

TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GLİFOSAT MADDESİNİN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE MİKTAR TAYİNİ

Ertuğrul NEVCANOĞLU

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Burcu DOĞAN TOPAL

ANKARA
2024

ETİK BEYAN

Ankara Üniversitesi

Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Yüksek Lisans tezi olarak hazırlayıp sunduğum “Glifosat Maddesinin Elektrokimyasal Yöntemlerle Miktar Tayini” başlıklı tez; bilimsel ahlak ve değerlere uygun olarak tarafımda yazılmıştır. Tezimin fikri tümüyle tez danışmanım ve bana aittir. Tezde yer alan deneysel çalışma/araştırma tarafımdan yapılmış olup, tüm cümleler, yorumlar bana aittir.

Yukarıda belirtilen hususların doğruluğunu beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Ertuğrul NEVCANOĞLU

Tarih: 26.07.2024

İmza:

KABUL VE ONAY

Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda
Ertuğrul NEVCANOĞLU tarafından hazırlanan
“Glifosat Maddesinin Elektrokimyasal Yöntemlerle Miktar Tayini” adlı
tez çalışması Jüri tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak OY BİRLİĞİ/OY ÇOKLUĞU
ile kabul/ret edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi:

İmza

Unvanı Adı ve Soyadı

.....Üniversitesi

Jüri Başkanı

İmza

Unvanı Adı ve Soyadı

.....Üniversitesi

Raportör

İmza

Unvanı Adı ve Soyadı

.....Üniversitesi

Üye

Tez hakkında alınan jüri kararı, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu tarafından onaylanmıştır.

İmza

Prof. Dr. Fügen AKTAN

Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Glifosat Maddesinin Elektrokimyasal Yöntemlerle Miktar Tayini

Bu tezde, glifosatın yükseltgenme mekanizması, pH 1,56 - 11,95 aralığında, kalem grafit elektrot (KGE) kullanılarak fosfat, asetat ve Britton-Robinson (BR) tampon çözeltilerinde Dönüşümlü Voltametri (DV), Kare Dalga Voltametrisi, (KDV) ve Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV) yöntemleriyle incelenmiştir. pH 10,95 BR ve pH 8,20 fosfat tampon çözeltilerinde DV ile hız taraması gerçekleştirilmiştir. Glifosatın miktar tayini, pH 8,20 fosfat tamponunda KGE kullanılarak DPV yöntemiyle yapılmıştır. Bu çalışmada yöntem geçerlilik parametreleri değerlendirilmiş ve geliştirilen yöntem, bezelye protein tozu ve çeşme suyu örneklerine uygulanarak geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bezelye Protein Tozu, Çeşme suyu, Glifosat, Voltametri, Yöntem geçerlilik parametreleri.

SUMMARY

Determination of Glyphosate by Electrochemical Methods

In this thesis, the oxidation mechanism of glyphosate was investigated using a pencil graphite electrode (PGE) in the phosphate, acetate, and Britton-Robinson (BR) buffer solutions in the pH range pH 1.56- 11.95. Cyclic Voltammetry (CV), Square Wave Voltammetry (SWV), and Differential Pulse Voltammetry (DPV) methods were employed. A scan rate studies were performed by CV in phosphate buffer solution at pH 8.20 and BR buffer solution at pH 10.95. The quantification of glyphosate was conducted by DPV method with PGE in pH 8.20 phosphate buffer solution. Method validation parameters were evaluated, and the developed method was applied to pea protein powder and tap water samples for recovery studies.

Keywords: Pea protein powder, Tap water, Glyphosate, Voltammetry, Method validation parameters.

İÇİNDEKİLER

Etik Beyan	ii
Kabul ve Onay	iii
Özet	iv
Summary	iv
İçindekiler	vi
Önsöz	viii
Simgeler ve Kısaltmalar	ix
Şekiller	xi
Çizelgeler	xiii

1. GİRİŞ	1
1.1. Pestisitlerin Genel Özellikleri	1
1.2. Pestisitlerin Zararları	1
1.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması	2
1.4.1. Glifosatın bitkilerdeki etki mekanizması	3
1.4.2. Glifosatın toksikokinetik özellikleri	4
1.4.3. Glifosatın toksik etkileri	5
1.6. Glifosat ile Yapılmış Literatür Çalışmaları	6
1.6.1. Voltametrik çalışmalar	6
1.6.2. Spektroskopik çalışmalar	8
1.6.3. Kromatografik çalışmalar	8
2. GEREÇ VE YÖNTEM	10
2.1. Elektrokimya	10
2.2. Elektrokimyasal Hücreler	10
2.3. Elektrokimyada Kütle Aktarımı	11
2.3.1. Difüzyon	11
2.3.2. İyonik Göç	12
2.3.3. Konveksiyon	13
2.4. Elektroanalitik Yöntemler	13
2.4.1. Polarografi	13
2.4.2. Voltametri	14
2.5. Elektrokimyasal Yöntemlerde Kullanılan Elektrotlar	15
2.5.1. Referans elektrot	15
2.5.2. Karşıt elektrot	16
2.5.3. Çalışma elektrodu	17
2.5.3.1. Çalışma elektrodu çeşitleri	17

2.6. Voltametrizde Kullanılan Uyarma Sinyalleri	18
2.6.1. Dönüşümlü (devirli) voltametri	18
2.6.2. Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)	18
2.6.3. Kare dalga voltametrisi (KDV)	19
2.7. Elektrokimyasal Yöntemlerde Validasyon	20
2.7.1. Validasyon (Yöntemde geçerlilik uygulamaları)	20
2.7.2. Validasyon parametreleri	20
2.7.2.1. Seçicilik	20
2.7.2.2. Doğruluk	20
2.7.2.3. Kesinlik	21
2.7.2.4. Doğrusallık ve aralık	21
2.7.2.5. Tayin alt sınırı ve teşhis sınırı	21
2.7.2.6. Sağlamlık	21
2.7.2.7. Stabilité	22
2.7.3. Kullanılan araç ve gereçler	22
2.7.3.1. Deneylerde kullanılan araç ve gereçler	22
2.7.3.2. Deneylerde kullanılan kimyasal ürünler	22
2.7.3.3. Deneylerde kullanılan çözeltiler	23
2.7.3.4. Deneylerde kullanılan tampon çözeltiler	23
2.7.4. Glifosat'ın saflık kontrolleri	25
2.7.5. Glifosat'ın geri kazanım çalışmaları	26
3. BULGULAR	27
3.1. Glifosat Maddesinin Voltametrik Yöntemlerle İncelenmesi	27
3.2. Glifosat'ın Farklı pH'larda Voltametrik İncelenmesi	27
3.2.1. Glifosat'ın dönüşümlü voltametri (DV) ile incelenmesi	27
3.2.3. Glifosat'ın diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile incelenmesi	33
3.2.4. Glifosat'ın dönüşümlü voltametri (DV) yöntemiyle hız taraması	38
3.2.5. Glifosat'ın miktar tayini için geliştirilen metotla yapılan analiz çalışması	44
3.2.6. Geliştirilen yöntemin bezelye protein tozuna uygulanması ve geri kazanım çalışmaları	47
3.2.7. Glifosat'ın bezelye protein tozunda geri kazanımı	49
3.2.8. Geliştirilen yöntemin çeşme suyuna uygulanması ve geri kazanım çalışmaları	50
3.2.9. Glifosat'ın çeşme suyunda geri kazanımı	52
4. TARTIŞMA	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	56

ÖNSÖZ

Analitik Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı sonunda hazırlamış olduğum bu tez çalışmamda, zararlı otlarla mücadele için dünya çapında oldukça yaygın olarak kullanılan, ‘SUPELCO’ firması tarafından satılan ‘Glifosat’ maddesinin Kalem Grafit Elektrot kullanılarak voltametrik yöntemlerle elektrokimyasal davranışı ve miktar tayini çalışılmıştır. Elde edilen veriler ile literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Yüksek lisans öğrenimim, tez konum hakkındaki deneysel çalışmalarım ve tez yazımım süresince, bilimsel esaslara uygun çalışmalar yapmamı sağlayan, akademik ve manevi açıdan hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, tüm hoşgörüsüyle her zaman bana cesaret veren hocam Prof. Dr. Burcu DOĞAN TOPAL’ a çok teşekkür ederim.

Tez jürisinde bulunan kıymetli hocalarım Prof. Dr. Sibel A. ÖZKAN, Doç. Dr. Nurgül KARADAŞ BAKIRHAN ve Prof. Dr. Burcu DOĞAN TOPAL hocalarıma çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübeleri ile her konuda bana destek olan, değerli çalışma arkadaşım Manolya Müjgan GÜRBÜZ’e çok teşekkür ederim.

İdari personel ve çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hiçbir konuda maddi manevi desteğini esirgemeyen canım aileme çok teşekkür ederim.

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Amper
AMPA	Aminometilfosfonik Asit
BH	Bağıl Hata
BSS	Bağıl Standart Sapma
C	Derişim
cm	Santimetre
D	Difüzyon katsayısı
dk	Dakika
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
DV	Dönüşümlü voltametri
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
g	Gram
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
I	Akım
i	Pik akımı
iR	Ohmik direnç
J	Ak1
KDV	Kare dalga voltametrisi
L	Litre

m	Eğim
M	Molar
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mV	Milivolt
n	Elektron sayısı/ Veri sayısı
NaOH	Sodyum Hidroksit
<i>r</i>	Korelasyon katsayısı
s	Sapma
ss	Standart sapma
<i>t</i>	Zaman
TAS	Tayin alt sınırı
TS	Teşhis sınırı
<i>v</i>	Tarama hızı
<i>v_x</i>	Hidrodinamik hız
V	Volt
DSÖ	Dünya Sağlık Örgütü
YPSK	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
μ A	Mikroamper
μ g	Mikrogram
μ L	Mikrolitre

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Glifosatın EPSPS (5–enol–piruvil–şikimat–3–fosfat–sentaz) enzimine etki ederek aminoasit sentezini inhibe ettiği şematik yol	4
Şekil 2.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	11
Şekil 2.2. Derişim farkı nedeniyle moleküllerin rastgele hareketi (Difüzyon)	11
Şekil 2.3. Katı bir elektrota uygulanan potansiyel değişimi sonucu yük göçü.	13
Şekil 2.4. Bir çözeltide karıştırma etkisi	13
Şekil 2.5. Civa damlalı elektrot içeren elektrokimyasal hücre yapısı.	14
Şekil 2.6. Voltametrde sıklıkla kullanılan yöntemlerin voltamogram örnekleri.	15
Şekil 2.7. Standart Hidrojen Elektrotları (SHE) örneği	16
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltamogram örneği.	18
Şekil 2.9. a) DPV için uyarma sinyali, b) DPV voltamogramı.	19
Şekil 2.10. Kare Dalga Voltametrisine ait uyarma sinyalleri örneği.	19
Şekil 3.1. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin BR tamponundaki DV voltamogramları.	28
Şekil 3.2. 2×10^{-4} M Glifosat'ın kalem grafit elektrot ile KDV yönteminde pH 1,56; 2,10; 3,09; 5,94; 6,99; 8,20 fosfat tamponlarındaki voltamogramları.	29
Şekil 3.3. 2×10^{-4} M Glifosat'ın kalem grafit elektrot ile pH 3,66; 4,68; 5,56 asetat tampon çözeltilerindeki KD voltamogramları	30
Şekil 3.4. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 BR tamponundaki KD voltamogramları	31
Şekil 3.5. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 BR tamponundaki KD voltamogramları.	31
Şekil 3.6. KDV yöntemiyle BR tampon çözeltisindeki pH değerlerinin 2×10^{-4} M glifosatın pik potansiyeli üzerine etkisi.	32
Şekil 3.7. KDV yöntemiyle BR tampon çözeltisindeki pH değerlerinin 2×10^{-4} M glifosatın pik akımı üzerine etkisi.	32
Şekil 3.8. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 1,56; 2,1; 3,05; 5,94; 6,99; 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki DP voltamogramları.	34
Şekil 3.9. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 3,66; 4,68; 5,56 asetat tampon çözeltisindeki DP voltamogramları.	35
Şekil 3.10. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 BR tamponundaki DPV voltamogramları.	36
Şekil 3.11. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 BR tamponundaki DPV voltamogramları.	36

Şekil 3.12. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin KGE ile DPV yönteminde farklı tampon çözeltilerindeki pH değerlerinin pik potansiyeli üzerine etkisi.	37
Şekil 3.13. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 10,95 BR tampon çözeltisinde KGE ile DV yönteminde elde edilen hız taraması voltamogramları	38
Şekil 3.14. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 11,05 BR tampon çözeltisindeki $v - i_p$ grafiği	39
Şekil 3.15. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 11,05 BR tampon çözeltisindeki $v^{1/2} - i_p$ grafiği	39
Şekil 3.16. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 10,95 BR tampon çözeltisindeki $\log i_p - \log v$ grafiği.	40
Şekil 3.17. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 8,2 fosfat tamponunda KGE ile DV yönteminde elde edilen hız taraması voltamogramları.	41
Şekil 3.18. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki $v - i_p$ grafiği.	42
Şekil 3.19. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki $v^{1/2} - i_p$ grafiği.	42
Şekil 3.20. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki $\log i_p - \log v$ grafiği	43
Şekil 3.21. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki $E_p - \log v$ grafiği.	44
Şekil 3.22. pH 8,20 fosfat tamponunda KGE ile yapılan kalibrasyon çalışmalarına ait DP Voltamogramları.	45
Şekil 3.23. Glifosat çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.	46
Şekil 3.24. Bezelye protein tozu ortamında DPV yöntemiyle kalibrasyon aralığında bulunan derişimlerdeki voltamogramlar.	47
Şekil 3.25. Bezelye protein tozundan glifosat miktar tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.	48
Şekil 3.26. DPV yöntemiyle kalibrasyon aralığında bulunan derişimlerin voltamogramları.	50
Şekil 3.27. Çeşme suyunda glifosat miktar tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.	51

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1. Glifosatın toksik etkileriyle ilgili yapılan hayvansal deneyler.	5
Çizelge 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar.	22
Çizelge 2.2. Deneylerde kullanılan standart madde bilgileri.	23
Çizelge 2.3. Tampon çözelti bileşikleri.	23
Çizelge 3.1. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile KDV yönteminde BR tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.	28
Çizelge 3.2. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile KDV yönteminde fosfat tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.	29
Çizelge 3.3. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile KDV yönteminde asetat tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.	30
Çizelge 3.4. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile KDV yönteminde pH 2,00–12,00 BRT tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.	32
Çizelge 3.5. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 1,56; 2,1; 3,05; 5,94; 6,99; 8,20 fosfat tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri	34
Çizelge 3.6. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 3,7; 4,7; 5,7 asetat tamponlarındaki pik akım ve potansiyel noktaları.	35
Çizelge 3.7. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 2,0–11,0 BRT tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.	36
Çizelge 3.8. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 10,95 BR tampon çözeltisindeki pik akım ve potansiyel değerleri.	38
Çizelge 3.9. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki pik akım ve potansiyel değerleri.	41
Çizelge 3.10. Glifosat standart çözeltisinin DPV yöntemi ile derişimine karşı pik akımı değişimi.	45
Çizelge 3.11. pH 8,20 fosfat tamponunda DPV yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon doğrusuna ait regresyon sonuçları	46
Çizelge 3.12. Bezelye protein tozu ortamında glifosat tayininde DPV yöntemiyle elde edilen derişim – pik akımı değerleri.	48
Çizelge 3.13. Bezelye protein tozu ortamında glifosat tayininde DPV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon doğrusuna ait regresyon sonuçları	49
Çizelge 3.14. Bezelye protein tozunda 4×10^{-5} M glifosat'ın KGE kullanılarak DPV tekniği ile elde edilen % geri kazanım sonuçları	49
Çizelge 3.15. Çeşme suyu ortamında glifosat tayininde DPV yöntemiyle elde edilen derişim – pik akımı değerleri	51
Çizelge 3.16. Çeşme suyu ortamında glifosat tayininde DPV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon doğrusuna ait regresyon sonuçları	51

Çizelge 3.17. Çeşme suyunda 4×10^{-6} M glifosat'ın KGE kullanılarak DPV tekniğiyle elde edilen % geri kazanım değerleri

52



1. GİRİŞ

İnsan, hayvan sağlığında ve tarım ürünlerinde negatif etkiye sahip olan organizmalara ‘pest’ adı verilmektedir. Pestler; böcekler, akarlar, kemirgenler, yumuşakçalar, mantarlar, yabancı otlar şeklinde sınıflandırılabilir. Bu olumsuz organizmalarla mücadele kapsamında kullanılan bileşenlere ‘Pestisit’ adı verilmektedir.

Pestisitlerin kullanımının çok eski çağlara dayandığı bilinmektedir. Sümerler’in yaklaşık 4500 yıl önce bahçe zararlılarıyla mücadelede kükürt ve arsenik kullandığı kayıtlara geçmiştir. Çinlilerin ise M.Ö. 1000 yıllarında sülfürü bir fumigant olarak kullandıkları bilinmektedir (Tudi vd, 2021).

1.1. Pestisitlerin Genel Özellikleri

Pestisitler, zararlı organizmaların kontrol altına alınması amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir ve tarım, sağlık ve evsel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kimyasallar, hedef organizmaların sinir sistemini, solunum yolunu veya büyüme süreçlerini bozarak etkili olmaktadır. Bazı pestisitler belirli zararlıları hedef alırken, geniş spektrumlu pestisitler birçok farklı türü etkileyebilir. Pestisitler, spreyler, tozlar, granüller ve aerosoller gibi farklı uygulama yöntemleri ile kullanılabilir (FAO). Formülasyon kullanımının amacı ise daha güvenilir olması, çevre ve insan sağlığına daha az zararlı olması ve ekonomik olarak daha ulaşılabilir olmasından kaynaklanır.

1.2. Pestisitlerin Zararları

Pestisitler, tarım ve evsel alanlarda zararlı organizmalarla mücadelede yaygın olarak kullanılırken, çeşitli sağlık sorunları ve çevresel riskleri de doğurabilirler. Akut toksisite, pestisitlerin doğrudan maruziyeti sonucu meydana gelebilen ani ve ciddi sağlık sorunlarını içerir; bunlar arasında deri ve göz irritasyonu, solunum problemleri ve baş ağrısı bulunur. Kronik etkiler, daha önceden gelen herhangi bir sağlık etkisinden bağımsız meydana gelebilir. Birçok tarım işçisi uzun süre düşük doza maruz kalarak kronik etkilenim altında olabilir. Kronik etkiler kanser, doğum defektleri, nörotoksisite, davranışsal bozukluklar, fizyolojik değişiklikler ve üreme üzerindeki etkiler olarak sıralanmaktadır. Çevresel olarak, pestisitler su kaynakları, toprak mikroorganizmaları ve yaban hayatı üzerinde ciddi olumsuz etkilere yol açabilir; biyolojik birikim yoluyla gıda zincirine zarar verebilir ve uzun vadede ekosistem dengesini bozabilir (Richmond, 2021).

1.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler etki ettikleri organizmalara göre;

İnsektisitler: Böcek Öldürücüler

Herbisitler: Zararlı Ot Öldürücüler

Akarisitler: Örümcek Öldürücüler

Rodentisitler: Kemirgen Öldürücüler

Şeklinde sınıflandırılabilirler.

1.3.1. Herbisitler

Yabani otların kontrolünde en sık başvurulan yöntemdir. Kolay uygulanabilir olmaları, ekonomik olarak uygun olmaları ve kısa sürede etki göstermeleri gibi olumlu yönleri herbisitlerin üreticiler tarafından tercihini büyük ölçüde etkilemektedir. Uygulama dönemlerine, etki şekillerine, bitki bünyesinde taşınma özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilirler(Petruzzello. 2012).

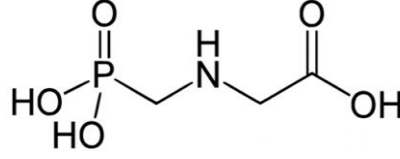
1.4. Glifosat Hakkında Bilgi

Glifosat sistematik ismi N-[(fosfonometril)glisin] olan, bitkilerde aromatik amino asit sentezini inhibe eden ve seçici olmayan, geniş spektrumlu bir herbisittir. Ziraat alanında yabani ot kontrolü için 1970’li yıllarda Roundup® şirketi tarafından üretimine başlanmıştır. ((Bentley ve Haslam, 1990)). Glifosat, dünyadaki herbisit üretiminin yaklaşık %50’sini karşılamaktadır ve yılda ortalama 1,2 milyar ABD doları civarında bir satışa ulaşmaktadır. Yabani otlarla mücadele kapsamında geniş bir kullanım alanına sahip olduğu için dünyada en çok kullanılan herbisittir. Günümüzde yabani otların glifosata direnç geliştirmesine bağlı olarak, bu otların kontrol altına alınması için daha fazla miktarlarda glifosat içerikli farklı formülasyonların kullanımına başvurulmaktadır (Benbrook, 2012).

Fiziksel Özellikleri

Glifosat, beyaz toz formda bir fiziksel özelliğe sahiptir.

Kimyasal Özellikleri



Glifosat Açık Formülü (Alves, Munhoz-Garcia, Nalin, Mendes ve Tornisielo, 2024).

IUPAC İsmi: 2-(fosfonometilamino) asetik asit

Molekül Kütlesi: 169,073 g/mol

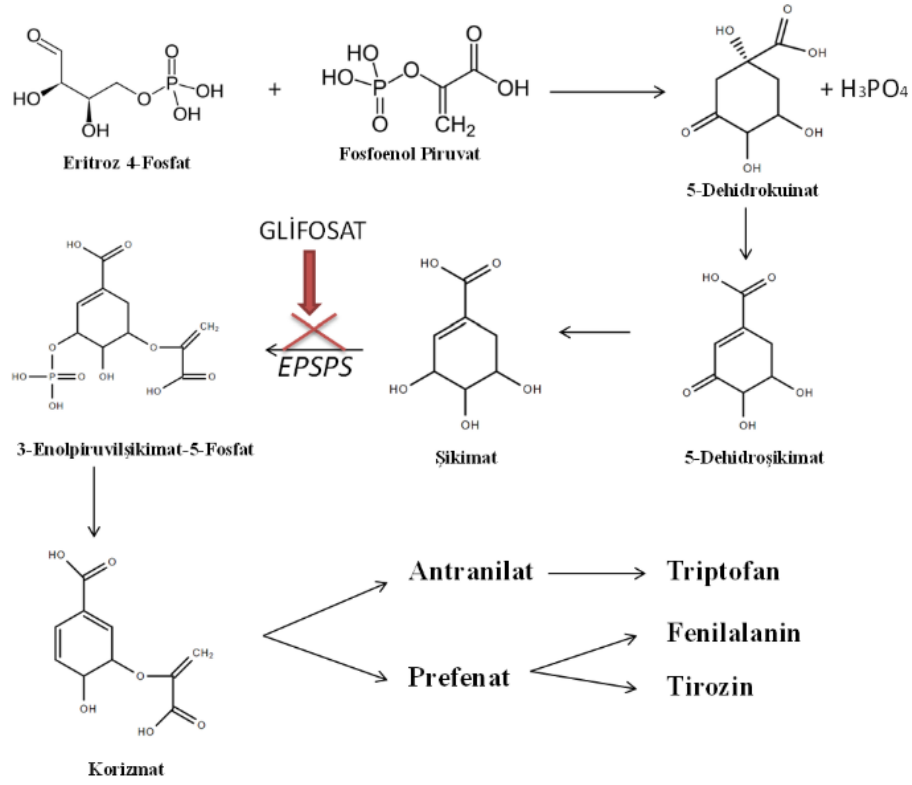
Kapalı Formül: C₃H₈NO₅P

Erime Derecesi: 189,5°C

Suda Çözünürlük: 1000 mg/L⁻¹ (25°C)

1.4.1. Glifosatın bitkilerdeki etki mekanizması

Glifosat; otlar, geniş yapraklı bitkiler, bezelye, mısır, ağaç gibi bitkisel türlerde etki gösteren, organik fosfor temelli bir herbisittir. Glifosat bitkilerde büyümede rol alan aromatik amino asitlerin üretimine etkide bulunur. Şikimat yoluna yalnızca bitkiler ve mikroorganizmalar sahiptir. Yabancı otlarda oluşan dirençten dolayı daha yüksek dozlara olan ihtiyaç, glifosatın son on yıldaki kullanım miktarını tehlikeli ölçüde yükseltmektedir. Bu artan kullanım miktarları sonucunda toprakta, yer altı ve yer üstü su kaynaklarında oldukça yüksek oranda herbisit varlığına rastlanmaktadır(Serra, Estienne, ve Dupont, 2021).



Şekil 1.1. Glifosatın EPSPS (5-enol-piruvil-şikimat-3-fosfat-sentaz) enzimine etki ederek aminoasit sentezini inhibe ettiği şematik yol (Williams ve ark., 2000).

1.4.2. Glifosatın toksikokinetik özellikleri

Glifosat, yaygın olarak kullanılan bir herbisittir ve vücuda alındıktan sonra belirli toksikokinetik özellikler sergiler. Oral yolla alındığında, sindirim sisteminden yaklaşık %23 oranında emilirken, deri yoluyla emilimi %2 civarındır. Glifosat, vücutta geniş bir dağılım göstermeyip başlıca böbreklerde ve karaciğerde birikmektedir. Kan-beyin bariyerini geçemediği için merkezi sinir sistemine sınırlı erişimi vardır. Araştırmalar, glifosatın böbrek, karaciğer ve kemik gibi dokularda birikebileceğini göstermektedir. Vücutta büyük ölçüde metabolize edilmez; ana metaboliti aminometilfosfonik asittir (AMPA), ancak bu metabolit sınırlı miktarlarda oluşur. Glifosatın büyük bir kısmı değişmeden idrar yoluyla atılır ve atılım yarı ömrü 3 ila 14 saat arasındadır. Hayvan çalışmaları, glifosatın %20-30'unun idrarla, %70-80'inin ise fekal yolla atıldığını göstermektedir. Glifosatın akut toksisitesi düşüktür; farelerde LD50 (yarı ölümcül doz) değeri yaklaşık 5,600 mg/kg olarak belirlenmiştir. Ancak, kronik maruziyet durumunda potansiyel sağlık riskleri bulunmaktadır. Bazı çalışmalar, glifosat maruziyetinin kanser riski ile ilişkili olabileceğini ve hormon sistemi ile üreme sistemi üzerinde olumsuz etkiler yaratabileceğini öne sürmektedir. Bu bilgiler ışığında, glifosatın

vücutta nasıl hareket ettiğini ve uzun vadeli etkilerini anlamak önemlidir (Gillezeau ve diğerleri, 2019).

1.4.3. Glifosatın toksik etkileri

Glifosatın toksik etkileri hem akut hem de kronik maruziyet durumlarında çeşitli sağlık sorunlarına neden olabilir. Akut toksisite durumunda, glifosatın oral yolla yüksek miktarda alınması gastrointestinal semptomlara yol açabilir, deriye temasında hafif tahriş ve gözle temasında ciddi tahriş meydana gelebilir. Solunum yollarında tahriş de olasıdır. Kronik maruziyette, glifosatın kanser riski, hormonal bozukluklar, böbrek ve karaciğer hasarı ve nörotoksisite gibi etkileri olabilmektedir. Çevresel olarak, glifosat su ekosistemleri ve toprak mikrobiyomu üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Bu etkiler, çeşitli kaynaklar tarafından belgelenmiştir (Milesi, Lorenz, Durando, Rossetti ve Varayoud, 2021) . Glifosatın karaciğer ve böbrekler, sinir sistemi, üreme sistemi, gebelik dönemindeki etkilerini tahmin edebilmek için hayvanlar üzerinde deneyler yapılarak bir sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır. Çizelge 1.1.'de glifosatın toksik etkileriyle ilgili yapılan hayvansal deneyler derlenmiştir(Bradberry, Proudfoot ve Vale, 2004).

Çizelge 1.1. Glifosatın toksik etkileriyle ilgili yapılan hayvansal deneyler.

Çalışma	Doz/Konsantrasyon	Etkiler	Kaynak
Cyprinus carpio (sazan balığı)	5mg/L 96 saat	Karaciğer ve böbrek hasarı, oksidatif stres	(Cattaneo ve diğerleri, 2011)
Wistar sıçanları	50mg/kg	Fetüslerde enzimatik aktivite değişiklikleri, oksidatif stres	(De Souza Filho, Sousa, Da Silva, De Sabóia-Morais ve Grisolia, 2013)
Wistar sıçanları	500mg/kg	Erkek üreme fonksiyonlarında bozulma, hücre ölümü	(De Souza Filho ve diğerleri, 2013)
Balb/c fareleri	200mg/kg	Davranış değişiklikleri, nörotoksisite	(Cattaneo ve diğerleri, 2011)
Poecilia reticulata (guppy balığı)	10 mg/L	DNA hasarı, mutajenite	(Talyn, Muller, Mercado, Gonzalez ve Bartels, 2023)
Toprak Solucanı	100 mg/kg	Biyokimyasal değişiklikler, toksisite	(Correia ve Moreira, 2010)
Gelişimsel Toksisite (Tavşan)	175–350 mg/kg/gün		ATSDR ToxGuide
Daphnia magna (su piresi)	1 mg/L	Yaşlanmaya bağlı toksisite, üreme bozuklukları	(Hernández-Zamora, Rodríguez-Miguel, Martínez-Jerónimo ve

Nörotoksisite (Sıçan)	50–200 mg/kg/gün	Davranış değişiklikleri, motor bozukluklar	Martínez-Jerónimo, 2023) SpringerLink
Mutajenite (Bakteri)	Mevcut Değil	Mutajenik etki gözlemlenmemiştir	ATSDR ToxGuide
Balık (Sazan)	5 mg/L	Solungaçlarda epitel hiperplazisi ve subepitelyal lezyonlar	Environmental Chemistry Letters
Daphnia magna (Tatlı su kabuklusu)	Mevcut Değil	Klon ve yaşa bağlı toksisite	Environmental Chemistry Letters
Eisenia foetida (Toprak solucanı)	Mevcut Değil	Büyüme geriliği	Environmental Chemistry Letters
Poecilia reticulata (Tatlı su balığı)	Mevcut Değil	Genotoksik ve mutajenik etkiler	Environmental Chemistry Letters
Tavşan (Pre ve postnatal toksisite)	Mevcut Değil	Pre ve postnatal toksisite	Environmental Health
Sprague–Dawley sıçan (24 ay maruziyet)	Mevcut Değil	Tümör oluşumu	Environmental Health

1.6. Glifosat ile Yapılmış Literatür Çalışmaları

1.6.1. Voltametrik çalışmalar

Glifosat tayinine yönelik analitik yöntemler kullanılarak yapılan araştırmalara bakıldığında, kalem grafit elektrot kullanılarak yapılmış çalışmaların çevre analizine yönelik olduğu, ve gıda maddelerindeki kalıntılarına ait bir çalışma olmadığı tespit edilmiştir.

Pablo Martinez Gil ve ark. (2013) tarafından, Amonyum nitrat ve biyolojik numunelerde tamponlu su ortamında glifosat miktarını ölçmek için metal çalışma elektrotları ve DPV yöntemi kullanılmıştır. Günümüzde sudaki glifosat kirliliği izlenmektedir ancak ölçüm teknikleri yavaş ve pahalıdır. Glifosat kalıntıları genellikle organik maddelerin ve gübrelerin bulunabileceği kırsal kesimdeki sularda görülmektedir. Glifosat insan idrarında kompleks oluşturduğundan bu bileşikler dikkate alınmıştır. 5×10^{-5} M ile 5×10^{-4} M aralığında değişen beş farklı konstanrasyonlu glifosat çözeltilerinde voltametrik ölçümler yapılmıştır. Analiz yapılırken iki farklı metal içerikli sensör geliştirilmiştir. Elde edilen voltametrik veriler, glifosatu incelenen diğer bileşiklerden ayırmamızı sağlamaktadır. Bu modelde belirleme katsayısı (R^2) = 0,977 olduğundan model istatistiksel olarak geçerli kabul edilmektedir.

Luis Angel Zambrano–Intriago ve ark. (2023) tarafından, yaban turbundan elde edilen peroksidaz enzimi ile basit, uygun ve doğru bir elektrokimyasal biyosensör geliştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot kullanılmıştır. Glifosatın belirlenmesi için

geliştirilen biyosensörün karakterizasyonu ve analitik uygulamaları için DV ve amperometri yöntemleri kullanılmıştır. Biyosensörün çalışma mekanizması peroksidaz enziminin glifosat tarafından inhibe edilmesine dayanır. Optimum deneysel koşullar altında biyosensör, 0,1–10 mg konsantrasyon aralığında doğrusal bir yanıt vermiştir. Tayin limiti $0,025 \pm 0,002 \text{ mg.L}^{-1}$ olarak kayıt edilmiştir. Önerilen biyosensör yüksek tekrarlanabilirlik, yüksek analitik performans ve doğruluk göstermiştir. Oluşturulan biyosensörün diğer pestisitlere, organik asitlere ve inorganik tuzlara karşı da seçici olduğu kanıtlanmıştır. Gerçek numuneler üzerinde yapılan uygulama, $\%98,18 \pm 0,11$ ile $\%97,32 \pm 0,23$ arasında değişen geri kazanım oranları göstermiştir. Önerilen biyosensörün, çevre analizlerinde Glifosat tayini için etkili ve kullanışlı olduğu rapor edilmiştir.

Mohammead–Bagher Gholivand ve ark. (2018) tarafından, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNTS)–iyonik sıvı (IL) kompoziti ve Bakır-Oksit nanoparçacığı (CuO) içeren, içi boş nanofiber ile modifiye edilmiş bir elektrokimyasal sensor üretilmiştir. Çalışma elektrodu olarak KGE seçilmiştir. DPV kullanılarak gerçek numunelerde glifosat tayini elde etmek hedeflenmiştir. pH, ekstraksiyon süresi ve karıştırma hızı gibi parametreler incelenmiştir. Pik akımı ve konsantrasyon arasındaki ilişki, 1,3 nM’lik bir tespit limiti ve 5 nM – 1,1 µM ($R^2 = 0,9988$) parametrelerinde bir doğrusallık değerine sahiptir. Seçilen parametreler sensörün benzer yapıya sahip bileşiklerin, fungusitlerin ve insektisitlerin varlığında glifosat tayini için kullanılabileceğini göstermiştir. Geliştirilen tekniğin uygulanabilirliği gerçek numuneler ile kontrol edilmiş olup standart performanslı yöntemlerin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Jaqueline S. Santos ve ark. (2020) tarafından, grafit oksit macun elektrotu (GrO–PE) kullanılan basit,ucuz ve etkili bir elektroanalitik yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Optimum deneysel koşullar altında geliştirilen sensör; Yeraltı suyu örneklerinde, soya fasulyesinde ve marul ekstratlarında glifosat miktar tayini için $1,8 \times 10^{-5} - 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ değerleri aralığında bir doğrusallığa sahiptir. Geliştirilen bu sensör yüksek tekrarlanabilirlik ve iyi bir hassasiyet performansı sergilemiştir. GrO–PE sensörü $\%98 - \%102$ arasında değişen geri kazanılabilirlik oranıyla gerçek numunelerdeki glifosat kalıntılarını belirlemek için uygulanmıştır. Sonuçlar, geliştirilen biyosensörün glifosat tespiti için etkili ve kullanışlı olduğunu, zahmetli modifikasyonlara gerek duyulmadığını göstermiştir ve çevre analizleri için kullanılabilecek bir araç olduğunu ortaya koymuştur.

Chao Zhang ve ark. (2017), yaptığı çalışmada salatalık ve musluk suyu örneklerinde glifosatın tespiti için moleküler baskılı poliprol (MBPP) bazlı bir elektrokimyasal sensör

geliştirilmiştir. Çalışmada DV yöntemi kullanılmıştır. Optimum deneysel koşullar altında, hekzasiyanoferrat/ hekzasiyanoferritin DPV pik akımları $0,27 \text{ ng.mL}^{-1}$ ($S/N = 3$) tespit limitiyle, $5 - 800 \text{ ng.mL}^{-1}$ aralığında glifosat konsantrasyonuyla doğrusal olarak tespit edilmiştir. Geri kazanım sonuçları $\%72,7 - \%98,96$ değerleri arasında değişmektedir. Önerilen sensörün yüksek seçicilik ve iyi stabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir. Glifosatu hassas ve hızlı bir şekilde tespit edebildiği rapor edilmiştir.

1.6.2. Spektroskopik çalışmalar

M. Resul Jan ve ark. (2009), yaptığı çalışmada çevresel ve biyolojik numunelerde glifosat tayini için basit bir seçici spektrofotometrik yöntem geliştirmiştir. Glifosat, ditiyokarbamik asit oluşturmak için karbon disülfür ile reaksiyona sokulmuştur ve amonyak varlığında bakır ile kompleks hale getirilmiştir. Elde edilen sarı renkli bakır ditiyokarbamat kompleksinin absorbansı $1,864 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ molar absopivite ile 435 nm 'de ölçülmüştür. Analitik parametreler optimize edilmiştir ve $1,0 - 7 \text{ µg.mL}^{-1}$ değerinde Beer yasasına uyulmuştur. Kompleksin bileşim oranı Job metoduyla $1,06 \times 10^5$ değerine sahip bir sabit değer ile bakır (2:1) glifosat kompleksi gözlenmiştir. Glifosat sırasıyla $1,1$ ve $3,7 \text{ µg.mL}^{-1}$ teşhis ve tayin alt sınırıyla kayda değer bir şekilde belirlenmiştir. Toprak, buğday taneleri ve su numunelerindeki geri kazanım değerleri sırasıyla $\%80,0 \pm 0,46 - \%87,0 \pm 0,28$; $95,0 \pm 0,88 - \%102,0 \pm 0,98$ ve $\%85,0 \pm 0,68 - \%92,0 \pm 0,37$ olarak elde edilmiştir.

Martin Andreas Amberger ve ark. (2023), tarafından yapılan çalışmada bir optik immünosensör, içme suyu örneklerinde glifosat herbisitinin belirlenmesi için Beyaz Işık Yansıma Spektroskopisi üzerine dayalı olarak tanımlanmıştır. Biyosensör, bir SiO_2/Si çip üzerinde gerçekleşen biyomoleküler etkileşimlerin etiket içermeyen gerçek zamanlı izlenmesine imkan tanımıştır. Testten önce, kalibratörlerde ve/veya örneklerde glifosatın suksinik anhidrit ile türetilmesi işlemi uygulanmıştır. Optimize edilmiş test protokolü altında, 10 pg.mL^{-1} algılama limitine ulaşılmıştır. Şişelenmiş ve musluk suyu örneklerinde $\%90,0 - \%110$ arasında değişen geri kazanım değerleri belirlenmiş ve yöntemin doğruluğu gösterilmiştir.

1.6.3. Kromatografik çalışmalar

Alistair K. Brown ve ark. (2024), tarafından yapılan çalışmada glifosatın ana dönüşüm maddesi olan aminometanfosfonik asit (AMPA) incelenmiştir. Bu çalışmadan geliştirilen yöntem önceden standardize edilmiş yeni bir yüklü yüzey C18 kolonu, ultra-yüksek performanslı sıvı kromatografi-kütle spektrometrisi (UYPSK-KS), polarite değiştirme ve

doğrudan enjeksiyon ile birleştirilmiştir. Yöntem, Winnipeg Şehri ve Kanada'nın kırsal Manitoba bölgesinden toplanan klorlu musluk suyu ve nehir örneklerine uygulanmıştır. Doğrulanmış yöntem hem musluk suyunda hem de yüzey suyunda 2 ve 20 µg.L⁻¹ konsantrasyonlarında iyi bir doğruluk sağlamıştır. Geliştirilen yöntem, yüksek verimlilikli örnekleme ve sağlam sonuçlar üretebilen nicel yöntemlere ihtiyaç duyan izleme ve risk değerlendirme programlarını desteklemek için geçerlidir.

Martin Andreas Amberger ve ark. (2023) tarafından, çeşitli gıda matrislerinde doğrudan glifosat herbisitinin, ana bozunma ürünü olan aminometilfosfonik asitin (AMPA) ve glufosinatın belirlenmesi için hızlı ve güvenilir bir yöntem sunulmaktadır. Yöntem, birçok laboratuvarında bulunan elektrosprey iyonizasyonlu (LC–ESI–MS/MS) tandem kütle spektrometresine bağlı ticari bir yüksek performanslı sıvı kromatograf ile birlikte kullanılan, MS–uyumlu su içinde %0,8 formik asit içeren iyon kromatografisi (IC)–kolonu ile yapılmıştır. Zaman alıcı temizleme prosedürlerinin olmaması nedeniyle, greyfurtta AMPA için %91'e kadar olan güçlü matris etkileri (ME) solvent bazlı standartlarla karşılaştırıldığında gözlemlenebilir. Örnekleme matrisleri elma, mantar, greyfurt, keten tohumu, kırmızı mercimek ve buğday için glifosat, AMPA ve glufosinat için sırasıyla 0,09 ila 0,8, 0,04 ile 1 ve 0,2 ile 2 µg/kg aralığında belirlenmiş doğrusal aralık elde edilmiştir.

Manuela Kim. (2007) çalışmalarında, glifosat örneklerinde N nitrofo glifosatin belirlenmesi için basit ve seçici bir yüksek performanslı sıvı kromatografisi (YPSK) yöntemi geliştirmiştir. Analitin ayrılmasında 2,50 mm × 4,00 iç çap, 15 µm parçacık boyutuna sahip bir kolon kullanılmıştır (akış hızı 1,0 mL.dk⁻¹). Ayrıştırma işleminden sonra elüat, 95°C'de, termostatlı bir banyoda %0,3 sülfamid (a/h), %0,03 (a/s) [N–(1 naftil)etilendiamin] ve 4,5 M derişimli HCl içeren bir kolorimetrik reaktifle türetilmiştir. Bu tespit etme işlemi 546 nm'de yapılmıştır. Bu işlemde yapılan tüm aşamalar, minimum analit kullanma prosedürüne uygun olarak yapılmıştır. İşlemde kullanılan parametreler Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü tarafından belirlenen tolere edilebilir maksimum değerlerden düşüktür (Kim, Stripeikis, Iñón ve Tudino, 2007).

Bu çalışmanın birinci amacı, KGE kullanarak glifosatin elektrokimyasal davranışlarını pH taraması, madde derişimi, hız taraması açısından DV, KDV ve DPV yöntemleriyle incelemektir. İkinci aşamada ise, bu yöntemler kullanılarak geliştirilecek voltametrik yöntemin validasyonunun yapılması ve glifosatin gıda maddeleri ile çeşme

suyunda miktar tayininin doğru ve güvenilir bir şekilde gerçekleştirilmesi, ayrıca geri kazanım çalışmalarının planlanması amaçlanmıştır.

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Elektrokimya

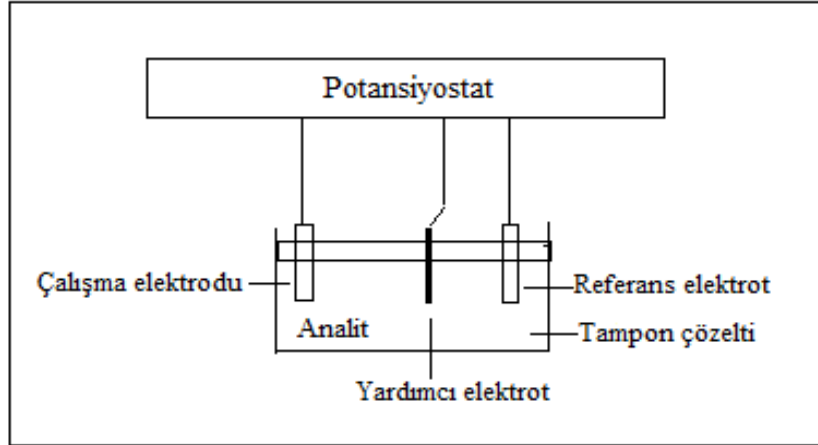
Elektrokimya, çözeltilerin elektriksel özelliklerine dayanarak nicel ve nitel analizler yapılan, bir analitik kimya dalıdır. Bu bilim dalı, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşimi sonucu meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerinin elektrik enerjisine dönüşüp incelenmesiyle ilgilenmektedir (Allen J. Bard vd. 2023)

Elektroanalitik analizlerde sıklıkla kullanılan yöntemler arasında, potansiyometri, voltametri kondüktometri ve kulometri bulunur. Bu tekniklerin yüksek hassasiyet, kolay numune hazırlığı, hız, düşük tespit sınırı ve ekonomik olmaları gibi avantajları vardır. Elektrokimyasal reaksiyonlar, yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleridir ve elektrokimyasal hücrelerde gerçekleşir. Bu hücreler, analizi yapılacak maddeyi içeren bir çözelti, maddenin kimyasal reaksiyona girdiği elektrotlar ve bu sistemi birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Hücredeki iyon veya moleküller, katot olarak adlandırılan elektrotta elektron alarak indirgenir. İndirgenme işlemi sonucunda, anot olarak adlandırılan elektrotta ise iyon veya moleküller elektron vererek yükseltgenir. Elektrotlarda gerçekleşen bu reaksiyonlar, dış devrede belirli sayıda elektronun iletilmesine neden olur. Elektrik yükü, elektrotları bağlayan devredeki metalik kısımlarda elektronlar tarafından taşınırken, çözeltide bu taşıma işlemi iyonların aracılığıyla gerçekleşir (Appleby, 1999).

2.2. Elektrokimyasal Hücreler

Elektrokimyasal hücreler, kimyasal reaksiyonlar yardımıyla elektrik enerjisi üreten aygıtlardır. Tam tersi şekilde elektrik enerjisi de bu hücrelere uygulandığında kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir. Bu akımın üretildiği hücrelere elektrolitik ya da galvanik hücreler denir. Elektrokimyasal hücrelerde analit içeren bir çözelti ve bu analitin kimyasal reaksiyona dönüşmesine yardımcı olan elektrotlar bulunur. Son noktada ise elektrotların bağlandığı bir dış devre vardır.

Hücredeki elektrot sayısına göre iki elektrotlu ya da üç elektrotlu sistemlerle çalışılmaktadır. İki elektrotlu hücreler çalışma elektrodu ve referans elektrot barındırmaktadır. Üç elektrotlu sistemlerde ise yüksek direnç barındıran çözeltilerdeki ohmik direnç nedeniyle (iR) istenilen cevaplar alınamayabilir. Bu sebeple akım geçişinde daha güvenilir bir ortam sağlanması adına üçüncü bir elektroda ihtiyaç duyulmaktadır. Bu elektrot karşıt elektrot olarak adlandırılmaktadır (1959; Bard, Faulkner ve White, 1959).



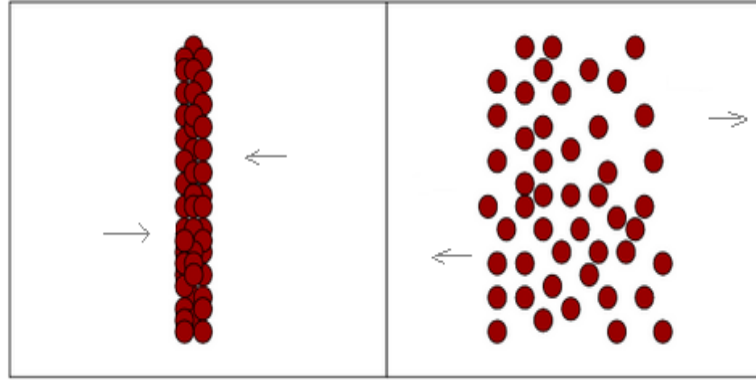
Şekil 2.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

2.3. Elektrokimyada Kütle Aktarımı

Metallerde iletkenlik elektronlar tarafından, çözeltilerde ise iyonlar tarafından sağlanır. Bir çözeltinin elektrik iletkenliğine sahip olması için iyonların elektroda ulaşması gerekmektedir. Kütle taşınması işleminde üç temel prensip bulunmaktadır.

2.3.1. Difüzyon

Elektrot reaksiyonları (indirgenme veya yükseltgenme) sonucu, yüksek konsantrasyonlu ana çözeltiden düşük konsantrasyonlu elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin kendiliğinden taşınması olayıdır. Difüzyonun bu konsantrasyon farkına bağlı olması, analitik açıdan büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.2. Derişim farkı nedeniyle moleküllerin rastgele hareketi (Difüzyon)

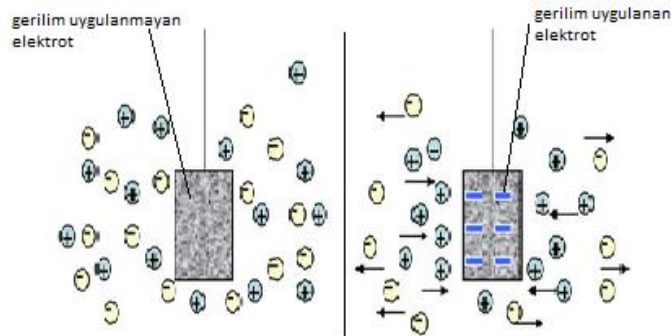
Bir madde, konsantrasyon gradiyentine (farkına) bağılı olarak bir bölgeden diğerine taşınır. Bu yasa, sabit bir zaman diliminde gerçekleşen akışı tanımlar.

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

J_i difüzyon akışı, D_i difüzyon katsayısını, $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ konsantrasyon gradiyentini temsil eder (Bard, 1959).

2.3.2. İyonik Göç

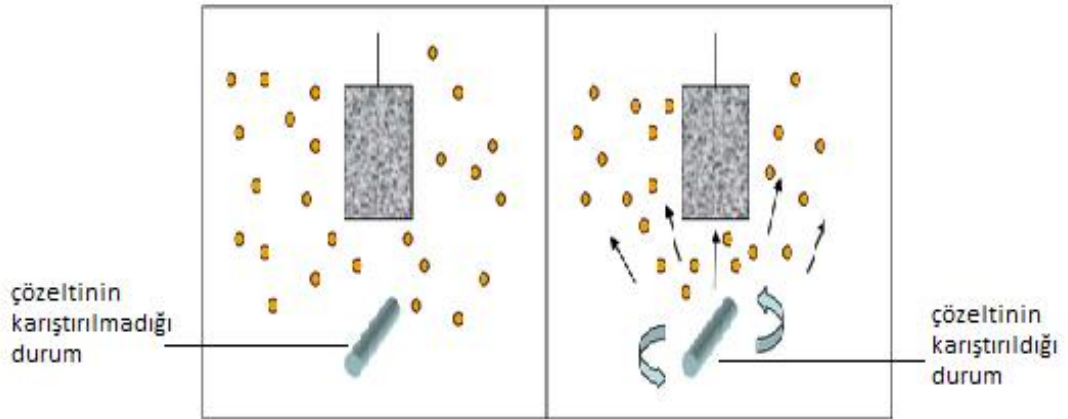
Elektronların sahip olduğu potansiyellerin oluşturduğu elektriksel alanın etkisiyle, iyonların maruz kaldığı elektrostatik kuvvetler iyonik göçe neden olur. Elektrik alanı tarafından uygulanan kuvvet ile yönlendirilir ve bu kuvvet, çözelti içindeki pozitif yüklü iyonların katoda, negatif yüklü iyonların ise anoda doğru hareket etmesine neden olur. Özellikle voltametriye iyonik göç istenmeyen bir durumdur. Bu durumun ortadan kaldırılması için ortama destek elektrolit denen tuz, asit, baz ve çeşitli tampon çözeltileri eklenir ve iyonik göç büyük ölçüde engellenir(Sipa, Brycht ve Skrzypek, 2018) .



Şekil 2.3. Katı bir elektrotta uygulanan potansiyel değişimi sonucu yük göçü.

2.3.3. Konveksiyon

Konveksiyon, çözelti türlerinin karıştırma ya da elektrotu döndürme gibi fiziksel hareketlerle taşınımıdır. Çözeltideki kütle taşınımını artırarak analitlerin elektrot yüzeyine ulaşması hedeflenir.



Şekil 2.4. Bir çözeltide karıştırma etkisi.

2.4. Elektroanalitik Yöntemler

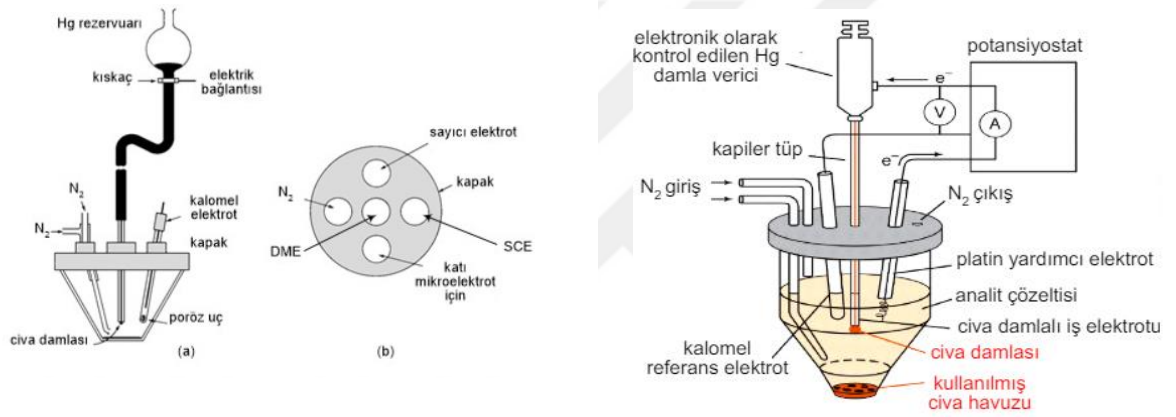
Elektrokimyasal analizler, incelenecek bir kimyasal maddenin konsantrasyonunu belirlemek veya maddeye kimyasal bir reaktivite kazandırmak amacıyla potansiyel, yük veya akım ölçümlerini içeren yöntemlerdir. Bu teknikler, yalnızca analitin toplam konsantrasyonu hakkında bilgi vermekle kalmaz, aynı zamanda bir çözeltideki bileşenlerin yükseltgenme durumları hakkında da bilgi sağlar. Elektrokimyasal analizler, oldukça düşük tayin limitlerine ulaşabilmesi ve az miktarda madde ile analiz yapabilmesi, düşük maliyetli olması, kolay uygulanabilirlik sağlayabilmesi, analitlerin ön saflaştırma gerektirmemesi, az çözücü kullanımı gerektirmesi, belirli bir elementin özel bir yükseltgenme basamağına spesifik olması ve yüksek hassasiyete sahip olması gibi özelliklerinden dolayı avantajlar sağlamaktadır.

2.4.1. Polarografi

1922 yılında Çek kimyager Jaroslav Heyrovsky, polarografi tekniğini keşfetmiştir. Polarografi, voltametrik yöntemlerin tamamının kullanıldığı bir tekniktir. Bu keşif, elektrokimyanın başlangıcı olarak kabul edilmiştir ve Heyrovsky'ye 1959 yılında Nobel Ödülü kazandırmıştır(NobelPrize.org.).

Polarografik analizler genellikle sulu çözeltilerde gerçekleştirilir, ancak gerektiğinde diğer çözücüler de kullanılabilir. Kantitatif analizlerde optimum konsantrasyon aralığı 10^{-2} – 10^{-4} M'dir. Polarografik analizler, yaklaşık 10^{-5} M'ye kadar olan düşük konsantrasyonlarda elektroaktif bileşenlerin tespitini sağlar ve bu yöntem, duyarlılığı açısından bir çok teknikten daha üstündür (Ozkan ve Uslu, 2016).

Polarografinin diğer yöntemlerden ayrıldığı nokta, elektrot olarak "civa damlalı" elektrot kullanılmasıdır. Polarografi, elektrokimyasal sistemlerin kinetiği, elektroaktif maddelerin konsantrasyonları ve redoks reaksiyonlarının mekanizmaları hakkında bilgi sağlar. Bu özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel, çevresel ve farmasötik uygulamalarda yaygın olarak kullanılır.



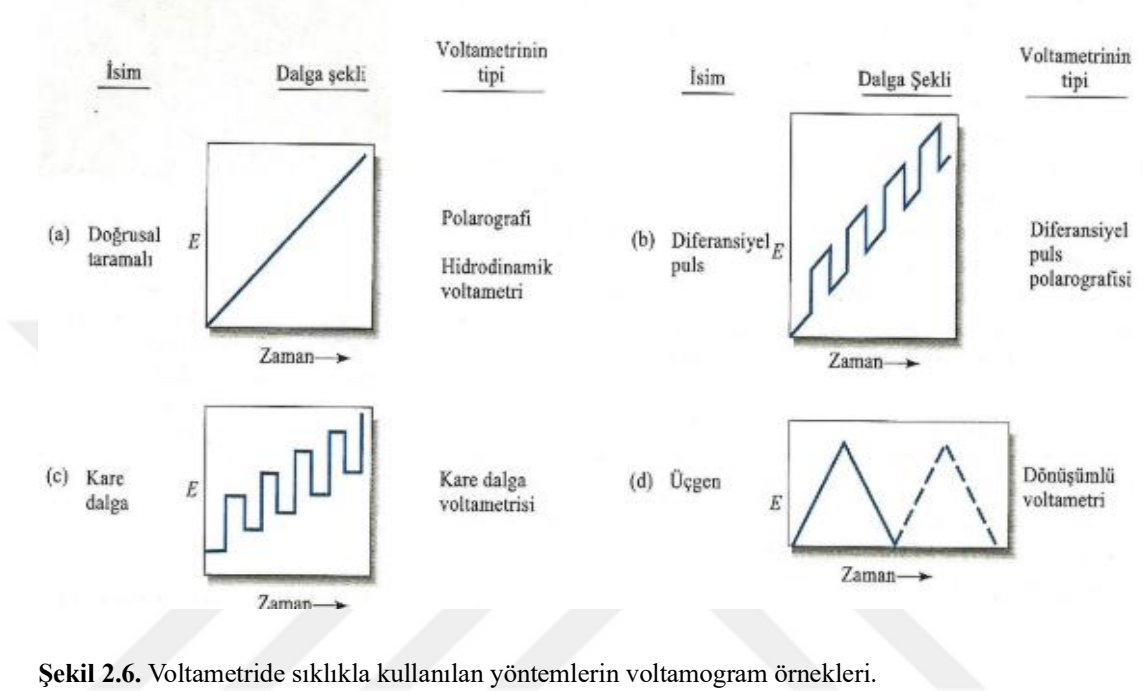
Şekil 2.5. Civa damlalı elektrot ve hücreler (Besergil: 2016) .

Civa damla elektrodun, kullanımı kısıtlayan önemli dezavantajları vardır ve bu dezavantajlardan dolayı alternatif elektrot çeşitlerinin kullanımına başlanılmıştır. En büyük dezavantajı içerdiği civanın yükseltgenmesi durumudur. Bu özelliğinden dolayı elektrotun anot olarak kullanımı sınırlı kalır. +0,4V'dan yüksek potansiyel uygulamalarında civa(1) iyonu oluşur ve bu esnada okunan akım değeri, çözeltideki diğer yükseltgenebilen akım değerlerini örter. Diğer dezavantajları ise kullanımının çok kolay olmaması ve tıkanması durumudur (Besergil: 2016).

2.4.2. Voltametri

Voltametri, elektrokimyasal analizde yaygın olarak kullanılan, polarografiden türetilen bir tekniktir. Bu teknik, bir elektrot sistemine uygulanan potansiyelin değiştirilmesiyle oluşan akımın ölçülmesi prensibine dayanır. Voltametrik analiz, analitlerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde yüksek hassasiyet sunar ve çeşitli elektrokimyasal

olayların kinetik ve mekanik incelemeleri için kullanılır. Teknik, DV, DPV ve KDV gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Her yöntemin, analitlerin tespit limitleri ve duyarlılık açısından farklı avantajları ve uygulama alanları vardır. Voltametri, biyokimya, çevre analizi, gıda güvenliği ve malzeme bilimleri gibi geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Ahluwalia,2023).



Şekil 2.6. Voltametriye sıklıkla kullanılan yöntemlerin voltamogram örnekleri.

2.5. Elektrokimyasal Yöntemlerde Kullanılan Elektrotlar

2.5.1. Referans elektrot

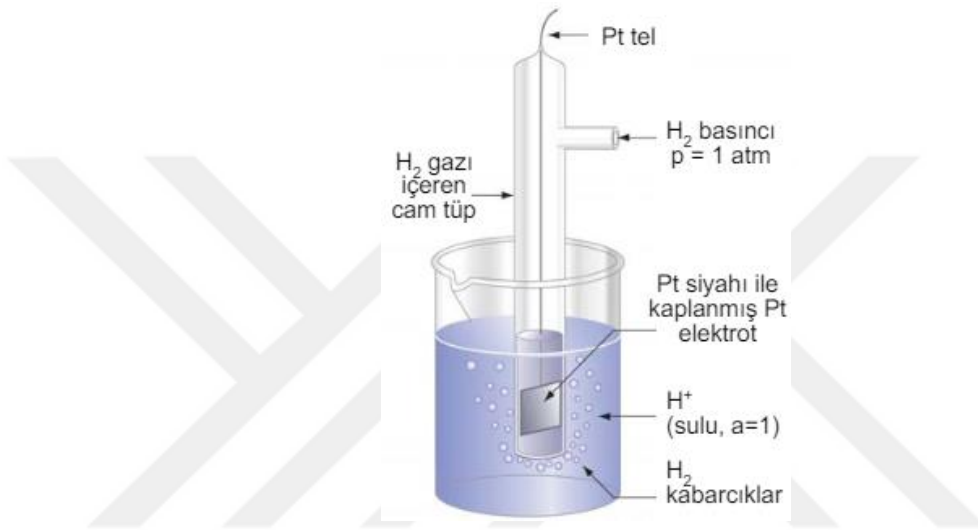
Referans elektrotların kullanılma nedeni, elektrokimyasal ölçümlerde bir standart elde edilmesidir. Referans elektrotlar, kararlı ve tekrarlanabilir bir potansiyele sahip olduklarından, ölçülen elektrot potansiyellerinin doğru ve güvenilir bir şekilde karşılaştırılmasını mümkün kılar. Sabit bir potansiyel değere sahiptir. Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol altında tutmak için kullanılır. Sıcaklık farkından etkilenmemeli ve kolay hazırlanmaları istenmektedir.

Referans elektrotlarda dikkat edilmesi gereken üç temel kural vardır; tersinir olmaları (Nerst eşitliğine uymaları), sabit potansiyelde olmaları ve az miktarda akım geçtikten sonra eski haline dönmeleri gerekmektedir.

En yaygın kullanıma sahip olan referans elektrot hidrojen elektrottur. Diğer referans elektrotlar bu elektroda göre ayarlanmıştır. Bu sebeple hidrojen referans elektrot primer

(birincil) olarak adlandırılmıştır. Hidrojen elektrot yükseltgenme ve indirgenme maddelerinden çok etkilendiği için platinle kaplı bir levha bulunmaktadır.

Yükseltgen maddeler H_2 gazını kolayca H^+ iyonuna yükseltir ve indirgen maddeler ise H^+ iyonunu H_2 gazına indirger. Protein gibi maddeler ise yüzeyde absorbe olarak elektrot özelliğini engellemektedirler. Bu dezavantajlarından dolayı sekonder (ikincil) olarak adlandırılan kalomel ya da gümüş / gümüş klorür ($Ag/AgCl$) referans elektrotlar kullanılmaktadır.



Şekil 2.7. Standart Hidrojen Elektrotları (SHE) örneği

Gümüş klorür elektrot ($Ag/AgCl$), elektrokimyasal ölçümlerde yaygın olarak kullanılan bir referans elektrottur. Bu elektrot, sabit ve iyi bilinen bir potansiyele sahip olduğu için, çalışma elektrodunun potansiyelini karşılaştırmak ve kontrol etme amacıyla kullanılır. Gümüş klorür elektrotunun ana bileşenleri gümüş tel (Ag) ve bu telin üzerine kaplanmış ince bir gümüş klorür ($AgCl$) tabakasıdır. Bu yapı, genellikle bir potasyum klorür (KCl) çözeltisiyle dolu bir elektrot gövdesine yerleştirilir. Bu elektrotlar, laboratuvar ortamında kolayca üretilir ve ticari olarak yaygın olarak bulunur (Dropping Mercury Electrode Complete Guidance - PharmaeliX).

2.5.2. Karşıt elektrot

Karşıt elektrot, elektroanalitik sistemlerde kullanılan üç elektrottan biridir ve genellikle yardımcı elektrot olarak da adlandırılır. Bu elektrot, elektrokimyasal hücredeki akımı tamamlamak ve kontrol etmek için kullanılır. Karşıt elektrot, çalışma elektrodu (analiz

yapılan elektrot) ve referans elektrodun (sabit potansiyele sahip olan elektrot) yanında yer alır ve bu sistemdeki elektrik akışını sağlar.

2.5.3. Çalışma elektrodu

Analit ile temas eden çalışma elektrodu, istenen potansiyelin kontrollü bir biçimde uygulanmasını ve devreden geçen yükün analit ile devre arasındaki transferini sağlamaktadır. Çalışma elektrotlarında düşük maliyet, düşük toksisite, tekrarlanabilir cevap alınması ve uzun vadede sabit olma durumları istenmektedir. Modifikasyona tabi tutularak seçiciliği ve hassasiyeti artırılabilir.

Çalışma elektrotları genellikle platin, altın, karbon (cam karbon veya grafit), ve bazı durumlarda cıva gibi malzemelerden yapılır. Malzeme seçimi, analiz edilecek kimyasal türlerin özelliklerine ve istenen elektrokimyasal tepkilere bağlıdır (Brett ve Brett, 1993).

2.5.3.1. Çalışma elektrodu çeşitleri

Mikroelektrot: Elektrot çapı 25 µm'den küçük olan elektrotlardır. Mikro ölçekteki numune analizlerinde ve mikroskopik alanların incelenmesinde kullanılır (Daniele ve Denuault, 2014).

Modifiye Elektrot: Elektrot yüzeyinde molekül ve iyonların birikmesini sağlayan bir tabaka oluşturulur. Hızlandırılmış elektron tepkimesi, elektrot yüzeyinin adsorpsiyon nedeniyle zehirlenmenin önlenmiş olması, biyokataliz ve seçici geçirgenlik sağlanması gibi avantajları vardır (Daniele ve Denuault, 2014).

Katı Elektrot: Katı elektrotlar, metal veya karbon gibi katı malzemelerden yapılır ve elektrokimyasal analizlerde yaygın olarak kullanılır. Cam karbon, platin, altın, gümüş ve grafit gibi malzemelerden üretilir. Bu elektrotlar, yüksek iletkenlik, geniş potansiyel aralığı ve kimyasal stabilite gibi özelliklere sahiptir (Daniele ve Denuault, 2014).

Deneylerimizde kullandığımız KGE hakkında detaylı bilgi verilmiştir:

Kalem Grafit Elektrot (KGE): KGE öncelikli olarak elektrokimyasal aktifliği ve düşük maliyet özellikleri göz önüne alındığında oldukça kullanışlıdır. Bu tip çalışma elektrotlarında ana malzeme olarak iyi bilinen ve ticari olarak temini kolay olan kalem uçları tercih edilmektedir. Ucuz ve kullanıcı dostu olmalarının yanı sıra, tek kullanımlık olabildikleri için ölçümler arasında katı elektrotlara uygulanan yüzey temizliği aşaması ortadan kalkar ve

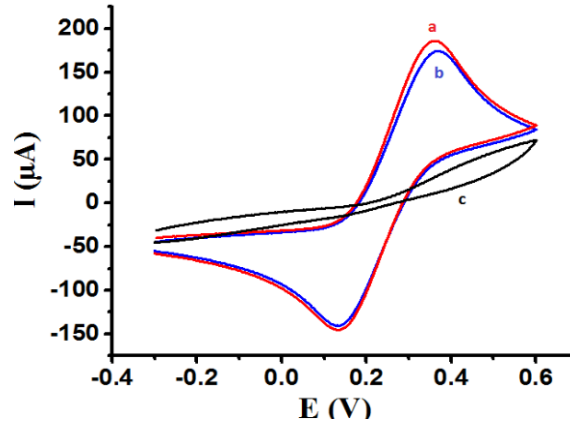
zamandan büyük bir tasarruf elde edilebilir. KGE diğer çalışma elektrotlarıyla karşılaştırıldığında daha yüksek hassasiyet, iyi tekrarlanabilirlik ve ayarlanabilir elektroaktif yüzey alanı sunmaktadır. Bu özellikleri sayesinde düşük konsantrasyonlarda numunelere bir ön biriktirme işlemi yapılmasına gerek kalmadan direkt analize olanak tanımaktadır (Prasertying ve diğerleri, 2020).

2.6. Voltamtride Kullanılan Uyarma Sinyalleri

Tez çalışmamızda, voltametrik tekniklerden DV, DPV ve KDV yöntemleri kullanılmıştır.

2.6.1. Dönüşümlü voltametri (DV)

Dönüşümlü voltametri, elektron transferini içeren, hedeflenen varlıkların tepkilerini belirleyen ve bunların tespit edilirliklerini yönlendiren, çeşitli çevresel parametrelerin varlığıyla birlikte elektron transferi odaklı ve çok yönlü bir elektrokimyasal yöntemdir. DV’de çalışma elektrodunun potansiyeline, üçgen dalga şeklinde olan iki belirlenmiş değer arasında belirli bir tarama hızı verilir (volt/saniye) ve ortaya çıkan akıma karşı zaman eğrisi ölçülür. Organik, inorganik, polimer, yarı iletkenler gibi birçok maddeyle iyi çalışma sonuçları gözlenen bir yöntemdir. Basit, düşük maliyetli, hassas ve hızlı olma gibi özellikleri vardır.



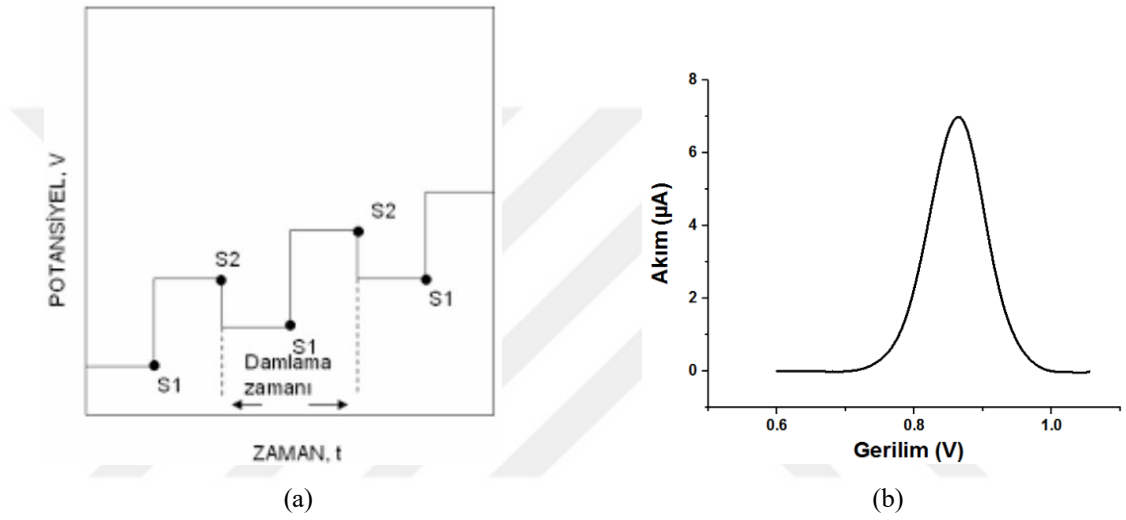
Şekil 2.8. Dönüşümlü voltamogram örneği.

2.6.2 Diferansiyel puls voltametrisi (DPV)

DPV, elektrokimyasal analizlerde kullanılan bir tekniktir ve analitlerin indirgenme özelliklerini yüksek hassasiyetle belirlemek için geliştirilmiştir. DPV, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin kademeli olarak arttırıldığı ve her potansiyel adımında kısa, eşit

aralıklarla uygulanan küçük pulsların eklendiği bir yöntemdir. Bu teknik, pulslar arasındaki akım farkını ölçerek arka plan akımlarını minimize eder ve böylece analitlerin oksidasyon veya indirgenme akımlarını daha net bir şekilde ortaya çıkarır. DPV, özellikle düşük konsantrasyonlarda analitlerin tespitinde ve karmaşık matrislerdeki örneklerde yüksek seçicilik sağlar (Bard ve diğerleri, t.y.).

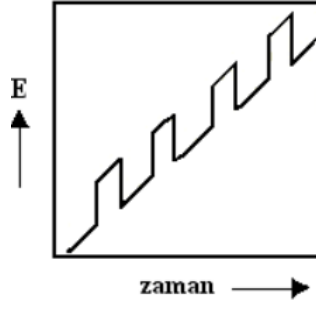
DPV’de pik akımları dönüşümlü ve normal puls voltametrisinden elde edilen değerlerden daha yüksektir çünkü küçük puls uygulamaları esnasında tüm analit tüketilmez ve analiz durağan olmayan bir süreçte gerçekleştirilir.



Şekil 2.9. a) DPV için uyarma sinyali, b) DPV voltamogramı.

2.6.3. Kare dalga voltametrisi (KDV)

KDV, elektroanalitik kimyada kullanılan hassas ve hızlı bir voltametrik tekniktir. Belirli bir potansiyel aralığında 5 ms boyutunda eşit genlikli puls periyotları uygulanır ve geriye doğru pulslar ile başlangıç haline dönülür. Her basamakta baştaki ve sondaki değerler ölçülür. Net akım sonuçları basamaktaki ölçülen potansiyel noktasındaki değere göre bir fonksiyon olarak çizilir ve bir sinyal oluşturulur. Voltamogramlar en fazla 10 ms’de oluşmaktadır. Ölçümler hızlı bir şekilde gerçekleşir. Diğer metotlara göre daha yüksek bir duyarlılık ve seçicilik sağlar.



Şekil 2.10. KDV'ye ait uyarma sinyalleri örneği.

2.7. Elektrokimyasal Yöntemlerde Validasyon

2.7.1. Validasyon (Yöntemde geçerlilik uygulamaları)

Elektroanalitik kimyada validasyon uygulamaları, analitik bir yöntemin doğruluğunu, güvenilirliğini, tekrarlanabilirliğini ve belirli gereksinimlere uygunluğunu doğrulamak amacıyla yapılan sistematik parametreler bütünüdür.

2.7.2. Validasyon parametreleri

- Seçicilik
- Doğruluk
- Kesinlik
- Doğrusallık
- Teşhis Sınırı
- Tayin Alt Sınırı
- Sağlamlık
- Stabilité

2.7.2.1. Seçicilik

Validasyon süreci genellikle seçiciliğin belirlenmesi ile başlar. Seçicilik aşaması analiz sürecinde kullanılan yöntemlerin güvenilirliğini gösterir. Analitik bir yöntemde numunedeki diğer bileşenlerin varlığında analitin net bir şekilde ölçülebilme göstergesidir.

2.7.2.2. Doğruluk

Elde edilen analiz sonuçlarının değeri ile kabul edilen referansın değeri arasındaki yakınlığın bir ölçüsüdür. Derişim başına en az beş ölçüm alınarak belirlenmelidir. Analitik bir

yöntemin ölçümü sırasında çeşitli hatalar meydana gelebilir ve bu hatalar ölçüm sonuçlarını etkileyebilir. Doğruluğun belirlenmesi için geri kazanım çalışmaları yapılmaktadır. Geri kazanım çalışmaları analitin biyolojik numunelere bir uygulanması olup elde edilen değerlerin %100'e yakın olması gerekmektedir.

2.7.2.3. Kesinlik

Kesinlik analitik metottaki rastgele hatalarla doğrudan ilgilidir. Ölçümdeki prosedürler tekrar uygulandığında elde edilen ölçüm sonuçlarının yakınlığını temsil etmektedir.

2.7.2.4. Doğrusallık ve aralık

Aralık, bir analitik yöntemin güvenilir ve doğru ölçümler yapabileceği analit konsantrasyonlarının genişliğini tanımlar. Doğrusallık ise bir analitik yöntemin belirli bir konsantrasyon aralığında analit miktarı ile ölçülen sinyal arasındaki doğrusal ilişkiyi ifade eder. Doğrusallık ve aralık çalışmaları için en az beş farklı derişimde standart çözeltiler hazırlanmalıdır ve her derişim noktasında en az üç tekrarlı ölçümler alınmalıdır.

Ölçülen her derişim noktasında alınan sinyaller grafiğe aktarılır ve determinasyon katsayısı (r^2) ile regresyon denklemi çizilir ve ölçüm alınan derişimlerdeki determinasyon katsayısı en az 0,995 olmalıdır.

2.7.2.5. Tayin alt sınırı ve teşhis sınırı

Teşhis sınırı (TS), bir numunedeki analitin tespit edilebilir fakat kesin olarak nicelleştirilemeyen en düşük miktarına denir. Görsel değerlendirmeye dayalı, yanıtın ve eğimin standart sapmasına dayalı yöntemlerle tespit edilebilir.

Tayin alt sınırı (TAS), bir numunedeki analitin kesin ve güvenilir bir şekilde nicel olarak belirlenebileceği en düşük konsantrasyon seviyesidir. TAS kalibrasyon aralığının en düşük konsantrasyonu şeklinde hesaplanabilir. Görsel değerlendirmeye dayalı, sinyal/gürültü oranına dayalı, yanıtın ve eğimin standart sapmasına dayalı yöntemlerle tespit edilebilir.

2.7.2.6. Sağlamlık

Sağlamlık, yöntemin deney ve laboratuvar şartlarına karşı gösterdiği hassasiyet derecesidir. Yöntemin sıcaklık, pH, organik çözücüler, enjeksiyon hacmi gibi parametrelerden etkilenmeden sağlam kalabilme yeteneğini ifade eder.

2.7.2.7. Stabilit 

Çözeltinin stabilitesi, kullanılan numunelerin sabitlik ve doğruluk prosedürlerinden çıkmadan ne kadar süreli kullanılabileceğiyle ilgili yapılan çalışmalardır. Kısa süreli (oda sıcaklığı) muhafaza, uzun süreli (dondurarak saklama) muhafaza koşullarında, dondurma–  z nd rme döngüsünden sonraki ölçüm sonuçları gibi işlemlerle çözeltinin stabilitesi kontrol edilir.

2.7.3 Kullanılan araç ve gereçler

2.7.3.1 Deneylerde kullanılan araç ve gereçler

- **Deney hücresi:** Tek bölmeli elektrokimyasal hücre
- **Elektrotlar:** Referans elektrot, yardımcı elektrot ve çalışma elektrodu
- **Çalışma elektrodu:** Kalem Grafit Elektrot (Tombow 0,5 HB 07/2010)
- **Yardımcı elektrot:** Platin Elektrot (BAS MW 1032)
- **Referans elektrot:** Gümüş–Gümüş Klorür (Ag/AgCl) Elektrot (BAS MF 2052)
- **Potantiyostat:** AUTOLAB 30 (Eco Chemie, Hollanda)
- **Isıtıcılı manyetik karıştırıcı:** Labor Allience ve Shimadzu Libror AEG–220
- **pH metre:** Model 538 (WTW, Avusturalya)
- Beher
- 10 ml’lik deney tüpü
- Farklı boyutlarda ISOLAB marka balon joje
- Farklı hacimlerde otomatik pipetler

2.7.3.2 Deneyler kullanılan kimyasal  r nler

Deneylerdeki kimyasallar, analizi yapılacak standart maddenin bilgileri aşağıdaki tabloda verilmektedir. Deney sonuçlarına bir girişim olmaması için kullanılan kimyasal ürünlerin saflığı kromatografik düzeydedir.

Çizelge 2.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal Madde Adı	�retici Firma
Asetik Asit (CH ₃ COOH)	Merck
Asetonitril (ACN)	Merck
Borik Asit (H ₃ BO ₃)	Merck
Disodyum Hidrojen Fosfat	Sigma

Fosforik Asit (H_3PO_4)	Sigma
Sodyum Hidroksit	Merck
Sodyum asetat trihidrat ($CH_3COONa.3H_2O$)	Merck
Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat ($NaH_2PO_4.2H_2O$)	Merck

Çizelge 2.2. Deneylerde kullanılan standart madde bilgileri.

Standart Madde	Üretici Firma
Glyphosate PESTANAL™	Supelco

2.7.3.3 Deneylerde kullanılan çözeltiler

Deneylerde glifosat stok çözeltisi, tampon çözeltiler, çeşme suyu stok çözeltisi, protein tozu stok çözeltisi kullanılmıştır.

2.7.3.4. Deneylerde kullanılan tampon çözeltiler

Tampon çözeltiler su ile etkileşim vermezler ve pH sabitliğini korurlar. Analizlerde stabiliteyi sağlar.

Çalışmamızda fosfat, Britton -Robinson (BR) ve asetat tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Ölçümlerde belirlenen pH değerleri: 1,56; 2,1; 3,09; 3,66; 4,68; 5,56; 5,94; 6,99; 8,20; 8,80; 9,81; 10,95; 11,99 şeklindedir. Çizelge 2.3'te hazırlanan tampon çözeltilerini içeren kimyasal maddeler ve miktarları verilmektedir.

Tampon çözeltiler, içerdikleri kimyasal maddeler hesaplanıp alındıktan sonra 100 mL hacimli balon jöjelerde saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. Hazır hale gelen tampon çözeltilerin pH değerleri pH metre ile ölçülerek not edilmiştir.

Çizelge 2.3. Tampon çözelti bileşikleri.

pH değeri	Tampon Cinsi	Kimyasal Malzeme (I)	Kimyasal Malzeme (II)	Madde Miktarı (I)	Madde Miktarı (II)	Ölçülen pH değeri	Sıcaklık (° C)
-----------	--------------	----------------------	-----------------------	-------------------	--------------------	-------------------	----------------

1,5	Fosfat	Fosforik asit	Sodyum Dihidrojen Fosfat Dihidrat	1,816 mL	1,56 g	1,56	18,7
2,0	Fosfat	Fosforik Asit	Sodyum Dihidrojen Fosfat Dihidrat	0,376 mL	1,56 g	2,10	18,9
3,7	Asetat	Asetik Asit	Sodyum Asetat Trihidrat	1,425mL	0,34g	3,66	19,0
4,7	Asetat	Asetik Asit	Sodyum Asetat Trihidrat	0,570mL	1,36g	4,68	19,6
5,7	Asetat	Asetik Asit	Sodyum Asetat Trihidrat	0,142 mL	3,40g	5,56	19,6
7,0	Fosfat	Sodyum Dihidrojen Fosfat Dihidrat	Disodyum Hidrojen Fosfat	2,47g	2,7mL/ 2,3 Ml	6,99	20,4
8,0	Fosfat	Sodyum Dihidrojen Fosfat Dihidrat	Disodyum Hidrojen Fosfat	0,39 g	5,68 g	8,05	21,0

Britton–Robinson (BR) Tampon Çözeltisi: 1 M BR tampon çözeltisi, 1 L distile su içerisinde 2,3 ml glasiyel asetik asit, 2,7 ml derişik fosforik asit ve 2,47 g borik asit çözülerek hazırlanmış; hazırlanan bu çözeltiye 5 M NaOH ilave edilerek pH 2-12 aralığında farklı tampon çözeltiiler hazırlanmıştır.

Glifosat'ın stok çözeltisi: Glifosat maddesinin stok çözeltisini hazırlamak için hassas terazide tartım alınmıştır. Tartım başlamadan önce hassas terazinin temizliği yapıp, dengede olduğu teyit edilmiştir ve otoklibrasyonu yapılmıştır. 16,91 mg glifosat maddesi tartılmıştır. 100 ml hacimli bir balon jojede, saf su ile hacim çizgisine kadar doldurulmuştur. Çözünme işleminin gerçekleşmesi için ilk önce el ile bir miktar çalkalandıktan sonra ultrasonik banyoda 15 dk işleme tabi tutulmuştur ve homojen hale gelmesi için tekrardan el ile çalkalanıp işlem tamamlanmıştır.

Elde edilen glifosat stok çözeltisi 1×10^{-3} M derişimdedir.

Çeşme suyu stok çözeltisi: Glifosat maddesinin miktar tayinini yapabilmek için çalışılan voltametrik metot, çevresel numune olarak, çeşme suyu matriksinde uygulanmıştır. Elde edilen çeşme suyu matriksinde yöntem geçerlilik çalışmaları (aralık, doğrusallık, TS, TAS, gün içi ve günler arası tekrar edilebilirlik) yapılmıştır.

16,91 mg glifosat maddesi hassas terazide tartılarak 10 ml'ye saf su ile seyreltilerek 10^{-2} M derişim elde edilmiştir ve homojen hale gelebilmesi için elle çalkalanmıştır.

Çeşme suyu stok çözelti hazırlanması için 10 ml hacimli plastik deney tüpüne 10^{-2} M derişimli çözeltilerden 1 ml alınıp, 9 ml çeşme suyu ile tamamlanmıştır.

Destek çeşme suyu çözeltisinin hazırlanması için 10 ml plastik deney tüpüne 9 ml çeşme suyu alınmıştır ve 1 ml saf su ile tamamlanmıştır.

Her iki çözelti de ultrasonik banyoda 15 dakika işleme tabi tutulmuştur.

Protein tozu stok çözeltisi: Glifosat'ın miktar tayinini yapabilmek adına çalışılan voltametrik metot, etken maddenin gıdalardaki kalıntı miktarını belirlemek için 'SAF' markalı bezelye protein tozu numunesine uygulanmıştır. Elde edilen protein tozu çözeltisinde analitik validasyon uygulamaları yapılmıştır.

5 mg protein tozu hassas terazide tartılmıştır. Plastik deney tüpünde 10 ml saf su eklenerek seyreltilmiştir. El ile bir süre çalkandıktan sonra 5 dakika ultrasonik banyoda, 5000 rpm'de 10 dk santifrüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra deney tüpünün üstündeki homojen kısım alınarak dipte biriken çökeltiden ayrılmıştır.

Protein tozu stok çözeltisinin hazırlanması için 10 ml hacimli plastik deney tüpüne, 1×10^{-2} M derişimli glifosat stok çözeltisinden 1 ml alınmıştır. Protein çözeltisinden 3,6 ml eklenip, 5,4 ml asetonitril ile tamamlanmıştır.

Destek protein tozu çözeltisinin hazırlanması için 10 ml deney tüpüne 3,6 ml protein tozu çözeltisi alınmıştır. 5,4 ml asetonitril eklenip 1 ml saf su ile tamamlanmıştır.

Her iki çözelti de ultrasonik banyoda 15 dakika işleme tabi tutulmuştur. Sonrasında 5000 rpm ile 15 dakika süreyle santifrüjleme işlemi yapılarak çözeltideki protein maddelerinin çöktürülmesi sağlanmıştır.

2.7.4. Glifosat'ın saflık kontrolleri

Miktar tayinini yapabilmek için voltametrik yöntemler geliştirilen glifosat maddesinin saflık derecesi, malzeme sertifikasında belirtilmiştir.

2.7.5. Glifosat'ın geri kazanım çalışmaları

Glifosat maddesinin çeşme suyunda birikimi ve bitkisel kaynaklarda kalıntısının incelenmesi kapsamında geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

Bezelye protein tozu içerisindeki katkı maddeleri ve çeşme suyunda bulunan kimyasalların, glifosat miktar tayininde girişim yapabilecek herhangi bir etkisinin olup olmadığını tespit etmek amacıyla geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

Bu amaçla, içeriği bilinen ve homojen hale getirilmiş olan çözelti içerisine, bezelye protein tozu ve çeşme suyu ayrı ayrı olmak kaydıyla; toplam madde miktarı doğrusal aralık içerisine girecek şekilde glifosat'ın belli miktarda saf standardı ilave edilmiştir. Bu karışım pH 8,20 noktasındaki fosfat tamponu ile seyreltilmiş olup analiz edilmiştir.

Voltamogramlardan yola çıkılarak, elde edilen toplam glifosat miktarından, bezelye protein tozu ve çeşme suyunun bilinen miktarları çıkarılmış ve ilave edilen saf standart miktarının geri alınma yüzdesi hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Glifosat Maddesinin Voltametrik Yöntemlerle İncelenmesi

Glifosat'ın voltametrik davranışları farklı pH değerlerine sahip destek elektrolitlerinde DP, KDV, DPV yöntemleri ile çalışmıştır.

Tüm deneylerde gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot, platin elektrot, kalem grafit elektrot ve AUTOLAB 30 elektrokimyasal analizör kullanılmıştır.

Glifosat'ın yükseltgenme davranışı, çeşitli tampon çözeltisi türlerinde ve farklı pH değerlerinde kalem grafit elektrot kullanılarak incelenmiştir.

Çalışmalarda pH 3,69; 4,68; 5,66 değerlerindeki asetat tampon çözeltileri, pH 3,09; 5,94; 8,99; 10,04; 10,99; 11,95 değerlerindeki Britton Robinson (BR) tampon çözeltileri ve pH 1,55; 2,10; 6,99; 8,05 değerlerindeki fosfat tampon çözeltileri kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarla geliştirilen yöntem için en uygun pH değerinin 8,20 fosfat tampon çözeltisinde sağlandığı tespit edilmiştir.

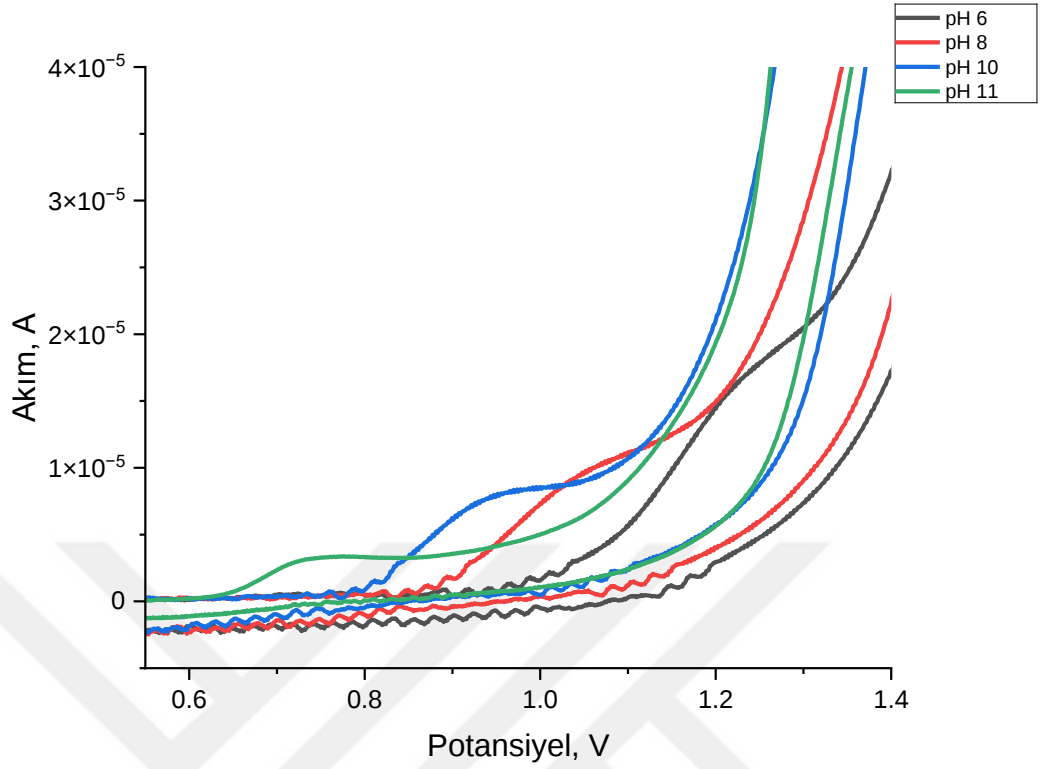
Glifosat'ın yükseltgenmesi pH 8,20 fosfat tamponu ve 10,95 BR tamponu ortamlarında yapılan hız taramasıyla incelenmiştir. Miktar tayini ve yöntem geçerlilik çalışmaları pH 8,20 fosfat tamponu ortamında yapılmıştır. Çeşme suyu stok çözeltisi ve SAF markalı protein tozu stok çözeltilerinde geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

3.2. Glifosat'ın Farklı pH'larda Voltametrik İncelenmesi

1×10^{-3} M glifosat stok çözeltisiyle hazırlanan 2×10^{-4} M'lık ölçüm çözeltileri, pH 1,55; 2,10; 6,99; 8,05 değerlerindeki fosfat tampon çözeltilerinde, pH 3,69; 4,68; 5,66 değerlerindeki asetat tampon çözeltilerinde, pH 3,09; 5,94; 8,99; 10,04; 10,99; 11,95 BR tampon çözeltilerinde pH taraması KDV, DPV, DV yöntemleriyle incelenmiştir.

3.2.1. Glifosat'ın DV Yöntemi ile incelenmesi

2×10^{-4} M glifosat stok çözeltisi, pH 4,02; 4,98; 5,94; 6,99; 8,05; 9,81 değerlerindeki BR tampon çözeltileriyle kalem grafit çalışma elektrodu kullanılarak analiz edilmiştir. Çalışma sonucundaki voltamogramlar Şekil 3,1'de, potansiyel değerleri ve pik akımları ise Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.



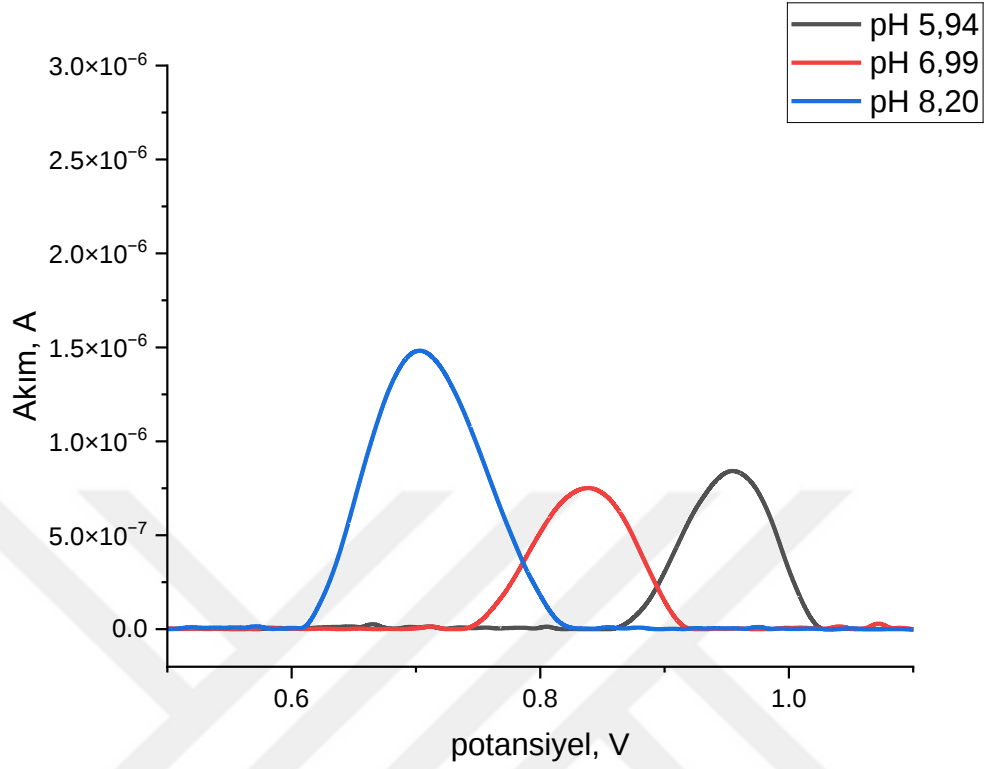
Şekil 3.1. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin BR tamponundaki DV voltamogramları.

Çizelge 3.1. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile KDV yönteminde BR tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel noktaları.

pH	Pik Akımı (μ A)	Potansiyel (V)
6 BR tamponu	1,927	1,20
8 BR tamponu	1,525	1,03
10 BR tampon	2,296	0,93
11 BR tamponu	1,279	0,73

3.2.2. Glifosat'ın KDV Yöntemi ile İncelenmesi

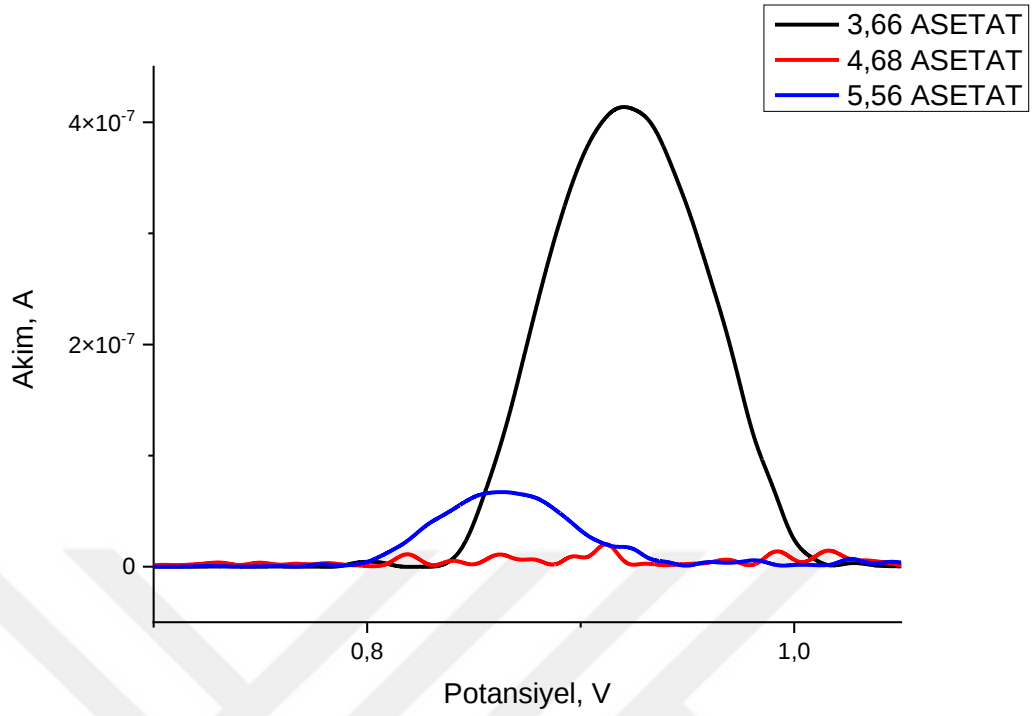
2×10^{-4} M glifosat stok çözeltisi, pH 1,56; 2,1; 3,09; 3,66; 4,68; 5,565 5,94; 6,99; 8,20; 8,80; 9,81; 10,95; 11,99 değerlerindeki çeşitli tampon çözeltilerinde kalem grafit çalışma elektroduyla incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Pik akımları ve potansiyel noktaları ise Çizelge 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. 2×10^{-4} M Glifosat'ın kalem grafit elektrot ile KDV yönteminde pH 1,56; 2,10; 3,09; 5,94; 6,99; 8,20 fosfat tamponlarındaki voltamogramları

Çizelge 3.2. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile KDV yönteminde fosfat tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.

pH	Pik Akımı (μA)	Potansiyel (V)
1,55	-	-
2,10	-	-
3,09	-	-
5,94	0,843	0,95
6,99	0,715	0,84
8,20	1,480	0,70

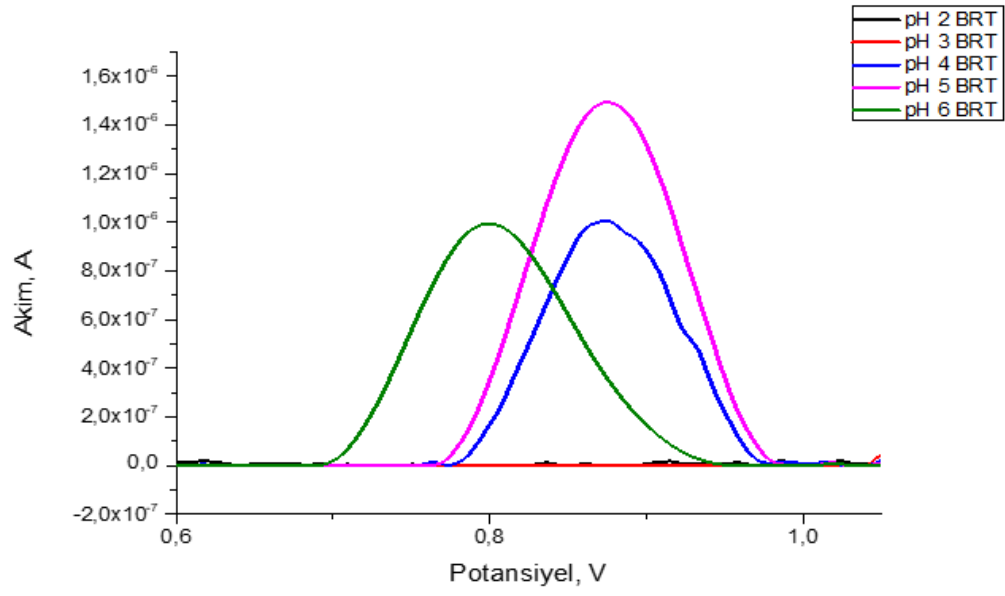


Şekil 3.3. 2×10^{-4} M Glifosat'ın kalem grafit elektrot ile pH 3,66; 4,68; 5,56 asetat tampon çözeltilerindeki KD voltamogramları

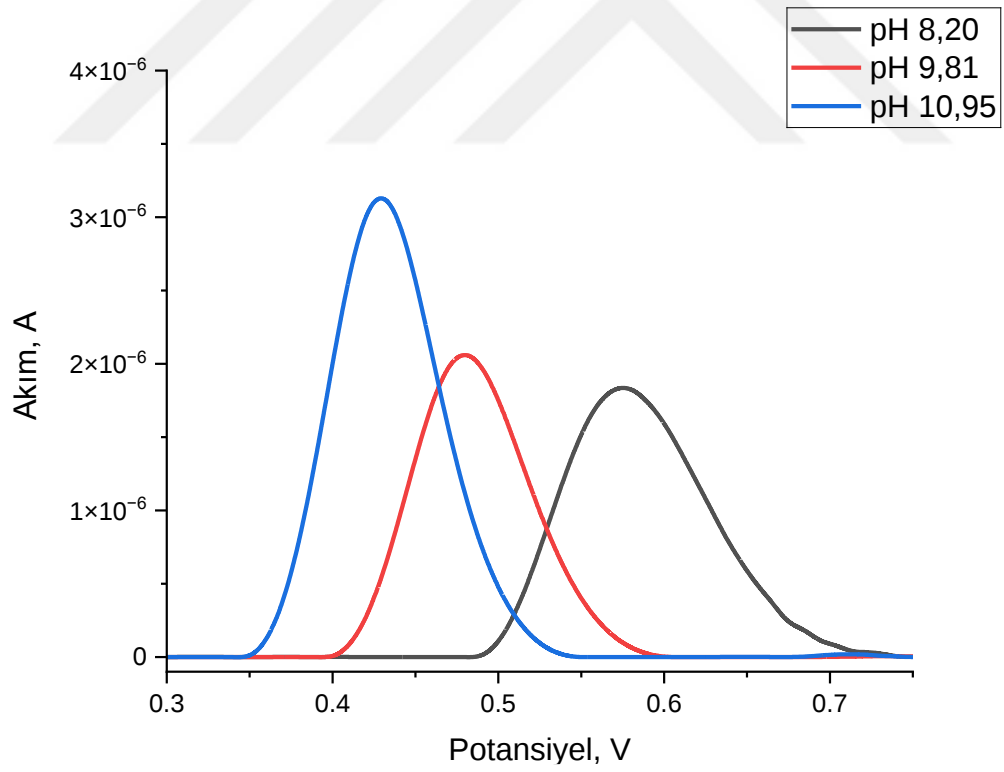
Çizelge 3.3. 2×10^{-4} M derişimli glifosat'ın KGE ile KDV yönteminde asetat tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel noktaları.

pH	Pik Akımı (μA)	Potansiyel (V)
3,66 asetat	0,417	0,92
4,68 asetat	1,923	0,86
5,56 asetat	0,202	0,85

2×10^{-4} M derişimli glifosat stok çözeltilisi, pH 2,1; 3,09; 4,02; 4,98; 5,94; 6,99; 8,05; 8,80; 9,81; 10,95; değerlerindeki BR tampon çözeltilerinde kalem grafit elektrot çalışma elektroduyla çalışılmıştır. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te elde edilen voltamogramlar, Çizelge 3.4' te ise pik akımları ve potansiyel noktaları gösterilmiştir.



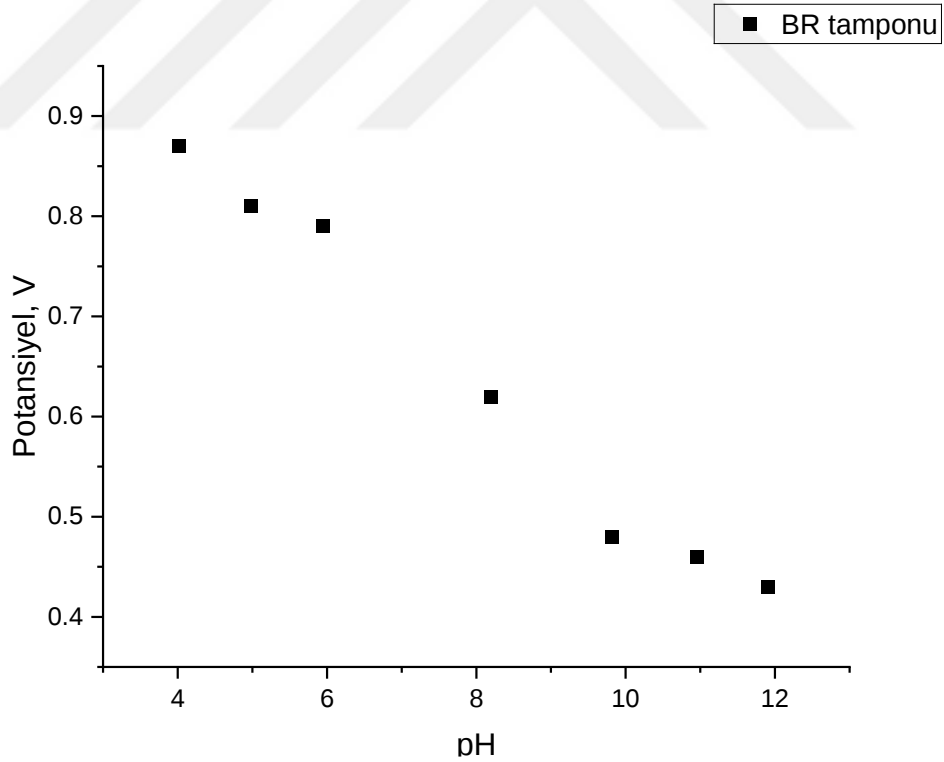
Şekil 3.4. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 BR tamponundaki KD voltamogramları



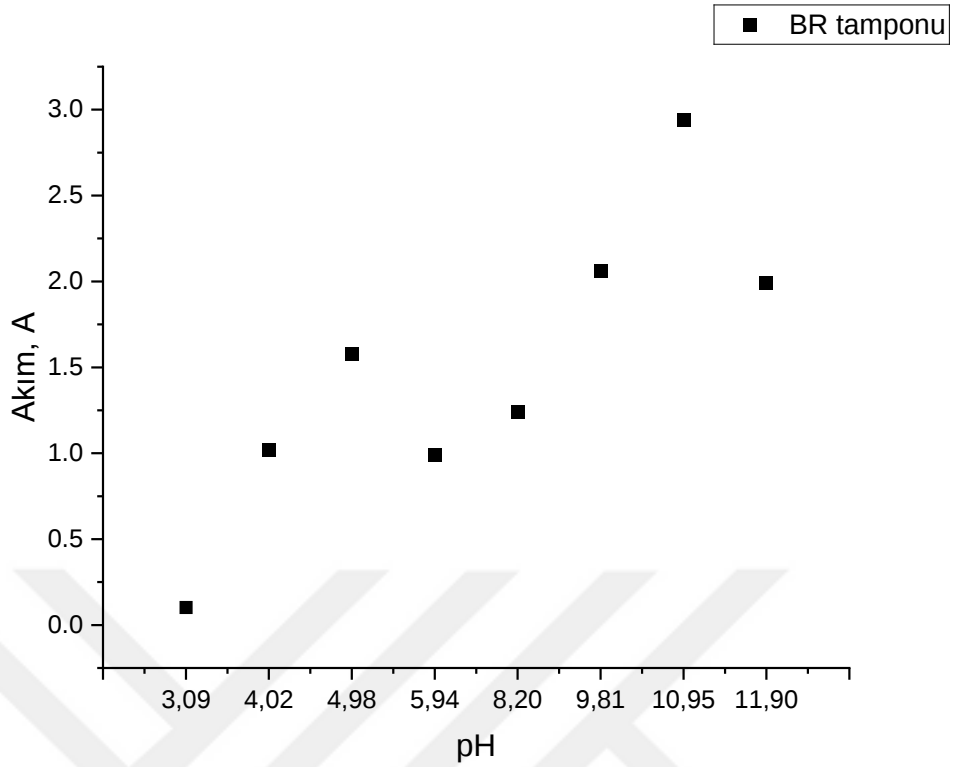
Şekil 3.5. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 BR tamponundaki KD voltamogramları.

Çizelge 3.4. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile KDV yönteminde pH 2,00–12,00 BR tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.

pH	Pik Akımı (μ A)	Potansiyel (V)
2,10	-	-
3,09	0,103	1,07
4,02	1,022	0,87
4,98	1,580	0,81
5,94	0,990	0,79
8,20	1,24	0,62
9,81	2,061	0,48
10,95	2,939	0,46
11,90	1,994	0,43



Şekil 3.6. KDV yöntemiyle BR tampon çözeltisindeki pH değerlerinin 2×10^{-4} M glifosatın pik potansiyeli üzerine etkisi.



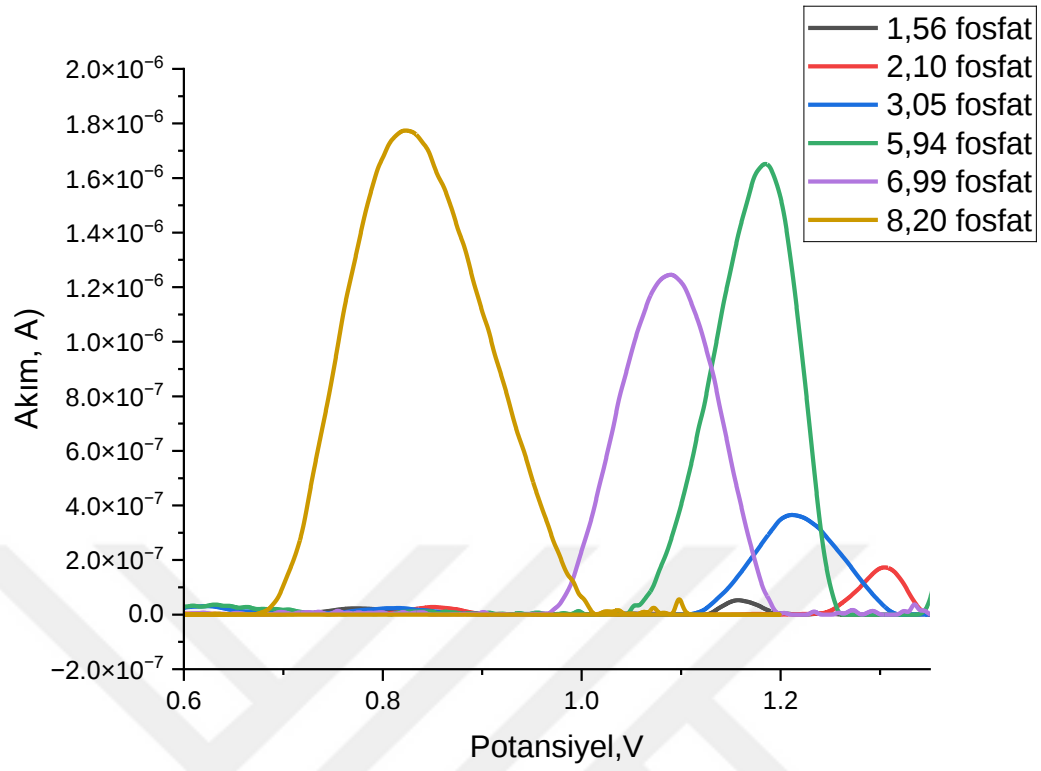
Şekil 3.7. KDV yöntemiyle BR tampon çözeltisindeki pH değerlerinin 2×10^{-4} M glifosatın pik akımı üzerine etkisi.

KDV yöntemiyle yapılan pH taraması sonucunda pH'ın artışı ile birlikte glifosat pik potansiyelinin daha az pozitif potansiyele kaydığı sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 3.6). Elde edilen $E_p - pH$ doğru denklemi;

$$E_p (V) = -0,0573pH + 1,0599 \quad r: -0,9646 (pH 4 - 12)$$

3.2.3. Glifosat'ın DPV Yöntemi ile incelenmesi

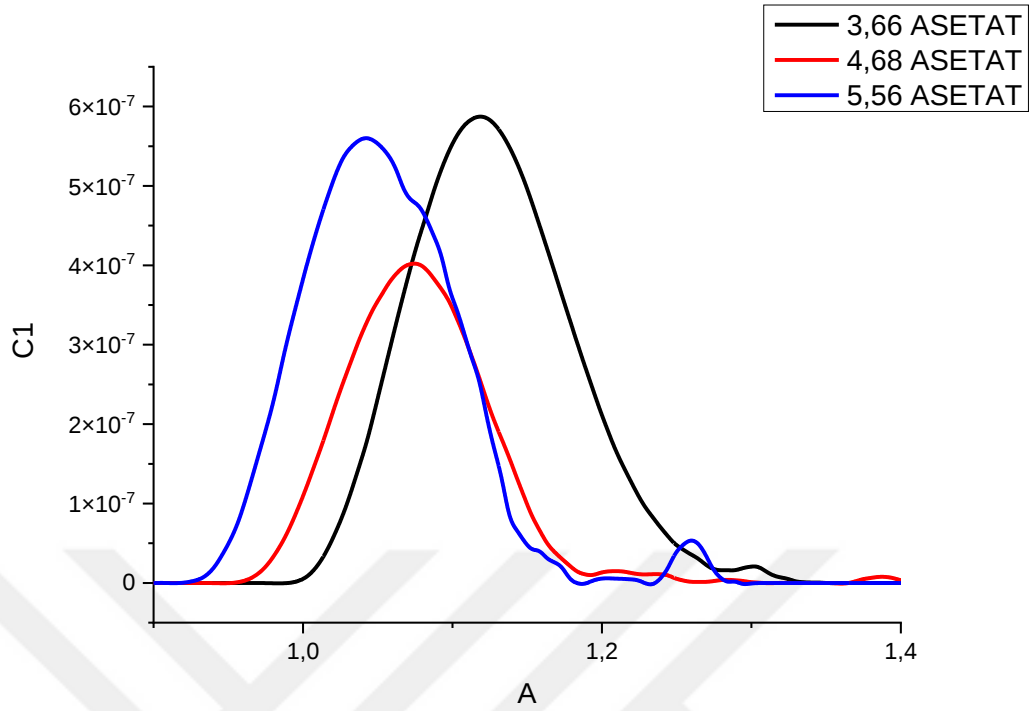
2×10^{-4} M derişimli glifosat stok çözeltisi, pH 1,56; 2,1; 3,09; 3,66; 4,68; 5,565 5.94; 6,99; 8,20; 8,80; 9,81; 10,95; 11,99 değerlerindeki çeşitli tampon çözeltiğinde kalem grafit elektrot çalışma elektroduyla incelenmiştir. Şekil 3.8'te elde edilen voltamogramlar, Çizelge 3.5' te ise pik akımları ve potansiyel noktaları gösterilmiştir



Şekil 3.8. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 1,56; 2,1; 3,05; 5,94; 6,99; 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki DP voltamogramları.

Çizelge 3.5. 2×10^{-4} M derişimli glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 1,56; 2,1; 3,05; 5,94; 6,99; 8,20 fosfat tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.

pH	Pik Akımı (μ A)	Potansiyel (V)
1,55 fosfat	-	-
2,1 fosfat	0,174	1,30
3,05 asetat	0,386	1,24
5,94 fosfat	1,654	1,18
6,99 fosfat	1,842	0,90
8,20 fosfat	2,86	0,81

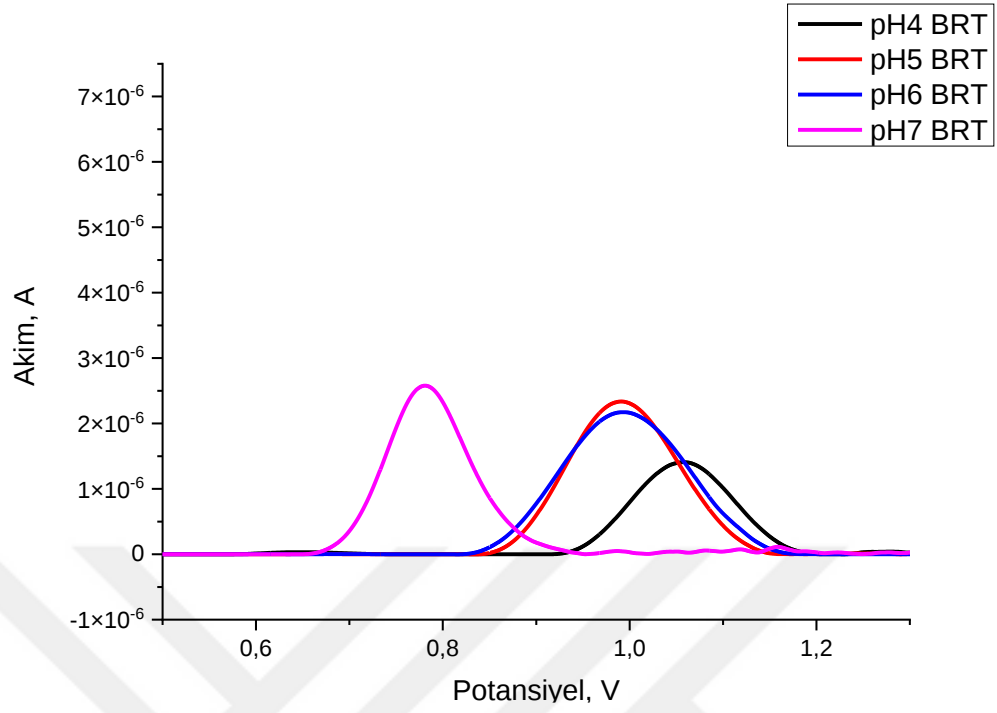


Şekil 3.9. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 3,66; 4,68; 5,56 asetat tampon çözeltisindeki DP voltamogramları.

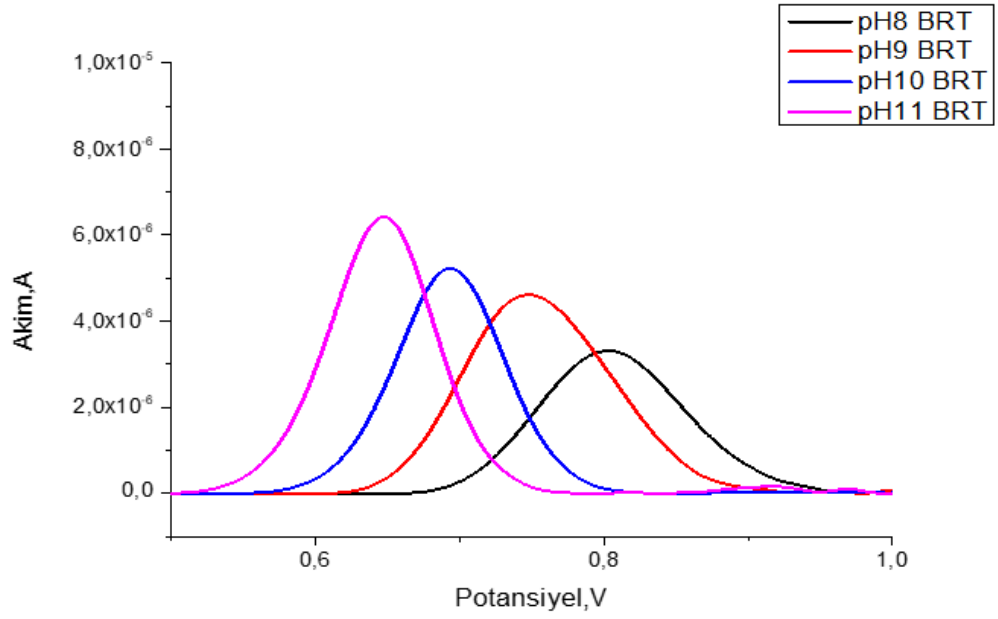
Çizelge 3.6. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 3,7; 4,7; 5,7 asetat tamponlarındaki pik akım ve potansiyel noktaları.

pH	Pik Akımı (μ A)	Potansiyel (V)
1,55 fosfat		
2,1 fosfat	0,174	1,30
3,05 asetat	0,386	1,24
5,94 fosfat	1,654	1,18
6,99 fosfat	1,842	0,90
8,20 fosfat	2,86	0,81

2×10^{-4} M derişimli glifosat stok çözeltisi, pH 2,1; 3,09; 4,02; 4,98; 5,97; 6,95; 8,05; 8,80; 9,81; 10,95; değerlerindeki BR tampon çözeltlerinde KGE çalışma elektroduyla incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 3.10 ve Şekil 3.11.'de gösterilmiştir. Potansiyel noktaları ve pik akımları ise Çizelge 3.7.'de gösterilmiştir.



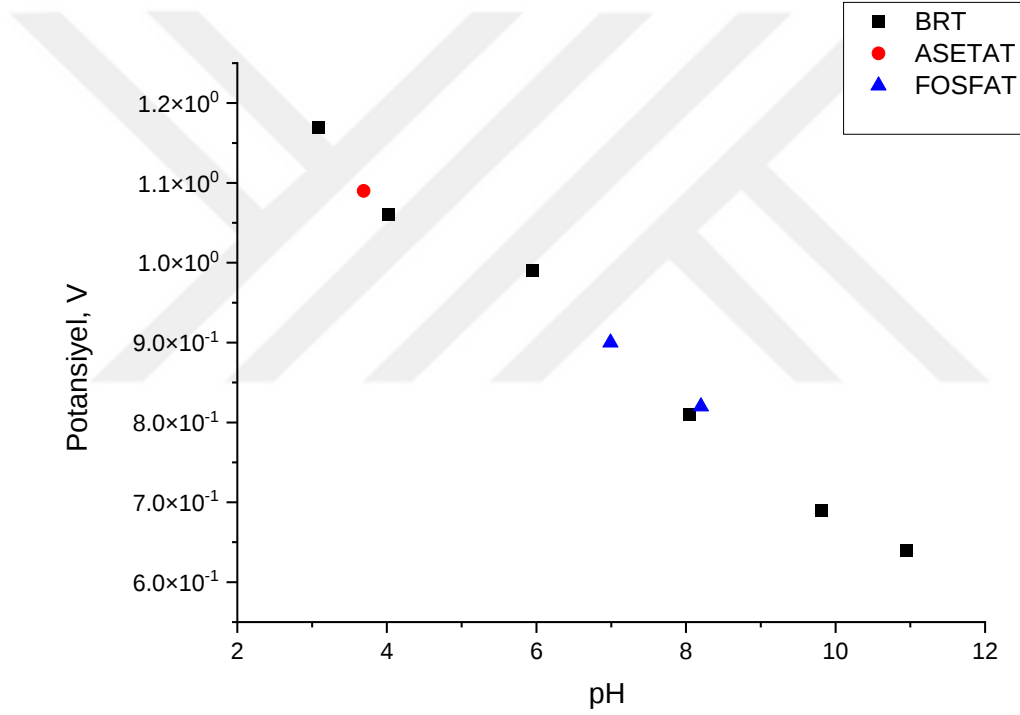
Şekil 3.10. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 BR tamponundaki DP Voltamogramları..



Şekil 3.11. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 8,0; 9,0; 10,0; 11,0 BR tamponundaki DP Voltamogramları.

Çizelge 3.7. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DPV yönteminde pH 2,0–11,0 BRT tampon çözeltilerindeki pik akım ve potansiyel değerleri.

pH	Pik Akımı (μ A)	Potansiyel (V)
4 BR	0,972	1,06
5 BR	1,880	1,04
6 BR	2,177	0,99
7 BR	2,58	0,82
8 BR	2,86	0,82
9 BR	2,01	0,81
10 BR	5,238	0,69
11 BR	7,551	0,64



Şekil 3.12. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin KGE ile DPV yönteminde farklı tampon çözeltilerindeki pH değerlerinin pik potansiyeli üzerine etkisi.

DPV yöntemiyle yapılan pH taraması sonucunda pH'ın artışı ile birlikte glifosat pik potansiyelinin daha az pozitif potansiyele kaydığı sonucuna ulaşılmıştır. $E_p - pH$ doğrusunun denklemi;

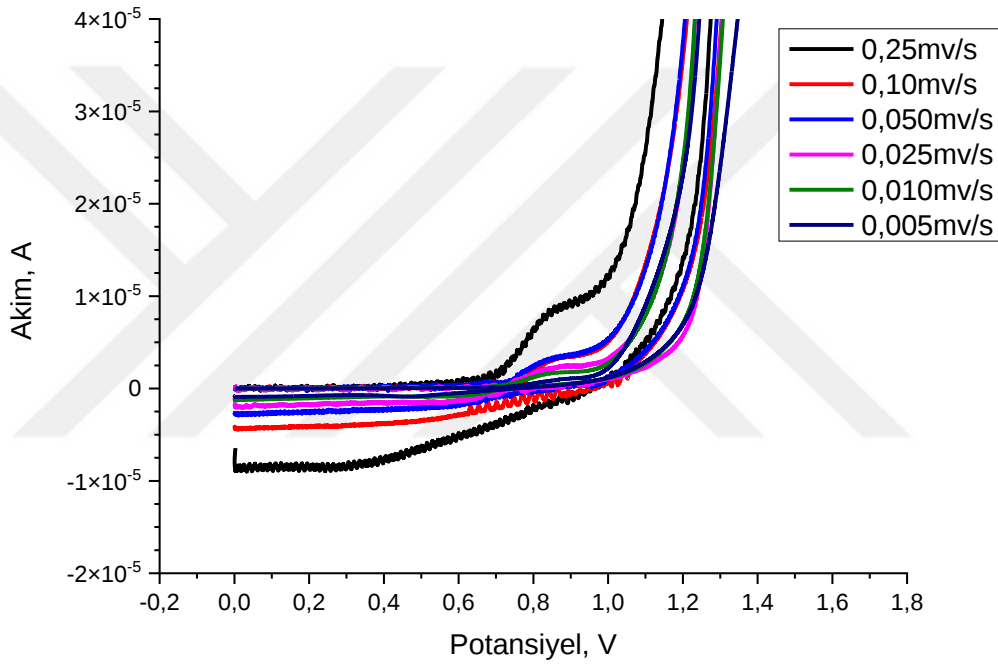
$$E_p (V) = -0,0658 \text{ pH} + 1,3531 \quad r: 0,9944$$

pH taraması sonucu elde edilen verilere göre tekrarlanabilirliği yüksek olan pH 8,20 fosfat tamponu ve DPV yöntemi, glifosat'ın miktar tayini çalışması için seçilmiştir.

3.2.4. Glifosat'ın DV yöntemiyle hız taraması

Yapılan pH çalışmaları doğrultusunda pH 10,95 BR tamponu ve, pH 8,20 fosfat tamponu en uygun pH noktaları olarak seçilmiştir. Madde taşınımının difüzyon ya da adsorbsiyon olaylarından hangisiyle oluştuğunu belirlemek üzere seçilen pH noktalarında 2×10^{-4} M glifosat çözeltisi $5 - 250 \text{ mV.s}^{-1}$ aralığında dönüşümlü voltametri tekniğiyle kalem grafit elektrot ile hız taraması yapılmıştır.

pH 10,95 BR tamponundaki çalışmalara ait veriler Şekil 3.13 ve Çizelge 3.8.'de verilmiştir.

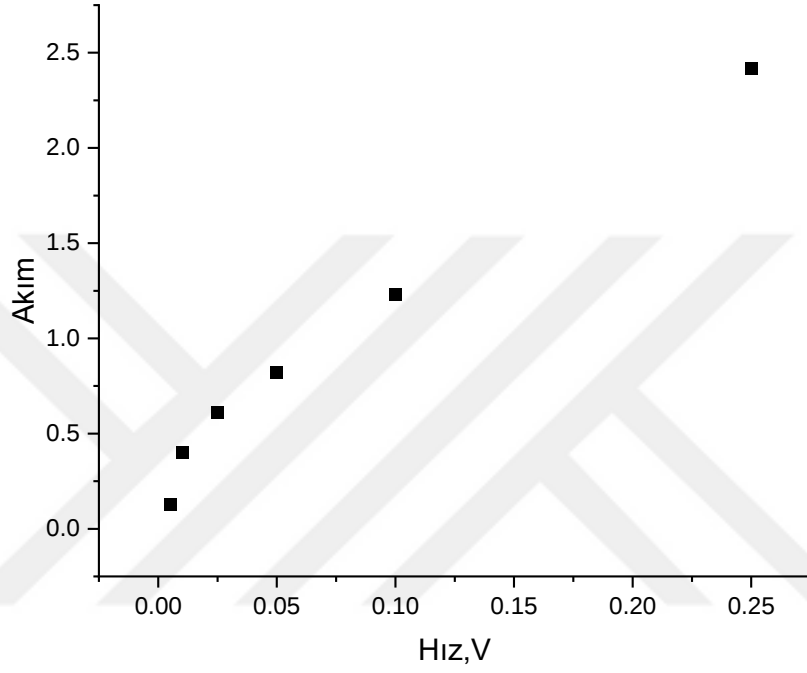


Şekil 3.13. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 10,95 BR tamponunda KGE ile DV yönteminde elde edilen hız taraması voltamogramları.

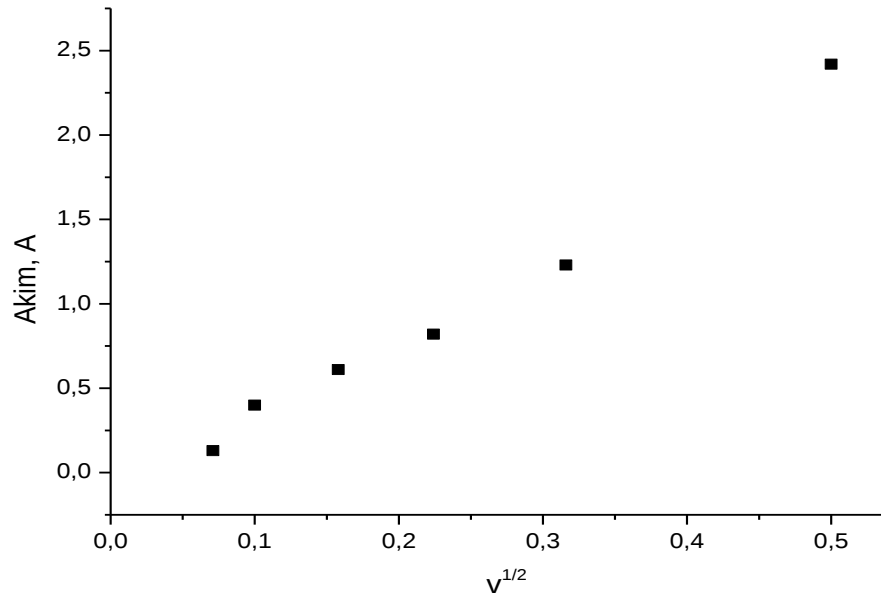
Çizelge 3.8. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 10,95 BR tampon çözeltisindeki pik akım ve potansiyel değerleri.

$\nu \text{ (Vs}^{-1}\text{)}$	$\nu^{1/2}$	$\log \nu$	$i_p (\mu\text{A})$	$\log i_p$	$E_p \text{ (V)}$
0,250	0,500	-0,602	2,42	0,383815366	0,84
0,100	0,316	-1,000	1,23	0,089905111	0,84
0,050	0,224	-1,125	0,82	-0,08618615	0,83
0,025	0,158	-1,301	0,61	-0,21467016	0,83
0,010	0,100	-1,602	0,4	-0,39794001	0,83
0,005	0,071	-2,000	0,13	-0,88605665	0,83

Çizelge 3.8’de yer alan akım ve potansiyel değerleri ile aşağıda yer alan $v - i_p$; $v^{1/2} - i_p$; $\log v - \log i_p$ grafikleri sırasıyla Şekil 3.14. ve Şekil 3.15. olarak oluşturulmuştur.



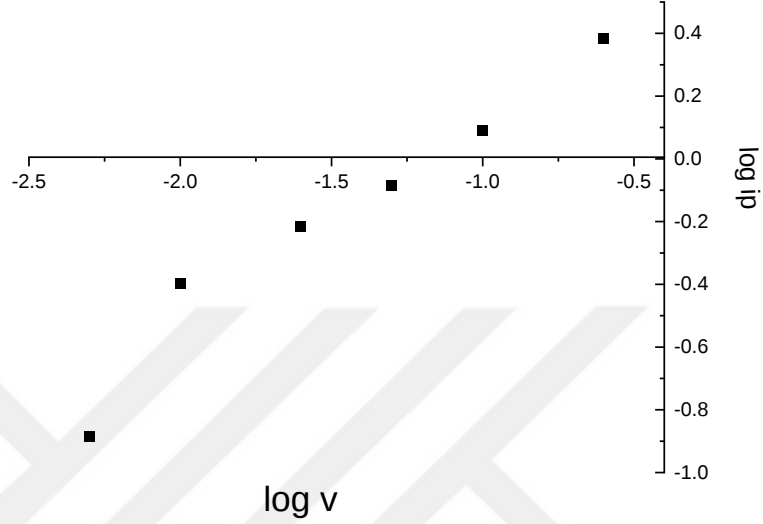
Şekil 3.14. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 11,05 BR tampon çözeltisindeki $v - i_p$ grafiği.



Şekil 3.15. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 11,05 BR tampon çözeltisindeki $v^{1/2} - i_p$ grafiği

Hızın karekökünün ve akımın doğrusal değişim gösterdiği, 5 – 100 mV.s⁻¹ arasındaki hız taramasından elde edilen doğru denklemi;

$$i_p(\mu A) = 5,07v^{1/2} (V.s^{-1}) + 0,0222 \quad (r: 0,9914; n: 6)'dır.$$



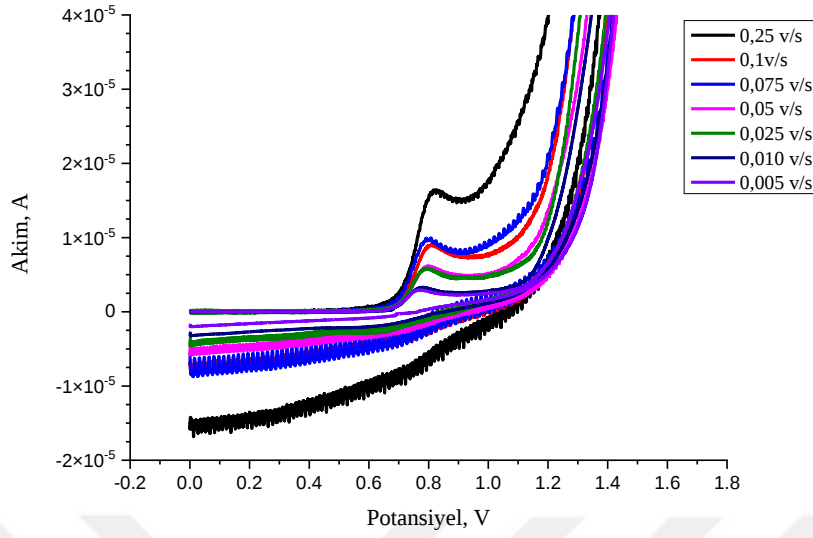
Şekil 3.16. 2×10⁻⁴ M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 10,95 BR tampon çözeltisindeki log i_p – log v grafiği.

pH 10,95 noktasında, 2×10⁻⁴ M glifosat çözeltisi ile 5–250 mV.s⁻¹ aralığında KGE ile yapılan hız taramalarından elde edilen log v –log i_p eğrisinin eğimi 0,6723 olarak bulunmuştur.

$$\log i_p(\mu A) = 0,6723 \log v(V.s^{-1}) + 0,8015 \quad (r: 0,9715; n: 6) \text{ şeklindedir.}$$

pH 10,95 BR tamponu noktasında, 2x10⁻⁴ M glifosat standart çözeltisiyle KGE kullanılarak yapılan hız taraması çalışmasına bakıldığında, elde edilen log v –log i_p eğrisinin eğimi 0,6722 olarak bulunmuştur. Bu değer 1'e daha yakın olduğundan, glifosat taşınmasının pH 10,95 BR tamponu ortamında adsorbsiyon kontrollü olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Madde taşınımının difüzyon ya da adsorbsiyon olaylarından hangisiyle oluştuğunu belirlemek üzere seçilen pH noktasında 2×10⁻⁴ M glifosat çözeltisi 5 – 250 mV.s⁻¹ aralığında dönüşümlü voltametri tekniğiyle kalem grafit elektrot ile hız taraması yapılmıştır. pH 8,20 fosfat tamponundaki çalışmalara ait veriler Şekil 3.17 ve Çizelge 3.9.'da verilmiştir.

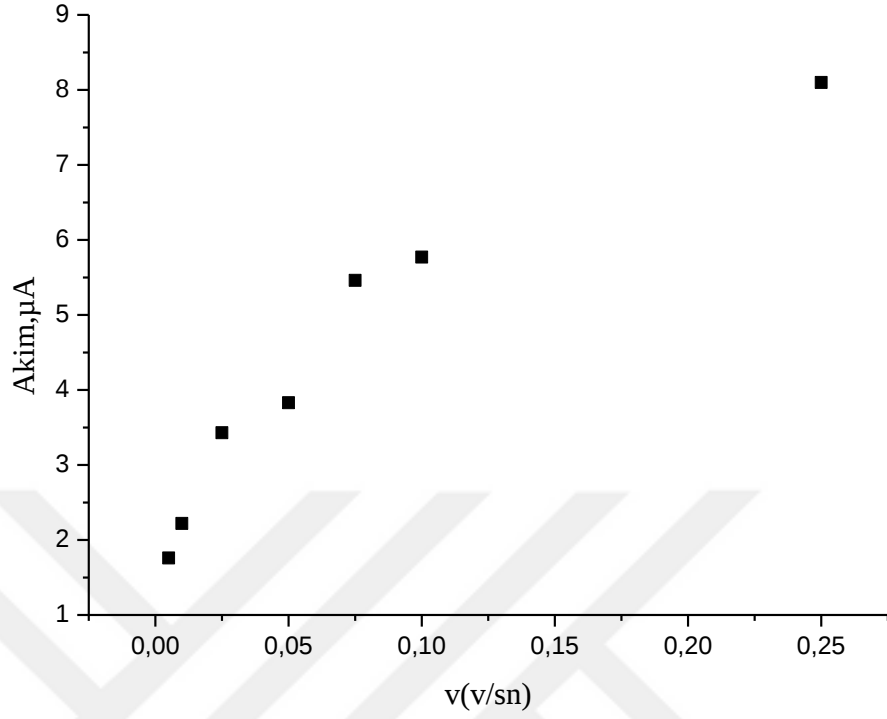


Şekil 3.17. 2×10^{-4} M glifosat çözeltisinin pH 8,20 fosfat tamponunda KGE ile DV yönteminde elde edilen hız taraması voltamogramları.

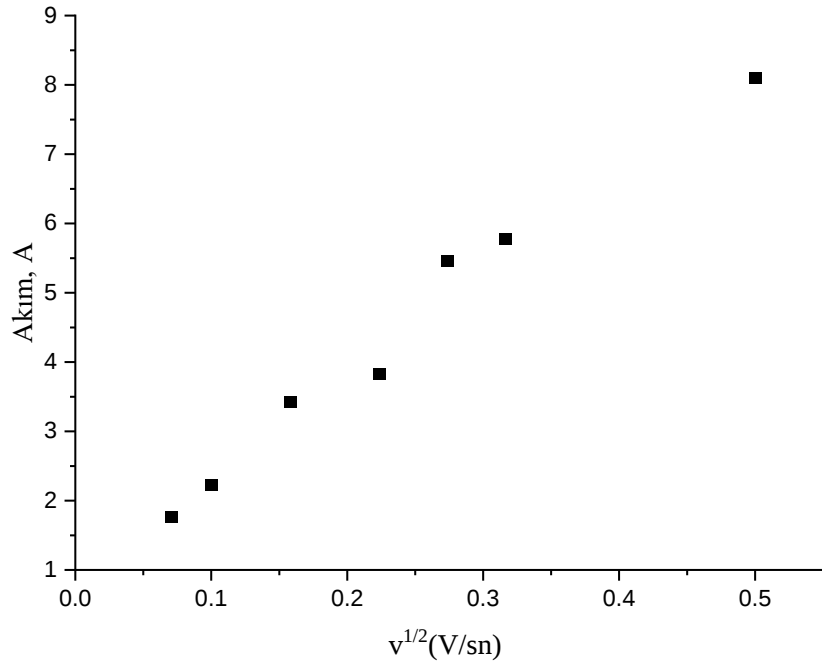
Çizelge 3.9. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki pik akım ve potansiyel değerleri.

ν (Vs^{-1})	$\underline{\nu^{1/2}}$	$\log \nu$	$i_p (\mu A)$	$\log i_p$	E_p (V)
0,250	0,500	-0,602	8,10	0,894	0,80
0,100	0,316	-1,000	5,77	0,761	0,79
0,050	0,224	-1,301	3,83	0,609	0,79
0,025	0,158	-1,602	3,43	0,545	0,78
0,010	0,100	-2,000	2,22	0,346	0,77
0,005	0,071	-2,301	1,76	0,290	0,76

Çizelge 3.9.'da yer alan akım ve potansiyel değerleri ile aşağıda yer alan $\nu - i_p$; $\nu^{1/2} - i_p$; $\log \nu - \log i_p$ grafikleri sırasıyla Şekil 3.18 ve Şekil 3.19 olarak oluşturulmuştur.



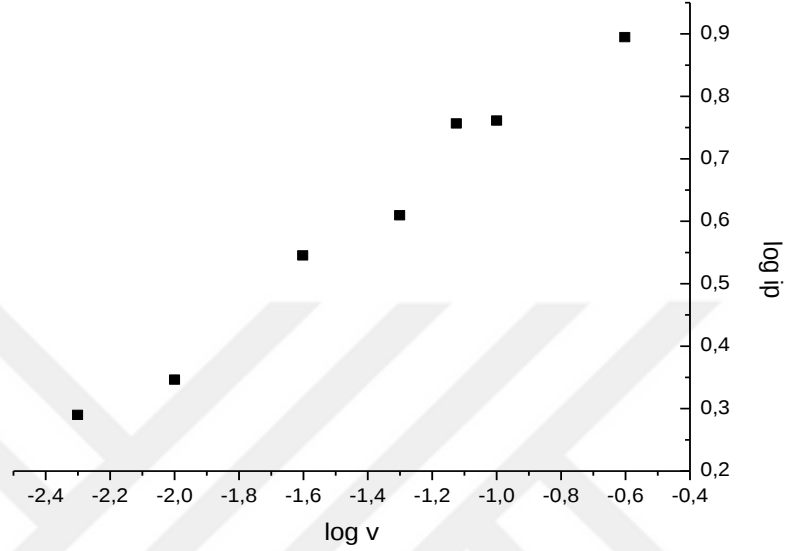
Şekil 3.18. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki $v - i_p$ grafiği.



Şekil 3.19. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 8,2 fosfat tampon çözeltisindeki $v^{1/2} - i_p$ grafiği.

Hız karekökü ve akımın doğrusallığını gösteren, hız taramasından ulaşılan doğru denklemi;

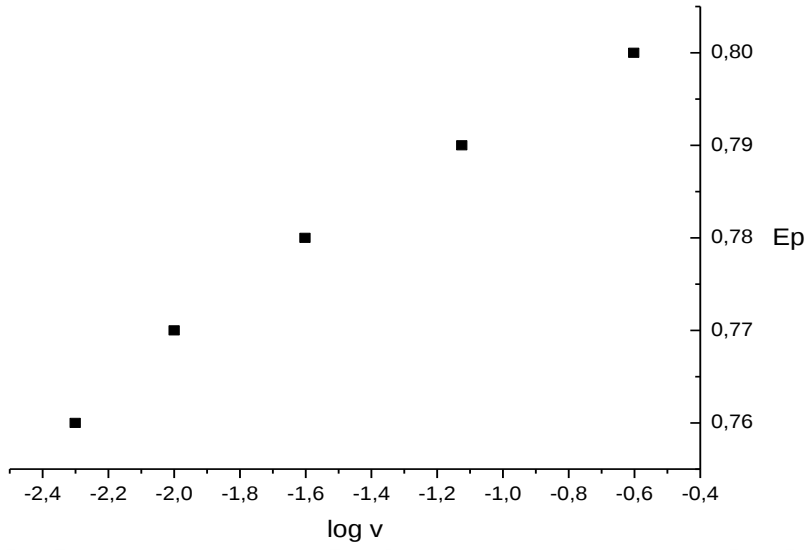
$$i_p(\mu A) = 14,98v^{1/2} (V s^{-1}) + 0,850 \quad (r: 0,9903; n: 7)'dir.$$



Şekil 3.20. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki $\log i_p - \log v$ grafiği

Miktar tayini için seçilen pH 8,20 fosfat tamponu noktasında, 2×10^{-4} M glifosat çözeltisi ile $5 - 100 \text{ mV.s}^{-1}$ aralığında KGE kullanılarak yapılan hız taramalarından elde edilen $\log v - \log i_p$ eğrisinin eğimi 0,3758 olarak bulunmuştur. Bu değer 0,5'e daha yakın olduğundan, glifosat taşınmasının pH 8,20 fosfat tamponunda difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Elde edilen denklem;

$$\log i_p(\mu A) = 0,3758 \log v (V.s^{-1}) + 1,1337 \quad (r: 0,9980; n: 6) \text{ şeklindedir.}$$



Şekil 3.21. 2×10^{-4} M glifosat'ın KGE ile DV yönteminde pH 8,20 fosfat tampon çözeltisindeki E_p -log v grafiği

5–250 mV s^{-1} aralığında E_p – logv grafiğinden elde edilen eğim değeri 0,022'dir. Elde edilen doğru denklemi;

$$E_p (\text{V}) = 0,0232 \log v (\text{V.s}^{-1}) + 0,8153 \quad (r: 0,994; n:5) \text{ şeklindedir.}$$

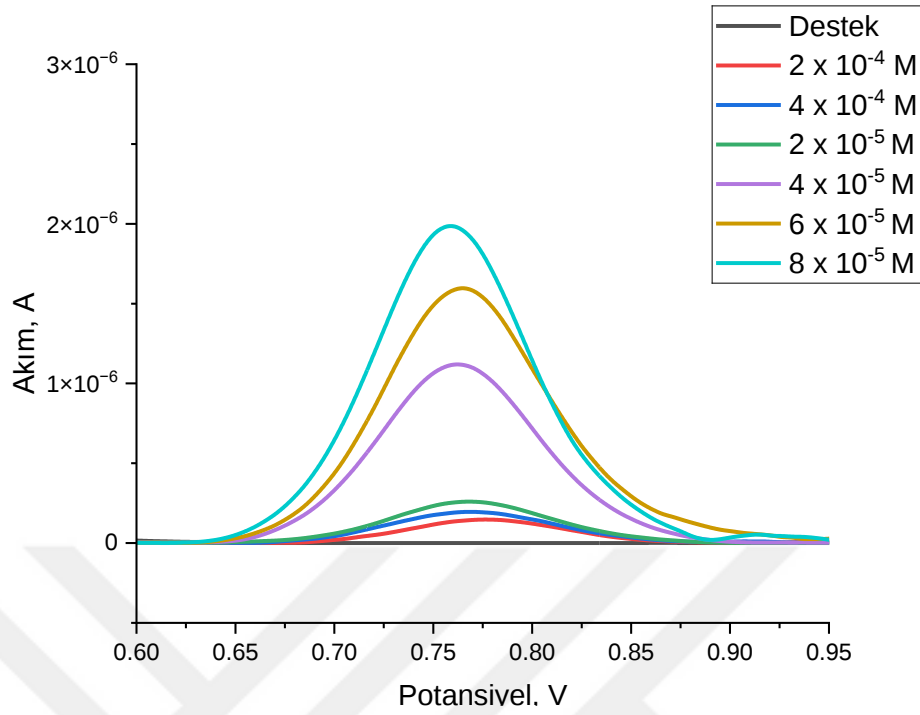
Eğrilerde geri dönüş piki görülmemektedir. Hız ile beraber pik potansiyeli kaymaktadır. Bu durumda reaksiyon tersinmezdir.

3.2.5. Glifosat'ın miktar tayini için geliştirilen metotla yapılan analiz çalışması

pH 8,20 fosfat tamponu noktasında DPV yöntemiyle yapılan çalışmalar için 4×10^{-5} M derişimli glifosat çözeltisinde pik akımının en uygun olduğu koşullarda optimizasyon sağlanmıştır. $2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-4}$ M derişim aralığında doğrusallık elde edilmiştir.

DPV yöntemiyle tayin edilen glifosat derişimi ile pik akımı arasındaki doğrunun denklemi ve korelasyon katsayısı aşağıdaki gibidir:

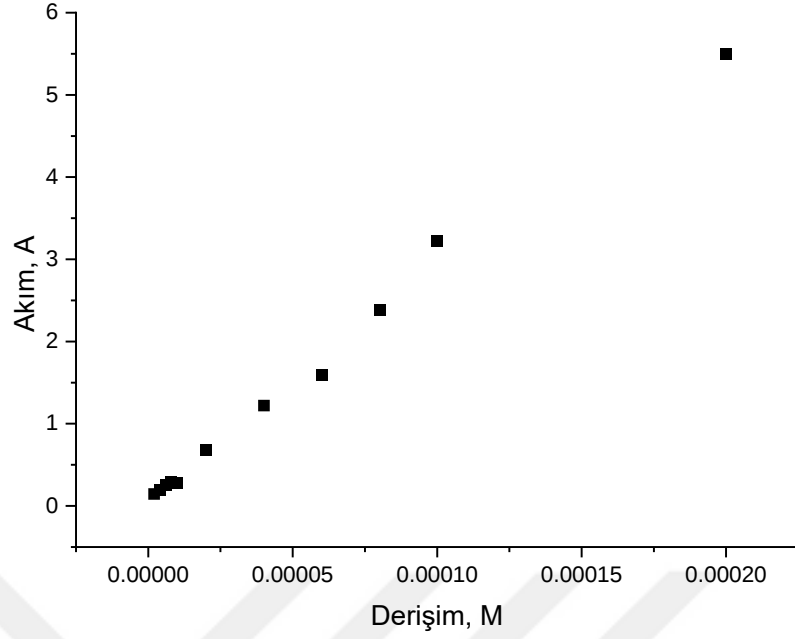
$$i_p (\mu\text{A}) = 277833,23 C (\text{M}) + 0,095444 \quad (r = 0,9989; n = 10)$$



Şekil 3.22. pH 8,20 fosfat tamponunda KGE ile yapılan kalibrasyon çalışmalarına ait DP Voltamogramları.

Çizelge 3.10. Glifosat standart çözeltisinin DPV yöntemi ile derişimine karşı pik akımı değışimi.

Derişim, (M)	Pik Akımı, i_p (μA)
$2,00 \times 10^{-6}$	0,146
$4,00 \times 10^{-6}$	0,197
$6,00 \times 10^{-6}$	0,257
$8,00 \times 10^{-6}$	0,292
$2,00 \times 10^{-5}$	0,678
$4,00 \times 10^{-5}$	1,221
$6,00 \times 10^{-5}$	1,595
$8,00 \times 10^{-5}$	2,38
$1,00 \times 10^{-4}$	3,228
$2,00 \times 10^{-4}$	5,501



Şekil 3.23. Glifosat çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon grafiğı

pH 8,04 fosfat tamponunda DPV yöntemi kullanılarak bir kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Elde edilen kalibrasyon doğrusunun regresyon analizlerinin sonuçları Çizelge 3,11’de gösterilmiştir. Tayin alt sınırı (TAS) 10 ss/m ve Teşhis sınırı (TS) 3 SS/m formülleri aracılığıyla elde edilmiştir (ICH Rehberi, 2005). Formüllerde bulunan SS değeri, kalibrasyondaki minimum konsantrasyona ait değerin üç tekrarlı ölçümün standart sapmasını, m değeri ise kalibrasyon eğrisindeki eğim değeridir.

Çizelge 3.11. pH 8,20 fosfat tamponunda DPV yöntemi kullanılarak oluşturulan kalibrasyon doğrusuna ait regresyon sonuçları.

	DPV
Ölçüm potansiyeli	0,78 V
Doğrusal aralık	$2 \times 10^{-6} \text{ M} - 2 \times 10^{-4} \text{ M}$
Eğim ($\mu\text{A/M}$)	27783,83
Kesişim (μA)	0,095444
Korelasyon katsayısı (r)	0,9966
TS (M)	$1,88 \times 10^{-7}$
TAS (M)	$5,70 \times 10^{-7}$
Potansiyel için gün içi tekrar edilebilirlik (%BSS)	0,74
Potansiyel için günler arası tekrar edilebilirlik (%BSS)	1,27
Pik akımı için gün içi tekrar edilebilirlik (%BSS)	2,36
Pik akımı için günler arası tekrar edilebilirlik (%BSS)	4,63

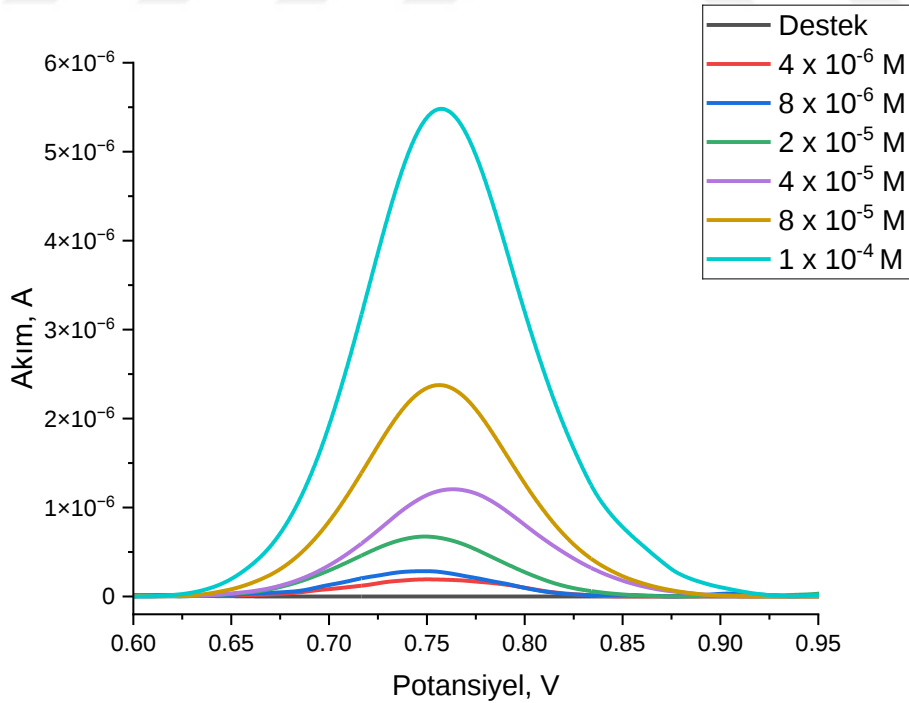
Gün içi ve günler arasında tekrarlanabilirliklerden hesaplanan %BSS değerine, 4×10^{-5} M standart glifosat çözeltisiyle 5 tekrarlı çalışma sonucu ulaşılmıştır.

3.2.6 Geliştirilen yöntemin bezelye protein tozuna uygulanması ve geri kazanım çalışmaları

pH 8,20 fosfat tamponunda kalem grafit elektrot ve DPV yöntemiyle geliştirilen yöntem, glifosat'ın ticari amaçla satılan SAF marka bezelye protein tozuna uygulanarak geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmalarda toz formdaki SAF marka bezelye protein tozu kullanılmıştır. 1×10^{-3} M derişimli glifosat çözeltisi, 10 ml ultra saf suda çözünmüş 5 mg bezelye protein tozuna uygulanmıştır. 2×10^{-6} M – 2×10^{-4} M derişim aralığında doğrusallık sağlanmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 3.24'te, kalibrasyon aralığındaki pik akım değerleri Çizelge 3.14'de, kalibrasyon grafiği Şekil 3.24'te gösterilmiştir. Doğru denklemi ve korelasyon katsayısı:

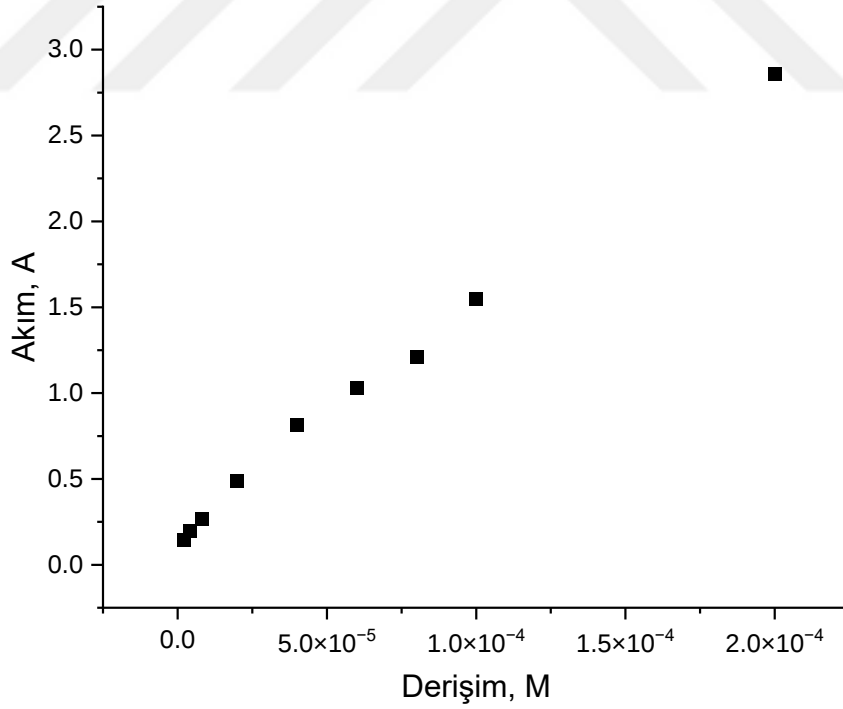
$$i_p (\mu A) = 13511,26C (M) + 0,1518 \quad (r = 0,99823; n = 9) \text{ şeklindedir.}$$



Şekil 3.24. Bezelye protein tozu ortamında DPV yöntemiyle kalibrasyon aralığında bulunan derişimlerdeki voltamogramlar.

Çizelge 3.12. Bezelye protein tozu ortamında glifosat tayininde DPV yöntemiyle elde edilen derişim – pik akım değerleri

Derişim, (M)	Pik Akımı, ip (µA)
$2,00 \times 10^{-6}$	0,145
$4,00 \times 10^{-6}$	0,197
$8,00 \times 10^{-6}$	0,267
$2,00 \times 10^{-5}$	0,487
$4,00 \times 10^{-5}$	0,816
$6,00 \times 10^{-5}$	1,030
$8,00 \times 10^{-5}$	1,210
$1,00 \times 10^{-4}$	1,550
$2,00 \times 10^{-4}$	2,860



Şekil 3.25. Bezelye protein tozundan glifosat miktar tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.13. Bezelye protein tozu ortamında glifosat tayini için elde edilen kalibrasyon doğrusunun regresyon değerleri

	DPV
Ölçüm potansiyeli	0,80 V
Doğrusal aralık	$2 \times 10^{-6} \text{ M} - 2 \times 10^{-4} \text{ M}$
Eğim ($\mu\text{A/M}$)	13718,58
Kesişim (μA)	0,151846
Korelasyon Katsayısı (r)	0,9965
TS (M)	$4,32 \times 10^{-7}$
TAS (M)	$1,31 \times 10^{-6}$
Potansiyel için gün içi tekrar edilebilirlik (%BSS)	0,74
Potansiyel için günler arası tekrar edilebilirlik (%BSS)	1,28
Pik akımı için gün içi tekrar edilebilirlik (%BSS)	2,66
Pik akımı için günler arası tekrar edilebilirlik (%BSS)	4,87

Gün içi ve günler arasında tekrarlanabilirliklerden hesaplanan %BSS değeri, 4×10^{-5} M standart glifosat çözeltileri ile 5 tekrarlı çalışılarak elde edilmiştir.

Validasyon parametreleri doğrultusunda, bu yöntemin bezelye protein tozu ortamında glifosat'ın miktar tayini için tekrar edilebilir, doğru, duyarlı, seçici ve uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

3.2.7. Glifosat'ın bezelye protein tozunda geri kazanımı

Glifosat'ın bezelye protein ortamında, pH 8,20 fosfat tamponunda kalem grafit elektrot ve DPV yöntemiyle geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanım çözeltileri, Bölüm 2.7.3.4'te yer alan biçimde hazırlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.14. Bezelye protein tozunda 4×10^{-5} M glifosatın KGE kullanılarak DPV tekniğiyle elde edilen % geri kazanım sonuçları.

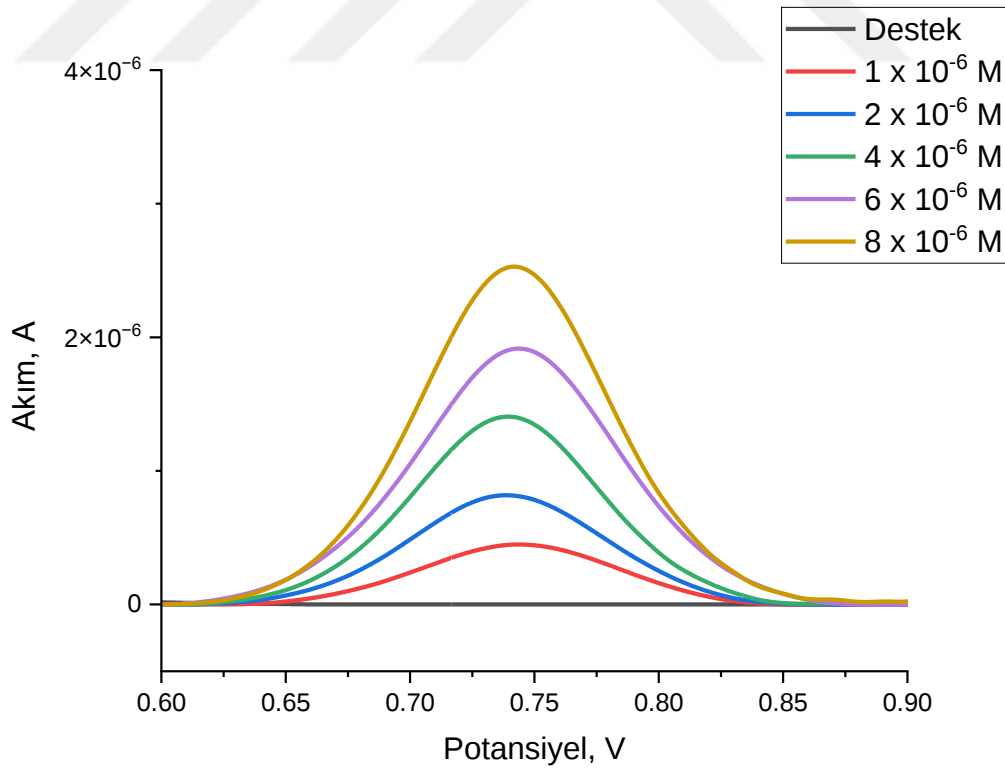
Çalışma No	Protein Tozuna Eklenen Analit Miktarı (M)	Elde Edilen Analit Miktarı (M)	%GK
1	4×10^{-5}	$3,70 \times 10^{-5}$	92,51
2	4×10^{-5}	$4,05 \times 10^{-5}$	101,38
3	4×10^{-5}	$3,86 \times 10^{-5}$	96,71

4	4×10^{-5}	$4,20 \times 10^{-5}$	105,11
5	4×10^{-5}	$4,12 \times 10^{-5}$	103,14
	X_{ort}		99,77
	SS		0,05
	% BSS		4,87

3.2.8. Geliştirilen yöntemin çeşme suyuna uygulanması ve geri kazanım çalışmaları

pH 8,2 fosfat tamponu noktasında DPV yöntemiyle yapılan çalışmalar için 4×10^{-5} M derişimli glifosat çözeltisinde pik akımının en iyi olduğu şartlar optimize edilmiştir. 1×10^{-6} – 8×10^{-6} M derişim aralığında doğrusallık elde edilmiştir. DPV yöntemiyle tayin edilen glifosat derişimi ile pik akımı arasındaki doğrunun denklemi ve korelasyon katsayısı aşağıdaki gibidir:

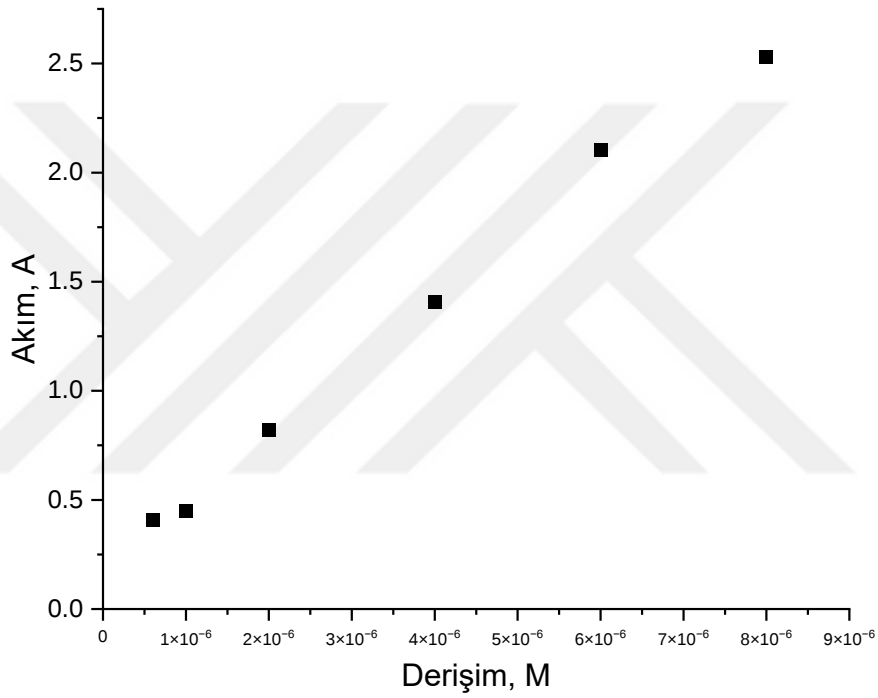
$$i_p (\mu A) = 298889,91 C (M) + 0,2103297 \quad (r = 0,9989; n = 6)$$



Şekil 3.26. DPV yöntemiyle kalibrasyon aralığında bulunan derişimlerin voltamogramları.

Çizelge 3.15. Çeşme suyu ortamında glifosat tayininde DPV yöntemiyle elde edilen derişim – pik akımları.

Derişim, (M)	Pik Akımı, i_p (μA)
$1,00 \times 10^{-6}$	0,449
$2,00 \times 10^{-6}$	0,820
$4,00 \times 10^{-6}$	1,480
$6,00 \times 10^{-6}$	1,920
$8,00 \times 10^{-6}$	2,529



Şekil 3.27. Çeşme suyunda glifosat miktar tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.16. Çeşme suyu ortamında glifosat tayininde DPV yöntemiyle oluşturulan kalibrasyon doğrusuna ait regresyon sonuçları

	DPV
Ölçüm potansiyeli	0,74 V
Doğrusal aralık	$1 \times 10^{-6} M - 8 \times 10^{-6} M$
Eğim ($\mu A/M$)	290969,51
Kesişim (μA)	0,203128
Korelasyon katsayısı (r)	0,9952
TS (M)	$2,94 \times 10^{-7}$

TAS (M)	$8,92 \times 10^{-7}$
Potansiyel için gün içi tekrar edilebilirlik (%BSS)	0,69
Potansiyel için günler arası tekrar edilebilirlik (%BSS)	1,07
Pik akımı için gün içi tekrar edilebilirlik (%BSS)	1,76
Pik akımı için günler arası tekrar edilebilirlik (%BSS)	4,46

Gün içi ve günler arasında tekrarlanabilirliklerden hesaplanan %BSS değeri, 4×10^{-6} M standart glifosat çözeltileri ile 5 tekrarlı çalışılarak elde edilmiştir.

Validasyon parametreleri doğrultusunda, bu yöntemin çeşme suyu ortamında glifosat'ın miktar tayini için tekrar edilebilir, doğru, duyarlı, seçici ve uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

3.2.9. Glifosat'ın çeşme suyunda geri kazanımı

Glifosat'ın çeşme suyu ortamında, pH 8,2 fosfat tamponunda KGE ve DPV yöntemiyle geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Geri kazanım çözeltileri, Bölüm 2.7.3.4'te yer alan biçimde hazırlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.17. Çeşme suyunda 4×10^{-6} M glifosatın KGE kullanılarak DPV tekniğiyle elde edilen % geri kazanım değerleri

Çalışma No	Çeşme Suyuna Eklenen Analit Miktarı (M)	Elde Edilen Analit Miktarı (M)	%GK
1	4×10^{-6}	$4,20 \times 10^{-6}$	105,027
2	4×10^{-6}	$4,21 \times 10^{-6}$	105,529
3	4×10^{-6}	$4,22 \times 10^{-6}$	105,613
4	4×10^{-6}	$4,18 \times 10^{-6}$	104,525
5	4×10^{-6}	$4,23 \times 10^{-6}$	105,947
	X_{ort}		105,328
	SS		2,22
	% BSS		0,528

4. TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında, zararlı otlarla mücadelede kullanılan glifosat herbisitinin miktar tayini bir elektrokimyasal metot ile incelenmiştir. Glifosat'ın elektrokimyasal davranışı, pH değeri, hız taraması, bezelye protein tozu ve çeşme suyunda geri kazanım çalışmaları yönünden incelenmiştir.

Literatür çalışmalarına göre, glifosat maddesi üzerine yapılan çalışmalarda KGE ile bezelye protein tozu üzerine yapılan bir çalışma bulunmadığından çalışmanın orijinal olduğu tespit edilmiştir.

Glifosat'ın yükseltgenme davranışları kalem grafit çalışma elektrodu ile DV, DPV, KDV yöntemleri üzerinde incelenmiştir.

Geliştirilecek yöntem çalışmalarından önce, stok çözeltilerin hazırlanacağı ve çalışmaların tümünde kullanılacak olan glifosat maddesinin saflığı, satın alınan SUPELCO firması tarafından gönderilen sertifika ile tespit edilmiştir.

Glifosatın elektrokimyasal davranışının analizi için KGE kullanılarak pH 1,56; 2,05; 3,05; 5,94; 6,99; 8,20 fosfat, pH 3,66; 4,68; 5,66 asetat, pH 2,10; 3,09; 4,02; 4,98; 5,94; 6,99; 8,05; 8,80; 9,81; 10,95; 11,95; BR tamponlarında ölçümler alınmıştır. Bu ortamlarda hazırlanan glifosat standart çözeltisine, DP, KDV, DPV yöntemleri uygulanmıştır ve voltamogramlar elde edilmiştir. Glifosat'ın pH 1,56–11,95 değerlerinde yükseltgendiği KGE ile saptanmıştır.

Pik akımı–pH değerlerine bakıldığında, uygun ortamın pH 8,20 fosfat tamponu olduğu, stabil ve uygun pik akımı değerlerinin DPV yöntemi ile elde edildiği görülmüştür.

DPV yöntemi ile incelenen çalışmalarda, pH değeri artarken glifosat pikinin daha az pozitif potansiyele kaydığı görülmüştür. Elde edilen E_p – pH doğru denklemi;

$$E_p (V) = -0,0658 \text{ pH} + 1,3531 \quad r: 0,9944 \text{ (pH 1,5 – 11,95) şeklindedir.}$$

DV tekniğiyle pH 10,95 BR tamponu ve pH 8,20 fosfat tamponu ortamlarında hız taraması yapılmış olup 2×10^{-4} M derişimli glifosat'ın madde taşınma şekli incelenmiştir. Tarama hızları $5\text{--}250 \text{ mVs}^{-1}$ aralığında yapılmıştır. $\log I_p - \log v$ arasında doğrusal bir ilişki görülmüştür ve pH 10,95 BR ortamında doğru eğiminin 0,6723, ve pH 8,20 fosfat tamponu ortamında 0,3758 olduğu tespit edilmiştir. Çalışma ortamı pH 8,20 fosfat tamponunda elde

edilen değerin 0,5'e olan yakınlığı maddenin difüzyon kontrollü olduğunu işaret etmektedir. Elde edilen doğru denklemleri;

$$\text{pH } 10,95 \text{ BR tamponu: } \log i_p (\mu\text{A}) = 0,6723 \log v (\text{V s}^{-1}) + 0,8015, \quad r: 0,9715 (n: 6)$$

$$\text{pH } 8,20 \text{ Fosfat tamponu : } \log i_p (\mu\text{A}) = 0,3758 \log v (\text{V s}^{-1}) + 1,1337, \quad r: 0,9980 (n:6)$$

şeklindedir.

KGE ile yapılan 2×10^{-4} M Glifosat'ın pH 8,20 fosfat tamponunda yapılan hız taraması çalışmalarından elde edile $E_p - \log v$ denklemi;

$$E_p (\text{V}) = 0,0232 \log v (\text{V s}^{-1}) + 0,8153 \quad r: 0,994 (n:5) \text{ şeklindedir.}$$

Uygulanan hız arttıkça pik potansiyeli kaymıştır. Katodik bir pik gözlemlenmemesi, tepkimenin geri dönüşümsüz olduğunu göstermektedir.

Glifosat miktar tayini için hassas bir analitik yöntem geliştirmek amacıyla, yüksek ve tekrarlanabilir pik akımı sağlayan DPV yöntemi seçilmiştir. DPV yöntemi ile pH 8,20 fosfat tamponu ortamında miktar tayini çalışmaları yapılmıştır. Glifosat stok çözeltisi ile yapılan deneylerde 2×10^{-6} M – 2×10^{-4} M aralığında doğrusallık sağlanmıştır. Tayin alt sınırı $5,70 \times 10^{-7}$ olarak bulunmuştur. Bezelye protein tozunda yapılan deneylerde doğrusal aralık; 2×10^{-6} – 2×10^{-4} M, tayin alt sınırı $1,31 \times 10^{-6}$ M olarak sırasıyla elde edilmiştir. Çeşme suyunda ise doğrusal aralık 1×10^{-6} M – 8×10^{-6} M arasında olup, tayin alt sınırı $8,92 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur.

Glifosat stok çözeltisi ile çalışılan yöntemin, bezelye protein tozu ve çeşme suyu ortamlarındaki diğer bileşenlerden etkilenmediğini göstermek için bu ortamlara, bilinen miktarlarda glifosat ilave edilerek % geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Bezelye protein tozundan %92 – %105, çeşme suyundan ise %104 – %105 aralığında geri kazanım sonuçları elde edilmiştir. Elde edilen geri kazanım sonuçları doğrultusunda geliştirilen yöntemin bezelye protein tozu ve çeşme suyu ortamlarındaki diğer bileşenlerden etkilenmediği görülmüştür.

Yöntem geçerlilik çalışmalarının sonuçları, geliştirilen yöntemin doğrusal, doğru, hassas ve tekrarlanabilir olduğunu ortaya koymuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması çerçevesinde, zararlı otlarla mücadelede kullanılan glifosat'ın miktar tayini için elektrokimyasal bir metot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Glifosat'ın elektrokimyasal davranışları etken maddeli çözeltide pH değeri, derişim, tarama hızı, gıda maddeleri ve çeşme suyunda geri kazanım çalışmaları açısından incelenmiştir.

Çalışmalarda pH 2,05–11,95 BR tamponu, pH 3,66; 4,68; 5,56 asetat, pH 1,56; 2,10; 3,05; 5,94; 6,99; 8,20 fosfat tamponları kullanılmıştır. Bu ortamlarda hazırlanan glifosat standart çözeltisi, DV, KDV, DPV yöntemlerinde incelenerek belirli voltamogramlar elde edilmiştir. Optimum pH ortamının 8,20 fosfat tamponunda sağlandığı, reaksiyonun tersinmez olduğu görülmüştür.

DV yöntemi kullanılarak KGE ile pH 8,20 fosfat tamponunda ve pH 10,95 BR tamponu ortamlarında hız taramaları yapılmıştır. Hız taramalarından elde edilen akım ve gerilim değerleri ile $\log v - \log i_p$ eğrisi elde edilmiştir. Çıkan eğim sonucuna göre, madde taşınmasının çalışma ortamı pH 8,20 fosfat tamponu çözeltisinde difüzyon yollu olduğu saptanmıştır.

Glifosat miktar tayini için çeşme suyu ve gıda maddelerinde validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. pH 8,20 fosfat tamponunda, KGE ile standart glifosat çözeltisi, bezelye protein tozu ve çeşme suyu ortamlarında belirlenen teşhis sınır değerleri sırasıyla; $4,32 \times 10^{-7}$ M ve $2,94 \times 10^{-7}$ M olarak tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem, bezelye protein tozu ve çeşme suyuna uygulanarak % geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen % geri kazanım değerleri, bu metodun glifosat miktar tayini için hassaslığını desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- Ahluwalia, V. K. (2023). Polarography. *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 117-124.
- Allen J. Bard, Larry R. Faulkner | José Mardones Loayza - Academia.edu. (t.y.).
- Alves, P. A. de T., Munhoz-Garcia, G. V., Nalin, D., Mendes, K. F. ve Tornisielo, V. L. (2024). Understanding the complexities in glyphosate and ametryn interactions: Soil retention and transformation as influenced by their applications alone and mixture. *Crop Protection*, 184, 106803.
- Appleby, R. by: A. J. (1999). A Review of: "Electrochemistry". *Materials and Manufacturing Processes*, 14(3), 454-456.
- BARD. (1959). EC methods. *Nucl. Phys.*, 13(1), 104-116..
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. ve White, H. S. (Professor of chemistry). (t.y.). *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 1044.
- Benbrook, C. M. (2012). Impacts of genetically engineered crops on pesticide use in the U.S.-the first sixteen years. *Environmental Sciences Europe*, 24(9), 1-13.
- Bentley, R. ve Haslam, E. (1990). The shikimate pathway - A metabolic tree with many branches. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 25(5), 307-384.
- Bradberry, S. M., Proudfoot, A. T. ve Vale, J. A. (2004). Glyphosate poisoning. *Toxicological Reviews*, 23(3), 159-167.
- Brett, C. M. A. ve Brett, A. M. O. (1993). *Electrochemistry : principles, methods, and applications*, 427.
- Cattaneo, R., Clasen, B., Loro, V. L., De Menezes, C. C., Pretto, A., Baldisserotto, B., ... De Avila, L. A. (2011a). Toxicological responses of *Cyprinus carpio* exposed to a commercial formulation containing glyphosate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(6), 597-602. doi:10.1007/S00128-011-0396-7/FIGURES/4
- Cattaneo, R., Clasen, B., Loro, V. L., De Menezes, C. C., Pretto, A., Baldisserotto, B., ... De Avila, L. A. (2011b). Toxicological Responses of *Cyprinus carpio* Exposed to a Commercial

- Formulation Containing Glyphosate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 87(6), 597-602.
- Correia, F. V. ve Moreira, J. C. (2010). Effects of glyphosate and 2,4-D on earthworms (*Eisenia foetida*) in laboratory tests. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 85(3), 264-268.
- Daniele, S. ve Denuault, G. (2014). From Microelectrodes to Scanning Electrochemical Microscopy. *Wiley Blackwell* 6, 9781118694435, 223-244.
- De Souza Filho, J., Sousa, C. C. N., Da Silva, C. C., De Sabóia-Morais, S. M. T. ve Grisolia, C. K. (2013). Mutagenicity and genotoxicity in gill erythrocyte cells of *poecilia reticulata* exposed to a glyphosate formulation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 91(5), 583-587.
- Dropping Mercury Electrode Complete Guidance - PharmaeliX. (t.y.).
- Gillezeau, C., Van Gerwen, M., Shaffer, R. M., Rana, I., Zhang, L., Sheppard, L. ve Taioli, E. (2019). The evidence of human exposure to glyphosate: A review. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 18(1), 1-14.
- Herbicide | History, Types, Application, & Facts | Britannica. (t.y.). 28 Haziran 2024 tarihinde
- Hernández-Zamora, M., Rodríguez-Miguel, A., Martínez-Jerónimo, L. ve Martínez-Jerónimo, F. (2023). Combined Toxicity of Glyphosate (Faena®) and Copper to the American Cladoceran *Daphnia exilis*—A Two-Generation Analysis. *Water (Switzerland)*, 15(11).
- Jaroslav Heyrovsky – Biographical - NobelPrize.org. (t.y.).
- Kim, M., Stripeikis, J., Iñón, F. ve Tudino, M. (2007). A simplified approach to the determination of N-nitroso glyphosate in technical glyphosate using HPLC with post-derivatization and colorimetric detection. *Talanta*, 72(3), 1054-1058.
- Milesi, M. M., Lorenz, V., Durando, M., Rossetti, M. F. ve Varayoud, J. (2021). Glyphosate Herbicide: Reproductive Outcomes and Multigenerational Effects. *Frontiers in Endocrinology*, 12, 672532.

- Ozkan, S. A. ve Uslu, B. (2016). From mercury to nanosensors: Past, present and the future perspective of electrochemistry in pharmaceutical and biomedical analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 130, 126-140.
- Prasertying, P., Yamkesorn, M., Chimsaard, K., Thepsuparungsikul, N., Chaneam, S., Kalcher, K. ve Chaisuksant, R. (2020). Modified pencil graphite electrode as a low-cost glucose sensor.
- Prof. Dr. Bilsen Beşergil: Voltametri ve Polarografi (voltammetry and polarography
- Richmond, M. (2021). Cancer Hazards: Parathion, Malathion, Diazinon, Tetrachlorvinphos and Glyphosate. AESS Interdisciplinary Environmental Studies and Sciences Series.
- Serra, L., Estienne, A., Vasseur, C., Froment, P. ve Dupont, J. (2021). Review: Mechanisms of Glyphosate and Glyphosate-Based Herbicides Action in Female and Male Fertility in Humans and Animal Models. *Cells* 2021, Vol. 10, Page 3079, 10(11), 3079.
- Sipa, K., Brycht, M. ve Skrzypek, S. (2018). The effect of the supporting electrolyte on the voltammetric determination of the veterinary drug nitroxinil. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 827, 21-26.
- Talyn, B., Muller, K., Mercado, C., Gonzalez, B. ve Bartels, K. (2023). The Herbicide Glyphosate and Its Formulations Impact Animal Behavior across Taxa. *Agrochemicals*, 2(3), 367-408.
- Tudi, M., Ruan, H. D., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., ... Phung, D. T. (2021). Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 18, 1112.

