

**BAZI SULFONİLÜRE GRUBU PESTİSİTLERİN
ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLERLE İNCELENMESİ VE
TAYİNLERİ**

TUBA SARIGÜL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2010
ANKARA**

Tuba SARIGÜL tarafından hazırlanan “BAZI SULFONİLÜRE GRUBU PESTİSİTLERİN ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLERLE İNCELENMESİ VE TAYİNLERİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Recai İNAM

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Recai İNAM

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel A. ÖZKAN

.....

Analitik Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Nuran ÖZALTIN

.....

Analitik Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 24/11/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Tuba SARIGÜL

BAZI SULFONİLÜRE GRUBU PESTİSİTLERİN ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLERLE İNCELENMESİ VE TAYİNLERİ

(Doktora Tezi)

Tuba SARIGÜL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Kasım 2010

ÖZET

Bu çalışmada triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin voltametrik davranışları, damlayan cıva elektrot (DME), asılı cıva damlası elektrot (HMDE) ve camısı karbon elektrot (GCE) kullanılarak incelenmiştir. Bu pestisitlerin destek elektrolit, doğal su ve toprak örneklerindeki tayinleri için analitik yöntemler geliştirilmiştir. Analitlerin nitel ve nicel analizleri, diferansiyel puls polarografisi (DPP), kare dalga adsorptif sıyırma voltametri (SWAdSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. En uygun sıyırma koşullarının belirlenebilmesi için biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, puls genliği, basamak potansiyeli ve frekansın etkisi incelenmiştir. Triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metil için pik potansiyelleri (Ag/AgCl'e karşı) sırasıyla -1031 mV, -1348 mV ve 1526 mV olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafiklerinden çalışma aralıkları, triasulfuron için damlayan cıva elektrot kullanılarak DDP ile $0,19-11,6$ $\mu\text{g mL}^{-1}$, siklosulfamuron için asılı cıva damlası elektrot kullanılarak SWAdSV ile $10,0-350$ $\mu\text{g L}^{-1}$ ve halosulfuron metil için camısı karbon elektrot kullanılarak SWAdSV ile $4,10-50,0$ $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla triasulfuron için $0,06$ ve $0,19$ $\mu\text{g mL}^{-1}$, siklosulfamuron için $3,50$ ve $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ ve halosulfuron metil için $1,23$ ve $4,10$ $\mu\text{g mL}^{-1}$ bulunmuştur. Ayrıca bazı inorganik türlerin ve pestisitlerin girişim etkileri incelenmiştir. Geliştirilen yöntem bu üç pestisit için doğal su ve toprak

numunelerindeki taylorleri için de uygulanmıştır. Doğal su numunelerindeki geri kazanım değerleri triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metil için sırasıyla % 98,4–103,0, % 96,5–98,9 ve % 103,8–106,7 aralığında elde edilmiştir. Triasulfuron ve halosulfuron metilin ticari formulasyonlarındaki doğrudan taylorleri gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Voltametri, Tayin, Pestisit, Sulfonilüre
Sayfa Adedi : 166
Tez Yöneticisi : Prof Dr. Recai İNAM

**STUDY AND DETERMINATIONS OF SOME SULFONYLUREA GROUP
PESTICIDES BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES**

(Ph. D. Thesis)

Tuba SARIGÜL

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

November 2010

ABSTRACT

In this study, voltammetric behaviors of triasulfuron, cyclosulfamuron and halosulfuron methyl have been investigated using dropping mercury electrode (DME), hanging mercury electrode (HMDE) and glassy carbon electrode (GCE). The analytical methods have been developed for the determination of these pesticides in supporting electrolyte, natural water and soil samples. The qualitative and quantitative determination of the analytes were performed by differential pulse polarography (DPP), square wave adsorptive stripping voltammetry (SWAdSV) and cyclic voltammetry (CV). Effects of accumulation potential, accumulation time, pulse amplitude, step potential and frequency were examined to determine optimum stripping conditions. Peak potentials of triasulfuron, cyclosulfamuron and halosulfuron methyl (vs. Ag/AgCl) were found as -1031 mV, -1348 mV and 1526 mV, respectively. Calibration plots were linear at the concentration range of 0.19 – 11.6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for triasulfuron with dropping mercury electrode by DPP, 10.0 – 350 $\mu\text{g L}^{-1}$ for cyclosulfamuron with hanging mercury electrode by SWAdSV and 4.10 – 50.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for halosulfuron methyl with glassy carbon electrode by SWAdSV. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were obtained 0.06 and 0.19 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for triasulfuron, 3.50 and 10.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ for cyclosulfamuron and 1.23 and 4.10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for halosulfuron methyl, respectively. In addition the interference

of some inorganic species and pesticides have also been studied. The developed method was applied for the determination of the three pesticides spiked natural water and soil samples. The recovery values obtained in natural water samples are in the range of 98.4–103.0 %, 96.5–98.9 % and 103.8–106.7 % for triasulfuron, cyclosulfamuron and halosulfuron methyl, respectively. It was realized that the direct determination of triasulfuron and halosulfuron methyl in commercial herbicide formulations.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Voltammetry, Determination, Pesticide, Sulfonylurea

Page Number: 166

Adviser : Prof Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarına başladığım ilk günden itibaren, bilimsel öneri ve yönlendirici katkılarıyla bana destek veren, araştırma laboratuvarlarını sonuna kadar bana sunan, danışmanım sayın Prof. Dr. Recai İNAM'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım sırasında araştırma çalışmalarımı yakından takip ederek, ihtiyaç duyduğum her zaman yaptıkları olumlu katkıları için Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Sibel A. ÖZKAN ve Sayın Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın bir bölümünde yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hassan Y. Aboul-ENEIN'e teşekkür ederim.

Ayrıca doktora eğitimim sırasında Yurtiçi Doktora Burs Programı ile beni maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK'a içten teşekkürlerimi sunarım.

HPLC ile analizler konusunda yardımını esirgemeyen değerli arkadaşım Hasan Engin GÜDÜCÜ'ye ayrıca teşekkür ederim.

Destegiyle her zaman yanımda olan sevgili annem, Gülşen KAHYAOĞLU SARIGÜL ve bütün aile fertlerime, değerli arkadaşlarım Hülya MERCAN, Funda TEKALP ve Asuman ÜNAL'a teşekkür eder, sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Sulfonilüre Grubu Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler.....	3
2.2. Pestisitlerin Tayin Yöntemleri.....	4
2.3. İncelenen Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler.....	12
2.3.1. Triasulfuron.....	12
2.3.2. Siklosulfamuron.....	12
2.3.3. Halosulfuron metil.....	13
2.4. Pestisitler.....	14
2.4.1. Pestisitlerin tarihi.....	15
2.4.2. Pestisitlerin sınıflandırılması.....	15
2.4.3. Pestisitlerin çevresel etkileri.....	16
2.5. Elektrokimya.....	17
2.5.1. Elektroanaliz.....	17

Sayfa

2.5.2. Dönüşümlü voltametri.....	22
2.5.3. Polarografi.....	26
2.5.4. Sıyırma analizleri.....	35
2.5.5. Elektrokimyasal cihazlar.....	39
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	47
3.1.1. Elektrokimyasal analizör.....	47
3.1.2. Elektrotlar.....	47
3.1.3. pH metre.....	51
3.1.4. Terazî.....	52
3.1.5. HPLC cihazı.....	52
3.2. Kullanılan Çözeltiler ve Reaktifler.....	52
3.2.1. Stok çözeltilerin hazırlanması.....	52
3.2.2. Numune çözeltilerinin hazırlanması.....	57
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	60
4.1. Triasulfuron Pestisitinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....	60
4.1.1. Triasulfuron pestisitinin dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	60
4.1.2. Triasulfuron pestisitinin diferansiyel puls polarografisi ile tayini.....	63
4.1.3. Triasulfuron pestisitinin kare dalga adsorptif sıyırma voltametrîsi ile tayini.....	81
4.1.4. Triasulfuron pestisitinin camî karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrîsi ile yükseltgenme özelliklerinin incelenmesi.....	87
4.2. Siklosulfamuron Pestisitinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....	88

Sayfa

4.2.1. Siklosulfamuron pestisitinin dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	88
4.2.2. Siklosulfamuron pestisitinin kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini.....	91
4.2.3. Siklosulfamuron pestisitinin diferansiyel puls polarografisi ile tayini.....	104
4.2.4. Siklosulfamuron pestisitinin camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini.....	108
4.2.5. Siklosulfamuron pestisitinin indirgenme mekanizmasının belirlenmesi.....	114
4.3. Halosulfuron Metil Pestisitinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi.....	120
4.3.1. Halosulfuron metil pestisitinin dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	120
4.3.2. Halosulfuron metil pestisitinin camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini.....	123
4.3.3. Halosulfuron metil pestisitinin asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile indirgenme özelliklerinin incelenmesi.....	141
4.3.4. Halosulfuron metil pestisitinin yükseltgenme mekanizmasının belirlenmesi.....	141
4.3.5. Halosulfuron metil pestisitinin kinetik çalışmaları.....	144
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	147
KAYNAKLAR.....	159
ÖZGEÇMİŞ.....	164

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Potansiyel kontrollü yöntem çeşitleri ve özellikleri.....	19
Çizelge 4.1. Triasulfuronun farklı tarama hızlarındaki pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	62
Çizelge 4.2. Triasulfuronun polarografik tayini için elde edilen analitik parametreler.....	72
Çizelge 4.3. Doğal numunelere ilave edilen triasulfuronun DPP ile elde edilen geri kazanım değerleri.....	73
Çizelge 4.4. pH 3,0 B-R tamponunda, 4,0 µg mL ⁻¹ triasulfuronun tayinine bazı iyonların ve pestisitlerin girişim etkisi ve geri kazanım değerleri.....	74
Çizelge 4.5. Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG'deki HPLC ile tayini için sistem uygunluk parametreleri.....	79
Çizelge 4.6. Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG'deki tayini.....	81
Çizelge 4.7. Triasulfuronun SWAdSV tayin parametreleri.....	84
Çizelge 4.8. Triasulfuronun DPP ve SWAdSV yöntemleri ile elde edilen analitik parametreleri.....	87
Çizelge 4.9. Siklosulfamuronun farklı tarama hızlarındaki pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	89
Çizelge 4.10. Siklosulfamuronun SWAdSV tayin parametreleri.....	94
Çizelge 4.11. Siklosulfamuronun SWAdSV ile tayini için elde edilen analitik veriler.....	101
Çizelge 4.12. Siklosulfamuronun doğal numunelerdeki SWAdSV ile elde edilen geri kazanım değerleri.....	102
Çizelge 4.13. pH 6,0 B-R tamponunda, 20,0 µg L ⁻¹ siklosulfamuronun SWAdSV ile tayinine bazı iyonların ve pestisitlerin girişim etkisi ve geri kazanım değerleri.....	103
Çizelge 4.14. Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerinde SWAdSV ile tayin parametreleri.....	111

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.15. Siklosulfamuronun farklı elektrotlar üzerindeki DPP ve SWAdSV yöntemleri ile elde edilen analitik parametreleri.....	114
Çizelge 4.16. Halosulfuron metilin farklı tarama hızlarındaki pik akımı ve pik potansiyeli değerleri.....	122
Çizelge 4.17. Halosulfuron metilin farklı pH'lardaki pik akımları (I_p) ve pik potansiyelleri (E_p).....	125
Çizelge 4.18. Halosulfuron metilin SWAdSV ile tayin parametreleri.....	127
Çizelge 4.19. Halosulfuron metilin tayini için elde edilen analitik veriler.....	134
Çizelge 4.20. Halosulfuron metilin doğal numunelerdeki geri kazanım değerleri...	135
Çizelge 4.21. Halosulfuron metilin tayininde bazı inorganik türlerin girişim etkileri.....	136
Çizelge 4.22. Halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG'deki HPLC ile tayini için sistem uygunluk parametreleri.....	139
Çizelge 4.23. Halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG'deki tayini.....	141
Çizelge 4.24. Halosulfuron metilin farklı sıcaklıklardaki kinetik parametreleri.....	145

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Klorsulfuronun molekül yapısı.....	4
Şekil 2.2. Triasulfuronun fotobozunması için önerilen mekanizma.....	7
Şekil 2.3. Triasulfuron molekül yapısı.....	12
Şekil 2.4. Siklolosulfamuron molekül yapısı.....	13
Şekil 2.5. Halosulfuron metilin molekül yapısı.....	14
Şekil 2.6. Tersinir bir redoks tepkimesine ait dönüşümlü voltamogram.....	20
Şekil 2.7. Kütle taşınması yolları.....	21
Şekil 2.8. Başlangıçtan sonra farklı zamanlardaki derişim değışimi.....	22
Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametri potansiyel dalgası şekli.....	23
Şekil 2.10. Tersinir bir redoks çiftinin dönüşümlü voltamogramı.....	24
Şekil 2.11. Dönüşümlü voltametrik deney süresince farklı zamanlardaki redoks çiftinin yükseltgenmiş ve indirgenmiş şekillerinin derişim değışimleri.....	25
Şekil 2.12. Damla ömrü boyunca yükleme akımı ve difüzyon akımının değışimi.....	29
Şekil 2.13. Normal puls voltametri uyarma sinyali.....	30
Şekil 2.14. Diferansiyel puls voltametri uyarma sinyali.....	31
Şekil 2.15. Şekil 2.15. pH 6,0 B-R tampon çözeltisinde siklosulfamuronuna ait diferansiyel puls (a) ve DC (b) polarogramları.....	32
Şekil 2.16. 1 mg L ⁻¹ kadmiyum ve kurşun çözeltine ait normal puls (a) ve diferansiyel puls (b) polarogramları.....	33
Şekil 2.17. Kare dalga uyarma sinyali.....	34
Şekil 2.18. Tersinir elektron transferi için kare dalga voltamogramı.....	35
Şekil 2.19. Anodik sıyırma voltametrisi dalga şekli ve voltamogramı.....	37
Şekil 2.20. Adsorptif sıyırma yönteminde, ligant (L) varlığında metal iyonunun (M ⁿ⁺) biriktirme ve sıyırma adımları.....	38

Şekil	Sayfa
Şekil 2.21. Deniz suyunda bulunan eser miktardaki iyodürün sıyırma volatmogramları.....	39
Şekil 2.22. Potansiyel kontrollü yöntemler için kullanılan üç elektrotlu bir hücrenin şematik gösterimi.....	40
Şekil 2.23. Üç elektrotlu potansiyostatın şematik gösterimi.....	42
Şekil 2.24. Damlayan cıva elektrot.....	44
Şekil 4.1. pH 3,0 B-R tamponunda 40,0 µg mL ⁻¹ triasulfuronun dönüşümlü voltamogramı.....	61
Şekil 4.2. 4,0 µg mL ⁻¹ triasulfuronun farklı pH'lardaki diferansiyel puls polarogramları.....	64
Şekil 4.3. 8,0 µg mL ⁻¹ triasulfuronun diferansiyel puls pik akımına (I _p) ve pik potansiyeline (E _p) pH'nın etkisi.....	65
Şekil 4.4. Triasulfuronun diferansiyel puls polarografisi ile destek elektrolitteki tayini.....	66
Şekil 4.5. Triasulfuronun diferansiyel puls polarografisi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	67
Şekil 4.6. Triasulfuronun DPP ile baraj suyundaki tayini.....	68
Şekil 4.7. Triasulfuron baraj suyu kalibrasyon grafiği.....	69
Şekil 4.8. Triasulfuronun DPP ile topraktaki tayini.....	70
Şekil 4.9. Triasulfuron topraktaki kalibrasyon grafiği.....	71
Şekil 4.10. Alanikarb, azinfos metil ve triaflumizolün molekül yapıları.....	75
Şekil 4.11. Triasulfuronun bazı pestisitler varlığındaki diferansiyel puls polarogramları.....	76
Şekil 4.12. Triasulfuronun ticari formulasyonu olan Lintur 70WG'deki DPP ile tayini.....	77
Şekil 4.13. Triasulfuronun ticari formulasyonu Lintur 70WG'deki HPLC ile tayini.....	80

Şekil	Sayfa
Şekil 4.14. 2.5 µg mL ⁻¹ triasulfuronun farklı pH'lardaki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları.....	82
Şekil 4.15. Triasulfuronun kare dalga pik akımına (I _p) ve pik potansiyeline (E _p) pH'nın etkisi.....	83
Şekil 4.16. Triasulfuronun kare dalga pik akımına biriktirme potansiyelinin etkisi..	84
Şekil 4.17. Triasulfuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile destek elektrolitteki tayini.....	85
Şekil 4.18. Triasulfuronun kare dalga pik akımının (I _p) derişim ile değişimi.....	86
Şekil 4.19. pH 6,0 B-R tamponunda 2,5 µg mL ⁻¹ siklosulfamuronun dönüşümlü voltamogramı.....	89
Şekil 4.20. 250 µg L ⁻¹ siklosulfamuronun farklı pH'lardaki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları.....	92
Şekil 4.21. Siklosulfamuronun kare dalga pik akımının (I _p), biriktirme potansiyeli (E _{acc}) ve pH ile değişimi.....	94
Şekil 4.22. Siklosulfamuronun SWAdSV ile destek elektrolitteki tayini.....	95
Şekil 4.23. Siklosulfamuron kare dalga pik akımının (I _p) derişim ile değişimi.....	96
Şekil 4.24. Siklosulfamuronun SWAdSV ile çeşme suyundaki tayini.....	97
Şekil 4.25. Siklosulfamuronun çeşme suyu kalibrasyon grafiği.....	98
Şekil 4.26. Siklosulfamuronun SWAdSV ile topraktaki tayini.....	99
Şekil 4.27. Siklosulfamuron toprak kalibrasyon grafiği.....	100
Şekil 4.28. 5,0 µg mL ⁻¹ siklosulfamuronun farklı pH'lardaki diferansiyel puls polarogramları.....	105
Şekil 4.29. Siklosulfamuronun diferansiyel puls pik akımına (I _p) ve pik potansiyeline (E _p) pH'nın etkisi.....	106
Şekil 4.30. Siklosulfamuronun diferansiyel puls polarografisi ile destek elektrolitteki tayini.....	107
Şekil 4.31. Siklosulfamuron diferansiyel puls pik akımının (I _p) derişim ile değişimi.....	108

Şekil	Sayfa
Şekil 4.32. 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ siklosulfamuronun farklı pH'larda camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları.....	109
Şekil 4.33. Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga pik akımına (I_p) ve pik potansiyeline (E_p) pH'nın etkisi.....	110
Şekil 4.34. Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile destek elektrolitteki tayini.....	112
Şekil 4.35. Siklosulfamuron camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga pik akımının (I_p) derişim ile değişimi.....	113
Şekil 4.36. 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuronun kare dalga voltamogramına frekansın etkisi.....	115
Şekil 4.37. Siklosulfamuronun pik akımının (I_p) frekans (f) ile değişimi.....	116
Şekil 4.38. Siklosulfamuron $E_p - \log f$ grafiği.....	117
Şekil 4.39. Pirimidinin elektrokimyasal davranışının sulu çözelti ortamında yorumlanması.....	118
Şekil 4.40. Siklosulfamuronun indirgenme mekanizması.....	119
Şekil 4.41. 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin dönüşümlü voltamogramı.....	121
Şekil 4.42. 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin farklı pH'lardaki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları.....	124
Şekil 4.43. Halosulfuron metilin kare dalga pik akımına (I_p) ve pik potansiyeline (E_p) pH'nın etkisi.....	125
Şekil 4.44. Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile destek elektrolitteki tayini.....	128
Şekil 4.45. Halosulfuron metilin kare dalga pik akımının (I_p) derişim ile değişimi.....	129
Şekil 4.46. Halosulfuron metilin SWAdSV ile baraj suyundaki tayini.....	130
Şekil 4.47. Halosulfuron metilin baraj suyu kalibrasyon grafiği.....	131
Şekil 4.48. Halosulfuron metilin SWAdSV ile topraktaki tayini.....	132
Şekil 4.49. Halosulfuron metilin toprak kalibrasyon grafiği.....	133

Şekil	Sayfa
Şekil 4.50. Anilazin ve siyromazinin molekül yapıları.....	137
Şekil 4.51. Halosulfuron metilin Inpul 75WG'deki SWAdSV ile tayini.....	138
Şekil 4.52. Halosulfuron metilin ticari formülasyonu Inpul 75WG'deki HPLC ile tayini.....	140
Şekil 4.53. Halosulfuron metilin E_p —logf grafiği.....	142
Şekil 4.54. Anizolün seyreltik sülfirik asit çözeltisindeki yükseltgenme mekanizması.....	143
Şekil 4.55. Halosulfuron metil yükseltgenme mekanizması.....	143
Şekil 4.56. Halosulfuron metilin 60°C'deki bozunmasının kinetik incelenmesi.....	145
Şekil 4.57. Halosulfuron metil için $\ln k-1/T$ grafiği.....	146
Şekil 4.58. Halosulfuron metilin sıcaklıkla bozunma mekanizması.....	146

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. BAS model elektrokimyasal analizör.....	47
Resim 3.2. Damlayan cıva elektrot ve asılı cıva damlası elektrot hücre standı.....	48
Resim 3.3. Katı elektrot hücre stantı.....	49
Resim 3.4. Camsı karbon elektrot.....	50
Resim 3.5. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot.....	51
Resim 3.6. Karşıt elektrot.....	51
Resim 3.7. pH metre.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
E	Potansiyel
E°	Standart potansiyel
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{acc}	Biriktirme potansiyeli
C	Derişim
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
F	Faraday sabiti
A	Elektrot yüzey alanı
D	Difüzyon katsayısı
ΔE	Puls genliği
ΔE_s	Basamak yüksekliği
E_{sw}	Kare dalga genliği
W	Pik genişliği
E_a	Aktifleşme enerjisi
i	Akım
i_d	Difüzyon akımı
i_s	Sınır akımı
n	Aktarılan elektron sayısı
α	Elektron aktarım katsayısı
v	Tarama hızı
m	Cıva akış hızı
t	Süre
τ	Kare dalga süresi

f	Frekans
R	Direnç
k	Tepkime hız sabiti

Kısaltmalar	Açıklama
AC	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
BH	Bağlı hata
B-R	Britton-Rabinson tamponu
BSS	Bağlı standart sapma
CSV	Katodik sıyırma voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
DC	Doğru akım
DME	Damlayan cıva elektrot
DP	Normal puls polarografi
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
ESI	Elektrosprey iyonlaştırma
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
GCE	Camsı karbon elektrot
HMDE	Asılı cıva damla elektrot
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC	Sıvı kromatografisi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
MFE	Cıva film elektrot
MS	Kütle spektroskopisi
MWCNT	Çok duvarlı karbon nano tüp
N	Deney sayısı
PANI	Polianilin

RBF-ANN	Radyal tabanlı fonsiyon-yapay sinir ağı
RPE	En düşük bağıl tahmin edilen hata
SWAdSV	Kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi
SW	Kare dalga
SWV	Kare dalga voltametrisi
UV	Ultraviolet Spektroskopisi
WHO	Dünya sağlık örgütü

1. GİRİŞ

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 yani pestisitlerin kullanılması gerekmektedir.

Dünyada, yabani otların kontrolü için her yıl tonlarca herbisit kullanılır. Herbisitler doğada dağılarak kirliliklere neden olurlar. Yeni bir herbisit sınıfı olan sülfonilüreler de tahıl ve pek çok başka tohumdaki geniş yapraklı yabani otları önlemek amacıyla kullanılır. Sülfonilüre herbisitleri düşük uygulama oranlarına sahip olması, etkililiğinin yüksek oluşu ve memelilerdeki zehirliliğinin az olması gibi özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bununla birlikte bu herbisitler doğal sularda ve toprakta kirliliğe sebep olabilirler. Bu nedenle, pestisitlerin tarımsal ürünler, gıda maddeleri, toprak ve su gibi doğal numelerdeki kalıntı analizleri oldukça önemlidir.

Bu çalışmada sülfonilüre grubu pestisitlerden olan triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin elektrokimyasal olarak tayinleri için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla triasulfuron pestisiti, damlayan cıva elektrot ile diferansiyel puls polarografisi ve asılı cıva damlası elektrot ile kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Siklosulfamuron pestisiti, asılı cıva damlası elektrot ile kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri, damlayan cıva elektrot ile diferansiyel puls polarografisi ve camısı karbon elektrot ile kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemleri ile tayin edilmiştir. Halosulfuron metil pestisiti ise camısı karbon elektrot ile kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Bu amaçla pestisitlerin indirgenme–yükseltgenme davranışları geniş bir pH aralığında incelenmiştir. İncelenen pestisitlerin indirgenme–yükseltgenme davranışları belirlendikten sonra, en uygun tayin koşullarının belirlenebilmesi için uygun çözücünün seçimi, pH taraması, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, puls genliği, basamak potansiyeli, frekans gibi parametrelerin yöntemin duyarlılığı üzerine etkisinin incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Belirlenen en uygun deney koşullarında tayin çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bunun yanında triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin tayinlerine, doğal numunelerde bulunabilen bazı inorganik türlerin ve farklı pestisitlerin girişim etkileri incelenmiştir.

Geliştirilen yöntem bu pestisitlerin, doğal numunelerdeki analizlerinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla, doğal su numuneleri ve toprak gibi farklı matriks ortamlarındaki analizleri için de uygulanmıştır.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları ile triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin elektrot tepkimesinin karakteri belirlenmeye çalışılmıştır.

Ayrıca kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi ile frekans etkisinden yararlanılarak, indirgenme-yükseltgenme tepkimesinde aktarılan elektron sayısı belirlenmiş ve sülfonilüre herbisitlerin indirgenme ve yükseltgenme mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Geliştirilen yöntem, triasulfuron ve halosulfuron metilin ticari formülasyonları olan Lintur 70WG ve Inpul 75WG’deki tayinleri için de uygulanmıştır.

Elektrokimyasal yöntemler, pestisit tayinleri için yüksek seçicilik ve duyarlılığa sahip, düşük tayin sınırlarına inilebilen, farklı ortamlara uygulanabilen, hızlı ve tekrarlanabilir sonuçlar verirler.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Sulfonilüre Grubu Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler

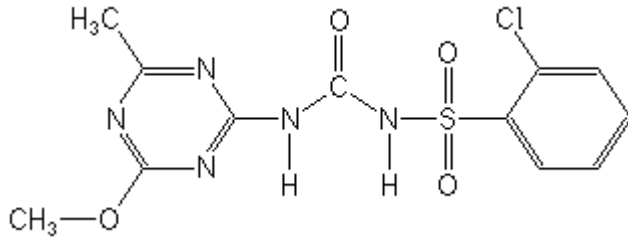
Herbisitler yabancı otların kontrolü için kullanılan maddelerdir. Bu herbisitler yeraltı suları tarafından taşınırlar ve bütün çevreye dağılırlar. Tarımsal maddeler ile ilgili olarak, ekosistem üzerindeki olumsuz etkileri ve kullanımlarının doğal sularda kirliliğe yol açması nedeniyle bazı endişeler vardır [1].

Herbisitlerin zehirlilikleri uzun zamandan beri incelenmektedir. Bunun yanında modern tarımda herbisitlerin yasaklanmaları, toplam verimde % 10 (gelişmiş bölgelerde % 25) kayba neden olduğundan, kullanımları zorunlu gibi görünmektedir [2].

Sulfonilüre herbisitleri, ilk olarak DuPond Tarımsal Ürünleri tarafından 1982 yılında üretilmişlerdir [1]. Sulfonilüre herbisitleri 20'den fazla bileşik içeren bir herbisit sınıfıdır. Üzüm, pirinç, turunçgiller, mısır, patates ve domates gibi tarım ürünlerindeki birçok geniş yapraklı yabancı otun kontrolü için sıkça kullanılırlar [3]. Bu herbisitler, düşük uygulama oranları, hayvansal zehirliliğinin oldukça düşük olması ve geniş bir çeşitlilikteki yabancı otlara etki etmesi nedeniyle sıkça kullanılmaktadır [4].

Sulfonilüreler zayıf asidik bileşiklerdir [1]. Sulfonilüre herbisitleri, dallanmış zincirli amino asitlerin biyosentez basamağındaki anahtar enzim olan asetolaktatın sentezini engelleyerek etki eder [3].

Sulfonilüreler moleküler yapısı (Şekil 2.1) üç kısımdan oluşmaktadır: Bir aril grubu, sulfonilüre bağı ve azot içeren heterosiklik yapı [2].



Şekil 2.1. Klorosulfuronun molekül yapısı

2.2. Pestisitlerin Tayin Yöntemleri

Pestisitler suda ve toprakta çevresel kirliliklere neden olabilirler. Bu bileşiklerin çevresel ortamdaki kalıntı seviyelerinin belirlenebilmesi için hızlı, duyarlı ve kararlı tayin yöntemleri hala eksiktir.

Sulfonilürelerin uygulama oranları oldukça düşüktür ($10\text{--}60\text{ g hm}^{-1}$). Bu bileşikler toprağın 5 cm 'lik tabakasında bulunduklarında, topraktaki derişimleri yaklaşık $20\text{--}80\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ dir. 10 cm 'den daha kalın toprak tabakasında bulunduklarında ise derişimleri yaklaşık $10\text{--}40\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ dir. Bu nedenle sulfonilüre bileşikleri için kullanılan yöntemin tayin sınırının pek çok durumda $\mu\text{g kg}^{-1}$ derişim seviyelerine ulaşması gerekir [5].

Sulfonilürelerin tayinleri için UV ve fotoiletken dedektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), enzim immunoassey radyoimmunoassey ve biyolojik tayin gibi yaygın analitik yöntemler kullanılmaktadır [2]. Topraktaki klorosulfuronun tayini için, enzim immunoassay yönteminin tayin sınırı $0,1\text{--}0,3\text{ ng mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir [6]. Sulfometuron metilin HPLC yöntemi ile su ve topraktaki tayini için tayin sınırı $0,2\text{ ng mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. [7].

Elektrokimyasal yöntemler triazin türevi herbisitlerin analizi için kullanılmışlardır [8].

Sulfonilüre herbisitlerden klorsulfuron, metsulfuron metil, tifensulfuron ve klorimuron etilin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için yapılan ilk çalışmalarda, bileşiklerin metanol-su karışımında hazırlanan çözeltileri diferansiyel puls polarografisi ile incelenmiştir. Pik potansiyelinin ve pik yüksekliğinin pH'ya bağlı olduğu belirtilmiştir. pH 2 ile 3 arasında çalışıldığında tayin sınırları 10^{-8} M olarak elde edilmiştir [2].

Sulfonilüre grubu herbisitlerden tribenuron elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Tribenuron asidik karakter gösterir ve pKa değeri 4,1'dir. Tribenuronun bozunma hızı, ısı ve asitlikteki artış ile artarken, ışığın etkisi gözlenmemiştir. Tribenuronun elektrokimyasal özellikleri pH 1 ile 7 arasında DC, TAST ve DP polarografileri ve asılı cıva damlası elektrot (HMDE) üzerinde dönüşümlü ve diferansiyel puls voltametrisi ile çalışılmıştır. Tribenuronun indirgenmesi, ilki $\text{pH} < 7$ ve ikincisi $\text{pH} < 4$ 'te olmak üzere iki süreçte gerçekleşir. Bu çalışma, tersinmez olan ve difüzyon ve adsorpsiyon olaylarının birlikte etki ettiği birinci sürece dayanır. Tribenuronun hidrolizi ve polarografik indirgenmesi aynı bozunma ürünlerini verir. Tribenuronun kantitatif tayini için tayin sınırı, DPP ile $92 \mu\text{g L}^{-1}$, adsorptif sıyırma voltametrisi ile $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Ticari örneklerin analizleri de çalışılmıştır [9].

Klorsulfuron herbisitinin elektrokimyasal tayini için ayırmazsızm bienzim immunoassay sistemi geliştirilmiştir. Dedektör olarak, karbon mürekkebin tamamlayıcı bileşeni olarak peroksidaz enzimli ekran baskılı elektrot kullanılmıştır. Anti-klorsulfuron antikor immobilize edilmiş membran elektroda bağlanmıştır. Toplam deney süresi 15 dakikadır. Klorsulfuron tayini için ölçülen aralık $0,01\text{--}1 \text{ ng mL}^{-1}$ 'dir [10].

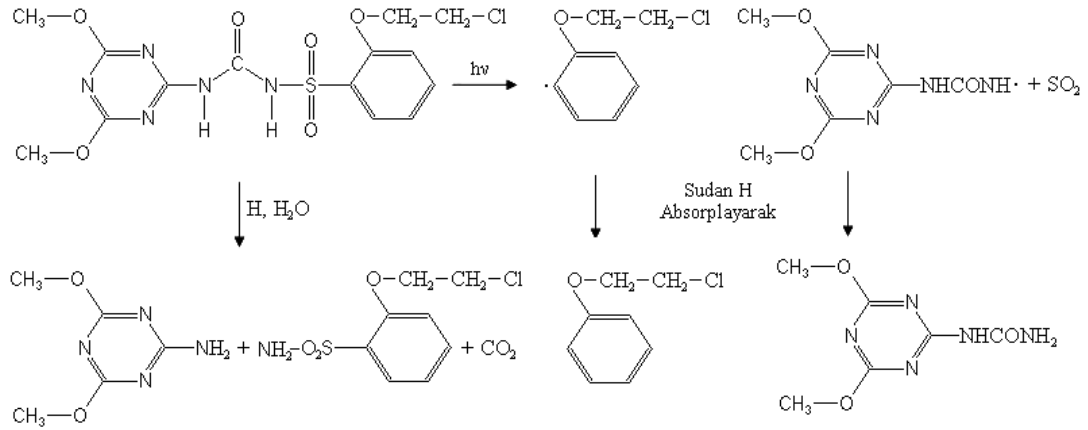
Platin elektrot ile diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılarak sulfometuron metilin düşük derişimlerdeki seçici tayini gerçekleştirilebilir. Sulfometuron metilin pH 9,0 NaClO'daki sulu çözeltilisinde elektroaktif türler elde edilir. Tepkime 30 dakika sonra en yüksek absorbasın ölçüldüğü sarı renklenme ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$) ile belirlenir. Tepkime ürünleri asidik ortamda bir indirgenme piki verir, sulfometuron metil-Cl'nin pik akımı sulfometuron metilin $12,5\text{--}75 \text{ mg L}^{-1}$ aralığındaki derişimi ile doğrusallık ($r = 0,997$) gösterir. E_{pc} , Ag/AgCl'ye karşı 440 mV civarındadır.

Sulfometuron metil-Cl'nin pik akımı ve pik potansiyeli pH'ya bağlıdır. Sulfometuron metilden daha hidrofobik olan Sulfometuron metil-Cl'nin sulu çözeltiden katı faz özütlemesi yöntemin seçiciliğini 10 kat artırır [11].

Sulfonilüre grubu pestisitlerin analizleri elektrokimyasal yöntemlerin dışında farklı yöntemler ile de yapılmıştır.

Sulfonilürelerden bensulfuron metil, imazosulfuron, prazosulfuron etil, flazasulfuron, halosulfuron metil ve üre grubundan siduron, dimron ve diuronun sudaki tayinleri için çoklu analiz yöntemi geliştirilmiştir. Örnekler katı faz özütleme yöntemi ile sudan alınmıştır. Analit tayinleri sıvı kromatografisi-kütle spektroskopisi (LC-MS) ile yapılmıştır. Özütleme verimi deneyleri, bu yöntemin sulfonilüre ve ürelerin su örneklerinden alınması için uygun olduğunu göstermiştir. Doğrulama deneyleri için sıvı kromatografisi-elektrosprey iyonizasyon-kütle spektroskopisi (LC-ESI-MS) yöntemi uygulanmıştır. Bu yedi herbisit in ölçümleri saf suda, çeşme suyunda ve nehir suyunda yapılmıştır. Analitlerin ortalama geri kazanımları % 70–120 aralığındadır, bağıl standart sapması % 20'den küçüktür. Her bir herbisit için tayin sınırı değerleri 10–100 ng L⁻¹ aralığındadır [12].

Triasulfuron sulu çözeltilerde mor ötesi ışın etkisi ile 2-kloretilbenzen ve (4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)üre ürünleri vererek bozunur. Tepkime birinci dereceden hız kinetiğine uygundur. Güneş ışığında tepkime daha yavaştır ve bu iki fotoürünün yanında 2-amino-4-metoksi-6-metiltriazin ve 2-(2-kloroetoksi)benzensulfonamid de oluşur. Son bileşikler kükürt dioksitin ayrılması sonucu tepkime ortamının asitliği nedeniyle triasulfuronun sulfonilüre bağının hidrolitik kırılması sonucu oluşur. Fotoürünlerin oluşumu için önerilen mekanizma Şekil 2.2'de verilmiştir [13].



Şekil 2.2. Triasulfuronun fotobozunması için önerilen mekanizma

Siklosulfamuronun toprak, su, pirinç ve samandaki kalıntılarının tayini için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Siklosulfamuron toprak ve pirinç örneklerinden sırasıyla Na_2HPO_4 /aseton ve aseton/metanol karışımları kullanılarak özütlenmiştir. Su örnekleri için kalıntı zenginleştirmeleri C_{18} -katı faz özütleme kartuşu ile yapılmıştır. Toprak, su, pirinç ve saman için zenginleştirilmiş örneklerin geri kazanımları sırasıyla $\% 87,8 \pm 7,1$ ($n=12$), $\% 97,3 \pm 7,2$ ($n=12$), $\% 90,8 \pm 6,6$ ($n=6$) ve $\% 78,5 \pm 6,7$ ($n=6$)'dir. Toprak, su, pirinç ve saman örnekleri için tayin sınırı değerleri sırasıyla $0,004 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,001 \text{ mg L}^{-1}$, $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ ve $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur [14].

Farklı tür topraklarda tribenuron-metil ve klorsulfuron kalıntılarının tayini için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile bir yöntem önerilmiştir. Özütleme için organik çözücü, süperkritik akışkan ve katı-faz özütleme işlemleri denenmiştir. Tribenuron-metil için metanol-modifiye edilmiş süperkritik CO_2 daha yeterli iken, klorsulfuron için oktadesilsilan üzerinde deriştirmeyi takiben bazik pH'da su ile özütleme en uygundur. Özütler, hareketli faz olarak (40:60) asetonitril-su ($\% 0,1 H_3PO_4$ içeren) ve 220 nm 'de UV tayini kullanılarak ters faz HPLC ile incelenmiştir. Klorsulfuronun farklı derişim değerlerinde üç farklı toprak örneği için geri kazanımlar sırasıyla $\% 76,6-69,3$, $\% 76,6-69,2$ ve $\% 76,6-68,3$ arasında değişirken, tribenuron-metil için $\% 80,9-72,3$, $\% 78,4-69,8$ ve $\% 79,4-67,7$

aralığındadır. Geri kazanım değerleri kil oranı arttıkça hafifçe azalırken, derişim miktarı arttıkça geri kazanım değerleri oldukça azalır [15].

Sulfonilüre herbisitlerinden olan amidosulfuron, azimsulfuron, nikosulfuron, rimsulfuron, tifensulfuron metil, tribenuron metil ve metoksiakrilat yapıyadaki azoksistrobin fungusitinin tayini için UV ve MS ile yeni bir HPLC yöntemi geliştirilmiştir. Yöntem önzenginleştirme/katı faz özütleme adımını ve HPLC-UV (240 nm dalgaboyunda tayin)-MS tayinini içermektedir. En uygun koşullar altında ve 1000/1 oranında önzenginleştirmeden sonra gözlenebilme sınırı UV tayini için 14,5 ng L⁻¹'den daha düşük ve MS tayini için 8,1 ng L⁻¹'den daha düşük bulunmuştur. Tayin sınırı UV tayini için 48,3 ng L⁻¹'den daha düşük ve MS tayini için 26,9 ng L⁻¹'den daha düşük olarak elde edilmiştir. Eşik seviyedeki derişimdeki pestisit karışımlarından oluşan iki örneğin analizinde geri kazanımlar % 60'ın üzerindedir [3].

Nikosulfuron, tifensulfuron ve metsulfuron metilin su örneklerindeki kalıntı analizi için katı faz özütleme malzemesi olarak çok duvarlı karbon nanotüpün kullanıldığı yeni bir yöntem tanımlanmıştır. Zenginleştirmeye etki eden çözücü, örnek pH'sı, akış hızı ve örnek hacmi gibi parametreler optimize edilmiş ve en uygun şartlar sırasıyla % 1 asetik asit içeren asetonitril, pH 3,8 mL dakika⁻¹ ve 500 mL olarak elde edilmiştir. En uygun ayırma ve katı faz özütleme şartları altında doğrusal aralık, gözlenebilme sınırı (S/N=3) ve kesinlik (B.S.S., n=6) sırasıyla nikosulfuron için 0,04-40 ng mL⁻¹, 6,8 ng L⁻¹ ve % 2,5, tifensulfuron için 0,04-40 ng mL⁻¹, 11,2 ng L⁻¹ ve % 5,4 ve metsulfuron metil için 0,02-20 ng mL⁻¹, 5,9 ng L⁻¹ ve % 2,1'dir. Önerilen yöntem nikosulfuron, tifensulfuron ve metsulfuron metilin çeşme suyu, deniz suyu, baraj suyu ve kuyu suyu örneklerindeki tayini için de uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Herbir pestisit için geri kazanımlar % 87,2–100,7, % 96,5–105,6 ve % 83,7–111,1 aralığında elde edilmiştir [16].

Son zamanlarda pestisitlerin elektrokimyasal yöntemler ile tayinleri için pek çok yöntem geliştirilmiştir.

İmidokloprid pestisitinin, asılı cıva damlası (HMDE) üzerinde kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için destek elektrolit olarak Britton-Rabinson tamponun kullanılarak elektrokimyasal bir yöntem geliştirmişlerdir. En uygun adsorpsiyon koşulları pH 7,2, biriktirme potansiyeli -1050 mV (HMDE, Ag/AgCl-KCl 3M) ve biriktirme süresi 50 s olarak bulunmuştur. Kare dalga frekansı, basamak potansiyeli ve puls genliği analiz koşullarının optimize edilmesi için incelenmiştir. Kalibrasyon eğrisi 2×10^{-8} - 5×10^{-7} M aralığında doğrusaldır ve gözlenebilme sınırı $1,6 \times 10^{-8}$ M olarak bulunmuştur. Bu yöntem imidoklopridin nehir suyu örneklerindeki analizi için de uygulanmıştır. $4,1 \times 10^{-8}$ M derişimde geri kazanım % 104 ± 3 olarak elde edilmiştir. Daha düşük derişimlerin analizi için ilk olarak önzenginleştirme ve temizleme adımı (CH_2Cl_2 'de sıvı-sıvı özütleme ve C_{18} kolonu ile katı faz özütleme) uygulanmalıdır. Nehir suyu örneklerindeki geri kazanım değerleri 2×10^{-8} M için % 89 ± 4 ve 8×10^{-9} M için % 90 ± 6 olarak bulunmuştur [17].

Asılı cıva damlası elektrot üzerinde paration-metil, fenitroton ve parationun tayini için diferansiyel puls sıyırma voltametrisi yöntemi geliştirilmiştir. Bu üç maddenin voltamogramları kuvvetli bir şekilde çakışmaktadır ve bu durum bileşiklerin karışımlarında ayrı ayrı analiz edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu pestisitlerin karışımlarında kantitatif olarak analiz edilebilmeleri için çeşitli yöntemler denenmiş ve en düşük bağıl tahmin edilen hata (RPE) ve yüksek % geri kazanımlar radyal tabanlı fonsiyon-yapay sinir ağı (RBF-ANN) yöntemi ile elde edilmiştir. pH 8,0–12,0 aralığında pikler daha az çakışmaktadır. Pik hassasiyeti ve pik potansiyelleri dikkate alındığında pH 10,38 Britton-Rabinson tamponu destek elektrolit olarak seçilmiştir. En uygun deney koşulları -300 mV biriktirme potansiyeli, 150 s biriktirme süresi, 50 mV puls genliği, 40 mV puls genişliği ve 20 mV s^{-1} tarama hızı olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi paration-metil, fenitroton ve parationun için sırasıyla 0,01–0,12, 0,01–0,12 ve 0,01–0,12 mg L^{-1} aralığında doğrusaldır. Bağıl standart sapma değerleri paration metil için % 2,1, fenitroton için % 1,8 ve paration için % 1,9 olarak bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı değerleri ise paration-metil, fenitroton ve parationun için sırasıyla 4,8, 4,5 ve 4,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ 'dir. Önerilen yöntem ayrıca bilinen miktarda pestisit eklenmiş sebze örneklerine uygulanmıştır. Sebze örneklerinde

0,76–1,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ aralığında pestisit bulunmuştur. Geri kazanım değerleri ise % 94–106 aralığında elde edilmiştir [18].

İzoproturon, voltaj ve dikofol gibi üç ortak pestisitinin dönüşümlü voltametrik davranışı camısı karbon elektrot (GCE), çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot (MWCNT/GCE), polianilin (PANI) ve polipirrol biriktirilmiş MWCNT/GCE’te incelenmiştir. Modifiye edilmiş elektrotların özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X ışını difraksiyon yöntemi (XRD) ile incelenmiştir. Pestisitlerin elektroaktif davranışları dönüşümlü voltametri çalışmaları ile anlaşılmıştır. Bu pestisitlerin analizleri, çok duvarlı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot (MWCNT/GCE), polianilin (PANI) ve polipirrol biriktirilmiş MWCNT/GCE kullanılarak diferansiyel puls voltametrik yöntem ile gerçekleştirilmiştir. En uygun sıyırma koşullarının belirlenmesi amacıyla biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, başlangıç arama potansiyeli, puls genliği ve genişliği incelenmiştir. PANI/MWCNT/GCE üç elektrotlu sistem içinde iyi bir şekilde uygulanmış ve tayin aralıkları 0,01–100 mg L^{-1} aralığında elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı ise izoproturon, voltaj ve dikofol için sırasıyla 0,1, 0,01 ve 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu yöntem izoproturon, voltaj ve dikofolun toprak numunelerindeki kalıntı analizleri için de uygulanmış ve izoproturon, voltaj ve dikofol için sırasıyla % 85,5–90,6, % 87,6–91,0 ve % 86,3–88,7 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir [19].

Dikofol, sipermetrin, monokrotofos, klorpirifos ve fosalon pestisitlerinin dönüşümlü voltametrik davranışı, poli 3,4-etilendioksitiyofen ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot ile incelenmiştir. Seçilen pestisitlerin poli 3,4-etilendioksitiyofen ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrot ile analizi için kare dalga sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Farklı biriktirme potansiyeli ve biriktirme süreleri denenerek, biriktirme koşulları belirlenmiştir. En uygun sıyırma koşullarının belirlenebilmesi için başlangıç tarama potansiyeli, kare dalga puls genliği, basamak potansiyeli ve frekans incelenmiştir. Kalibrasyon grafiği dikofol için 0,10–72,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, sipermetrin için 0,41–198,24 $\mu\text{g L}^{-1}$, monokrotofos için 0,22–220,95 $\mu\text{g L}^{-1}$, klorpirifos için 0,35–259,69 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve fosalon için 1,07–141,46 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında

doğrusaldır. Tayin sınırı değeri, beş pestisit için de $0,09\text{--}1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığındadır. Bu yöntem pestisitlerin toprak örneklerindeki tayinleri için de uygulanmıştır. Toprak örneklerindeki geri kazanım değerleri dikofol için % $95,4\pm 5,4$, sipermetrin için % $93,7\pm 4,2$, monokrotofos için % $85,3\pm 8,4$, klorpirifos için % $94,6\pm 6,6$ ve fosalon için % $93,5\pm 4,9$ aralığındadır [20].

Pestisitlerin gübredeki tayinleri için gaz kromatografisi ve kütle spektroskopisi kullanılarak bir yöntem geliştirmiştir. İncelenen pestisitler arasında iki fungusit, iki herbisit ve on insektisit vardır. Pestisitler, gübreden basınçlı sıvı özütleme ile alınmıştır. Geri kazanımlar % $81\text{--}104$ ve bağıl standart sapmalar % $2,4\text{--}12$ aralığındadır. Tayin sınırı ise $0,02\text{--}0,04 \mu\text{g g}^{-1}$ olarak bulunmuştur [21].

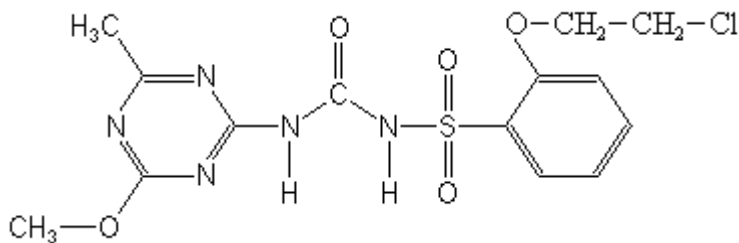
Karbaril ve foksime pestisitlerinin eşzamanlı tayinleri için tutarlı ve seçici enzimatik kinetik bir yöntem geliştirilmiştir. Pestisitlerin asetilkolinesteraz üzerindeki inhibitör etkisini incelemek amaçlanmış ve asetiltiyokolin iyodür substratından açığa çıkan tiyokolin iyodür için boyar madde olarak 5-5'-ditiyobis(2-nitrobenzoik)asit kullanılmıştır. 5-5'-ditiyobis(2-nitrobenzoik)asit-tiyokolin tepkimesi spektroskopik-kinetik olarak incelenmiştir. Renklendirilmiş maddenin, P, oluşumu için kompleks hız eşitliği belli deney koşulları altında belirlenmiştir. Karbaril ve foksime karışımlarının spektrumları, $t = 904 \text{ s}$, $T = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$, asetiltiyokolin iyodür derişimi, $C_{\text{ATChI}} = 0,14 \text{ mg L}^{-1}$, asetilkolinesteraz derişimi, $C_{\text{AChE}} = 0,10 \text{ mg L}^{-1}$ deney koşullarında ölçülmüştür. Karbaril ve foksime tayin sınır değerleri sırasıyla $4,7$ ve $0,59 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Çeşitli şehir suyu örneklerindeki geri kazanım değerleri, herbir pestisit için % $98,8\text{--}103$ aralığında elde edilmiştir [22].

Pestisitlerin tayinleri için yüksek performanslı sıvı kromatografisi/ultraviolet (HPLC/UV), gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi (GC/MS), ultraviolet (UV) ve kolorimetri yöntemleri kullanılır. Geliştirilebilir elektrokimyasal yöntemler ise pek çok pestisit, karmaşık matris ortamlarındaki güvenilir ve hızlı tayinleri için uygundur.

2.3. İncelenen pestisitler ile İgili Genel Bilgiler

2.3.1. Triasulfuron

Triasulfuron pestisiti triazin sulfonilüre grubu herbisitlerdendir ve buğdayda, kokar ot, sarı ot, çobançantası, gökbaş, köy göçüren, şahtera, kendi gelen mercimek, dil kanatan, yağlı ot, papatya, gönül hardalı, gelincik, yabancı turp, yabancı hardal, yabancı bakla gibi yabancı otların kontrolü için kullanılırlar. Triasulfuron pestisinin kimyasal yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



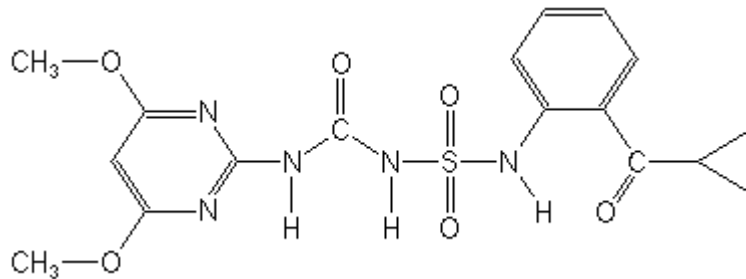
Şekil 2.3. Triasulfuron molekül yapısı
1-[2-(2-kloroetoksi)fenilsulfonil]-3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)
üre

<i>Molekül kütlesi</i>	: 401,8 g/mol
<i>Yoğunluk</i>	: 1,5 g/ml (20 °C)
<i>LD₅₀</i>	: >5000 mg/kg
<i>Zehirlilik Sınıfı</i>	: III (WHO)
<i>Arılara/Balıklara Zehirliliği</i>	: Arılara zehirsiz, balıklara zehirlidir.
<i>Suda Dağılabilen Granül Formülasyonlar (WG):</i>	Lintur 70WG (% 4.1 triasulfuron)

2.3.2. Siklosulfamuron

Siklosulfamuron pestisiti pirimidin sulfonilüre grubu herbisitlerdendir ve buğdayda; yabancı hardal, çobançantası, süpürge otu, trakya hardalı, boynuz otu, yabancı çivitotu, kokarot, dilkanatan, kuş figi, pıtrak, çeltikte; kızotu, topalak, güvercin ayağı, sandalya sazi, kurbağa kaşığı, deniz dili, dar yapraklı sinir otu, boğumlu

çobandeğneği gibi yabancı otların kontrolü için kullanılırlar. Siklosulfamuron pestisitinin kimyasal yapısı Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Siklolsulfamuron molekül yapısı
1-[[2-(siklopropenkarbonil)fenil]sulfamoil]-3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)
üre

Molekül kütlesi : 421,4 g/mol

Yoğunluk : 0,624 g/ml (20 °C)

LD₅₀ : >5000 mg/kg

Zehirlilik Sınıfı : III (WHO)

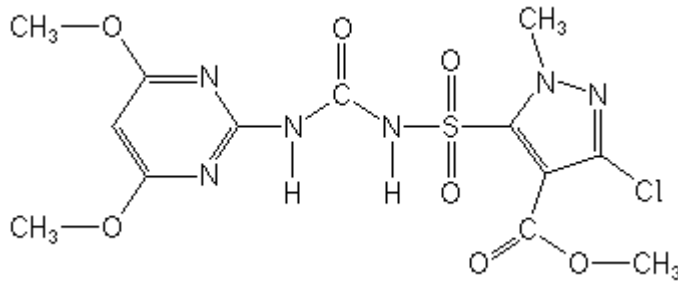
Arılara/Balıklara Zehirliliği : Arılara ve balıklara zehirlidir.

Islanabilir Toz Formülasyonlar (WP): Sultan 10 WP (% 10 siklosulfamuron)

Suda Dağılabilen Granül Formülasyonlar (WG): Sultan 70WG (% 70 siklosulfamuron)

2.3.3. Halosulfuron metil

Halosulfuron metil pestisiti pirimidin sulfonilüre grubu herbisitlerdendir ve çeltikte; kızotu, topalak, kurbağa kaşığı, sandalya sazi, mısırdı; horozibiği, domuz pıtrağı gibi yabancı otların kontrolü için kullanılırlar. Halosulfuron metil pestisitinin kimyasal yapısı Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Halosulfuron metilin molekül yapısı
3-kloro-5-[(4,6-dimetksipirimidin-2-il)karbamoil sulfamoil]-1-metilpirazol
-4-karboksilat metil

<i>Molekül kütlesi</i>	: 434,8 g/mol
<i>Yoğunluk</i>	: 1,618 g/mL (20 °C)
<i>Erime noktası</i>	: 175-177 °C
<i>LD₅₀</i>	: 1287 mg/kg
<i>Zehirlilik Sınıfı</i>	: III (WHO)
<i>Suda Dağılabilen Granül Formülasyonlar (WG)</i>	: Inpul 75WG(% 75)

2.4. Pestisitler

Pestisitler, Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) tanımına göre, bitki zararlılarını; insan ya da hayvan hastalıklarını taşıyan organizmaları; gıda, tarım ürünleri, ahşap ve ahşap ürünleri ya da hayvan yemlerinin üretim, işleme, depolanma, nakliye ya da pazarlanmasında zarara neden olan istenmeyen bitki ya da hayvan türlerini engellemek, yok etmek ya da kontrol altına almak için kullanılan, madde ya da madde karışımlarıdır [23]. Pestisit, kimyasal bir madde, biyolojik bir ajan (virüs ya da bakteri gibi), antibakteriyel bir ilaç olabilir. Zararlı organizmalar ise hastalık yapıcı ya da zarara sebep olan böcek, bitki patojeni, yabancı ot, kemirgen gibi bir hayvan, bakteri, virüs ya da mikroorganizma olabilir.

2.4.1. Pestisitlerin tarihi

M.Ö. 2000'den beri insanlar ekinlerini korumak için pestisitlerden faydalanmışlardır. İlk bilinen pestisit olan elementel kükürt, Mezapotamya'da yaklaşık 4500 yıl önce Sümerler tarafından kullanılmıştır. 15. yy'a kadar arsenik, cıva ve kurşun ekinlerdeki zararlı organizmaları yok etmek için kullanılmışlardır. 17. yy'da tütün yaprağından özütlenen nikotin sülfat, böcek öldürücü olarak kullanılmıştır. 19. yy'da bitki köklerinden elde edilen doğal pestisitler piretrum ve rotenon üretilmiştir [24]. 1950'lere kadar arsenik temelli pestisitler kullanılırken, oldukça etkili bir pestisit olan diklorofeniltrikloretan (DTT) keşfedilmiştir. 1975'de organofosfat ve karbamatlar yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Böcek öldürücü olarak piretrin bileşikleri tercih edilirken, herbisit olarak triazin ve azot bazlı bileşikler kullanılmaya başlanmıştır [25]. Sentetik pestisitlerin üretimi 1940'larda başlamış ve yaygın hale gelmiştir [26].

2.4.2. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler, hedef organizmaya, kimyasal yapılarına ve fiziksel hallerine göre sınıflandırılabilirler. Bunun yanında, inorganik, sentetik ve biyolojik olarak da sınıflandırılabilirler [27].

Pestisitler hedef organizmaya göre;

1. *Algisitler*: Algilere etki ederler.
2. *Bakteritler*: Bakterilere etki ederler.
3. *Fungusitler*: Mantarlara etki ederler.
4. *Herbisitler*: Yabani otlara etki ederler.
5. *İnsektisitler*: Böceklere etki ederler. Yumurtalarına, lavralarına ya da yetişkinlerine etki edebilirler.
6. *Mitisitler*: Parazitlere etki ederler.
7. *Mollusitler*: Sümüklü böcek ya da salyangozlara etki ederler.
8. *Nemasitler*: Solucanlara etki ederler.

9. *Rodentisitler*: Kemirgenlere etki ederler.

10. *Virüsitler*: Virüslere etki ederler.

Pestisitler kimyasal yapılarına göre;

1. *Organoklorürler*: Siniri sürekli iletmeye zorlayarak, sinir lifindeki sodyum/potasyum dengesini bozarlar. Zehirlilikleri yüksektir.
2. *Organofosfatlar*: Organoklorürlerin yerine kullanılmaya başlanmışlardır. Asetilkolinesteraz enzimini engelleyerek, sinirlerde zayıflığa ya da felce neden sinir kasılmalarına sebep olurlar. Omurgalılarıdaki zehirlilikleri oldukça yüksektir.
3. *Karbamatlar*: Zehirlilikleri daha düşük olduğundan organofosfatların yerine kullanılmaya başlanmışlardır.
4. *Fenoksi bileşikler*: Çimenlerden çok geniş yapraklı yabancı otlara etki eder.
5. *Benzoik asit bileşikler*: Herbisit olarak kullanılırlar ve bitkilerin besin taşıma sistemine zarar verirler.
6. *Triazinler*: Yabancı otlara karşı kullanılırlar. Fotosentezi engel olurlar.
7. *Üreler*: Herbisit olarak kullanılırlar.

olarak sınıflandırılabilirler [28].

2.4.3. Pestisitlerin çevresel etkileri

Pestisitlerin kullanımı ile ilgili çevresel endişeler artmaktadır. Püskürtülerek uygulanan böcek öldürücülerin % 98'i ve herbisitlerin % 95'i hedef türlerin dışında, hava, su ve toprak gibi alanlara ulaşır. Pestisitler, rüzgar ile diğer bölgelere taşınarak suda ve kalıcı organik kirleticiler ile toprakta kirliliğe sebep olurlar. Bunun yanında biyolojik çeşitliliği geriletmek, polenleşmeyi azalmak, nesli tükenen türleri tehdit etmek gibi başka etkileri de vardır [29].

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 [30].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), pestisitleri üç farklı zehirlilik sınıfına ayırmıştır [31].

I. Sınıf: (a) Son derece zehirli, LD₅₀ değeri <5 mg kg⁻¹

(b)Yüksek derecede zehirli, LD₅₀ değeri 5-50 mg kg⁻¹

II. Sınıf: Kısmen zehirli, LD₅₀ değeri 50-500 mg kg⁻¹

III. Sınıf: Çok az zehirli, LD₅₀ değeri >500 mg kg⁻¹

2.5. Elektrokimya

2.5.1. Elektroanaliz

Elektrokimya, elektrik ve kimya arasındaki ilişkiyi inceleyen bir kimya dalıdır. Akım, potansiyel, yük gibi elektriksel büyüklüklerin ölçümüne ve bunların kimyasal değişkenler ile arasındaki ilişkiye dayanır. Analitik amaçlı elektriksel ölçümler, endüstrideki kalite kontrol, çevresel ve biyomedikal analizler gibi alanlarda uygulamalara sahiptir [32].

Elektrokimyasal süreçler elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Farklı elektrokimyasal yöntemler arasındaki fark, tayin için kullanılan elektrik sinyalinin

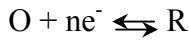
türünden kaynaklanır. Elektroanalitik ölçümlerin potansiyometrik ve potansiyostatik olmak üzere iki temel türü vardır. Potansiyometrik ve potansiyostatik yöntemlerin ikisinde de elektrokimyasal hücreyi kurmak için en az iki elektrot ve bir elektrolit çözeltisi gerekmektedir. İyonik iletkenlik ve elektronik iletkenlik arasındaki temas elektrot yüzeyinde meydana gelir. Elektrotlardan biri indikatör yani çalışma elektrodu olarak adlandırılır. Diğeri ise referans elektrot olarak adlandırılır ve potansiyeli sabittir. Elektrokimyasal hücreler, bir dış kaynaktan elektrik verilen elektrolitik hücreler ve kendisi elektrik enerjisi üreten galvanik hücreler olmak üzere ikiye ayrılır.

Potansiyometri, akımın sıfır olduğu ve potansiyelin (E) derişimin (C) bir fonksiyonu olarak belirlendiği bir yöntemdir. Bu yöntemde akım geçişi olmaz, net faradayik tepkime meydana gelmez ve çoğunlukla potansiyel sistemin termodinamik özellikleri tarafından kontrol edilir. Elektrodun yüzey alanı, kütle transferi, elektrodun şekli gibi değişkenler potansiyele doğrudan etki etmez.

Potansiyostatik (potansiyel kontrollü) yöntemler, elektrot-çözelti ara yüzeyindeki yük transferi süreçlerini inceler. Bu yöntemde elektrot potansiyeli elektron transfer tepkimesinden kaynaklanır ve ortaya çıkan akım ölçülür. Ortaya çıkan akım, elektrot-çözelti ara yüzeyindeki elektronların hareketlerinin hızı hakkında bilgi verir. Potansiyostatik yöntemler, indirgenebilen ya da yükseltgenebilen elektroaktif kimyasal türleri ölçebilir.

Potansiyel kontrollü yöntemler, yüksek duyarlık, seçicilik, geniş doğrusal aralık, taşınabilir ve ucuz cihaz kullanımı, türlendirme kapasitesi, farklı elektrot kullanımı gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntemlerin farklı özellikleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir. Bu yöntemle küçük çözelti hacimlerinde (5–20 μL) oldukça düşük derişimlere inilebilir.

Potansiyel kontrollü elektroanalitik yöntemlerin amacı, incelenen analitin derişimine bağlı olan bir akım elde etmektir. Bu, analitin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sırasındaki elektron alış-verişi belirlenerek sağlanabilir:



Çizelge 2.1. Potansiyel kontrollü yöntem çeşitleri ve özellikleri

Yöntem	Çalışma elektrodu	Gözlenebilme sınırı (mol L ⁻¹)	Hız (dakika)	Cevap türü
DC polarografi	DME	10 ⁻⁵	3	Dalga
NP polarografi	DME	5x10 ⁻⁷	3	Dalga
DP polarografi	DME	10 ⁻⁸	3	Pik
DP voltametri	Katı	5x10 ⁻⁷	3	Pik
SW polarografi	DME	10 ⁻⁸	0,1	Pik
AC polarografi	DME	5x10 ⁻⁷	1	Pik
Kronoamperometri	Sabit	10 ⁻⁵	0,1	Geçici dalga
Dönüşümlü voltametri	Sabit	10 ⁻⁵	0,1-2	Pik
Sıyırma voltametrisi	HMDE, MFE	10 ⁻¹⁰	3-6	Pik
Adsorptif sıyırma voltametrisi	HMDE	10 ⁻¹⁰	2-5	Pik
Adsorptif sıyırma voltametrisi	Katı	10 ⁻⁹	4-5	Pik
Adsorptif-katalitik sıyırma voltametrisi	HMDE	10 ⁻¹²	2-5	Pik

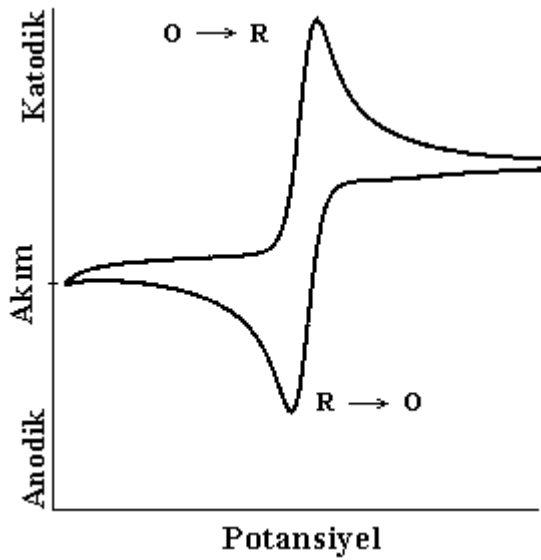
O ve R redoks çiftinin yükseltgenmiş ve indirgenmiş şekilleridir. İndirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde elektron alış-verişi uygun potansiyel aralığında gerçekleşir. Termodinamiğin yasalarının geçerli olduğu sistemlerde elektrot potansiyeli, yüzeydeki elektroaktif türlerin derişimlerinin Nernst eşitliğinde yerlerine koyulması ile hesaplanabilir:

$$E = E^o + \frac{2,3 RT}{nF} \log \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (2.1)$$

Eşitlikteki, E^o, indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin standart potansiyeli, R, evrensel gaz sabiti (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T, sıcaklık (K), n, aktarılanedilen elektron sayısı ve F, Faraday sabitidir (96 487 kulon). E^o 'in negatif olması indirgenmiş türün yükseltgenme eğilimi gösterdiğini ve ileri yöndeki tepkimenin daha uygun olduğunu gösterir. Elektroaktif türlerin yükseltgenme durumundaki değişmeden kaynaklanan

akım Faraday kanununa (1 mol maddenin indirgenme ya da yükseltgenmesi $n \times 96487$ kulon yük gereklidir) uyduğundan faradayik akım olarak tanımlanır.

Akım-potansiyel grafiği, yatay eksenle akımın düşey eksenle potansiyelin gösterildiği, voltamogram olarak bilinir (Şekil 2.6). Toplam akım örnek ve tanık çözeltisinin faradayik akımlarının yanı sıra faradayik olmayan yükleme akımının toplamalarına eşittir.



Şekil 2.6.Tersinir bir redoks tepkimesine ait dönüşümlü voltamogram

Elektrot tepkimesinin izlediği yol birkaç basamakta gerçekleşir. Bu tepkimenin hızı en yavaş basamak tarafından belirlenir. Basit tepkimeler, elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine sadece kütle taşınması, ara yüzeyde elektron aktarımı ve ana çözeltiye ürünün taşınması ile gerçekleşen tepkimelerdir. Daha karmaşık tepkimeler, elektron aktarımından önce gerçekleşen bazı kimyasal ve yüzey süreçleri içerir.

Tepkimenin kütle taşınması ya da elektron aktarımı tarafından kontrol edilip edilmediği bileşiğin türü ve çeşitli deneysel koşullar (elektrot malzemesi, ortam, potansiyel, kütle taşınmasının türü, zaman ölçeği gibi) tarafından belirlenir.

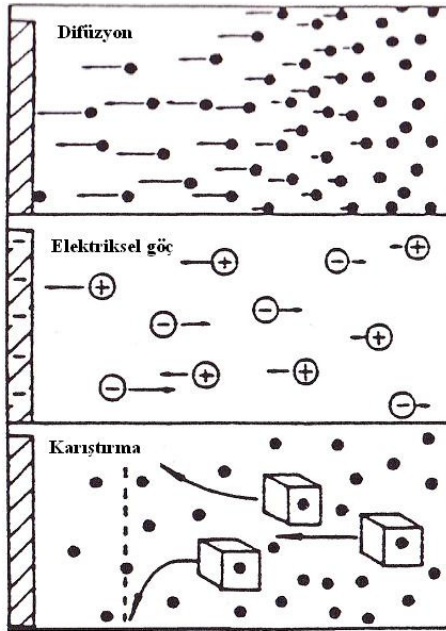
Kütle taşınması üç farklı yolla gerçekleşir:

Difüzyon; derişim değişiminin (yüksek derişimli bölgeden düşük derişimli bölgeye) etkisiyle, derişim farkını azaltmak amacıyla, kendiliğinden gerçekleşir.

Konveksiyon; elektrot yüzeyine, karıştırma ya da çözeltinin akışı, elektrodun dönmesi ya da titreşimi ya da yoğunluk farkından kaynaklanan sıvı akışı ile meydana gelen madde taşınmasıdır.

Göç; elektriksel bir alan boyunca yüklü parçacıkların hareket etmesidir.

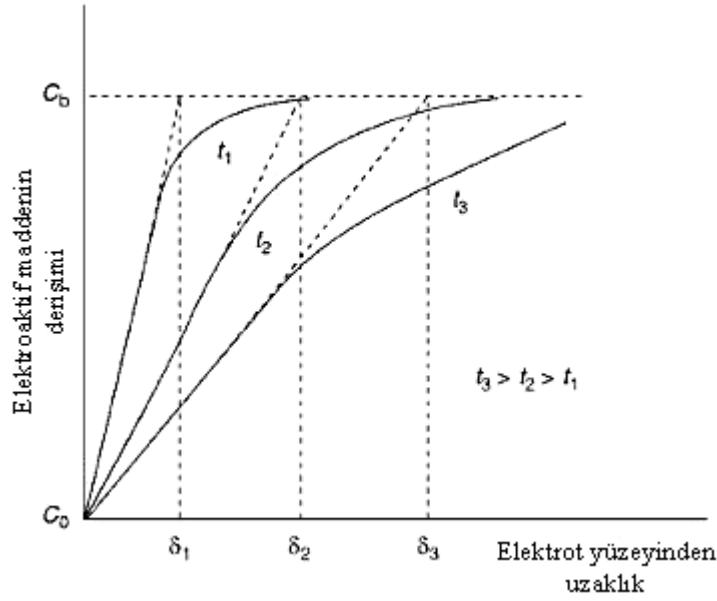
Kütle taşınmasının farklı türleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Kütle taşınması yolları

Yükseltgenmiş türün (O) indirgenmiş türe (R) indirgenmesi sırasında, deney süresince akım-zaman ilişkisinde meydana gelen değişiklik, derişim-zaman grafiğinden anlaşılabilir (Şekil 2.8). Yükseltgenmiş türün (O) yüzey derişimi sıfır oluncaya kadar yüzeye yakın bir derişim farkı oluşur. Yükseltgenmiş tür (O), difüzyon tabakası olarak bilinen ve kalınlığı δ ile verilen çözelti bölgesinde tükenir.

Derişim farkı başlangıçta (t_1) yüksektir ve difüzyon tabakası incedir. Zamanla difüzyon tabakası genişler (t_2 ve t_3 zamanında δ_2 ve δ_3)ve bundan dolayı derişim farkı azalır.



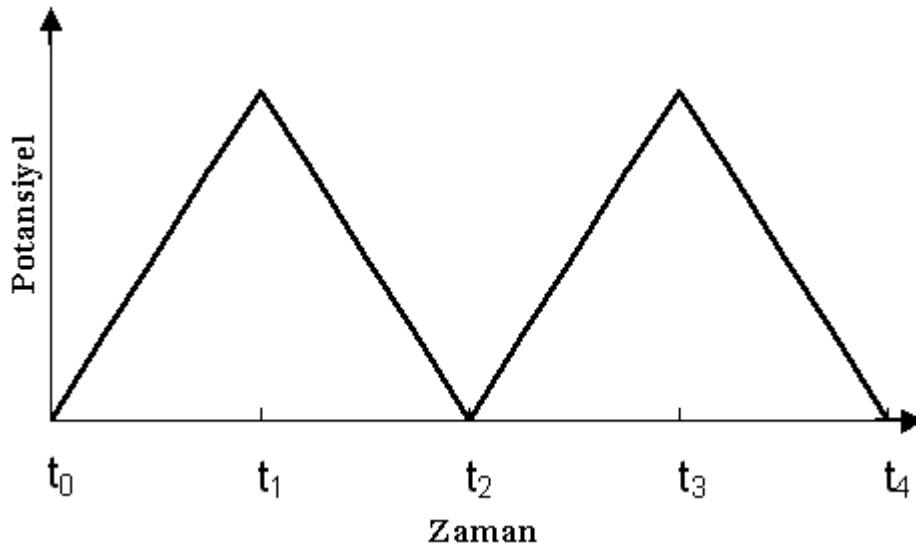
Şekil 2.8. Başlangıçtan sonra farklı zamanlardaki derişim değışimi

Voltametrik çalışmalarda en çok tercih edilen voltametrik yöntemler, dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi ve diferansiyel puls polarografisidir. Özellikle nicel çalışmalarda kare dalga voltametrisi ve diferansiyel puls polarografisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle bundan sonra dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve diferansiyel puls polarografisi ile ilgili kısa bir bilgi verilmiştir.

2.5.2. Dönüşümlü voltametri

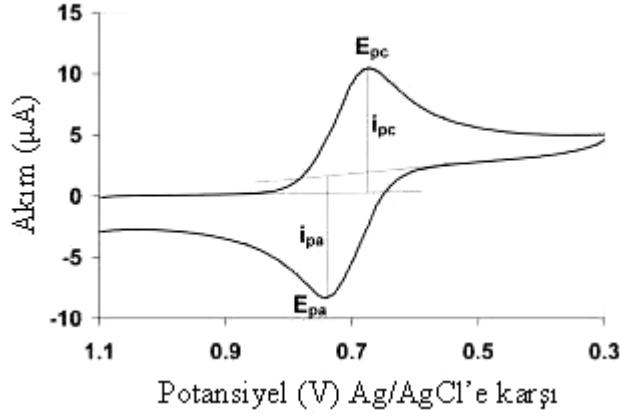
Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal tepkimeler hakkında nitel bilgi elde etmek için sıkça kullanılan bir yöntemdir. İndirgenme-yükseltgenme tepkimelerinin termodinamiği, elektron transfer tepkimelerinin kinetiği, kimyasal tepkime ya da adsorpsiyon süreçleri hakkında bilgi verir.

Dönüşümlü voltametrde, sabit bir çalışma elektrodu kullanılarak üçgen dalgası şeklinde doğrusal bir potansiyel taraması yapılır (Şekil 2.9). Bir ya da daha fazla sayıda dönüşüm yapılabilir. Potansiyel taraması sırasında, uygulanan potansiyel sonucu oluşan akım ölçülür. Potansiyele karşı akımın oluşturduğu şekil dönüşümlü voltamogram olarak adlandırılır.



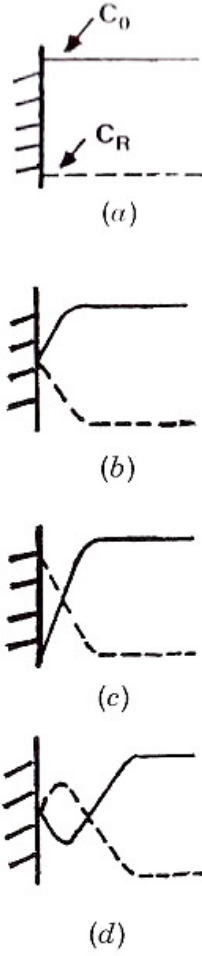
Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametri potansiyel dalgası şekli

Şekil 2.10'da tersinir bir redoks çiftinin dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. Negatif yönde yapılan taramada başlangıçta indirgenme gözlenmez. Uygulanan potansiyel E^0 'a yaklaştıkça katodik akım artmaya başlar ve pik gözlenir. Ters yönde tarama sırasında indirgenmiş tür (R) molekülleri tekrar yükseltgenerek yükseltgenmiş türü (O) oluşturur ve anodik akım meydana gelir.



Şekil 2.10. Tersinir bir redoks çiftinin dönüşümlü voltamogramı

Dönüşümlü voltametrde pikler elektrot yüzeyine yakın bir difüzyon tabakasının oluşumundan kaynaklanır. Bu durum derişim-uzaklık grafiğı incelenerek daha iyi anlaşılabilir. Şekil 2.11’de tepken ve ürün için, (a), başlangıç potansiyel değerinde, (b) ve (d) tepken ve ürünün formal potansiyelinde (sırasıyla ileri ve geri yönlü tarama süresince) ve (c) tepkenin yüzey derişiminin sıfıra ulaştığı ana denk gelen farklı zamanlardaki dört derişim eğrisi görölmektedir. Yüzey derişimindeki bu değışim (durgun çözeltilerde beklendiğı gibi) difüzyon tabakasının kalınlaşmasıyla ilgilidir. Sonuçta ortaya çıkan akım derişim eğrisinin zamanla değışimini yansıtır.



Şekil 2.11. Dönüşümlü voltametrik deney süresince farklı zamanlardaki redoks çiftinin yükseltgenmiş ve indirgenmiş şekillerinin derişim değışimleri
 a) başlangıç potansiyel değesinde, b) ileri yönlü tarama süresince tepken ve ürünün formal potansiyelinde, c) geri yönlü tarama süresince tepken ve ürünün formal potansiyelinde, d) tepkenin yüzey derişiminin sıfıra ulaştığı anda

Tersinir Sistemler

Tersinir redoks çiftleri için pik akımı (25 °C’de) Randles-Sevcik eşitliği ile verilir:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2)$$

Burada n , elektron sayısı, A , elektrot alanı (cm^2), C , derişim (mol cm^{-3}), D , difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ve v , tarama hızı (V s^{-1})'dir. Buna göre akım, derişim ve tarama hızının karekökü ile doğrudan orantılıdır.

Tersinmez ve Yarı Tersinmez Sistemler

Tersinmez sistemler, tarama hızı ile pik potansiyelinin kayması ile anlaşılır.

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0,78 - \ln \frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln (\alpha n_a F v)^{1/2} \right] \quad (2.3)$$

Burada α , yük aktarım katsayısı, n_a , yük-transfer basamağındaki elektron sayısıdır. Bu nedenle E_p , k° ve α ile bağlantılı olarak meydana gelen aşırı potansiyelden dolayı E° 'dan daha yüksek potansiyellerde ortaya çıkar. k° 'ın değerine bağlı olarak pikin yerindeki değişim tarama hızındaki uygun bir değişim işe dengelenir. Pik potansiyeli ve yarı-pik potansiyeli (25°C 'de) $48/\alpha n$ mV kadar farklı olacaktır. Bu nedenle voltamogramlar αn 'deki azalma kadar daha değişir.

Pik akımı aşağıda verildiği gibidir:

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.4)$$

Akım derişim ile orantılıdır, fakat pik yüksekliği α 'nın değerine bağlı olarak daha düşük olacaktır.

2.5.3. Polarografi

Polarografi, çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodun (DME) kullanıldığı voltametrinin bir alt sınıfıdır. Bu elektrodun yenilenebilir elektrot yüzeyi ve geniş katodik potansiyel aralığı gibi özelliklerinden dolayı, polarografi pek çok önemli indirgenebilen türün tayini için yaygın olarak kullanılır. Bu klasik teknik, 1922'de J.

Heyrovsky tarafından keşfedilmiştir ve elektroanaliz üzerinde çok büyük etkilere sahiptir. Bundan dolayı Heyrovsky 1959'da Kimya dalında Nobel ödülünü almıştır.

Doğru akım polarografisinde (DC) uyarma sinyali doğrusal olarak artan bir potansiyel eğrisidir. Katodik olarak potansiyel taranırken akım ölçülür. Uygun negatif potansiyelde analit indirgenmeye başlar, derişim değişimi artar ve akım sınır akımına (difüzyon kontrollü) kadar hızlıca artar. Sınır akımı bölgesinde elektroda ulaşan analit tanecikleri hemen elektron aktarım tepkimesine girer ve difüzyon hızı en yüksek değere ulaşır. Akım titreşimi, damladaki büyüme ve düşmeden kaynaklanır.

Difüzyon akımı Ilkovic eşitliği ile gösterilir:

$$i_d = 708 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.5)$$

Burada i_d 'nin birimi amper (A), D 'nin birimi, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, m , cıvanın kütle akış hızının birimi, g s^{-1} , t , zamanın birimi, s^{-1} ve C 'nin birimi, mol cm^{-3} 'dür. Buradaki akım damla ömrünün sonundaki akımı ifade eder. Damla ömrü boyunca ortalama akım ise aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$i_{\text{ort}} = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.6)$$

Sınır akımı değerinin yarısına karşılık gelen potansiyel, yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) olarak adlandırılır. Yarı dalga potansiyeli tersinir redoks çiftleri için aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{2,303 RT}{nF} \log (D_I / D_Y) \quad (2.7)$$

D_I ve D_Y , sırasıyla elektroaktif türlerin indirgenmiş ve yükseltgenmiş hallerinin difüzyon katsayılarıdır. Difüzyon katsayılarının birbirine yakın olmaları durumunda

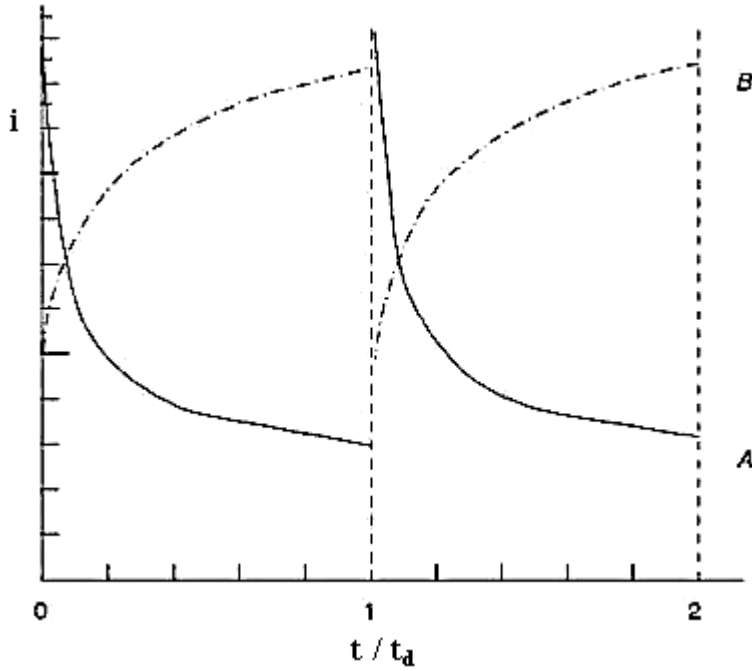
genellikle yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) formal potansiyele (E°) yakın olur. Bu nedenle yarı dalga potansiyeli destek elektrolit çözeltisindeki türlerin derişimine bağlıdır.

Tersinir sistemler için verilen Heyrovsky-Ilkovic eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln (i_d - i / i) \quad (2.8)$$

Örnek çözeltisinde birden fazla indirgenebilen tür varsa herbir türün difüzyon akımı gözlenir. Yarı dalga potansiyelleri arasında 0,2 V'dan daha fazla fark varsa birbirini izleyen dalgaların yükseklikleri kullanılarak analitlerin ölçümleri yapılabilir.

Şekil 2.12'de damla ömrü boyunca yükleme akımı ve difüzyon akımının değişimi görülmektedir. Analit derişimi 10^{-4} - 10^{-5} M aralığında olduğunda akım büyük oranda faradayıktır ve belirgin bir polarografik dalga gözlenir. Daha düşük derişimlerde ise yükleme akımının analitik sinyale etkisinden dolayı ölçüm yapmak imkansız olur. Klasik polarografide tayin sınırı yükleme akımının sınırlayıcı etkisinden dolayı 5×10^{-6} - 1×10^{-5} M aralığındadır. Daha düşük tayin sınırlarına ulaşabilmek için puls polarografi teknikleri geliştirilmiştir.



Şekil 2.12. Damla ömrü boyunca yükleme akımı ve difüzyon akımının değişimi

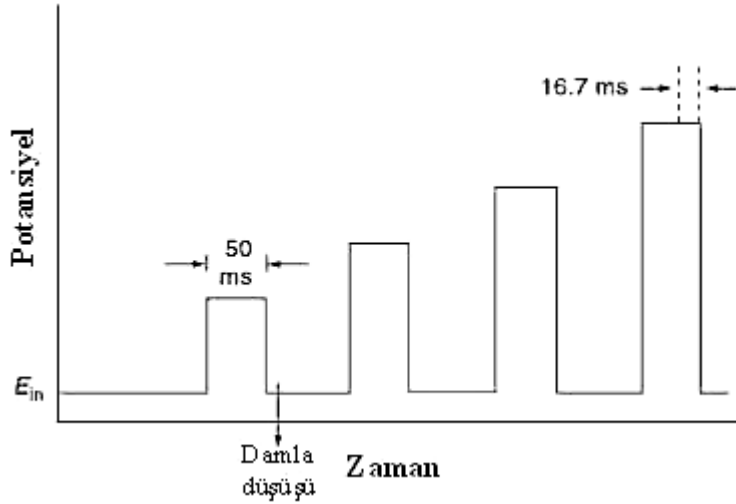
Puls Voltametrisi

Puls voltametri teknikleri voltametrik ölçümlerde tayin sınırını düşürebilmek amacıyla Barker ve Jenkin tarafından geliştirilmiştir. Faradayik ve faradayik olmayan akım arasındaki oran artırılarak 10^{-8} M derişim seviyelerinde tayin mümkün olmuştur. Çalışma elektroduna 50 ms boyunca birbiri ardına gelen potansiyel adımları uygulanır. Bu potansiyel adımlarından sonra yükleme akımı hızla azalırken, faradayik akımı çok yavaş bir şekilde azalır.

Normal puls voltametri

Normal puls voltametrde, ardarda gelen damlalara, herbir damlanın ömrünün sonuna yakın belli bir zamanda artan genlikte puls uygulanır. Normal puls polarografiye ait uyarma sinyali Şekil 2.13’de görölmektedir. Puls genliği herbir damlada doğrusal olarak artırılır. Akım, puls uygulandıktan yaklaşık 40 ms sonra yükleme akımının sıfıra yaklaştığı zaman ölçölür. Puls süresinin kısa olmasının nedeni difüzyon

tabakasının DC polarografiden daha ince olması ve bundan dolayı faradayik akımın artmasıdır. Sonuçta oluşan voltamogram sigmoidal şekildedir.



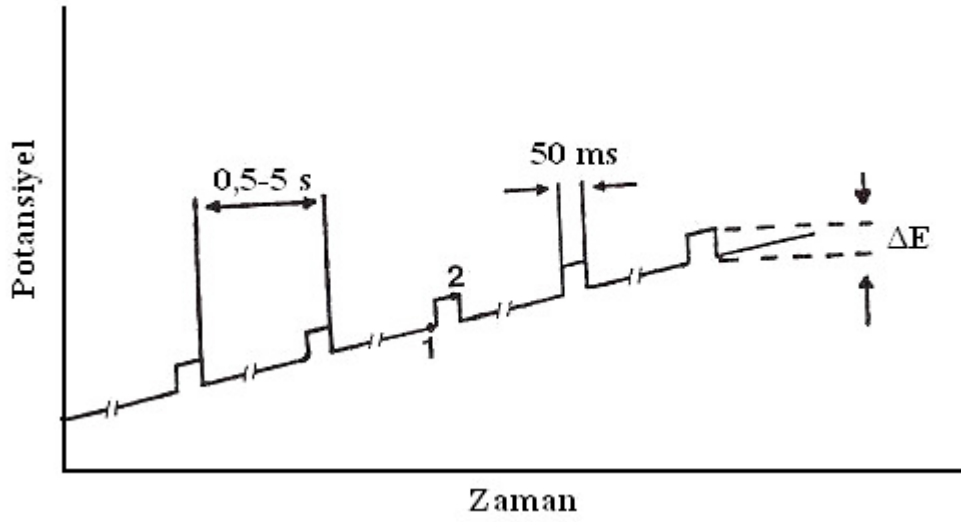
Şekil 2.13. Normal puls voltametri uyarma sinyali

Diferansiyel puls voltametri

Diferansiyel puls voltametri organik ve inorganik türlerin tayinleri için sıkça kullanılan bir tekniktir. Diferansiyel puls voltametrde, çalışma elektroduna damla düşmeden hemen önceki bir zamanda doğrusal olarak artan potansiyellere bindirilmiş sabit büyüklükte pulslar uygulanır (Şekil 2.14). Akım puls uygulandıktan hemen önce (1'de) ve yaklaşık 40 ms sonra puls süresinin sonunda (2'de, yükleme akımının azaldığı anda) ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark uygulanan potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Sonuçta elde edilen diferansiyel puls voltamogramı pik şeklindedir ve yüksekliği doğrudan derişim ile orantılıdır.

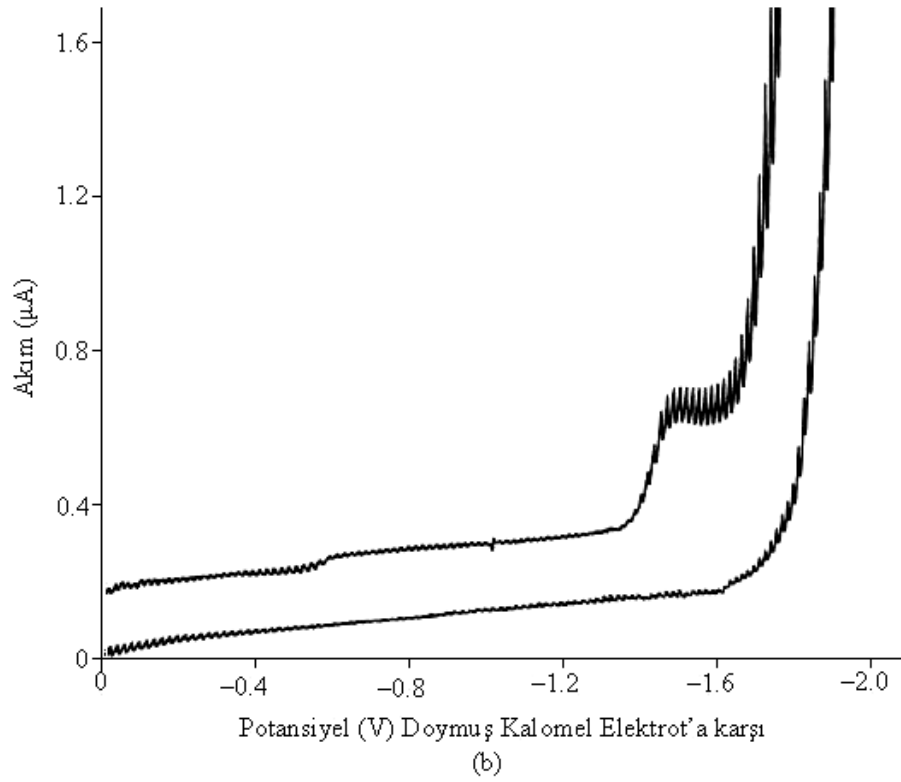
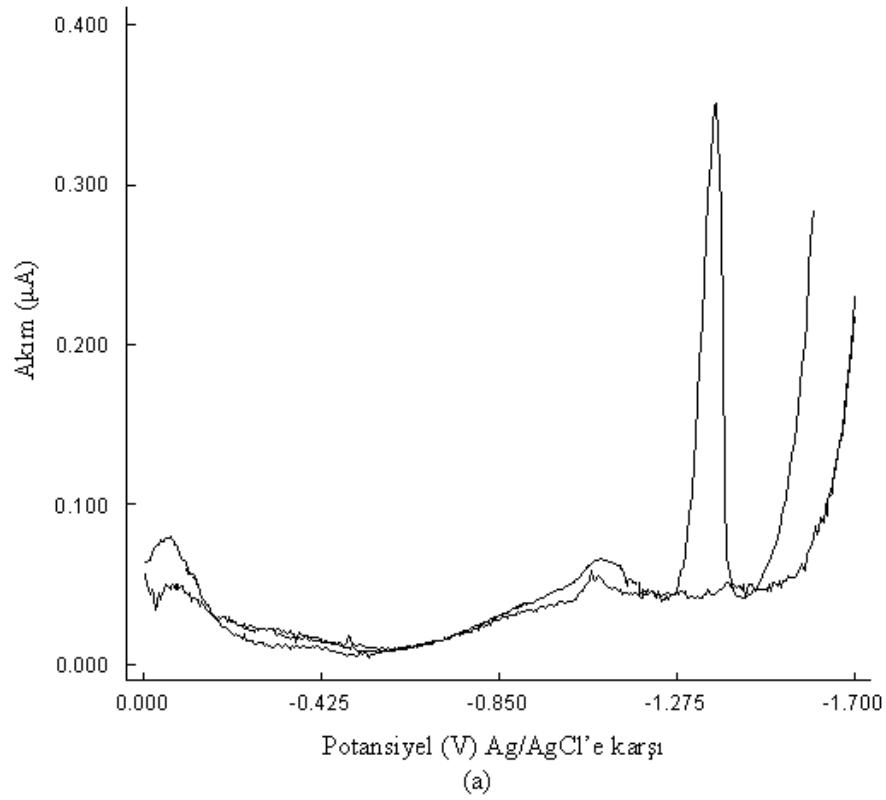
$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} (1 - \sigma / 1 + \sigma) \quad (2.9)$$

$$\sigma = \exp [(nF/RT) (\Delta E/2)] \quad (2.10)$$

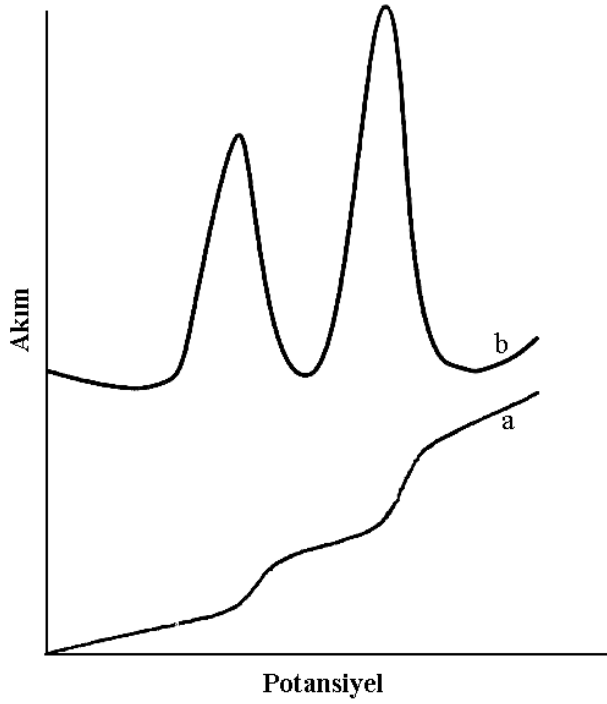


Şekil 2.14. Diferansiyel puls voltametri uyarma sinyali

Diferansiyel puls voltametrisi 10^{-8} M'dan daha düşük derişimlerin tayin edilebilmesine imkan verir. Şekil 2.15 ve 2.16 diferansiyel puls voltametrisi ile DC polarografi ve normal puls voltametrisi polarogramlarının bir karşılaştırmasını gösterir.



Şekil 2.15. pH 6,0 B-R tampon çözeltisinde siklosulfamuronuna ait diferansiyel puls (a) ve DC (b) polarogramları



Şekil 2.16. 1 mg L⁻¹ kadmiyum ve kurşun çözeltine ait normal puls (a) ve diferansiyel puls (b) polarogramları

İndirgenme-yükseltgenme potansiyelleri arasında 50 mV fark olan türler birbirinden ayrı olarak analiz edilebilir. Karışımların kantitatif analizi, pik potansiyelinin yanısıra pik genişliğine de bağlıdır. Pik genişliği elektron aktarım stokiyometrisi ile bağıntılıdır:

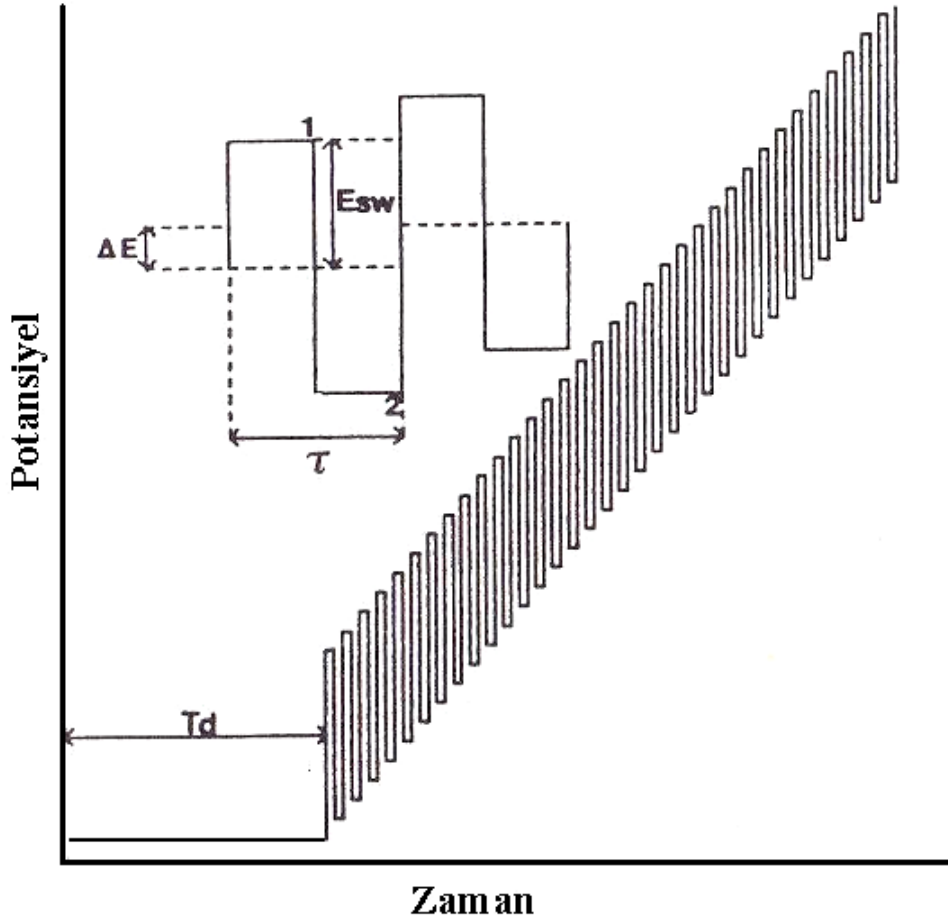
$$W_{1/2} = \frac{3,52 RT}{nF} \quad (2.11)$$

Diferansiyel puls voltametisinde polarogramların pik şeklinde olması nedeniyle bu teknik karışımların analizi için uygundur. Puls genliği ve potansiyel tarama hızının seçimi duyarlık, ayırma gücü ve hız dikkate alınarak seçilir.

Kare dalga voltametri

Kare dalga voltametri, çalışma elektroduna, basamaklı bir potansiyel üzerine bindirilmiş simetrik kare dalgalardan oluşmuş dalga şekillerinin uygulandığı geniş

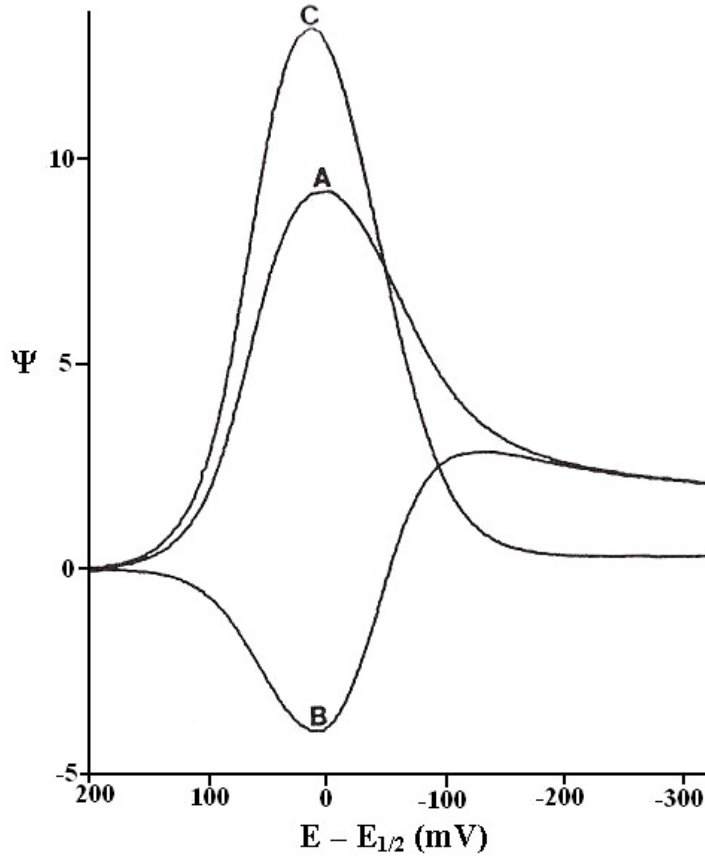
genlikli bir diferansiyel tekniktir (Şekil 2.17). Akım herbir kare dalga devirinde, biri ileri yönlü pulsun sonunda (t_1), diğeri geri yönlü pulsun sonunda (t_2) olmak üzere iki kere ölçülür.



Şekil 2.17. Kare dalga uyarma sinyali

E_{sw} , Kare dalga genliği, ΔE , basamak yüksekliği, τ , kare dalga periyodu, T_d , gecikme zamanı, 1 ve 2, akım ölçme zamanı

Kare dalga genliğinin zamana bağlı değişimi çok büyük olduğundan, geri yönlü puls, ileri yönlü pulsun oluşturduğu ürünün ters tepkimeye girmesine neden olur. Bu iki ölçüm arasındaki fark basamaklı potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Şekil 2.18’de ileri, geri ve fark akımı gösterilmektedir. Sonuçta elde edilen voltamogram pik şeklindedir ve akım derişim ile orantılıdır. İleri ve geri yönlü akımlar kullanıldığından, duyarlık diferansiyel puls voltametrisinden daha yüksektir.



Şekil 2.18. Tersinir elektron transferi için kare dalga voltamogramı
A, ileri yönlü akım, B, geri yönlü akım, C, fark akımı

Kare dalga voltametrisinin en büyük avantajı çok hızlı olmasıdır. Etkin tarama hızı f ΔE_s ile verilir. f , kare dalga frekansı (Hz), ΔE_s , basamak yüksekliğidir. Saniyede 1-100 devir yapan frekanslar, hızlı potansiyel taramasına imkan verir. Böylece analiz süreleri kısalır ve diferansiyel puls voltametri ile 2-3 dakikada tamamlanan bir voltamogram, birkaç saniyede kaydedilir.

2.5.4. Sıyırma analizleri

Sıyırma analizleri eser element analizleri için kullanılan oldukça duyarlı elektrokimyasal bir tekniktir. Bu dikkate değer duyarlık, gelişmiş ölçme yöntemleri ile etkili bir zenginleştirme adımının birleşmesinin bir sonucudur. Metaller, elektrot yüzeyinde 100–1000 oranında zenginleştirildiklerinden, sıvı-faz voltametrik

yöntemler ile karşılaştırıldığında tayin sınırı 2–3 kat daha düşüktür. Çeşitli matris ortamlarında, metaller için 10^{-10} M'dan daha düşük derişim seviyelerine inilebilir.

Aslında sıyırma analizleri iki adımlı bir tekniktir. Birincisi olan biriktirme adımı, metalin deriştirilmesi için metal iyonlarının küçük bir bölümü çözeltiden cıva elektrot üzerine elektrolitik olarak biriktirilmesini içerir. Bu adımı, biriktirilen türün ayrıştığı sıyırma adımı takip eder. Biriktirme ve ölçüm adımlarına göre çeşitli biriktirme yöntemleri vardır.

Anodik sıyırma voltametrisi

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) sıyırma analizlerinin yaygın olarak kullanılan bir şeklidir. Bu yöntemde metaller küçük hacimli bir cıva elektrot (ince cıva film ya da asılı cıva damlası) üzerinde elektrolitik olarak biriktirilir. Zaman ve potansiyel kontrollü olarak katodik biriktirme ile zenginleştirme yapılır. Biriktirme potansiyeli genellikle E° 'dan 0,3–0,5 V daha negatiftir. Metal iyonları cıva elektrot üzerinde difüzyon ya da karıştırma ile biriktirilir. Burada amalgam olarak indirgenir ve deriştirilir.



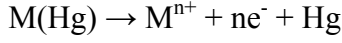
Biriktirme süresi metal iyonunun derişim seviyesine göre seçilir. Metal iyonunun amalgamdaki derişimi, C_{Hg} , Faraday kanunuyla verilir:

$$C_{Hg} = \frac{i_s t_d}{nFV_{Hg}} \quad (2.12)$$

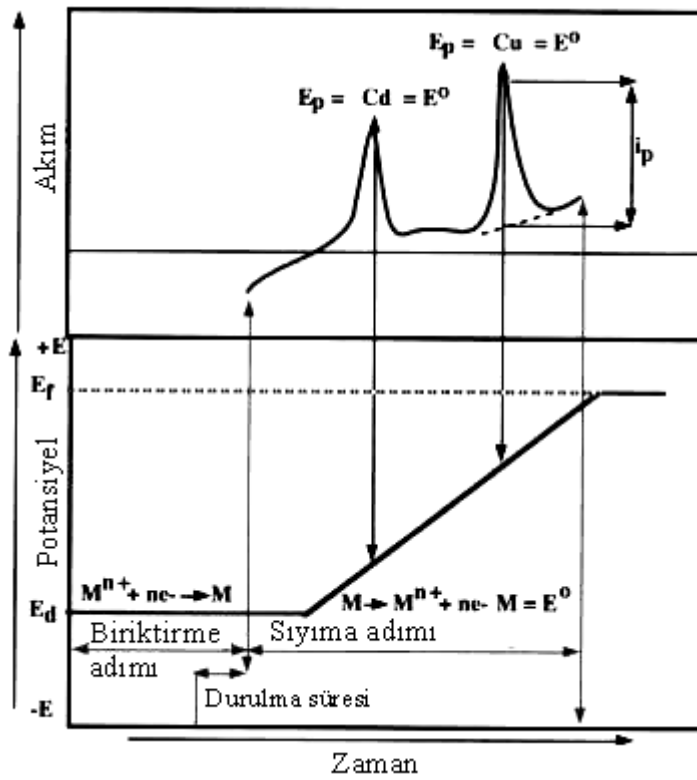
i_s , metal iyonunun sınır akımı, t_d , biriktirme periyodu (s) ve V_{Hg} , cıva elektrodun hacmidir.

Biriktirme süresinin sonunda, karıştırma durdurulur ve anodik yönde doğrusal olarak ya da duyarlılığı arttırmak amacıyla potansiyel-zaman dalga formunda potansiyel

taraması yapılır. Anodik tarama sırasında amalgamdaki metal tekrar yükseltgenir ve elektrottan ayrılır, akım oluşur:



Şekil 2.19'da anodik sıyırma voltametrisinde elde edilen voltamogram görülmektedir. Voltametrik pik potansiyel taraması sırasında cıva elektrot üzerindeki metalin derişiminin zamanla değişimini gösterir. Pik potansiyeli kullanılarak metalin kalitatif analizi yapılabilir. Pik akımı metal iyonu ve elektrot yapısının yanı sıra biriktirme ve sıyırma adımlarındaki çeşitli parametrelere bağlıdır.

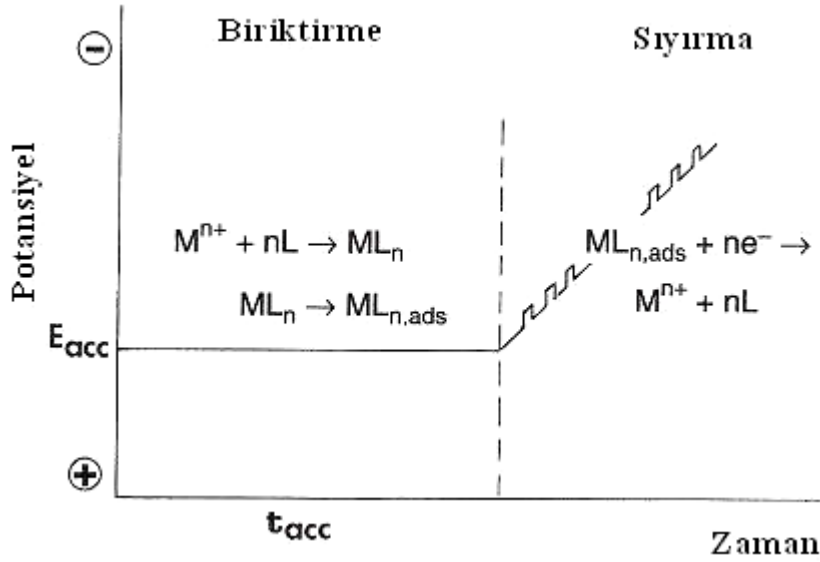


Şekil 2.19. Anodik sıyırma voltametrisi dalga şekli ve voltamogramı

Adsorptif sıyırma voltametrisi

Adsorptif sıyırma analizleri, sıyırma ölçümlerinin kapsamını sayısız eser element için mümkün kılmıştır. Bu yöntem, metal kompleksinin oluşum, adsorptif birikme ve

indirgenme adımlarını içerir (Şekil 2.20). Sonuçta elde edilen cevap, maddelerin yüzey derişimleri ile doğrudan bağıntılıdır. Bu yöntem ile 10^{-10} – 10^{-11} M gibi çok düşük tayin sınırı değerlerine ulaşılabilir.

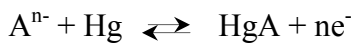


Şekil 2.20. Adsorptif sıyırma yönteminde, ligant (L) varlığında metal iyonunun (M^{n+}) biriktirme ve sıyırma adımları

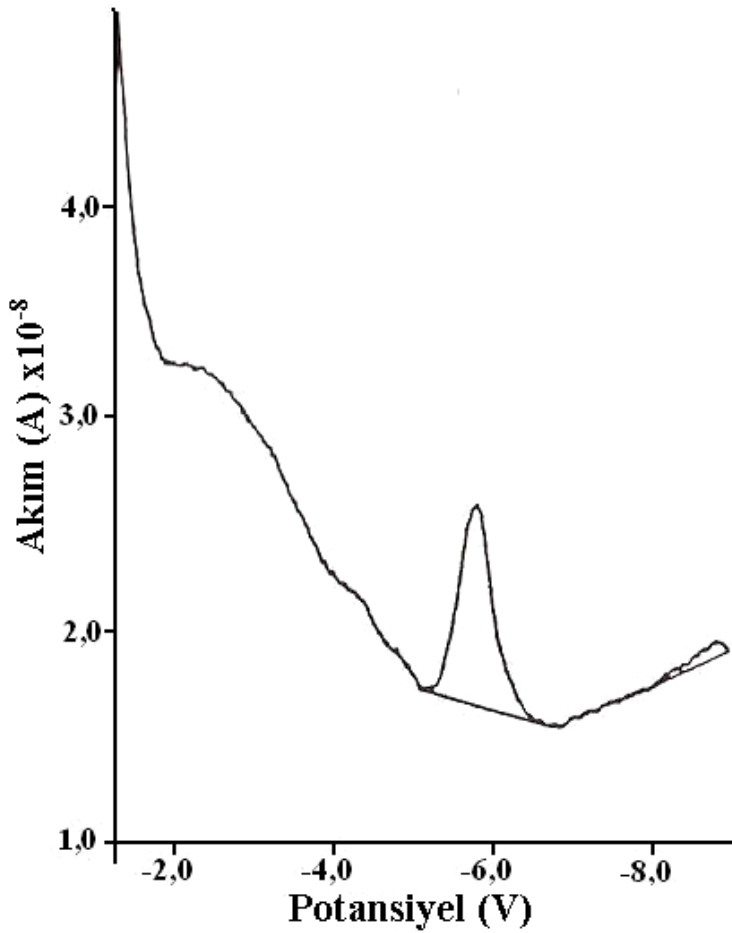
Adsorptif sıyırma voltametrisi eser metallerin yanı sıra yüzey aktif özellik gösteren organik maddelerin tayini için de son derece uygundur. Yükseltgenme ve indirgenme özelliklerine bağlı olarak adsorplanmış organik bileşiklerin tayinleri gerçekleştirilebilir. Örneğin, modern adsorptif sıyırma voltametri yöntemleri nükleik asitlerin oldukça düşük seviyelerdeki tayinleri için son derece duyarlı bir yöntemdir.

Katodik sıyırma voltametrisi

Katodik sıyırma voltametrisi (CSV), anodik sıyırma voltametrisinin (ASV) bir ayna görüntüsüdür. Bu yöntem, analitin anodik biriktirilmesini takiben negatif yönlü potansiyel taraması ile sıyırmayı içerir.



Sonuçta elde edilen indirgenme pik akımı ile kantitatif analiz yapılabilir. Katodik sıyırma voltametrisi ile cıva ile çözünmeyen tuz oluşturabilen birçok organik ve inorganik maddenin tayini yapılabilir. Şekil 2.21’de görüldüğü gibi deniz suyunda bulunan 10^{-9} M’den düşük derişimdeki iyodürün yüksek duyarlıkta ölçümleri elde edilebilir.



Şekil 2.21. Deniz suyunda bulunan eser miktardaki iyodürün sıyırma voltamogramları

Sıyırma yöntemlerinde cıva dışında farklı elektrotlar da kullanılabilir.

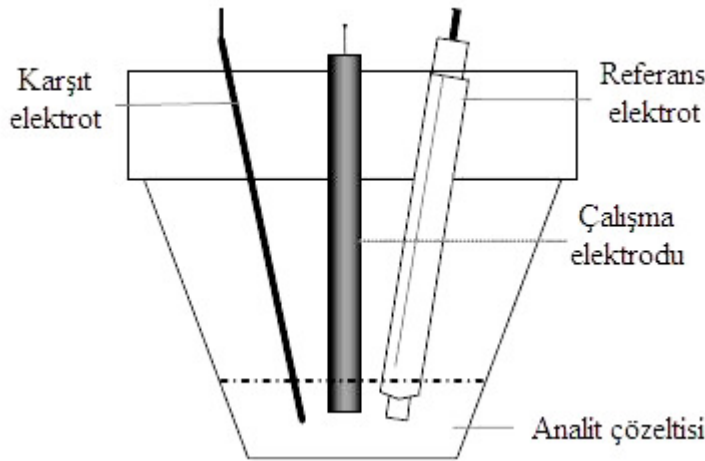
2.5.5. Elektrokimyasal cihazlar

Potansiyel kontrollü yöntemler için gerekli olan cihazlar ticari olarak ucuz ve kolay ulaşılabilir. Temel olarak gerekli olan parçalar, hücre, voltametrik analizör ve

kaydedicidir. Modern voltametrik analizörler pek çok işlemi gerçekleştirebilen çok amaçlı cihazlardır.

Elektrokimyasal hücreler

Potansiyel kontrollü yöntemler için genellikle üç elektrotlu hücreler kullanılır (Şekil 2.22). Hücre genellikle 5–50 mL hacimlidir ve örnek çözeltisine daldırılmış üç elektrot (çalışma, referans ve karşıt) içerir. Çalışma elektrodu tepkimenin meydana geldiği elektrottur, referans elektrot, çalışma elektrodunun potansiyeline karşı sabit ve tekrarlanabilir bir potansiyel sağlar. Potansiyel değişimine karşı böyle bir tamponlama, genellikle kullanılan Gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) ya da doymuş kalomel elektrotta ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) olduğu gibi redoks çiftlerinin her iki formunun sabit bir bileşimi ile sağlanır. Örnek çözeltisindeki kirlenmeyi en aza indirmek için referans elektrot örnekten bir tuz köprüsü ile ayrılır. Akım taşıyıcı karşıt elektrot olarak platin tel ya da grafit çubuk gibi inert bir ilerken malzeme kullanılır.



Şekil 2.22. Potansiyel kontrollü yöntemler için kullanılan üç elektrotlu bir hücrenin şematik gösterimi

Çözücü ve destek elektrolitler

Elektrokimyasal deneyler genellikle bir çözücü içeren destek elektrolit ortamında gerçekleştirilir. Çözücü seçiminde öncelikle analitin çözünürlüğü, elektroaktifliği ve

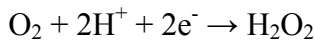
elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal ve kimyasal aktiflik gibi çözücü özellikleri dikkate alınarak seçilir. Çözücü analit ile tepkimeye girmemeli ve geniş bir potansiyel aralığında elektroaktif olmamalıdır.

Genellikle çözücü olarak su kullanılırken susuz çözelti (asetonitril, propilen karbonat, dimetilformamit, dimetilsulfoksit, metanol gibi) ortamları da sıkça kullanılır. Sulu çözelti ortamlarında genellikle iki kere distile edilmiş su kullanılırken, eser element analizlerinde üç kere distile edilmiş su kullanılması gerekir. Organik çözücüler için ise kurutma ve saflaştırma yapılmalıdır.

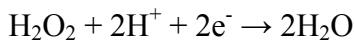
Potansiyel kontrollü deneylerde, çözücü direncini azaltmak, elektriksel göç etkisini gidermek ve iyonik direnci sabit tutmak için destek elektrolitin kullanılması gereklidir. Destek elektrolit inorganik tuz, mineral asit ya da tampon çözelti olabilir. Çözücü olarak su kullanıldığında potasyum klorür ya da nitrat, amanyum klorür, sodyum hidroksit ya da hidroklorik asit kullanılırken organik çözücü ortamlarında genellikle tetraalkilamonyum tuzları tercih edilir. pH'nın kontrol edildiği durumlarda ise tampon sistemleri (asetat, fosfat ya da sitrat gibi) kullanılır. Voltametik deneylerde elektrolitin bileşimi seçiciliğe etki eder. Bir maskeleyici etkeni (EDTA gibi) eklenerek istenmeyen girişimler giderilebilir. Elektrolit derişimi genellikle 0,1–1,0 M aralığında olmalıdır.

Oksijenin uzaklaştırılması

Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi iki elektronlu iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta hidrojen peroksit oluşumu gerçekleşir:



İkinci basamakta ise hidrojen peroksit indirgenir:



Bu adımların yarı dalga potansiyelleri yaklaşık -0,1 ve -0,9 V'tur (doymuş kalomel elektroda karşı). Oksijenin indirgenmesinden kaynaklanan büyük zemin akımı indirgenebilen pek çok analitin ölçümlerinde girişim etkisi gösterir.

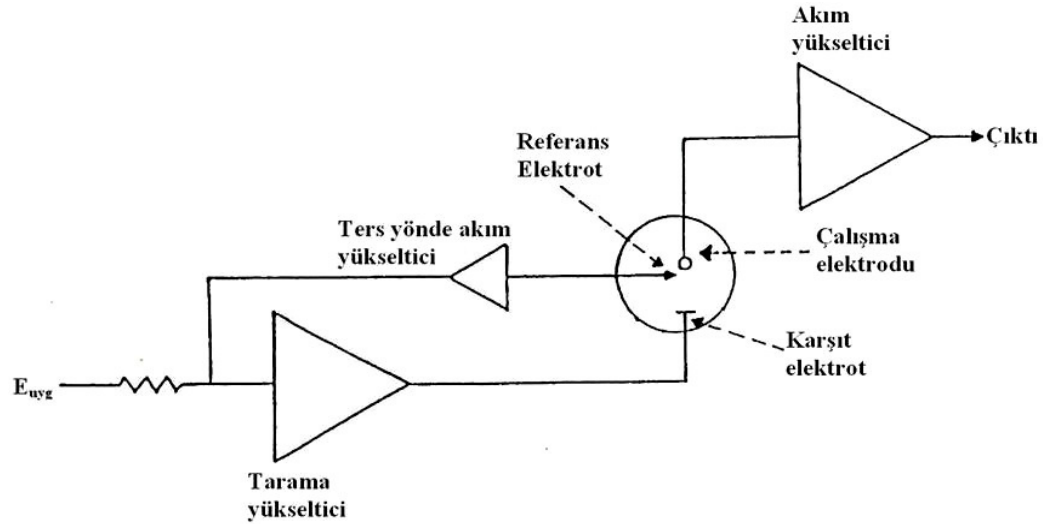
Çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanı, voltamogramın kaydedilmesinden 4–8 dakika önce inert bir gaz (genellikle saflaştırılmış azot) ile oksijenin uzaklaştırılmasıdır.

Cihazlar

Elektroanalitik cihazlar iki devreden meydana gelir: hücreye potansiyel uygulayan polarize bir devre ve hücre akımını gösteren ölçüm devresi. Uygulanan potansiyel aşağıda verilmiştir:

$$E_{uyg} = E_{\text{ç.e.}} + E_{\text{r.e.}} + ir \quad (2.13)$$

Şekil 2.23'te üç elektrotlu potansiyostatın şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.23. Üç elektrotlu potansiyostatın şematik gösterimi

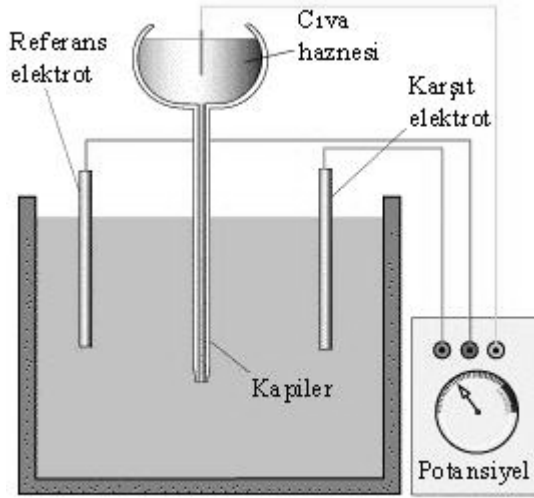
Çalışma elektrotları

Voltametrik yöntemlerin verimi çalışma elektrodunun malzemesinden oldukça fazla etkilenir. Çalışma elektrodu yüksek sinyal-gürültü ve tekrarlanabilir cevap özelliğine sahip olmalıdır. Çalışma elektrodunun seçimi, analitin redoks davranışı ve ölçüm için gerekli olan potansiyel aralığındaki zemin akım değeri faktörlerine bağlıdır. Bunun yanında potansiyel aralığı, elektriksel iletkenlik, yüzey, mekanik özellikler, maliyet, ulaşılabilirlik ve zehirlilik gibi faktörler de önemlidir. Elektrokimyasal analizler için çalışma elektrodu olarak çeşitli malzemeler kullanılabilir. Bunlar arasında en çok tercih edilenleri cıva, karbon ve soymetaller dir (özellikle platin ve altın).

Cıva elektrotlar

Cıva, yüksek hidrojen aşırı geriliminden dolayı geniş katodik potansiyel aralığı ve tekrarlanabilir, yenilenebilir ve pürüzsüz yüzeyi nedeniyle elektrot malzemesi olarak oldukça caziptir. Cıvanın olumsuz tarafları ise sınırlı anodik aralık ve zehirliliğidir. Ancak gerekli önlemler alındığında zehirli etkilerinden tamamen kurtulmak mümkündür.

Farklı cıva elektrot türleri vardır. Bunlardan en çok kullanılanları damlayan cıva elektrot (DME), asılı cıva damlası elektrot (HMDE) ve cıva film elektrot (MFE)'tur. Polarografide kullanılan damlayan cıva elektrodun (DME) yapısı Şekil 2.24'te verilmiştir.



Şekil 2.24. Damlayan cıva elektrot

Asılı cıva damlası elektrot ise sıyırma analizleri ve dönüşümlü voltametrinde sıkça kullanılan bir elektrottur. İlk asılı cıva damlası elektrotlarda cıva damlası kapilerden mekanik çekme ile elde edilirdi. Modern asılı cıva damlası elektrotlarda ise damla oluşumu, tekrarlanabilirliği ve kararlılığı sağlayabilmek amacıyla elektronik olarak kontrol edilir. Bu amaçla selenoid bir kapakçık kullanılır. Kapakçık açıldığında damla oluşur. Kapakçık açılma süresi değiştirilerek damla boyutu ayarlanabilir. Bu tür cihazlarda asılı cıva damlası elektrottan damlayan cıva elektroda dönüşüm mümkündür.

Cıva film elektrot (MFE) sıyırma analizlerinde ve akış amperometrisinde kullanılır ve iletken bir destek üzerine kaplı çok ince (10–10 μ m) bir cıva tabakasından oluşur. Cıva film elektrotlar için alt katman olarak en çok camsı karbon kullanılır. Cıva film elektrotlar genellikle bir cıva nitrat çözeltisinden katodik biriktirme ile hazırlanır.

Katı elektrotlar

Cıva elektrodun anodik potansiyel aralığının sınırlı oluşu, bu elektrotların yükseltgenebilen bileşiklerin analizi için kullanılmalarını engeller. Bu nedenle geniş anodik potansiyel aralığına sahip katı elektrotlar analitik olarak büyük öneme

sahiptir. Pek çok farklı katı malzeme çalışma elektrodu olarak kullanılabilir. Bunlardan en sık kullanılanları karbon, platin ve altındır.

Katı elektrotların kullanımı, tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için, hassas önileme ve temizleme gerektirir. Bu önilemler malzemenin yapısına bağıdır. Karbon elektrotlar için kimyasal, elektrokimyasal ve termal yüzey işlemleri kullanılırken, metal elektrotlar için mekanik temizleme ve potansiyel döngüsü yapılır. Cıva elektrotların aksine katı elektrotlar heterojen bir yapıya sahiptir ve bu heterojen yüzeyler elektrokimyasal özelliklerde sapmalara neden olur.

Karbon elektrotlar

Karbonu temel alan katı elektrotlar, geniş potansiyel aralığı, düşük zemin akımı, zengin kimyasal yüzey özellikleri, düşük maliyet, kimyasal olarak inertlik ve farklı duyarlık ve tayin uygulamalarına uygunluk gibi özellikleri nedeniyle günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Fakat karbon yüzeylerin elektron transfer hızı metal elektrotlara göre düşüktür. Çeşitli elektrot önilemleri ile elektron transfer hızı artırılabilir. En sık kullanılan karbon elektrot malzemeleri, camsı karbon, karbon pasta, karbon fiber, ekran baskılı karbon şeritler, karbon film ve karbon kompozitleridir.

Camsı karbon elektrotlar, üstün mekanik ve elektriksel özellikleri, geniş potansiyel aralığı, kimyasal inertlik ve oldukça tekrarlanabilir olması nedeniyle sıkça kullanılır. Malzeme, polimerik (fenol-formaldehit) reçinenin inert atmosferde kontrollü olarak ısıtılması yoluyla hazırlanır. Karbonizasyon, oksijen, azot ve hidrojen uzaklaştırıldıktan sonra, 300–1200°C sıcaklık aralığında oldukça yavaş bir şekilde uygulanır. Camsı karbon elektrodun yapısı, çapraz bağı grafit levhaların oluşturduğu saç yumağı şeklindedir. Yüzey işlemleri elektrodun analitik özelliklerinde değışikliklere neden olur.

Karbon pasta elektrot, grafit tozunun organik bağlayıcılarla karıştırılması ile elde edilen karbon pasta elektrotlar, düşük maliyet ve çok küçük zemin akımının yanı sıra

kolay yapılabilir modifiye yüzeyler sağlar. Pek çok bağlayıcı sıvı tercih edilebilir. Fakat bu maddelerin seçiminde, düşük uçuculuk, saflık ve ekonomik olması gibi özellikler dikkate alınmalıdır. Bunlardan bazıları Nujol (minearal yağı), parafin yağı, silikon yağı ve bromonaftalindir. Pastanın bileşimi elektrotun reaktifliğini güçlü bir şekilde etkiler. Pasta-sıvı bileşimi arttıkça elektron transfer hızı ve zemin akımı azalır. Karbon pasta elektrotların olumsuz yönü, organik çözücü içeren çözeltilerde organik bağlayıcının dağılma eğilimidir [33].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Elektrokimyasal analizör

Elektrokimyasal çalışmalar için BAS marka (Bioanalytical Systems, Epsilon potentiostat/galvanostat, IN 47906, Amerika) Epsilon model elektrokimyasal analizör kullanılmıştır.



Resim 3.1. BAS model elektrokimyasal analizör

3.1.2. Elektrotlar

Deneyisel çalışmalarda üç elektrotlu hücre sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak indirgenme çalışmalarında cıva, yükseltgenme çalışmalarında ise camısı karbon elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrot, karşıt elektrot olarak ise platin elektrot kullanılmıştır.

Damlayan cıva elektrot ve asılı cıva damlası elektrot

Diferansiyel puls polarografisi çalışmalarında, çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrodu ile dönüşümlü voltametri ve kare dalga sıyırma voltametrisi

alışmalarında kullanılan BAS marka CGME model asılı cıva damla elektrodu standı Resim 3.2’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan cıva Merck’ten sağlanmıştır. Damlayan cıva elektrotta damla büyüklüğü, cıva hazne yüksekliğı ve kapiler çapına bağılıdır. Damla hızı zaman ayarlı mekanik bir vurucu ile ayarlanır. Bu şekilde 0,5, 1 ve 2 saniye ömrü olan damlalar oluşturulabilir. Tüm çalışmalarda kolon yüksekliğı ve cıva haznesi sabit bir yükseklikte tutulmuştur.



Resim 3.2. Damlayan cıva elektrot ve asılı cıva damlası elektrot hücre standı

Diferansiyel puls polarografisi ve kare dalga sıyırma voltametrisi ile eser miktarda madde tayini yapıldığı için kullanılan cıvanın oldukça temiz olması gerekmektedir. Cıva temizlenmesinde aşağıda açıklanan yöntem kullanılmıştır.

Cıvanın temizlenmesi: Kirlenen cıva behere alındıktan sonra yaklaşık on dakika boyunca bagetle karıştırılarak, üzerinden eşme suyu geçirilmiştir. Cıvanın üzerindeki eşme suyu uzaklaştırıldıktan sonra bir litrelik cam mezüre doldurulmuş ve birkaç kez 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 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 süzölmüştür. Bu işlem beş kez tekrarlandıktan sonra mezüre saf su konularak aynı işlem tekrarlanmıştır. Turnusol kağıdı ile asitliğin giderilip giderilmediği kontrol edilmiştir. Asitliği giderilen cıva süzgeç kağıdı ile iyice kurutulduktan sonra polarogramlar alınarak cıvanın temiz olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Camsı Karbon Elektrot

Yükseltgenme çalışmalarında BAS marka C3 model katı elektrot hücre standı Resim 3.3'te verilmiştir.



Resim 3.3. Katı elektrot hücre standı

Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (MF-2012, BAS) kullanılmıştır (Resim 3.4).



Resim 3.4. Camsı karbon elektrot

Tüm katı elektrotlarda olduğu gibi camsı karbon elektrotla da tekrar edilebilir sonuçları elde edebilmek için çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir. Tekrar edilebilir yüzey oluşturabilmek amacıyla çalışma elektrodu olarak seçilen camsı karbon elektroda mekanik yoldan temizleme ön işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla camsı karbon elektrot için BAS firması tarafından özel üretilmiş temizleme kiti (MF 2060, BAS) kullanılmıştır. Bu kit içinde yer alan yumuşak bir temizleme malzemesi (MF-1040, BAS) saf su ile ıslatıldıktan sonra, üzerine birkaç damla alüminyum oksit süspansiyonu (alümina, Al_2O_3 , 0,05 μm) damlatılmıştır. Elektrot yüzeyi bu süspansiyon üzerinde dairesel hareketler yapılarak birkaç dakika temizlenmiştir. Ön işlem gören elektrot, suyla yıkandıktan sonra temiz ve yumuşak bir kurutma kağıdı ile kurulanıp deney hücresine alınmıştır. Camsı karbon elektrot her voltamogram kaydından önce mekanik olarak temizlenmiştir.

Referans Elektrot

Voltametri çalışmalarında referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M NaCl) elektrot (MF-2052, BAS) kullanılmıştır (Resim3.5).



Resim 3.5. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot

Karşıt elektrot

Üç elektrotlu hücre sisteminde karşıt elektrot olarak platin tel (MW-1032, BAS) kullanılmıştır (Resim 3.6).



Resim 3.6. Karşıt elektrot

3.1.3. pH metre

pH ölçümleri, HANNA Marka 211 model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanılarak yapılmıştır (Resim 3.7).



Resim 3.7. pH metre

3.1.4. Terazı

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

3.1.5. HPLC cihazı

HPLC sistemi olarak, Agilent 1100 HPLC sistemi, taşıyıcı faz olarak triasulfuron için asetonitril/H₂O (%0,5 H₃PO₄) içeren [% 60:40 (v/v)] ve halosulfuron metil için asetonitril/H₂O [% 80:20 (v/v)] ve 150 mm Zorbax Eclipse XDB C₁₈ (tanecik büyüklüğü 5 μ m) kolonu ve DAD (230 nm) dedektör kullanılmıştır. Akış hızı 1 mL dak⁻¹ olarak seçilmiştir.

3.2. Kullanılan Çözeltiler ve Reaktifler

3.2.1. Stok çözeltilerin hazırlanması

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 saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. 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 istenen değere ayarlanmıştır. Bu yöntemle pH 2,0 ile pH 10,0 arasında B-R tampon çözeltileri hazırlanmıştır.

0,1 M H₂SO₄ çözeltisi

Yoğunluğu 1,84 g mL⁻¹ ve % 98'lik (m/m) derişik H₂SO₄ çözeltisinden 5,43 mL alınarak hacmi saf su ile 1,0 L'ye tamamlanmıştır.

400 µg mL⁻¹ triasulfuron stok çözeltisi

Triasulfuronun stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,0040 g triasulfuron tartılarak 10,0 mL'lik ölçülü balona alınmış, 5 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Triasulfuronun stok çözeltisi günlük olarak hazırlanmıştır.

500 µg mL⁻¹ siklosulfamuron stok çözeltisi

Siklosulfamuron stok çözeltisi % 50 aseton-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,0050 g siklosulfamuron tartılarak 10,0 mL'lik ölçülü balona alınmış, 5 mL asetonunda çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Siklosulfamuronun stok çözeltisi günlük olarak hazırlanmıştır.

500 µg mL⁻¹ halosulfuron metil stok çözeltisi

Halosulfuron metil stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,0050 g halosulfuron metil tartılarak 10,0 mL'lik ölçülü balona alınmış, 5 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Halosulfuron metilin stok çözeltisi günlük olarak hazırlanmıştır.

500 µg mL⁻¹ alanikarb stok çözeltisi

Alanikarb stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,0050 g alanikarb tartılarak 10,0 mL'lik ölçülü balona alınmış, 5 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır.

500 µg mL⁻¹ anilazin stok çözeltisi

Anilazin stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,0050 g anilazin tartılarak 10,0 mL'lik ölçülü balona alınmış, 5 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır.

500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ azinfos metil stok çözeltisi

Azinfos metil stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,0050 g azinfos metil tartılarak 10,0 mL'lik ölçülü balona alınmış, 5 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır.

500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ siyromazin stok çözeltisi

Siyromazinin stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,0050 g siyromazin tartılarak 10,0 mL'lik ölçülü balona alınmış, 5 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır.

500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triflumizol stok çözeltisi

Triflumizol stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,0050 g triflumizol tartılarak 10,0 mL'lik ölçülü balona alınmış, 5 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cr^{3+} çözeltisinin hazırlanması

0,0154 g krom (III) nitrat nanohidrat [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Co^{2+} çözeltisinin hazırlanması

0,0099 g kobalt (II) nitrat heksahidrat [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cd^{2+} çözeltisinin hazırlanması

0,0055 g kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Pb^{2+} çözeltisinin hazırlanması

0,0032 g kurşun (II) nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cu^{2+} çözeltisinin hazırlanması

0,0078 g bakır (II) sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Ni^{2+} çözeltisinin hazırlanması

0,0099 g nikel (II) nitrat heksahidrat [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 10 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Zn^{2+} çözeltisinin hazırlanması

0,0091 g çinko (II) nitrat heksahidrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 10 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Ca^{2+} çözeltisinin hazırlanması

0,0118 g kalsiyum (II) nitrat [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], 10 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Mg^{2+} çözeltisinin hazırlanması

0,0211 g magnezyum (II) nitrat heksahidrat [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 10 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Na^+ çözeltisinin hazırlanması

0,0074 g sodyum nitrat [NaNO_3] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ K^+ çözeltisinin hazırlanması

0,0052 g potasyum nitrat [KNO_3] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ NH_4^+ çözeltisinin hazırlanması

0,0089 g amonyum nitrat [NH_4NO_3] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Cl^- çözeltisinin hazırlanması

0,0033 g sodyum klorür [NaCl] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ NO_3^- çözeltisinin hazırlanması

0,0027 g sodyum nitrat [NaNO_3] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ EDTA çözeltisinin hazırlanması

0,020 g EDTA 10 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.2. Numune çözeltilerinin hazırlanması

Ticari formülasyonlardan numune hazırlanması

400 µg mL⁻¹ triasulfuron içeren “Lintur 70WG” çözeltisinin hazırlanması

Triasulfuronun ticari ilacının stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,976 g Lintur 70WG (% 4,1 triasulfuron içeren) tartılarak 100,0 mL’lik ölçülü balona alınmış, 50 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 100 mL’ye tamamlanmıştır.

500 µg mL⁻¹ halosulfuron metil içeren “Inpul 75WG” çözeltisinin hazırlanması

Halosulfuron metilin ticari ilacının stok çözeltisi % 50 asetonitril-saf su karışımında hazırlanmıştır. 0,067 g Inpul 75WG (% 75 halosulfuron metil içeren) tartılarak 100,0 mL’lik ölçülü balona alınmış, 50 mL asetonitrilde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 100 mL’ye tamamlanmıştır.

Doğal su numunelerinin hazırlanması

Triasulfuronun baraj suyu numunelerinin hazırlanması

Triasulfuronun baraj suyundaki tayini için gerçekleştirilen çalışmalarda baraj suyu numuneleri Ankara Bayındır Barajı’ndan alınmıştır. Triasulfuronun baraj suyundaki tayini için, 10,0 mL baraj suyu örneklerine, 400 µg mL⁻¹ triasulfuronun stok çözeltisinden 10 mL’e eklenerek 0,4-2,0 µg mL⁻¹ derişim aralığında, numuneler hazırlanmıştır. Etkileşimin sağlanması için numuneler 20°C’da 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır.

Tanık çözelti numunesi ise 10,0 mL baraj suyu örneklerine, 5,0 mL asetonitril ve 5,0 mL saf su eklenerek hazırlanmıştır.

Siklosulfamuronun çeşme suyu numunelerinin hazırlanması

Siklosulfamuronun çeşme suyundaki tayini için, 5,0 mL çeşme suyu örneklerine 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun stok çözeltisinden 5 mL'e eklenerek 50-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında, numuneler hazırlanmıştır. Etkileşimin sağlanması için numuneler 20°C'da 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır.

Tanık çözelti numunesi ise 5,0 mL baraj suyu örneklerine, 2,5 mL aseton ve 2,5 mL saf su eklenerek hazırlanmıştır.

Halosulfuron metilin baraj suyu numunelerinin hazırlanması

Halosulfuron metilin baraj suyundaki tayini için gerçekleştirilen çalışmalarda baraj suyu numuneleri Ankara Bayındır Barajı'ndan alınmıştır. Halosulfuron metilin baraj suyundaki tayini için, 5,0 mL baraj suyu örneklerine, 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin stok çözeltisinden 5 mL'e eklenerek 10,0-20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ derişim aralığında, numuneler hazırlanmıştır. Etkileşimin sağlanması için numuneler 20°C'da 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır.

Tanık çözelti numunesi ise 5,0 mL baraj suyu örneklerine, 2,5 mL asetonitril ve 2,5 mL saf su eklenerek hazırlanmıştır.

Toprak numunelerinin hazırlanması

Triasulfuronun toprak numunelerinin hazırlanması

2,00±0,01 g toprak tartılıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Toprak örneklerine, 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun stok çözeltisinden 20 mL eklenerek 0,5-2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ derişim aralığında numuneler hazırlanmıştır. Numuneler çalkalamalı su banyosunda 35°C'da 18 saat boyunca kuruyuncaya kadar muamele edilmiştir. Triasulfuron, topraktan 20,0 mL % 50 asetonitril-su karışımı ile alınmıştır. Daha sonra santrifüj tüplerine alınarak

10 dakika süreyle 3000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Çözelti kısmı ise dekantasyonla alınmıştır.

Tanık çözelti numunesi için triasulfuron içermeyen toprak numunesine aynı işlemler uygulanmıştır.

Siklosulfamuronun toprak numunelerinin hazırlanması

2,00±0,01 g toprak tartılıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Toprak örneklerine, 500 µg mL⁻¹ siklosulfamuronun stok çözeltisinden 10 mL eklenerek 25-50 µg L⁻¹ derişim aralığında, numuneler hazırlanmıştır. Numuneler 20°C’da 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırıldıktan sonra santrifüj tüplerine alınarak 10 dakika süreyle 3000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Çözelti kısmı ise dekantasyonla alınmıştır.

Tanık çözelti numunesi ise toprak örneklerine 5,0 mL aseton ve 5,0 mL saf su eklenerek, 0°C’da 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırıldıktan sonra santrifüj tüplerine alınarak 10 dakika süreyle 3000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Çözelti kısmı ise dekantasyonla alınmıştır.

Halosulfuron metilin toprak numunelerinin hazırlanması

2,00±0,01 g toprak tartılıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Toprak örneklerine, 500 µg mL⁻¹ halosulfuron metilin stok çözeltisinden 10 mL eklenerek 10-20 µg mL⁻¹ derişim aralığında, numuneler hazırlanmıştır. Numuneler 20°C’da 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırıldıktan sonra santrifüj tüplerine alınarak 10 dakika süreyle 3000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Çözelti kısmı ise dekantasyonla alınmıştır.

Tanık çözelti numunesi ise toprak örneklerine 5,0 mL asetonitril ve 5,0 mL saf su eklenerek, 0°C’da 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırıldıktan sonra santrifüj tüplerine alınarak 10 dakika süreyle 3000 rpm’de santrifüj edilmiştir. Çözelti kısmı ise dekantasyonla alınmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sülfonilüre grubu pestisitlerden olan triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin elektrokimyasal davranışları damlayan cıva elektrot, asılı cıva damlası elektrot ve camı karbon elektrot kullanılarak, diferansiyel puls polarografisi, kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. İncelenen pestisitlerin indirgenme-yükseltgenme davranışları belirlendikten sonra, tayinlerin gerçekleştirilebilmesi için en uygun deney koşulları tespit edilmiştir. Triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin destek elektrolitteki tayinleri gerçekleştirilmiş, bunun yanında doğal sularda ve toprakta bulunabilen inorganik türlerin ve farklı pestisitlerin girişim etkileri incelenmiştir. Ayrıca sülfonilüre grubu pestisitlerin indirgenme ve yükseltgenme mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Geliştirilen yöntem, bu pestisitlerin doğal numunelerdeki analizlerinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla, doğal su ve toprak numunelerindeki tayinleri için de uygulanmıştır. Triasulfuron ve halosulfuron metil pestisitlerinin ticari formülasyonları olan Lintur 70WG ve Inpul 75WG'deki tayinleri de gerçekleştirilmiştir.

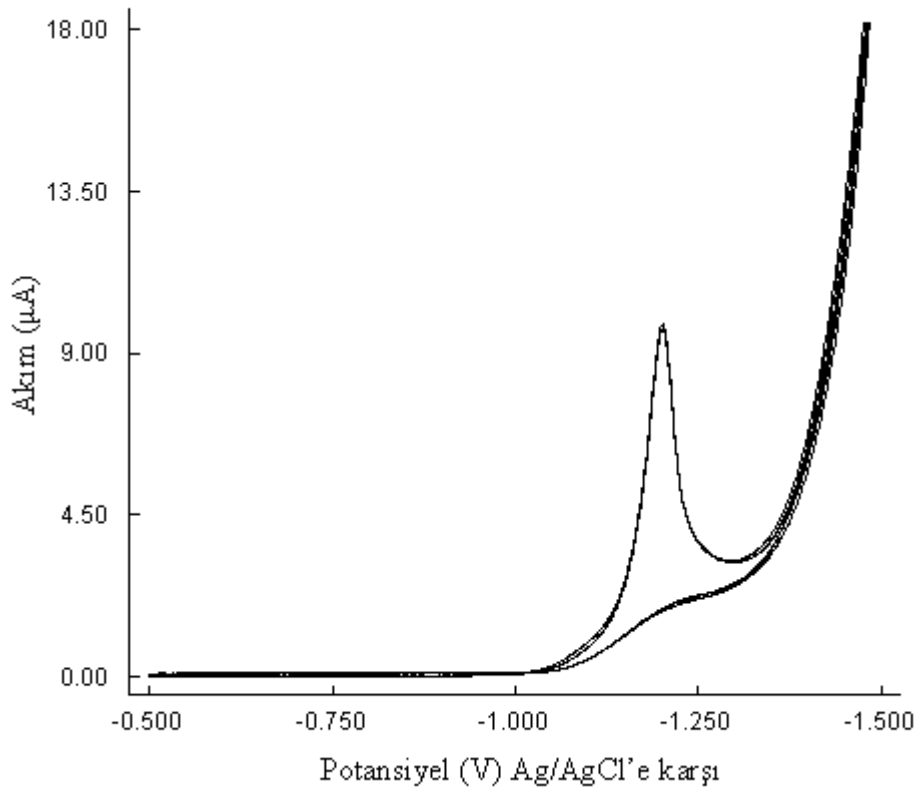
4.1. Triasulfuron Pestisitinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Triasulfuronun elektrokimyasal davranışının incelenmesi amacıyla indirgenme çalışmaları için damlayan cıva elektrot kullanılarak diferansiyel puls polarografisi ve asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemleri, yükseltgenme çalışmaları için ise camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları ise asılı cıva damlası elektrot kullanılarak yapılmıştır.

4.1.1. Triasulfuron pestisitinin dönüşümlü voltametri çalışmaları

Triasulfuron pestisitinin indirgenme davranışı ve elektrot tepkimesinin karakteri, asılı cıva damlası elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir.

Triasulfuronun asılı cıva damla elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları pH 3,0 B-R tamponunda farklı tarama hızlarına karşı incelenmiştir. Triasulfuronun dönüşümlü voltamogramlarının alınabilmesi için 0 mV'dan başlayarak -1800 mV'a kadar önce negatif yönde bir potansiyel taraması daha sonrada pozitif yönde potansiyel taraması yapılmıştır. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, negatif yöndeki potansiyel taramasında -1162 mV'da tek bir katodik pik elde edilmiştir. Pozitif yöndeki potansiyel taramasında ise herhangi bir anodik pik gözlenmemiştir. Potansiyel taramaları 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25, 10, 5 mV s⁻¹'lik tarama hızlarında yapılmıştır.



Şekil 4.1. pH 3,0 B-R tamponunda 40,0 µg mL⁻¹ triasulfuronun dönüşümlü voltamogramı
Tarama hızı 100 mV s⁻¹

Triasulfuron pestisitinin 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25, 10, 5 mV s⁻¹ tarama hızlarında elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Triasulfuronun farklı tarama hızlarındaki pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

Tarama hızı (mV s^{-1})	Akım (μA)	Potansiyel (mV)
5	2,2217	-1113
10	3,0579	-1124
25	4,4495	-1139
50	6,6011	-1150
75	8,4413	-1156
100	9,6681	-1162
250	16,2020	-1169
500	21,0575	-1178
750	29,0501	-1190
1000	32,2820	-1197

Tarama hızının (v) pik potansiyeline (E_p) etkisi $5\text{-}1000 \text{ mV s}^{-1}$ aralığında çalışılmıştır:

$$E \text{ (mV)} = -0,4746 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)} - 1119,7 \quad r = 0,941 \quad (5\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}) \quad (4.1)$$

$$E \text{ (mV)} = -0,0395 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)} - 1158,7 \quad r = 0,997 \quad (100\text{-}1000 \text{ mV s}^{-1}) \quad (4.2)$$

Pozitif yönde yapılan potansiyel taramasında herhangi bir anodik pikin gözlenmemesi, tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, triasulfuronun indirgenme tepkimesinin tersinmez olduğunu göstermektedir [34].

Pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal bağıntı aşağıdaki Eş. 4.3 ile ifade edilmiştir:

$$I_p \text{ (}\mu\text{A)} = 1,035 v^{1/2} \text{ (mV s}^{-1}\text{)} - 0,5 \quad r = 0,998 \quad (4.3)$$

Elde edilen $i_p\text{-}v^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir [35].

Triasulfuronun elektrot tepkimesinin karakterinin belirlenmesi amacıyla, tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı pik akımının logaritması ($\log I_p$) grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun denklemi aşağıda ifade edildiği gibidir:

$$\log I_p (\mu A) = 0,513 \log v (mV s^{-1}) - 0,036 \quad r = 0,999 \quad (4.4)$$

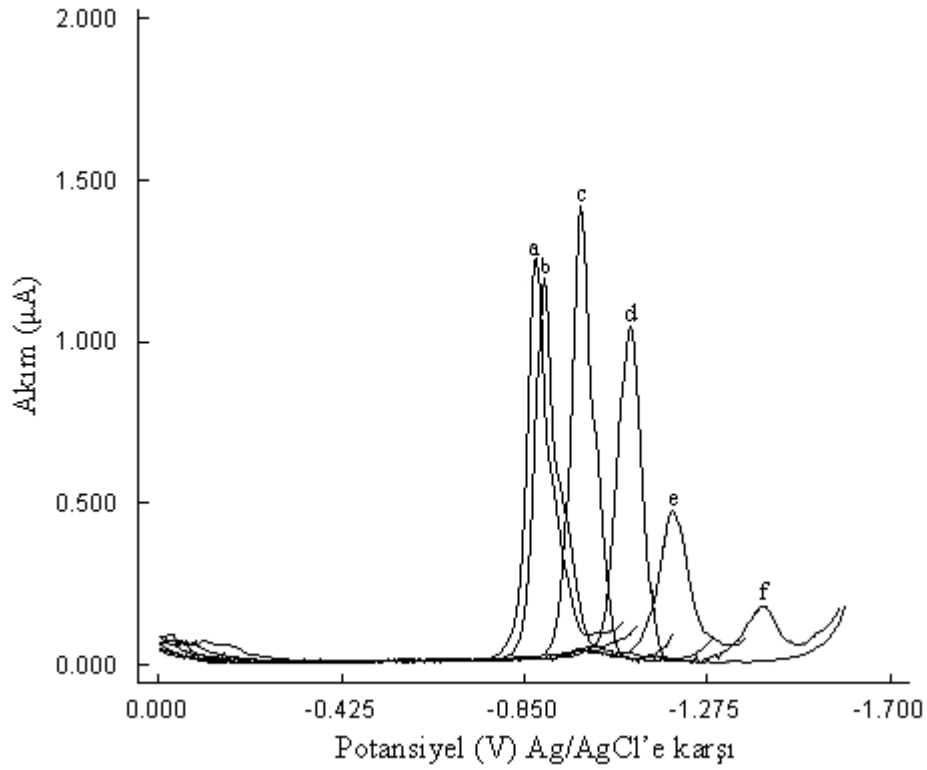
Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde doğruların eğimi 0,513 olarak bulunmuştur. Elde edilen deneysel değerin, teorik değer olan 0,5'e oldukça yakın olması elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir[36].

4.1.2. Triasulfuron pestisitinin diferansiyel puls polarografisi ile tayini

Triasulfuron pestisitinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi için diferansiyel puls polarografisi yöntemi kullanılmıştır. Triasulfuronun damlayan cıva elektrot üzerindeki diferansiyel puls polarogramları geniş bir pH aralığında incelenmiştir. pH 1,0–2,0 çözeltilerinin hazırlanması için derişik H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. pH 3,0-10,0 çözeltileri ise Britton-Rabinson tampon çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Triasulfuronun polarogramlarının kaydedilebilmesi için 0 mV'dan başlayarak negatif bir yönde potansiyel taraması yapılmıştır.

pH taraması

Triasulfuronun tayini için en uygun pH'nın belirlenebilmesi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda pH 1,0 ile 6,0 arasında triasulfurona ait tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Triasulfuronun farklı pH'larda elde edilen polarogramları Şekil 4.2'de verilmiştir.

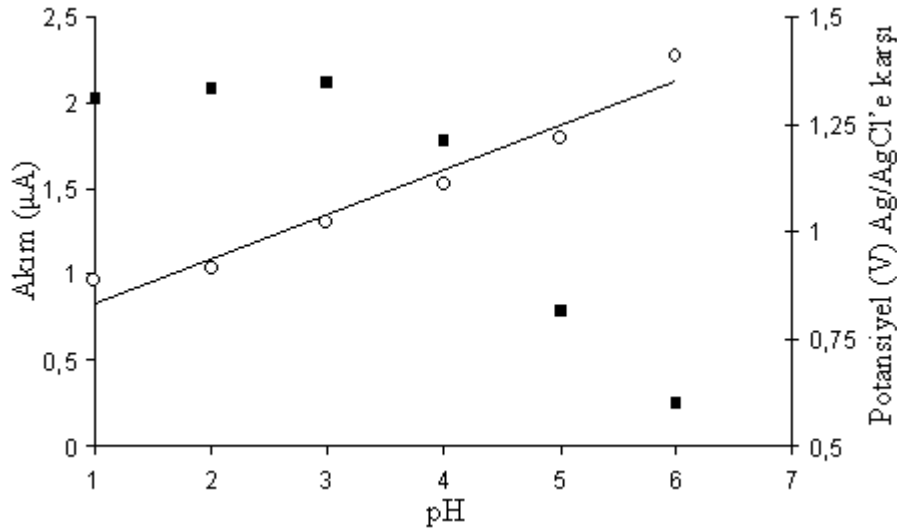


Şekil 4.2. 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun farklı pH'lardaki diferansiyel puls polarogramları
 a) 0,01 M H_2SO_4 çözeltisi b) 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi c) pH 3,0 B-R tamponu d) pH 4,0 B-R tamponu e) pH 5,0 B-R tamponu f) pH 6,0 B-R tamponu

pH'ya karşı pik potansiyelleri (E_p) grafiğe geçirilmiş ve pH ile pik potansiyeli (E_p) arasındaki bağıntı Eş. 4.5 ile verilmiştir. Aşağıdaki bağıntıdan görüldüğü gibi birim pH artışıyla triasulfuronun indirgenme piki 103,3 mV daha negatife kaymıştır:

$$E_p (\text{mV}) = -103,3 \text{ pH} - 731 \quad r=0,976 \quad (\text{pH } 1,0 - 6,0) \quad (4.5)$$

Yapılan pH taraması çalışması sonucunda, triasulfuronun indirgenmesinin pH'ya bağlı olduğu anlaşılmıştır. pH arttıkça, triasulfuronun indirgenme pik potansiyeli daha negatif potansiyellere kaymış ve pik yüksekliği de pH arttıkça azalmıştır. Triasulfuronun indirgenme pikine pH etkisi Şekil 4.3'te görülmektedir.



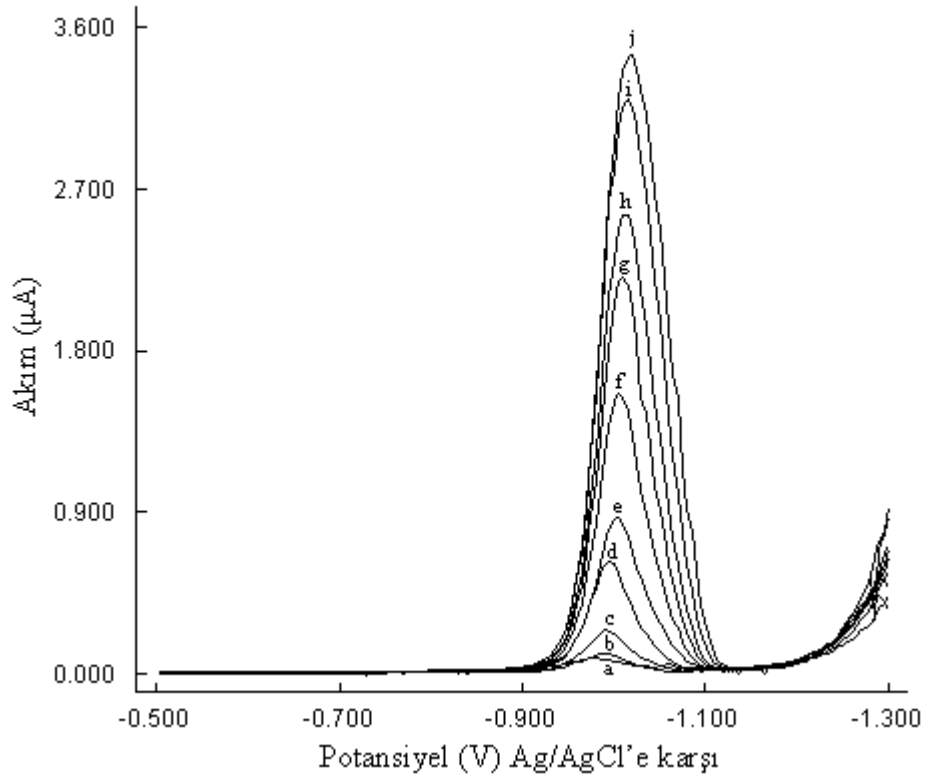
Şekil 4.3. 8,0 µg mL⁻¹ triasulfuronun diferansiyel puls pik akımına (I_p) ve pik potansiyeline (E_p) pH'nın etkisi
(○), pik potansiyeli (E_p), (■), pik akımı (I_p)

Elde edilen sonuçlardan, triasulfuronun indirgenmesinin asidik pH'larda daha kolay olduğu, bazik pH'lara gidildikçe indirgenmenin zorlaştığı gözlenmiştir. Buna göre indirgenme tepkimesinde hidrojen iyonunun yer aldığı anlaşılmaktadır.

Triasulfuronun diferansiyel puls polarografisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, pH 1,0–10,0 arasındaki indirgenme pikleri incelenmiştir. En yüksek pik akımı pH 3,0'te elde edilmiştir ve daha yüksek pH'larda azalarak neredeyse kaybolduğu gözlenmiştir.

Triasulfuronun destek elektrolitteki tayini

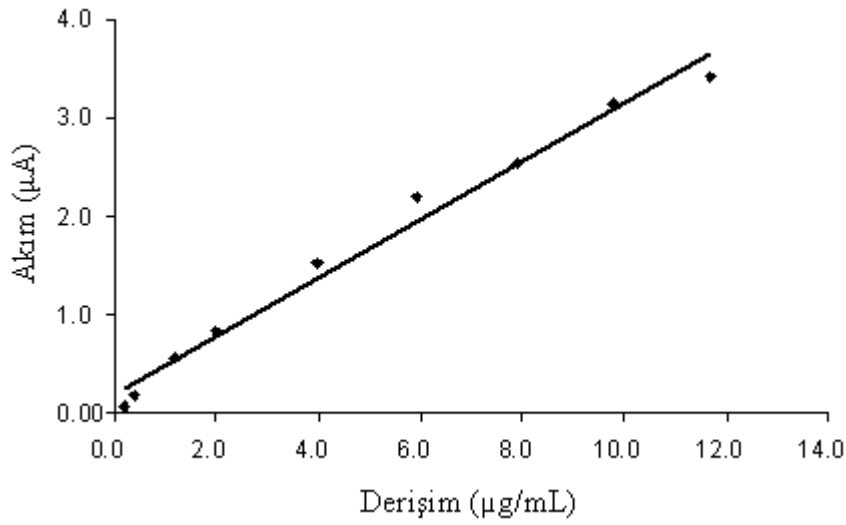
Triasulfuronun tayini için en uygun deney koşulları, pH 3,0 B-R tamponu, potansiyel tarama hızı 5 mV s⁻¹ ve puls genliği 50 mV olarak belirlenmiştir ve bu koşullarda kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10,0 mL pH 3,0 B-R tamponu üzerine 400 µg mL⁻¹ triasulfuronun stok çözeltisinden µL düzeyindeki hacimlerde ilaveler yapılmış ve polarogramlar kaydedilmiştir. Şekil 4.4'te triasulfuronun farklı derişimlerdeki diferansiyel puls polarogramları görülmektedir.



Şekil 4.4. Triasulfuronun diferansiyel puls polarografisi ile destek elektrolitteki tayini
 a) 10,0 mL pH 3,0 B-R tamponu, b) 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, c) 0,4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, d) 1,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, e) 2,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, f) 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, g) 6,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, h) 8,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron i) 10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, j) 12,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron çözeltisi

Trisulfuronun pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.5) ve pik akımı ile derişimi arasında 0,19–11,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir bağıntı gözlenmiştir:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,296 C (\mu\text{g mL}^{-1}) + 0,1922 \quad r = 0,993 \quad (4.6)$$



Şekil 4.5. Triasulfuronun diferansiyel puls polarografisi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) $0,06 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,19 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir [37].

$$\text{LOD} = 3S_b/m \quad \text{ve} \quad \text{LOQ} = 10S_b/m \quad (4.7)$$

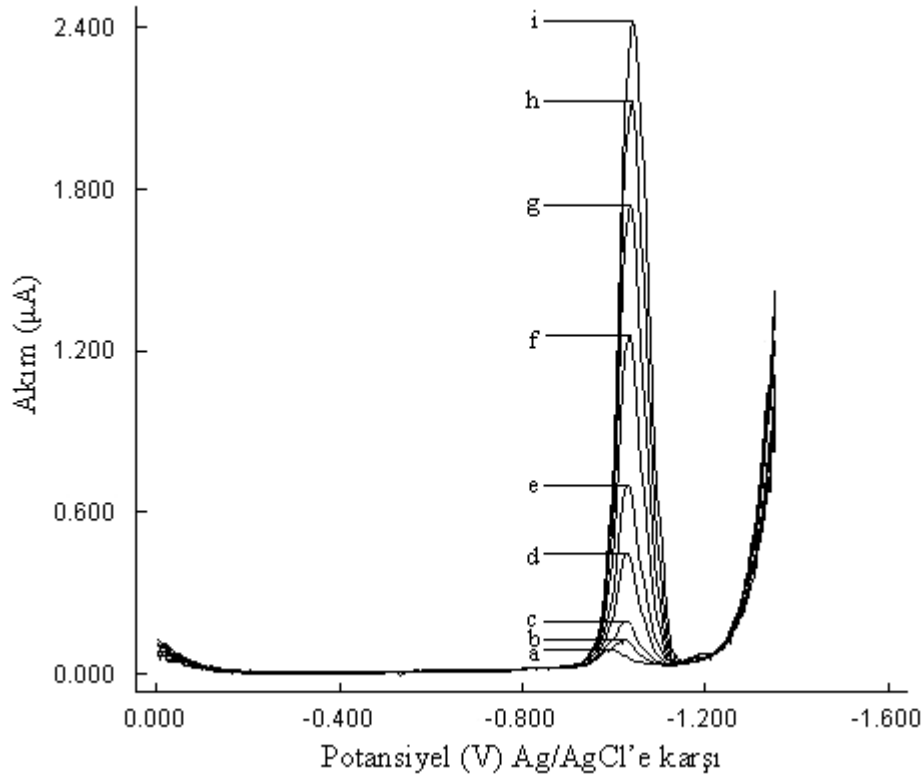
Burada, S_b : $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun pik akımının standart sapması ($n:5$), m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir.

Triasulfuronun doğal numune uygulamaları

Triasulfuronun doğal su numunesindeki tayini

Triasulfuronun baraj suyundaki tayini için ilk olarak bu ortamda kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla $9,0 \text{ mL}$ pH 3,0 B-R tampon çözeltisine $1,0 \text{ mL}$ baraj suyu tanık çözeltisi ilave edildikten sonra polarogramı kaydedilmiştir. Daha sonra $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun stok çözeltisinden standart ilaveler yapılarak

kalibrasyon verileri elde edilmiştir. Şekil 4.6'da baraj suyu ortamına ilave edilen farklı derişimlerdeki triasulfuronun diferansiyel puls polarogramları görölmektedir.

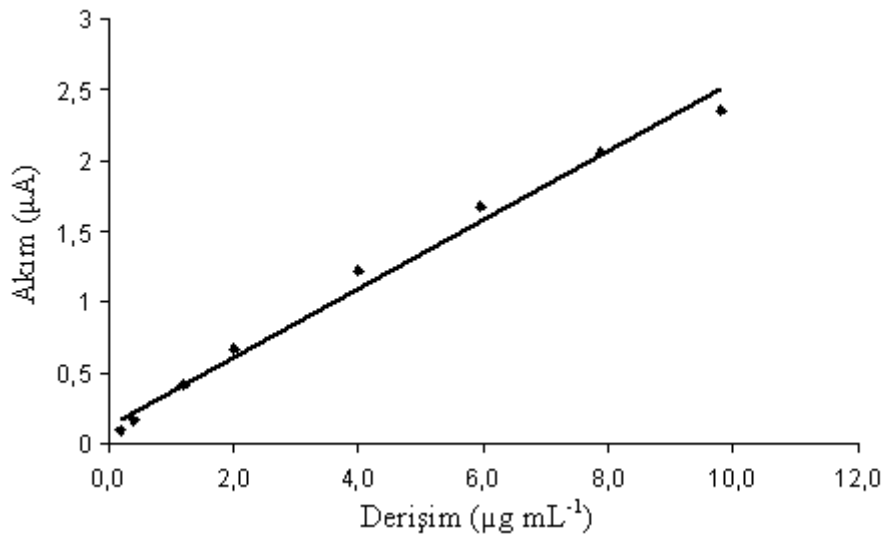


Şekil 4.6. Triasulfuronun DPP ile baraj suyundaki tayini

a) 9,0 mL pH 3,0 B-R tamponu + 1,0 mL baraj suyu tanık çözeltisi, b) 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, c) 0,4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, d) 1,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, e) 2,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, f) 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, g) 6,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, h) 8,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron i) 10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron

Triasulfuronun baraj suyundaki kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.7) ve pik akımı ile derişimi arasında 0,226–9,76 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,241 C (\mu\text{g mL}^{-1}) + 0,135 \quad r = 0,994 \quad (4.8)$$

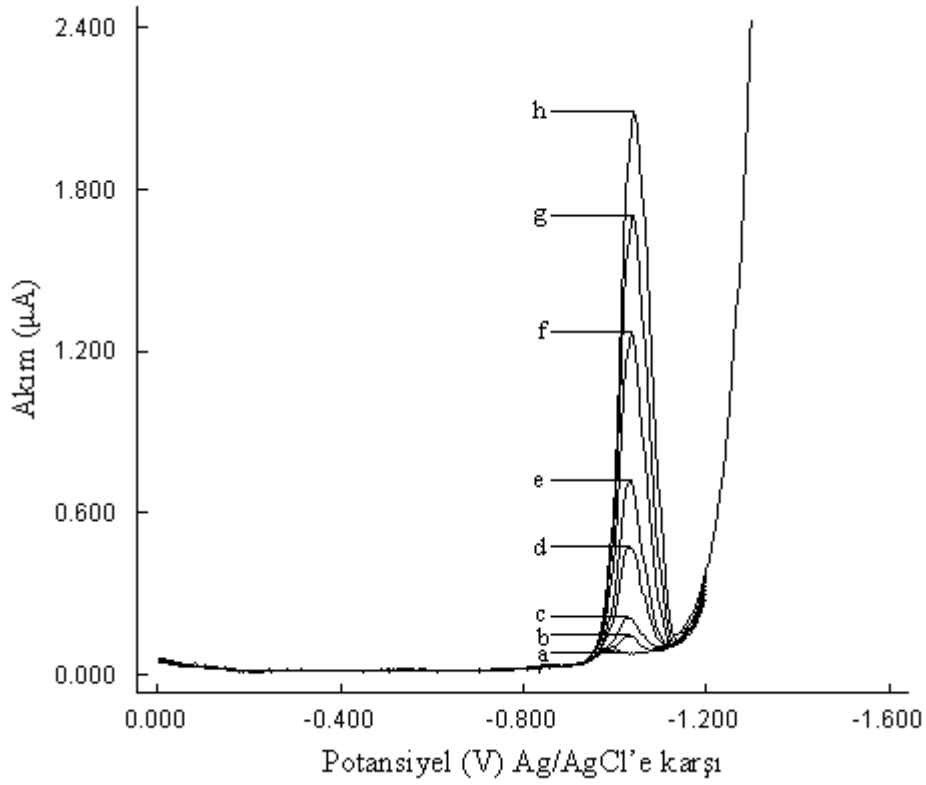


Şekil 4.7. Triasulfuron baraj suyundaki kalibrasyon grafiği

Triasulfuronun baraj suyu numenesindeki tayini için elde edilen gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri $0,068 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,226 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Triasulfuronun toprak numunesindeki tayini

Triasulfuronun topraktaki tayini için ilk olarak kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 9 mL pH 3,0 B-R tampon çözeltisine 1 mL toprak tanık çözeltisi ilave edildikten sonra polarogramı kaydedilmiştir. Daha sonra $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun stok çözeltisinden standart ilaveler yapılarak kalibrasyon verileri elde edilmiştir. Şekil 4.8’de toprak ortamına ilave edilen farklı derişimlerdeki triasulfuronun diferansiyel puls polarogramları görülmektedir.

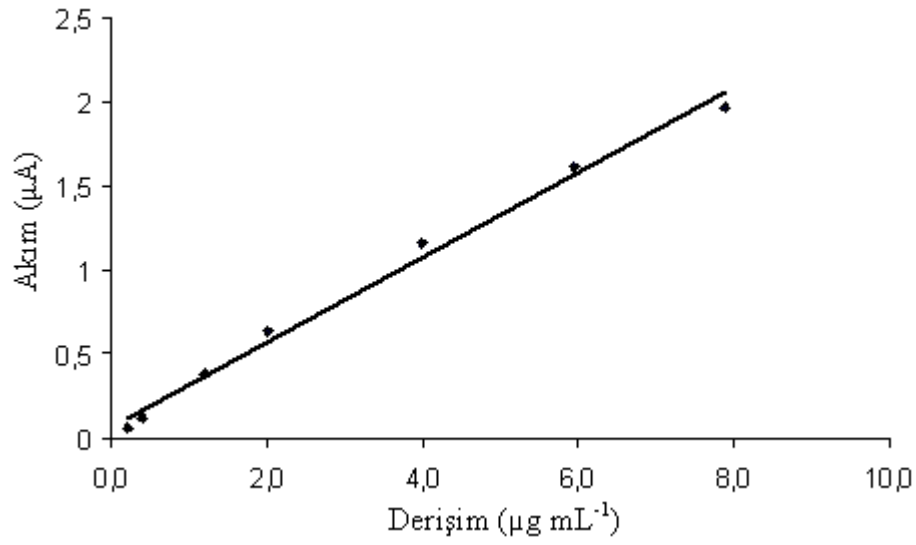


Şekil 4.8. Triasulfuronun DPP ile topraktaki tayini

a) 9,0 mL pH 3,0 B-R tamponu + 1,0 mL toprak tanık çözeltisi, b) 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, c) 0,4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, d) 1,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, e) 2,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, f) 4,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, g) 6,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, h) 8,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron

Triasulfuronun topraktaki kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.9) ve pik akımı ile derişimi arasında 0,276–7,88 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,252 C (\mu\text{g mL}^{-1}) + 0,0714 \quad r = 0,996 \quad (4.8)$$



Şekil 4.9. Triasulfuron topraktaki kalibrasyon grafiği

Triasulfuronun toprak numunesindeki tayini için elde edilen gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri $0,083 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,276 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Triasulfuronun doğal su ve toprak numunlerindeki tayini için elde edilen analitik veriler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Triasulfuronun polarografik tayini için elde edilen analitik parametreler

Parametreler	Destek elektrolit	Toprak	Baraj suyu
Potansiyel (mV)	- 1031	-1027	-1024
Doğrusal aralık ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,19 – 11,6	0,276 – 7,88	0,226– 9,76
Eğim ($\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$)	0,296	0,252	0,241
Eğimin standart sapması ($\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$)	0,014	0,010	0,011
Kesim noktası (μA)	0,1922	0,0716	0,135
Kesim noktasının standart sapması (μA)	0,0860	0,042	0,055
Korelasyon katsayısı	0,993	0,996	994
LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,06 ^a	0,083 ^b	0,068 ^b
LOQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,19 ^a	0,276 ^b	0,226 ^b
Pik potansiyelinin gün içi tekrarlanabilirliği (%B.S.S.)	0,355	0,405 ^b	1,60 ^b
Pik akımının gün içi tekrarlanabilirliği (%B.S.S.)	2,37	2,97 ^b	2,49 ^b

^a, N=6, ^b, N=5

Triasulfuronun doğal numunelerdeki geri kazanım çalışmaları

Triasulfuronun baraj suyu ve toprak numunelerindeki tayin koşulları belirlendikten sonra, doğal numunelere ilave edilen triasulfuronun geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Baraj suyu ve toprağa belirli derişimlerde ilave edilen triasulfurona ait geri kazanım değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Doğal numunelere ilave edilen triasulfuronun DPP ile elde edilen geri kazanım değerleri

Toprak					Baraj suyu				
Eklenen ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	% B.S.S.	%B.H.	Eklenen ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Bulunan ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	% B.S.S.	%B.H.
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5	0,49 $\pm$ 0,04	98,4	2,85	-1,6	0,40	0,41 $\pm$ 0,03	102,5	2,44	+2,5
1,0	0,99 $\pm$ 0,03	99,2	1,21	-0,8	0,80	0,81 $\pm$ 0,12	101,3	6,17	+1,3
1,5	1,51 $\pm$ 0,20	100,7	5,36	+0,7	1,20	1,20 $\pm$ 0,15	100,0	5,0	0
2,0	2,06 $\pm$ 0,20	103,0	3,98	+3,0	1,60	1,65 $\pm$ 0,15	103,1	3,64	+3,1
2,5	2,37 $\pm$ 0,16	94,8	2,74	5,2	2,00	2,08 $\pm$ 0,32	104,0	6,25	+4,0

$$N=3, \%95 \text{ G.S.}, \left\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \right\}$$

Elde edilen verilerden geri kazanımlar %95 güven seviyesi ile hesaplanmıştır. Geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapma değerlerinin düşük olması, triasulfuronun diferansiyel puls polarografisi ile doğal numunelerdeki tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Triasulfuronun tayininde diğer türlerin girişim etkisi

Triasulfuronun doğal numunelerindeki tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği, doğal su ve toprak numunelerinde bulunabilen bazı inorganik türlerin ve diğer bazı pestisitlerin varlığında incelenmiştir. Girişim etkisi hesaplamaları, herhangi bir yabancı iyon olmadığında $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranı alınarak % olarak yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. pH 3,0 B-R tamponunda, $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun DPP ile tayinine bazı iyonların ve pestisitlerin girişim etkisi ve geri kazanım değerleri

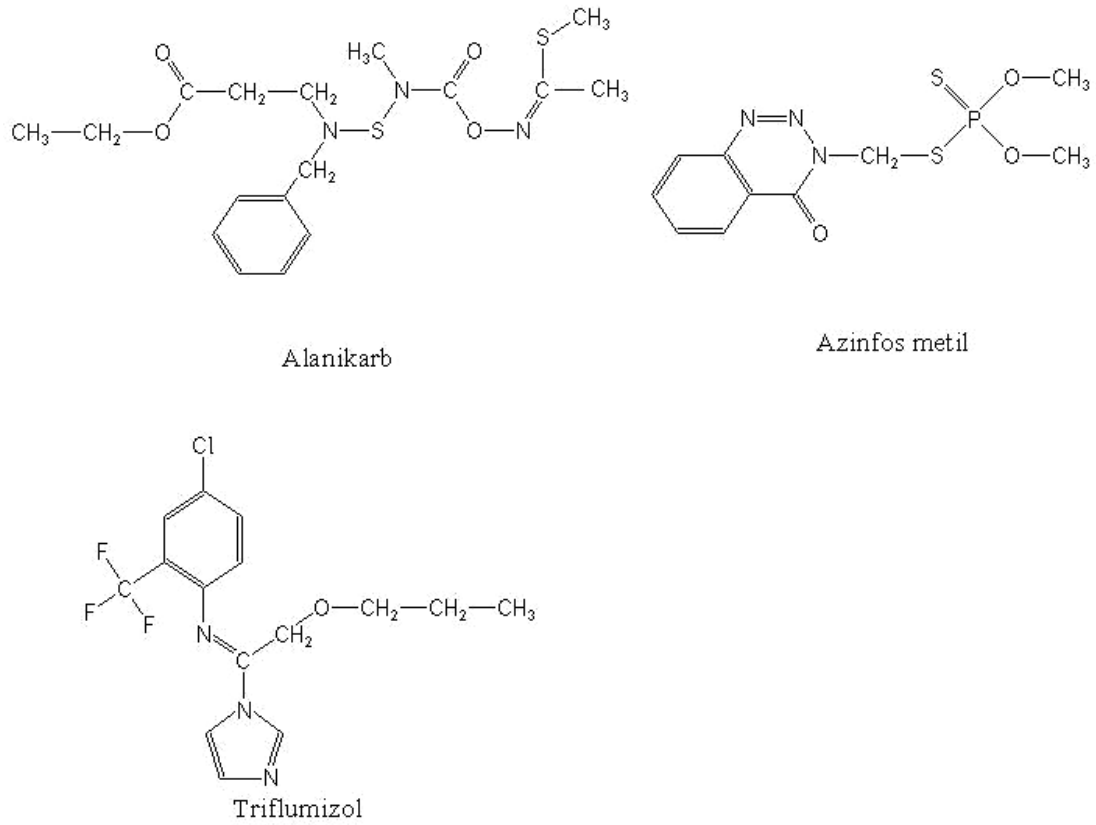
Girişim yapan tür	Girişim yapan tür: Analit kütle oranı	Geri kazanım (%)	Girişim yapan tür: Analit kütle oranı	Geri kazanım (%)	Girişim yapan tür: Analit kütle oranı	Geri kazanım (%)
Cd^{2+}	1:1	99,4	5:1	99,7	10:1	97,5
Pb^{2+}	1:1	98,3	5:1	94,3	10:1	92,7
Cr^{3+}	1:1	99,9	5:1	101,7	10:1	100,4
Mg^{2+}	1:1	100,3	5:1	107,8	10:1	103,3
Ni^{2+}	1:1	T.E. ^a	5:1	T.E. ^a	10:1	T.E. ^a 99,2 ^b
Cu^{2+}	1:1	100,9	5:1	98,2	10:1	94,3
Co^{2+}	1:1	97,4	5:1	102,3	10:1	108,2
Zn^{2+}	1:1	T.E. ^a	5:1	T.E. ^a	10:1	T.E. ^a 90,2 ^b
Na^+	1:1	100,9	5:1	104,9	10:1	97,7
Azinfos metil	1:1	99,5	2:1	99,8	-	-
Alanikarb	1:1	91,9	2:1	83,4	-	-
Triflumizol	1:1	99,0	2:1	102,1	-	-
Azinfos metil Alanikarb Triflumizol	-	-	2:1	107,3	-	-

^a T.E. : tayin edilemedi

^b 1mM EDTA varlığında

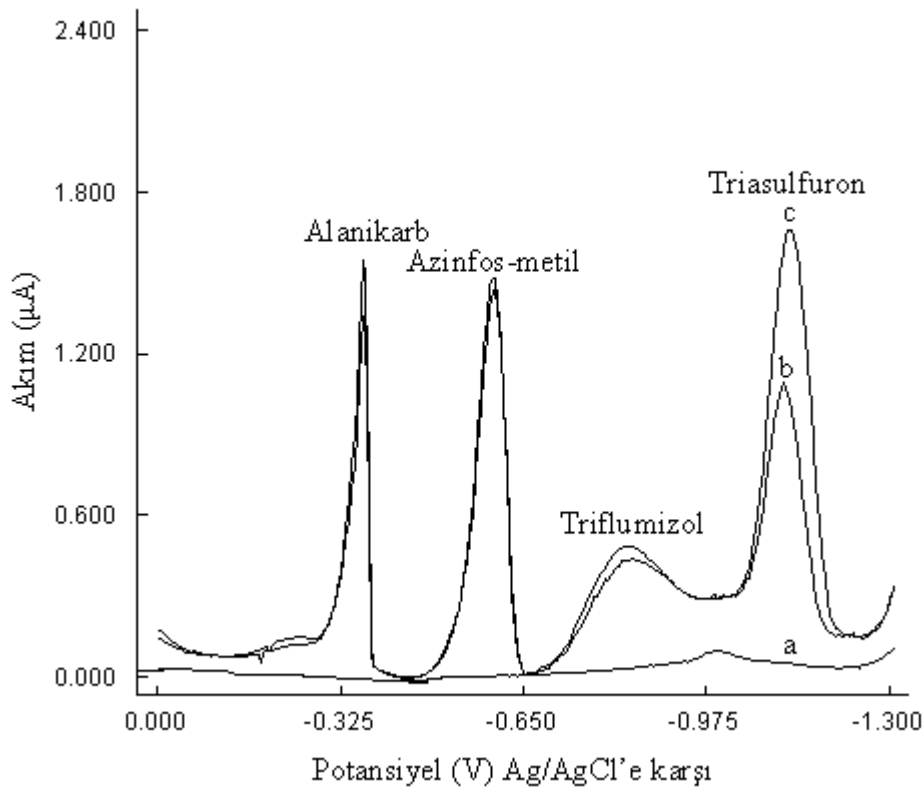
Bu amaçla incelenen Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ve Na^+ iyonlarından, Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları dışında belirgin bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının varlığında ise triasulfuron tayin edilememiştir. Çünkü Ni^{2+} iyonu (-1030 mV) ve Zn^{2+} iyonunun (-990 mV) indirgenme potansiyelleri triasulfuronun (-1031 mV) indirgenme potansiyeline oldukça yakındır. Bu iyonların varlığında triasulfuronun tayinini gerçekleştirebilmek amacıyla EDTA varlığında çalışılmış ve Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının girişim etkisi giderilmiştir. Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları EDTA ile sırasıyla $4,2 \times 10^{18}$ ve $3,2 \times 10^{16}$ oluşum sabitine (K_{MY}) sahip, kararlı Ni-EDTA ve Zn-EDTA oluşturduğundan dolayı, indirgenme pikleri daha negatif değerlere kaymış ve -1030 mV'taki triasulfuronun piki ile çakışma önlenmiş ve herhangi bir örtüşme yapmamıştır. EDTA'nın kompleksleştirici etkisi sayesinde $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron 10 kat Ni^{2+} ve Zn^{2+} varlığında, sırasıyla % 99,2 ve % 90,2 geri kazanım ile tayin edilebilmiştir.

Ayrıca triasulfuronun tayini için, sık kullanılan bazı pestisitlerin de girişim etkileri incelenmiş ve bu amaçla aşağıda Şekil 4.10'da açık formülleri verilen azinfos metil, alanikarb ve triflumizol pestisitleri seçilmiştir.



Şekil 4.10. Alanikarb, azinfos metil ve triaflumizolün molekül yapıları

Çalışılan koşullarda azinfos metil, alanikarb ve triflumizolün indirgenme pik potansiyelleri, sırasıyla -325 mV, -560 mV ve -775 mV'tur. Bu pestisitlerin indirgenme pik potansiyelleri, triasulfuronun indirgenme pik potansiyelinden (-1030 mV) farklı olduğundan dolayı, triasulfuronun tayinini bozan bir etki göstermemişlerdir. Triasulfuron, bu üç pestisit varlığında % 107,3 geri kazanım ile eşzamanlı olarak tayin edilebilmektedir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Triasulfuronun bazı pestisitler varlığındaki diferansiyel puls polarogramları

a) 10,0 mL pH 3,0 B-R tamponu, b) $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron + $8,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb, azinfos-metil ve triflumizol standart çözeltisi, c) b + $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron standart çözeltisi

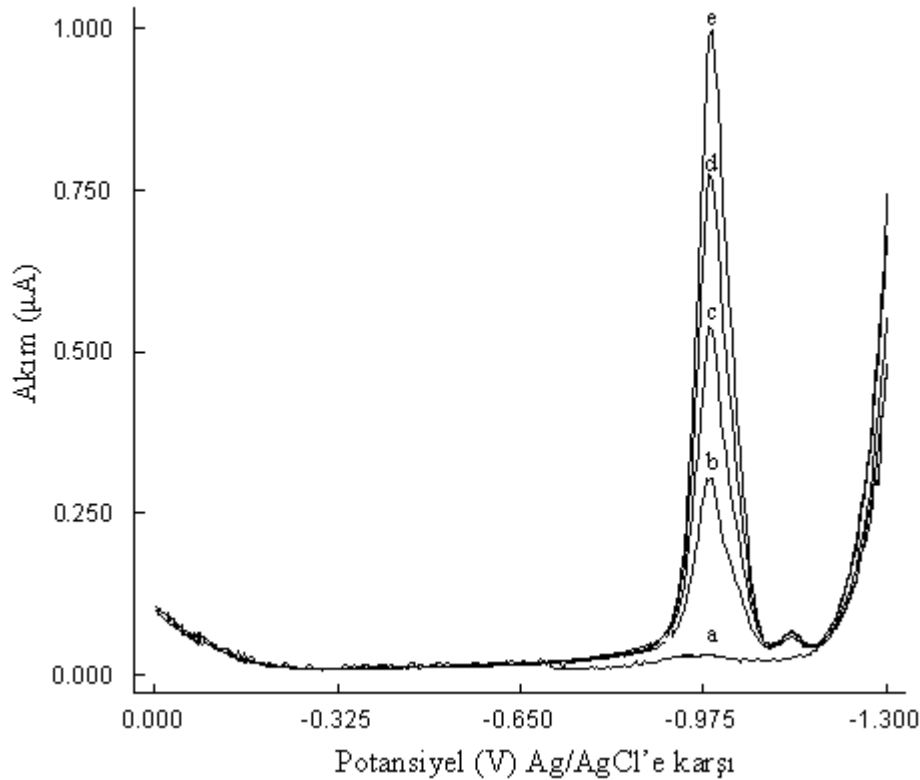
Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG'deki tayini

Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG'de DPP ile tayini

Triasulfuronun tayini için geliştirilen yöntem, triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG için de uygulanmıştır. Lintur 70WG % 4,1 oranında (etiketlenen yüzde) triasulfuron içermektedir.

Hücreye 10,0 mL pH 3,0 B-R tampon çözeltisi alındıktan sonra polarogramı kaydedilmiştir. Daha sonra üzerine 0,05 mL $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron içeren Lintur

70WG çözeltisinden ilave edilmiş ve polarogramı kaydedilmiştir. Bunun üzerine $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron stok çözeltisinden bilinen hacimlerde ilave edilerek ticari formülasyonun triasulfuron yüzdesi standart ilaveler ile hesaplanmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG'deki DPP ile tayini
a) 10,0 mL pH 3,0 B-R tamponu, b) $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ticari ilaç numunesi, c) $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron d) $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, e) $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron

DPP ile yapılan çalışmalardan triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG içerisinde bulunan triasulfuron yüzdesi % 4,37 olarak bulunmuştur. Bağıl standart sapma % 3,75 ve bağıl hata % 6,58 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG’de SWAdSV ile tayini

Triasulfuronun ticari ilaçtaki tayini için karşılaştırma amacıyla kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılmıştır. En uygun sıyırma koşulları olarak frekans (f) 100 Hz, basamak potansiyeli (ΔE_s) 5 mV ve puls genliği (ΔE)-50 mV olarak seçilmiştir. Ayrıca biriktirme potansiyeli 0 mV ve biriktirme süresi 60 s olarak uygulanmıştır. SWAdSV ile yapılan çalışmalarda Lintur 70WG içerisinde bulunan triasulfuron yüzdesi % 3,87, bağıl standart sapma % 5,59 ve bağıl hata % 5,76 olarak hesaplanmıştır. SWAdSV yöntemi ile elde edilen sonuçlar DPP ile elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür. t - testi ve F -test kullanılarak sonuçların doğruluğu ve kesinliği karşılaştırılmıştır. %95 güven seviyesinde deneysel t ve F değerleri teorik değerleri aşmamaktadır (Çizelge 4.6). Bu sonuçlar iki yöntemin doğrulukları ve kesinlikleri arasında önemli bir fark olmadığını göstermektedir.

Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG’de HPLC ile tayini

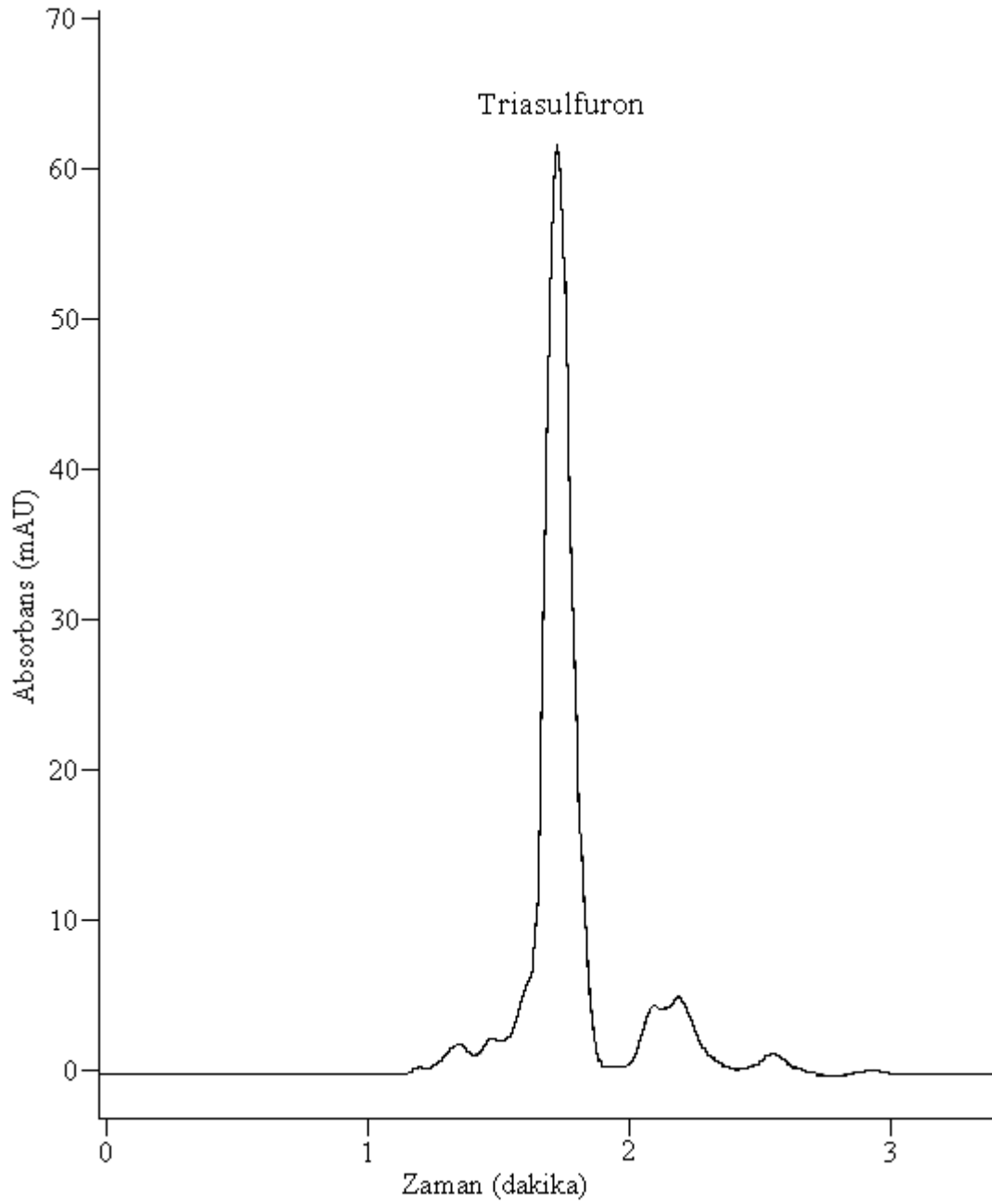
Triasulfuronun ticari ilaçtaki tayini için karşılaştırma amacıyla HPLC yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için cihaz olarak Agilent 1100 HPLC sistemi, taşıyıcı faz olarak asetonitril/H₂O (%0,5 H₃PO₄) içeren [% 60:40 (v/v)] ve 150 mm Zorbax Eclipse XDB C₁₈ (tanecik büyüklüğü 5 μ m) kolonu ve DAD (230 nm) dedektör kullanılmıştır [38]. Akış hızı 1 mL dak⁻¹ olarak seçilmiştir. Elde edilen sistem uygunluk parametreleri Çizelge 4.5’te verilmiştir [39].

Çizelge 4.5. Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG'deki HPLC ile tayini için sistem uygunluk parametreleri

Parametre	Deneyisel değer
Alıkonma süresi (dakika)	1,7117±0,0014
Kuyruklanma faktörü (<i>T</i>)	0,92
Ayırma faktörü (<i>R</i>)	3,36
Teorik tabaka sayısı (<i>N</i>)	1206
Alıkonma süresinin % B.S.S.	0,337
Pik alanının % B.S.S.	0,054

$$N=3, \text{ G.S. } \% 95; \left\{ \bar{X} \pm \frac{t.S}{\sqrt{n}} \right\}$$

Şekil 4.13'te Lintur 70WG için HPLC metodu ile elde edilen kromatogram görülmektedir. HPLC ile yapılan çalışmalardan Lintur 70WG içerisinde bulunan triasulfuron yüzdesi % 4,03, bağıl standart sapma % 0,05 ve bağıl hata % 1,84 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG'deki HPLC ile tayini

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu tespit etmek amacıyla diferansiyel puls polarografisi ile elde edilen sonuçlar, HPLC yöntemi ile elde edilen sonuçlar ile t-testi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Elde edilen deneysel t değeri 3,51 % 95 güven seviyesinde teorik t-testi değerinden (2,45) bir miktar yüksek bulunmuştur (Çizelge

4.6). Bu sonuçlar iki yöntemin doğrulukları arasında küçük bir fark olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.6. Triasulfuronun ticari formülasyonu olan Lintur 70WG'deki tayini

	DPP ^a	SWAdSV ^b	HPLC ^c
Etiketlenen (%)	4,10	4,10	4,10
Bulunan (%)	4,37±0,20	3,87±0,27	4,03±0,01
B.S.S. (%)	3,75	5,59	0,05
B.H. (%)	6,58	5,76	1,84
t-testi		0,77 (t _{teorik} = 2,31)	3,51 (t _{teorik} = 3,71)
F-testi		1,32 (F _{teorik} = 5,05)	-

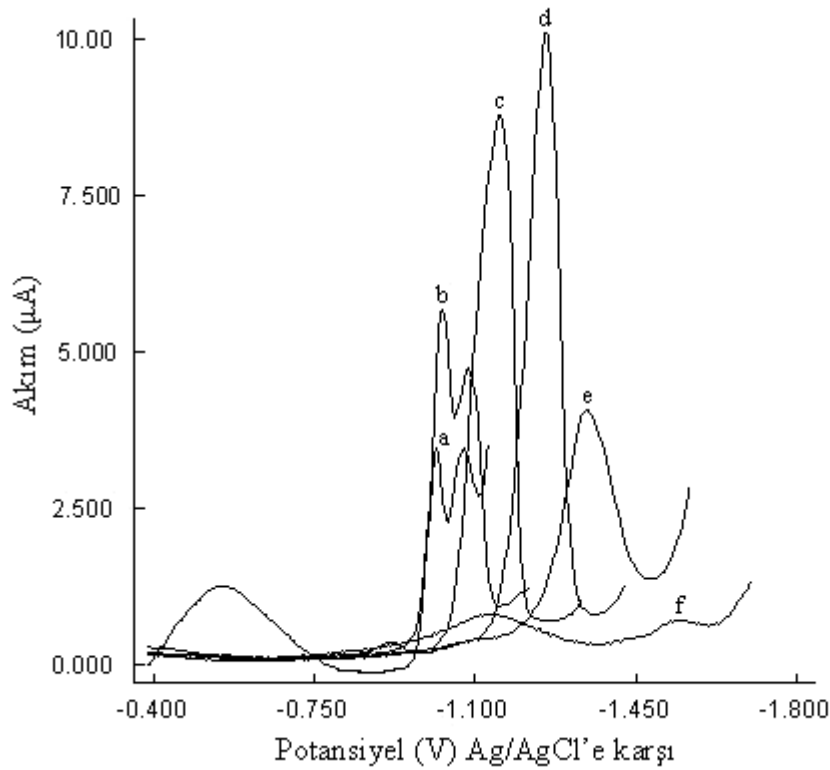
^aN=5; ^bN=5; ^cN=3, G.S. %95, $\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \}$

4.1.3. Triasulfuron pestisitinin kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini

Triasulfuronun asılı cıva damlası elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları geniş bir pH aralığında incelenmiştir. pH 1,0–2,0 çözeltilerinin hazırlanması için derişik H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. pH 3,0–9,0 çözeltileri ise Britton-Rabinson tampon çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Triasulfuronun voltamogramlarının kaydedilebilmesi için 0 mV'dan başlayarak katodik yönde bir potansiyel taraması yapılmıştır.

pH taraması

Triasulfuronun, kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için, triasulfuronun voltametrik davranışına pH'nın etkisi pH 1,0 ile 9,0 aralığında çalışılmıştır. pH 1,0 ve 2,0'de triasulfurona ait iki indirgenme piki, pH 3,0 ile 6,0 aralığında ise tek bir indirgenme piki gözlenmiştir (Şekil 4.14).

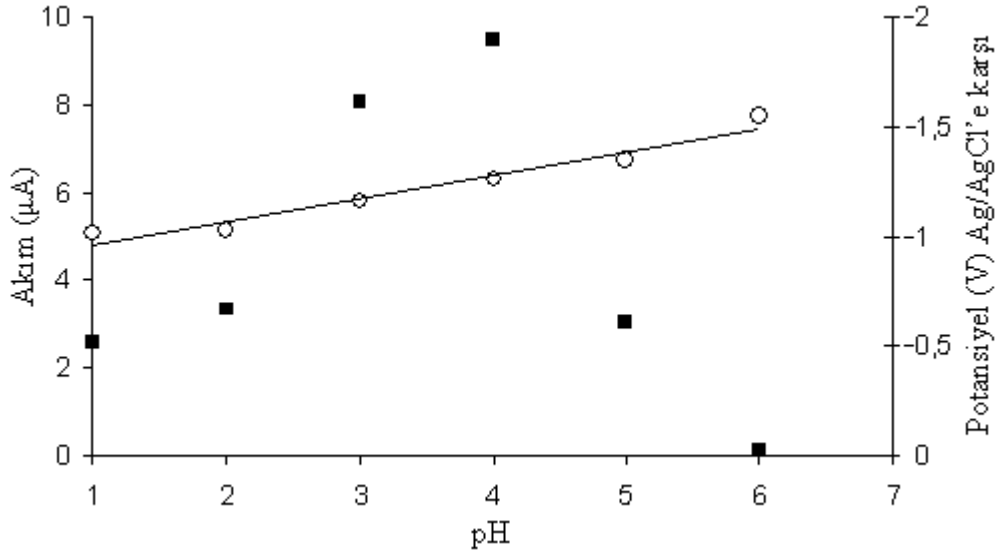


Şekil 4.14. $2.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun farklı pH'lardaki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları
 a) $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi, b) $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi, c) pH 3,0 B-R tamponu, d) pH 4,0 B-R tamponu, e) pH 5,0 B-R tamponu, f) pH 6,0 B-R tamponu

pH'ya karşı pik potansiyelleri (E_p) grafiğe geçirilmiş ve pH ile pik potansiyeli (E_p) arasındaki bağıntı Eş. 4.9 ile verilmiştir. Aşağıdaki bağıntıdan görüldüğü gibi birim pH artışıyla triasulfuronun indirgenme piki $105,7 \text{ mV}$ daha negatife kaymıştır:

$$E_p (\text{mV}) = -105,7 \text{ pH} - 854 \quad r=0,976 \quad (\text{pH } 1,0 - 6,0) \quad (4.9)$$

Yapılan pH taraması çalışması sonucunda, triasulfuronun indirgenmesinin pH'ya bağlı olduğu anlaşılmıştır. pH arttıkça, triasulfuronun indirgenme pik potansiyeli daha negatif potansiyellere kaymıştır. Triasulfuronun indirgenme pik akımı ve potansiyeline pH etkisi Şekil 4.15'te görülmektedir.



Şekil 4.15. Triasulfuronun kare dalga pik akımına (I_p) ve pik potansiyeline (E_p) pH'nın etkisi
(○), pik potansiyeli (E_p), (■), pik akımı (I_p)

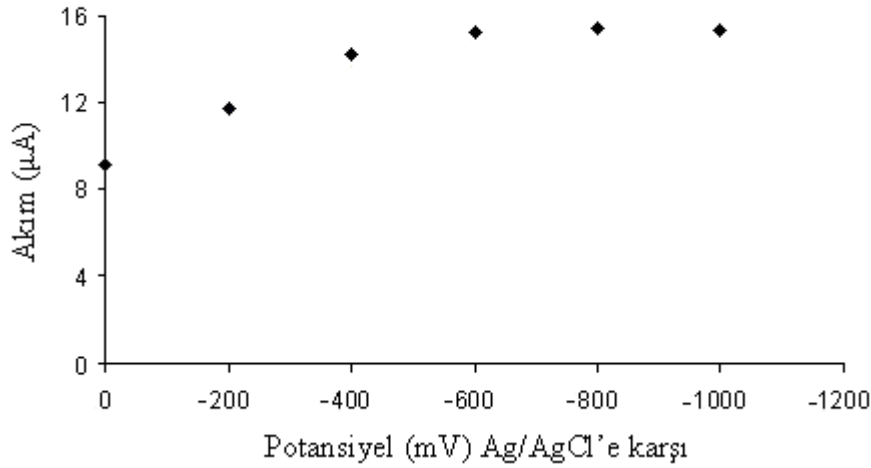
Triasulfuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, en yüksek pik akımı pH 4,0'te elde edilmiştir.

Sıyırma koşullarının belirlenmesi

Triasulfuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun sıyırma koşulların belirlenmesi amacıyla, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, frekans, basamak potansiyeli ve puls genliği parametrelerinin etkileri incelenmiştir. 20–500 Hz aralığında frekans (f), 1–10 mV aralığında basamak potansiyeli (ΔE_s), 10–100 mV aralığında puls genliği (ΔE) çalışılmış ve en uygun koşullar; $f=150$ Hz, $\Delta E_s=6$ mV ve $\Delta E=-50$ mV olarak seçilmiştir.

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla 0 ile -1000 mV aralığındaki potansiyellerde biriktirme yapılarak voltamogramlar kaydedilmiştir. Biriktirme potansiyelindeki artış ile pik akımları artmış ve belli bir potansiyelden sonra pik akımları sabitlenmiştir (Şekil 4.16). Triasulfuronun kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için biriktirme potansiyeli -400 mV olarak belirlenmiştir. Ayrıca 15–120 s

aralığında biriktirme yapılmış ve biriktirme süresi olarak 15 s seçilmiştir.



Şekil 4.16. Triasulfuronun kare dalga pik akımına biriktirme potansiyelinin etkisi

Triasulfuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametri ile tayini için seçilen deney parametreleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

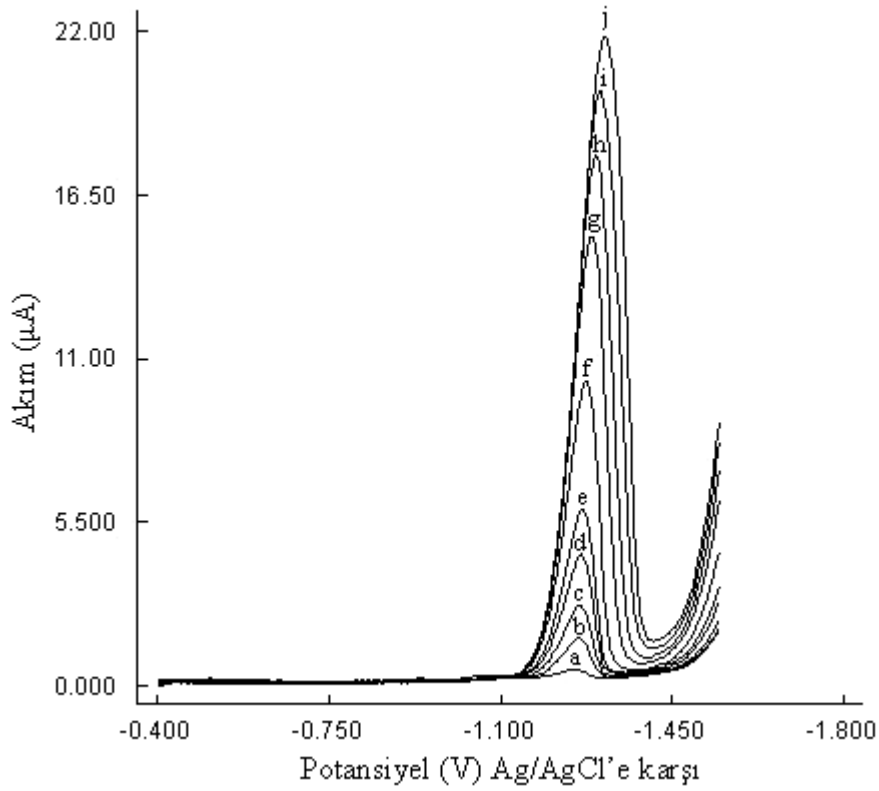
Çizelge 4.7. Triasulfuronun SWAdSV ile tayin parametreleri

Parametreler	
pH	pH 4,0 B-R tamponu
Biriktirme potansiyeli, E_{acc} (mV)	-400
Biriktirme süresi, t_{acc} (s)	15
Basamak potansiyeli, ΔE_s (mV)	6
Frekans, f (Hz)	150
Puls genliği, ΔE (mV)	-50

Triasulfuronun destek elektrolitteki tayini

Triasulfuronun tayini için en uygun deney koşulları belirlendikten sonra, bu koşullarda kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10,0 mL pH 4,0 B-R tamponu üzerine $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuronun stok çözeltisinden μL düzeyindeki

hacimlerde ilaveler yapılarak, voltamogramlar kaydedilmiştir. Şekil 4.17’de triasulfuronun farklı derişimlerdeki voltamogramları görölmektedir.



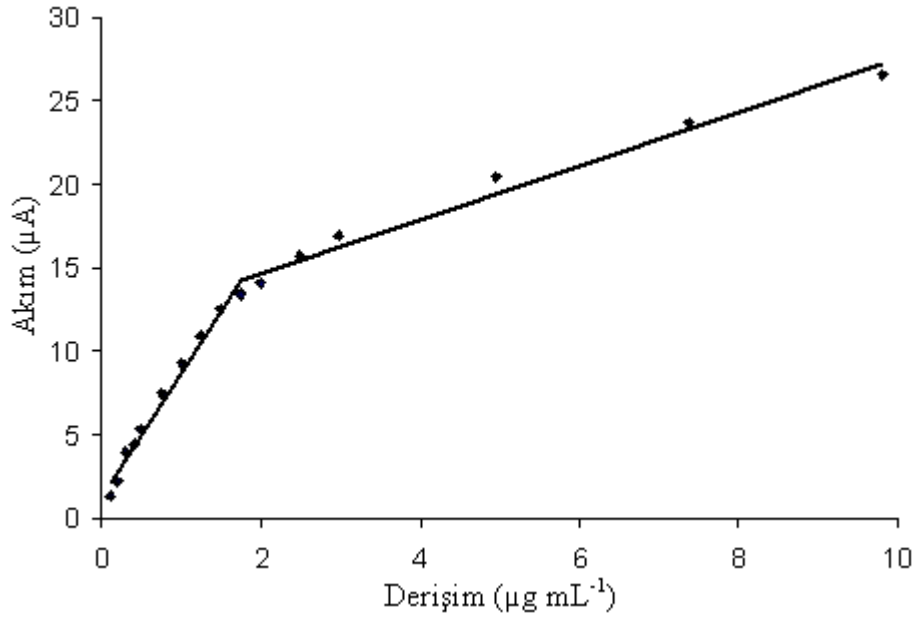
Şekil 4.17. Triasulfuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile destek elektrolitteki tayini

a) pH 4,0 B-R tamponu, b) $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, c) $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, d) $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, e) $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, f) $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, g) $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, h) $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, i) $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron, j) $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ triasulfuron

Triasulfuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.18) ve pik akımı ile derişimi arasında $0,07 - 9,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında iki doğrusal kısımdan oluşan bir bağıntı vardır:

$$I_p (\mu A) = 7,447 C (\mu g mL^{-1}) + 1,3531 \quad r = 0,991 \quad (0,07-1,74 \mu g mL^{-1}) \quad (4.10)$$

$$I_p (\mu A) = 1,613 C (\mu g mL^{-1}) + 11,432 \quad r = 0,990 \quad (1,74-9,80 \mu g mL^{-1}) \quad (4.11)$$



Şekil 4.18. Triasulfuronun kare dalga pik akımının (I_p) derişim ile değişimi

Triasulfuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi ile tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla, $0,02 \mu g mL^{-1}$ ve $0,07 \mu g mL^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

Triasulfuronun diferansiyel puls polarografisi ve kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan tayinlerinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8’de karşılaştırılmıştır. Triasulfuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayininde daha düşük tayin sınırlarına inilebilmiştir. Bunun yanında triasulfuronun doğal su ve toprak gibi matriks ortamlarındaki tayini için diferansiyel puls polarografisi ile tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar elde edilebilir.

Çizelge 4.8. Triasulfuronun DPP ve SWAdSV yöntemleri ile elde edilen analitik parametreleri

Analitik parametreler	DPP	SWAdSV	
Pik potansiyeli (mV)	- 1031	-1255	
Doğrusal aralık (µg mL ⁻¹)	0,19 – 11,6	0,07–1,74	1,74–9,80
Eğim (µA/µg mL ⁻¹)	0,296	7,447	1,613
Eğimin standart sapması (µA/µg mL ⁻¹)	0,014	0,386	0,105
Kesim noktası (µA)	0,1922	1,3531	11,432
Kesim noktasının standart sapması (µA)	0,0860	0,3296	0,5587
Korelasyon katsayısı	0,993	0,991	0,990
LOD (µg mL ⁻¹)	0,06	0,02	
LOQ (µg mL ⁻¹)	0,19	0,07	
Pik potansiyelinin gün içi tekrarlanabilirliği (%BSS)	0,355	0,194	
Pik akımının gün içi tekrarlanabilirliği (%BSS)	2,37	4,19	
N=6			

4.1.4. Triasulfuron pestisitinin camsı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yükseltgenme özelliklerinin incelenmesi

Triasulfuron pestisitinin camsı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yükseltgenme özelliklerinin incelenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla 0,1 ve 0,01 M H_2SO_4 çözeltileri ile pH 3,0 ile 9,0 B-R tampon çözeltileri kullanılarak, pH 1,0 ile 9,0 aralığında, 0 mV'dan başlayarak 2000 mV'a kadar anodik yönde bir potansiyel taraması yapılmış ve triasulfurona ait tayin edilebilir bir yükseltgenme piki gözlenememiştir.

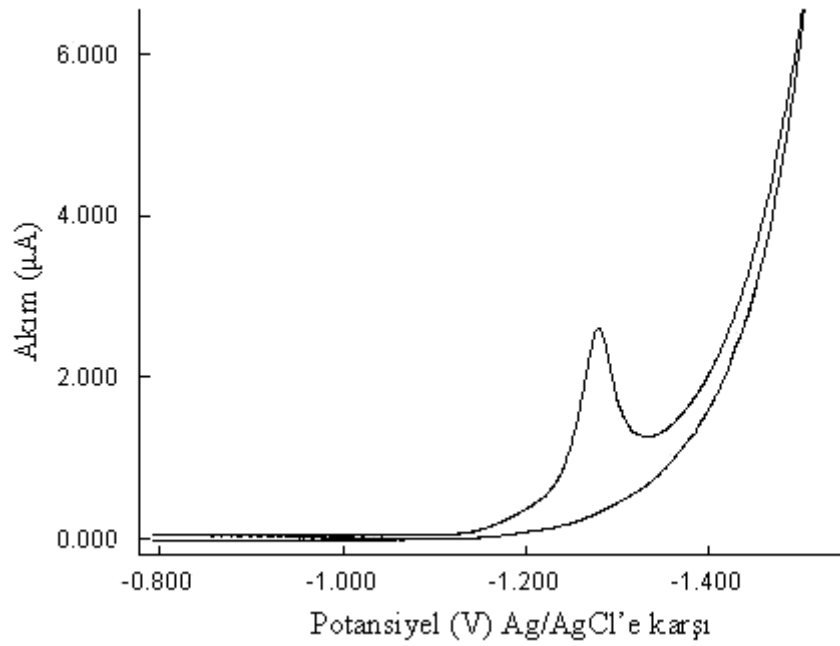
4.2. Siklosulfamuron Pestisitinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Siklosulfamuronun elektrokimyasal davranışının incelenmesi amacıyla indirgenme çalışmaları için asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ve damlayan cıva elektrot kullanılarak diferansiyel puls polarografisi yöntemleri, yükseltgenme çalışmaları için ise camısı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları ise asılı cıva damlası elektrot kullanılarak yapılmıştır.

4.2.1. Siklosulfamuron pestisitinin dönüşümlü voltametri çalışmaları

Siklosulfamuron pestisitinin indirgenme davranışı ve elektrot tepkimesinin karakteri, asılı cıva damlası elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir.

Siklosulfamuronun asılı cıva damla elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları pH 6,0 B-R tamponunda farklı tarama hızlarına karşı incelenmiştir. Siklosulfamuronun dönüşümlü voltamogramlarının alınabilmesi önce negatif yönde bir potansiyel taraması daha sonrada pozitif yönde potansiyel taraması yapılmıştır. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, negatif yöndeki potansiyel taramasında -1398 mV'da tek bir katodik pik elde edilmiştir. Pozitif yöndeki potansiyel taramasında ise herhangi bir anodik pik gözlenmemiştir. Potansiyel taramaları 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25 mV s⁻¹'lik tarama hızlarında yapılmıştır.



Şekil 4.19. pH 6,0 B-R tamponunda $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ siklosulfamuronun dönüşümlü voltamogramı
Tarama hızı 100 mV s^{-1}

Siklosulfamuron pestisitinin 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25 mV s^{-1} tarama hızlarında elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Siklosulfamuronun farklı tarama hızlarındaki pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

Tarama hızı (mV s^{-1})	Akım (μA)	Potansiyel (mV)
25	0,5573	-1375
50	0,8795	-1387
75	1,1991	-1393
100	1,6635	-1398
250	2,5013	-1412
500	4,0507	-1417
750	5,2857	-1428
1000	5,9480	-1435

Tarama hızının (ν) pik potansiyeline (E_p) etkisi 25–1000 mV s^{-1} aralığında çalışılmıştır:

$$E (\text{mV}) = -0,36 \nu (\text{mV s}^{-1}) - 1352,5 \quad r = 0,982 \quad (25-75 \text{ mV s}^{-1}) \quad (4.12)$$

$$E (\text{mV}) = -0,0385 \nu (\text{mV s}^{-1}) - 1398 \quad r = 0,977 \quad (100-1000 \text{ mV s}^{-1}) \quad (4.13)$$

Pozitif yönde yapılan potansiyel taramasında herhangi bir anodik pikin gözlenmemesi, tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, siklosulfamuronun indirgenme tepkimesinin tersinmez olduğunu göstermektedir [34].

Pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal bağıntı aşağıdaki Eş. 4.14 ile ifade edilmiştir:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,2067 \nu^{1/2} (\text{mV s}^{-1}) - 0,5462 \quad r = 0,998 \quad (4.14)$$

Elde edilen $i_p - \nu^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir [35].

Siklosulfamuronun elektrot tepkimesinin karakterinin belirlenmesi amacıyla, tarama hızının logaritmasına ($\log \nu$) karşı pik akımının logaritması ($\log I_p$) grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun denklemi aşağıda ifade edildiği gibidir:

$$\log I_p (\mu\text{A}) = 0,641 \log \nu (\text{mV s}^{-1}) - 1,126 \quad r = 0,997 \quad (4.15)$$

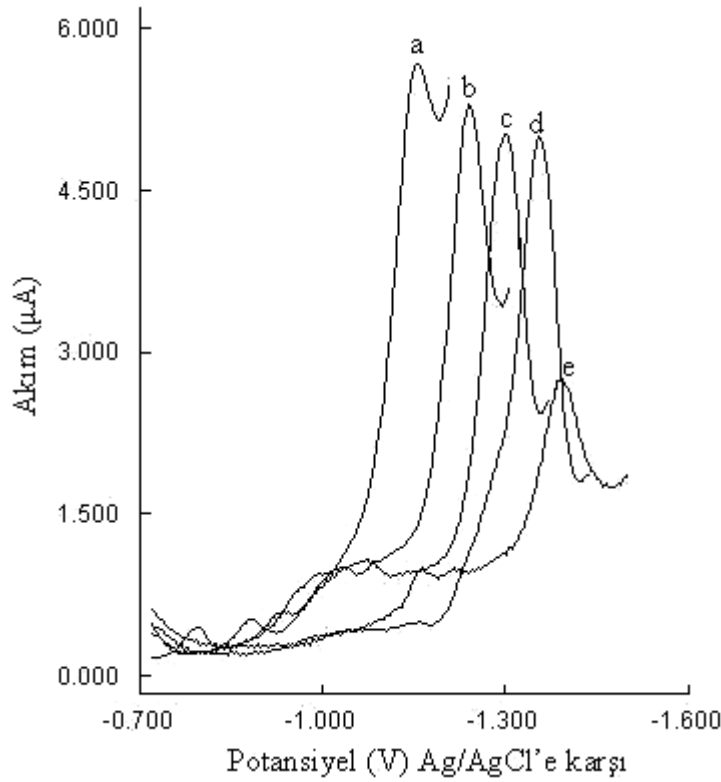
Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde doğruların eğimi 0,641 olarak bulunmuştur. Elde edilen deneysel değer, teorik değer olan 0,5'e yakın olması elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğunu, bunun yanında adsorpsiyonun da bir miktar etkili olduğunu göstermektedir [36].

4.2.2. Siklosulfamuron pestisitinin kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini

Siklosulfamuron pestisitinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi için kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılmıştır. Siklosulfamuronun asılı cıva damlası elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları geniş bir pH aralığında incelenmiştir. pH 2,0–10,0 çözeltileri ise Britton-Rabinson tampon çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Siklosulfamuronun voltamogramlarının kaydedilebilmesi için 0 mV'dan başlayarak katodik yönde bir potansiyel taraması yapılmıştır.

pH taraması

Siklosulfamuronun asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenebilmesi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda pH 3,0 ile 7,0 arasında siklosulfamurona ait tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Siklosulfamuronun farklı pH'larda elde edilen voltamogramları Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuronun farklı pH'lardaki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları
 a) pH 3,0 B-R tamponu, b) pH 4,0 B-R tamponu, c) pH 5,0 B-R tamponu, d) pH 6,0 B-R tamponu, e) pH 7,0 B-R tamponu
 ($E_{\text{acc}} = -400 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 60 \text{ s}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E = -50 \text{ mV}$)

pH'ya karşı pik potansiyelleri (E_p) grafiğe geçirilmiş ve pH ile pik potansiyeli (E_p) arasındaki bağıntı Eş. 4.16 ile verilmiştir. Aşağıdaki bağıntıdan görüldüğü gibi birim pH artışıyla siklosulfamuronun indirgenme piki 59,5 mV daha negatife kaymıştır:

$$E_p (\text{mV}) = -59,5 \text{ pH} - 991,5 \quad r = 0,991 \quad (\text{pH } 3,0 - 7,0) \quad (4.16)$$

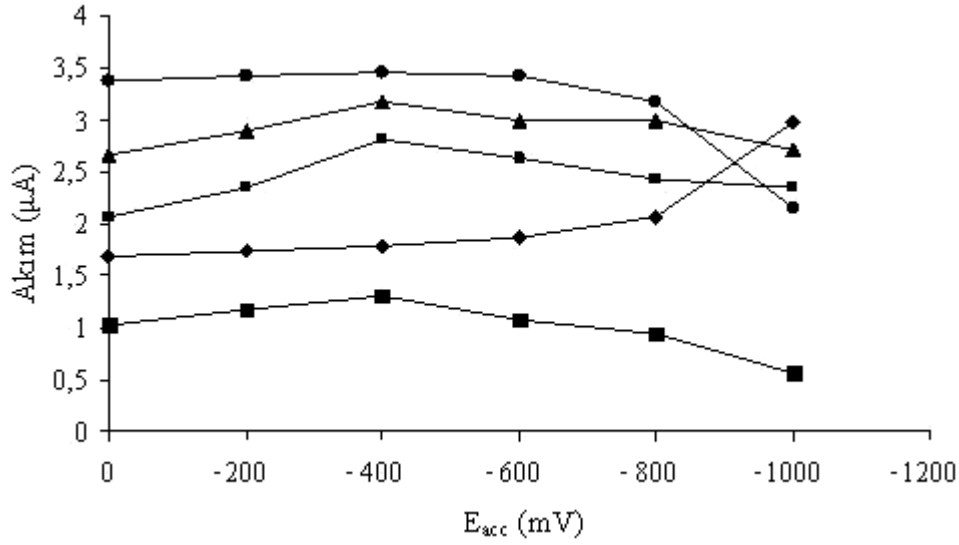
Yapılan pH taraması çalışması sonucunda, siklosulfamuronun indirgenmesinin pH'ya bağlı olduğu anlaşılmıştır. pH arttıkça, siklosulfamuronun indirgenme pik potansiyeli daha negatif potansiyellere kaymış ve pik yüksekliği de pH arttıkça azalmıştır.

Elde edilen bu sonuçlardan, siklosulfamuronun indirgenmesinin asidik pH'larda daha kolay olduğu, bazik pH'lara gidildikçe indirgenmenin zorlaştığı ve indirgenme tepkimesinde hidrojen iyonunun yer aldığı anlaşılmıştır.

Siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, pH 2,0–10,0 arasındaki indirgenme pikleri incelenmiştir. En yüksek pik akımı pH 6,0'te elde edilmiştir.

Sıyırma koşullarının belirlenmesi

Siklosulfamuronun asılı cıva damlası elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun sıyırma koşulların belirlenmesi amacıyla, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, frekans, basamak potansiyeli ve puls genliği parametrelerinin etkileri incelenmiştir. pH ve biriktirme potansiyelinin etkisinin incelendiği çalışmalarda biriktirme süresi olarak 60 s seçilmiştir. Bu çalışma için farklı pH'larda 250 µg/L siklosulfamuron içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Farklı biriktirme potansiyelleri uygulanarak voltamogramlar kaydedilmiştir. En yüksek pik akımı -400 mV biriktirme potansiyeli değerinde ve pH 6,0 B-R tampon çözeltisinde elde edilmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Siklosulfamuronun kare dalga pik akımının (I_p), biriktirme potansiyeli (E_{acc}) ve pH ile değişimi
(♦)pH 3, (■)pH 4, (▲)pH 5, (●)pH 6, (■)pH 7

Ayrıca 20–350 Hz aralığında frekans (f), 1–10 mV aralığında basamak potansiyeli (E_s), 10-100 mV aralığında puls genliği (ΔE) aralığında incelenmiş ve en uygun koşullar, $f = 150$ Hz, $E_s = 6$ mV ve $\Delta E = -60$ mV olarak seçilmiştir. Biriktirme süresinin pik akımı üzerine etkisi 15–120 s aralığında incelenmiş ve biriktirme süresi olarak ise 75 s seçilmiştir.

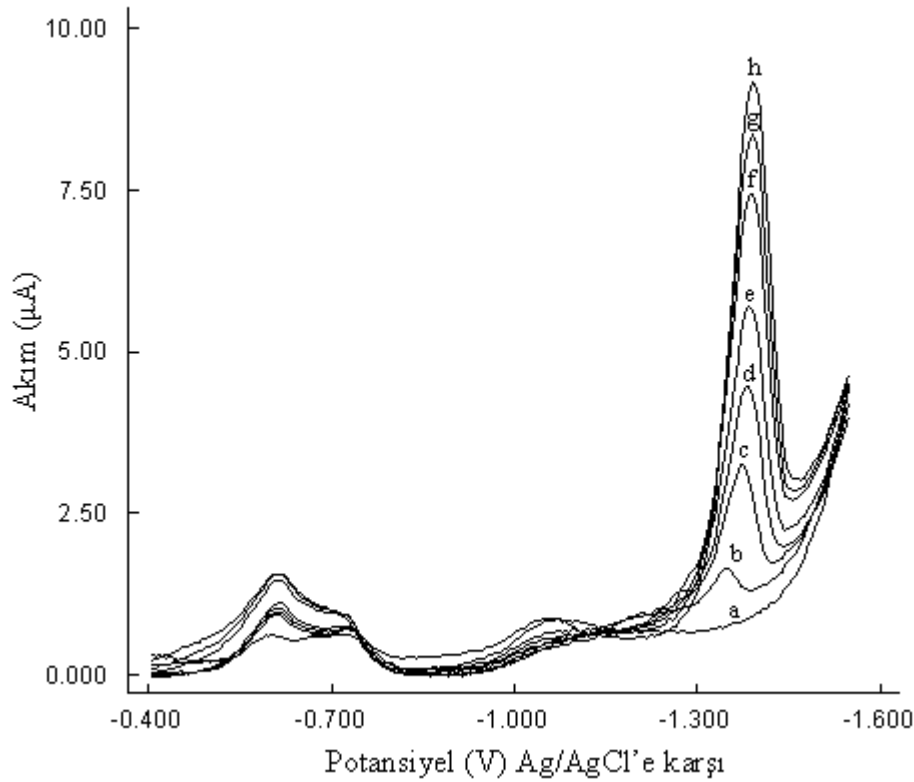
Siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için seçilen deney parametreleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Siklosulfamuronun SWAdSV ile tayin parametreleri

Parametreler	
pH	pH 6,0 B-R tamponu
Biriktirme potansiyeli, E_{acc} (mV)	-400
Biriktirme süresi, t_{acc} (s)	75
Basamak potansiyeli, ΔE_s (mV)	6
Frekans, f (Hz)	150
Puls genliği, ΔE (mV)	-60

Siklosulfamuronun destek elektrolitteki tayini

Siklosulfamuronun tayini için en uygun deney koşulları belirlendikten sonra, bu koşullarda kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10,0 mL pH 6,0 B-R tamponu üzerine $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ siklosulfamuronun stok çözeltisinden μL düzeyindeki hacimlerde ilaveler yapılarak, voltamogramlar kaydedilmiştir. Şekil 4.22'de siklosulfamuronun farklı derişimlerdeki voltamogramları görölmektedir.

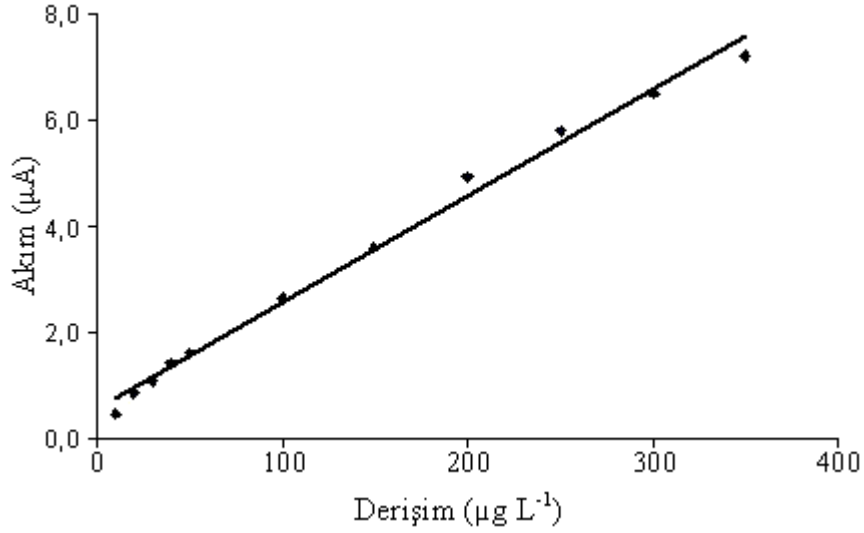


Şekil 4.22. Siklosulfamuronun SWAdSV ile destek elektrolitteki tayini

a) 10,0 mL pH=6,0 B-R tamponu, b) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron, c) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron, d) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron, e) $150 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron, f) $200 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron, g) $250 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron, h) $300 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron

Siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.23) ve pik akımı ile derişimi arasında $10\text{--}350 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında doğrusal olan bir ilişki vardır:

$$I_p (\mu A) = 0,020 C (\mu g L^{-1}) + 0,5613 \quad r = 0,996 \quad (4.17)$$



Şekil 4.23. Siklosulfamuron kare dalga pik akımının (I_p) derişim ile değişimi

Siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi ile tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla, $3,5 \mu g L^{-1}$ ve $10 \mu g L^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

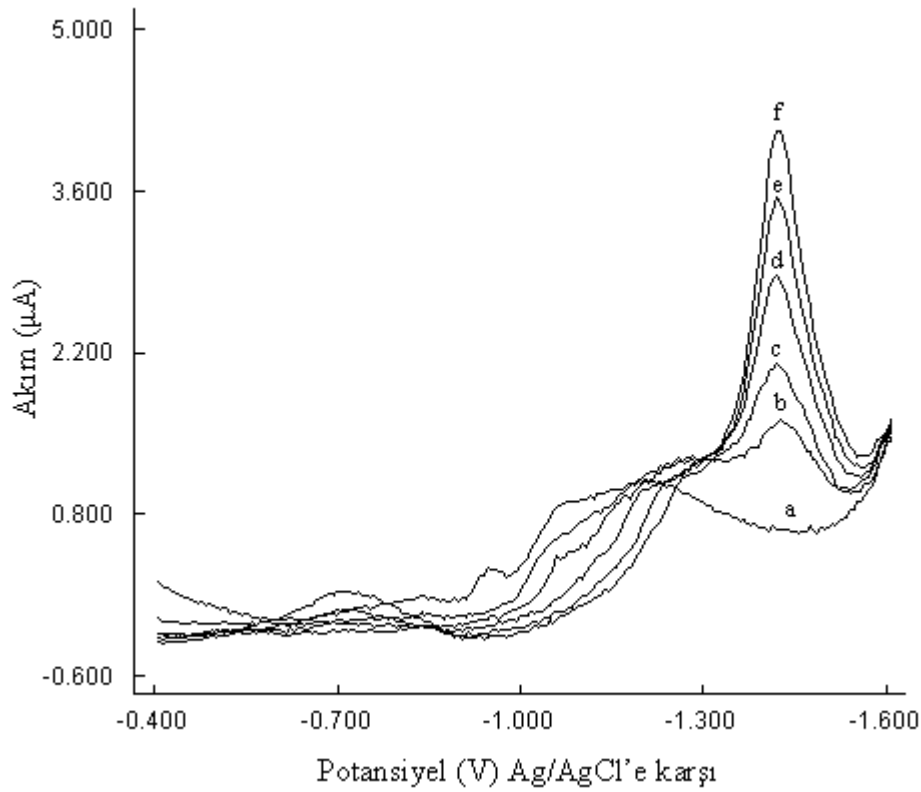
Siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için elde edilen analitik veriler Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Siklosulfamuronun doğal numune uygulamaları

Siklosulfamuronun doğal su numunesindeki tayini

Siklosulfamuronun çeşme suyundaki tayini için ilk olarak kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 9,5 mL pH 6,0 B-R tampon çözeltisine 0,5 mL çeşme suyu tanık çözeltisi ilave edildikten sonra voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra $500 \mu g mL^{-1}$ sikloaulfamuronun stok çözeltisinden standart ilaveler yapılarak kalibrasyon verileri elde edilmiştir. Şekil 4.24’te çeşme suyu ortamına ilave edilen

farklı derişimlerdeki siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları görölmektedir.

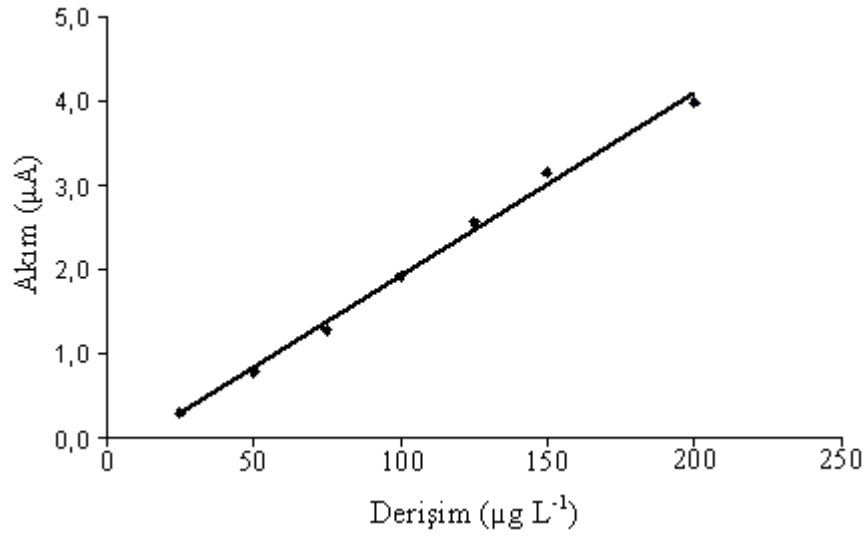


Şekil 4.24. Siklosulfamuronun SWAdSV ile çeşme suyundaki tayini

a) 9,5 mL pH 6,0 B-R tamponu + 0,5 mL çeşme suyu tanık çözeltisi b) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron c) 75 $\mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron d) 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron e) 125 $\mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron f) 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron

Siklosulfamuronun çeşme suyundaki kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.25) ve pik akımı ile derişimi arasında 25–200 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,022 C (\mu\text{g L}^{-1}) + 0,2632 \quad r = 0,997 \quad (4.18)$$

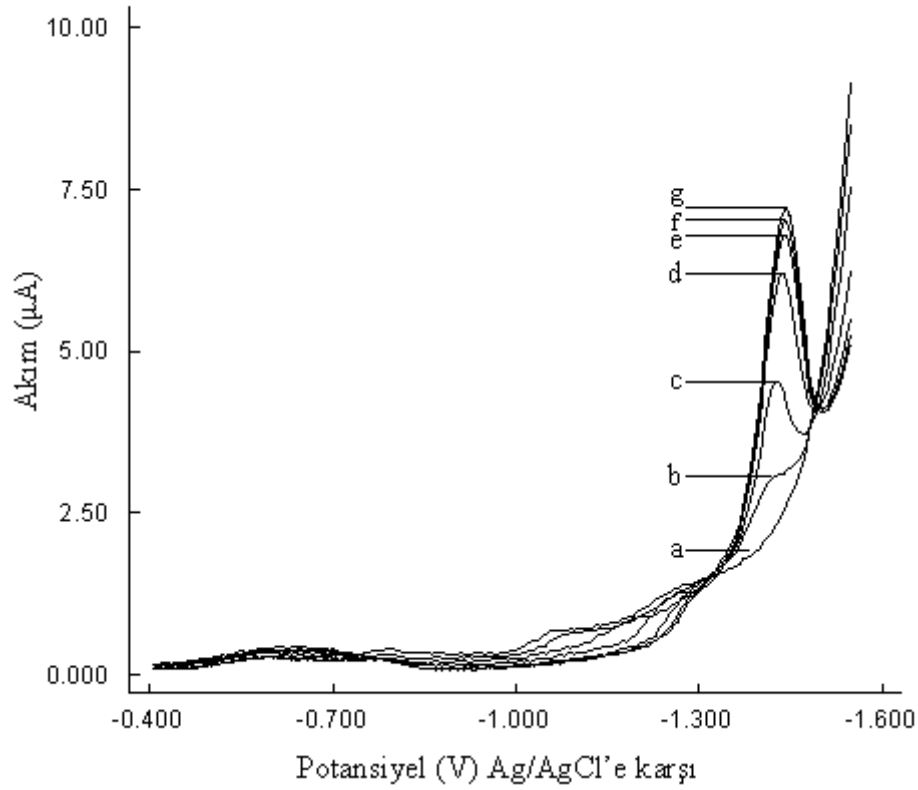


Şekil 4.25. Siklosulfamuronun çeşme suyu kalibrasyon grafiği

Siklosulfamuronun çeşme suyu numenesindeki tayini için elde edilen gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Siklosulfamuronun toprak numunesindeki tayini

Siklosulfamuronun topraktaki tayini için ilk olarak kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 9,75 mL pH 6,0 B-R tampon çözeltisine 0,25 mL toprak tanık çözeltisi ilave edildikten sonra voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ siklosulfamuronun stok çözeltisinden standart ilaveler yapılarak kalibrasyon verileri elde edilmiştir. Şekil 4.26'da toprak ortamına ilave edilen farklı derişimlerdeki siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları görülmektedir.



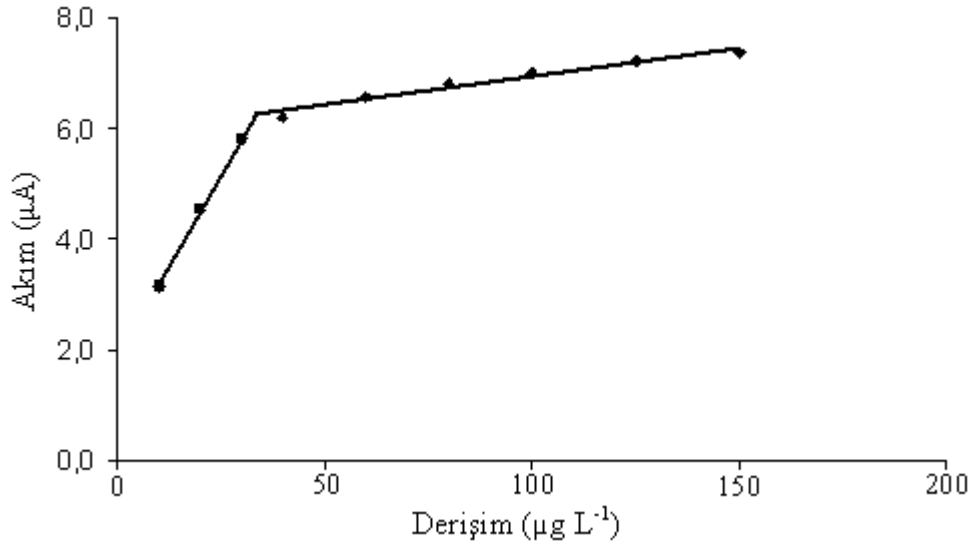
Şekil 4.26. Siklosulfamuronun SWAdSV ile topraktaki tayini

- a) 9,75 mL pH 6,0 B-R + 0,25 mL toprak tanık çözeltisi b) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron c) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron d) $40 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron e) $80 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron f) $100 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron g) $125 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuron

Siklosulfamuronun topraktaki kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.27) ve pik akımı ile derişimi arasında $7,8\text{-}150 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında iki doğrusal kısımdan oluşan bir bağıntı vardır:

$$I (\mu\text{A}) = 0,132 C (\mu\text{A L}^{-1}) + 1,8393 \quad r = 0,999 \quad (7,8\text{-}30 \mu\text{g L}^{-1}) \quad (4.19)$$

$$I (\mu\text{A}) = 0,010 C (\mu\text{A L}^{-1}) + 5,8953 \quad r = 0,983 \quad (40\text{-}150 \mu\text{g L}^{-1}) \quad (4.20)$$



Şekil 4.27. Siklosulfamuron toprak kalibrasyon grafiği

Siklosulfamuronun toprak numenüsindeki tayini için elde edilen gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $7,8 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Siklosulfamuronun doğal su ve toprak numunlerindeki tayini için elde edilen analitik veriler Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Siklosulfamuronun SWAdSV ile tayini için elde edilen analitik veriler

Parametreler	Destek elektrolit ^a	Toprak		Çeşme suyu
Potansiyel (mV)	-1348	-1431		-1370
Doğrusal aralık ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10 - 350	7,8-30	40-150	25-200
Eğim ($\mu\text{A} / \mu\text{g L}^{-1}$)	0,020	0,132	0,010	0,022
Eğimin standart sapması ($\mu\text{A} / \mu\text{g L}^{-1}$)	0,0006	0,0027	0,001	0,0007
Kesim noktası (μA)	0,5613	1,8393	5,8953	0,2632
Kesim noktasının standart sapması (μA)	0,11	0,06	0,10	0,09
Korelasyon katsayısı	0,996	0,999	0,983	0,997
LOD($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,5	2,3		3,1
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10	7,8		10
Pik potansiyelin gün içi tekrarlanabilirliği (%B.S.S.)	0,3	0,19		2,73
Pik akımının gün içi tekrarlanabilirliği (%B.S.S.)	4,6	7,1		5,88
N=5				

Siklosulfamuronun doğal numunelerdeki geri kazanım çalışmaları

Siklosulfamuronun çeşme suyu ve toprak numunelerindeki tayin koşulları belirlendikten sonra, doğal numunelere ilave edilen siklosulfamuronun geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Çeşme suyu ve toprağa belirli derişimlerde ilave edilen siklosulfamurona ait geri kazanım değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Siklosulfamuronun doğal numunelerdeki SWAdSV ile elde edilen geri kazanım değerleri

Çeşme suyu					Toprak				
Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	Geri kazanım (%)	% B.S.S.	%B.H.	Eklenen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	Geri kazanım (%)	% B.S.S.	%B.H.
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	48,2±4,3	96,5	3,62	-3,5	25	23,1±0,6	92,4	0,95	-7,6
75	73,0±9,2	97,3	5,09	-2,7	37,5	35,8±2,5	95,6	2,85	-4,4
100	98,9±8,5	98,9	3,44	-1,1	50	49,7±8,1	99,4	6,60	-0,6

$$N=3, \%95 \text{ G.S.}, \left\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \right\}$$

Elde edilen verilerden geri kazanımlar % 95 güven seviyesi ile hesaplanmıştır. Geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapma değerlerinin düşük olması, siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile doğal numunelerdeki tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Siklosulfamuronun tayininde diğer türlerin girişim etkisi

Siklosulfamuronun doğal numunelerindeki tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği, doğal su ve toprak numunelerinde bulunabilen bazı inorganik türlerin ve diğer bazı pestisitlerin varlığında incelenmiştir. Girişim etkisi hesaplamaları, herhangi bir yabancı iyon olmadığında $20 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuronun pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranı alınarak % olarak yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. pH 6,0 B-R tamponunda, $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuronun SWAdSV ile tayinine bazı iyonların ve pestisitlerin girişim etkisi ve geri kazanım değerleri

Girişim yapan tür	Girişim yapan tür: analit	Geri kazanım (%)	Girişim yapan tür: analit	Geri kazanım (%)	Girişim yapan tür: analit	Geri kazanım (%)
	Kütle oranı		Kütle oranı		Kütle oranı	
Ni^{2+}	5:1	97,0	10:1	92,0	20:1	91,3
Co^{2+}	5:1	95,2	10:1	93,5	20:1	90,7
Mn^{2+}	5:1	97,7	10:1	93,0	20:1	85,4
Zn^{2+}	5:1	99,5	10:1	97,0	20:1	95,5
Pb^{2+}	5:1	97,9	10:1	95,1	20:1	96,0
Cu^{2+}	5:1	96,7	10:1	97,0	20:1	92,6
Ca^{2+}	5:1	97,6	10:1	99,7	20:1	101,4
Mg^{2+}	5:1	100,6	10:1	97,5	20:1	89,0
Na^+	5:1	99,7	10:1	96,7	20:1	97,4
NH_4^+	5:1	94,8	10:1	94,1	20:1	92,7
NO_3^-	5:1	105,7	10:1	107,5	20:1	104,9
Triasulfuron	1:1	96,7	2:1	96,7	5:1	94,0
Halosulfuron	1:1	97,0	2:1	96,0	5:1	89,4

Siklosulfamuronun pik akımına, Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ ve NO_3^- iyonlarının girişim etkisi 5:1, 10:1, ve 20:1 kütle oranlarında incelenmiştir. Co^{2+} (–1380 mV), Mn^{2+} (–1475 mV) ve Zn^{2+} (–1385 mV) iyonlarının indirgenme pik potansiyelleri siklosulfamuronun indirgenme pik potansiyeline (–1380 mV) oldukça yakındır ve büyük oranda çakışmaktadırlar. Bu iyonların varlığında siklosulfamuronun tayinini gerçekleştirebilmek amacıyla EDTA varlığında çalışılmış ve bu iyonlarının girişim etkisi giderilmiştir. Co^{2+} , Mn^{2+} ve Zn^{2+} iyonları EDTA ile sırasıyla $2,0 \times 10^{16}$, $6,2 \times 10^{13}$ ve $3,2 \times 10^{16}$ oluşum sabitine (K_{MY}) sahip, kararlı Co–EDTA, Mn–EDTA ve Zn–EDTA oluşturduğundan dolayı, indirgenme pikleri daha negatif değerlere kaymış ve –1380 mV’taki siklosulfamuronun piki ile herhangi bir örtüşme yapmamıştır. $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuronun geri kazanım değerleri % 85,4-107,5 aralığında elde edilmiştir.

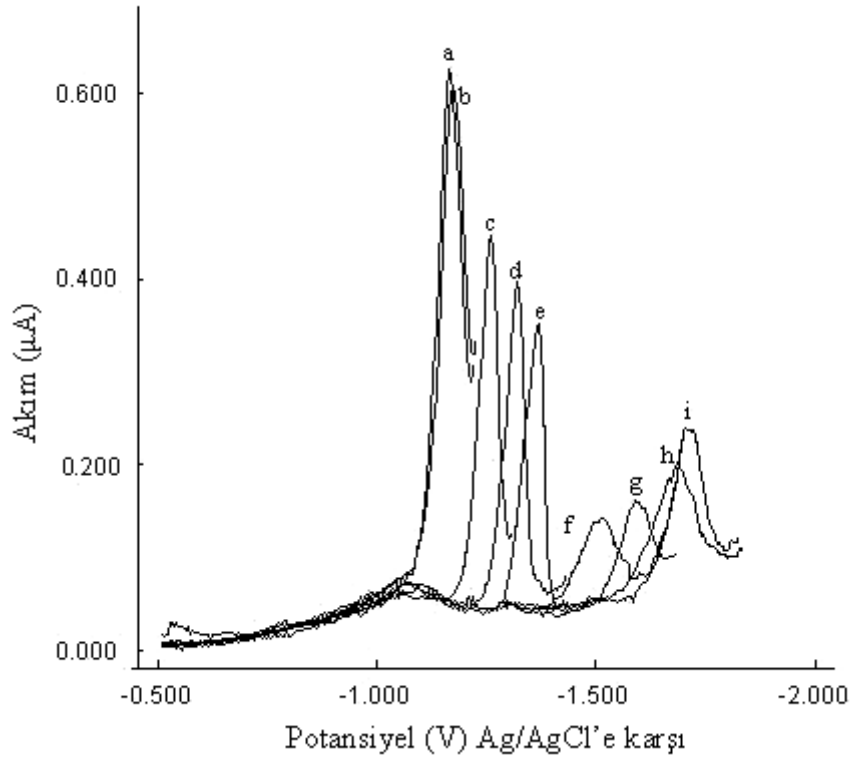
Ayrıca siklosulfamuronun tayini için, sık kullanılan bazı pestisitlerin de girişim etkileri incelenmiş ve bu amaçla sulfonilüre grubu pestisitlerden, triasulfuron ve halosulfuron metil pestisitleri seçilmiştir. Siklosulfamuronun pik akımına triasulfuron ve halosulfuronun girişim etkisi, 1:1, 2:1, ve 5:1 kütle oranlarında incelenmiştir. Geri kazanım değerleri triasulfuron için % 96,7, 96,7 ve 94,0, halosulfuron için % 97,0, 96,0 ve 89,4 olarak hesaplanmıştır.

4.2.3. Siklosulfamuron pestisitinin diferansiyel puls polarografisi ile tayini

Siklosulfamuron pestisitinin diferansiyel puls polarografisi ile tayini için, diferansiyel puls polarogramları geniş bir pH aralığında incelenmiştir. pH 1,0–2,0 çözeltilerinin hazırlanması için derişik H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. pH 3,0–9,0 çözeltileri ise Britton-Rabinson tampon çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Siklosulfamuronun polarogramlarının kaydedilebilmesi için 0 mV'dan başlayarak katodik yönde bir potansiyel taraması yapılmıştır.

pH taraması

Siklosulfamuronun tayini için en uygun pH'nın belirlenebilmesi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda pH 1,0 ile 9,0 arasında siklosulfamurona ait bir indirgenme piki gözlenmiştir. Siklosulfamuronun farklı pH'larda elde edilen polarogramları Şekil 4.28'de verilmiştir.



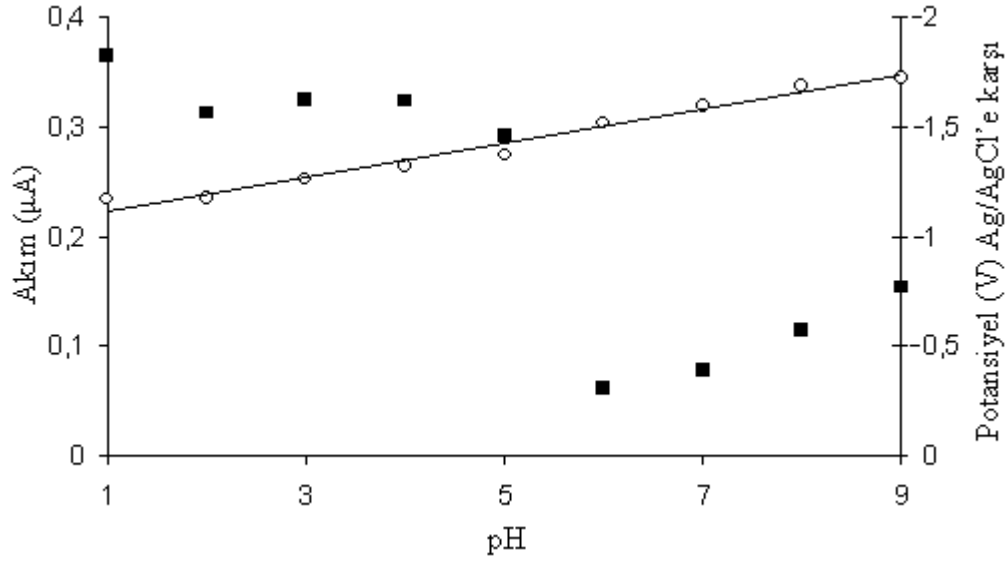
Şekil 4.28. $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ siklosulfamuronun farklı pH'lardaki diferansiyel puls polarogramları

a) $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, b) $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, c) pH 3,0 B-R tamponu, d) pH 4,0 B-R tamponu, e) pH 5,0 B-R tamponu, f) pH 6,0 B-R tamponu, g) pH 7,0 B-R tamponu, h) pH 8,0 B-R tamponu, i) pH 9,0 B-R tamponu

pH'ya karşı pik potansiyelleri (E_p) grafiğe geçirilmiş ve pH ile pik potansiyeli (E_p) arasındaki bağıntı Eş. 4.21 ile verilmiştir. Aşağıdaki bağıntıdan görüldüğü gibi birim pH artışıyla triasulfuronun indirgenme piki $76,8 \text{ mV}$ daha negatife kaymıştır:

$$E_p (\text{mV}) = -76,8 \text{ pH} - 1038,5 \quad r = 0,989 \quad (\text{pH } 1,0 - 9,0) \quad (4.21)$$

Yapılan pH taraması çalışması sonucunda, siklosulfamuronun indirgenmesinin pH'ya bağlı olduğu anlaşılmıştır. pH artıkcça, siklosulfamuronun indirgenme pik potansiyeli daha negatif potansiyellere kaymıştır. Siklosulfamuronun indirgenme pikine pH'nın etkisi Şekil 4.29'da görülmektedir.

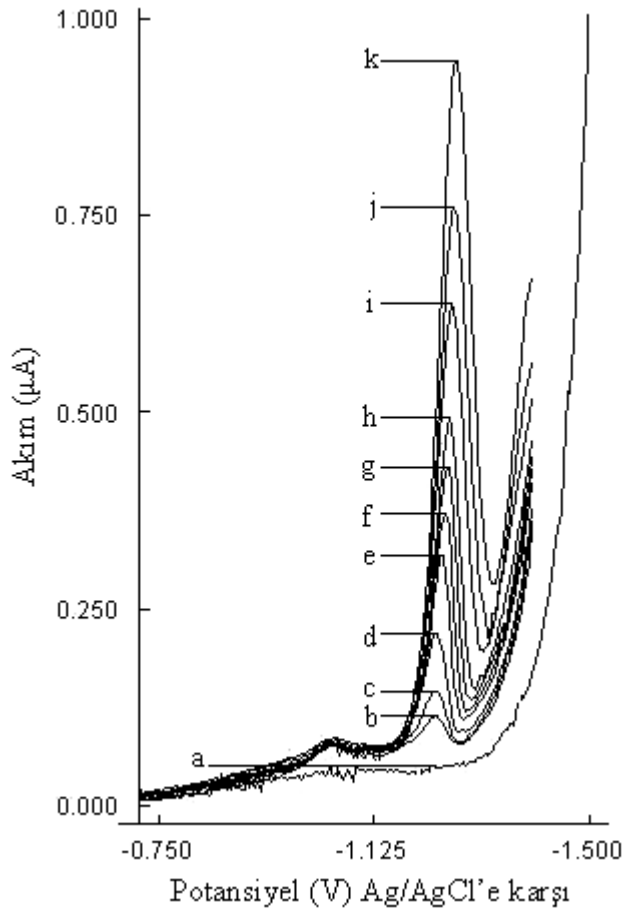


Şekil 4.29. Siklosulfamuronun diferansiyel puls pik akımına (I_p) ve pik potansiyeline (E_p) pH'nın etkisi
(○), pik potansiyeli (E_p), (■), pik akımı (I_p)

Siklosulfamuronun diferansiyel puls polarografisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, en uygun ortam olarak, pH 3,0 B-R tampon çözeltisi seçilmiştir.

Siklosulfamuronun destek elektrolitteki tayini

Siklosulfamuronun tayini için en uygun deney koşulları, pH 3,0 B-R tamponu, potansiyel tarama hızı 5 mV s^{-1} ve puls genliği 50 mV olarak belirlenmiştir ve bu koşullarda kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10,0 mL pH 3,0 B-R tamponu üzerine $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ siklosulfamuronun stok çözeltisinden μL düzeyindeki hacimlerde ilaveler yapılmış ve polarogramlar kaydedilmiştir. Şekil 4.30'da siklosulfamuronun farklı derişimlerdeki diferansiyel puls polarogramları görülmektedir.



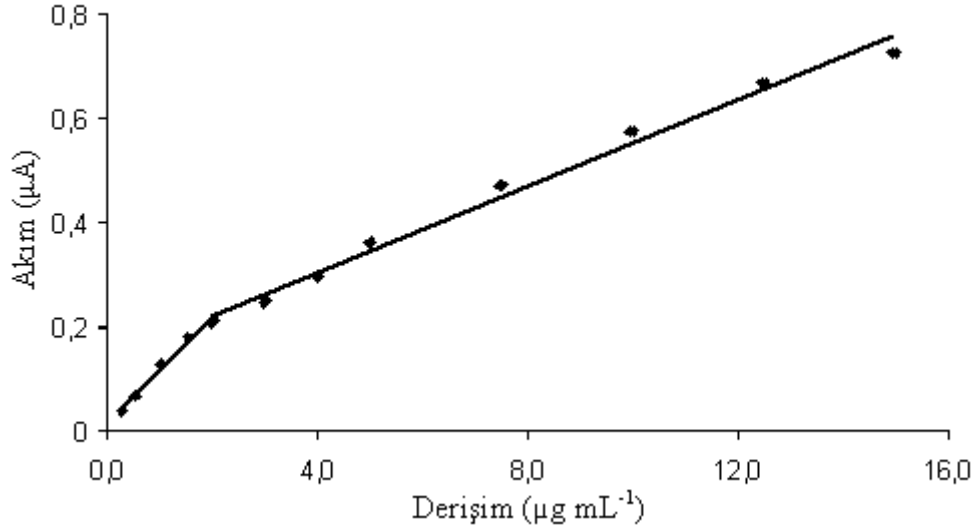
Şekil 4.30. Siklosulfamuronun diferansiyel puls polarografisi ile destek elektrolitteki tayini

a) pH=3,0 B-R tamponu, b) 0,25 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, c) 0,50 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, d) 1,0 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, e) 2,0 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, f) 3,0 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, g) 4,0 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, h) 5,0 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, i) 7,5 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, j) 10,0 µg mL⁻¹ siklosulfamuron, k) 15,0 µg mL⁻¹ siklosulfamuron

Siklosulfamuronun pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.31) ve pik akımı ile derişimi arasında 0,25–15,0 µg mL⁻¹ aralığında iki doğrusal kısımdan oluşan bir bağıntı vardır:

$$I_p (\mu A) = 0,1023 C (\mu g mL^{-1}) + 0,0157 \quad r = 0,994 \quad (0,19-2,0 \mu g mL^{-1}) \quad (4.22)$$

$$I_p (\mu A) = 0,0412 C (\mu g mL^{-1}) + 0,1407 \quad r = 0,994 \quad (2,0-15,0 \mu g mL^{-1}) \quad (4.23)$$



Şekil 4.31. Siklosulfamuron diferansiyel puls pik akımının (I_p) derişim ile değişimi

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) $0,058 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,19 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.15).

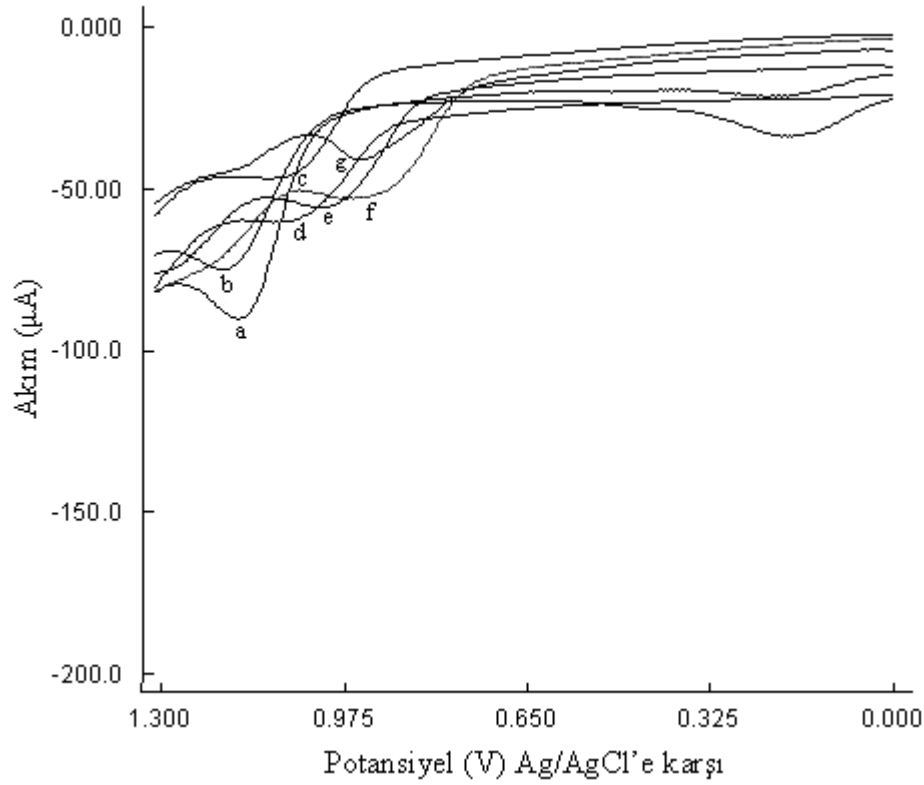
4.2.4. Siklosulfamuron pestisitinin camısı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini

Siklosulfamuron pestisitinin yükseltgenme davranışının incelenmesi için kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları geniş bir pH aralığında incelenmiştir. pH 1,0–2,0 çözeltilerinin hazırlanması için derişik H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. pH 3,0–9,0 çözeltileri ise Britton-Rabinson tampon çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Siklosulfamuronun voltamogramlarının kaydedilebilmesi için 0 mV'dan başlayarak anodik yönde bir potansiyel taraması yapılmıştır.

pH taraması

Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenebilmesi amacıyla çalışmalar

gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda pH 1,0 ile 7,0 arasında siklosulfamurona ait tek bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Siklosulfamuronun farklı pH'larda elde edilen voltamogramları Şekil 4.32'de verilmiştir.

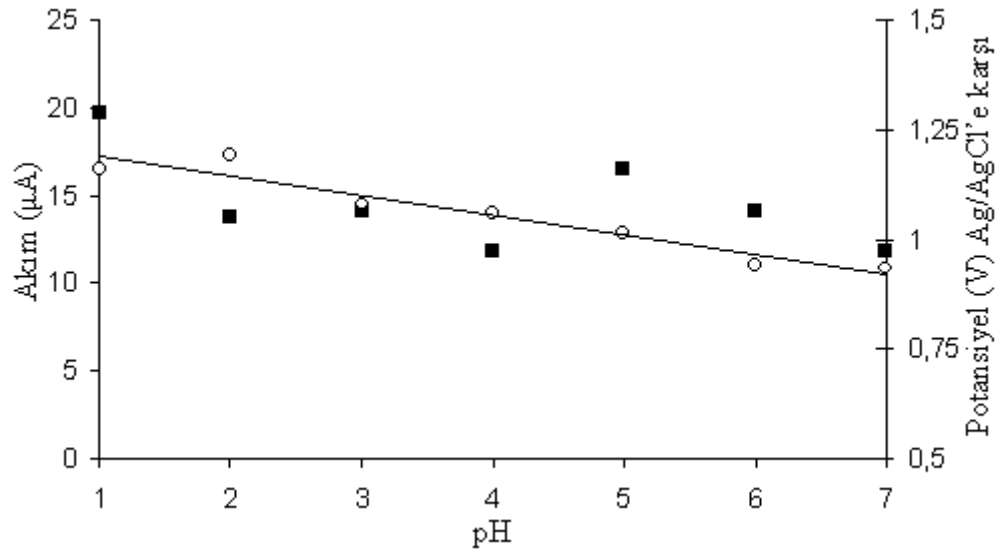


Şekil 4.32. 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ siklosulfamuronun farklı pH'larda camsi karbon elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları
a) 0,1 M H_2SO_4 , b) 0,01 M H_2SO_4 , c) pH 3,0 B-R tamponu, d) pH 4,0 B-R tamponu, e) pH 5,0 B-R tamponu, f) pH 6,0 B-R tamponu, g) pH 7,0 B-R tamponu
($E_{\text{acc}} = 0$ mV, $t_{\text{acc}} = 60$ s, $\Delta E_s = 5$ mV, $f = 100$ Hz, $\Delta E = -50$ mV)

pH'ya karşı pik potansiyelleri (E_p) grafiğe geçirilmiş ve pH ile pik potansiyeli (E_p) arasındaki bağıntı Eş. 4.24 ile verilmiştir. Aşağıdaki bağıntıdan görüldüğü gibi birim pH artışıyla siklosulfamuronun yükseltgenme piki 44,5 mV daha az pozitif kaymıştır:

$$E_p (\text{mV}) = -44,5 \text{ pH} + 1232,2 \quad r = 0,965 \quad (\text{pH } 1,0 - 7,0) \quad (4.24)$$

Yapılan pH taraması çalışması sonucunda, siklosulfamuronun yükseltgenmesinin pH'ya bağlı olduğu anlaşılmıştır. pH artıkça, sikloulfamuronun yükseltgenme pik potansiyeli daha az pozitif potansiyellere kaymıştır. Siklosulfamuronun yükseltgenme pikine pH etkisi Şekil 4.33'te görülmektedir.



Şekil 4.33. Siklosulfamuronun camı karbon elektrot üzerindeki kare dalga pik akımına (I_p) ve pik potansiyeline (E_p) pH'nın etkisi (○), pik potansiyeli (E_p), (■), pik akımı (I_p)

Siklosulfamuronun camı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametri ile tayini için en uygun pH'nın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, en yüksek pik akımı 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilmiştir.

Sıyırma koşullarının belirlenmesi

Siklosulfamuronun camı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametri ile tayini için en uygun sıyırma koşullarının belirlenmesi amacıyla, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, frekans, basamak potansiyeli ve puls genliği parametrelerinin etkileri incelenmiştir. 20–400 Hz aralığında frekans (f), 1–10 mV aralığında basamak potansiyeli (ΔE_s), 10–100 mV aralığında puls genliği (ΔE) çalışılmış ve en uygun koşullar; $f=100$ Hz, $\Delta E_s=6$ mV ve $\Delta E=-40$ mV olarak

seçilmiştir.

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla 0 ile 1200 mV aralığındaki potansiyellerde biriktirme yapılarak voltamogramlar kaydedilmiştir. Siklosulfamuronun kare dalga sıyrma voltametrisi ile tayini için biriktirme potansiyeli 0 mV olarak belirlenmiştir. Ayrıca 15–120 s aralığında biriktirme yapılmış ve biriktirme süresi olarak 60 s seçilmiştir.

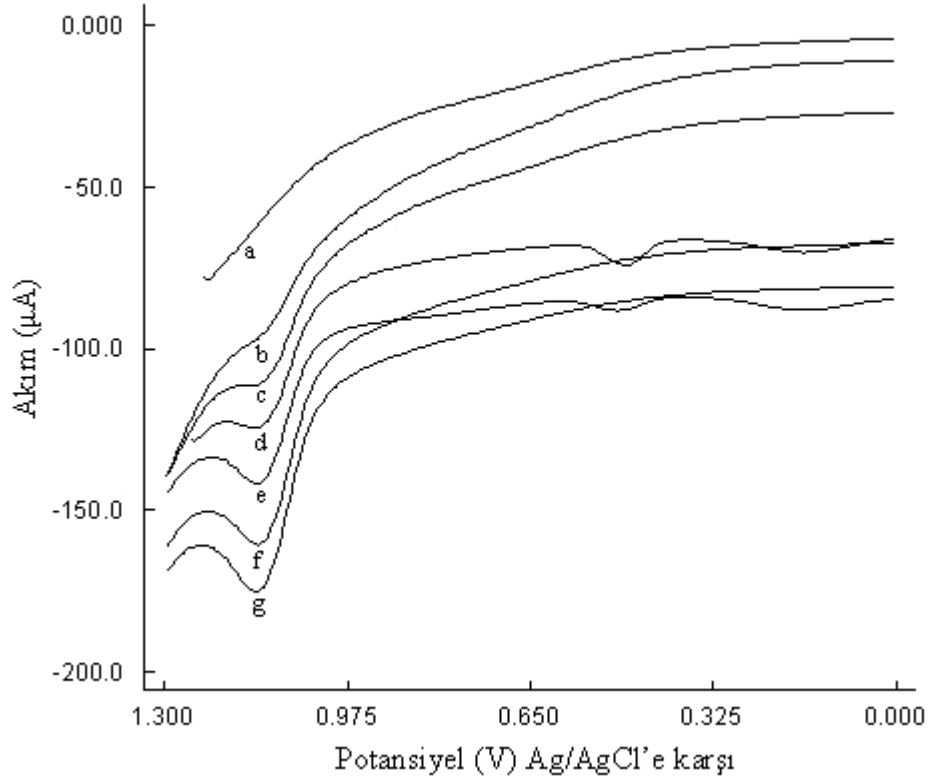
Siklosulfamuronun camı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyrma voltametrisi ile tayini için seçilen deney parametreleri Çizelge 4.14’te verilmiştir.

Çizelge 4.14. Siklosulfamuronun camı karbon elektrot üzerinde SWAdSV ile tayin parametreleri

Parametreler	
pH	0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi
Biriktirme potansiyeli, E _{acc} (mV)	0
Biriktirme süresi, t _{acc} (s)	60
Basamak potansiyeli, ΔE _s (mV)	6
Frekans, f (Hz)	100
Puls genliği, ΔE (mV)	-40

Siklosulfamuronun destek elektrolitteki tayini

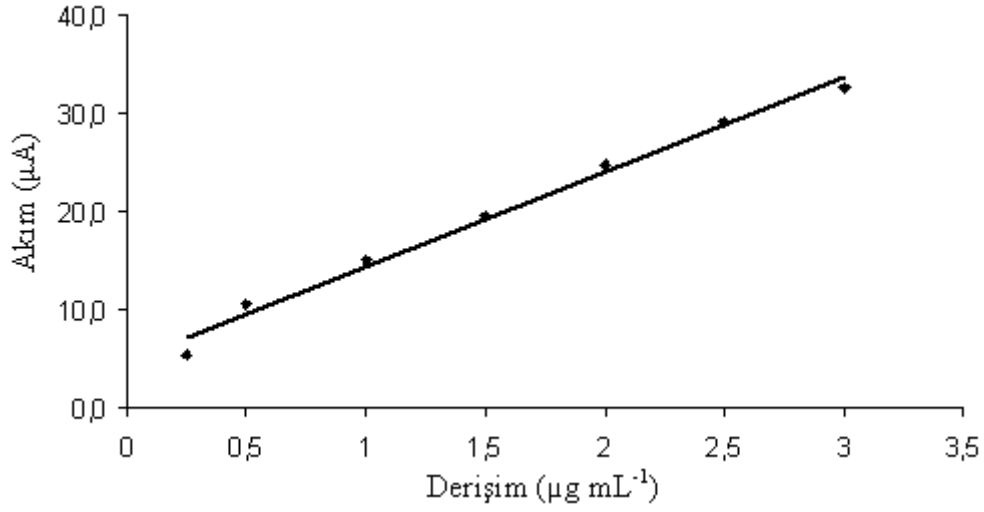
Siklosulfamuronun camı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyrma voltametri yöntemi ile tayininde pik akımına derişimin etkisinin belirlenmesi amacıyla kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla 10,0 mL 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi üzerine 500 µg mL⁻¹ siklosulfamuronun stok çözeltisinden µL düzeyindeki hacimlerde ilaveler yapılarak, voltamogramlar kaydedilmiştir. Şekil 4.34’te siklosulfamuronun farklı derişimlerdeki voltamogramları görölmektedir.



Şekil 4.34. Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile destek elektrolitteki tayini
 a) 0,1 M H₂SO₄, b) 0,25 μg mL⁻¹ siklosulfamuron, c) 0,50 μg mL⁻¹ siklosulfamuron, d) 1,0 μg mL⁻¹ siklosulfamuron, e) 1,5 μg mL⁻¹ siklosulfamuron, f) 2,0 μg mL⁻¹ siklosulfamuron, g) 2,5 μg mL⁻¹ siklosulfamuron

Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.35) ve pik akımı ile derişimi arasında 0,28–3,0 μg mL⁻¹ aralığında doğrusal olan bir bağıntı vardır:

$$I_p (\mu A) = 9,654 C (\mu g mL^{-1}) + 4,713 \quad r = 0,995 \quad (4.25)$$



Şekil 4.35. Siklosulfamuron camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga pik akımının (I_p) derişim ile değışimi

Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi ile tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla, $0,085 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,28 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için elde edilen analitik veriler Çizelge 4.15'te gösterilmiştir.

Siklosulfamuronun damlayan cıva elektrot üzerinde diferansiyel puls polarografisi ile ve asılı cıva damlası elektrot ve camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan tayinleri için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15'de karşılaştırılmıştır. Asılı cıva damlası elektrot kullanılarak gerçekleştirilen kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan çalışmalarda daha düşük tayin sınırlarına inilmiştir. Diferansiyel puls polarografisi ile ise daha yüksek derişimlerde tayin gerçekleştirilebilir. Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot kullanılarak yapılan çalışmalarında ise yükseltgenme özellikleri incelenmiştir.

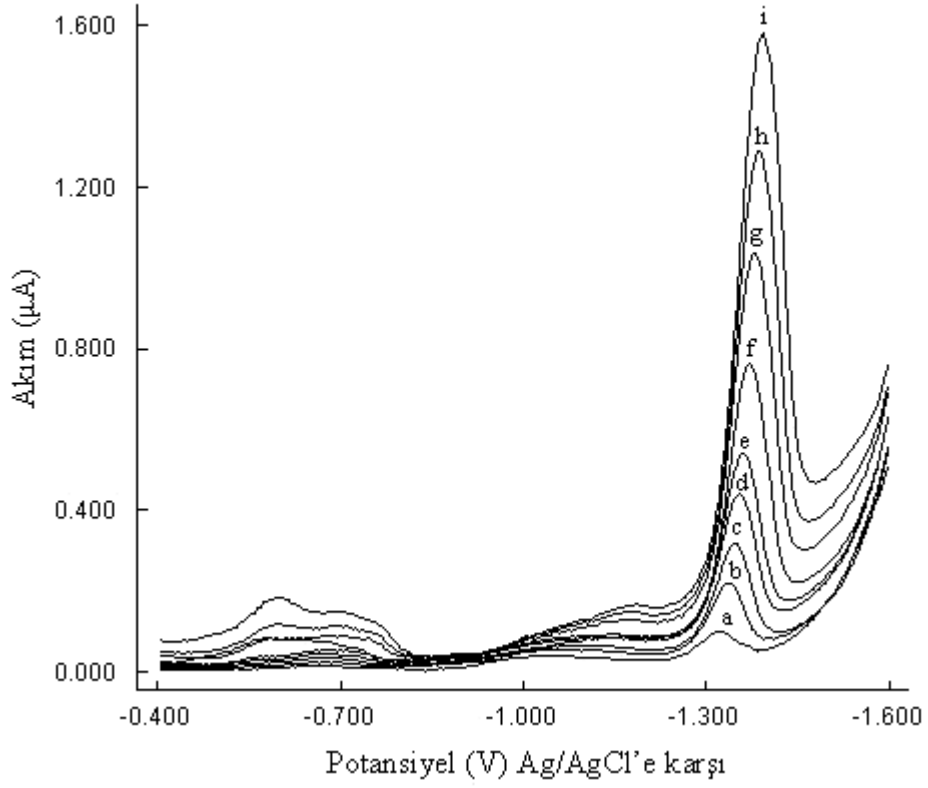
Çizelge 4.15. Siklosulfamuronun farklı elektrotlar üzerindeki DPP ve SWAdSV yöntemleri ile elde edilen analitik parametreleri

Parametreler	DME üzerinde DPP	HMDE üzerinde SWAdSV	GCE üzerinde SWAdSV
Potansiyel	-1260 mV	-1348 mV	1160 mV
Doğrusal aralık	0,19–2,0 ve 2,0–15,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$	10–350 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,28–3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$
Eğim	0,1023 ve 0,0412 $\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$	0,020 $\mu\text{A} / \mu\text{g L}^{-1}$	9,654 $\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$
Eğimin standart sapması	0,0072 ve 0,0017 $\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$	0,0006 $\mu\text{A} / \mu\text{g L}^{-1}$	0,45 $\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$
Kesim noktası	0,0157 ve 0,1407 μA	0,5613 μA	4,713 μA
Kesim noktasının standart sapması	0,009 ve 0,015 μA	0,11 μA	0,82 μA
Korelasyon katsayısı	0,993 ve 0,995	0,996	0,995
LOD	0,058 $\mu\text{g mL}^{-1a}$	3.5 $\mu\text{g L}^{-1a}$	0,085 $\mu\text{g mL}^{-1b}$
LOQ	0,19 $\mu\text{g mL}^{-1a}$	10 $\mu\text{g L}^{-1a}$	0,28 $\mu\text{g mL}^{-1b}$
Pik potansiyelin gün içi tekrarlanabilirliği (%B.S.S.)	0,178 ^a	0,30 ^a	0,655 ^b
Pik akımının gün içi tekrarlanabilirliği (%B.S.S.)	7,45 ^a	4,60 ^a	2,20 ^b

^a, N=5, ^b, N=6

4.2.5. Siklosulfamuron pestisitinin indirgenme mekanizmasının belirlenmesi

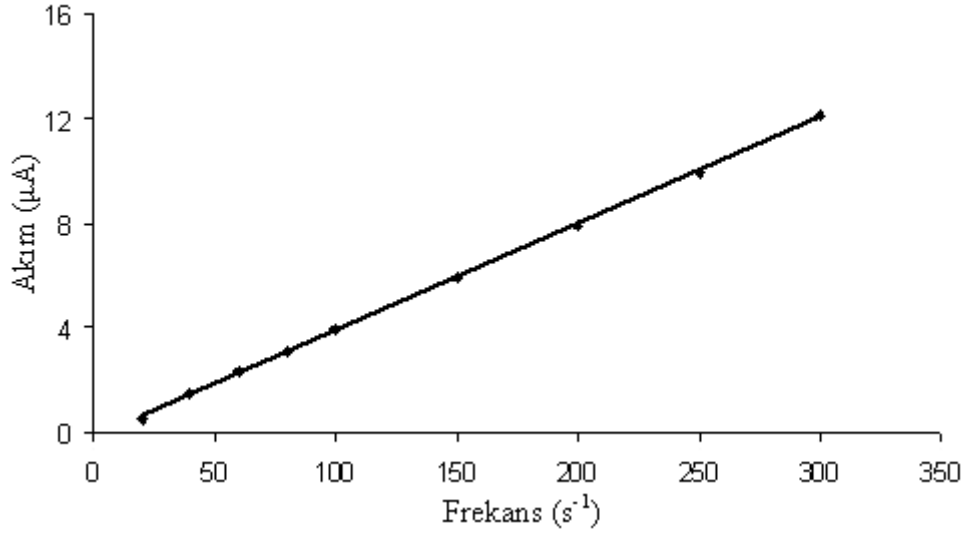
Frekans, sinyalin şiddetinin ve yöntemin duyarlılığının belirlenmesine etki eden en önemli parametredir. Siklosulfamuronun pik akımı frekans ile artış göstermektedir (Şekil 4.36). Kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi için kabul edilen teoriye göre bu davranış, elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ile kontrol edilen tersinmez bir mekanizmayı gösterir [40].



Şekil 4.36. 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ siklosulfamuronun kare dalga voltamogramına frekansın etkisi
a) 20 s^{-1} , b) 40 s^{-1} , c) 60 s^{-1} , d) 80 s^{-1} , e) 100 s^{-1} , f) 150 s^{-1} , g) 200 s^{-1} , h) 250 s^{-1} , i) 300 s^{-1}

Siklosulfamuronun pik akımı (I_p) frekansa karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.37) ve pik akımı ve frekans arasında doğrusal bir bağıntı vardır:

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,0407 f(\text{s}^{-1}) - 0,1775 \quad r = 0,9998 \quad (4.26)$$



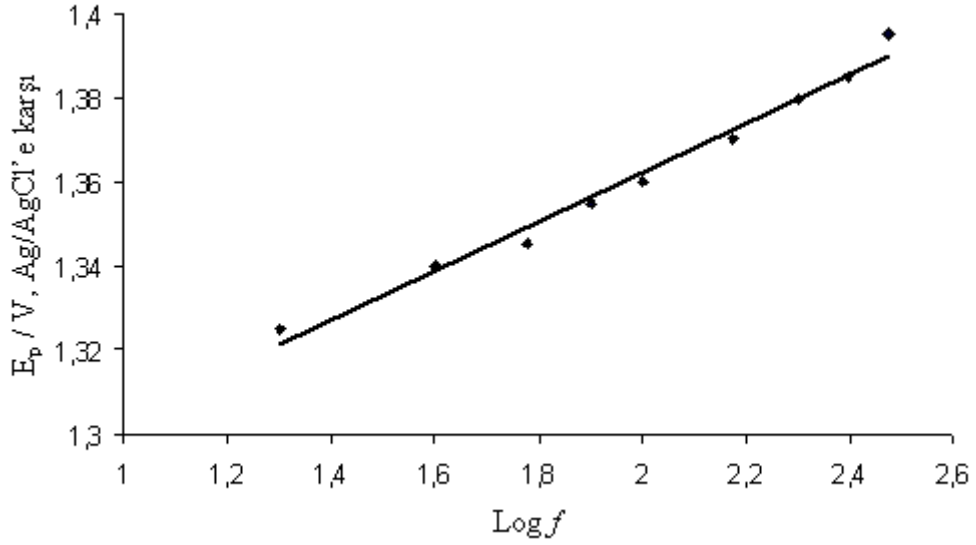
Şekil 4.37. Siklosulfamuronun pik akımının (I_p) frekans (f) ile değişimi

Diğer yandan pik potansiyeli ile frekansın logaritması arasında aşağıdaki gibi bir bağıntı vardır [41].

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad (4.27)$$

α , transfer katsayısı ve n , tepkimede yer alan elektron sayısını göstermektedir. Ayrıca siklosulfamuronun pik potansiyeli (E_p) ile $\log f$ arasında aşağıda gösterildiği gibi doğrusal bir bağıntı vardır (Şekil 4.38):

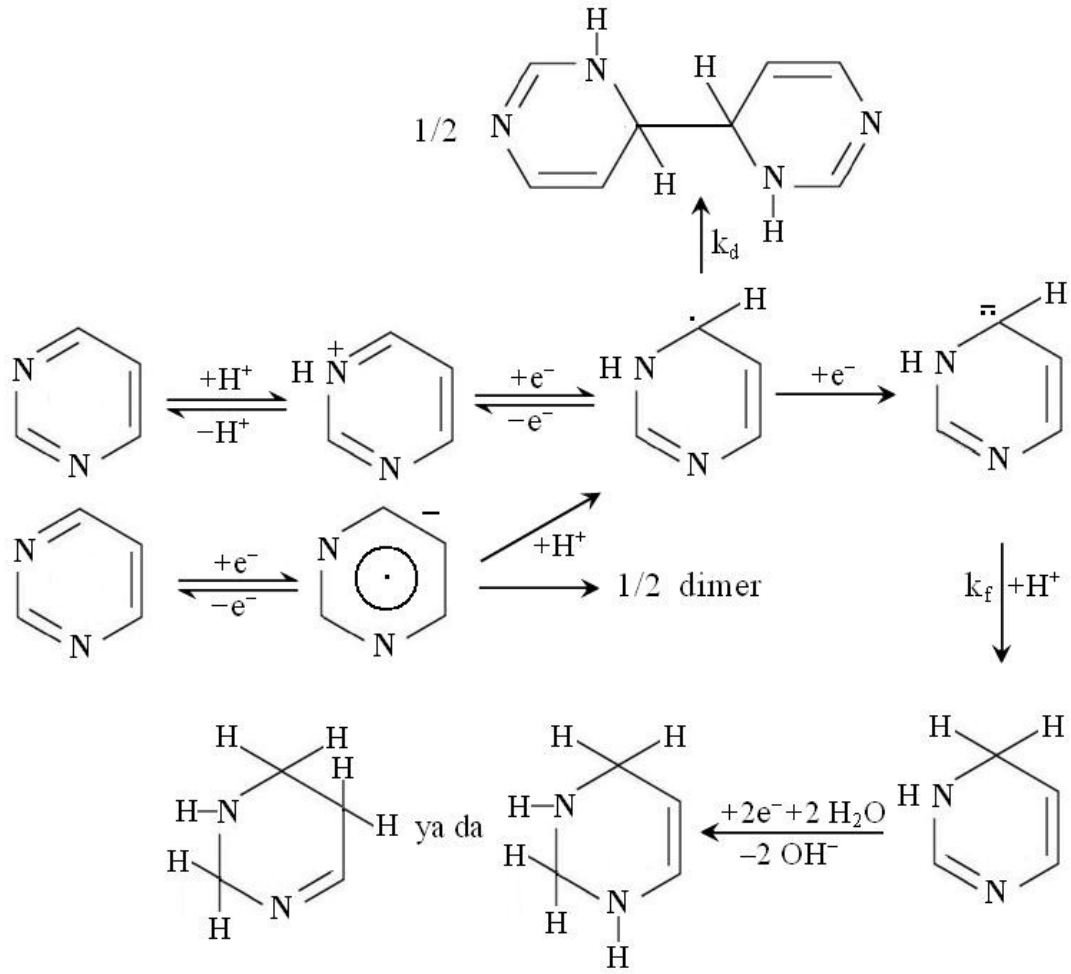
$$E_p (\text{V}) = 0,0584 \log f + 1,2454 \quad r = 0,992 \quad (4.28)$$



Şekil 4.38. Siklosulfamuron $E_p - \log f$ grafiği

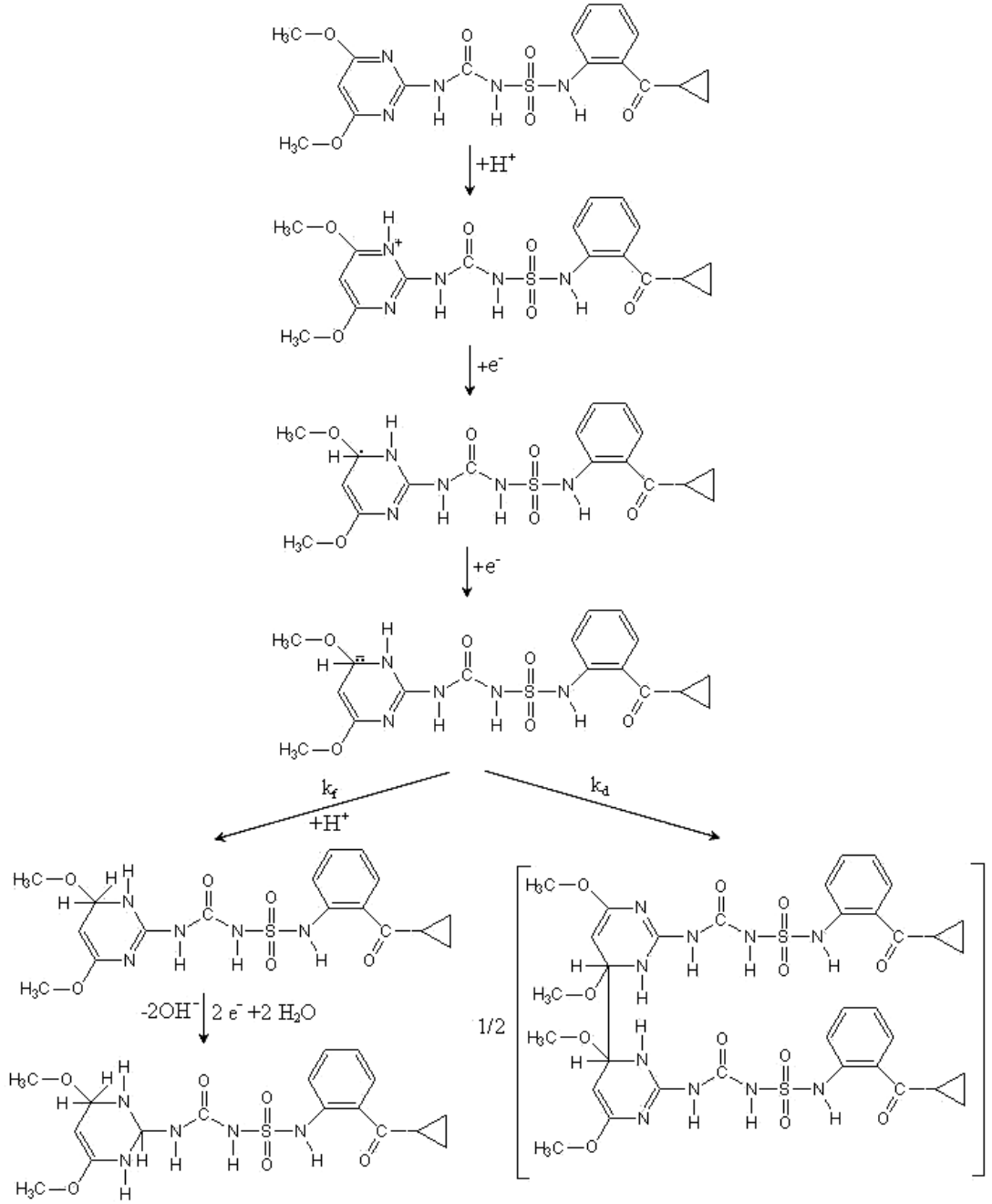
$E_p - \log f$ grafiğinin eğimi 0,0584 olarak bulunmuştur. Buradan αn değeri 1,012 olarak hesaplanmıştır. Tersinmez tepkimeler için α değeri 0,5 olarak kabul edilirse [42–43], indirgenme tepkimesinde yer alan elektron sayısı (n), 2 olarak bulunur.

Pirimidin molekülü kolayca 1,4,5,6-tetrahidropirimidin'e indirgenir. Pirimidinin sulu çözelti ortamında, cıva elektrot üzerindeki indirgenme mekanizması Şekil 4.39'da verilmiştir. Tepkime, 3,4 N=C bağının indirgenmesine benzer şekilde, 1,2 N=C bağının indirgenmesini içerir [44–45].



Şekil 4.39. Pirimidinin elektrokimyasal davranışının sulu çözelti ortamında yorumlanması

Siklosulfamuron için önerilen indirgenme mekanizması ise Şekil 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.40. Siklosulfamuronun indirgenme mekanizması

Yukarıdaki mekanizmada ilk basamakta, pirimidin halkasındaki 3 konumunda yer alan azot, yüksek elektron yoğunluğundan dolayı asidik ortamda protonlanmaktadır. Daha sonra ise bir elektron alarak radikalik yapı oluşmaktadır. Bu aşamada molekül, k_d , hız sahibine sahip bir tepkime ile dimerleşebilir ya da bir elektron ve bir proton daha alarak k_f , hız sahibine sahip bir tepkime ile 3,4 N=C bağı indirgenebilir.

Kare dalga frekansı çalışmaları ile transfer edilen elektron sayısının iki olarak bulunması önerilen mekanizmayı desteklemektedir.

Pirimidin halkasının indirgenmesi, 1,2 N=C bağının iki proton ve iki elektron daha alarak indirgenmesi ile devam edebilir.

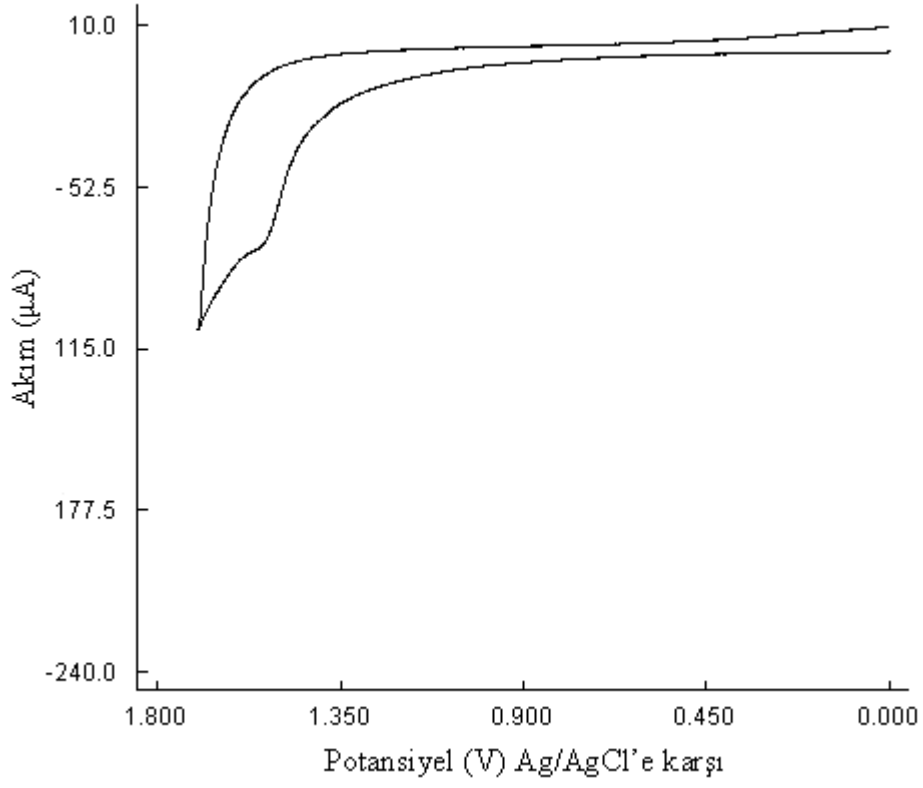
4.3. Halosulfuron Metil Pestisitinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Halosulfuron metil pestisitinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi amacıyla yükseltgenme çalışmaları için camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi, indirgenme çalışmaları için ise asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları ise camı karbon elektrot kullanılarak yapılmıştır.

4.3.1. Halosulfuron metil pestisitinin dönüşümlü voltametri çalışmaları

Halosulfuron metil pestisitinin yükseltgenme davranışı ve elektrot tepkimesinin karakteri, camı karbon elektrot kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir.

Halosulfuron metilin camı karbon elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramları 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı tarama hızlarına karşı incelenmiştir. Siklosulfamuronun dönüşümlü voltamogramlarının alınabilmesi için 0 mV'dan başlayarak önce pozitif yönde bir potansiyel taraması daha sonrada negatif yönde potansiyel taraması yapılmıştır. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi, pozitif yöndeki potansiyel taramasında 1541 mV'da tek bir anodik pik elde edilmiştir. Negatif yöndeki potansiyel taramasında ise herhangi bir katodik pik gözlenmemiştir. Potansiyel taramaları 2000, 1500, 900, 600, 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50, 25, 10 mV s^{-1} 'lik tarama hızlarında yapılmıştır.



Şekil 4.41. $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin dönüşümlü voltamogramı
Tarama hızı: 200 mV/s

Halosulfuron metil pestisitinin 2000, 1500, 900, 600, 500, 400, 300, 250, 200, 150, 100, 75, 50, 25, 10 mV s^{-1} tarama hızlarında elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Halosulfuron metilin farklı tarama hızlarındaki pik akımı ve pik potansiyeli değerleri

Tarama hızı (mV/s)	Pik akımı (μA)	Pik potansiyeli (mV)
10	0,80	1497,40
25	1,30	1502,70
50	1,53	1509,70
75	4,16	1520,30
100	5,44	1523,80
150	6,47	1532,60
200	8,27	1541,50
250	10,40	1541,50
300	10,77	1546,70
400	13,06	1550,30
500	13,88	1550,26
600	15,84	1553,80
900	21,30	1559,10
1500	33,60	1572,30
2000	41,18	1581,10

Tarama hızının (v) pik potansiyeline (E_p) etkisi 10-2000 mV s⁻¹ aralığında çalışılmıştır:

$$E \text{ (mV)} = 0,2293 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)} + 1498,3 \quad r = 0,984 \quad (10\text{--}200 \text{ mV s}^{-1}) \quad (4.29)$$

$$E \text{ (mV)} = 0,0216 v \text{ (mV s}^{-1}\text{)} + 1539,2 \quad r = 0,991 \quad (200\text{--}2000 \text{ mV s}^{-1}) \quad (4.30)$$

Negatif yönde yapılan potansiyel taramasında herhangi bir katodik pikin gözlenmemesi, tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kayması, halosulfuron metilin yükseltgenme tepkimesinin tersinmez olduğunu göstermektedir [34].

Pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal bağıntı aşağıdaki Eş. 4.31 ile ifade edilmiştir:

$$I_p (\mu A) = 0,9653 v^{1/2} (mV s^{-1}) - 4,9405 \quad r = 0,990 \quad (4.31)$$

Halosulfuron metilin elektrot tepkimesinin karakterinin belirlenmesi amacıyla, tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşı pik akımının logaritması ($\log I_p$) grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun denklemi aşağıda ifade edildiği gibidir:

$$\log I_p (\mu A) = 0,7734 \log v (mV s^{-1}) - 0,9095 \quad r = 0,988 \quad (4.32)$$

Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde doğruların eğimi 0,7734 olarak bulunmuştur. Elde edilen deneysel değerin 0,7734 olması elektrot tepkimesine difüzyon ve adsorpsiyon etkisinin birlikte olduğunun göstergesidir [36].

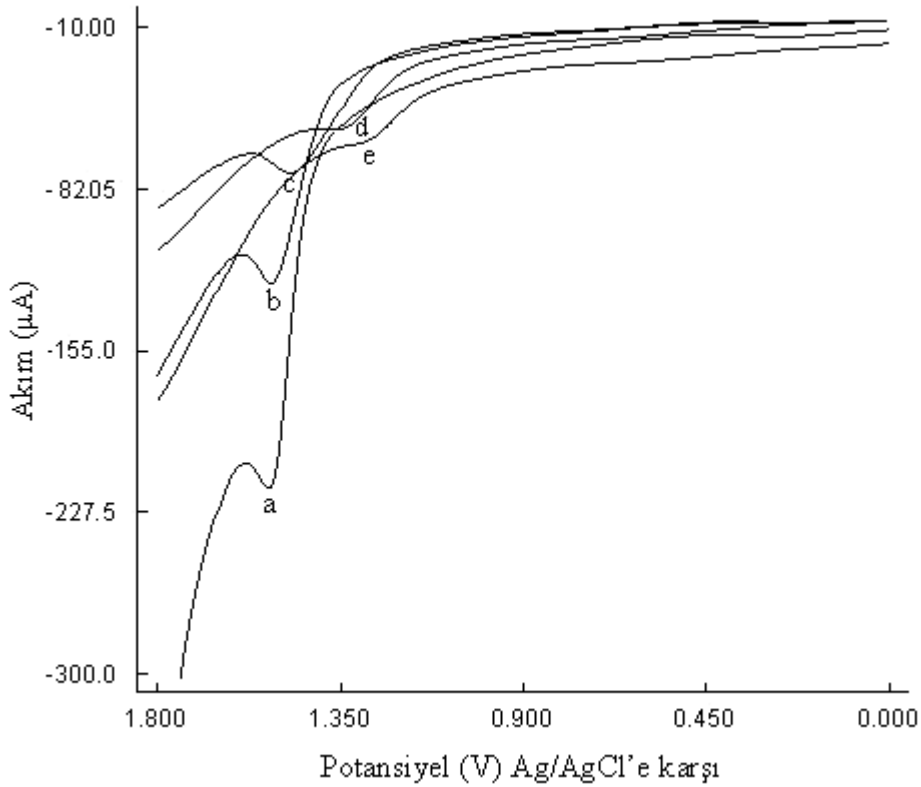
4.3.2. Halosulfuron metil pestisitinin camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini

Halosulfuron metil pestisitinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi için kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılmıştır. Halosulfuron metilin camı karbon elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları geniş bir pH aralığında incelenmiştir. pH 1,0–2,0 çözeltilerinin hazırlanması için derişik H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. pH 3,0–10,0 çözeltileri ise Britton-Rabinson tampon çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Halosulfuron metilin voltamogramlarının kaydedilebilmesi için 0 mV'dan başlayarak pozitif bir yönde potansiyel taraması yapılmıştır.

pH taraması

Halosulfuron metilin camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenebilmesi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda pH 1,0 ile 5,0 arasında halosulfuron metile

ait tek bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Halosulfuron metilin farklı pH'larda elde edilen voltamogramları Şekil 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.42. 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin farklı pH'lardaki kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları

a) 0,1 M H_2SO_4 , b) 0,01 M H_2SO_4 , c) pH 3,0 B-R tamponu, d) pH 4,0 B-R tamponu, e) pH 5,0 B-R tamponu

($E_{\text{acc}} = 0 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 60 \text{ s}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $\Delta E = -50 \text{ mV}$)

pH'ya karşı pik potansiyelleri (E_p) grafiğe geçirilmiş ve pH ile pik potansiyeli (E_p) arasındaki bağıntı Eş. 4.33 ile verilmiştir. Aşağıdaki bağıntıdan görüldüğü gibi birim pH artışıyla siklosulfamuronun indirgenme piki 59,7 mV daha az pozitif kaymıştır:

$$E_p (\text{mV}) = -59,7 \text{ pH} + 1613,8 \quad r = 0,950 \quad (\text{pH } 1,0 - 5,0) \quad (4.33)$$

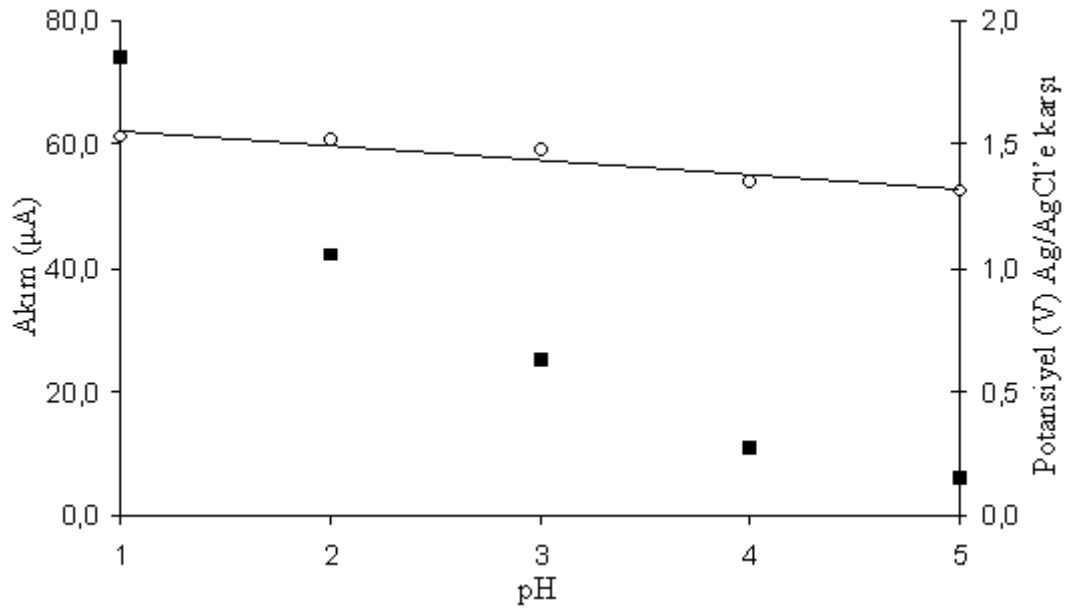
Yapılan pH taraması çalışması sonucunda, halosulfuron metilin yükseltgenmesinin pH'ya bağlı olduğu anlaşılmıştır. pH arttıkça, halosulfuron metilin yükseltgenme pik

potansiyeli daha az pozitif potansiyellere kaymış ve pik yüksekliği de pH arttıkça azalmıştır (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17. Halosulfuron metilin farklı pH'lardaki pik akımları (I_p) ve pik potansiyelleri (E_p)

pH	Akım (μA)	Pik Potansiyeli (mV)
1,0	74,00	1525,6
2,0	42,00	1514,6
3,0	25,00	1476,2
4,0	11,00	1344,5
5,0	5,94	1312,0

Halosulfuron metilin yükseltgenme pikine pH'nın etkisi Şekil 4.43'te görülmektedir.



Şekil 4.43. Halosulfuron metilin kare dalga pik akımına (I_p) ve pik potansiyeline (E_p) pH'nın etkisi
($\circ$), pik potansiyeli (E_p), ($\blacksquare$), pik akımı (I_p)

Elde edilen bu sonuçlardan, halosulfuron metilin yükseltgenmesinin asidik pH'larda daha kolay olduğu, bazik pH'lara gidildikçe yükseltgenmenin zorlaştığı ve yükseltgenme tepkimesinde hidrojen iyonunun yer aldığı anlaşılmıştır.

Halosulfuron metilin kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, pH 1,0–10,0 arasında yükseltgenme pikleri incelenmiştir. Halosulfuron metilin destek elektrolitteki tayini için en uygun ortamın 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi olduğuna karar verilmiştir.

Sıyırma koşullarının belirlenmesi

Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun sıyırma koşulların belirlenmesi amacıyla, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, frekans, basamak potansiyeli ve puls genliği parametrelerinin etkileri incelenmiştir. 20–450 Hz aralığında frekans (f), 1-10 mV aralığında basamak potansiyeli (ΔE_s), 10-100 mV aralığında puls genliği (ΔE) çalışılmış ve en uygun koşullar; $f=200$ Hz, $\Delta E_s=6$ mV ve $\Delta E=-50$ mV olarak seçilmiştir.

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin 0 ile 1600 mV aralığında farklı biriktirme potansiyelleri uygulanarak voltamogramları kaydedilmiştir. En yüksek pik akımı 200 mV biriktirme potansiyelinde elde edilmiştir. Biriktirme süresinin pik akımı üzerine etkisi 15–120 s aralığında incelenmiş ve biriktirme süresi 60 s olarak seçilmiştir.

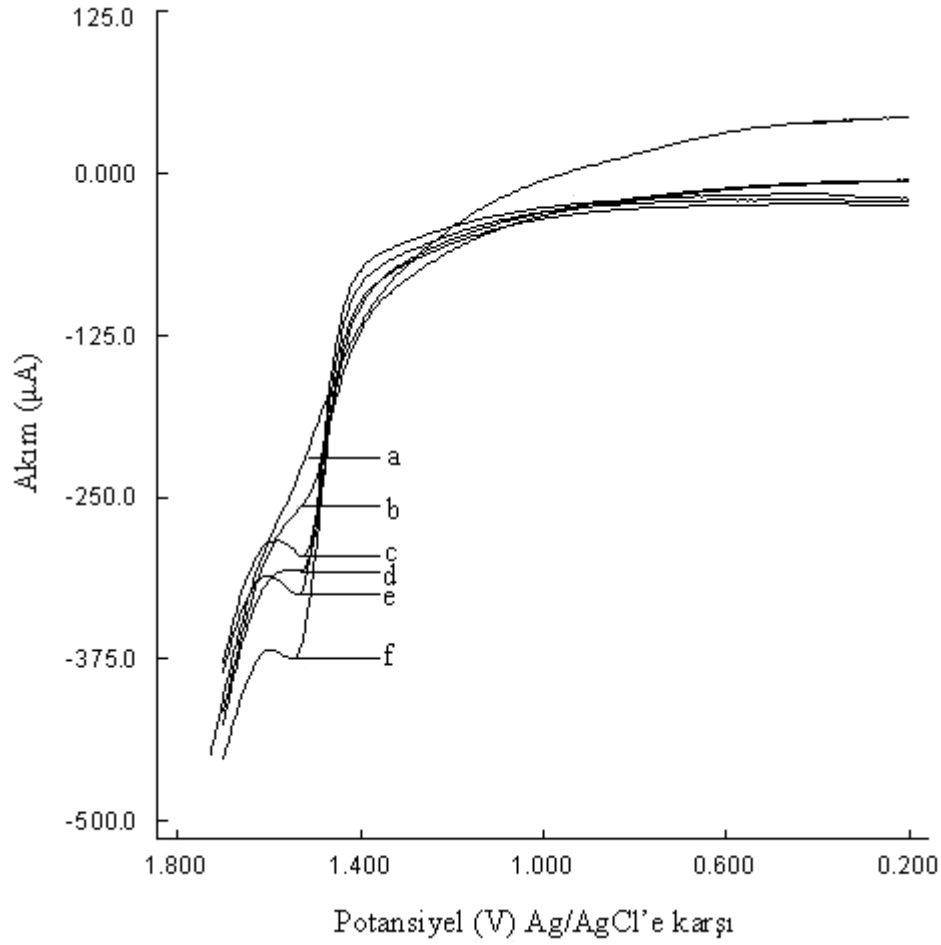
Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için seçilen deney parametreleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Halosulfuron metilin SWAdSV ile tayin parametreleri

Parametreler	
pH	0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi
Biriktirme potansiyeli, E _{acc} (mV)	200
Biriktirme süresi, t _{acc} (s)	60
Basamak potansiyeli, ΔE _s (mV)	6
Frekans, f (Hz)	200
Puls genliği, ΔE (mV)	-50

Halosulfuron metilin destek elektrolitteki tayini

Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametri yöntemi ile tayininde pik akımına derişimin etkisinin belirlenmesi amacıyla kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla 10,0 mL 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi üzerine 500 µg mL⁻¹ halosulfuron metilin stok çözeltisinden µL düzeyindeki hacimlerde ilaveler yapılarak, voltamogramlar kaydedilmiştir. Şekil 4.44'te halosulfuron metilin farklı derişimlerdeki voltamogramları görölmektedir.



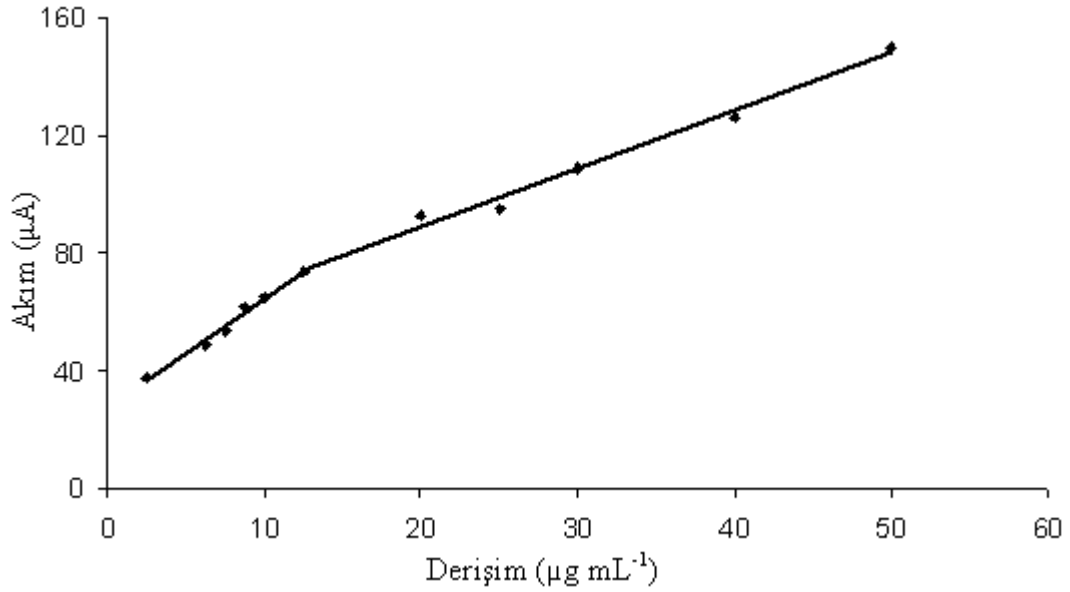
Şekil 4.44. Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerindeki kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile destek elektrolitteki tayini

a) 10 mL 0,1 M H₂SO₄ b) 2,5 μg mL⁻¹ halosulfuron metil c) 20 μg mL⁻¹ halosulfuron metil d) 25 μg mL⁻¹ halosulfuron metil e) 30 μg mL⁻¹ halosulfuron metil f) 40 μg mL⁻¹ halosulfuron metil

Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.45) ve pik akımı ile derişimi arasında 2,47–50,0 μg mL⁻¹ aralığında iki doğrusal kısımdan oluşan bir bağıntı vardır:

$$I_p (\mu A) = 3,723 C (\mu g mL^{-1}) + 27,29 \quad r = 0,994 \quad (2,47-12,5 \mu g mL^{-1}) \quad (4.34)$$

$$I_p (\mu A) = 1,970 C (\mu g mL^{-1}) + 49,35 \quad r = 0,995 \quad (12,5-50,0 \mu g mL^{-1}) \quad (4.35)$$



Şekil 4.45. Halosulfuron metilin kare dalga pik akımının (I_p) derişim ile değişimi

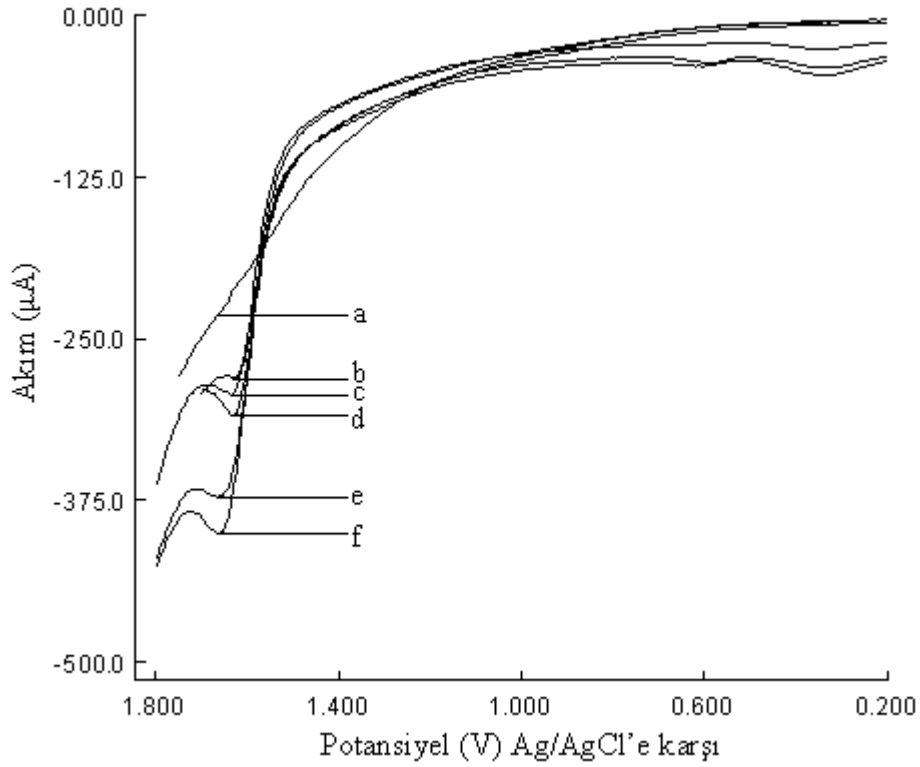
Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi ile tayini için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla, $0,74 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $2,47 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.

Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için elde edilen analitik veriler Çizelge 4.19’da gösterilmiştir.

Halosulfuron metilin doğal numune uygulamaları

Haloulfuron metilin baraj suyu numunesindeki tayini

Halosulfuron metilin baraj suyundaki tayini için ilk olarak kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 9,0 mL 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine 1,0 mL baraj suyu ilave edildikten sonra voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuronun stok çözeltisinden standart ilaveler yapılarak kalibrasyon verileri elde edilmiştir. Şekil 4.46’da baraj suyu ortamına ilave edilen farklı derişimlerdeki halosulfuron metilin kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları görölmektedir.



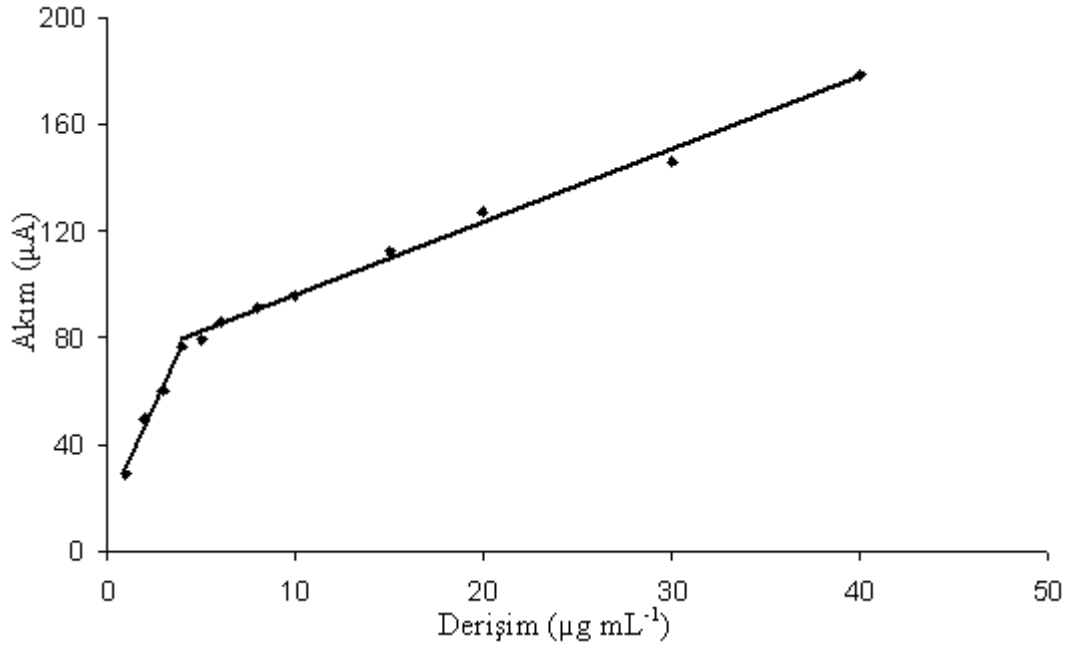
Şekil 4.46. Halosulfuron metilin SWAdSV ile baraj suyundaki tayini

a) 9 mL 0,1 M H₂SO₄ + 1 mL baraj suyu tanık çözeltisi b) 2,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil c) 4,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil d) 8,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil e) 10 µg mL⁻¹ halosulfuron metil f) 20 µg mL⁻¹ halosulfuron metil

Halosulfuron metilin baraj suyundaki kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.47) ve pik akımı ile derişimi arasında 1,4–40,0 µg mL⁻¹ aralığında iki doğrusal kısımdan oluşan bir bağıntı vardır:

$$I (\mu A) = 15,41 C (\mu g mL^{-1}) + 15,5 \quad r = 0,993 \quad (1,4-4,0 \mu g mL^{-1}) \quad (4.36)$$

$$I (\mu A) = 2,730 C (\mu g mL^{-1}) + 68,34 \quad r = 0,997 \quad (4,0-40,0 \mu g mL^{-1}) \quad (4.37)$$

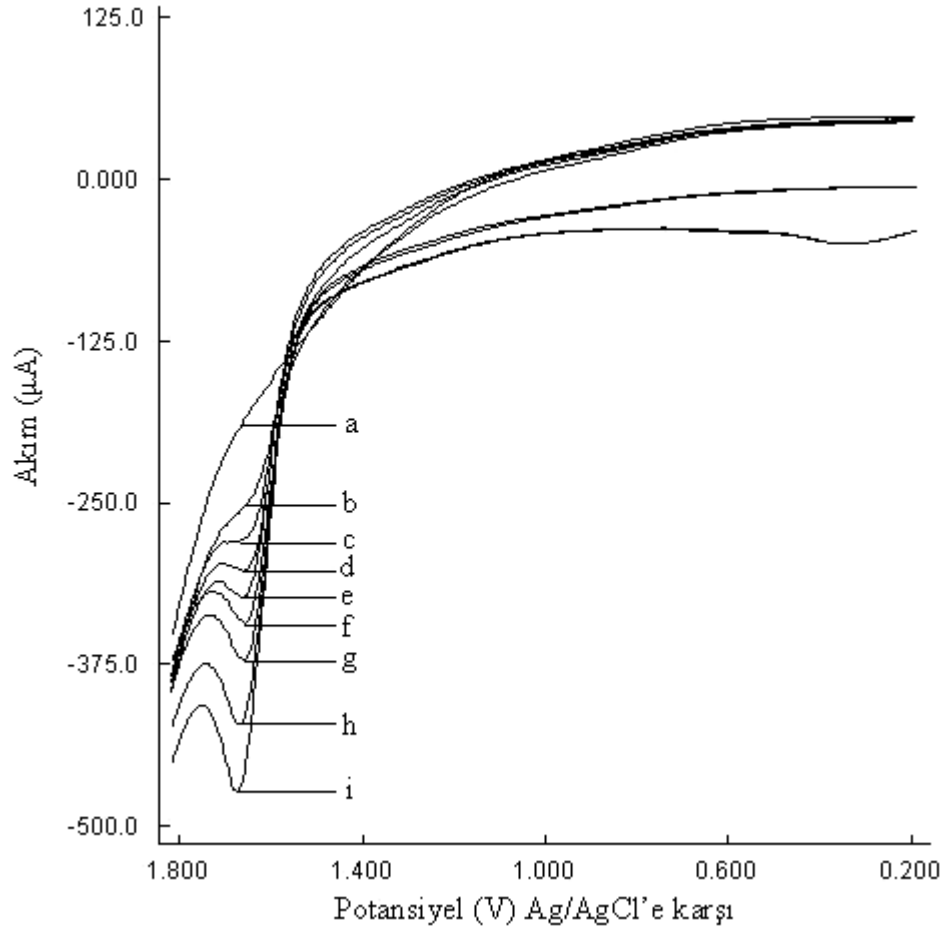


Şekil 4.47. Halosulfuron metilin baraj suyu kalibrasyon grafiği

Halosulfuron metilin baraj suyu numunesindeki tayini için elde edilen gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri $0,42 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $1,40 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Halosulfuron metilin toprak numunesindeki tayini

Halosulfuron metilin topraktaki tayini için ilk olarak kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 9,0 mL 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine 1,0 mL toprak tanık çözeltisi ilave edildikten sonra voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin stok çözeltisinden standart ilaveler yapılarak kalibrasyon verileri elde edilmiştir. Şekil 4.48'de toprak ortamına ilave edilen farklı derişimlerdeki halosulfuron metilin kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları görülmektedir.



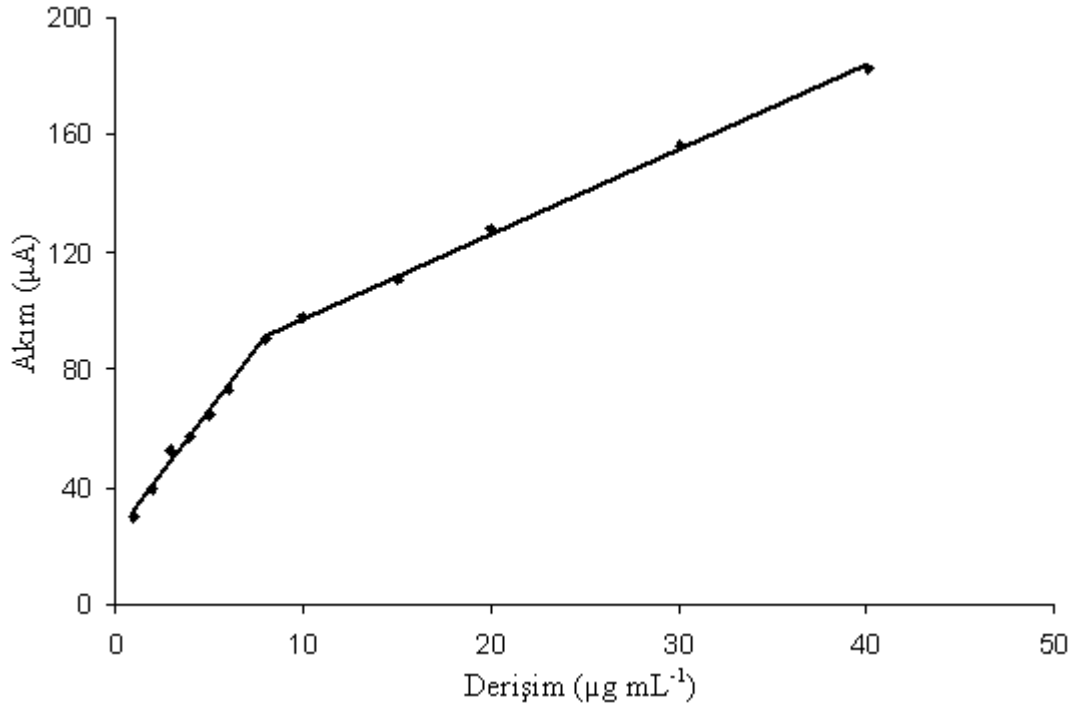
Şekil 4.48. Halosulfuron metilin SWAdSV ile topraktaki tayini

a) 9 mL 0,1 M H₂SO₄ + 1 mL toprak tanık çözeltisi b) 2,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil c) 4,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil d) 6,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil e) 10,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil f) 15,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil, g) 20,0 µg mL⁻¹ halosulfuron metil, h) 30,0µg mL⁻¹ halosulfuron metil, i) 40,0µg mL⁻¹ halosulfuron metil

Halosulfuron metilin topraktaki kalibrasyon çalışmasında, pik akımı (i_p), derişime karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.49) ve pik akımı ile derişimi arasında 1,10–40,0 µg mL⁻¹ aralığında iki doğrusal kısımdan oluşan bir bağıntı gözlenmiştir:

$$I (\mu A) = 8,473 C (\mu g mL^{-1}) + 23,07 \quad r = 0,996 \quad (4.38)$$

$$I (\mu A) = 2,865 C (\mu g mL^{-1}) + 69,10 \quad r = 0,999 \quad (4.39)$$



Şekil 4.49. Halosulfuron metilin toprak kalibrasyon grafiği

Halosulfuron metilin toprak numunesindeki tayini için elde edilen gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri $0,33 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $1,10 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Halosulfuron metilin doğal su ve toprak numunelerindeki tayini için elde edilen analitik veriler Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Halosulfuron metilin tayini için elde edilen analitik veriler

Parametreler	Destek elektrolit		Baraj suyu		Toprak	
Potansiyel (mV)	1525,6		1658		1656	
Doğrusal aralık (µg mL ⁻¹)	2,47–12,5	12,5–50,0	1,4–4,0	4,0–40,0	1,1–8,0	8,0–40,0
Eğim (µA /µg mL ⁻¹)	3,723	1,970	15,41	2,730	8,473	2,865
Eğimin standart sapması (µA /µg mL ⁻¹)ı	0,20	0,10	1,29	0,08	0,34	0,05
Kesim noktası (µA)	27,29	49,35	15,5	68,39	23,07	69,10
Kesim noktasının standart sapması (µA)	1,74	3,17	3,52	1,57	1,60	1,22
Korelasyon katsayısı	0,994	0,995	0,993	0,997	0,996	0,999
LOD(µg mL ⁻¹)	0,74		0,42		0,33	
LOQ (µg mL ⁻¹)	2,47		1,40		1,10	
Pik potansiyelin gün içi tekrarlanabilirliği (%B.S.S.)	0,28		0,17		0,41	
Pik akımının gün içi tekrarlanabilirliği (%B.S.S.)	1,51		4,69		5,01	
N=5						

Halosulfuron metilin doğal numunelerdeki geri kazanım çalışmaları

Halosulfuron metilin baraj suyu ve toprak numunelerindeki tayin koşulları belirlendikten sonra, doğal numunelere ilave edilen halosulfuron metilin geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Baraj suyu ve toprağa belirli derişimlerde ilave edilen halosulfuron metile ait geri kazanım değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Halosulfuron metilin doğal numunelerdeki geri kazanım değerleri

Baraj suyu					Toprak				
Eklenen (µg/mL)	Bulunan (µg/mL)	Geri kazanım (%)	B.S.S. (%)	B.H. (%)	Eklenen (µg/mL)	Bulunan (µg/mL)	Geri kazanım (%)	B.S.S. (%)	B.H. (%)
-		-	-	-	-		-	-	-
10	10,67±0,65	106,7	2,45	6,7	10	10,91±0,21	109,1	0,78	9,1
15	15,88±0,71	105,9	1,80	5,9	15	16,39±0,27	109,3	0,66	9,3
20	21,10±1,43	103,8	2,72	3,8	20	21,64±0,48	108,2	0,89	8,2

$$N=3, \%95 \text{ G.S.}, \left\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \right\}$$

Elde edilen verilerden geri kazanımlar % 95 güven seviyesi ile hesaplanmıştır. Geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapma değerlerinin düşük olması, halosulfuron metilin kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile doğal numunelerdeki tayini için geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Halosulfuron metilin tayininde diğer türlerin girişim etkisi

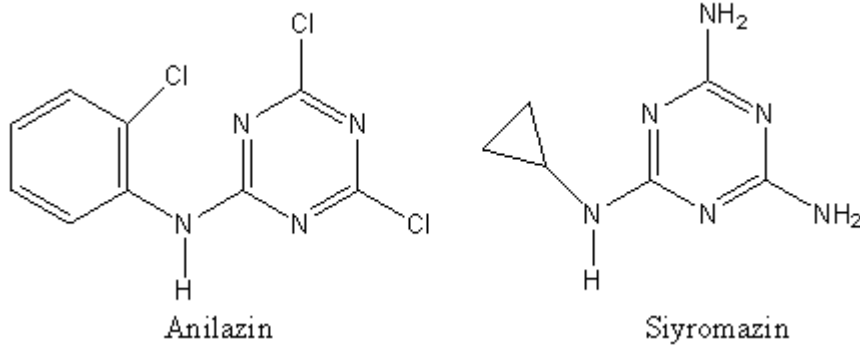
Halosulfuron metilin doğal numunelerindeki tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği, doğal su ve toprak numunlerinde bulunabilen bazı inorganik türlerin ve diğer bazı pestisitlerin varlığında incelenmiştir. Girişim etkisi hesaplamaları, herhangi bir yabancı iyon olmadığında $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranı alınarak % olarak yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Halosulfuron metilin tayininde bazı inorganik türlerin girişim etkileri

Girişim yapan tür	Girişim yapan tür: analit oranı	Geri kazanım (%)	Girişim yapan tür: analit oranı	Geri kazanım (%)	Girişim yapan tür: analit oranı	Geri kazanım (%)
Ni ²⁺	1:1	95,2	2:1	97,1	5:1	100
Co ²⁺	1:1	95,0	2:1	90,0	5:1	85,0
Zn ²⁺	1:1	94,7	2:1	94,7	5:1	92,6
Pb ²⁺	1:1	97,8	2:1	102,2	5:1	94,4
Cu ²⁺	1:1	97,2	2:1	92,9	5:1	90,0
Mg ²⁺	1:1	97,6	2:1	93,8	5:1	93,8
Ca ²⁺	1:1	102,2	2:1	101,5	5:1	102,1
Na ⁺	1:1	97,7	2:1	100	5:1	105,9
NO ₃ ⁻	1:1	105,9	2:1	108,2	5:1	91,8
Anilazin	1:1	98,6	2:1	101,0	-	-
Siyromazin	1:1	105,3	2:1	98,5	-	-

Siklosulfamuronun pik akımına, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ ve NO₃⁻ iyonlarının girişim etkisi 1:1, 2:1, ve 5:1 kütle oranlarında incelenmiştir. Çalışılan inorganik türlerin, anodik yönde herhangi bir yükseltgenme piki olmadıgından belirgin bir girişim etkisi gözlenmemiştir. Geri kazanım değerleri % 85,0–108,2 aralığında elde edilmiştir.

Ayrıca halosulfuron metilin tayini için, sık kullanılan bazı pestisitlerin de girişim etkileri incelenmiş ve bu amaçla bu amaçla aşağıda Şekil 4.50’de açık formülleri verilen triazin grubu pestisitlerden, anilazin ve siyromazin pestisitleri seçilmiştir. Halosulfuron metilin pik akımına anilazin ve siyromazinin girişim etkisi 1:1 ve 2:1 kütle oranlarında incelenmiştir. Çalışılan potansiyel aralığında elektroaktif olan anilazin ve siyromazinin yükseltgenme pik potansiyelleri (sırasıyla 1330 mV ve 1280 mV) halosulfuron metilin yükseltgenme pik potansiyelinden (1740 mV) farklı olduğundan herhangi bir girişim etkisi gözlenmemiştir ve 1:1 ve 2:1 kütle oranlarında geri kazanımlar anilazin için % 98,6 ve 101,0 ve siyromazin için % 98,5 ve 105,3 olarak elde edilmiştir.



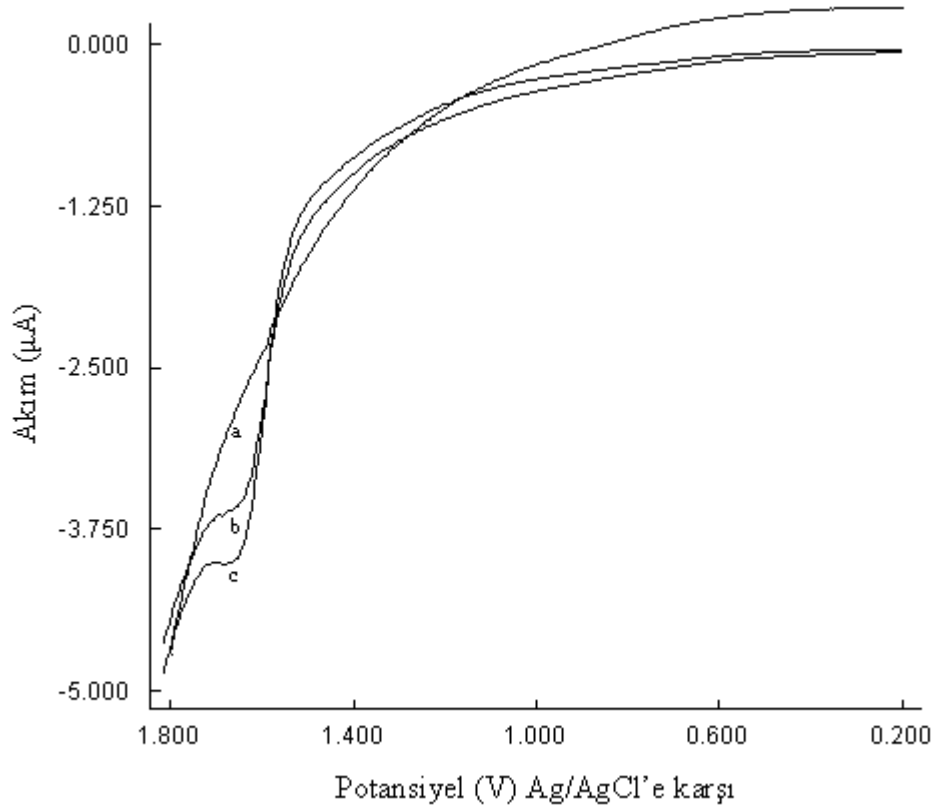
Şekil 4.50. Anilazin ve siyromazinin molekül yapıları

Halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG'deki tayini

Halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG'de SWAdSV ile tayini

Halosulfuron metilin tayini için geliştirilen yöntem, halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG için de uygulanmıştır. Inpul 75WG % 75 oranında (etiketlenen yüzde) halosulfuron metil içermektedir.

Hücreye 10,0 mL 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi alındıktan sonra voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra üzerine 0,1 mL $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metil içeren Inpul 75WG çözeltisinden ilave edilmiş ve voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metil stok çözeltisinden bilinen hacimlerde ilave edilerek ticari formülasyonun halosulfuron metil yüzdesi hesaplanmıştır (Şekil 4.51).



Şekil 4.51. Halosulfuron metilin Inpul 75 WG'deki SWAdSV ile tayini
a) 10 mL 0,1 M H₂SO₄, b) 5,0 μg mL⁻¹ ticari ilaç numunesi, c) 5,0 μg mL⁻¹ halosulfuron metil

Kare dalga adsorptif sıyırma voltametri ile yapılan çalışmalardan halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG içerisinde bulunan halosulfuron yüzdesi % 79,56 olarak bulunmuştur. Bağıl standart sapma % 3,22 ve bağıl hata % 6,08 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.23).

Halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG'de CV ile tayini

Halosulfuron metilin ticari ilaçtaki tayini için karşılaştırma amacıyla dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılmıştır. CV ile yapılan çalışmalarda Inpul 75WG içerisinde bulunan halosulfuron metil yüzdesi % 74,7, bağıl standart sapma % 6,1 ve bağıl hata % 0,4 olarak hesaplanmıştır. CV yöntemi ile elde edilen sonuçlar SWAdSV ile elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür. *t*-testi ve *F*-test

kullanılarak sonuçların doğruluğu ve kesinliği karşılaştırılmıştır. % 95 güven seviyesinde deneysel t ve F değerleri teorik değerlerleri aşmamaktadır (Çizelge 4.23). Elde edilen bu sonuçlar, iki yöntemin doğrulukları ve kesinlikleri arasında önemli bir fark olmadığını göstermektedir.

Halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG'deki HPLC ile tayini

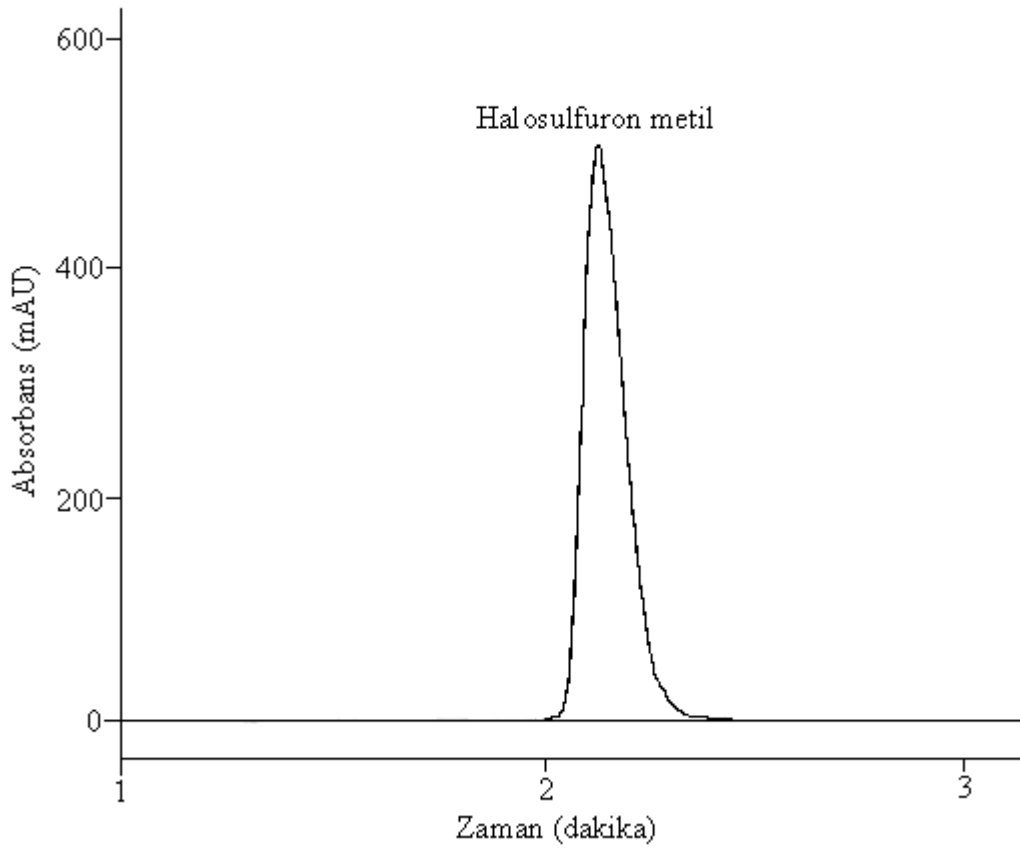
Halosulfuron metilin ticari ilaçtaki tayini için karşılaştırma amacıyla HPLC yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için cihaz olarak Agilent 1100 HPLC sistemi, taşıyıcı faz olarak asetonitril/H₂O [% 80:20 (v/v)] ve 150 mm Zorbax Eclipse XDB C₁₈ (tanecik büyüklüğü 5 µm) kolonu ve DAD (230 nm) dedektör kullanılmıştır [1, 46–47]. Akış hızı 1 mL dak⁻¹ olarak seçilmiştir. Elde edilen sistem uygunluk parametreleri Çizelge 4.22'de verilmiştir [39].

Çizelge 4.22. Halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG'deki HPLC ile tayini için sistem uygunluk parametreleri

Parametre	Deneysel değer
Alıkonma süresi (dakika)	2,1358±0,0008
Kuyruklanma faktörü (T)	1,33
Teorik tabaka sayısı (N)	1976
Alıkonma süresinin % B.S.S.	0,0234
Pik alanının % B.S.S.	0,2347

$$N=4, \text{ G.S. } \%95; \left\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \right\}$$

Şekil 4.52'de Inpul 75WG için HPLC metodu ile elde edilen kromatogram görülmektedir. HPLC ile yapılan çalışmalardan Inpul 75WG içerisinde bulunan halosulfuron metil yüzdesi % 75,04, bağıl standart sapma % 0,07 ve bağıl hata % 0,05 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.52. Halosulfuron metilin ticari formülasyonu Inpul 75WG'deki HPLC ile tayini

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu tespit etmek amacıyla kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile elde edilen sonuçlar HPLC yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İki metodun doğrulukları t-testi ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen deneysel t değeri (3,47) % 95 güven seviyesinde teorik t-testi değerinden (2,36) bir miktar yüksek bulunmuştur (Çizelge 4.23). Bu sonuçlar iki yöntemin doğrulukları arasında küçük bir fark olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.23. Halosulfuron metilin ticari formülasyonu olan Inpul 75WG'deki tayini

	SWAdSV ^a	CV ^b	HPLC ^c
Etiketlenen (%)	75	75	75
Bulunan (%)	79,56±3,19	74,7±11,3	75,04±0,08
B.S.S. (%)	3,22	6,1	0,07
B.H. (%)	6,08	0,4	0,05
t-testi		1,98 ($t_{\text{teorik}} = 2,447$)	3,47 ($t_{\text{teorik}} = 2,36$)
F-testi		3,12 ($F_{\text{teorik}} = 6,94$)	-

$$^a\text{N}=5; ^b\text{N}=3, ^c\text{N}=4, \text{G.S. } \%95; \left\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \right\}$$

4.3.3. Halosulfuron metil pestisitinin asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametri ile indirgenme özelliklerinin incelenmesi

Halosulfuron metil pestisitinin asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametri ile indirgenme özelliklerinin incelenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla pH 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 ve 9,0 ortamlarında, 0 mV'dan başlayarak katodik yönde bir potansiyel taraması yapılmış ve halosulfuron metile ait bir indirgenme piki gözlenememiştir.

4.3.4. Halosulfuron metil pestisitinin yükseltgenme mekanizmasının belirlenmesi

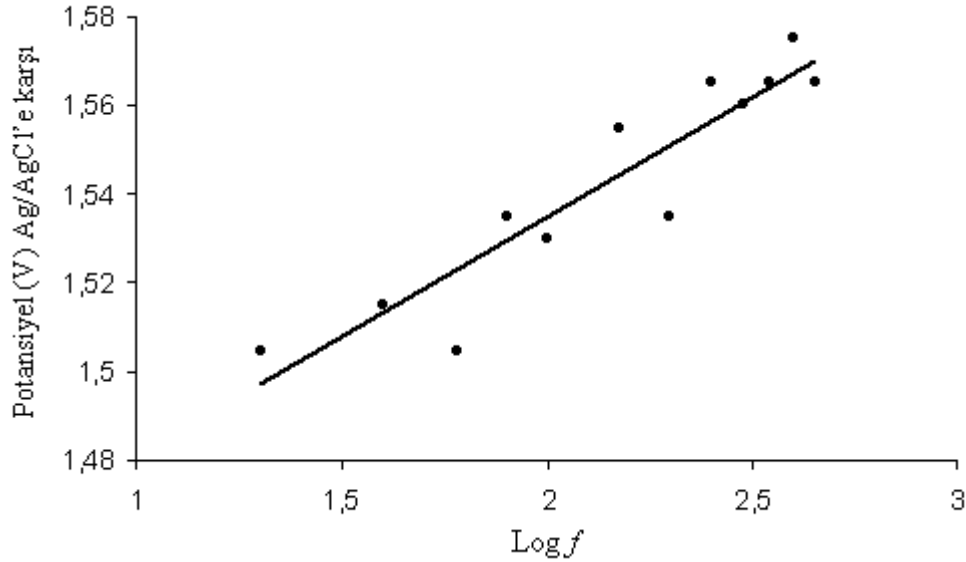
Halosulfuron metilin camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametri ile tayininde, frekans, sinyalin şiddetinin ve yöntemin duyarlılığının belirlenmesine etki eden en önemli parametrelerden biridir. Halosulfuron metilin pik akımı frekans ile artış göstermektedir. Diğer yandan pik potansiyeli ile frekansın logaritması arasında aşağıdaki gibi bir bağıntı vardır [41].

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad (4.27)$$

α , transfer katsayısı ve n , tepkimede yer alan elektron sayısını göstermektedir.

Halosulfuron metilin pik potansiyeli (E_p), $\log f$ 'e karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.53), aşağıda gösterildiği gibi doğrusal bir bağıntı elde edilir:

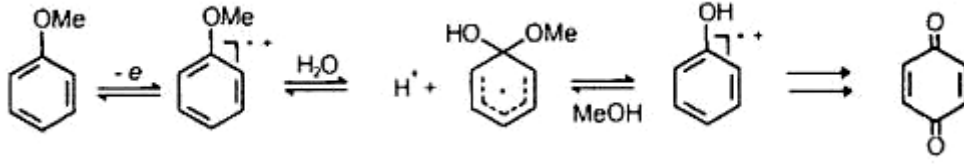
$$E_p (\text{V}) = 0,0512 \log f (\text{Hz}) + 1,4361 \quad r = 0,973 \quad (4.40)$$



Şekil 4.53. Halosulfuron metilin E_p – $\log f$ grafiği

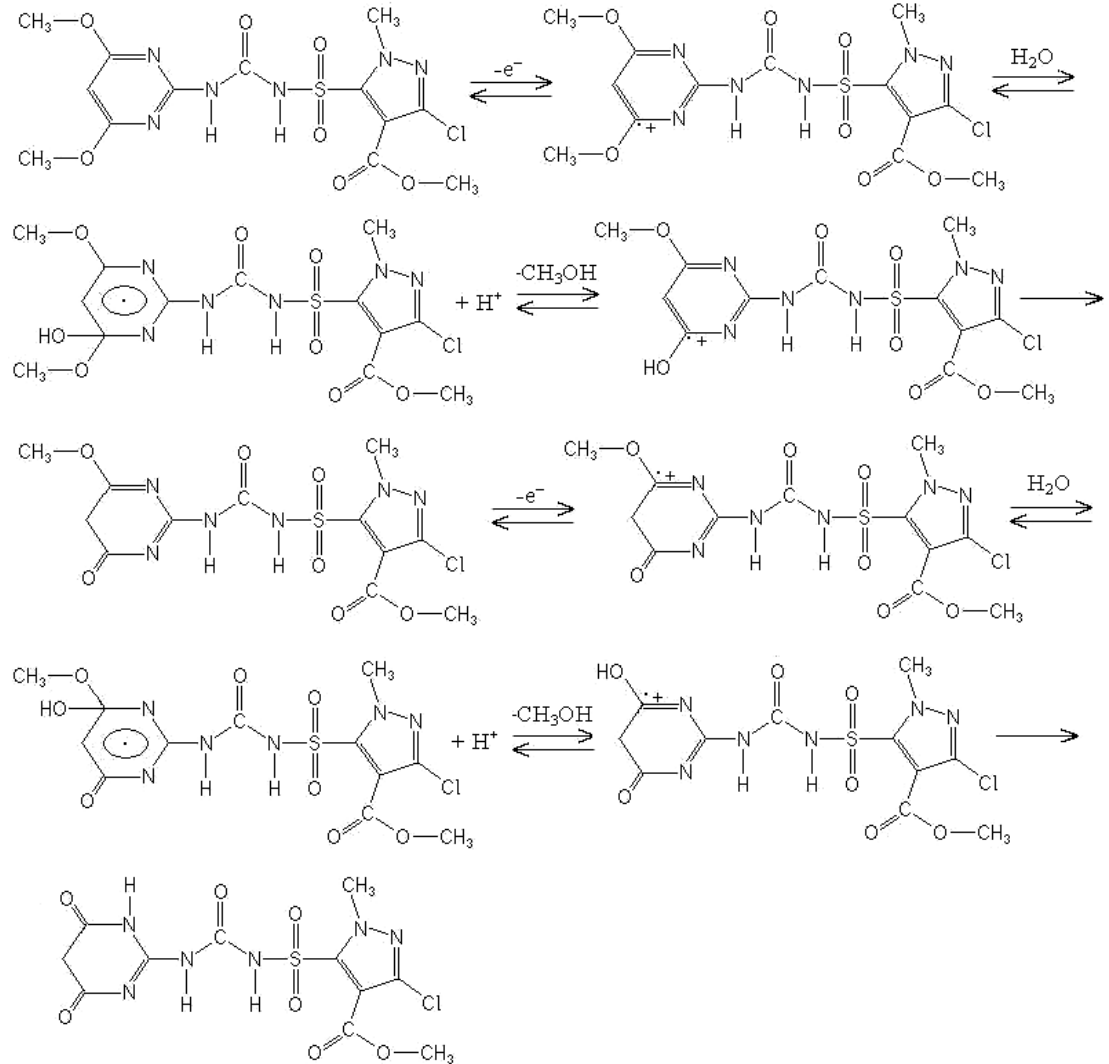
E_p – $\log f$ grafiğinin eğimi 0,0512 olarak bulunmuştur. Buradan αn değeri 1,1533 olarak hesaplanmıştır. Tersinmez tepkimeler için α değeri 0,5 olarak kabul edilirse [42–43], yükseltgenme tepkimesinde yer alan elektron sayısı (n), 2 olarak bulunur.

Metoksibenzenlerin sulu sülfirik asitteki anodik yükseltgenmesi, bağlı olan grubun su ile radikalleşmesi sonucu metoksi grubunun kaybı ile sonuçlanır. Metenolün ayrılması Şekil 4.54'te yer alan mekanizmada gösterildiği gibi proton tarafından katalizlenir. Böylece anizol kinona yükseltgenir [42].



Şekil 4.54. Anizolün seyreltik sülfirik asit çözeltisindeki yükseltgenme mekanizması

Halosulfuron metil için önerilen yükseltgenme mekanizması Şekil 4.55'te verilmiştir.



Şekil 4.55. Halosulfuron metil yükseltgenme mekanizması

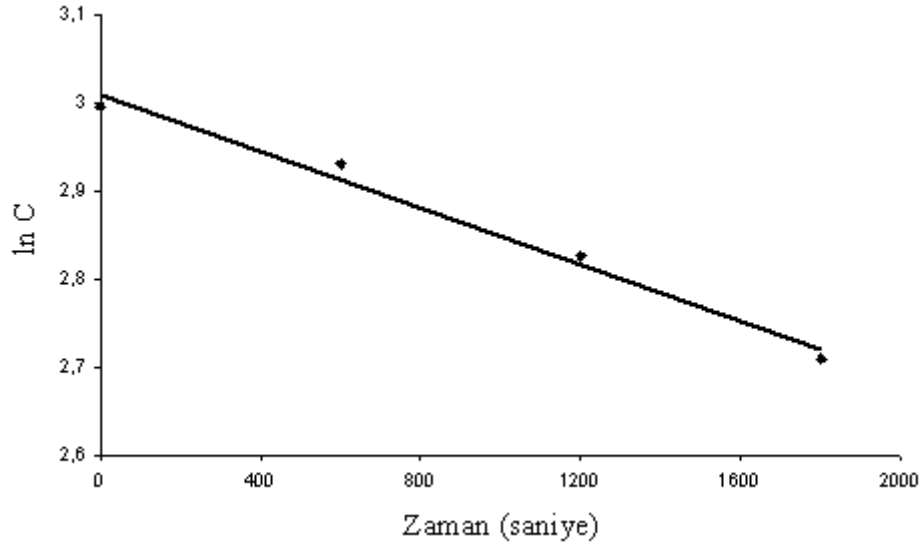
4.3.5. Halosulfuron metil pestisitinin kinetik çalışmaları

Çevre ve yeraltı sularındaki kirletici özelliklerinden dolayı, pestisitlerin doğadaki durumlarının belirlenmesine yönelik çalışmaların yapılması gereklidir. Bu nedenle ekosistemdeki pestisitlerin dayanıklılıkları açısından, normal pH'da ve belli bir sıcaklık aralığındaki hidrolitik bozunmaları ve kinetik çalışmaları oldukça önemlidir [48]. Sulfonilüre herbisitlerinin parçalanmasına ait yöntemler, kimyasal hidroliz, mikrobiyal bozunma ve foto bozunmadır [49–50]. Sıcaklık ve pH, sulfonilüre bağının parçalanmasına neden olan iki temel faktördür [49]. Sulfonilüre herbisitlerinin bozunması asidik ortamda bazik ortamdakinden daha hızlıdır [48].

Bu çalışmada halosulfuron metilin farklı sıcaklıklardaki bozunma tepkimesinin hız kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ halosulfuron metilin stok çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiler kapaklı cam tüplere alınarak, 50, 60, 70 ve 80°C sıcaklıkta, 30 dakika bekletilmiştir. 0, 10, 20 ve 30 dakikada voltametri hücresine alınarak, kare dalga adsorptif sıyırma voltametri yöntemi ile tayin edilmişlerdir.

Elde edilen sonuçlar halosulfuron metilin sıcaklıkla bozunma kinetiğinin birinci dereceden olduğunu göstermektedir. Zamana karşı $\ln C$ grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir grafik elde edilmiştir (Şekil 4.56):

$$\ln C (\mu\text{g mL}^{-1}) = -0,0002 t (\text{s}) + 3,0103 \quad r = 0,992 \quad (4.41)$$



Şekil 4.56. Halosulfuron metilin 60°C'daki bozunmasının kinetik incelenmesi

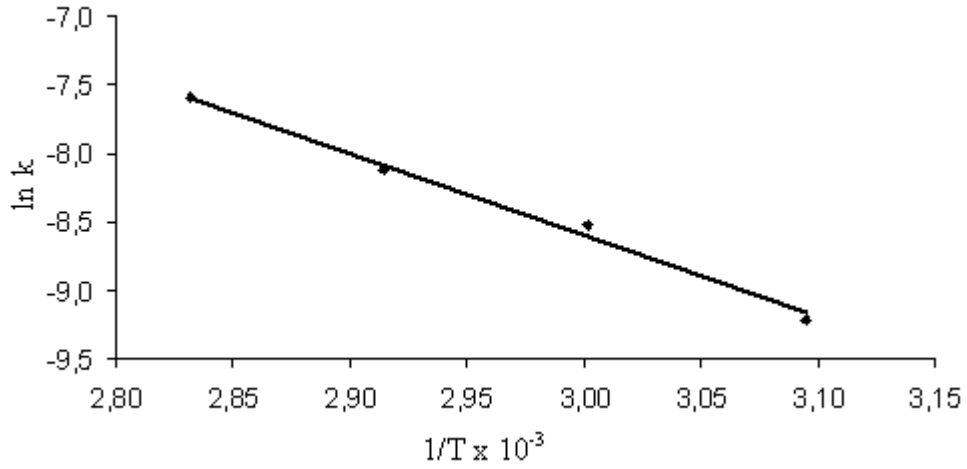
Elde edilen sonuçlardan halosulfuron metilin bozunmasında sıcaklığın belirgin bir rol oynadığı anlaşılmıştır. 50–80°C arasındaki sıcaklıklarda, halosulfuronun bozunma hızı 5 kat artmıştır. Halosulfuron metilin 50–80°C arasındaki sıcaklıklarda elde edilen kinetik parametreleri Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24. Halosulfuron metilin farklı sıcaklıklardaki kinetik parametreleri

Sıcaklık (°C)	k (s ⁻¹)	Hız eşitliği	t _{1/2} (s)
50	0,0001	lnC (µg mL ⁻¹) = -0,0001 t + 3,011 r = 0,975	6931,5
60	0,0002	lnC (µg mL ⁻¹) = -0,0002 t + 3,0103 r = 0,992	3465,7
70	0,0003	lnC (µg mL ⁻¹) = -0,0003 t + 3,0304 r = 0,967	2310,5
80	0,0005	lnC (µg mL ⁻¹) = -0,0005 t + 3,0559 r = 0,983	1386,3

Halosulfuron metilin sıcaklığa bağlı olarak bozunması Arrhenius bağıntısına uymaktadır. ln k, 1/T'e karşı grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir grafik elde edilir (Şekil 4.57):

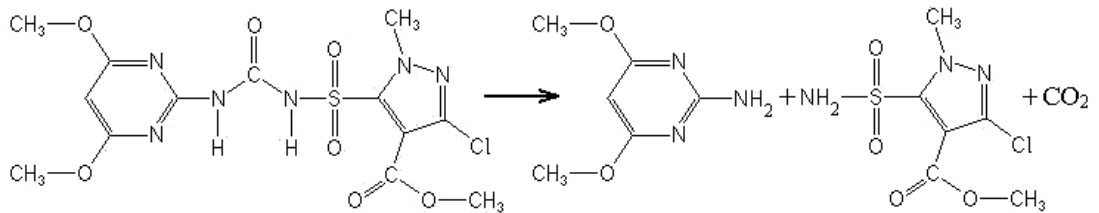
$$\ln k = -5982,4 \cdot 1/T + 9,3507 \quad r = 0,996 \quad (4.42)$$



Şekil 4.57. Halosulfuron metil için $\ln k-1/T$ grafiği

50–80°C arasındaki sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler, Arrhenius eşitliğinde yerine koyulduğunda, aktiveşme enerjisi, $E_a = 49,74 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan halosulfuron metilin sıcaklıkla bozunmasının gerçekleşebilmesi için yüksek bir enerjinin gerekli olduğu anlaşılmaktadır.

Sulfonilüre herbisitlerinin hidroliz süreci daha önce aydınlatılmıştır [9,51–57]. Sulfonilüre herbisitleri için ışıqla gerçekleşen herhangi bir bozunma etkisi gözlenmemiştir. Fakat sıcaklıktaki artış ile bozunma hızının arttığı gözlenmiştir. Halosulfuron metilin hidrolizinin temel mekanizması sulfonilüre bağının ayrılmasıdır. Su molekülünün karbonil karbonuna saldırması sonucunda, CO_2 oluşur ve molekül sulfonamit ve halkalı amino bileşiklere parçalanır (Şekil 4.58).



Şekil 4.58. Halosulfuron metilin sıcaklıkla bozunma mekanizması

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez kapsamında sulfonilüre grubu pestisitlerden triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin elektrokimyasal yöntemlerle tayinleri için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Literatürde, sulfonilüre grubu pestisitlerin elektrokimyasal yöntemlerle tayinlerine yönelik az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metil ise elektrokimyasal yöntemler dışındaki yöntemler ile tayin edilmişlerdir. Sulfonilüre grubu pestisitler yapılarındaki piridin, pirimidin ve metoksi gruplarından dolayı elektroaktif özellik gösterirler. Bu nedenle elektrokimyasal yöntemlerle tayinleri mümkündür.

Bu çalışmada triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metil pestisitlerinin elektrokimyasal özellikleri farklı elektrotlar ve farklı voltametrik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanında incelenen pestisitlerin dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirilerek, redoks davranışları ve elektrot tepkimelerinin karakteri hakkında bilgiler elde edilmiştir. İndirgenme-yükseltgenme özelliklerine göre pestisitlerin tayinleri için yöntem belirlenmiştir. Triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin analizlerinin gerçekleştirilebilmesi için en uygun deney koşulları belirlenmiş ve bu şartlarda tayin çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İncelenen pestisitlerin tayinleri için önerilen yöntemler, triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin doğal numunelerdeki ve ticari formülasyonlarındaki tayinleri için de uygulanmıştır. Ayrıca sulfonilüre grubu pestisitlerin indirgenme ve yükseltgenme mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Triasulfuron

- Triasulfuron pestisitinin elektrokimyasal davranışı damlayan cıva elektrot, asılı cıva damla elektrot ve camısı karbon elektrot kullanılarak, diferansiyel puls polarografisi ve kare dalda adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemleri ile incelenmiştir.

- Cıva elektrot ile gerçekleştirilen indirgenme çalışmalarında, triasulfurona ait tek bir indirgenme piki gözlenirken, camcı karbon elektrot kullanılarak yapılan yükseltgenme çalışmalarında, triasulfurona ait tayin edilebilir bir yükseltgenme pikine rastlanamamıştır.
- Triasulfuronun asılı cıva damlası elektrot kullanılarak gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında, tarama hızı ile pik akımı arasındaki bağıntıdan triasulfuronun elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır. Tarama hızı ile pik potansiyellerinin negatif değerlere kayması ve anodik yönde herhangi bir pikin gözlenmemesi, triasulfuronun indirgenme tepkimesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.
- Triasulfuronun elektrokimyasal olarak tayini için damlayan cıva elektrot kullanılarak diferansiyel puls polarografisi yöntemi ile ilk olarak pH taraması çalışması gerçekleştirilmiştir. Triasulfuronun elektrokimyasal davranışı pH 1,0 ile 10,0 aralığında incelenmiş ve pH 1,0 ile 6,0 arasında triasulfurona ait tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. İndirgenme potansiyeli pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaymıştır. Triasulfuronun indirgenme pik potansiyelleri, pH'ya karşı grafiğe geçirildiğinde, eğimi -103,3 mV olan bir doğru elde edilmiştir. Buradan birim pH artışıyla triasulfuronun indirgenme pikinin 103,3 mV daha negatife kaydığı anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar, triasulfuronun indirgenmesinin pH'ya kuvvetle bağlı olduğunu, indirgenmenin asidik pH'larda daha kolay gerçekleştiğini, bazik pH'lara gidildikçe indirgenmenin zorlaştığını ve indirgenme tepkimesinde hidrojen iyonunun yer aldığını göstermektedir.
- Triasulfuronun tayini için en uygun deney koşulların belirlenebilmesi için, pik akımlarının pH artışı ile değişimi incelenmiş ve en yüksek pik akımının pH 3,0 B-R tamponunda elde edilmiştir. Triasulfuronun tayini için en uygun deney koşulları, pH 3,0 B-R tamponu, potansiyel tarama hızı 5 mV s^{-1} ve puls genliği 50 mV olarak belirlenmiştir.

- Belirlenen deney koşullarında kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Trisulfuronun pik akımı derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve pik akımı ile derişimi arasında $0,19 - 11,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri $0,06 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,19 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Triasulfuronun pik akımının derişimdeki artış ile doğrusal olarak değişmesi, triasulfuronun tayininin diferansiyel puls polarografisi ile yapılabileceğini göstermiştir.
- Triasulfuronun baraj suyu ve topraktaki tayinleri için kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Trisulfuronun pik akımı derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve pik akımı ile derişimi arasında, baraj suyu için $0,226 - 9,76 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve toprak için $0,276 - 7,88 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Baraj suyu numunesinde yapılan çalışmalarda gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $0,068 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,226 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Toprak numunelerinde ise gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $0,083 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,276 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
- Doğal numunelere ilave edilen triasulfuronun tayini için geri kazanım yüzdeleri baraj suyu numuneleri için % 98,4 ile % 103,0, toprak numuneleri için % 100,0 ile % 104,0 aralığında elde edilmiştir. Bağlı standart sapma ve bağlı hata değerleri hesaplanmıştır. Bağlı standart sapma değerlerinin düşük olması sonuçların kesinliğinin ve bağlı hata değerlerinin düşük olması ise sonuçların doğruluğunun yüksek olduğunu göstermektedir.
- Triasulfuronun tayini için bazı inorganik türlerin ve bazı pestisitlerin girişim etkileri incelenmiş ve birçok iyon için girişim etkisi gözlenmemiştir. Bu sonuçlar triasulfuronun tayini için önerilen yöntemin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.
- Triasulfuronun diferansiyel puls polarografisi ile tayini için önerilen yöntem, triasulfuronun ticari ilacı olan Lintur 70WG'deki tayini için de uygulanmıştır. Lintur 70WG % 4,1 triasulfuron (etiketlenen yüzde) içermektedir. Diferansiyel

- puls polarografisi ile yapılan çalışmalarda, Lintur 70WG'deki triasulfuron yüzdesi % 4,37 olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma % 3,75 ve bağlı hata % 6,58 olarak hesaplanmıştır.
- Triasulfuronun ticari ilaçtaki tayini için diferansiyel puls polarografisinin yanı sıra karşılaştırmalı yöntem olarak SWAdSV kullanılmıştır. SWAdSV ile yapılan çalışmalarda, Lintur 70WG içerisinde bulunan triasulfuron yüzdesi % 3,87 olarak bulunmuş, bağlı standart sapma % 5,59 ve bağlı hata % 5,76 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen DPP yönteminin doğruluğu ve kesinliği SWAdSV yöntemi ile kontrol edilmiş ve sonuçlar t-testi ve F- testi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların istatistiksel analizi yapıldığında her iki metodun doğrulukları ve kesinlikleri arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.
 - Triasulfuronun ticari ilaçtaki tayini için diferansiyel puls polarografisinin yanı sıra karşılaştırmalı yöntem olarak HPLC kullanılmıştır. HPLC ile yapılan çalışmalarda, Lintur 70WG içerisinde bulunan triasulfuron yüzdesi % 4,03 olarak bulunmuş, bağlı standart sapma % 0,05 ve bağlı hata % 1,84 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen DPP yönteminin doğruluğu HPLC yöntemi ile kontrol edilmiş ve sonuçlar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların istatistiksel analizi yapıldığında her iki metodun doğrulukları arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.
 - Triasulfuronun tayini için diferansiyel puls polarografisinin yanı sıra kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi de uygulanmıştır. SWAdSV yöntemi ile yapılan çalışmalarda, ilk olarak triasulfuronun tayini için en uygun sıyırma koşulları belirlenmiştir. Seçilen deney koşullarında yapılan kalibrasyon çalışmasında, triasulfuronun pik akımı ile derişimi arasında $0,07 - 9,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında iki doğrusal kısımdan oluşan bir ilişki gözlenmiş ve gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla, $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,07 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.
 - Triasulfuronun damlayan cıva elektrot kullanılarak diferansiyel puls polarografisi ve asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi

ile tayini için elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile daha düşük tayin sınırlarına inilebilmiştir. Bunun yanında diferansiyel puls polarografisi ise triasulfuronun karmaşık matriks ortamlarındaki tekrarlanabilir ve güvenilir tayinleri için uygundur.

Siklosulfamuron

- Siklosulfamuron pestisitinin elektrokimyasal davranışı damlayan cıva elektrot, asılı cıva damlası elektrot ve camı karbon elektrot kullanılarak, diferansiyel puls polarografisi ve kare dalda adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemleri ile incelenmiştir.
- Siklosulfamuronun asılı cıva damlası elektrot kullanılarak gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında, tarama hızı ile pik potansiyellerinin negatif değerlere kayması ve anodik yönde herhangi bir pikin gözlenmemesi, siklosulfamuronun indirgenme tepkimesinin tersinmez olduğunu göstermektedir. Ayrıca tarama hızı ile pik akımı arasındaki bağıntıdan siklosulfamuronun elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğu, bunun yanında adsorpsiyonun da bir miktar etkili olduğu anlaşılmaktadır.
- Siklosulfamuronun elektrokimyasal olarak tayini için asılı cıva damlası elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi ile ilk olarak pH taraması çalışması gerçekleştirilmiştir. Siklosulfamuronun elektrokimyasal davranışı pH 2,0 ile 10,0 aralığında incelenmiş ve pH 3,0 ile 7,0 arasında siklosulfamurona ait tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. İndirgenme potansiyeli pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaymıştır. Siklosulfamuronun indirgenme pik potansiyelleri, pH'ya karşı grafiğe geçirildiğinde, eğimi -59,5 mV olan bir doğru elde edilmiştir. Buradan birim pH artışıyla siklosulfamuronun indirgenme pikinin 59,5 mV daha negatife kaydığı anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar, siklosulfamuronun indirgenmesinin pH'ya kuvvetle bağlı olduğunu, indirgenmenin asidik pH'larda daha kolay gerçekleştiğini, bazik pH'lara gidildikçe indirgenmenin

zorlaştığını ve indirgenme tepkimesinde hidrojen iyonunun yer aldığını göstermektedir.

- Siklosulfamuronun tayini için en uygun sıyırma koşulların belirlenmesi amacıyla, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, frekans, basamak potansiyeli ve puls genliği parametrelerinin etkileri incelenmiş ve en uygun koşullar, $E_{acc} = -400$ mV, $t_{acc} = 75$ s, $f = 150$ Hz, $E_s = 6$ mV ve $\Delta E = -60$ mV olarak seçilmiştir. Ayrıca pik akımlarının pH artışı ile değişimi incelendiği ve en yüksek pik akımı pH 6,0 B-R tamponunda elde edilmiştir.
- Sikloulfamuronun tayini için en uygun deney koşulları belirlendikten sonra, bu koşullarda kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Siklosulfamuronun pik akımı derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve pik akımı ile derişimi arasında $10\text{--}350 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri $3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Siklosulfamuronun pik akımının derişimdeki artış ile doğrusal olarak değişmesi, siklosulfamuronun tayininin kare dalga adsorptif sıyırma voltametri ile yapılabileceğini göstermiştir.
- Siklosulfamuronun çeşme suyu ve topraktaki tayinleri için kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Siklosulfamuronun pik akımı derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve pik akımı ile derişimi arasında, çeşme suyu için $25\text{--}200 \mu\text{g L}^{-1}$ ve toprak için $7,8\text{--}150 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Çeşme suyu numunesinde yapılan çalışmalarda gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Toprak numunelerinde ise gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $7,8 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
- Doğal numunelere ilave edilen siklosulfamuronun tayini için geri kazanım yüzdeleri çeşme suyu numunleri için % 96,5 ile % 98,9, toprak numuneleri için % 92,4 ile % 99,4 aralığında elde edilmiştir. Bağlı standart sapma ve bağlı hata değerleri hesaplanmıştır. Bağlı standart sapma değerlerinin düşük olması

- sonuçların kesinliğinin ve bağıl hata değerlerinin düşük olması ise sonuçların doğruluğunun yüksek olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan, önerilen yöntemin çeşme suyu ve toprağa ilave edilen siklosulfamuronun tayini için uygulanabileceği anlaşılmaktadır.
- Siklosulfamuronun kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için bazı inorganik türlerin ve sık kullanılan bazı pestisitlerin girişim etkileri incelenmiş ve birçok iyon için girişim etkisi gözlenmemiştir. Girişim yapan inorganik türlerin varlığında ortama kompleksleştirici olarak EDTA'nın ilave edilmesi ile bu etki giderilmiştir. Bu sonuçlar siklosulfamuronun tayini için önerilen yöntemin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.
 - Siklosulfamuronun tayini için kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisinin yanı sıra diferansiyel puls polarografisi yöntemi de uygulanmıştır. Siklosulfamuronun diferansiyel puls polarografisi ile tayini için en uygun pH'nın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, en uygun ortam olarak, pH 3,0 B-R tampon çözeltisi seçilmiştir. Seçilen deney koşullarında yapılan kalibrasyon çalışmasında, siklosulfamuronun pik akımı ile derişimi arasında $0,25\text{--}15,0\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında iki doğrusal kısımdan oluşan ilişki gözlenmiş ve gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla, $0,058\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,19\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.
 - Siklosulfamuron pestisitinin yükseltgenme davranışı camısı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile incelenmiştir. Siklosulfamuronun voltamogramları pH 1,0 ile 9,0 aralığında kaydedilmiştir. Yapılan çalışmalarda pH 1,0 ile 7,0 arasında siklosulfamurona ait tek bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. pH'ya karşı siklosulfamuronun pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde, eğimi $-44,5\text{ mV}$ olan bir doğru elde edilmiştir. Bu sonuçlardan birim pH artışıyla siklosulfamuronun yükseltgenme pikinin $44,5\text{ mV}$ daha az pozitif kaydığı anlaşılmaktadır.

- Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun sıyırma koşulları, $E_{acc} = 0$ mV, $t_{acc} = 60$ s, $f=100$ Hz, $\Delta E_s=6$ mV ve $\Delta E=-40$ mV olarak seçilmiştir. Siklosulfamuronun tayini için uygun pH'nın belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, en yüksek pik akımı 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilmiştir.
- Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga adsorptif sıyırma voltametri yöntemi ile kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Siklosulfamuronun pik akımı derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve pik akımı ile derişimi arasında 0,28–3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri 0,085 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve 0,28 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Siklosulfamuronun pik akımının derişimdeki artış ile doğrusal olarak değişmesi, siklosulfamuronun tayininin camısı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılabileceğini göstermiştir.
- Siklosulfamuronun damlayan cıva elektrot üzerinde diferansiyel puls polarografisi ile ve asılı cıva damlası elektrot ve camısı karbon elektrot üzerinde kare dalga sıyırma voltametrisi ile yapılan tayinleri için elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Asılı cıva damlası elektrot kullanılarak gerçekleştirilen kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan çalışmalarda daha düşük tayin sınırlarına inilmiştir. Diferansiyel puls polarografisi ile ise daha yüksek derişimlerde tayin gerçekleştirilebilir. Siklosulfamuronun camısı karbon elektrot kullanılarak yapılan çalışmalarında ise yükseltgenme özellikleri incelenmiştir.
- Siklosulfamuronun indirgenme mekanizmasının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda, kare dalga frekansı ile pik potansiyeli arasındaki bağıntıdan faydalanılmıştır. Buradan transfer edilen elektron sayısı, 2 olarak bulunmuştur. Bulunan sonucun literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca siklosulfamuronun indirgenmesinin, yapısında bulunan primidin halkasının indirgenmesini temel aldığı düşünülmektedir.

Halosulfuron metil

- Halosulfuron metil pestisitinin elektrokimyasal davranışının incelenmesi amacıyla yükseltgenme çalışmaları için camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi kullanılmıştır.
- Halosulfuron metilin camı karbon elektrot kullanılarak gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında, tarama hızı ile pik potansiyellerinin pozitif değerlere kayması ve katodik yönde herhangi bir pikin gözlenmemesi, halosulfuron metilin yükseltgenme tepkimesinin tersinmez olduğunu göstermektedir. Ayrıca tarama hızı ile pik akımı arasındaki bağıntı, halosulfuron metilin elektrot tepkimesine difüzyon ve adsorpsiyon etkisinin birlikte olduğunu göstergesidir.
- Halosulfuron metilin elektrokimyasal olarak tayini için camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemi ile ilk olarak pH taraması çalışması gerçekleştirilmiştir. Halosulfuron metilin elektrokimyasal davranışı pH 1,0 ile 10,0 aralığında incelenmiş ve pH 1,0 ile 5,0 arasında halosulfuron metile ait tek bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Pik potansiyeli pH arttıkça daha az pozitif potansiyellere kaymıştır. Halosulfuron metilin pik potansiyelleri, pH'ya karşı grafiğe geçirildiğinde, eğimi -59,7 mV olan bir doğru elde edilmiştir. Buradan birim pH artışıyla halosulfuron metilin yükseltgenme pikinin 59,7 mV daha az pozitifeye kaydığı anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar, halosulfuron metilin yükseltgenmesinin pH'ya bağlı olduğunu, yükseltgenme tepkimesinin asidik pH'larda daha kolay gerçekleştiğini, bazik pH'lara gidildikçe yükseltgenmenin zorlaştığını ve yükseltgenme tepkimesinde hidrojen iyonunun yer aldığını göstermektedir.
- Halosulfuron metilin kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için en uygun deney koşulları olarak, $E_{acc} = 200$ mV, $t_{acc} = 60$ s, $f = 200$ Hz, $E_s = 6$ mV ve $\Delta E = -50$ mV olarak seçilmiştir. Ayrıca pik akımlarının pH artışı ile değişimi incelendiğinin ve tayin için en uygun ortamın 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi olduğuna karar verilmiştir.

- Halosulfuron metilin tayini için en uygun deney koşulları belirlendikten sonra, bu koşullarda kalibrasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Halosulfuron metilin pik akımı derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve pik akımı ile derişimi arasında 2,47–50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri 0,74 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve 2,47 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Halosulfuron metilin pik akımının derişimdeki artış ile doğrusal olarak değişmesi, halosulfuron metilin tayininin camsı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılabileceğini göstermiştir.
- Halosulfuron metilin baraj suyu ve topraktaki tayinleri için kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Halosulfuron metilin pik akımı derişime karşı grafiğe geçirilmiş ve pik akımı ile derişimi arasında, baraj suyu için 1,4–40,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve toprak için 1,1–40,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında doğrusal bir ilişki gözlenmiştir. Baraj suyu numunesinde yapılan çalışmalarda gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,42 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve 1,40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Toprak numunelerinde ise gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,33 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve 1,10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
- Doğal numunelere ilave edilen halosulfuron metilin tayini için geri kazanım yüzdeleri baraj suyu numuneleri için % 103,8 ile % 106,7, toprak numuneleri için % 108,2 ile % 109,3 aralığında elde edilmiştir. Bağlı standart sapma ve bağlı hata değerleri hesaplanmıştır. Bağlı standart sapma değerlerinin düşük olması sonuçların kesinliğinin ve bağlı hata değerlerinin düşük olması ise sonuçların doğruluğunun yüksek olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan, önerilen yöntemin baraj suyu ve toprağa ilave edilen halosulfuron metilintayini için uygulanabileceği anlaşılmaktadır.
- Halosulfuron metilin camsı karbon elektrot kullanılarak kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için bazı inorganik türlerin ve sık kullanılan bazı pestisitlerin girişim etkileri incelenmiş ve birçok iyon için girişim etkisi gözlenmemiştir. Geri kazanım değerleri % 85,0–108,2 aralığında elde edilmiştir.

Bu sonuçlar halosulfuron metilin tayini için önerilen yöntemin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

- Halosulfuron metilin tayini için önerilen yöntem, halosulfuron metilin ticari ilacı olan Inpul 75WG'deki tayini için de uygulanmıştır. Inpul 75WG % 75 halosulfuron metil (etiketlenen yüzde) içermektedir. Kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile yapılan çalışmalarda, Inpul 75WG'deki halosulfuron metil yüzdesi % 79,56 olarak bulunmuştur. Bağlı standart sapma % 3,22 ve bağlı hata % 6,08 olarak hesaplanmıştır.
- Halosulfuron metilin ticari ilaçtaki tayini için kare dalga Adsorptif sıyırma voltametrisinin yanı sıra karşılaştırmalı yöntem olarak CV kullanılmıştır. CV ile yapılan çalışmalarda, Inpul 75WG içerisinde bulunan halosulfuron metil yüzdesi % 74,7 olarak bulunmuş, bağlı standart sapma % 6,1 ve bağlı hata % 0,4 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen SWAdSV yönteminin doğruluğu ve kesinliği CV yöntemi ile kontrol edilmiş ve sonuçlar t-testi ve F- testi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların istatistiksel analizi yapıldığında her iki metodun her iki metodun doğrulukları ve kesinlikleri arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.
- Halosulfuron metilin ticari ilaçtaki tayini için kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi yönteminin yanı sıra karşılaştırmalı yöntem olarak HPLC kullanılmıştır. HPLC ile yapılan çalışmalarda, Inpul 75WG içerisinde bulunan halosulfuron metil yüzdesi % 75,04 olarak bulunmuş, bağlı standart sapma % 0,07 ve bağlı hata % 0,05 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen SWAdSV yönteminin doğruluğu HPLC yöntemi ile kontrol edilmiş ve sonuçlar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Sonuçların istatistiksel analizi yapıldığında her iki metodun doğrulukları arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.
- Kare dalga frekansı ile halosulfuron metilin pik potansiyeli arasındaki bağıntıdan faydalanılarak, halosulfuron metilin yükseltgenme tepkimesinde yer alan elektron sayısı hesaplanmış ve transfer edilen elektron sayısı, 2 olarak bulunmuştur. Halosulfuron metilin yükseltgenme tepkimesinde, yapısında bulunan metoksi

gruplarının indirgenmesinin yer aldığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan bilgiler ile uyum göstermektedir.

- Halosulfuron metilin farklı sıcaklıklardaki bozunma tepkimesinin hız kinetiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar halosulfuron metilin sıcaklıkla bozunma kinetiğinin birinci dereceden olduğunu göstermektedir. Halosulfuron metilin sıcaklığa bağlı olarak bozunması Arrhenius bağıntısına uymaktadır. Buradan, halosulfuron metilin sıcaklıkla bozunma tepkimesinin aktivasyon enerjisi, $E_a = 49,74 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu da halosulfuronun sıcaklıkla bozunması için yüksek bir enerjinin gerekli olduğunu göstermektedir.
- Bu çalışma ile sulfonilüre grubu pestisitlerden triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin elektrokimyasal davranışları aydınlatılmıştır. Bu pestisitlerin analitik tayinleri farklı voltametrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ön hazırlık gerektirmeyen, hızlı, duyarlı, doğruluğu ve kesinliği yüksek bir yöntem geliştirilmiştir. Sulfonilüre grubu pestisitlerden triasulfuron, siklosulfamuron ve halosulfuron metilin, literatürde elektrokimyasal yöntemler ile tayinine yönelik daha önce yapılmış herhangi bir çalışmaya rastlanmadığından, bu çalışma alanında yeni bir çalışma olarak nitelendirilebilir. Daha sonra yapılacak olan çalışmalarda, geliştirilen bu yöntemin farklı sulfonilüre grubu pestisitlerin tayinleri için kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Ayano, E., Kanazawa, H., Ando, M., Nishimura, T., "Determination and quantification of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection", *Analytica Chimica Acta*, 507 (2): 211-218 (2004).
2. Concialini, V., Lippolis, M. T., Galletti, G. C., "Preliminary studies for the differential-pulse polarographic determination of a new class of herbicides: sulphonylureas", *Analyst*, 114: 1617-1619 (1989).
3. Polati, S., Bottaro, M., Frascarolo, P., Gosetti, F., Gianotti, V., Gennaro, M.C., "HPLC-UV and HPLC-MSn multiresidue determination of amidosulfuron, azimsulfuron, nicosulfuron, rimsulfuron, thifensulfuron methyl, tribenuron methyl and azoxystrobin in surface waters", *Analytica Chimica Acta*, 579 (2): 146-151 (2006).
4. Vulliet, E., Emmelin, C., Chovelon, J. M., Guillard, C., Herrmann, J. M., "Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2): 127-137 (2002).
5. Guibiao, Y., Wei, Z., Xin, C., Canping, P., Shuren, J., "Determination and quantification of ten sulfonylurea herbicides in soil samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection", *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 34 (9): 1207-1212 (2006).
6. Kelley, M. M., Zahnow, E.W., Petersen, W. C., Toy, S. T., "Chlorsulfuron determination in soil extracts by enzyme immunoassay", *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 33 (5): 962-965 (1985).
7. Zahnow, E. W., "Analysis of the herbicide sulfometuron methyl in soil and water by liquid chromatography", *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 33 (3): 479-483 (1985).
8. Lippolis, M.T., Concialini, V., "Differential pulse polarographic determination of the herbicides atrazine, prometryne and simazine", *Talanta*, 35 (3): 235-236 (1988).
9. Olmedo, C., Deban, L., Coca, M., "Electrochemical study of the herbicide Tribenuron Determination in commercial samples", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357 (7): 962-966 (1997).
10. Dzantiev, B. B., Yazynina, E. V., Zherdev, A. V., Plenkhanova, Y. V., Reshetilov, A. N., Chang, S. C., McNeil, C. J., "Determination of the herbicide chlorsulfuron by amperometric sensor based on separation-free bienzyme immunoassay", *Sensor and Actuators B*, 98 (2-3): 254-261 (2004).

11. Drevinek, M., Horak, V., "Voltammetric determination of a pesticide, sulfometuron methyl, via its N-chloroderivative", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 423 (1-2): 83-85 (1997).
12. Ayano, E., Kanazawa, H., Ando, M., Nishimura, T., "Determination and quantification of sulfonylurea and urea herbicides in water sample using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection", *Analytica Chimica Acta*, 507 (2): 211-218 (2004).
13. Pusino, A., Braschi, I., Petretto, S., Gessa, C., "Photodegradation of herbicide triasulfuron", *Pesticide Science*, 55 (4): 479-481 (1999).
14. Lee, Y. D., Kwon, C. H., "High-performance liquid chromatographic determination of cyclosulfamuron residues in soil, water, rice grain and straw", *Korea Journal of Environmental Agriculture*, 23 (4): 251-257 (2004).
15. Bernal, J. L., Jimenez, J. J., Herguedas, A., Atienza, J., "Determination of chlorsulfuron and tribenuron-methyl residues in agricultural soils", *Journal of Chromatography A*, 778 (1-2): 119-125 (1997).
16. Zhou, Q., Wang, W., Xiao, J., "Preconcentration and determination of nicosulfuron, thifensulfuron-methyl and metsulfuron-methyl in water samples using carbon nanotubes packed cartridge in combination with high performance liquid chromatography", *Analytica Chimica Acta*, 559 (2): 200-206 (2006).
17. Guiberteau, A., Galeano, T., Mora, N., Parrilla, P., Salinas, F., "Study and determination of pesticide Imidacloprid by square wave adsorptive stripping voltammetry", *Talanta*, 53 (5): 943-949 (2001).
18. Ni, Y., Qiu, P., Kokot, S., "Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics", *Analytica Chimica Acta*, 516 (1-2): 7-17 (2004).
19. Manisankar, P., Abirama Sundari, P. L., Sasikumar, R., Palaniappan, S. P., "Electroanalysis of some common pesticides using conducting polymer/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode," *Talanta*, 76 (5): 1022-1028 (2008).
20. Manisankar, P., Viswanathan, S., Mercy Pusphalatha, A., Rani, C., "Electrochemical studies and square wave stripping voltammetry of five common pesticides on poly 3,4-ethylenedioxythiophene modified wall-jet electrode", *Analytica Chimica Acta*, 528 (2): 157-163 (2005).
21. Kawata, K., Asada, T., Oikawa, K., "Determination of pesticides in compost by pressurized liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1090 (1-2): 10-15 (2005).

22. Ni, Y., Cao, D., Kokot, S., “Simultaneous enzymatic kinetic determination of pesticides, carbaryl and phoxim, with the aid of chemometrics”, *Analytica Chimica Acta*, 588 (1): 131-139 (2007).
23. Food and Agriculture Organization of the United Nations, “International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides”, *FOA Counsil 1/123, Roma*, 6 (2002).
24. Miller, G. T., “Living in the Environment 12th ed.”, *Wadsworth/Thomson Learning*, Belmont, 275 (2002).
25. Ritter, Stephen K., Feb. 16, *Chemical and Engineering News*, 87(07): 13-20 (2009).
26. Daly, H., Doyen, J.T., Purcell, A.H., “ Introduction to insect biology and diversity, 2nd ed.”, *Oxford University Press*, New York, 279-300 (1998).
27. American Medical Association, “Educational and Informational Strategies to Reduce Pesticide Risks”, *Preventive Medicine*, 26(2): 191-200(1997).
28. Kamrin, M.A., “Pesticide Profiles: toxicity, environmental impact, and fate”, *CRC Press.*, New York, 1-70 (1997).
29. Miller, G.T., “Sustaining the Earth, 6th ed.”, *Thompson Learning, Inc.*, California, 211-216 (2004).
30. Sezer, B., “Metal içeren bazı pestisitlerin alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini”, Yüksek lisans, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-15 (2002).
31. World Health Organization, “The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009”, *WHO WA 240, Stuttgart*, 19-34 (2010).
32. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., “Electrochemical Methods: Fundamentals and Application 2nd ed.”, *John Wiley and Sons, Inc.*, New York, 19-20 (2001).
33. Wang, J., “Analytical Electrochemistry 2nd ed.”, *John Wiley and Sons, Inc.*, New York, 1-26, 28-39, 60-84, 100-114 (2000).
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 (3): 837-842 (2002).
35. Sturm, J.C., Canelo, H., Vergara, L.J., Sqella, J.A., “Voltammetric study of ketterolac and its differential pulse polarographic determination in pharmaceuticals”, *Talanta*, 44 (5): 931-937 (1997).

36. 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 (1): 11-23 (1980).
37. Currie, L.A., "International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature", *Analytica Chimica Acta*, 391 (2): 103 (1999).
38. Beulke, S., Brown, C. D., Fryer, C. J., Beinum, W., "Influence of kinetic sorption and diffusion on pesticide movement through aggregated soils", *Chemosphere*, 57 (6): 481-490 (2004).
39. United States Food and Drug Administration, "Reviewer Guidance, Validation of Chromatographic Methods", *FDA CMC3, Rockville*, 1-29 (1994).
40. O'Dea, J.J., Ribes, A., Osteryoung, J.G., "Square-wave voltammetry applied to the totally irreversible reduction of adsorbate", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 345 (1-2): 287-301 (1993).
41. Lovric, M., Komorsky-Lovric, S., "Square-wave voltammetry of an adsorbed reactant", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 248 (2): 239-253 (1988).
42. Grimshaw, J., "Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry 2nd ed", *Elsevier Science B. V.*, New York, 1-26, 201 (2000).
43. Ni, Y., Qiu, P., Kokot, S., "Study of the voltammetric behaviour of maleic hydrazide and its determination at a hanging mercury drop electrode", *Talanta*, 63(3): 561-565 (2004).
44. Elving, P. J., Pace, S. J., O'Reilly, J. E., "Electrochemical Reduction of Purine, Pyrimidine, and Imidazole in Aqueous Media. Kinetics and Mechanisms", *Journal of the American Chemical Society*, 95(3): 647-658 (1973).
45. Martigny, P., Lund, H., "Electrochemical Reduction Some Pyrimidine Derivatives", *Acta Chemica Scandinavica*, 33 (B): 575-579 (1979).
46. Ishimitsu, S., Kaihara, A., Yoshii, K., Tsumura, Y., Nakamura, Y., Tonogai, Y., "Simultaneous Determination of Azimsulfuron, Flazasulfuron and Halosulfuron-methyl in Grains, Seeds, Vegetables and Fruits by HPLC", *Journal of Health Science*, 48 (4): 335-340 (2002).
47. Degelmann, P., Egger, S., Jürling, H., Müller, J., Niessner, R., Knopp, D., "Determination of Sulfonylurea Herbicides in Water and Food Samples Using Sol-Gel Glass-Based Immunoaffinity Extraction and Liquid Chromatography-Ultraviolet/Diode Array Detection or Liquid Chromatography-Tandem Mass

- Spectrometry”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (6): 2003-2011 (2006).
48. Saha, S., Kulshrestha, G., “Hyrolysis kinetics of the sulfonylurea herbicide Sulfosulfuron”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88 (12): 891-898 (2008).
 49. Beyer Jr, E. M., Duffy, M. J., Hay, J. V., Schluter, D. D., “in Herbicides: Chemistry, Degradetion and Mode of Action, 3th ed”, *Marcel Dekker Inc.*, New York, 117-189 (1988).
 50. Maheswari, S. T., Ramesh, A., “Adsorption and degradation of sulfosulfuron in soils”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 127 (1-3): 97-103 (2007).
 51. Berger, B.M., Wolfe, N.L., “Hydrolysis and Biodegradation of Sulfonylurea Herbicides in Aqueous Buffers and Anaerobic Water-Sediment Systems: Assessing Fate Pathways Using Molecular Descriptors”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (9): 1500-1507 (1996).
 52. Cambon, J.P., Bastide, J., “Hydrolysis Kinetics of Thifensulfuron Methyl in Aqueous Buffer Solutions”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (1): 333-337 (1996).
 53. Dinelli, G., Bonetti, A., Catizone, P. and Galletti, GC, “Separation and detection of herbicides in water by micellar electrokinetic capillary chromatography”, *Journal of Chromatography B*, 656 (1): 275-280 (1994).
 54. Dinelli, G., Vicari, A., Bonetti, A., Catizone, P., “Hydrolytic Dissipation of Four Sulfonylurea Herbicides”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45 (5): 1940-1945 (1997).
 55. Morrica, P., Barbato, F., Iacavo, R.D., Seccia, S., Ungaro, F., “Kinetics and Mechanism of Imazosulfuron Hydrolysis”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(8): 3816-3820 (2001).
 56. Schneiders, G.E., Koeppe, M.K., Naidu, M.V., Horne, P., Brown, A.M., Mucha, C.F., “Fate of rimsulfuron in the environment”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41 (12): 2404-2410 (1993).
 57. Saha, S., Kulshrestha, G., “Degradation of Sulfosulfuron, a Sulfonylurea Herbicide, As Influenced by Abiotic Factors”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (16): 4572-4575 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SARIGÜL, Tuba
 Uyuğu : 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
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	2006

Yayınlar

1. İnam, R., Sarıgül, T., Gülerman, E. Z., Uncu, N., “Polarographic determination of herbicide thifensulfuron methyl/application to agrochemical pesticide, soil, and fruit juice”, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 86 (15), 1135-1149 (2006).
2. İnam, R., Gülerman, E. Z., Sarıgül, T., “Determination of triflumizole by differential pulse polarography in formulation, soil and natural water samples”, Analytica Chimica Acta, 579 (1), 117-123 (2006).

3. Sarıgöl, T., İnam, R., “A direct method for the polarographic determination of herbicide triasulfuron and application to natural samples and agrochemical formulation”, *Bioelectrochemistry*, 75 (1), 55-60 (2009).
4. Sarıgöl, T., İnam, R., “Study and determination of the herbicide cyclosulfamuron by square wave stripping voltammetry”, *Electrochimica Acta*, 54 (23), 5376-5380 (2009).
5. Sarıgöl, T., İnam, R., Aboul-Enein, H. Y., “Electro-oxidation of herbicide halosulfuron methyl on glassy carbon electrode and applications”, *Talanta*, 82 (5), 1814-1819 (2010).

Bildiriler

Uluslararası bildiriler

1. Tuba SARIGÜL, Hülya MERCAN, Recai İNAM, “Study and Determination of the Herbicide Cyclosulfamuron by Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry”, 6th Aegean Analytical Chemistry Days, Denizli-Türkiye (2008).
2. Tuba SARIGÜL, Recai İNAM, “Electrochemical Behavior of Halosulfuron Methyl on Glassy Carbon Electrode: Hydrolysis Kinetics”, 9th International Symposium Pharmaceutical Sciences, Ankara- TÜRKİYE (2009).
3. Recai İNAM, Hülya MERCAN, Tuba SARIGÜL, “Electrochemical Investigation of Some Triazine Pesticides”, 8th International Electrochemistry Meeting TURKEY, Antalya (2009).

Ulusal bildiriler

1. R. İnam, T. Sarıgöl, E. Z. Gülerman, “Triflurizol Pestisitinin Diferansiyel Puls Polarografisi ile Tayini”, XX. Ulusal Kimya Kongresi. Erciyes Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2006).
2. R. İnam, T. Sarıgöl, E. Z. Gülerman, N. Uncu, “Tifensulfuron Metil Herbisitnin Polarografik Tayini/Tarımsal Pestisit, Toprak ve Meyve Suyuna Uygulanması”,

XX. Ulusal Kimya Kongresi. Erciyes Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2006).

Yabancı Dil

İngilizce, İngiliz Kültür Derneği (2002–2003)

Hobiler

Tezhip, Formula 1, Bilgisayar teknolojileri, Doğa Yürüyüşü