hidroksil grupları ile hidroksil türevleri elde edilebilir.

Alifatik türevlerden malatyon ve triklorfan genelde meyvecilikte meyve sineğine karşı kullanılırlar ve düşük zehirliliğe sahiptirler. Fenil türevleri alifatik türevlerden daha karardır ve atıkları daha uzun süre ortamda kalır. Fenil türevlerinden en bilineni paratyonudur. Etil paratyon çok zehirli olduğundan daha az zehirli olan metil paratyon kullanılmaktadır. Heterosiklik türevleri karmaşık moleküler yapıya sahip olduklarından, alifatik ve fenil türevlerine nazaran daha kalıcıdır. Bu gruba ait olan diazinon yaygın olarak ev ve bahçelerde böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır.

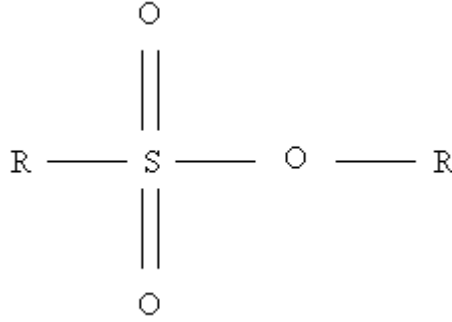
Organik fosforlu pestisitlerin zehir etkileri, canlılardaki kolinesteraz (ChE) ve asetil kolinesteraz (Ach) enzimlerinin etkinliklerini gidermeleridir. Bunun sonucunda canlıların sinir sistemleri etkilenmektedir [22]. Çizelge 2.1’de organik fosforlu pestisitlerin sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [25].

Çizelge 2.1. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri

	Akut zehirlilik (LD ₅₀ , mg/kg)	Ticari adı	Etkin madde %’si (m/m)
Alifatik türevleri			
Malation	2800	Malation	65
Triklorfon	630	Dipreteks	60
Monokrotofos	8614	Anokron	40
Dimetoat	500–600	Afidreks	40
Dikrotofos	22	Bikron	24
Fenil türevleri			
Paration-metil	14–24	Folidol	36
Tetraklorvinfos	4000–5000	Gardona	24
Profenofos	358	Kurakron	50
Heterosiklik türevler			
Diazinon	300–400	Adizon	18,5
Azinfos-metil	16,4	Azinfos	23
Klorpirifos-metil	2140	Reldan	22,7
Metidation	25–54	Megasit	42,6
Fosmet	230–299	İmidan	50

Kükürtlü pestisitler

Organik kükürtlü pestisitlerde merkez atom kükürttür. Kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [21].



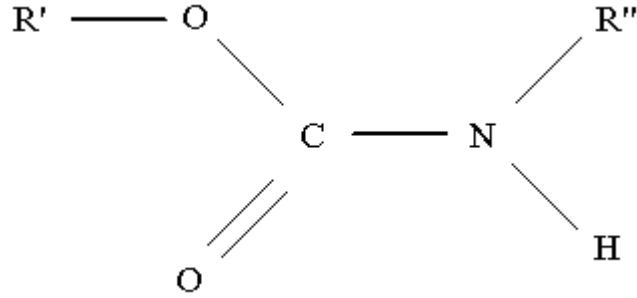
Organik kükürtlü pestisitler böceklerde çok düşük zehirliliğe sahiptir. Genelde peynir kurdu ile mücadelede kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de organik kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [25].

Çizelge 2.2. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri

Etkin madde	Akut zehirlilik (LD ₅₀ , mg/kg)	Ticari adı	Etkin madde %’si (m/m)
Kükürtlü pestisitler			
Tetradifon	14700	Astedifon	7,52
Propargit	2200	Akarjit	58,8
Karbamatlar			
Karbaril	850	Korvin	85
Metomil	17–24	Lannat	20
Aldikarb	1	Temik	15
Karbafuran	-	Furadan	5
Tiyodikarb	66	Larvin	37,5

Karbamatlar

Daha çok insektisit olarak kullanılan karbamatlı pestisitler karbamik asit türevleridir. Kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [24].



Genelde R'' bir metil grubudur. Sudaki çözünürlükleri oldukça fazla olan bu tür insektisitler fosforlu pestisitler gibi kolinesteraz (ChE) enzimine etki ederler ve topraktaki kalış süreleri bir haftadır [21]. Karbamatların organizmada birikme özelliği yoktur. Bu özelliklerinden dolayı kararlılıkları yüksek olan klorlu pestisitlerden aldrin, dieldrin ve haptaklor yerine kullanılırlar.

Karbamatlar çok yönlü pestisitlerdir. Bu tür pestisitler insektisit, mitisit, mollusit ve nematosit özelliğe sahiptirler. Memelilerde, ağızdan ve deriden alındığında oldukça düşük zehirliliğe sahip olan karbamatlı insektistlerden karbaril; çimen ve bahçe insektisiti olarak, aldikarb ve karbofuran; toprak insektisiti ve nemotositi olarak, tiyodikarb; pamuk, mısır ve soya fasulyesinde insektisit olarak, propoksür ve bendiyokarb; evsel insektisit olarak kullanılırlar.

2.1.3. Pestisitlerin zehirlilikleri

Pestisitler hedef organizmalarda farklı şekillerde etkinlik göstermektedirler. Bu mekanizma çok karmaşık olmakla birlikte, hedef organizmadaki zehirlilik de belli bir biyokimyasal süreç sonucunda ortaya çıkmaktadır. Kimyasal maddeler iki tipte zehirlilik gösterirler.

1. Akut zehirlilik; tek bir dozda alındığında kısa sürede ortaya çıkan ve belirtileriyle tanımlanabilen zehirliliktir.

2. Kronik zehirlilik; uzun süreçte, öldürücü doz altındaki tekrarlı alımlarda ortaya çıkan zehirliliktir.

Akut zehirliliğin ölçüsü LD₅₀ değeridir. Bu değer popülasyonda %50 oranında ölüm oluşturan doz olarak tanımlanabilmektedir. Düşük LD₅₀ değeri o bileşiğin zehirliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 2.3’de pestisitlerin akut zehirlilik yönünden LD₅₀ (mg/kg) değerleri görülmektedir [20].

Çizelge 2.3. Pestisitlerin akut zehirlilik LD₅₀ (mg/kg) yönünden sınıflandırılması

Akut zehirlilik yönünden sınıflandırılması	Ağız yoluyla maruz kalma			Deri yoluyla maruz kalma	
	Katı*	Sıvı*	Katı*	Sıvı*	
Çok zehirli	<5		<20	<10	<40
Zehirli	5–50		20–200	10–100	40–400
Orta derecede zehirli	50–500		200–1000	100–1000	400–4000
Az zehirli	>500		>2000	>1000	>4000

* Katı ve sıvı terimi, sınıflandırmaya tabi tutulan etkin maddenin fiziksel halini göstermektedir.

2.1.4. Pestisitlerde doz

Hedef organizmaya etkili olan birim alan ve birim hacimdeki etkin madde miktarına doz denilir. Doz, genellikle etkin maddeye göre verilmesine rağmen pestisit cinsine göre de verilebilir. Pestisitlerde doz arttıkça ölüm oranının artacağını düşünmek hatalıdır. Doz ile ölüm oranı arasında belirli bir ilişki vardır. Bu ilişkide, doz belli bir düzeye kadar arttırıldığında ölüm oranı da artar ve belli bir doz seviyesinden sonra aynı düzeyde kalır. Bu ilişki bir eğri şeklindedir ve eğrinin eğimi pestisit çeşidine göre değişir. Doz arttıkça ölüm oranının artacağı şeklindeki yanlış düşünce ve uygulamalar gereksiz ve aşırı ilaç tüketiminin yanında doğal dengenin aşırı bozulmasına, çevrenin aşırı kirlenmesine neden olur.

Pestisitlerde öldürücü doz

Öldürücü doz oranı, pestisitlerin öldürücülüğünü belirler ve zehirlilik açısından önem taşır. Öldürücü doz genellikle zararlı sayısının %50'sini öldüren doz olarak kullanılır ve buna LD₅₀ adı verilir. Buna göre LD₅₀, zararlı sayısında %50 ölüm meydana getirmek için, hedef organizmanın canlı kütlesine (kg), mg cinsinden verilmesi gereken pestisit miktarıdır ve mg/kg olarak birimlendirilir. Pestisitlerde LD₅₀ değeri, pestisitlerin geliştirilmesi sırasında uygulamaya verilmeden önce fare, tavşan, köpek gibi kobay hayvanlara uygulanarak saptanır. Ağızdan, deriden ve solunum yoluyla yapılan bu uygulamalarda canlı kütle başına verilecek pestisit miktarına göre elde edilen ölüm oranları belirlenir.

Pestisitlerde tolerans

Tüketilen gıda maddeleri içinde bulunmasına izin verilen en fazla kalıntı derişimi tolerans olarak ifade edilir ve ppm, ppb, mg/kg gibi birimlerle gösterilir. Toleransın üzerinde ilaç kalıntısı bulunan tarım ürünlerinin tüketilmesi insan sağlığı açısından son derece zararlıdır. Pestisitlerin tolerans değerleri bazı faktörlere göre değişir. Bu faktörler pestisit kimyasal yapısı, kullanma dozu ve formülasyonu, kültür bitkisi veya ürün çeşidi, değerlendirme şekli, tüketim sıklığı ve miktarı, ilaçlamadan sonra geçen süre ve iklim koşulları şeklinde özetlenebilir. Kültür bitkisi veya ürünün tüketilme sıklığı ve miktarı, tolerans değerinin saptanmasında en önemli faktördür. Bu konuda toplumun beslenme rejimi ve alışkanlıkları önemlidir. Örneğin buğday, yurdumuzda sık ve fazla tüketilir. Bu nedenle bir pestisit buğdaydaki tolerans değerinin düşük olması gerekir. Her pestisit zararsız olarak bir günde alınabileceği miktar, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafında belirtilmiştir [26].

2.1.5. Pestisitlerin kirletici özellikleri

Pestisitlerin çevresel etkileri onların uygulanma şekillerine, formülasyonlarına ve uygulanma zamanlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Pestisitlerin tarımsal üretimde kullanılmalarının nedenlerini özetleyecek olursak;

- Düşük maliyet ve yüksek ekonomik getiri
- Tarımda yüksek verimli ürün ihtiyacı
- Sebze ve meyve üretiminde zararlılardan korunma

İdeal bir pestisit yalnızca hedef organizmayı etkileyen, kalıcı olmayan ve çevresel etkileri zararlı olmayan kimyasal madde olarak tanımlanabilir [27]. Birçok pestisit hedef dışı organizmalara da etki etmekte, ekosistemde yayılarak çevreye ve diğer canlılara zararlı olabilmektedir. Pestisitlerin kirliliğe neden olma yollarını özetleyecek olursak;

- Yüzey ve yeraltı sularına doğrudan bulaşma
- Toprağa bulaşma,
- Hedef dışı organizmalara doğrudan bulaşma
- Hedef dışı organizmalara kalıntılar ya da kalıcı bileşikler yoluyla bulaşması

Pestisitlerin uygulama alanlarında ortaya çıkan yoğun pestisit kirliliklerinin başlıca nedeni, aşırı ve hatalı tarımsal uygulamalar, atıkların çevreye bilinçsizce dökülmesi, uygulama araçlarının yıkanması ve temizliğiyle ortaya çıkabilmektedir. Yaygın kirlilik tarımsal pestisit uygulamalarının yapıldığı bölgelerde ortaya çıkabilmektedir. Genellikle kullanılan pestisit önemli bir bölümü hedef organizma dışındaki türlere de etki etmektedir. Pestisit uygulamalarında kullanılan miktarın % 0,1 den az bölümü hedef organizmaya ulaşırken diğer bölümü ekosisteme karışmaktadır [20].

2.1.6. Pestisitlere karşı direnç oluşumu

Belirli pestisitlerin çok tekrarlı olarak kullanılması, zararlı organizmalarda dirençli nüfusun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Genellikle yaşam süresi kısa ve yıllık üreme sayıları fazla olan zararlı organizmalarda direnç problemi çok kısa sürede ortaya çıkmaktadır. Dirençli zararlı organizmalar üreticinin daha sık aralıklarla ve yüksek dozlarda ilaçlama yapmalarına neden olmaktadır. Bu hem direnç probleminin hem daha fazla artmasına hem de çevre kirliliğine yol açmaktadır.

Zararlılarla ilgili yapılan zehirlilik deneylerinde, her zararlının kendine has bir doz-ölüm eğrisi olduğu görülmüştür. Kullanılan ilaç dozu arttırıldığında ölüm oranı da artar. Eğer doz arttırıldığında ölüm oranı yavaş yavaş azalıyorsa, o canlıda kullanılan etkin maddeye karşı bir dayanıklılık başlamıştır demektir. Dayanıklılık oluştuktan sonra o ilacın kullanımına derhal son verilmelidir. Çünkü dozun arttırılarak kullanılması hem ekonomik değildir hem de çevreyi daha fazla kirletmekten başka anlamı yoktur [27].

2.1.7. Pestisitlerin kararlılıkları

Bir pestisit uygulandıktan sonra değişik düzeylerde biyolojik ve kimyasal parçalanmaya maruz kalır. Ancak sahip oldukları bazı özellikler sayesinde parçalamaya karşı bir direnç de gösterebilirler. Genel olarak doğal pestisitler, örneğin piretrin güneş ışığında hızla parçalanmaktadır. Bunun yanı sıra birçok sentetik pestisit ise oldukça karardır ve bozunma süreleri uzundur. Bazı pestisitler ise parçalandıklarında ana bileşikten çok daha tehlikeli yan ürünlere dönüşebilmektedir.

Pestisitlerin sudaki çözünürlükleri ve dağılım katsayıları (K_d), onların doğal çevredeki davranışlarının belirlenmesinde önemli bilgiler vermektedir. Dağılım katsayısının değeri, o pestisitinin organik bileşiklere kolayca bağlanabileceğini göstermektedir. Dağılım katsayısı değeri 7'den büyük olan bileşikler organik bileşiklere kolayca bağlanarak toprak tabakasında birikebilmektedirler. Buna karşılık dağılım katsayısı 4-7 arasında olan pestisitler ise lipofilik özelliktedir ve yağlı dokularda kolaylıkla birikmektedirler. Biyolojik birikme ile bu kimyasallar besin zincirine taşınırlar ve bu yolla canlıların bu kimyasallardan etkilenmesi kolaylaşır.

İnorganik pestisitler uzun süre kalıcı özellik gösterirler. Örneğin bakırlı fungusitlerin sık kullanılmasıyla topraktaki birikmeler ile ürünlerde zehirlilik, faydalı toprak organizmalarında azalma ve ürün kayıpları ortaya çıkmaktadır [28]. Genelde dağılım katsayısı değeri büyüdükçe biyolojik birikme riski artar. Sudaki çözünürlük arttığında biyolojik birikme riski azalır. Pestisitlerin doğal çevredeki davranışlarının

belirlenmesinde, bu iki etkinin yanı sıra ilacın bozunması ile kullanım sıklığı da oldukça önemli iki faktördür.

2.1.8. Pestisitlerin doğal çevreye ve insanlara olan zararlı etkileri

Çevre sorunları: İnsanın çeşitli faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkan ve yaşamı olumsuz yönde etkileyen, bozulmaların ve sorunların tümüdür [29]. İlaç kalıntılarının toprağa, suya, havaya ve gıdalara bulaşarak onları kirletmesi ve sonuçta da insan sağlığını ve doğal dengeyi olumsuz yönde etkilemesi birer çevre sorunudur. İnsan sağlığı üzerinde tarım ilaçları akut veya kronik etki yapmaktadır. İlacın solunması, yenmesi veya deriye teması ile akut zehirlenme, ilaç kalıntılarını içeren bitkisel ve hayvansal besin maddelerinin yenmesi suretiyle ise kronik zehirlenmeler meydana gelebilmektedir.

Tarım ilaçları çeşitli yollarla su kaynaklarına bulaşır. Tarımsal mücadelede su kaynakları çevresinde bulunan bitki ya da böceklerin ilaçlanması, ilaçlanmış bitki ve toprak yüzeyinden ilaçların yağmur suları ile yıkanması, ilaç endüstrisi atıklarının akar ve durgun sulara boşaltılması, boş ambalaj kaplarının su kaynaklarında yıkanması gibi yollarla tarım ilaçları sulara bulaşmaktadır. Su kaynaklarına giren bir pestisit bitki ve hayvanlar üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Toprakta biriken ilaçlar topraktaki bazı yararlı organizmaları yok ederek toprağı verimsizleştirir ve bu pestisitlerin aktif maddeleri toprakta yetişen ürünlere ve dolayısıyla bunları yiyen canlılara geçebilmektedir. Tarım ilaçları hava yoluyla da çevreyi kirletmektedir. Etkin maddenin buharlaşabilir olması yoğun ilaç kullanılan alanların çevresindeki yerleşim yerlerindeki tüm canlılar üzerinde zararlı etkilere neden olabilmektedir.

Bununla birlikte bilinçsizce kullanılan tarım ilaçları mikroorganizmaların ilaçlara karşı duyarlılığını azaltmaktadır. Ayrıca kullanılan ilaçların zehirlilik derecesine göre, son uygulama ile hasat arasında geçmesi gereken belirli bir süre vardır. Eğer ilaç uygulamasından hemen sonra ürün hasat edilirse, bitki yüzeylerindeki yağlı, nemli veya mumlu tabakada ilaç kalıntıları kalabilmektedir. Bu besinlerin tüketilmesi insan ve çevre sağlığı bakımından tehlike oluşturmaktadır. Tarım ilaçlarının yoğun

ve bilinçsiz kullanımı, bu ilaçların çevreye bulaşmasına ve doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Geniş spektrumlu olmayan, seçici, toprak ve suda çabuk parçalanan, parçalanma ürünleri çevreye zarar vermeyen ilaçların kullanımı tercih edilmelidir.

2.2. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, diğer analitik yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahiptirler. Birincisi, elektrokimyasal ölçümler çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağına özgüdür. Örneğin; elektrokimyasal yöntemler bir seryum (III) ve seryum (IV) karışımında her bir türün derişiminin tayinini mümkün kılar, buna karşılık diğer analitik yöntemlerin çoğu sadece toplam seryum derişimini saptayabilirler. Yani elektroanalitik yöntemler ile türlendirme çalışmaları çok kolay bir şekilde yapılabilir. Elektrokimyasal yöntemlerin ikinci bir üstünlüğü ise kullanılan cihazların nispeten ucuz olmasıdır. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi, elektrot tepkime hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon, kemisorpsiyon ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok sayıda bilgiler verirler.

Bu bölümde elektrokimyasal analizlerin ya da kinetik çalışmalarının yapıldığı polarografi ve dönüşümlü voltmetri metotlarının teorisi yer almaktadır. Ayrıca polarografik yöntemlerin uygulama alanlarından da bahsedilecektir.

2.2.1. Normal polarografi (DC polarografisi)

Polarografi, voltmetrinin ilk bulunan ve kullanılan tipidir. 1920`lerin başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir ve bu buluşu nedeniyle 1959 yılında kimyada Nobel ödülü kazanmıştır. Geçmişte normal polarografi; biyolojik ve biyokimyasal önemi olan birçok madde de dahil olmak üzere çok sayıda inorganik ve organik türün nicel tayininde kullanılıyordu. Ancak 1960`larda spektroskopik yöntemlerin ortaya çıkması bu tekniğin geliştirilmesi zorunluluğunu getirmiştir. Yapılan birkaç temel gelişme sayesinde (puls tekniği gibi)

bu yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda arttırılmıştır. Polarografi tekniği ile nitel ve nicel analizlerin yanı sıra, kinetik çalışmalar da yapılabilmektedir. Polarografi tekniği voltametrik metotların özel bir tipidir. Voltametri bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için voltametride çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre olan mikro elektrotlardır. Polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikro elektrodu olarak damlayan cıva elektrodun kullanılmasıdır.

Polarografide üçlü elektrot sistemi kullanılır.

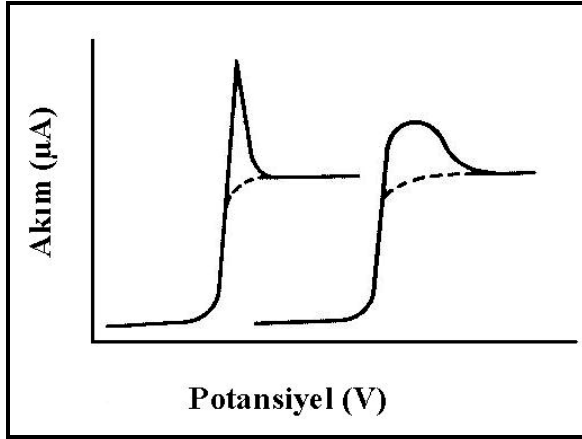
- Çalışma elektrodu olarak; damlayan cıva elektrot (DCE)
- Referans elektrot olarak; doymuş kalomel elektrot (DKE) veya Ag /AgCl elektrot
- Karşıt elektrot olarak; platin elektrot

Üçlü elektrot sisteminde; potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanır, akım ise çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülür. Böylece çalışma ile referans elektrot arasında akım ölçülmez. Çünkü referans elektrodun potansiyeli küçük akımlarda sabittir ancak akım arttığında potansiyel sabit kalmaz. Başka bir ifadeyle referans elektrot polarize olmaz. Üçlü elektrot sisteminin kullanılması ile aynı sistemde hem gerilim uygulanabilir hem de oluşan akım ölçülebilir. Cıva mikro elektrotları polarografi ve voltametride birkaç sebepten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden birincisi; cıvanın hidrojen iyonunun indirgenmesine gösterdiği olağanüstü yüksek aşırı gerilimdir. Bunun sonucunda, termodinamik potansiyeller hidrojen gazı oluşmadan (hidrojen iyonu indirgenmesinden önce) çinko ve kadmiyum gibi metallerin elektrot üzerinde indirgenmesinin mümkün olmadığını göstermesine rağmen, bu iyonlar asidik çözeltiden bile kolaylıkla elektrot üzerinde hidrojenden önce indirgenebilirler. İkinci üstünlüğü ise, her damla ile yeni bir elektrot yüzeyi oluşturulmasıdır. Dolayısıyla elektrodun davranışı daha önceki durumdan bağımsız olur. Bunun aksine, katı metal

elektrotları, adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı son derece düzensiz davranış gösterirler. Damlayan cıva elektrodun üçüncü üstünlüğü ise, herhangi bir potansiyelde, bu potansiyele ister yüksek, isterse düşük potansiyellerden gelmiş olsun, anında tekrarlanabilir ortalama akımlar oluşturabilmesidir.

Damlayan cıva elektrodun en büyük eksikliği, cıvanın kolayca yükseltgenmesidir; bu özelliğinden dolayı bu metalin anot olarak kullanılması son derece sınırlıdır. Yaklaşık + 0,4 V`tan daha yüksek potansiyelerde, cıva (I) oluşumu, diğer yükseltgenebilir türlerin dalgalarını kapatan büyük bir dalga verir. Eğer analiz ortamında Cıva (I) ile kompleks veya çökelek oluşturan iyonlar varsa, bu davranış daha negatif potansiyelerde gözlenir. Damlayan cıva elektrodun başka bir önemli mahursu ise, klasik DC polarografisi yönteminin tayin sınırını yaklaşık 10^{-5} M ile sınırlayan, faradayik olmayan artık akım (yükleme akımı) oluşmasıdır. Daha düşük derişimlerde artık akım, difüzyon akımını aşabilir, bu da difüzyon akımının ölçülebilmesini engeller.

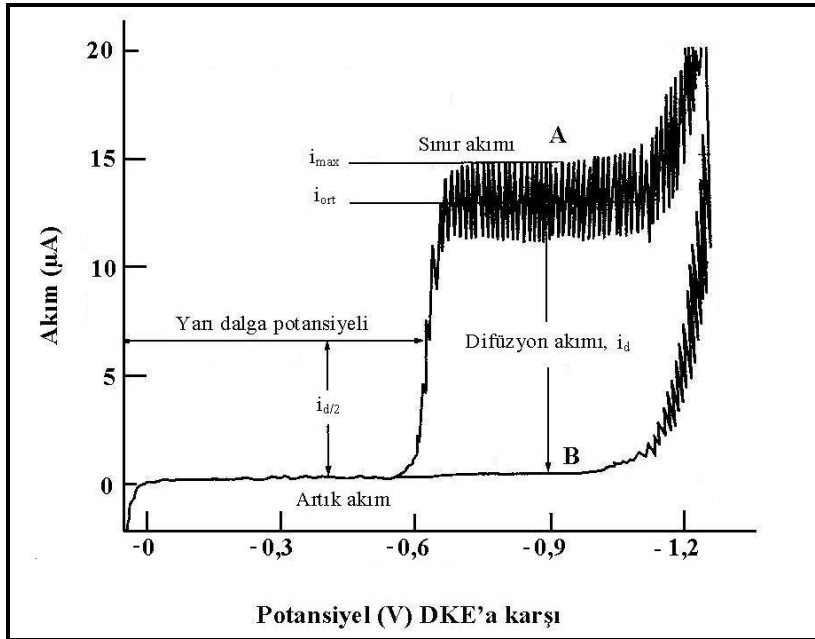
Damlayan cıva elektrot ile çalışılırken karşılaşılan önemli bir diğer sorunda; Şekil 2.1`de görüldüğü gibi akım maksimumları oluşmasıdır. Maksimumların sebepleri tam olarak anlaşılmasına rağmen, bu maksimumları gidermek için kullanılan yöntemler mevcuttur. Genel olarak jelatin, triton X-100 (ticari bir yüzey aktif madde), metil kırmızısı ve diğer boyalar gibi yüksek molekül ağırlıklı maddelerin eser miktarda ilavesi maksimumun kaybolmasını sağlar. Bunun yanı sıra bu tür maddeler aşırı miktarda kullanılmamalıdır. Çünkü bu maddelerin aşırısı difüzyon akımının büyüklüğünü yani duyarlılığını azaltabilir.



Şekil 2.1. Damlayan cıva elektrodunda akım maksimumları

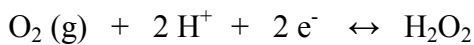
Son olarak, damlayan cıva elektrodun kullanımında kapiler tıkanmasından dolayı sorunlar yaşanabilmektedir. Ayrıca cıva zehirli bir element olduğu için kullanımı sırasında dikkatli olunmalıdır.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrodu yaklaşık 10 cm boyunda ~0,05 mm iç çapında ince bir kapiler borudan ibarettir. Kapilerin ucundaki cıva damlası elektroda 50 cm yüksekliğindeki cıva haznesinden gelir. Damla büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolon yüksekliğine) bağlı olarak değişir. Oluşan damlanın çapı 0,5–1 mm arasındadır ve oldukça tekrarlanabilir. Bazı uygulamalarda damla ömrü mekanik bir çekiç sistemi ile kontrol edilir. Bu sistem, damla oluşuktan belli bir süre sonra damlayı düşürür. Damlayan cıvaya uygulanan potansiyel bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genelde Ag /AgCl veya doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır. Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın grafiğe geçirilmesi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisine polarogram denir. Şekil 2.2’de normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi görülmektedir.

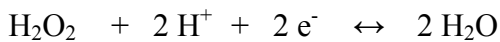


Şekil 2.2. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi

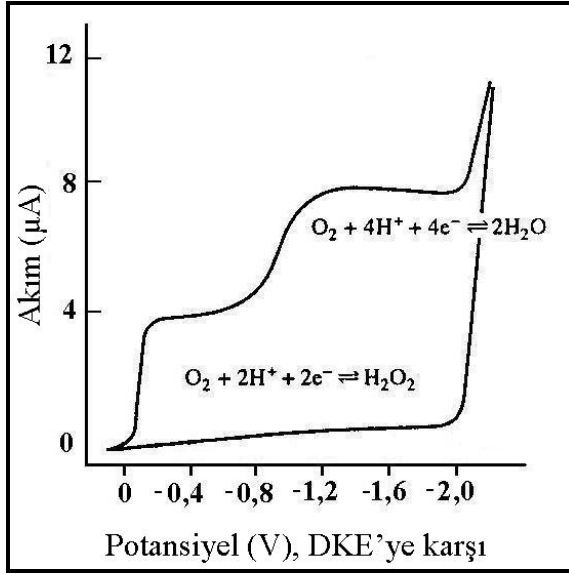
Polarografik çalışmalarda çözülmüş oksijen molekülünün ortamdan azot veya argon gazı geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. Çünkü çözülmüş oksijen molekülü elektroaktiftir ve bir mikro elektrotta kolaylıkla indirgenir. Bu olay iki adımlı bir indirgenmedir. Bunlardan birincisi oksijenin hidrojen peroksitine indirgenmesinden oluşur.



İkinci indirgenme ise hidrojen peroksitin suya indirgenmesidir.



Oksijenin hidrojen peroksitine indirgenmesi $-0,1 \text{ V}$ 'ta ve peroksitin suya indirgenmesi $-0,9 \text{ V}$ 'ta (DKE'ye karşı) gerçekleşir (Şekil 2.3). Eğer çözülmüş oksijen sulu çözeltiden uzaklaştırılmaz ise oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter. Ayrıca hem O_2 hem de bunun birinci indirgenme ürünü olan H_2O_2 incelenen madde veya bunun elektroliz ürünü ile tepkimeye girebilir.



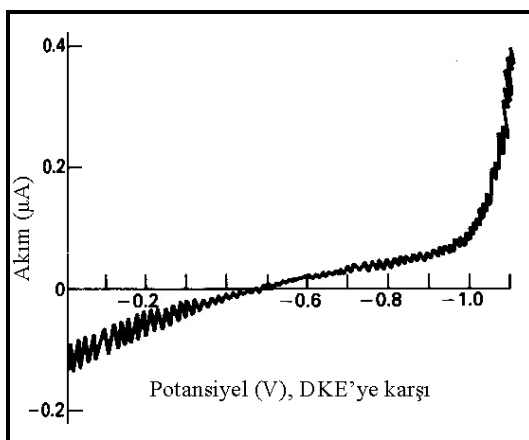
Şekil 2.3. Oksijenin indirgenme polarogramı

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrot polarize olabilen bir elektrottur. Polarografide çalışma elektroduna uygulanan potansiyel negatif yönde arttırılırsa elektrottaki indirgenme tepkimesi hızlanır. Genelde çalışma elektrodu katot olarak kullanılır ve indirgenme ile katodik akım (i_k) oluşur. Eğer çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yönde arttırılırsa, bu kez elektrot anot olarak davranır ve anodik akım (i_a) oluşur. Çalışma elektrodunun hangi potansiyel değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrodun türleri belirler. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrot kullanıldığında anodik sınır yaklaşık + 0,25 V`tur. Çünkü bu potansiyelde elektrot olarak görev yapan cıvanın kendisi yükseltgenmeye başlar. Katodik sınırı ise suyun indirgenmesinden oluşan hidrojen belirler. Eğer ortam asidik ise yaklaşık -1,50 V`ta, bazık ise -2,30 V`ta suyun indirgenerek H_2 gazı oluşturması sonucu şiddetli bir akım oluşur ve bundan daha negatif potansiyelerde indirgenebilen türler polarografi yöntemi ile çalışılmaz.

Polarogramlar çizilirken, potansiyelin negatif yönde değişmesi x ekseninin pozitif tarafına doğru, potansiyelin pozitif yönde değişmesi ise x ekseninin negatif tarafına doğru olması ilkesi benimsenmiştir.

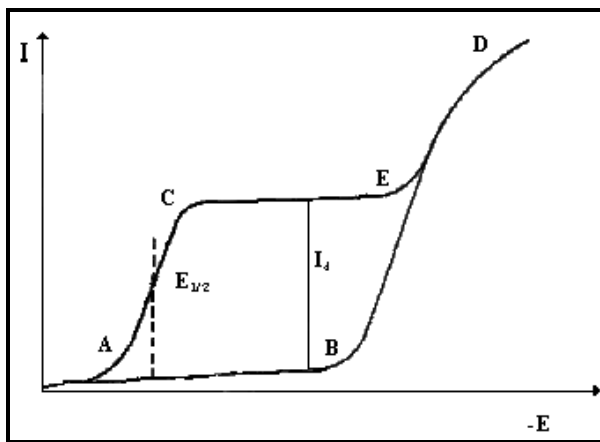
Polarografi çalışmalarında ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için destek elektrolit kullanılır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH'sını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren bir ligand görevi de görebilir. Polarografide destek elektrolit, analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen bir tuzdur. En yaygın tuzlar, analit tayininde kullanılan potansiyelde mikro elektrotla reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır.

Normal polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyel ile ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde bir S-eğrisi gözlenir. Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş bir elektrolit içeren çözeltiye potansiyel uygulandığında çok az da olsa bir akım gözlenir ve bu akım artık akım adını alır. Artık akım; elektriksel çift tabakanın yükleme akımı (faradayik olmayan akım) ile çözeltideki bazı elektroaktif safsızlıkların indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu (faradayik akımdan) oluşur. Şekil 2.4'te 0,1 M HCl çözeltisi için artık akım eğrisi görülmektedir. Polarografide akımın büyüklüğü, analitin elektrot yüzeyine taşınma hızı ile sınırlıdır ve buna sınır akımı denir. Sınır akımı, artık akım ile elektroaktif türün akımının toplamıdır. Polarografide kütle aktarımı difüzyon ile olduğu için polarografik sınır akımlarına genellikle difüzyon akımları da denir.



Şekil 2.4. HCl çözeltisi için artık akım eğrisi

Polarografide, polarogramı alınan madde genellikle indirgenir. Bu olay bir elektroliz olayıdır. Ancak, bu elektroliz öteki yöntemlerde olduğu gibi ortamdaki maddeyi tüketen bir elektroliz değildir. Öyle ki; polarografide yapılan elektrolizle söz konusu maddenin derişiminde pratikçe hiçbir değişme olmaz. Çünkü elektroliz mikro bir katot üzerinde ve mikroamper büyüklüğünde bir akım ile gerçekleşir. Elektroliz başladığında, mikro elektrodun etrafındaki mikro hacimde bulunan taneciklerden (iyon veya molekül) bir kısmı indirgenir. Bunun sonucu indirgenen maddenin bu mikro hacimdeki derişimi düşer. Derişimin dengelenmesi için ana çözeltiden elektrot yüzeyine doğru tanecikler difüzenir. Uygulanan potansiyel arttırılınca, mikro elektrot çevresindeki taneciklerin daha büyük bir kısmı indirgenir ve dolayısıyla çözeltinin diğer kısımlarından daha çok tanecik difüzenir. Şekil 2.5'te normal polarografide elde edilen S dalgası görülmektedir. Potansiyel daha da arttırılınca, mikro elektrot bölgesinde mikro hacimdeki taneciklerin pratikçe hepsi elektrolizlenir ve geçen akım şiddeti maksimum olur (C kısmı). Bundan sonra potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın, akım şiddeti değişmez (CE kısmı). Böyle bir akıma sınır akımı, sınır akımıyla artık akım (AB) arasında, I_d ile gösterilen farka ise difüzyon akımı denir. Difüzyon akımı, İlkoviç denkleminde derişim hariç tüm değişkenler sabit kalmak üzere, kütle aktarım hızıyla orantılıdır. Artık akım ve sınır akımları arasındaki farka difüzyon akımı, normal polarografideki S şeklindeki eğriye de polarografik dalga denir



Şekil 2.5. Normal polarografide elde edilen S dalgası

Sınır akımı sadece incelenen elektroaktif maddenin difüzyonuna bağlı değildir, başka akım türlerine de bağlıdır. Bu akımlar başlıca şunlardır;

- 1.Göç akımı
- 2.Artık akım
- 3.Kinetik akım
- 4.Adsorpsiyon akımı

Göç akımı: Göç akımı polarogramı alınacak elektroaktif madde ortamına destek elektrolitin konmaması veya yeterince konmaması sonucu meydana gelir ve istenmeyen bir akımdır. Çünkü incelenen maddenin elektrostatik göç ile değil sadece difüzyonla taşınması istenir. Bunun için polarogramı kaydedilecek analit çözeltisine ortamdaki derişimi uygun bir değere ulaşana kadar destek elektrolit ilave edilir. Ancak böyle bir ortamda sınır akımı analit derişimi ile orantılıdır ve difüzyon şartları oluşabilir. Polarografide, ortama aşırı miktarda bir destek elektrolit ilave edilerek elektroaktif türün göç etkisi en aza indirilir. Destek elektrolitin derişimi, analit derişiminin 50–100 katı olduğunda, toplam akımın analit tarafından taşınan kısmı sifıra yaklaşır. Elektrostatik göç, elektroaktif olmayan destek elektrolit tarafından sağlanır. Bunun sonucunda analitin zıt yüklü elektroda göç etme hızı, uygulanan potansiyelden önemli ölçüde bağımsız hale gelir. Yani bütün çaba analiz edilecek maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyon ile gelmesi içindir.

Artık akım: Her polarogramda bir artık akım vardır. Artık akımın nedenleri; destek elektrolit çözeltisinde bulunan safsızlıklar ve yükleme akımıdır. Destek elektrolit çözeltisinde bulunabilecek safsızlıklar arasında; az miktarda çözünmüş oksijen, damıtık sudan gelen ağır metal iyonları ve destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar sayılabilir. Bu kaynaklardan gelen yabancı maddelerin derişimleri çok düşük olduğundan belirgin dalga vermezler, ancak toplam etkileri artık akım olarak gözlenir.

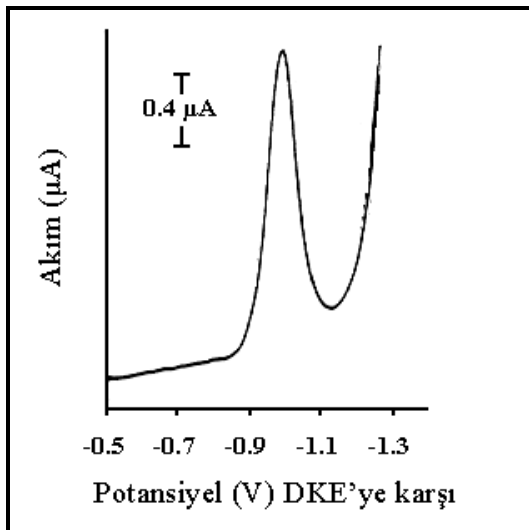
Artık akımın ikinci önemli bileşeni yükleme akımıdır. Yükleme akımı, potansiyel uygulanan cıva damlasının çözeltiye göre yüklü olmasından kaynaklanır. Bu akım

pozitif veya negatif olabilir. Yaklaşık $-0,4$ V'dan daha negatif olan potansiyellerde, dc kaynağından gelen aşırı miktardaki elektronlar, her bir cıva damlacığının yüzeyini negatif yüklerle yükler. Bu aşırı elektronlar damla ile birlikte düşer. Her bir damla oluşurken yeniden yüklenir ve bunun sonucunda sürekli bir akım oluşur. Uygulanan potansiyel $-0,4$ V'dan daha pozitif ise, cıva çözeltiye göre pozitif olarak yüklenir. Böylece her damla oluşurken elektronlar cıva yığına doğru itilir ve negatif bir akım oluşur. Yaklaşık $-0,4$ civarında ise cıva yüzeyi yüksüz olup yükleme akımı sıfır olur. Bu yükleme akımı bir bakıma faradayik olmayan bir akım tipidir. Çünkü yük, elektrot/çözelti ara yüzeyi boyunca taşınırken, bir yükseltgenme indirgenme işlemine sebep olmaz. Sonuçta polarografik metodun duyarlılığı faradayik olmayan artı akımın büyüklüğüne bağlıdır.

2.2.2. Diferansiyel puls polarografisi (DPP)

1960'larda normal polarografi, birçok laboratuarda analitik bir araç olarak önemini kaybetti. Bunun en önemli sebebi, oldukça düşük miktarlardaki tayinlerin gerçekleştirilebildiği spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla bu yöntemin geride kalmasıydı. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının yeterince iyi olmamasının nedeni; elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan yükleme akımının, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer yükleme akımının ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa, daha küçük değerlerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar. Polarografik yöntemlerin duyarlılığını arttırmak amacıyla puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir.

Şekil 2.6 diferansiyel puls polarografi cihazlarında kullanılan uyarma işlemini göstermektedir. Burada her bir damlaya belli genlikte potansiyel pulsları uygulanarak faradayik akım oranı artırılmaktadır. Cıva damlasının ömrünün son 50 ms'si içinde 50 mV'luk bir puls uygulanır. Burada damla ile puls arasında uyum sağlamak için, damla önceden belirlenen anlarda mekanik olarak düşürülür.



Şekil 2.7. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği

Diferansiyel puls polarografisinin önemli bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri arasında 0,04 ile 0,05 V kadar fark olan maddeleri bile ayırabilmesidir. Oysaki klasik ve normal puls polarografisi için bu fark yaklaşık 0,2 V civarındadır, aksi takdirde dalgalarda iyi bir ayırma elde edilemez. Ancak daha da önemlisi, diferansiyel puls polarografisi duyarlılığı oldukça artırır. Diferansiyel puls polarografisinin yüksek duyarlılığı iki sebebe atfedilebilir. Bunlardan birincisi, faradayik akımın artması, ikincisi ise yükleme akımının azalmasıdır. Birincisini açıklamak için, potansiyel aniden 50 mV arttırıldığında (puls uygulaması) elektrodu çevreleyen yüzey tabakasında meydana gelen olayları inceleyelim. Bu tabakada elektroaktif bir tür var ise, analit derişimi yeni potansiyeli karşılayacak seviyeye düşer ve bir akım artışı gözlenir. Klasik polarografide bu akım artışı gözlenmez. Elektroda potansiyel pulsu uygulandığında ara yüzey uyarılır, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının yaklaşık sabit olduğu anda yani damla ömrünün sonuna doğru sifıra yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek sureti ile faradayik olmayan artık akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlık da artar. Diferansiyel puls polarografisi ile 10^{-8} M mertebelerinde madde tayinleri yapılabilmektedir.

Diferansiyel puls polarografisi tekniğinin normal puls polarografisinden farkı DPP’de puls genliğinin sabit olmasıdır. Belli bir sürede doğrusal olarak artan bir potansiyel üzerine sabit genlikte pulslar bindirilmiştir. Puls genliği 50–100 mV olabilir. Diferansiyel puls polarografisinde puls ilavesinin damla sonuna doğru yapılmasının nedeni burada faradayik akımın maksimum yükleme akımının minimum olmasıdır. Ayrıca pulslar damlayan cıva elektroduna damlama süresinin sonuna doğru uygulandığı için puls süresi içinde elektrodun alanı neredeyse sabittir.

Duyarlılığın ve ayırma gücünün iyi olması, kısa sürede ve ucuz cihazlarla eser miktardaki tayinlerin yapılabilmesinden dolayı DPP en yaygın kullanılan elektroanalitik tekniklerdendir.

2.2.3. Polarografide nitel analiz

Polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde elde edilen S-dalgasından nitel analiz yapılır. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($I_{d/2}$ 'ye karşılık gelen potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Polarogramlardan ölçülen $E_{1/2}$ değerleri, belirli bir ortamda her elektroaktif madde için nicel bir özellik taşır. Eğer iki ayrı türün $E_{1/2}$ 'leri aynı ortamda aynı ise, yani pikleri çakışiyorsa, destek elektrolit yada pH'nın değiştirilmesiyle veya kompleksleştirici ilavesiyle bu pikler birbirinden ayrılabilir.

Voltametrde akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve Ilkovic tarafından türetilmiştir ve bu eşitlik “Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği” olarak bilinir:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad \text{dir.}$$

Burada;

E : Uygulanan potansiyel (mV)

$E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli (mV)

i : Akım şiddeti (μA)

i_d : Difüzyon akımı (μA)

n : Aktarılan elektron sayısı

F : Faraday sabiti (96500 C/mol)

Ölçülen akım şiddeti i , difüzyon akımının yarısına eşit olduğunda yani $i = i_d / 2$ olduğunda; $\log[(i_d - i) / i] = 0$ olur. Bunun sonucunda da $E = E_{1/2}$ olur. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ belirli bir tür için sadece ortamın pH'sına ve destek elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektroaktif maddenin derişimine bağlı değildir. İki elektroaktif maddenin birbirinden ayrık polarografik dalga verebilmeleri için bunların $E_{1/2}$ değerleri arasında 100 mV'tan fazla bir farkın olması gerekir. Bu farkın 100 mV'tan daha az olduğu durumlarda iki dalga birbiri ile örtüşür. Örtüşen dalgalar ortamın pH'sını veya destek elektrolit türünü değiştirerek ya da ortama analizi yapılacak maddelerden biri ile kompleks oluşturabilen bir ligand ekleyerek birbirinden ayrılabilir.

2.2.4. Polarografide nicel analiz

Polarografide difüzyon akımı, sınır akımı ile artık akım arasındaki farktır ve büyüklüğü elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır. Ayrıca polarografik ve voltametrik analizlerde analitin ihmal edilecek kadar az kısmı elektrolizlendiğinden, madde tüketimi söz konusu değildir. Bu yüzden difüzyon akımı nicel analizde kullanılır. İlkovic difüzyon akımının nelere bağlı olduğunu incelemiş ve

$$I_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

denklemini türetmiştir. Burada;

- I_d : Difüzyon akımı (μA)
 D : Difüzyon katsayısı (cm^2 / s)
 m : Cıva akış hızı (g/s)
 t : Bir damlanın kopma süresi (s)
 C : İndirgenen maddenin derişimi (mmol/L)
 n : Aktarılan elektron sayısı

Belirli bir analit için sabit şartlarda (sıcaklık, cıva akış hızı, damla ömrü) $k = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ olup akım sadece derişime bağılı olur ve derişimle akım arasındaki ilişki aşağıdaki formülde verildiğı gibi basitleştirilebilir.

$$I_d = k \cdot C$$

Polarografide nicel analiz için aşağıdaki yöntemler kullanılır;

1. Doğrudan karşılaştırma
2. Kalibrasyon grafiğı yöntemi
3. Standart ilave yöntemi

Doğrudan karşılaştırma yöntemi: Tayini yapılmak istenen analitin bilinen derişimde bir çözeltisi hazırlanır (standart çözeltisi) ve polarogramı alınır. Daha sonra derişimi hesaplanmak istenen çözeltinin polarogramı alınır. Her iki polarogramdan elde edilen difüzyon akımları karşılaştırılır ve orantı yolu ile bilinmeyen derişim hesaplanır.

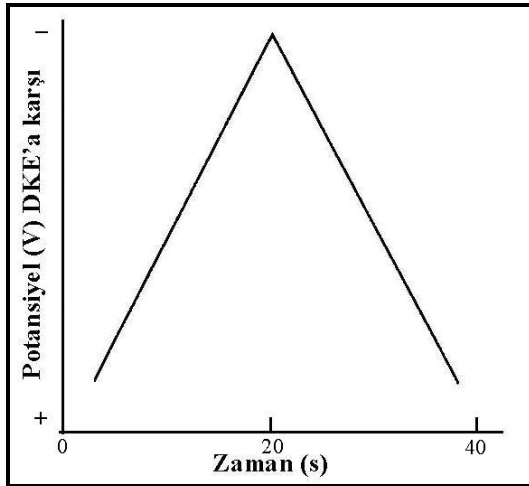
Kalibrasyon grafiğı yöntemi: Tayini yapılmak istenen analitin saf hali alınıp bundan bilinen derişimlerde standart çözeltiler hazırlanır. Daha sonra her birinin polarogramı alınır ve difüzyon akımları ölçülür. Derişimlere karşılık gelen difüzyon akımları grafiğı geçirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilir. Bilinmeyen derişimdeki çözeltinin de polarogramı alınarak difüzyon akımı ölçülür ve elde bu akım değerine karşılık gelen derişim kalibrasyon doğrusundan bulunur.

Standart ilave yöntemi: Tayini yapılmak istenen analit çözeltisinin polarogramı alınıp difüzyon akımı ölçülür. Daha sonra bu analit çözeltisine, aynı maddenin bilinen

derişimdeki çözeltilisinden bilinen hacimlerde ilaveler yapılarak her ilaveden sonra polarogramlar alınır. Difüzyon akımları ölçülerek derişime karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın akım eksenine olan uzaklığı bilinmeyen derişimine karşılık gelir.

2.2.5. Dönüşümlü voltametri (CV)

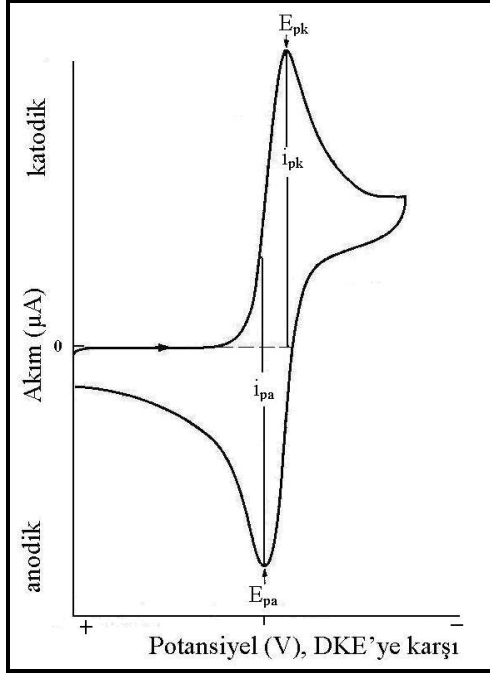
Dönüşümlü voltametride çalışma elektroduna uygulanan gerilim taraması belirli yönde (negatif ya da pozitif) belirli bir potansiyel değerine kadar uygulanır ve aynı tarama hızında potansiyel ters çevrilir. Negatif potansiyeller yönündeki tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama ise ters tarama olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir. Şekil 2.8'de dönüşümlü voltametride elektroda uygulanan gerilim programı görülmektedir.



Şekil 2.8. Dönüşümlü voltametride zaman-potansiyel değişimi

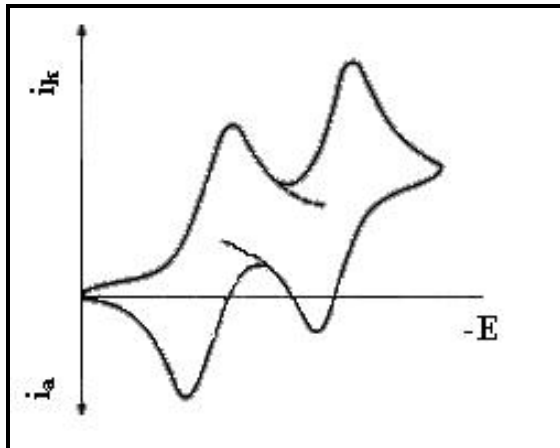
Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli E_{pk} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pk} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli E_{pk}

arasında $(0,0592/n)$ V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Buradaki n aktarılan elektron sayısıdır. Şekil 2.9'da tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 2.9. CV ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

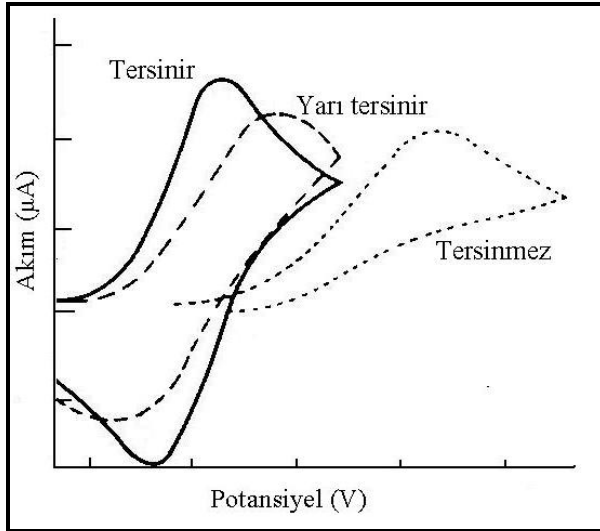
Ortamda iki aşamada indirgenebilen bir elektroaktif madde ya da iki ayrı potansiyelde indirgenen iki farklı elektroaktif madde bulunuyorsa elde edilecek dönüşümlü voltamogram Şekil 2.10'da görüldüğü gibidir.



Şekil 2.10. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin dönüşümlü voltamogramı

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi potansiyelerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutulmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

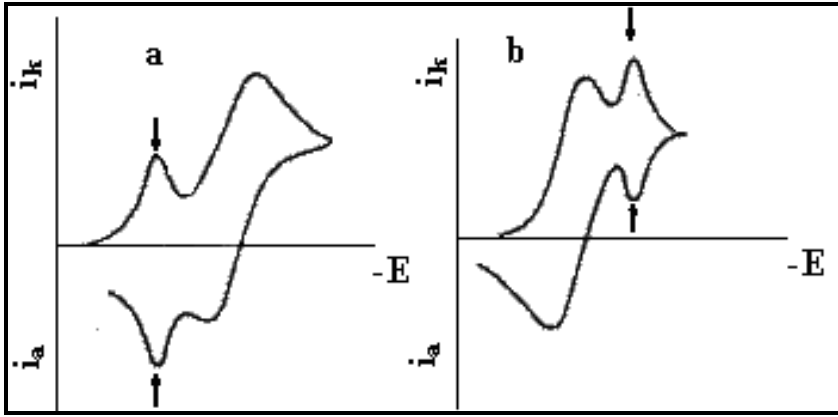
Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrı potansiyelerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle ΔE_p değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri taramada bir pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde de ileri yöndeki pik akımı potansiyel tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik potansiyeli potansiyel tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerine ise pik akımı belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi tarama hızının kareköküne göre artar. Şekil 2.11'de tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için geri dönüşümlü voltamogramları görülmektedir.



Şekil 2.11. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltamogramları

Bazı durumlarda bir elektrot tepkimesini izleyen çözelti tepkimesinin ürünleri elektroaktif ise dönüşümlü voltamogramlarda bunlara ait pikler de gözlenir ve böylece elektron aktarımı olayına ait mekanizmanın ayrıntısı ortaya çıkarılır. Yüzeye

tutunmuş bir maddenin elektrot tepkimesinde, ölçülen pik akımının değeri uygulanan gerilim tarama hızının karekökü ile değil, tarama hızı ile doğru orantılıdır. Elektrot tepkimesine giren maddenin ve ürünün kuvvetli bir biçimde elektrot yüzeyine tutunduğu durumlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.12'da görülmektedir.



Şekil 2.12. (a) elektrot tepkimesinde ürünün adsorpsiyonu
(b) elektrot tepkimesinde tepkenin adsorpsiyonu

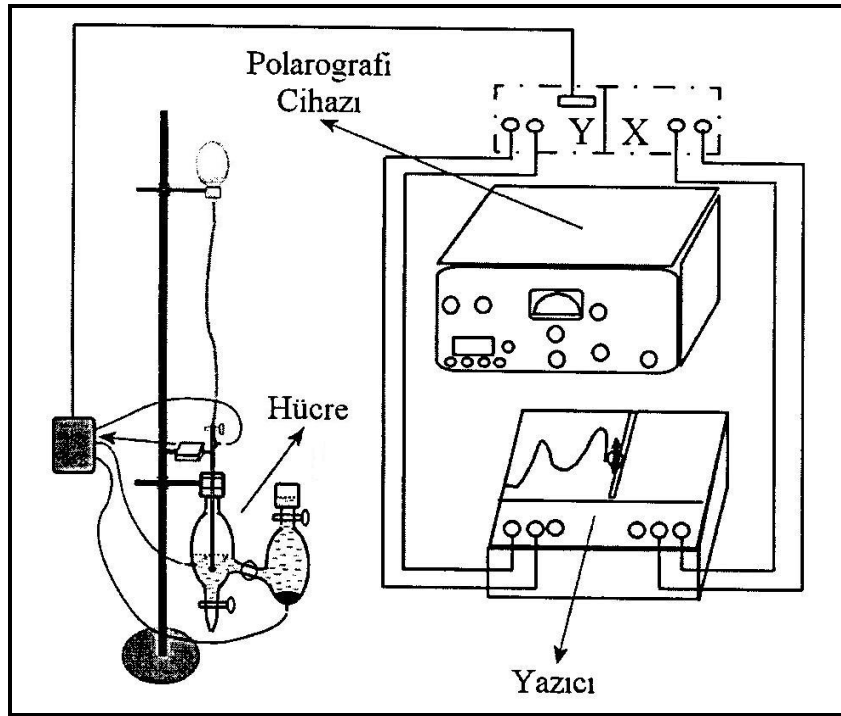
Dönüşümlü voltametri, rutin nicel analizlerde kullanılmadığı halde, organik ve inorganik yapıdaki elektroaktif türlerin yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve kinetik çalışmaları için önemli bir araçtır.

3. DENEYSEL KISIM

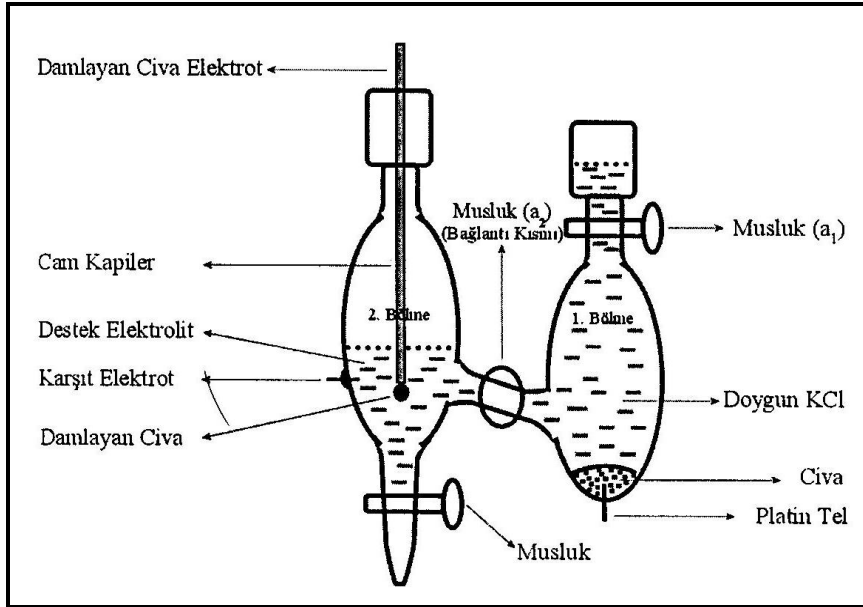
3.1. Materyal ve Metot

3.1.1. Polarografi sistemi

Diferansiyel puls polarografi sistemi (DPP) ; puls polarografisi cihazı, kaydedici, kaluasek hücresi, damlayan cıva elektrodu ve zaman ayarlı damla düşürücüden oluşmaktadır. Çalışmamızda PAR model 174A polarografik analizör kullanılmıştır. Polarografi cihazının ana kısımları şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Polarografi cihazı



Şekil 3.2. Polarografi (klausel) hücresi

Pik akımlarının uygulanan potansiyele karşı kaydedildiği X-Y yazıcı Linseis LY 1600'dür. Pik yüksekliklerinin dolayısıyla hassasiyetin değiştirilebildiği Y (akım, μA) CR (akım aralığı) değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Y eksenine karşılık gelen akım değerleri*

Y : 5 mV/cm	0,1 $\mu\text{A/cm}$
Y : 10 mV/cm	0,2 $\mu\text{A/cm}$
Y : 20 mV/cm	0,4 $\mu\text{A/cm}$
Y : 50 mV/cm	1,0 $\mu\text{A/cm}$

*(X : 0,05 V/cm ; CR : 0,2)

3.1.2. Elektrotlar

Damlayan cıva elektrot

Diferansiyel puls polarografisi çalışmalarında, çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrotu ile dönüşümlü voltametri çalışmalarında yer alan asılı cıva damla elektrodunda kullanılan cıva Merck'ten sağlanmıştır.

Damlayan cıva elektrot klausek hücre sine yerleştirilir. Damlayan cıva elektrot da damla büyüklüğü cıva hazne yüksekliği ve kapiler çapına bağlıdır. Damla hızı zaman ayarlı mekanik bir vurucu ile ayarlanır ve 0,5, 1 ve 2 saniyede damla oluşturabilir. Tüm çalışmalarda (kolon yüksekliği çalışmaları hariç) cıva haznesi sabit bir yükseklikte tutulmuştur. DC çalışmalarında kapiler karakteristiği olarak kabul edilen $m^{2/3} t^{1/6}$ değeri $1,95 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$ olarak hesaplanmıştır. Burada m cıva kütle akış hızı (mg/s), t ise damla ömrüdür (s).

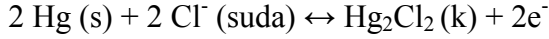
Diferansiyel puls polarografisi ile eser düzeyde madde tayini yapıldığı için kullanılan cıvanın oldukça temiz olması gerekmektedir. Bu yüzden kirlenen cıva aşağıda önerilen yöntemle temizlenmiştir.

Cıvanın temizlenmesi; Kirlenen cıva behere alındıktan sonra yaklaşık on dakika boyunca bagetle karıştırılarak, üzerinden çeşme suyu geçirilmiştir. Cıvanın üzerindeki çeşme suyu uzaklaştırıldıktan sonra bir litrelik cam mezüre doldurulmuş ve birkaç defa saf su ile çalkalanmıştır. Platin elek mezürün üst kısmında tutularak, cıva platin elekten geçirilerek ince zerrecikler halinde mezürde bulunan saf sudan geçirilmiştir. Bu işlem beş defa tekrarlanmıştır. Daha sonra 15 M'lık HNO_3 çözeltisi 1:4 oranında (HNO_3 : H_2O) seyreltilerek 3 M'lık HNO_3 çözeltisi (cıva yıkama suyu) hazırlanmıştır. Cıva yıkama suyu bir litrelik mezüre alınmış ve daha sonra yine platin elek mezürün üst kısmında tutularak, cıva platin elekten yıkama suyu içerisine zerrecikler halinde süzümüştür. Bu işlemde beş kez tekrarlandıktan sonra mezüre saf su konularak aynı işlem tekrarlanmıştır. Saf sudan geçirme işlemi asitlik giderilinceye kadar tekrarlanmıştır. Cıvanın asitliğinin giderip giderilmediği turnusol kağıdı ile kontrol edilmiştir. Asitliği giderilen cıva süzgeç kağıdı ile iyice kurutulduktan sonra cıvanın temizlenip temizlenmediği polarogramlar alınarak kontrol edilmiştir.

Doygun kalomel elektrot (DKE)

Doygun kalomel elektrot polarografi çalışmalarında referans elektrot olarak kullanılır. Doymuş kalomel elektrodun hazırlanması için; önce temizlenmiş cıva,

klausek hücresinin referans elektrot kısmına konulmuştur. Daha sonra yaklaşık 25 mL damıtık suda doymun KCl çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan doymun KCl çözeltisi referans hücresi bölmesinde bulunan cıva üzerine eklenmiştir. Burada doymun kalomel olan Hg_2Cl_2 aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşmuştur;



Karşıt elektrot

Platin tel karşıt elektrot olarak kullanılmış ve klausek hücresinde bulunan analit çözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır.

3.1.3. pH metre

HANNA marka HI 8521 model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanılmıştır.

3.1.4. HPLC cihazı

HPLC sistemi olarak, Agilent 1100 HPLC sistemi, taşıyıcı faz olarak asetonitril/ H_2O [80: 20 (v/v) %] ve 150 mm Zorbax Eclipse XDB C_{18} (tanecik büyüklüğü 5 μm) kolonu ve UV dedektör kullanılmıştır.

3.1.5. Dönüşümlü voltametri cihazı

Dönüşümlü voltametri cihazı olarak, Bioanalytical Systems (BAS 100 W) sistemi, elektrot olarak asılı cıva damlası elektrodu, referans elektrot olarak doymun kalomel elektrot (DKE), karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır.

3.1.6. Reaktifler, çözeltiler ve hazırlanmaları

Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler, analitik saflıktadır (Merck).

Britton-Robinson tampon çözeltisi(B-R tamponu)

Britton-Robinson tampon çözeltisinin hazırlanması için 2,3 mL saf asetik asit, 2,7 mL %85'lik fosforik asit ve 2,5 g borik asit karıştırılıp damıtık su ile 1 L'ye tamamlandı. Hazırlanan B-R tamponundan 100 mL lik kısımlar alınıp üzerine 2,0 M NaOH veya 2,0 M HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH'sı istenilen değerlere ayarlanmıştır. Bu yöntemle pH 3,0 ile pH 10,0 arasında B-R tampon çözeltileri hazırlandı.

HCl destek elektrolit çözeltisi

Yoğunluğu 1,15 g/mL ve %37'lik (m/m) derişik HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek, pH metre yardımı ile pH 1,0 ve 2,0 çözeltileri hazırlanmıştır.

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

Standart triflumizol (saflığı % 99,9) Nippon Soda (Tokyo, Japonya) firmasından alınmıştır. Triflumizol $1,0 \times 10^{-3}$ M stok çözeltisi hacimce %50 saf etil alkolde çözülerek hazırlanmıştır. 0,0034 g triflumizol 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etil alkolde çözülerek hacim damıtık su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

$1,0 \times 10^{-4}$ M triflumizol içeren Trifmin ® çözeltisi

$1,0 \times 10^{-4}$ M triflumizol içeren 0,0113 g Trifmin ® 100 mL'lik ölçülü balona alınarak 50 mL saf etil alkolde çözülerek, hacim damıtık su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

0,10 M Co(II) çözeltisi

2,9100 g kobalt nitrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Ni(II) çözeltisi

2,9100 g nikel nitrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cd(II) çözeltisi

3,0800 g kadmiyum nitrat $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cr(III) çözeltisi

4,0000 g krom nitrat $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Pb(II) çözeltisi

3,3100 g kurşun nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Zn(II) çözeltisi

2,6100 g çinko nitrat $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cu(II) çözeltisi

3,3200 g bakır nitrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M NO₃⁻ çözeltisi

0,8500 g sodyum nitrat Na NO₃, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M SO₄²⁻ çözeltisi

1,4200 g sodyum sülfat Na₂SO₄, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M F⁻ çözeltisi

0,5800 g potasyum florür KF, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cl⁻ çözeltisi

0,5900 g sodyum klorür NaCl, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M I⁻ çözeltisi

1,5 g sodyum iyodür NaI, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

1,0x10⁻³ M Tifensulfuron-metil çözeltisi

0,0039 g tifensulfuron-metil katısı tartılıp, 10,0 mL'lik ölçülü balona alındı. 5,0 mL etil alkol ve 5,0 mL saf su ile hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

1,0x10⁻³ M Prokloraz çözeltisi

0,0038 g prokloraz katısı tartılıp, 10,0 mL'lik ölçülü balona alındı. 5,0 mL etil alkol ve 5,0 mL saf su ile hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

1,0x10⁻³ M Penkonazol çözeltisi

0,0029 g penkonazol katısı tartılıp, 10,0 mL'lik ölçülü balona alındı. 5,0 mL etil alkol ve 5,0 mL saf su ile hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2. Polarografik Çalışmalar

3.2.1. Polarografik ölçümler

Triflumizolün diferansiyel puls polarogramları geniş bir pH aralığında kaydedilmiştir. Bunun için ilk olarak HCl çözeltisi kullanılarak pH 1,0 – 2,0'de polarogramlar kaydedilmiş daha sonra pH 3,0–9,0 arasında hazırlanan B-R tampon çözeltilerinden polarogramlar elde edilmiştir. Hazırlanan bu tampon çözeltiler aynı zamanda destek elektrolit görevi de görmektedir. pH 1,0'den başlayarak pH 9,0'a kadar her pH'da triflumizolün polarografik davranışları incelenmiştir.

Polarografi hücresine 10,0 mL hacmindeki destek elektrolit çözeltisi konulduktan sonra çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirilmiş ve 0,0 V ile -1,8 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Destek elektrolitin polarogramı kaydedildikten sonra içerisine 0,2 mL 1,0x10⁻³ M triflumizol çözeltisi ilave edilmiştir. Tekrar azot gazı geçirildikten sonra polarogramlar 0,0 V'dan negatif yönde potansiyel taraması yapılarak kaydedilmiştir. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak elde edilmiştir.

Triflumizolün destek elektrolitte kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için 10,0 mL pH 2,0 (10⁻² M HCl) çözeltisi polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle

%99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra -0,2 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra hücreye $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol çözeltisinden bilinen hacimlerde eklenerek, polarogramlar kaydedilmiştir. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Ticari ilaç (Trifmin®)

Triflumizolün ticari ilaçtaki tayini için, 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisi polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra ve -0,2 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra bu hücreye 1,0 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M triflumizol içeren Trifmin® çözeltisi eklenmiş ve polarogram tekrar kaydedilmiştir. Trifmin® içerisindeki triflumizolün tayini için $1,0 \times 10^{-3}$ M standart triflumizol çözeltisinden 0,1 mL'lik eklemeler yapılarak polarogramları kaydedilmiştir. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Toprak ve göl suyu örnekleri

Toprak örneklerinin hazırlanması

Toprak numunelerinin hazırlanması için, öncelikle toprak örnekleri oda sıcaklığında kurutulmuştur. 2,00 g toprak örnekleri bir beher içerisine alınmış ve üzerine önce 4,0 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol çözeltisi daha sonra 8,0 mL etil alkol ve 8,0 mL saf su ilave edilerek toprak içerisinde $2,0 \times 10^{-4}$ M triflumizol çözeltisi elde edilmiştir. Triflumizol ile toprak etkileşiminin sağlanması için örnekler, oda sıcaklığında 2 saat çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Tanık çözeltisinin hazırlanması için 2,00 g toprak örneğine sadece 10,0 mL etil alkol ve 10,0 mL saf su ilave edilmiştir. Çalkalamalı su banyosunda bekletilen örnekler daha sonra 5 dakika süreyle 5000 rpm'de santrifüj edilmiş ve santrifüjden sonra üstteki berrak kısım dekantasyonla alınmıştır.

Toprak numunesindeki triflumizolün DPP tayini için. ilk olarak 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisi ve 1,0 mL toprak tanık çözeltisi polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirilerek -0,2 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol standart çözeltisinden bilinen hacimlerde standart eklemeler yaparak toprak numunesinde kalibrasyon grafiği için veriler elde edilmiştir.

Toprak numunesinde triflumizolün geri kazanım çalışmaları için 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisi ve 1,0 mL $2,0 \times 10^{-4}$ M triflumizol içeren toprak numunesi polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirilerek -0,2 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra bu çözeltiliye triflumizolün $1,0 \times 10^{-3}$ M standart çözeltisinden 0,2 mL'lik ilaveler yapılarak ve polarogramları kaydedilmiştir. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Göl suyu örnekleri

Triflumizolün göl suyundaki tayini için göl suyu numuneleri Ankara Göksu göletinden elde edilmiştir. 10,0 mL göl suyu örneklerine triflumizol derişimi $2,0 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde, 4,0 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol çözeltisinden ilave edilmiştir. Daha sonra 3,0 mL etil alkol ve 3,0 mL saf su ile toplam hacim 20,0 mL yapılmıştır. Triflumizol ile göl suyu etkileşiminin sağlanması için örnekler, oda sıcaklığındaki çalkalamalı su banyosunda 2 saat bekletilmiştir. Tanık çözeltisi 10,0 mL göl suyu örneğine 5,0 mL etil alkol ve 5,0 mL saf su ilave edilerek hazırlanmıştır.

Göl suyu numunesinde triflumizol tayini için ilk olarak 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisi ve 1,0 mL göl suyu tanık çözeltisi polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirilerek -0,2 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol standart çözeltisinden bilinen hacimlerde standart eklemeler yaparak kalibrasyon grafiği için veriler elde edilmiştir.

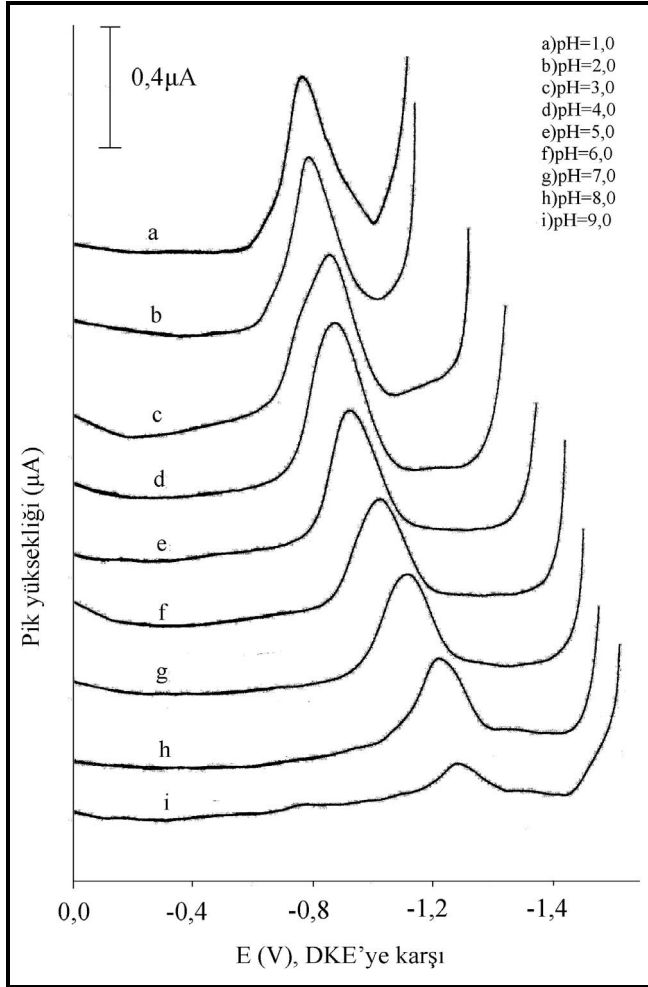
Göl suyu numunesinde geri kazanım çalışmaları için 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisi ve 1,0 mL $2,0 \times 10^{-4}$ M triflumizol içeren göl suyu numunesi polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirilerek -0,2 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır Daha sonra bu çözeltiye triflumizolün $1,0 \times 10^{-3}$ M standart çözeltisinden 0,2 mL'lik ilaveler yapılarak polarogramları kaydedilmiştir. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Triflumizolün Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Triflumizolün elektrokimyasal davranışının incelenmesi için diferansiyel puls polarografisi yöntemi kullanılmıştır. Triflumizolün diferansiyel puls polarogramları geniş bir pH aralığında incelenmiştir. pH 1,0–2,0 çözeltilerinin hazırlanması için derişik HCl çözeltisi kullanılmıştır. B-R tampon çözeltisinden 100'er mL'lik kısımlar alınarak 2 M NaOH ya da 2 M HCl ilaveleri ile pH 3,0 ile pH 9,0 arasında değişen tampon çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu tampon çözeltiler aynı zamanda destek elektrolit görevi görmektedir. pH 1,0'den başlayarak pH 9,0'a kadar her pH'da triflumizolün polarografik davranışı incelenmiştir.

Polarografi hücresine 10,0 ml hacmindeki destek elektrolit çözeltisi konulduktan sonra çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirildi. Destek elektrolitin polarogramı kaydedildikten sonra üzerine 0,2 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol çözeltisi ilave edilmiştir. Tekrar azot gazı geçirildikten sonra polarogramlar değişik pH'larda kaydedilmiştir. Şekil 4.1'te triflumizol için pH 1,0'den başlayarak pH 9,0'a kadar elde edilen DPP polarogramları görülmektedir.



Şekil 4.1. Triflumizolün çeşitli pH'lardaki DPP polarogramları

4.1.1. pH etkisi

Triflumizol ile yapılan pH taraması çalışması sonucunda triflumizolün indirgenmesinin pH'ya kuvvetle bağlı olduğu anlaşılmıştır. Yapılan çalışmalarda pH 1,0 – 9,0 arasında triflumizole ait tek bir indirgenme piki görülmüştür. Bu indirgenme pikinin potansiyeli pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaymış ve pik yüksekliği de pH arttıkça azalmıştır. Triflumizol'ün indirgenme piklerine pH etkisi Çizelge 4.1'de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Triflumizolün çeşitli pH'lardaki pik akımları ve pik potansiyelleri

pH	Pik akımı, i_p (μA)	İndirgenme potansiyeli, E_p (V)
1,0	1,10	-0,80
2,0	1,17	-0,81
3,0	1,00	-0,88
4,0	1,04	-0,89
5,0	0,86	-0,94
6,0	0,70	-1,03
7,0	0,68	-1,13
8,0	0,52	-1,23
9,0	0,24	-1,32

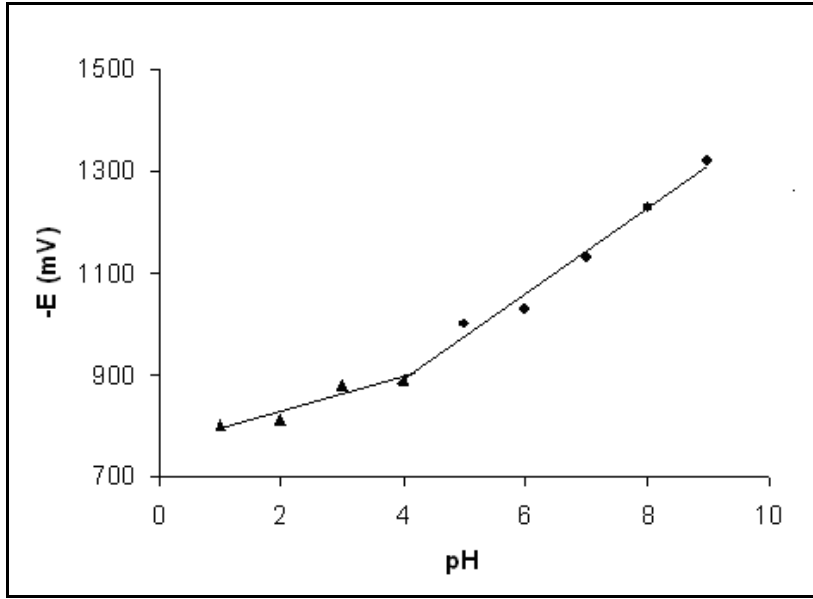
Pik potansiyeli (E_p), pH artışı ile daha negatif potansiyel değerlerine kaymıştır (Şekil 4.2). pH'ya karşı E_p grafiğinden iki doğrusal kısım elde edilmiş ve pH ile pik potansiyeli arasındaki bağıntılar aşağıdaki gibidir.

$$E_p \text{ (mV)} = - 34,0 \text{ pH} - 760 \quad (\text{pH } 1,0 - 4,0) \quad r = 0,973$$

$$E_p \text{ (mV)} = - 84,0 \text{ pH} - 554 \quad (\text{pH } 4,0 - 9,0) \quad r = 0,988$$

pH 1,0 – 4,0 arasındaki bağıntıdan görüldüğü gibi birim pH artışıyla triflumizolün indirgenme piki 34,0 mV'luk kayma göstermiştir. pH 4,0 – 9,0 arasındaki artış daha keskindir ve birim pH değişiminde pik kayması 84 mV'dur.

Triflumizolün indirgenme piki için yapılan pH taramasından elde edilen sonuçlar, indirgenme potansiyellerinin pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığını göstermiştir. Bu da triflumizolün indirgenmesinin asidik pH'larda daha kolay olduğunu, bazik pH'lara gidildikçe indirgenmenin zorlaştığını göstermektedir.

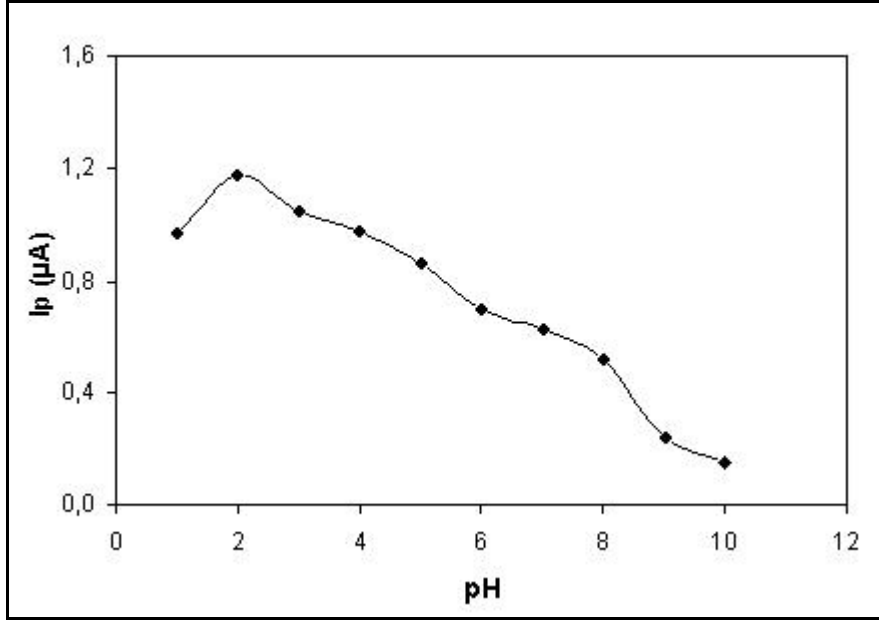


Şekil 4.2. Triflumizolün pik potansiyellerine pH etkisi

DPP çalışmalarından elde edilen verilere göre pH'ya karşı E_p değerleri grafiğe geçirildiğinde pH 4,0 civarında bir kırılma ve iki doğrusal kısım elde edilmiştir. pH 4,0 civarındaki bu kırılma triflumizolün yaklaşık pK_a değerine (3,7) karşılık gelmektedir.

Triflumizolün tayini için maksimum pik yüksekliğini tespit etmek amacıyla pH 1,0 - 9,0 arasındaki indirgenme pikleri incelenmiştir. Bunun için destek elektrolit olarak pH 1,0 – 2,0 (10^{-2} M HCl) ve pH 3,0 – 9,0 için Britton-Rabinson tampon çözeltileri kullanılmıştır. Diferansiyel puls polarografisi çalışmaları sonucunda triflumizolün pik akımının pH 2,0'de maksimum olduğu daha yüksek pH'larda azalarak neredeyse kaybolduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'te görüldüğü gibi en yüksek pik akımı pH 2,0'de gözlenmiştir. Bu yüzden triflumizolün destek elektrolitteki ve gerçek numunelerdeki tayinleri için en uygun pH'nın 2,0 olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.3. Triflumizolün pik akımlarına pH etkisi

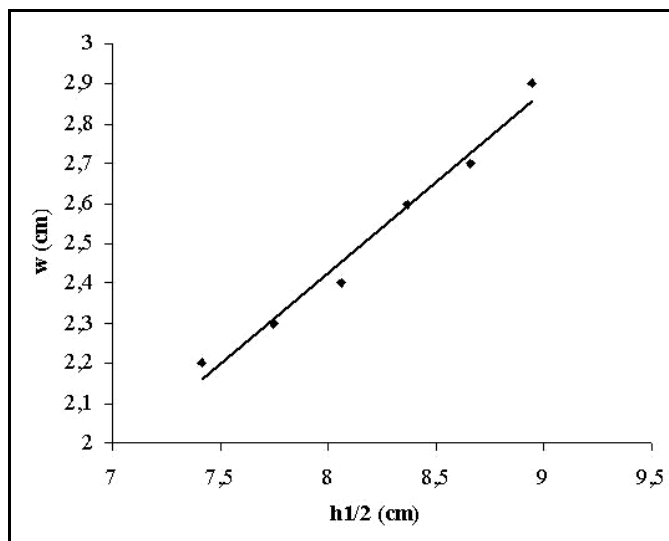
Triflumizolün optimum tayin koşullarının belirlenebilmesi için değişik destek elektrolitler kullanılarak polarogramlar kaydedilmiş ve en duyarlı indirgenme piki pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisinde gözlenmiştir. Bazı destek elektrolitleri triflumizolün ($2,0 \times 10^{-5}$ M) pik akımına etkisi Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Çeşitli destek elektrolitlerin etkisi

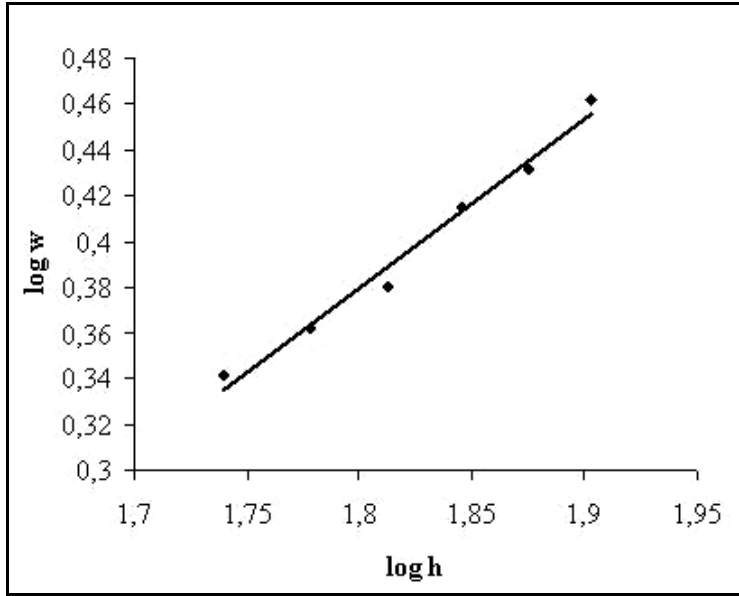
Destek elektrolit çözeltileri	pH	Triflumizolün pik akımı, i_p (μA)	Triflumizolün pik potansiyeli, E_p (mV), DKE’ a karşı
H ₂ SO ₄	2,0	0,20	-0,76
H ₃ PO ₄	2,0	0,24	-0,74
B-R tamponu	2,0	0,30	-0,73
HCl	2,0	0,78	-0,80
HClO ₄	2,0	0,42	-0,69

4.1.2. Polarografik dalganın özellikleri

Triflumizolün polarografik dalgalarının özelliklerini incelemek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak kolon yüksekliğinin DC polarogramları üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için polarografi hücresine 10,0 ml pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisi konulduktan sonra $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık triflumizol çözeltisinden 0,5 mL eklenmiştir. Cıva haznesinin yüksekliği 55–80 cm arasında değiştirilerek 5'er cm aralıklarla DC polarogramları kaydedilmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda kolon yüksekliği arttıkça difüzyon akımının da arttığı gözlenmiştir. Kolon yüksekliği değiştirilmesi kapiler özellikleri de değiştirmekte yani cıva damla ömrü ile cıva akış hızı da değişmektedir. Difüzyon akımının dalga yüksekliği (w) ve kolon yüksekliği (h) verilerinden yararlanarak; kolon yüksekliğinin kareköküne ($h^{1/2}$) karşı dalga yüksekliği (w) grafiğe geçirilmiş ve grafiğin doğrusal olduğu görülmüştür (Şekil 4.4). Ayrıca kolon yüksekliğinin logaritmasına ($\log h$) karşı dalga yüksekliği ($\log w$) grafiğe geçirildiğinde, doğrunun eğimi 0,74 olarak bulunmuştur (Şekil 4.5). Bu değer triflumizolün indirgenme reaksiyonunun hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollü olduğunu gösterir. Log w -log h grafiğinin eğiminin 0,5'e yakın olması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü, 1'e yakın olması ise adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir [30].



Şekil 4.4. Cıva kolon yüksekliğine ($h^{1/2}$) karşı dalga yüksekliği (w) grafiği



Şekil 4.5. Cıva kolon yüksekliğine karşı (log h) dalga yüksekliği (log w) grafiği

4.1.3. Difüzyon katsayısının hesaplanması

Triflumizol için difüzyon akım sabiti k [$k = 607n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$] ve difüzyon katsayısı D İlkoviç eşitliğine göre hesaplanmıştır.

$$I_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

Bu eşitlikte;

i_d : Difüzyon akımı (μA)

n : aktarılan elektron sayısı (mol,e)

C : konsantrasyon (mmol/L)

D : difüzyon katsayısı (cm^2/s)

m : cıvanın akış hızı (g/s)

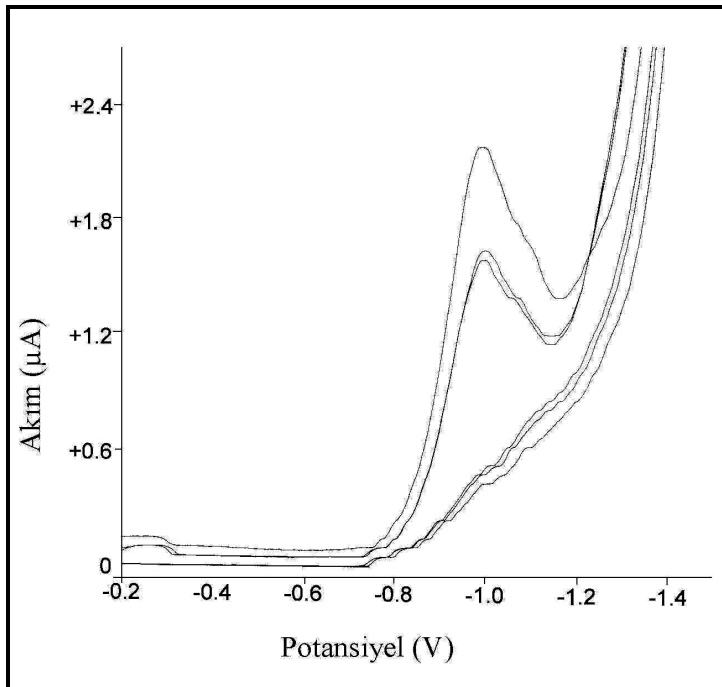
t : damla ömrü(s)

Difüzyon sabitinin bulunması için ilk olarak m ve t değerleri belirlendi. Bu amaçla 50 cıva damlası için geçen süre kaydedildi ve buradan tek bir cıva damlasının ömrü belirlendi. Kapiler özellik olarak kabul edilen $m^{2/3} t^{1/6}$ değeri $1,95 mg^{2/3} s^{-1/2}$ olarak hesaplandı. Difüzyon akımı değeri pH 2,0'de elde edilen DC polarogramından

hesaplanmıştır. Tüm bu değerler İlkoviç eşitliğinde yerine konulduğunda D difüzyon katsayısı $2,40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. Yine aynı değerlerle difüzyon akım sabiti k değeri 5,95 olarak bulunmuştur [31].

4.1.4. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları

Triflumizolün asılı cıva damla elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisinde değişik tarama hızlarına karşı incelenmiştir. Bunun için 10,0 ml $4,0 \times 10^{-4}$ M triflumizol içeren hücreden 5 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Triflumizolün asılı cıva damla elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltamogramlarının alınması için -0,20 V'dan başlanarak -1,80 V'a kadar önce negatif yönde daha sonrada pozitif yönde potansiyel taraması yapılmıştır. Potansiyel taramaları 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25, 10, 5 mV/s'lik tarama hızlarında yapılmıştır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, negatif yöndeki potansiyel taramasında -0,996 V'da tek bir katodik pik elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Triflumizolün dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı;100 mV/s)

Triflumizolün 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25, 10, 5 mV/s tarama hızlarında elde edilen pik akımları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Dönüşümlü voltametri (CV) tarama hızı ve pik akımı değerleri

Tarama hızı (mV/s)	Pik akımı(μ A)
1000	4,842
750	4,119
500	3,325
250	2,397
100	1,583
75	1,380
50	1,157
25	0,8186
10	0,5174
5	0,2791

Elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğunun incelenmesinde dönüşümlü voltametri çalışmaları önemli bilgiler verir. Bu amaçla tarama hızının kareköküne karşı $v^{1/2}$, pik akımı değerleri grafiğe geçirilir. Bu verilerden elde edilen doğru denklemi aşağıda verilmiştir.

$$I_p(\mu A) = 0,15 v^{1/2} (mV/s) + 0,0406 \quad r = 0,999$$

Elde edilen $i_p - v^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir [32]. Ayrıca $\log v$ 'ye karşı $\log i_p$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğru denklemi aşağıda verilmiştir.

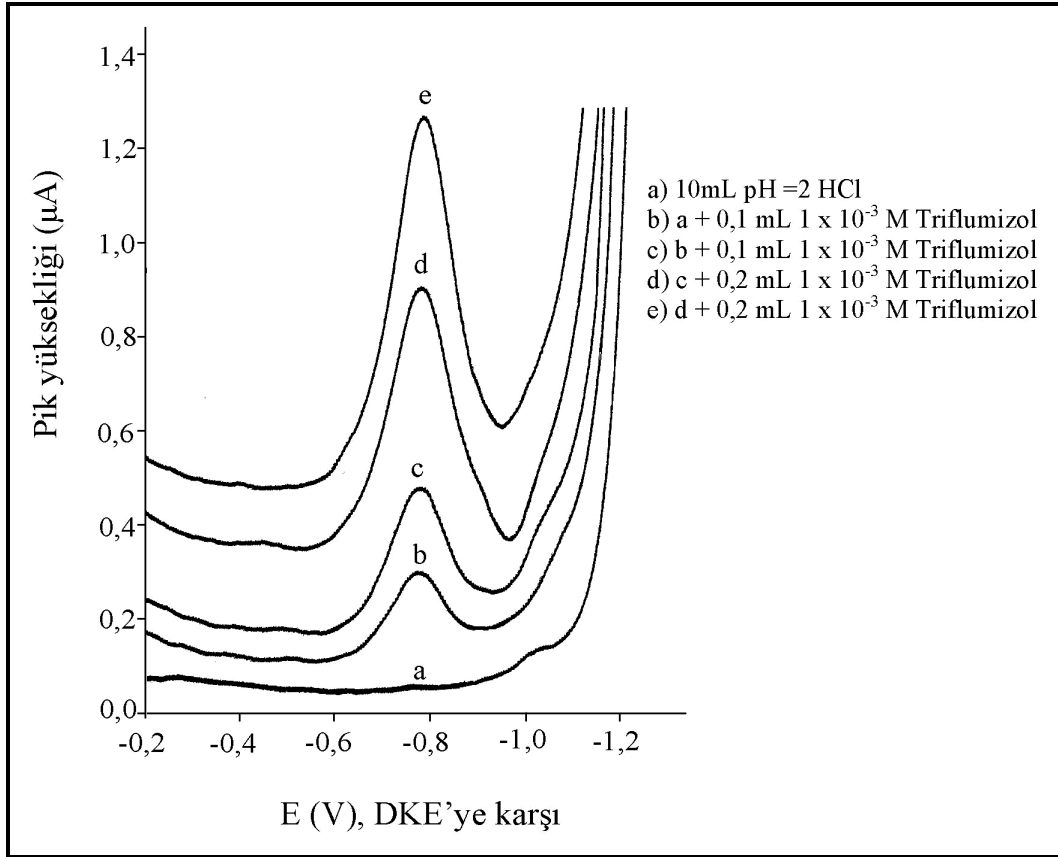
$$\log I_p(\mu A) = 0,51 \log v (mV/s) - 0,829 \quad r = 0,996$$

Bu eşitlikte görüldüğü gibi doğrunun eğiminin 0,5 civarında olması (0,51) reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir [33]. Pozitif yönde yapılan potansiyel taramasında herhangi bir anodik pikin gözlenmemesi, tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, triflumizolün indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğunu gösterir [34].

4.2. Triflumizolün Tayini ve Analitik Uygulamaları

4.2.1. Triflumizolün destek elektrolitteki tayini

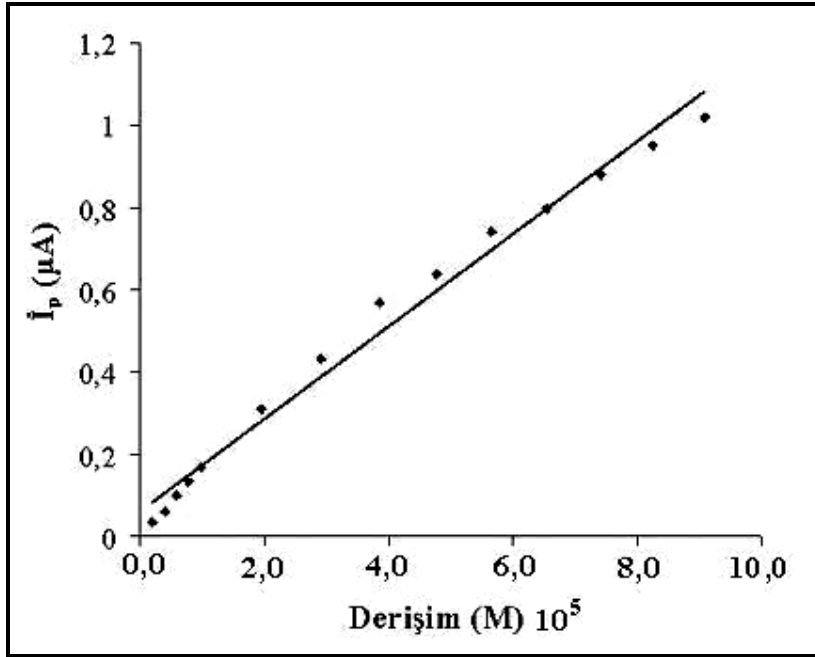
Triflumizolün tayini için en duyarlı indirgenme piki pH 2,0'de bulunmuştur. Potansiyel tarama hızı 5 mV/s ve puls genliği 50 mV seçilmiştir. Potansiyel taraması -0,2 V ile -1,3 V arasında yapılmış ve triflumizole ait -0,81 V'ta bir indirgenme piki gözlenmiştir. Triflumizolün $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltisinden hücrede bulunan 10,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) destek elektrolit çözeltisine mL düzeyinde eklemeler yapılarak kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Şekil 4.7'de triflumizolün pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisinde diferansiyel puls polarogramları görülmektedir. pH 2,0 destek elektrolit çözeltisinde triflumizolün derişimine bağlı olarak pik akımının doğrusal olarak artması, bu molekülün tayininin diferansiyel puls polarografisi ile yapılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Triflumizolün pH 2,0 (HCl) çözeltisindeki tayini
(Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s)

Triflumizolün kalibrasyon grafiği için, $2,0 \times 10^{-6} - 1,2 \times 10^{-4}$ M derişim aralığında pik akımları ölçülmüştür. Kalibrasyon grafiği, $2,0 \times 10^{-6} - 9,10 \times 10^{-5}$ M aralığında doğrusallık göstermektedir ve doğru denklemi aşağıdaki gibidir. Şekil 4.8'de triflumizolün pH 2,0 (HCl) çözeltisindeki kalibrasyon grafiği görülmektedir.

$$\dot{I}_p (\mu A) = 1,12 \times 10^4 C + 0,061 \quad r = 0,993$$



Şekil 4.8. Triflumizolün pH 2,0 (HCl) çözeltisindeki kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırası ile $7,16 \times 10^{-7}$ M ve $2,39 \times 10^{-6}$ M'dır. LOD değeri $3 \times S_b/m$ 'ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ 'e göre hesaplanmıştır. Burada, S_b $3,00 \times 10^{-6}$ M triflumizol çözeltisinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. Triflumizol'ün kalibrasyon verileri

	Destek elektrolit	Toprak	Göl suyu
Ölçülen potansiyel (V)	-0,810	-0,75	-0,76
Doğrusal aralık (M)	$2,0 \times 10^{-6}$ - $9,10 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-6}$ - $5,66 \times 10^{-5}$	$3,98 \times 10^{-6}$ - $7,41 \times 10^{-5}$
Eğim ($\mu\text{A M}^{-1}$)	$1,12 \times 10^4$	$1,14 \times 10^4$	$1,32 \times 10^4$
Kesim noktası (μA)	0,061	0,0487	0,2055
Korelasyon katsayısı	0,993	0,997	0,994
Gözlenebilirlik sınırı (LOD),M	$7,16 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^{-6}$
Tayin sınırı (LOQ),M	$2,39 \times 10^{-6}$	$3,91 \times 10^{-6}$	$4,04 \times 10^{-6}$
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (B.S.S.%)	1,10	0,63	0,73
Pik akımının tekrarlanabilirliği (B.S.S.%)	5,87	5,16	3,52

4.2.2. Girişim etkisi

Triflumizolün tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliğini belirlemek için bazı inorganik anyonların (NO_3^- , SO_4^{2-} , I^- , Cl^- , F^-) ve metal katyonlarının [Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Cr(III) , Cd(II) , Pb(II) , Zn(II) , Ca(II) , Mg(II)] triflumizolün tayinine girişim etkileri incelenmiştir. Bu iyonlar triflumizolün tayininin yapıldığı toprak ve göl suyu numunelerinde bulunabilecek iyonlardır. Girişim etkileri, herhangi bir yabancı iyon olmadığında triflumizolün DPP pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranı alınarak % olarak verilmiştir. Çizelge 4.5'de $2,0 \times 10^{-5}$ M triflumizol, $2,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M olarak alınan bazı anyon ve katyonların girişim etkileri verilmektedir. Yapılan çalışmalarda en fazla girişim etkisi gösteren anyonlar F^- ve I^- olarak belirlenmiştir. NO_3^- ve SO_4^{2-} varlığında önemli bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Cr(III) ve Cd(II) iyonlarının yüksek derişimlerinde önemli girişim etkisi gözlenmiştir. Çünkü bu iki iyonun indirgenme potansiyelleri triflumizolün (-0,81 V) indirgenme potansiyeline oldukça yakındır ve düşük derişimlerde kısmen gözlenen örtüşme yüksek derişimlerde triflumizolün tayinini engelleyecek kadar

yüksektir. Co (II), Cu (II), Ni (II), Pb(II) ve Zn (II) iyonları için girişim etkisi oldukça azdır. Bu iyonların varlığında triflumizolün geri kazanımı %92 – %103 arasındadır. Çizelge 4.5’de triflumizolün pik akımlarına bazı iyonların etkisi toplu olarak gösterilmiştir.

Ayrıca triflumizolün tayinine tifensulfuron-metil, prokloraz ve penkonazol gibi diğer bazı pestisitlerin etkisi incelenmiştir. Elektroaktif olmayan prokloraz ve penkonazol varlığında triflumizolün pik yüksekliğinde önemli değişiklik gözlenmemiştir. Elektroaktif olan tifensulfuron-metil varlığında ise triflumizolün indirgenme potansiyeli (-0,80 V) ile tifensulfuron-metilin indirgenme potansiyelinin (-0,88 V) birbirine yakın olması nedeniyle girişim etkisi göstermiştir.

Çizelge 4.5. Triflumizolün pik akımlarına bazı iyonların girişim etkileri

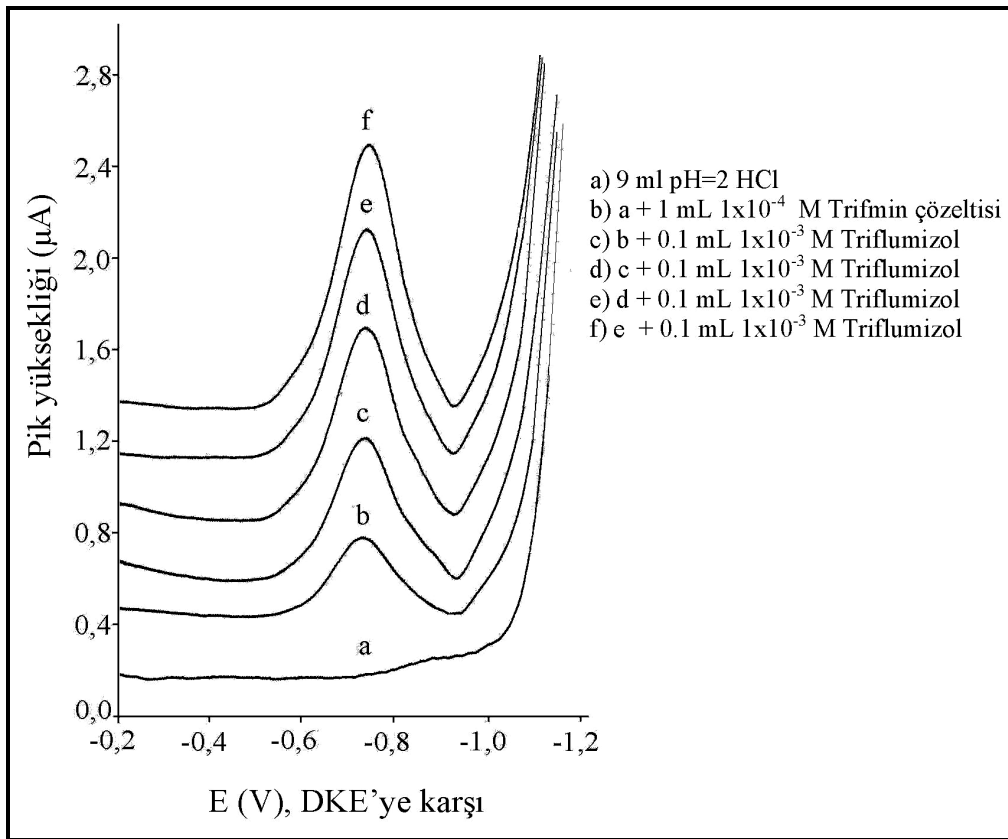
Girişim etkisi incelenen iyonlar	Girişim etkisi incelenen iyonların derişimleri (2×10^{-5} M)	Girişim etkisi incelenen iyonların derişimleri (1×10^{-4} M)	Girişim etkisi incelenen iyonlar	Girişim etkisi incelenen iyonların derişimleri (2×10^{-5} M)	Girişim etkisi incelenen iyonların derişimleri (1×10^{-4} M)
Ni ²⁺	95	93	Mg ²⁺	96	95
Cu ²⁺	93	93	Ca ²⁺	100	95
Pb ²⁺	103	92	SO ₄ ²⁻	98	96
Zn ²⁺	102	95	NO ₃ ⁻	100	96
Cr ³⁺	100	*	F ⁻	88	77
Co ²⁺	101	100	Cl ⁻	100	94
Cd ²⁺	100	*	I ⁻	80	50

*Pik örtüşmesi

4.2.3. Triflumizolün ticari ilaçtaki DPP ile tayini

Triflumizolün tayini için geliştirilen yöntem, triflumizolün ticari ilaç formülasyonu olan Trifmin® içerisindeki triflumizol tayini için de uygulanmıştır. Trifmin® %30 oranında (etiketlenen yüzde) triflumizol içermektedir. Çalışmalarda triflumizol

yönünden $1,0 \times 10^{-4}$ M olan Trifmin® çözeltileri hazırlanmıştır. Bunun için 0,115 g Trifmin® tartılıp, 100 mL ölçülü balona alınmış ve 50,0 mL etil alkolde çözülerek, hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra polarografi hücresindeki 10 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) destek elektrolitinde bulunan, $2,0 \times 10^{-5}$ M triflumizol içeren Trifmin® çözeltisinin polarogramı alındıktan sonra, aynı çözeltiliye $2,0 \times 10^{-5}$ M triflumizol olacak şekilde, triflumizolün standart çözeltisinden ilaveler yapılmıştır. Şekil 4.9'te ticari ilaçtaki triflumizolün tayini için elde edilen geri kazanım pikleri görülmektedir.



Şekil 4.9. Triflumizolün ticari ilaçta (Trifmin®) DPP ile tayini (Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s)

Elde edilen polarogramlardan ticari ilaçtaki etkin madde yüzdesinin hesaplamasına geçilmiştir. DPP ile yapılan çalışmalardan Trifmin® içerisinde bulunan triflumizol miktarı % 30,2 olarak bulunmuştur. Bağıl standart sapma % 1,59 ve bağıl hata % 0,77 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Triflumizolün ticari ilaçtaki (Trifmin®) tayini

	DPP	HPLC
Etiketlenen yüzde (%)	30	30
Bulunan yüzde (%)	30,2	30,9
B.S.S. (%)	1,59	1,65
B.H. (%)	0,77	2,87
<i>t</i> -testi	0,29 [2,36]*	
<i>F</i> -testi	1,13 [9,12]*	

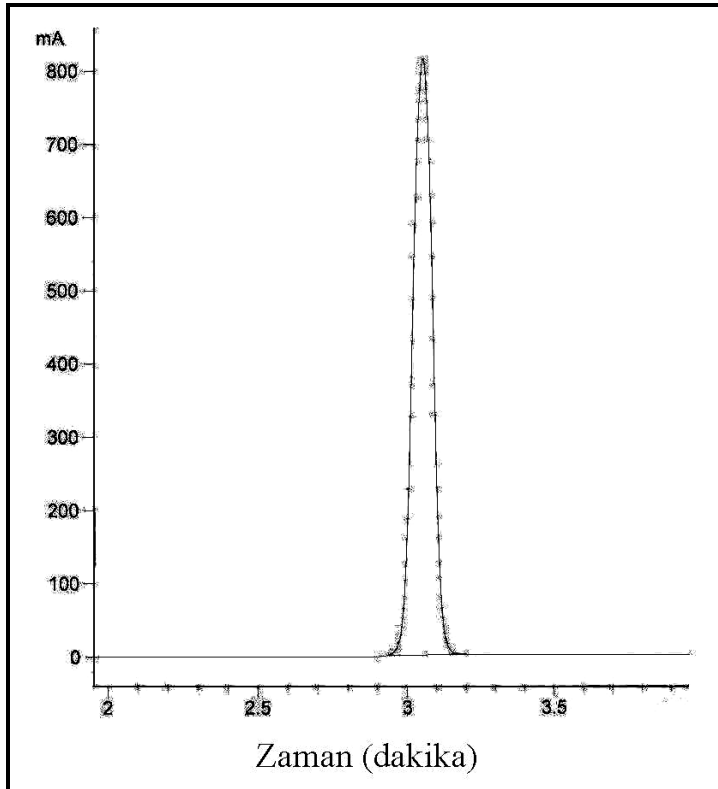
*Deney sayısı DPP için 4, HPLC için 5, köşeli parantez içindeki değerler *t* ve *F* testinin % 95 güven aralığındaki teorik değerleridir.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu tespit etmek amacıyla diferansiyel puls polarografisi ile elde edilen sonuçlar HPLC yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İki metodun doğrulukları ve kesinlikleri *t*-testi ve *F*-testi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların istatistiksel analizi ile *t*-testi ve *F*-testi çalışmaları dikkate alındığında her iki metodun doğruluk ve kesinlikleri arasında önemli bir fark olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.6). % 95 güven seviyesindeki deneysel *t*-testi değeri [0,29] teorik değerden [2,36] daha küçük bulunmuştur. Bu sonuç iki metodun doğrulukları arasında fark olmadığını göstermektedir. % 95 güven seviyesindeki deneysel *F*-testi değeri [1,13], teorik değerden [9,12] daha küçük bulunmuştur. Bu da iki metodun kesinlikleri arasında bir fark olmadığını göstermektedir.

Ayrıca ticari ilaçta triflumizol tayini için geri kazanım çalışmaları da yapılmıştır. $1,0 \times 10^{-5}$ M triflumizol içeren Trifmin® çözeltisinin pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisinde polarogramları kaydedilmiş ve bu çözeltiliye derişimi $1,0 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde triflumizolün $1,0 \times 10^{-3}$ M standart çözeltisinden ilaveler yapılarak ve polarogramı alınmıştır. Bu işlem dört kez tekrarlanmıştır. Çizelge 4.7'te triflumizolün ticari ilaçtaki geri kazanım çalışması sonuçları verilmiştir.

4.2.4. Triflumizol'ün ticari ilaçta HPLC ile tayini

Triflumizolün ticari ilaçtaki tayini için HPLC yöntemi karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Triflumizolün ticari ilacı olan Trifmin® %30 oranında triflumizol içermektedir. Bu metotta cihaz olarak Agilent 1100 HPLC sistemi, taşıyıcı faz olarak asetonitril/ H₂O [80: 20 (v/v) %] ve 150 mm Zorbax Eclipse XDB C₁₈ (tanecik büyüklüğü 5 µm) kolonu ve UV (234,4 nm) dedektör kullanılmıştır. Şekil 4.10'de Trifmin® için HPLC metodu ile elde edilen pikler görülmektedir. HPLC ile yapılan çalışmalardan Trifmin® içerisinde bulunan triflumizol miktarı % 30,9 olarak bulunmuş, bağıl standart sapma % 1,65 ve bağıl hata % 2,87 olarak hesaplanmıştır. DPP ve HPLC ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, *t*-testi ve *F*-testine göre yöntemlerin doğruluk ve kesinlikleri arasında fark olmadığı anlaşılmıştır (Çizelge 4.6).



Şekil 4.10. Triflumizolün ticari ilaçta (Trifmin®) HPLC ile tayini

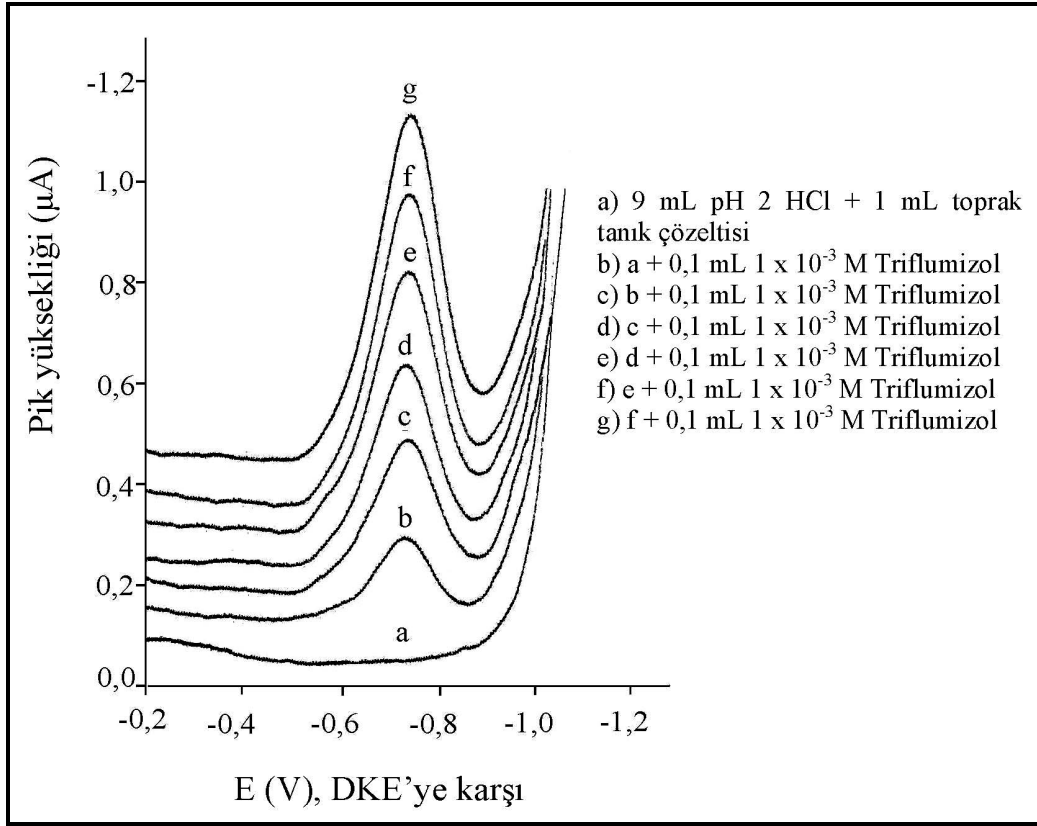
4.2.5. Triflumizol'ün toprak ve göl suyundaki tayini

Triflumizolün tayini için geliştirilen yöntem, toprak ve göl suyu numunelerine ilave edilen triflumizol tayini için de uygulanmıştır.

Toprak numunelerine ilave edilen triflumizol tayini

Triflumizolün topraktaki tayini için ilk olarak toprak numuneleri oda sıcaklığında kurutulmuştur. 2,00 g toprak örneklerine 4,0 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol, 8,0 mL etil alkol, 8,0 mL saf su ilave edilmiştir. Toprak numunelerindeki triflumizol derişimi $2,0 \times 10^{-4}$ M'dır. Triflumizol ile toprak etkileşiminin sağlanması için örnekler, oda sıcaklığında 2 saat çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Tanık çözeltisinin hazırlanması için 2,00 g toprak örneğine 10,0 mL etil alkol ve 10,0 mL saf su ilave edilmiştir. Bekletilen örnekler daha sonra beş dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüj edilmiş ve santrifüjden sonra üstteki berrak kısım dekantasyonla alınarak polarografi hücresine aktarılmıştır.

Toprak numunesinde triflumizol tayini için, ilk olarak polarografi hücresindeki 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisine 1,0 mL toprak tanık çözeltisinden ilave edilmiş ve polarogramı alınmıştır. Daha sonra $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol standart çözeltisinden belirli hacimlerde standart eklemeler yapılarak kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Şekil 4.11'te topraktaki triflumizol tayini için elde edilen polarogramlar görülmektedir.

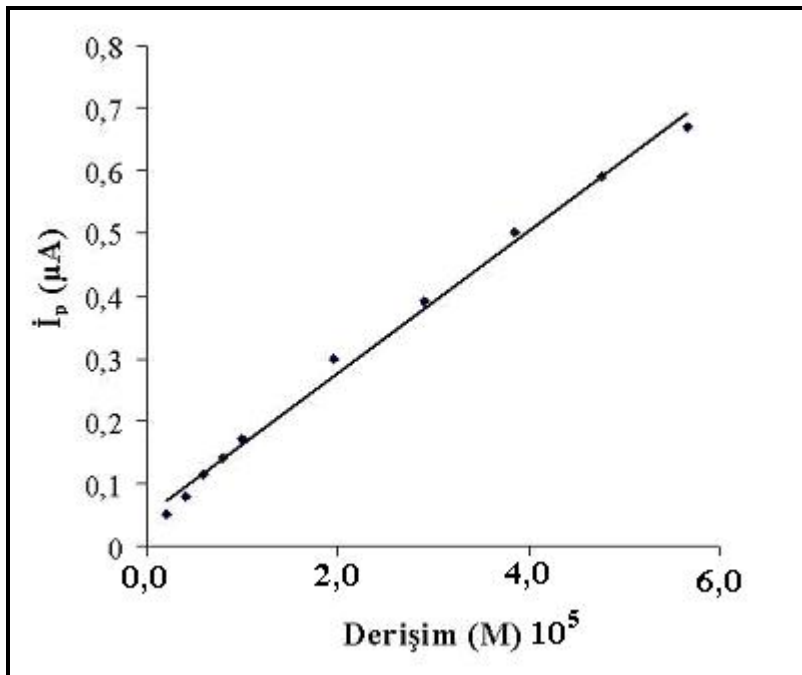


Şekil 4.11. Triflumizolün topraktaki tayini
(Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s)

Triflumizolün topraktaki tayini için elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi aşağıda verilmiştir. Elde edilen bu kalibrasyon grafiğinden çalışma aralığı $2,00 \times 10^{-6}$ - $5,66 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Şekil 4.12’de triflumizolün toprak numunesindeki kalibrasyon grafiği görülmektedir.

$$I_p(\mu A) = 1,14 \times 10^4 (M) + 0,0487 \quad r = 0,997$$

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri sırası ile $1,17 \times 10^{-6}$ M ve $3,91 \times 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır. LOD değeri $3 \times S_b/m$ ’ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ ’e göre hesaplanmıştır. Burada S_b $4,00 \times 10^{-6}$ M triflumizol içeren toprak numunesinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 4.4’de gösterilmiştir.



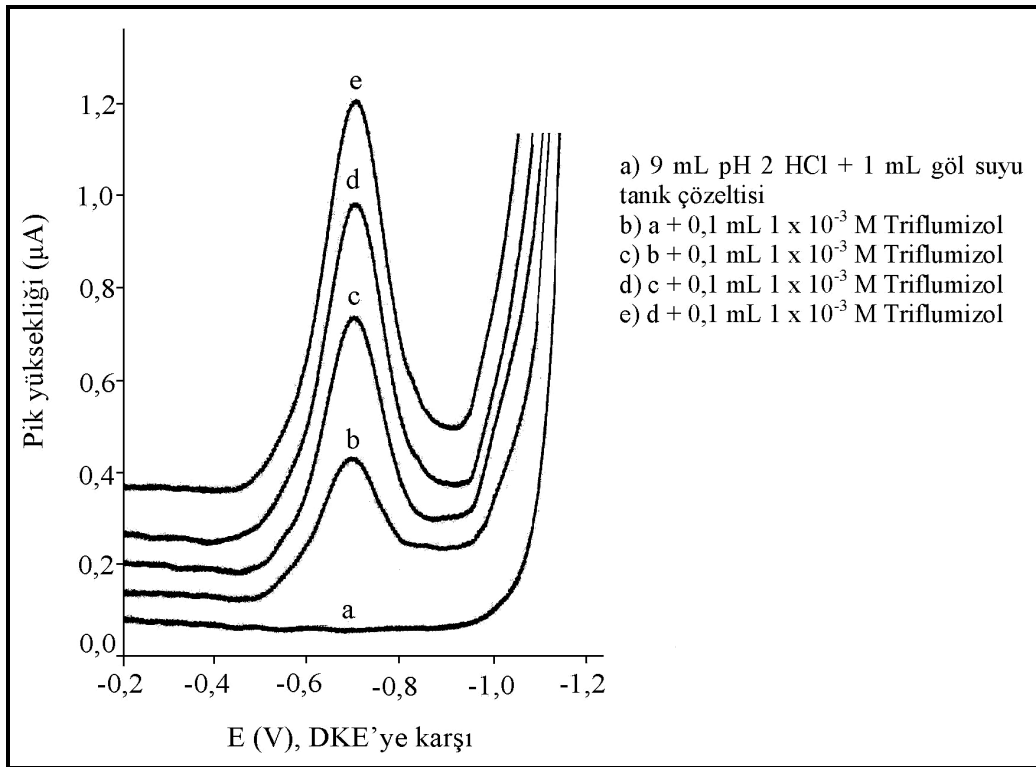
Şekil 4.12. Triflumizolün toprak numunesindeki kalibrasyon grafiği

Ayrıca hazırlanan toprak numunesine eklenen triflumizolün geri kazanım çalışmaları da yapılmıştır. Bunun için triflumizolün polarografi hücresindeki derişimi $2,0 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisine 1,0 mL $2,0 \times 10^{-4}$ M içeren toprak numunesinden ilave edilmiş ve polarogramı alınmıştır. Daha sonra bu çözeltiye çözeltideki derişimi $2,0 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde triflumizolün $1,0 \times 10^{-3}$ M stok çözeltisinden ilave edilmiş ve polarogramı alınmıştır. Bu işlem beş kez tekrarlanmış ve geri kazanım çalışması sonuçları Çizelge 4.7’te verilmiştir.

Göl suyu numunelerine ilave edilen triflumizol tayini

Triflumizolün göl suyundaki tayini için 10,0 mL göl suyu örneklerine, 4,0 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol çözeltisinden ilave edilmiştir. Daha sonra 3,0 mL etil alkol ve 3,0 mL saf su ile toplam hacim 20,0 mL yapılmıştır. Göl suyu numunelerindeki triflumizol derişimi $2,0 \times 10^{-4}$ M’dir. Triflumizol ile göl suyu etkileşiminin sağlanması için örnekler, oda sıcaklığındaki çalkalamalı su banyosunda 2 saat bekletilmiştir. Tanık çözeltisinin hazırlanması için 10,0 mL göl suyu örneğine 5,0 mL etil alkol ve 5,0 mL saf su ilave edilmiştir.

Göl suyu numunesinde triflumizol tayini için ilk olarak hücrede bulunan 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisine 1,0 mL göl suyu tanık çözeltisinden ilave edilmiş ve polarogramı alınmıştır. Daha sonra $1,0 \times 10^{-3}$ M triflumizol standart çözeltisinden bilinen hacimlerde standart eklemeler yapılarak kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Şekil 4.13'te göl suyundaki triflumizol tayini için elde edilen polarogramlar görülmektedir.

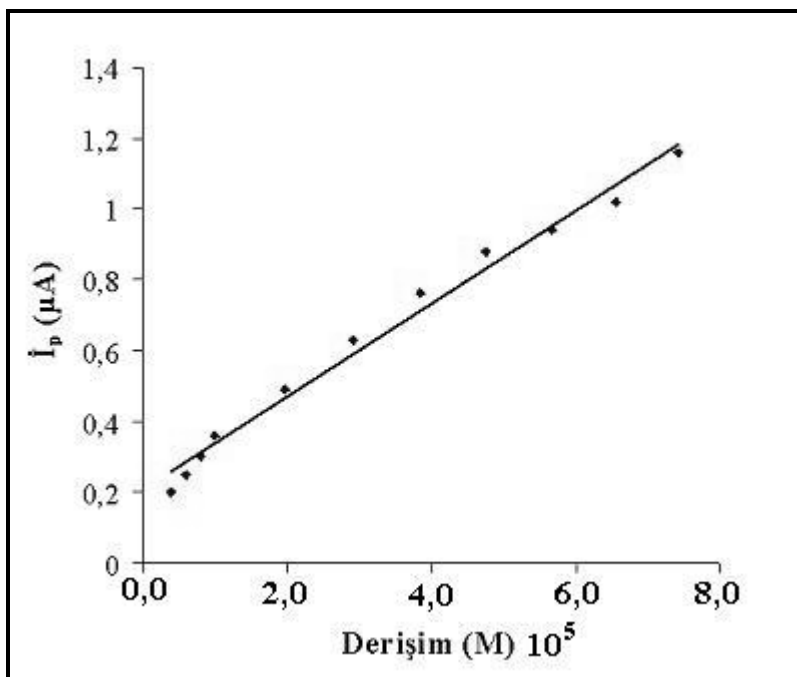


Şekil 4.13. Triflumizolün göl suyundaki tayini
(Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s)

Triflumizolün göl suyundaki tayini için elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi aşağıda verilmiştir. Elde edilen bu kalibrasyon grafiğinden çalışma aralığı $3,98 \times 10^{-6}$ – $7,41 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Şekil 4.14'de triflumizolün göl suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği görülmektedir.

$$I_p(\mu A) = 1,32 \times 10^4 (M) + 0,2055 \quad r = 0,994$$

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri sırası ile $1,21 \times 10^{-6}$ M ve $4,04 \times 10^{-6}$ M olarak hesaplanmıştır. LOD değeri $3 \times S_b/m$ 'ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ 'e göre hesaplanmıştır. Burada S_b $4,00 \times 10^{-6}$ M triflumizol içeren göl suyu numunesinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Triflumizolün göl suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği

Ayrıca hazırlanan göl suyu numunesine eklenen triflumizolün geri kazanım çalışmaları da yapılmıştır. Bunun için polarografi hücresindeki 9,0 mL pH 2,0 (10^{-2} M HCl) çözeltisine 1,0 mL $2,0 \times 10^{-4}$ M triflumizol içeren göl suyu numunesinden ilave edilmiş ve polarogramı alınmıştır. Daha sonra hücreye çözeltideki derişimi $2,0 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde triflumizolün $1,0 \times 10^{-3}$ M standart çözeltisinden ilaveler yapılarak polarogramları kaydedilmiştir. Bu işlem beş kez tekrarlanmış ve geri kazanım çalışması sonuçları Çizelge 4.7'te verilmiştir.

Toprak ve göl suyunda yapılan çalışmalar sonucunda topraktaki geri kazanım %102,1, göl suyundaki geri kazanım ise % 103,6 olarak bulunmuştur. Bağlı hatalar ise sırası ile % 2,10 ve % 3,60, bağlı standart sapma değerleri ise % 1,01 ve % 2,68'dir.

Çizelge 4.7. Triflumizolün gerçek numunelerdeki tayini

	Trifmin®	Toprak	Göl suyu
Eklenen miktar, M	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{-5}$
Bulunan miktar, M	$1,03 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-5}$	$2,12 \times 10^{-5}$
Geri kazanım (%)	102,8	102,1	103,6
B.S.S. (%)	1,57	1,01	2,68
B.H. (%)	+2,80	+2,10	+3,60

Deney sayısı ticari ilaç örnekleri için 4, toprak ve göl suyu örnekleri için 5'tir

Elde edilen sonuçlara göre triflumizolün DPP ile tayini için geliştirilen yöntem kesinlik ve doğruluk açısından kabul edilebilir hata sınırları içerisinde sonuçlar vermektedir.

5. SONUÇLARIN DERLENMESİ

Bu çalışmada triflumizolün diferansiyel puls polarografisi ile tayini için yöntem geliştirilmiştir. Literatürde triflumizolün elektroanalitik yöntemlerle tayinine rastlanmamış ve ilk kez çalışmamızda triflumizolün elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve tayini için bir yöntem önerilmiştir. Triflumizolün tayini için geliştirilen diferansiyel puls polarografisi yöntemi triflumizolün ticari ilacı olan Trifmin®, toprak ve göl suyundaki triflumizolün tayini için de uygulanmıştır.

1. Triflumizolün geniş bir pH aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve triflumizolün indirgenmesinin pH'ya kuvvetle bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda pH 1,0–9,0 arasında -0,800 V' tan -1,32 V kadar değişen potansiyellerde triflumizole ait tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. İndirgenme potansiyeli pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaymış ve pik yüksekliği de pH arttıkça azalmıştır. Bu da triflumizolün indirgenmesinin asidik pH'larda daha kolay gerçekleştiğini, pH artışı ile indirgenmenin zorlaştığını göstermektedir.

2. DPP çalışmalarından elde edilen verilere göre pH'ya karşı E_p değerleri grafiğe geçirildiğinde pH 4,0 civarında bir kırılma gösteren iki doğrusal kısım elde edilmiştir. pH 4,0 civarındaki bu kırılma triflumizolün yaklaşık pK_a (3,7) değerine karşılık gelmektedir.

3. Pik akımlarının pH artışı ile davranışı incelendiğinde en yüksek pik akımının pH 2,0'de olduğu görülmektedir. Bu yüzden triflumizolün tayini için optimum pH'nın 2,0 olduğuna karar verilmiştir.

4. Kolon yüksekliği ile difüzyon akım yüksekliğinin değişimi incelenmiş, yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler; elektrot reaksiyonuna hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

5. İlkoviç eşitliği kullanılarak, triflumizol için difüzyon katsayısı $2,40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve difüzyon akım katsayısı 5,95 olarak bulunmuştur.

6. Triflumizolün tayini için optimum koşullar belirlendikten sonra kalibrasyon grafiği hazırlanmış ve triflumizolün derişimine bağılı olarak pik akımın doğrusal olarak artması bu molekülün tayininin diferansiyel puls polarografisi ile yapılabileceğini göstermiştir. Elde edilen bu kalibrasyon grafiğinden çalışma aralığı $2,0 \times 10^{-6}$ - $9,10 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur.

7. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında pozitif yönde yapılan potansiyel taramasında herhangi bir anodik pikin gözlenmemesi ve tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması triflumizolün indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermektedir. Tarama hızının kareköküne karşı $v^{1/2}$, pik akımı değerleri grafiğe geçirilmiştir. $i_p - v^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olması olayın difüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Ayrıca $\log v$ 'ye karşı $\log i_p$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğru denkleminin eğiminin 0,5'e yakın olması (0,51) indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir.

8. Triflumizolün ticari ilaçtaki (Trifmin®) tayini için geri kazanım yüzdesi % 102,8, bağılı hata ise % 2,8 olarak bulunmuştur. Geri kazanım yüzdelerinin % 100'e yakın ve % bağılı hataların düşük olması bu metodun triflumizolün ticari ilaçtaki tayini için kullanılabileceğini göstermektedir.

9. Triflumizolün ticari ilaçtaki tayini için geliştirilen yöntemin yanı sıra karşılaştırmalı yöntem olarak HPLC kullanılmıştır. Geliştirilen DPP yönteminin doğruluğu HPLC yöntemi ile kontrol edilmiştir. DPP ve HPLC yöntemleri *t*-testi ve *F*-testi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların istatistiksel analizi yapılmış, *t*-testi ve *F*-testi çalışmaları dikkate alındığında her iki metodun doğruluk ve kesinlikleri arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

10. Triflumizolün toprak ve göl suyundaki tayini için ayrıca kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Triflumizolün derişimine bağılı olarak pik akımlarının doğrusal olarak artması triflumizolün toprak ve göl suyundaki tayininin diferansiyel puls polarografisi ile yapılabileceğini göstermiştir. Elde edilen bu kalibrasyon grafiklerinden triflumizolün topraktaki tayini için çalışma aralığı $2,0 \times 10^{-6}$ -

$5,66 \times 10^{-5}$ M, göl suyundaki çalışma aralığı $3,98 \times 10^{-6}$ – $7,41 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Toprak numunesinde yapılan çalışmalarda gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $1,17 \times 10^{-6}$ M ve $3,91 \times 10^{-6}$ M'dır. Göl suyu numunelerinde ise gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $1,21 \times 10^{-6}$ M ve $4,10 \times 10^{-6}$ M'dır.

11. Triflumizolün toprak ve göl suyundaki tayini için geri kazanım yüzdeleri sırasıyla %102,1 ve %103,6 olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma değerleri ise %1,01 ve %2,68'dir. Geri kazanım yüzdelerinin %100'e yakın olması sonuçların doğruluğunun, bağlı standart sapma değerlerinin düşük olması ise sonuçların kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar geliştirilen yöntemin toprak ve göl suyundaki triflumizol tayini için kullanılabileceğini göstermektedir.

12. Bazı pestisit ve iyonların triflumizolün tayinin için girişim etkileri incelendiğinde, birçok iyon için girişim etkisi gözlenmemiştir. Bu da triflumizolün tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Taşkaya, B., Nisan, *Tarımsal ekonomi araştırma enstitüsü-Bakış*, 5:4 (2004).
2. Gutrie, F. E., Perry, J. J., Introduction to Environmental Toxicology, *Elsevier*, North Holland, 80 (1980).
3. Gal, E., Aires, P., Chamarro, E. , Esplagas, S., Photochemical degradation of parathion in aqueous solution, *Water Resources*, 126(7): 911-915 (1992).
4. Chau, A. S. U., Afghan, B. K., Analysis of pesticides in water, *CRC Pres Inc.*, Florida, 82 (1982).
5. Özmen, Y., “Türkiye’de Tarım İlaçlarının Kullanımı ve Üretimi”, *Ziraat Mühendisleri Odası*, Ankara, 3-5 (2005).
6. Yıldız, M., Gurkan, O., Turgut, C., “Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları”, *Ziraat Mühendisleri Odası*, Ankara, 6-8 (2006).
7. Frenich, A. G., Vidal, J. L. M., Sicilia, A. D. C.,Rodriguez, M. L. G., Bolanos, P.P.,”Multiresidue analysis of organochlorine and organophosphorus pesticides in muscle of chicken, pork and lamb by gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry “, *Analytica Chimica Acta*, 558: 42-52 (2006).
8. Triflumizole (Terraguard, Procure), *EPA (Environmental Protection Agency)*, USA, 10: 228 (1991).
9. Garcia, M. D. G., Galera, M. M., Martinez, D. B., Gallego, J. G., “Determination of benzoylureas in ground water samples by fully automated on-line pre-concentration and liquid chromatography-fluorescence detection“, *Journal Chromatography A*, 1103(2): 271-277 (2006).
10. Xiao, Q., Hu, B., Yu, C., Xia, L., Jiang, Z., “Optimization of a single-drop microextraction procedure fort he determination of organophosphorus pesticides in water and fruit juice with gas chromatography-flame photometric detection”, *Talanta*, 69: 848-855 (2006).
11. Ibrahim, M. S., Al-Magboul, K. M., Kamal, M. M., “Voltammetric determination of the insecticide buprofezin in soil and water”, *Analytica Chimica Acta*, 432(1): 21-26 (2001).
12. Shiga, N., Matano, A., Goto, S., “Residue analysis of triflumizole and its metabolite in crops by high-performance liquid chromatography”, *Journal Chromotography A*, 396: 327-335 (1987).

13. Özkan, S. A., Uslu, B., Zuman, P., “Electrochemical oxidation of sildenafil citrate (Viagra) on carbon electrodes”, *Analitica Chimica Acta*, 501(2): 227-233 (2004).
14. Drevinek, M., Horak, V., “Voltammetric determination of a pesticide, sulfometuron methyl, via its N-chloroderivative”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 423: 83-85 (1997).
15. Souza, D. D., Machado, S. A. S., “Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes”, *Analitica Chimica Acta*, 546(1): 85-91 (2005).
16. Miyake, Y. H., Tajima, R., Ono, M., “Fate of pesticide metabolites on malt during brewing”, *Journal of American Society of Brewing Chemists*, 61(1): 33-36 (2003).
17. Sreedhar, N. Y., Samatha, K., Sujatha, D., “An electrochemical approach to the determination of dinobuton: a study af water samples”, *Analyst*, 125(9): 1645-1648 (2000).
18. İnam, R., Somer, G., Zuman, P., Frank, A. S., “ Role of acid-base equilibria in the reduction of selenious (IV) acid” *Analytical Letters*, 33: 1975-1989 (2000).
19. Botkin, D., Keller, E. A., Enviromental science: Earth as a living planet, *John Wiley and Sons Inc.*, USA, 372-374 (1989).
20. Ware, G. W., Fundamentals of pesticides, 2. cilt, *Thomson Publications*, USA, 86 (1986).
21. Delen, N., “Tarımsal Savaşta Kullanılan İlaçların İnsan Sağlığı Açısından Önemleri”, *E.Ü.Z.F. Dergisi*, 16(3): 123-125 (1979).
22. Buchel, K. H., Chemistry of Pesticides, A. *Wiley-Interscience Publication*, New York, 83 (1983).
23. Akman, Y., Ketenoğlu, O., Evren, H., Kurt, L., Düzenli, S., Çevre Kirliliği-Çevre Biyolojisi, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 140-158 (2000)
24. İzmir Tarım İl Müdürlüğü, Bitki Koruma El Kitabı, *Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı İzmir İl Müdürlüğü Yayınları*, İzmir, 97 (1997).
25. Sezer, B., “Metal içeren bazı pestisitlerin alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini”, Yüksek lisans, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-15 (2002)
26. Conway, G.R., Pretty , J.N., Unwelcome Harvest, Agriculture and Pollution, *Earthscan*, London, 91 (1991).

27. Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, Türkiye Çevre Sorunları, *Türkiye Çevre Sorunları Vakfı*, Ankara, 415–444 (1991).
28. Helling, E., “Effects of the fungicide copper oxychloride on the growth and reproduction of *Eisenia fetida*”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46: 108–116 (2000).
29. Yıldız, K., Sipahioglu, S., Yılmaz, M., Çevre Bilimi, *Gündüz Eğitim ve Yayıncılık*, Ankara, 91 (2000).
30. Belal, F., Al-Majed, A., Ibrahim, K. E. E., Khalil, N. Y., “Voltametric determination of josamycin (a macrolide antibiotic) in dosage forms and spiked human urine”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30: 705-713 (2002)
31. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F.J., Analitik Kimya Temelleri, *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 1: 482-483 (1999).
32. Sturm J.C., Canelo H., Vergara L.J., Sqella J.A., “Voltammetric study of keterolac and its differential pulse polarographic determination in pharmaceuticals”, *Talanta*, 44: 931-937 (1997).
33. Laviron, E., Roullier, L., Degrand, C., “A multiplayer model for the study of space distributed redox modified electrodes: Part II. Theory and application of linear potential sweep voltammetry for a simple reaction”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 112: 11-23 (1980).
34. El-Reis M.A., Sekkina M.M., Wassel A.A., “Polarographic determination of propranolol in pharmaceutical formulation”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30: 837-842 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SARIGÜL, Tuba
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.07.1981 Giresun
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 239 28 93
Cep telefonu : 0 535 688 81 54
e-mail : tubasarigul@msn.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2004

Yabancı Dil

İngilizce, İngiliz Kültür Derneği (2003)

Hobiler

Tenis, Bilgisayar teknolojileri, Tezhip, Doğa Yürüyüşü