

**DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE ALANİKARB TARIM
İLACININ TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

ESMA ÇİÇEK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2009
ANKARA**

Esma iek tarafından hazırlanan “DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE ALANİKARB TARIM İLACININ TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Recai İnam

Tez danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu alıőma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. A. Osman Solak

Kimya, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Recai İnam

Kimya, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. A. Rehber Türker

Kimya, Gazi Üniversitesi

Tarih: 23/01/2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıőtır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Esmâ Çiçek

DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE ALANİKARB TARIM İLACININ TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

ESMA ÇİÇEK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
OCAK 2009

ÖZET

Alanikarb [(etil(Z)-N-benzil-N-[[metil(1-metil tiyoetiliden amino oksikarbonil) amino] tiyo]-β-alaninat)] insektisitinin tayini için duyarlı bir analitik metot geliştirmek üzere, damlayan cıva elektrotu (DCE) kullanılarak, diferansiyel puls polarografik (DPP) indirgenmesi incelendi. Bu insektisit pH 1,0 – 6,0 arasında tek bir DP indirgenme piki verdiği gözlemlendi. Pik potansiyelinin pH ile değişimi incelendiğinde, eğimi 65,2 mV/pH olan doğrusal bir bağıntı elde edilmiştir. pH 6,0’da gözlenen -503,6 mV’deki pik akımı alanikarb derişimi ile 1,10 – 9,76 µg mL⁻¹ arasında doğrusallık göstermektedir. Gözlenebilme sınırı 0,33 µg mL⁻¹’dir. Geliştirilen bu metot alanikarb ilave edilen baraj suyu ve portakal suyu numunelerine uygulanmıştır. 12,0 µg mL⁻¹ alanikarb ilave edilen baraj suyu ve portakal suyu numunelerinde hesaplanan geri kazanımlar sırasıyla % 96,7 ve % 99,2 bulunmuştur. Bu uygulamalarda bağıl standart sapma sırası ile % 5,2 ve % 1,7’dir. Elde edilen yüksek geri kazanım ve düşük bağıl standart sapmalar, bu insektisit için geliştirilen diferansiyel puls polarografisi yönteminin doğruluğunun ve kesinliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Alanikarb tayinine girişim etkisi yapabilecek bazı metal iyonlarının ve yaygın olarak kullanılan bazı pestisitlerin etkileri de incelenmiş ve geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : Alanikarb, Polarografi, Tayin, İnsektisit , Su, Meyve Suyu

Sayfa Adedi : 116

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Recai İnam

**DEVELOPING A METHOD FOR THE DETERMINATION OF ALANYCARB
INSECTICIDE BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY**

(M.Sc. Thesis)

ESMA ÇİÇEK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
JANUARY 2009**

ABSTRACT

As basis for the development of a sensitive analytical method for the determination of the insecticide alanycarb, a study of the differential pulse polarographic (DPP) reduction of alanycarb [(ethyl(Z)-N-benzyl-N-[[methyl(1-methyl thioethylideneaminooxycarbonyl) amino] thio]-β-alaninate)] on a dropping mercury electrode (DME) was performed. The insecticide was found to give a single DP peak over the pH range 1,0 to 6,0 and the pH dependency of the peak potential showed a linear segment with a slope of 65,2 mV/pH. For the analytical DPP method running at pH 6,0 (peak at -503,6 mV), the relationship between the peak current and alanycarb concentration was linear in the range of 1,10 to 9,76 $\mu\text{g mL}^{-1}$ with a detection limit of 0,33 $\mu\text{g mL}^{-1}$. The proposed method was applied for the determination of alanycarb in spiked dam water and orange juice samples. The recoveries calculated for both types of dam water and orange juice samples spiked with 12,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ alanycarb were 96,7 and 99,2 % with relative standard deviations of 5,2 and 1,7%, respectively. The sufficiently good recoveries and low relative standard deviations for the data reflect the high accuracy and precision of the proposed differential pulse polarographic method. The effects of diverse metal ions and other commonly used pesticides on the determination of alanycarb were also investigated.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Alanycarb, Polarography, Determination, Insecticide, Water, Juice

Page Number : 116

Adviser : Prof. Dr. Recai İnam

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım için tez yöneticiliğini kabul ederek, tezimin hazırlanmasında bilgi, tecrübe ve yardımlarından sürekli olarak faydalandığım çok değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Recai İNAM'a, tez çalışmalarımındaki yardımları için değerli arkadaşlarım Hülya MERCAN ve Tuba SARIGÜL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her an yanımda olan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Pestisitler.....	6
2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi	6
2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması	8
2.1.3. Pestisitlerin Kullanımı	18
2.1.4. Pestisitlerin yayılımı	20
2.1.5. Pestisitlerin zehir etkisi	22
2.1.6. Pestisitlere karşı direnç oluşumu	23
2.1.7. Pestisitler ve çevre	25
2.1.8. Pestisitlerin tayin yöntemleri.....	31
2.2. Elektrokimyasal Yöntemlerin Teorisi	39
2.2.1. Normal polarografi (DC polarografisi)	41

Sayfa

2.2.2. Diferansiyel puls polarografisi (DPP)	49
2.2.3. Polarografide nitel analiz	52
2.2.4. Polarografide nicel analiz	53
2.2.5. Dönüşümlü voltametri (CV)	55
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	64
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	64
3.1.1. Polarografi cihazı	64
3.1.2. Elektrotlar	65
3.1.3. pH metre	66
3.1.4. Kimyasal maddelerin hazırlanması	66
3.2. Polarografik Çalışmalar	69
3.2.1. Polarografik ölçümler	69
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	72
4.1. Alanikarbın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi	72
4.1.1. pH etkisi	73
4.1.2. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları	77
4.2. Alanikarbın Tayini ve Analitik Uygulamaları	81
4.2.1. Alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki tayini	81
4.2.2. Girişim etkisi	85
4.2.3. Baraj suyunda alanikarb tayini	96
4.2.4. Portakal suyunda alanikarb tayini	100
4.3. Alanikarbın Olası İndirgenme Mekanizması	104
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	107

Sayfa

KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	116

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri.....	14
Çizelge 2.2. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri.....	16
Çizelge 2.3. Pestisitlerin akut zehirlilik yönünden sınıflandırılması.....	23
Çizelge 2.4. 1996 yılında tüketimi 100 tonun üzerinde olan aktif madde.....	27
Çizelge 2.5. İlaç kalite kontrol sonuçları.....	28
Çizelge 4.1. 12 µg/mL alanikarbın çeşitli pH’larda ki pik akımları ve pik potansiyelleri.....	73
Çizelge 4.2. 66,8 µg/mL alanikarbın dönüşümlü voltametrde (CV) tarama hızı, katodik pik akımı ve katodik pik potansiyeli değerleri.....	79
Çizelge 4.3. Alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki kalibrasyon verileri.....	84
Çizelge 4.4. pH 6 B-R tamponunda, 2,0 µg/mL alanikarba bazı iyonların girişim etkisi ve ortalama geri kazanım değerleri.....	85
Çizelge 4.5. 1×10^{-5} (4 µg/mL) alanikarba bazı pestisitlerin girişim etkisi.....	90
Çizelge 4.6. Alanikarbın baraj suyundaki kalibrasyon verileri.....	98
Çizelge 4.7. Alanikarbın baraj suyundaki tayini.....	100
Çizelge 4.8. Alanikarbın portakal suyundaki kalibrasyon verileri.....	102
Çizelge 4.9. Alanikarbın portakal suyundaki tayini.....	104

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi	44
Şekil 2.2. Oksijenin indirgenme polarogramı	45
Şekil 2.3. HCl için artık akım eğrisi	47
Şekil 2.4. Normal polarografide elde edilen S dalgası	48
Şekil 2.5. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali.....	50
Şekil 2.6. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği.....	51
Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametrde zaman-potansiyel değişimi.....	56
Şekil 2.8. CV ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	57
Şekil 2.9. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin dönüşümlü voltamogramı.....	57
Şekil 2.10. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltamogramları	58
Şekil 2.11. (a) Elektrot tepkimesinde ürünün adsorpsiyonu (b) Elektrot tepkimesinde tepkenin adsorpsiyonu.....	59
Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi	60
Şekil 2.13. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi	63
Şekil 4.1. 12 µg/mL Alanikarbın pH 1,0 ile 6,0 aralığında B-R tamponu ortamında DPP polarogramları	72
Şekil 4.2. 12 µg/mL alanikarbın pik potansiyeli üzerine pH'nın etkisi.....	74
Şekil 4.3. 12 µg/mL alanikarbın pik akımı üzerine pH'nın etkisi.....	74
Şekil 4.4. pH 3,0'da B-R ortamında 8 µg/mL alanikarbın zamanla pik akımında meydana gelen değişim	75
Şekil 4.5. pH 6,0 B-R ortamında 8 µg/mL alanikarbın zamanla pik akımında meydana gelen değişim.....	75
Şekil 4.6. pH 3,0 B-R tamponunda, 8 µg/mL alanikarbın kinetik incelenmesi.....	76

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. pH 6 B-R ortamında, 80 µg / mL alanikarb varlığında potansiyel-tarama hızı grafiği	77
Şekil 4.8. Katodik pik potansiyelinin logaritmasına karşı, katodik pik akımının logaritması grafiği	78
Şekil 4.9. 66,8 µg/mL alanikarbın CV voltamogramları (a) 500 mV tarama hızındaki CV voltamogramı (b) 750 mV tarama hızındaki CV voltamogramı (c) 1000 mV tarama hızındaki CV voltamogramı.....	80
Şekil 4.10. Tarama hızının kareköküne karşı ($v^{1/2}$), pik akımı grafiği.....	81
Şekil 4.11. Alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki tayini.....	82
Şekil 4.12. Alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki kalibrasyon grafiği	83
Şekil 4.13. pH 6,0 B-R tamponunda 5×10^{-6} M ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarba, 5×10^{-6} M Cd^{+2} ,nin girişim etkisi	87
Şekil 4.14. pH 6,0 B-R tamponunda 5×10^{-6} M ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarba, 50×10^{-6} M Cd^{+2} ,nin girişim etkisi	88
Şekil 4.15. pH 6,0 B-R tamponunda 5×10^{-6} M ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarba, 100×10^{-6} M Cd^{+2} ,nin girişim etkisi	89
Şekil 4.16. 1×10^{-5} M ($4 \mu\text{g/mL}$) alanikarba alfametrin pestisitinin girişim etkisi	91
Şekil 4.17. 1×10^{-5} M ($4 \mu\text{g/mL}$) alanikarba azinfosmetil pestisitinin girişim etkisi ..	92
Şekil 4.18. 1×10^{-5} M ($4 \mu\text{g/mL}$) alanikarba bupirimat pestisitinin girişim etkisi.....	93
Şekil 4.19. 1×10^{-5} M ($4 \mu\text{g/mL}$) alanikarba tiazopir pestisitinin girişim etkisi.....	94
Şekil 4.20. 1×10^{-5} M ($4 \mu\text{g/mL}$) alanikarba asifluorfen pestisitinin girişim etkisi	95
Şekil 4.21. Alanikarbın baraj suyundaki kalibrasyonu için elde edilen polarogramlar.....	96
Şekil 4.22. Alanikarbın baraj suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği	99
Şekil 4.23. Alanikarbın portakal suyundaki tayini	101
Şekil 4.24. Alanikarbın portakal suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği	103

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. BAS model elektrokimyasal analizör	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
D	Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
E	Uygulanan potansiyel (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
h	Cıva kolon yüksekliği (cm)
I_d	Difüzyon akımı (μA)
I_{pa}	Anodik pik akımı (μA)
I_{pk}	Katodik pik akımı (μA)
K_{ow}	Oktan-ol-su karışımında dağılma katsayısı
m	Cıva akış hızı (mg/s)
n	Aktarılan e^- sayısı
t	Cıva damlasının kopma süresi
v	Tarama hızı (mV/s)
w	Dalga yüksekliği (cm)

Kısaltmalar	Açıklama
BH	Bağlı Hata
B-R	Britton-Robinson
BSS	Bağlı Standart Sapma
CL	Kemilüminesans
CV	Dönüşümlü Voltametri
DAD	Sıralı Diyot Dedektör

Kısaltmalar	Açıklama
DC	Doğru Akım Polarografisi
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
DKE	Doymuş Kalomel Elektrot
DT₅₀	Pestisit in % 50'sinin bozunması için geçen süre
EPA	Environmental Protection Agency
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
UV -GB	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometresi

1.GİRİŞ

Pestisitler tarım ürünlerine veya hayvansal gıdalara; üretim, hasat, depolama ve taşıma esnasında zarar veren herhangi bir zararlıyı (yabancı ot dahil) kontrol etmek veya bunların zararlarını önlemek üzere uygulanan veya hayvanların vücutlarında bulunan herhangi bir böcek veya zararlının kontrolü amacıyla hayvanlara verilen madde veya maddeler karışımıdır [1].

Dünyanın ana besin kaynağını bitkiler teşkil etmektedir. Ancak bütün canlı varlıklarda olduğu gibi, bitkiler de pek çok hastalık ve zararlıya karşı hassastırlar. Bugün sayıları 80 000 - 100 000'i bulan hastalıklardan 1600 adedi, 80 000 böcek türünden 10 000 adedi ve yaklaşık 30 000 yabancı ot ile diğer zararlılar (virüs, bakteri, nematod) bitkilere ve bunlardan elde edilen ürünlere önemli derecede zarar vermektedir. Yapılan tespitlere göre dünya tarım ürünlerinin ortalama 1/3'ü, işte bu zararlılar tarafından tahrip edilmektedir. Bazen %60 -70 hatta %100'e yakın ürün kayıplarına sebep olan bu hastalık, zararlı ve yabancı otlar ile mücadele ederek, zarar seviyesini düşürmek ve hatta önlemek insanlığın önemli bir meselesini oluşturmuştur [1].

Tarımsal savaşım, bitkilerin hastalıklar, zararlı ve yabancı otların etkilerinden ekonomik ölçüler içinde korunması, ürünün ve kalitenin arttırılmasıdır. Bu basit tanımdan da anlaşılacağı gibi, tarımsal savaşım, bir yandan ürünü ve kalitesini arttırmak, bir yandan da ekonomiklik hedeflenmektedir. Bu amaca ulaşabilmek için, tarımsal savaşımın entegre savaş (entegre zararlı yönetimi) görüşüne uygun olarak yürütülmesi gerekmektedir. Entegre zararlı yönetimi dendiğinde ise; tarımsal savaşımında bilinen tüm yöntemlerden yararlanan, insan ve çevre sağlığına olumsuz etkileri en az olanların uygulanmasına yönelik çalışmalar anlaşılmaktadır. Yukarıda da özetlendiği gibi, tarımsal savaşım değişik yöntemleri içermektedir. Bu yöntemlerden birisi de tarım ilaçlarının (pestisitlerin) kullanıldığı kimyasal savaşımdır. Her ne kadar kimyasal savaşım tarımsal savaşımında bir yöntem ise de, tüm savaşım yöntemleri arasında en fazla kullanılanıdır. Çünkü kimyasal savaşım yüksek etkinliğe sahiptir, hızlı sonuç verir, bilinçli ve kontrollü kullanıldığında

ekonomiktir ve ürünü toksin salgılayan organizmalardan da koruyabilir. Kısaca özetlenen bu avantajlar, kimyasal savaşımın modern bitki korumada uygulanması gerekli bir yöntem olma özelliğini günümüzde de sürdürmesinin en önemli nedenidir [2].

İdeal bir pestisit,

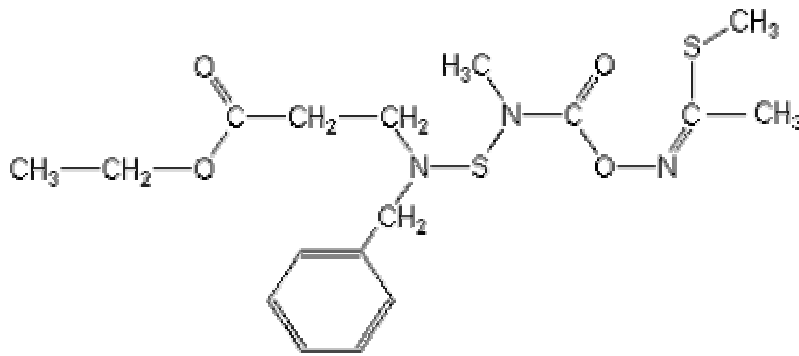
- İstenmeyen zararlıyı kontrol edebilmesi,
- Hedef alınmayan canlıya zarar vermemesi yani seçici olması,
- Uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmesi,
- Uygulama alanında kalabilmesi,
- Çevrede birikme potansiyelinin olmaması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Pestisitler hemen hemen her türlü çevresel ögede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, yer altı ve yüzeysel sularda, siste bulunabilmektedir [3]. Kullanılan pestisitlerin büyük çoğunluğu kontrol ettikleri canlılar dışında insan ve memelilere de son derece toksiktirler [4].

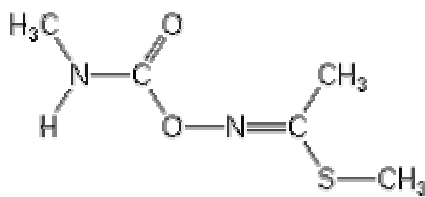
Pestisitlerin tarımsal mücadelede başarı sağlamaları elbette sevindirici olmuştur. Ancak, bu pestisitlerin bilimsel denetimden yoksun, gelişi güzel ve aşırı dozda kullanılmaları sonunda, zararlılar dışındaki yararlı canlılar ve çevrenin diğer unsurları üzerine de olumsuz etkileri olmuştur. Bunun sonucu olarak da, insan ve hayvanlarda zehirlenmeler [5], hedef alınmayan yaban hayatı ve yararlı canlı gruplarının öldürülmesiyle doğal dengenin bozulması, havada, suda, toprakta ve gıda maddelerinde ilaç kalıntıları, daha önce ekonomik zararlı olmayan bazı canlıların zararlı duruma geçmesi, zararlıların bağışıklık kazanması ve kısaca çevre kirlenmesi adı altında birçok olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır. Günümüzde modern tarımda kimyasal mücadeleden tamamen vazgeçmek mümkün değildir. Ancak, tarımda kullanılan pestisitleri zamanında ve bilinçli olarak uygulamak suretiyle olumsuz etkilerini minimuma indirmek mümkün olabilmektedir [6].

Dünyada pestisitlerin kullanımının azaltılması için sivil toplum örgütleri tarafından yapılan büyük bir halk baskısı vardır. Bu nedenle, özellikle pestisitlerin daha etkin bir şekilde uygulamasını sağlayan hassas ve uygun ilaçlama ekipmanları ve yöntemleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır [7] .

Bu çalışmamızda incelenen alanikarb bir oksim karbamat insektisittir ve tarımsal ürünlerde bulunan Lepidoptera (pulkanatlılar ve kelebek türü böcekler), Coleoptera (kınkanatlılar), Thysanoptera (saçak kanatlılar) ve yaprak biti gibi böceklerin yok edilmesinde kullanılır. Alanikarb asidik tampon çözeltide (pH 4,0), hidroliz ürünleri olan metomil ve disülfid ürünlerine dönüşür [8,9,10].



Alanikarb



Metomil

Alanikarb'ın IUPAC isimlendirilmesi (etil (Z)-N-benzil-N-[[metil(1-metiltiyoetiliden amino oksikarbonil) amino]tiyo]-β-alaninat)'dır. Alanikarb N-metil oksiimidotiyot karbamat gurubunda olan bir pestisittir.

Alanikarb pestisitinin kütlesi 399,5 g/mol, erime noktası 46,6 - 47,0 °C, oktanol-su karışımında (pH 7,0 ve 20 °C'da) dağılma katsayısı $K_{ow} = 3,7153 \times 10^{-4}$ 'dür (pK_{ow} =

3,43). Sudaki çözünürlüğü 20 mg/L (20 °C), organik çözücülerden toluen, diklormetan, metanol, aseton gibi çözücülerdeki çözünürlüğü % 95'ten büyüktür. Alanikarbın cam kapta güneş altında % 50'sinin bozunması için geçen süre DT_{50} 6 saat [11], hidrolitik bozunması pH 7,0 ve 9,0'da (30 °C) sırasıyla DT_{50} 49 ve 130 saat, pH = 5'de (20 °C) DT_{50} 0,5 saattir [10]. Alanikarbın zehirliliği (LD_{50}) 330 mg/kg'dır [3].

Sistemik ya da genel insektisitler, meyveler, sebzeler ve ticari ürünlerde bulunan böceklerin üzerinde geniş bir etkiye sahiptirler. Pestisit tayinlerinde kullanılan analitik metodlardan en yaygın olanı kromatografik tekniklerdir. Kromatografi gıdaların, ticari formülasyonların, tarımsal ve çevresel ürünlerin içindeki insektisitlerin tayini için önerilen bir yöntemdir. Tayin için genellikle gaz kromatografisi [12, 13], yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile diotarray dedektör (DAD) [14-16], kütle spektroskopisi [17-19] ve amperometrik [20] yöntemler kullanılır. Ayrıca spektrofotometrik [21, 22] ve enzimatik metodlar [23] da bir çok pestisit tayininde kullanılır.

Polarografik yöntemler kromatografik yöntemlerle karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptirler. Örneğin düşük maliyetli cihazlarla, kısa sürede analizlerin gerçekleşmesi, elektrot yüzeyinde biriktirme ya da puls teknikleri kullanarak çok düşük miktarlarda tayin, ortam pH'sını ya da yardımcı reaktifler kullanarak seçiciliğin artırılabilmesi gibi avantajlara sahiptirler. DPP ile rutin bir analiz 3 dakika gibi kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir. Halbuki kromatografik yöntemlerde kolondan geçiş süresince geniş yüzey teması ile, yüksek sıcaklık ve basınç altında istenmeyen kimyasal tepkimeler olabilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle, spektroskopik yöntemlere kıyasla daha kısa sürede analiz yapılabilirdiğinden, kinetik çalışmalar için daha doğru sonuçlar elde edilir. DPP'de tayin sınırları 10^{-8} M, sıyırma analizlerinde ise $10^{-10} - 10^{-11}$ M'a kadar inilebilmektedir [24].

Gerçek numune ve ticari formülasyon içinde bulunan pestisitlerin tayininde kullanılan elektrokimyasal metotlardan bazıları; polarografi [25, 26], voltametri [27]

ve karedalga voltametrisi [28, 29]'dir. Karbamatların [30, 31] tayini için kromatoğrafik yöntemler kullanılmasına rağmen, bir oksim karbamat grubu insektisiti olan alanikarbın elektroanalitik tayini için literatürde şimdiye kadar yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yaptığımız bu çalışmada alanikarbın elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve DPP'de -503,4 mV (pH=6)'da elde edilen pik akımından, bu insektisitinin tayin edilebileceği anlaşılmıştır. Geliştirilen elektroanalitik metodun çalışma aralığı 1,10 - 9,76 µg/mL olarak tespit edilmiştir.

Yaptığımız çalışmada elektroaktif bir tür olduğu ortaya konan alanikarbın dönüşümlü voltamogramları elde edilmiş ve indirgenmenin tersinmez olduğu anlaşılmıştır. Önerilen yöntem gerçek numunelere başarıyla uygulanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi

Bitkisel ürünlere zarar veren böcekler ve hastalık etmenleri ile insanoğlunun savaşı M.Ö. yıllara kadar uzanmaktadır. Bu etmenler arasında, zararlı böceklerin bitkisel ürünlerde sebep olduğu tahribatlara ait ilk kayıtlar eski Mısır, İbrani ve Yunan literatüründe yer almaktadır [32].

İsa'dan önce 1000 yıllarında Homer kükürt fumigasyonundan söz etmektedir. Democraticus bitki küfünün (blight) önlenilebilmesi için yapraklarını zeytin ekstreleri ile yağlamıştır (MÖ 470). İsa'dan önce 200 yıllarında Cato üzüm bağlarında kükürt dumanını kullanmıştır. Romalılar sıçan savaşı için çöplere bitkisi (Helleborus) kullanmışlardır. Pliny Historia Naturalis kitabında (M.Ö 23-77) buğday pasının önlenilebilmesi için tahıl tohumlarına şarap uygulanmasını önermekteydi. Çinliler ağaçları böceklerden korunmak için karıncalardan yararlanmaktaydı ve 900'lü yıllarda bahçe böcekleriyle savaşmakta arsenik kullanmaktaydılar [3].

Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür. Daha sonra botanik kökenli maddeler söz gelimi nikotin kullanılmaya başlanmıştır. Halen bazı bölgelerde çok yüksek riskli nikotin balık avlamak için de kullanılmaktadır. Nikotin 16. yy' de kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra krizantemden elde edilen piyretum 19. yy' den başlanarak kullanılmaya başlanmıştır. Colorado patates böceğine karşı ABD' de Paris yeşili gibi bakır arsenik bileşikleri kullanılmıştır. Bu kullanım 1860'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Daha sonra cıva ve kurşun metal bileşikleri de kullanıma sokulmuştur [3].

II. Dünya savaşına kadar kimyasal kontrolde sınırlı bir kaç madde kullanılmaktaydı. Bunlar büyük oranda bakır ve cıva tuzları, ve kükürdün fungusit olarak kullanılması,

böceklerle karşı ise arsenik, siyanür gibi genel zehirlerden yararlanılması biçimindeydi [3].

Böceklerle karşı savaşta pestisitlerin yaygın kullanımı 1940'lı yılların ortalarında başladı. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller diklorodifenil trikloroetan yani DDT' nin pestisit özelliklerini belirledi. 1942 yılında piyasaya çıkan DDT hızla yaygın kullanıma girdi. İkinci Dünya Savaşında yeni bir sinir gazı üzerinde çalışan alman bilim adamları organofosforlu bir insektisiti paratyonu buldular. Paratyon 1943 yılında pazara sunuldu. II. Dünya savaşında botanik kökenli pestisitlerin ülkeye sağlanması güçleştğinde ABD de ve diğer ülkelerde organik kimyasallara yönelinmiştir. DDT 1939 yılında İsviçre'de bulunmuştur. 1940 yılında benzen heksaklorür İngiltere'de ve Fransa'da insektisit olarak kabul edilmiştir. İlk pestisit yasası ABD de 1947 yılında çıkartılmış ve EPA 1970'de kurulmuştur [3].

Özellikle 1970 yılında başlayan çevre koruma hareketlerinden sonra bütün dünyada pestisit kullanımının çok daha kontrollü yapıldığı, mevcut etkili maddelerin yeniden emniyetlilik testlerine alındığı ve bu değerlendirmeler sonucunda bazı pestisitlerin çeşitli ülkelerde yasaklandığı, kısıtlandığı veya kontrollü bir şekilde kullanımının yapıldığı bilinmektedir. Bu uygulamalara ışık tutan istenmeyen pestisit özelliklerinden en önemlileri, çevrede kalıcılıklarının fazla oluşu, kendilerinin, dönüşüm ürünlerinin veya içerdikleri gayri safiyetlerin canlılara önemli derecede toksikolojik etkilere sahip olmalarıdır [1].

Dünyada tarım ürünleri üretimini artırma çabaları yanında, insan ve yaşadığı çevrenin de korunması gerçeği daha emniyetli yani insan, hayvan ve çevreye olumsuz etkileri daha az olan pestisitlerin kullanımına çalışılması artık kaçınılmaz olmuştur. 1906 yılında çıkardığı Federal Gıda Yasası ve 1910'da çıkardığı Federal İnsektisit Yasası ile Amerika Birleşik Devletleri bu konuya hassasiyetle yaklaşan ülkelerin başında gelmektedir. 1970 yılında ABD'de kurulan Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency) mevcut çalışmaların ışığı altında aynı yıl alkil civalıların kullanımdan kaldırılmasını ve ruhsatların iptalini onaylamaktadır. Daha

sonra DDT' nin bütün kullanımları 1973'de yasaklanmış, aldrin ve dieldrin 1975'de (Termisitler hariç), çoğu cıvalılar ise 1976'da kullanımdan kaldırılmıştır [1].

EPA 1978 yılında kullanımı sınırlandırılmış veya yasaklanmış pestisitlerle ilgili ilk defa bir liste yayınlanmış, ikinci listesini ise 1985 yılında yayınlamıştır [1]. EPA' nın bu yayınları ve uluslararası organizasyonların da konuya eğilmeleri sonucu çeşitli ülkeler kendi ülke menfaatlerini de göz önüne alarak, ülkelerinde ruhsatlı bu pestisitleri yeniden değerlendirmişler ve yasaklama, kısıtlama yoluna gitmişlerdir. Bu görüş ışığı altında, Federal Almanya'da 1987 yılında kendi ülkesinde kullanılan pestisitlerle ilgili bir liste yayınlanmıştır [1].

Dünyadaki bu gelişmelere paralel olarak Türkiye'de de ülke menfaatleri dikkate alınarak ruhsatlı pestisitler araştırma sonuçları ışığı altında değerlendirmeye tabi tutulmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucu bazı pestisitlerin kullanımlarının yasaklanması ve ruhsatlarının iptali, bazılarının ise kısıtlanması veya kontrollü kullanım kararı alınmıştır [1].

2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler görünüş ve fiziksel yapılarına ve formülasyon şekillerine göre, etkiledikleri zararlı ve hastalık grubu ile bunların biyolojik dönemine göre, içerdikleri aktif madde cins ve grubuna göre, zehirlilik derecesine ve kullanım tekniğine göre çok değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Bunların içinde; kullanıldıkları zararlı grubuna ve formülasyon şekillerine göre olan sınıflandırma daha yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

Pestisitlerin formülasyon şekillerine göre sınıflandırılması

1. Toz ilaçlar (Dust)
2. Islanabilir toz ilaçlar (WP)
3. Emülsiyon konsantre ilaçlar (E.C veya E.M.)

4. Çözelti halinde konsantre ilaçlar (SC)
5. Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)
6. Yazlık ve kışlık yağlar
7. Granüller (G)
8. Peletler
9. Tabletler
10. Toz tohum ilaçları
11. Sıvı tohum ilaçları
12. Akrosoller
13. Zehirli yemler
14. Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
15. Akıcı konsantreler (FC)
16. Kuru akışkanlar

Pestisitlerin kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırılması

1. Böcekleri öldürenler (İnsektisit)
2. Mantarları öldürenler (Fungusit)
3. Mantarların faaliyetini durduranlar (Fungustatik)
4. Yabancı otları öldürenler (Herbisit)
5. Örümcekleri öldürenler (Akarisit)
6. Bakterileri öldürenler (Bakterisit)
7. Yaprak bitlerini öldürenler (Afisit)
8. Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
9. Nematodları öldürenler (Nematosit)
10. Salyangozları öldürenler (Molluskisit)
11. Algleri öldürenler (Algisit)
12. Kuşları öldüren veya kaçırınlar (Auensit)
13. Kaçırıcılar (Repllent)
14. Çekiciler (Atrakant)

Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

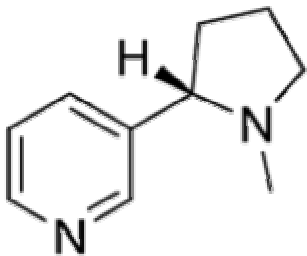
Pestisitler kimyasal yapılarına göre üç gruba ayrılırlar.

Anorganik pestisitler

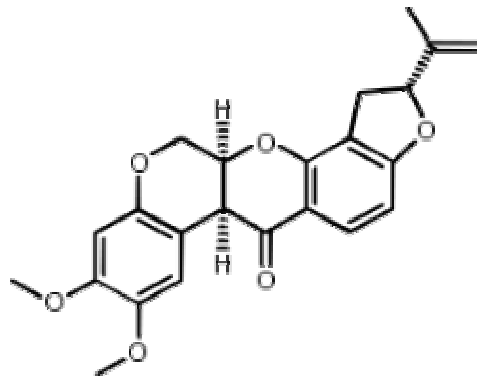
Bunlar arsenikli pestisitler, civalı pestisitler, florürlü pestisitler, bakırlı pestisitler ve elementel kükürtlü pestisitlerdir. Arsenik, civa, florür, ve bakır içeren pestisitler toprak ve bitkilerde uzun süre kalabilmektedirler. Geniş kullanım alanına sahip bakır tuzları fungusit ve herbisit olarak kullanılırlar. Uygulandıkları andan itibaren hemen sonra havanın nemi ve karbon dioksitin etkisiyle iyonlaşırlar [33]. Civalı pestisitler fungusit ve insektisit etkisi gösterirler. Tüm canlılar için zehirlidirler. Elementel kükürt insektisit, mitisit ve fungusit olarak kullanılabilir. Bu tür bileşikler canlılarda kronik rahatsızlıklara neden olur.

Doğal organik pestisitler

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



Nikotin



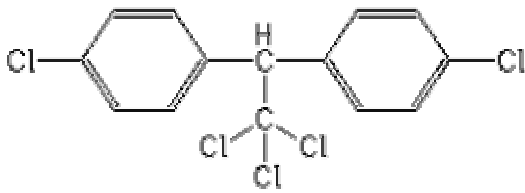
Rotenon

Sentetik organik pestisitler

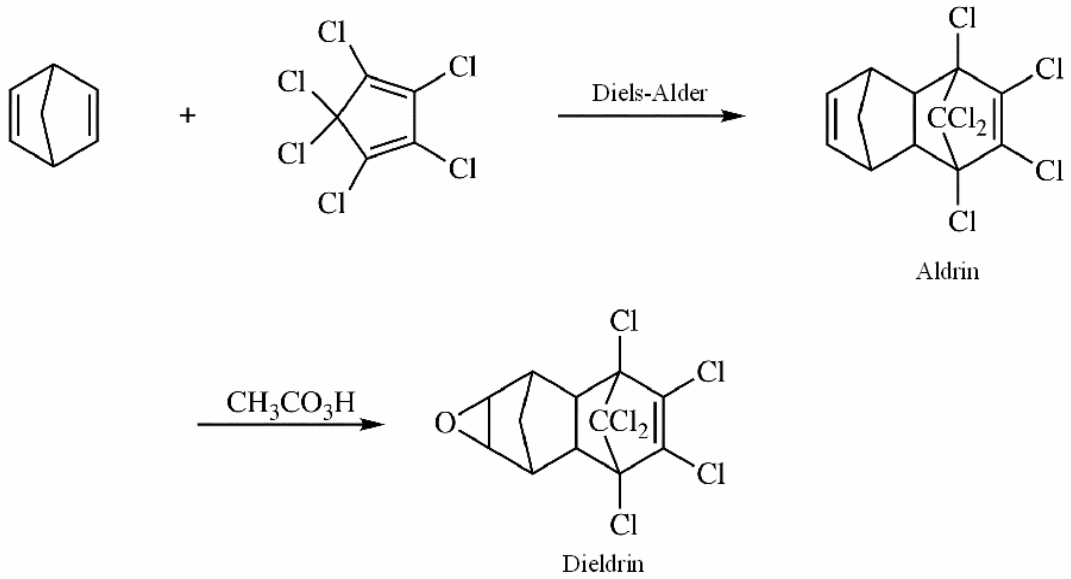
Bunlar, klorlu pestisitler, fosforlu pestisitler, kükürtlü pestisitler ve karbamatlardır. Sentetik organik pestisitler, inorganik ve doğal organik pestisitlerden daha fazla zehirlidirler. Ayrıca doğal ortamda hiç bozunmadan yıllarca kalabilme özelliğine sahiptirler. Özellikle klorlu pestisitlerin, organizmaların yağ dokularında birikmeleri yüzünden çevredeki kalıntıları ciddi bir çevre sorunu haline gelmelerine neden olmuştur [34].

Klorlu pestisitler

Bunlar heterosiklik aromatik hidrokarbonların klorlu bileşikleridir. Bu grupta diklorodifeniltrikloretan (DDT) olmak üzere siklodeinlerin çeşitli klorlu türevleri (dieldrin, aldrin, endrin, heptaklor, klordan, toksafen, lindan) ve heksaklorosikloheksan bulunmaktadır. Bu maddeler suda çözünmezler ve oldukça dayanıklı maddelerdir, toprakta ayrışmadan uzun süre kalabilirler. Bu nedenle çevre bakımından oldukça zararlı maddelerdir. Klorlu pestisitlerin çoğu uzun ömürlüdür [34].

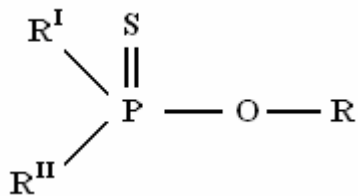


DDT



Fosforlu pestisitler

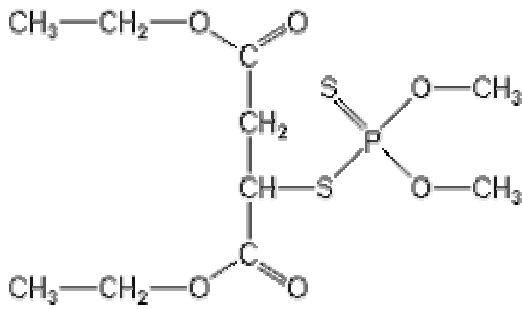
Organik fosforlu pestisitler iki özelliğe sahiptirler. Birinci özellikleri omurgalıları üzerinde klorlu pestisitlerden daha fazla akut zehirlilik göstermeleri, ikinci özellikleri ise kalıcı olmamalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı tarımsal uygulamalarda kalıcı klorlu pestisitlerin yerine kullanılmaktadırlar. Fosforlu pestisitlerin çok geniş bir etki alanı vardır. Ayrıca bu pestisitlerin büyük bir kısmı suda ve toprakta biyolojik olarak ayrışabilmektedir. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [35].



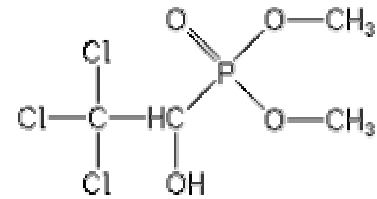
Fosforlu pestisitler alkollerin ortofosforik asitle reaksiyonu sonucu oluşan esterlerdir. Görüldüğü gibi organik fosforlu pestisitler fosfat esteri yapısındadır ve R' ile R'' bir alkil gruptur. -R grubunun farklı gruplarla yer değiştirmesi sonucu farklı pestisit

türevleri elde edilebilir. Alifatik gruplar ile alifatik türevler, fenil grupları ile fenil türevleri ve hidroksil grupları ile hidroksil türevleri elde edilebilir.

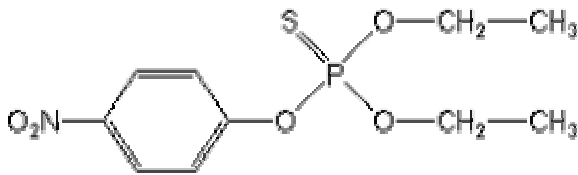
Alifatik türevlerden malatyon ve triklorfan genelde meyvecilikte meyve sineğine karşı kullanılırlar ve düşük zehirliliğe sahiptirler. Fenil türevleri alifatik türevlerden daha karardır ve atıkları daha uzun süre ortamda kalır. Fenil türevlerinden en bilineni paratyonudur. Etil paratyon çok zehirli olduğundan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



Malatyon



Triklorfan



Paratyon

Organik fosforlu pestisitlerin zehir etkileri, canlılardaki kolinesteraz (ChE) ve asetil kolinesteraz (Ach) enzimlerinin etkinliklerini engellemeleridir. Bunun sonucunda

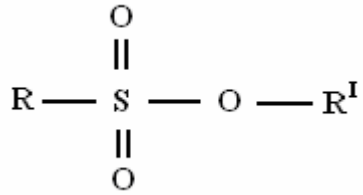
canlıların sinir sistemleri etkilenmektedir [33]. Çizelge 2.1’de organik fosforlu pestisitlerin sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [36].

Çizelge 2.1. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri

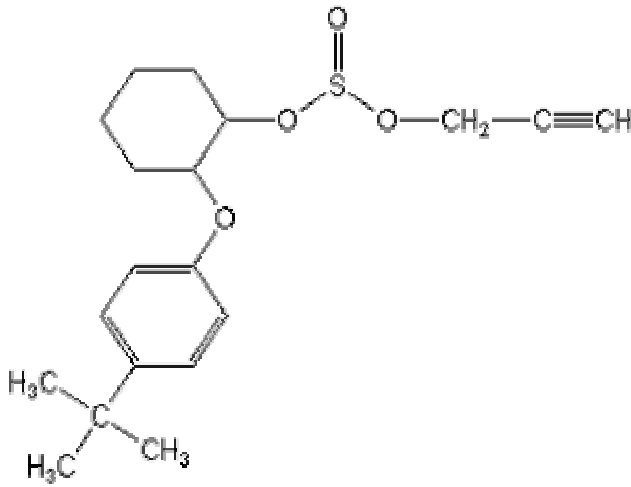
	Akut zehirlilik (LD₅₀, mg/kg)	Ticari adı	Etkin madde (% m/m)
Alifatik türevleri			
Malation	2800	Malation	65
Triklorfon	630	Dipreteks	60
Monokrotofos	8614	Anokron	40
Dimetoat	500–600	Afidreks	40
Dikrotofos	22	Bikron	24
Fenil türevleri			
Paration-metil	14–24	Folidol	36
Tetraklorvinfos	4000–5000	Gardona	24
Profenofos	358	Kurakron	50
Heterosiklik türevler			
Diazinon	300–400	Adizon	18,5
Azinfos-metil	16,4	Azinfos	23
Klorpirifos-metil	2140	Reldan	22,7
Metidation	25–54	Megasit	42,6
Fosmet	230–299	İmidan	50

Kükürtlü pestisitler

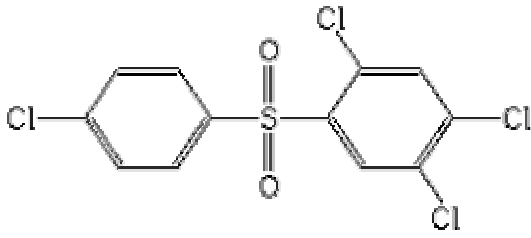
Organik kükürtlü pestisitlerde merkez atom kükürttür. Kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [37].



Organik kükürtlü pestisitler böceklerde çok düşük zehirliliğe sahiptir. Genelde peynir kurdu ile mücadelede kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de organik kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [36].



Propargit



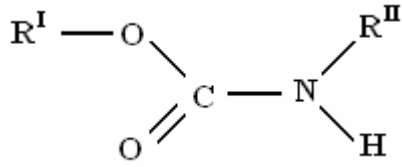
Tetradifon

Çizelge 2.2. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri

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

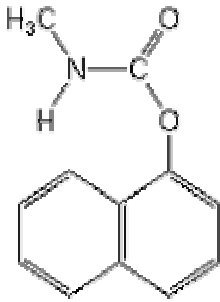
Karbamatlar

Daha çok insektisit olarak kullanılan karbamatlı pestisitler karbamik asit türevleridir. Kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [35].

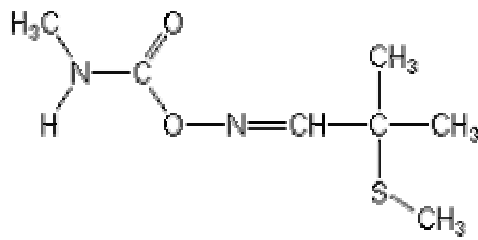


Genelde R" bir metil grubudur. Sudaki çözünürlükleri oldukça fazla olan bu tür insektisitler fosforlu pestisitler gibi kolinesteraz (ChE) enzimine etki ederler ve topraktaki kalış süreleri bir haftadır [37]. Karbamatların organizmada birikme özelliği yoktur. Bu özelliklerinden dolayı kararlılıkları yüksek olan klorlu pestisitlerden aldrin, dieldrin ve heptaklor yerine kullanılırlar.

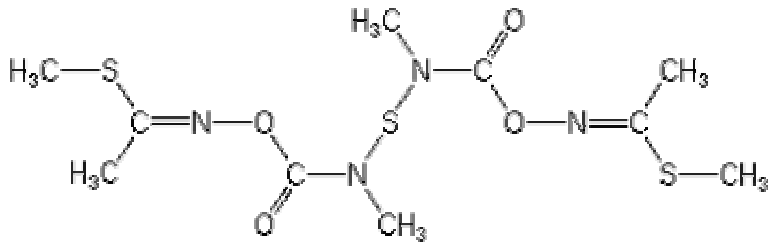
Karbamatlar çok yönlü pestisitlerdir. Bu tür pestisitler insektisit, mitisit, mollusit ve nematosit özelliğe sahiptirler. Memelilerde, ağızdan ve deriden alındığında oldukça düşük zehirliliğe sahip olan karbamatlı insektistlerden karbaril; çimen ve bahçe insektisiti olarak, aldikarb ve karbofuran; toprak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



Karbaril



Aldikarb



tiyodikarb

2.1.3. Pestisitlerin kullanımı

Pestisit kullanımı 1945 ile 1985 yılları arasında her on yılda bir iki katma çıkmıştır [38]. Pestisitler sadece profesyonel kullanıcılara değil küçük paketler halinde normal toplum bireylerinin kullanımına da sunulmaktadır. Pestisitlerin başlıca kullanım alanları şunlardır:

1. Tarımsal üretim
2. Bahçecilik
3. Balık yetiştiriciliği
4. Ormancılık
5. Süs amaçlı bölgelerde (parklar, bahçeler, oyun alanları)
6. Tütsüleme ve kereste korumacılığı
7. Endüstriyel böcek kontrolü
8. İnşaat (Duvar kağıdı yapıştırıcıları, boyalar, sıvacılık vb)
9. Ev ve bahçeler
10. Deniz böcek kontrolü
11. Gıdaların saklanması
12. Hayvancılık
13. Toplum hijyeni
14. Beşeri ilaç olarak

Tarımsal kullanım

ABD de kullanılan pestisitlerin %75'i bu amaçla kullanılmaktadır. Kullanımın %75'i pamuk, mısır ve soya fasulyesi ekiminde kullanılmaktadır [39]. Günümüzde DDT, aldrin, endrin, dieldrin, klordan, heptaklor, lindane, toksaphen ve heksaklorbenzen gibi klorlu hidrokarbonlar ABD de terk edilmiş ve yasaklanmıştır. Metoksiklor ve endosulfan gibi dayanıklı olmayan klorlu hidrokarbonlar halen yiyecek ürünlerinde kullanılmaktadır.

Klorlu hidrokarbonların yasaklanması sonucunda daha akut toksik etki yapan organofosfatlar ve N-metil karbamatlar yaygın olarak kullanıma sokulmuştur. Yaygın olarak kullanılan organofosfatlar paratyon, azinfosmetil, mevinfos, methamidofos, diazinon, klorpirifos ve diklorvos'dur. Yaygın olarak kullanılan N-metil karbamatlar ise aldikarb, metomil, karbaril ve karbofuran'dır.

Tarımsal olmayan kullanım

Kereste Koruma

Demiryolu traverslerinde, inşaat kerestelerinde, ağaç hamuru ve selüloz endüstrisinde pestisitler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yapısal böcek kontrolü

Büro, okul, hastane, restoran, otel, tiyatro gibi yapılarda, başlıca hamam böceği, sinek, termit ve kemiricileri yok etmek amacıyla pestisitler kullanılmaktadır.

Çim ve diğer alanların bakımı

Özellikle golf alanlarında yaygın olarak kullanım söz konusudur.

Belediyeler, resmi kurumlar

Yollarda bitki üremesinin engellenmesi ve yol sınırlarının korunmasında, demiryolu ve enerji iletim hatlarının çevresinde ayrıca sinek ve sivrisinek kontrolünde kullanılmaktadır.

Endüstriyel kullanım

Pestisitler, endüstriyel amaçlı ve soğutucu sularda yosunların üremesini engellemek amacıyla da sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca şampuan, ev dezenfektanları, karton ve diğer yiyecek paketleri üzerinde kullanımı mevcuttur.

Halk sağlığında kullanım

Dünyada bu amaçla en yaygın kullanım nedeni sıtma mikrobunun kontrolüdür. Halk sağlığı amacıyla kullanılacak bir pestisit için ideal nitelikleri şöyle sıralanabilir:

1. Hedef canlıya spesifik olarak zehir etkisi olmalıdır.
2. İnsanlara zarar vermemelidir.
3. Ucuz olmalıdır.
4. Kolay uygulanabilmelidir.
5. Kolayca toksik olmayan maddelere dönüşebilmelidir.
6. Yanıcı, patlayıcı ve boyayıcı etkisi olmamalıdır.
7. Korozyon olmamalıdır.

2.1.4. Pestisitlerin yayılımı

Hava yoluyla yayılım

Pestisitler havaya püskürtme, sis ve duman makineleri, küçük basınçlı kutulardan kullanıcıların püskürtmesi yoluyla karışmaktadır. Havaya karışan pestisitler,

parçacıkların büyüklüğüne, dağılan hacme, hava akımının hızına, havanın sıcaklığına, diğer bazı faktörlere bağlı olarak belirli bir alanda kalabilir veya istenmeyen bölgelere kayabilirler. Pestisitlerin hava yoluyla uygulanmalarında dikkatli olunmalıdır. Hava koşullarına bağlı olarak bölgeden kaymalar dikkatle değerlendirilmelidir. Pestisitler solunum, deriden emilim, yiyecek ve sularla alıma bağlı olarak insanlar üzerinde etkili olabilir. Hava yolu bütün bu etkilenim yollarının devreye girmesine neden olabilmektedir. Pestisitler havadaki toz parçacıklarına bağlanarak kilometrelerce uzaklara gidebilir ve havadaki diğer kimyasallarla birleşerek ikincil kirleticileri oluşturabilir.

Su yoluyla yayılım

Pestisitler topraktan yayılarak su kütlelerine karışabilirler. Bu karışma doğrudan toprak yüzeyinden akıntılarla veya evlerden, bitkilerden ve tarımsal bölgelerden olabilir. Bazı pestisitler yeraltı sularına da sızabildiklerinden, pestisit kullanımı mutlaka denetim altında olmalı, su kütlelerinin denetimi düzenli olarak yapılmalıdır.

Yiyecekler aracılığıyla yayılım

Pestisit kaplarının yiyeceklerle birlikte taşınması ve depolanması çok tehlikelidir. Dünyanın birçok ülkesinde pestisitlerin yiyeceklerle birlikte depolanmasını ve taşınmasını engelleyen sıkı yasalar bulunmaktadır.

Yiyeceklerde kullanılan pestisitler genellikle böceklere etkili olabilecek ve insanlara zarar vermeyecek miktardadır. Yiyeceklerin işlenmesiyle ilgili uygulamalarda yeterli bilgiye sahip olunmaması sulandırmayla ilgili hatalar, düzenli pestisit denetiminin yapılmaması çok büyük risklere yol açabilir.

Toprak yoluyla yayılım

Toprakta bulunan pestisitler havaya buharlaşabilecekleri gibi yer altı sularına sızarak da tehlike yaratabilirler. Toprak kirliliğine bağlı olarak insanlar ve hayvanlar pestisitleri doğrudan alabilirler. Ayrıca pestisitler toprak aracılığıyla bitkilere geçebilir ve kimi kültür bitkilerinde söz konusu kimyasallar zehir etkisi gösterecek düzeyde birikebilir. Toprakta kullanılan kimyasalların kalıcı olmaması, kolayca parçalanarak zararsız hale dönüşmesi gerekmektedir. Ayrıca bitkiler ve hayvanlar dikkatle izlenerek bu kimyasalları vücutlarında ve dokularında biriktiren canlılar ayırt edilmeli, bunların insan ve hayvan yemi olarak kullanılmaları engellenmelidir.

Pestisitlerin topraktaki varlığını sürdürmesi, toprağa nasıl taşındığına bağlı bir durumdur. Sızma, erozyon, bitkilerce alınma gibi yollarla toprağa yayılabilmektedir. Kalıcılık aynı zamanda pestisitlerin nasıl parçalandığıyla da ilgilidir. Kimyasal aktiviteye bağlı olarak bazı pestisitler parçalanırken, diğerlerinin kalıcılıklarının ve dayanıklılıklarının artması mümkündür.

Evde kullanım ile yayılım

Evde kullanılan pestisitler önemli bir yakın çevre ve kapalı ortam kirliliği yaratırken kazalara bağlı zehirlenmelere de yol açabilir. Birçok kişi pestisit saklanması, kullanılması ve kalıntılarının ortadan kaldırılmasıyla ilgili yeterli bilgiye sahip değildir. Pestisitlerin özellikle evlerde çiçek bakımıyla ilgili olarak kullanılırken gerekli önlemlerin alınmaması önemli risklere neden olmaktadır.

2.1.5. Pestisitlerin zehir etkisi

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

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

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

Akut zehirliliğin ölçüsü LD_{50} değeridir. LD_{50} ağız ve deri yolu ile deneme hayvanlarına uygulandığı zaman, bunların % 50'sini öldüren dozdur ve mg/kg ile ifade edilir. Düşük LD_{50} değeri o bileşiğin zehirliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 2.3'te pestisitlerin akut zehirlilik yönünden LD_{50} (mg/kg) değerleri görülmektedir [40].

Çizelge 2.3. Pestisitlerin akut zehirlilik LD_{50} (mg/kg) yönünden sınıflandırılması

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

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

2.1.6. Pestisitlere karşı direnç oluşumu

Organik pestisitlerin uzun yıllar devamlı kullanım şansını tehdit eden en önemli faktör, biyolojik etmenlerin bu pestisitlere karşı geliştirdiği direnç mekanizmasıdır.

Direnç, belirli bir pestisit etkisine maruz kalan bir popülasyonun zaman içinde aynı pestisit tarafından kontrol edilemeyişi olayıdır.

Pestisitlerde etki kaybının başka sebepleri de olduğundan; direnç tayini, laboratuvar şartlarında aynı zararlı popülasyonun şüpheli ve hassas örnekleri üzerinde yapılacak çalışmalarla anlaşılabilir.

Direncin oluşumu ve gelişmesi bir seçim olayıdır. Bir popülasyon içindeki birkaç ferden genetik olarak ilaca karşı gösterdiği dayanma gücü ile başlar. Genetik olarak dayanıklı olan bu fertlerin, ilaçlamalara rağmen yaşama şansları vardır. Bir popülasyonda doğuştan dirençli bu tip bireylerin sayısı oranında popülasyonun direnci hızlı veya yavaş olabilir. Zira, dirençli bireylerin popülasyon içindeki yüzde payları arttıkça direnç problemi çabuklaşacaktır. Bu durum, biyolojik etmenin üreme ve çoğalma gücü ile paralellik gösterir.

Direnç hızını etkileyen en önemli faktörler şunlardır: Yıllık döl sayısı ve neslin potansiyeli, ilaca maruz kalma sayısı, popülasyonun hareket hızı, direncin şekli. Bir popülasyonun yıllık döl sayısı arttıkça direnç çabuklaşacaktır. Aynı aktif maddeyi aynı popülasyona karşı sık kullanmak direnç oluşumunu hızlandıracaktır. Popülasyonun hareket kabiliyeti arttıkça direnç dağılımı da artacaktır.

Bugüne kadar tespit edilen direnç şekillerini üç değişik tipte özetlemek mümkündür.

1. Fizyolojik direnç
2. Morfolojik direnç
3. Davranışsal direnç

Fizyolojik direnç en önemli olanıdır. Bu tip dirençte, organizma bünyesindeki enzimatik faaliyetler, aktif maddeyi detoksike edebilir.

Morfolojik dirençte; organizma, bazı morfolojik değişiklikler göstererek, aktif maddenin bünyeye girişine mani olabilir. Örneğin kitukula kalınlaşır, mumsu örtü

sertleşir. Davranışsal dirençte, organizma huy değiştirir. Örneğin ilaçlanan sahadan kaçır, beslenme yerini değiştirir.

Pratikte, direnç oluşumunu geciktiren uygulanabilir tedbirlerin alınması mümkündür. Bu tedbirlerden en önemli olanları aşağıda sıralanmıştır [32].

1. İlaçlama programları; farklı kimyasal maddelerden oluşan ilaçlar arasında yapılmalı. Bu programa uygun ne kadar fazla alternatif ilaç var ise programa alınmalıdır.
2. Pestisitlerin aşırı dozda kullanımı direnç oluşumunu hızlandırdığı gibi, gereğinden az doz kullanımı da aynı işlevi görür.
3. Özellikle zararlı böceklerin kontrolünde, yoğunluğun ekonomik düzeyi yakalanmalıdır. Bu düzeyin altındaki yoğunluklarda ilaçlama yapılmamalıdır.
4. İlaç karışımlarından kaçınılmalı veya bilinçli karışımlar uygulanmalıdır.

2.1.7. Pestisitler ve çevre

Pestisitlerin kullanım amaçları, genelde bitkileri ve tarım ürünlerini zararlılardan korumak olduğu için; bu bitkilerin bulunduğu, insanın ve diğer canlıların yaşadığı çevrede uygulanmaktadır. Bu sebeple de çevre de yaşayan canlılar direkt ve indirekt olarak bu maddelerin olumsuz etkilerine maruz kalmaktadırlar. Ağız yoluyla, deri yoluyla ve solunum yoluyla insan vücuduna girebilen bu maddeler insan ve diğer canlıların çeşitli hayat formlarına karşı farklı toksik etkiler göstermektedirler. Bu genel etkileri; a) Doğrudan toksik etkiler, b) Sekonder toksik etkiler, c) Gıda türlerinin azalması, d) Yaşama ortamının bozulması, e) Rakip türün sayısındaki değişme, ve f) Pestisitlere karşı dayanıklılık meydana gelmesi olarak özetlemek mümkündür. Suların (yer üstü ve yer altı), toprağın ve havanın ve gıdaların

pestisitlerden etkilenmesi bu çevrede yaşayan önemli farklılık olan insanın sağlığını da doğal olarak tehdit etmektedir.

Bugün 2000'e yakın tarım ilacı formülasyonu içinde 386 adet pestisit etkili maddesinden yaklaşık 300 tanesi fiili olarak zirai mücadele uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu mücadele için kullanılan pestisit miktarı % 100 aktif madde olarak 12-13 bin ton civarındadır. Bu rakam gelişmiş ülkelerde kıyasla oldukça düşüktür. Hektara tüketilen pestisit miktarı ise % 100 saf aktif madde olarak 500 gr. civarındadır. Bu rakamda gelişmiş ülkelere göre yine çok azdır. Ancak; pestisitlerin çevredeki durumunu yansıtacak olan, su, toprak ve hava kirlenmesi düzeyinin değerlendirilmesine; toksikolojik ve eko toksikolojik etkilerinin irdelenmesine yönelik çalışmaların yapıldığı söylenemez. Yapılmış olanları da, bu konuda program ve politika oluşturulması için yeterli değildir. Bu sebeple; pestisitlerin ve pestisit gibi muamele gören maddelerin (BGD, Defoliant, attractant vb.) bu etkilerini de inceleyecek kalıntı, toksikolojik ve eko toksikolojik testler yapılmalıdır. İthal edilen pestisit etkili maddelerin de “ Pestisit ve Benzeri Maddelerin Ruhsatlandırma Usul ve Esasları” yönetmeliğinde, ruhsatlandırma esnasında istenen belgelerdeki verilerin ürün gümrüğe geldiğinde alınan örneklerinde analiz edilerek doğrulukları teyit edilmeli; kalıntı, toksikolojik ve eko toksikolojik testler yapılmalıdır.

Her yıl yeni zirai mücadele ilaçlarının kullanıma verildiği ülkemizde yılda ortalama 35 000 ton tarım ilacı kullanılmaktadır. Bu kimyasalların; gerek kullanıma verilmeden önce (ruhsatlandırma aşamasında), gerekse kullanım süresi içinde (ruhsatlandırma sonrası piyasadaki satış kanallarında) sık bir şekilde kontrol edilmesi bunların kullanımı sırasında ve kullanım sonrasında oluşturabileceği olumsuz etkileri önlemek açısından önem arz etmektedir.

1987 yılından itibaren ülkemizde ruhsatlı ilaç sayısında devamlı artış olduğu halde kontrol edilen ilaç sayısında düşme görülmektedir (Çizelge 2.4). 1987 ve 1988 yıllarında kontrol edilen ilaç oranı % 42-45 düzeyinde iken, bu tarihten itibaren devamlı düşmüş ve bugün % 2-4'ler seviyesine inmiştir (Çizelge 2.5)

Çizelge 2.4. 1996 Yılında tüketimi 100 tonun üzerinde olan aktif madde
(%100 Aktif madde olarak)

Sıra No	Aktif Madde Adı	% 100 Aktif Madde
1	Endosülfan	240
2	Klorprifosetil	241
3	Diklorvos	276
4	Dimethoat	99
5	Fenitrotiyon	140
6	Malatiyon	136
7	Metamidofos	464
8	Medatiyon	119
9	Monokrotofos	120
10	Paratiyonmetil	280
11	Karbaril	101
12	Karbosülfan	148
13	Yağ + DNOC	680
14	Mineral yağ	2032
15	Metil bromit	779
16	Diklorpropan	186
17	Bakır oksiklorür	670
18	Kaptan	113
19	Mankozeb	248
20	Maneb	128
21	Propineb	194
22	Tiram	99
23	Kükürt	468
24	PCNB	260
25	2,4 D Amin	857
26	2,4 D Ester	1080
27	Molinat	224
28	Trifluralin	749
29	Propanil	241
	Genel Toplam	11 372

Çizelge 2.4 incelendiğinde bu dönemde tüketimi 100 ton üzerinde olan aktif madde sayısı 29 dur.

Çizelge 2.5. İlaç kalite kontrol sonuçları

Tarih	Ruhsatlı İlaç Adedi	İlaç Kontrol Örnek Adedi	İlaç % Kontrol
1987	441	201	45,6
1988	56,7	240	42,3
1989	737	135	18,3
1990	823	149	18,1
1991	873	158	18,1
1992	966	147	15,2
1993	1049	125	11,9
1994	1141	148	13
1995	1231	136	11
1996	1429	29	2
1997	1677	39	2,3
1998	1917	88	4,6

İlaçların kontrollerinin yanı sıra bunların uygulanmaları sonucu ürünler içinde veya üzerinde, çevre ortamlarındaki (su, toprak, hava) kalıntı miktarlarının da incelenmesi gerekmektedir. Bugün, pek çok kuruluş projeli ve projesiz olarak tarımsal ürünlerde, mamül gıdalarda, suda ve toprakta pestisit kalıntı analizleri yapılmaktadır. Bulunan sonuçların güvenilirliği yanında bu sonuçların uygulanmaya yansıtılması; pestisit uygulama doz ve aralıklarının gözden geçirilmesi konusunda bir çalışma yapılmaktadır. Konunu tek bir sahibinin olmaması, koordinasyon eksikliği pestisit kalıntıları ile ilgili problemlerin (gıdalarda, sularda, topraklarda ve faydalı canlılarda) çözülmesini engellemektedir. Uygulanan ilacın hedeften yağmur sularıyla yıkanarak, toprağa ve yer altı sularına bulaşması, buharlaşma ile atmosferde kalıcı zehirler oluşturmaları, ürünler içinde veya üzerinde çeşitli bozunma yollarıyla daha zehirli veya zehirsiz hale dönüşerek verim ve kaliteyi etkilemesi gibi hususlar dikkate alınarak, kalıntı analiz çalışmalarına ağırlık verilmelidir. Gerek iş tüketiminde gerekse ihracat anında önem arz eden kalıntı sorunu giderilebilmelidir [1].

Yiyeceklerde pestisitler

EPA yiyeceklerdeki pestisit kalıntıları ile ilgili olarak pestisit tolerans değerlerini belirlemiştir. İnsan ve hayvan yiyeceklerinde izin verilebilecek maksimum pestisit

miktarına tolerans değeri denmektedir. Tolerans değerinin belirlenmesinde aşağıdaki aşamalar izlenmektedir [3].

1. Yiyeceklerde olası pestisit miktarının tahmini,
2. Bu kalıntıların toksik etkileri,
3. Diyetimizde söz konusu besin bileşeninin bulunma oranı,
4. Pestisit kullanımı ve kalıntıları ile ilgili alan araştırmaları,
5. Toksisite çalışmaları,
6. Ürün kimyası verileri,
7. Bitki ve hayvan metabolizması çalışmaları (metabolitleri dahil).

EPA yaptığı çalışmalarda infant ve çocuk diyetlerindeki pestisit kalıntılarının yetişkinlerdekinden yüksek olduğunu bu nedenle bebek ve çocukların daha yüksek konsantrasyonda pestisit etkilenimi altında kaldıklarını belirledi. Dietary Risk Evaluation System (DRES) ismi verilen bilgisayarlı sistemden yararlanılarak yiyecek tüketimi ile diyetel etkilenimdeki pestisit kalıntılarını bir araya getiren değerlendirmeler yaptı.

Pestisitler ve yeraltı suları

Atık yönetim hataları, sıçrama, sızıntı vb. nedenlerle pestisitler yer altı sularına ulaşabilmektedir. Yer altı sularındaki pestisitlerle ilgili olarak dört ana konu bulunmaktadır [3].

1. Pestisitlerin sürekli olarak yer altı sularında tayini gerekmektedir.
2. Hangi düzeydeki pestisit in eyleme geçilmesini zorunlu kılacağını belirleyen ulusal standartlar konulmalıdır.
3. Eğer limitler aşılamak olursa hangi önlemlerin alınacağı toplum bireyleriyle ilgili yaklaşımın ne olacağı belirlenmelidir.
4. Söz konusu pestisit in yeraltı suyuna ulaşma yolları belirlenmeli ve gerektiğinde bu pestisit in kullanımıyla ilgili hangi kısıtlamaların getirileceği hızla kararlaştırılmalıdır.

EPA söz konusu durumla ilgili olarak aşağıdaki kararları almıştır:

1. Daha az zararlı pestisit ve gübre uygulanması özendirilmelidir.
2. Yeraltı sularını tehdit eden kimyasalların kullanımını engelleyen yasal düzenlemeler yapılmalıdır.
3. Yasal olarak satışa sunulmasına izin verilen kimyasalların kullanımdan çekilmesiyle ilgili her türlü mali ve idari hüküm belirlenmelidir.
4. Yeraltı sularının izlenmesi, hassas yeraltı suyu bölgelerinin belirlenmesi çalışmaları zorunludur.
5. Pestisitlerin alanda kullanımıyla ilgili eğitim ve düzenlemeler yapılmalıdır. Alan pratiği ile ilgili kaynaklar hazırlanmalıdır.
6. Üretici firmaların izleme ve değerlendirme çalışmaları yapmaları, daha güvenli kimyasallara yönelmeleri, yeraltı sularının bozulmasını engellemeye öncelik vermeleri gerekmektedir.
7. Herhangi bir ülkede başka ülkeye satışına izin verilmek üzere imal edilen pestisitlerin kullanımı kesin olarak yasaklanmalıdır.
8. En azından ülke çapında temsil edici örneklerde belirli bölgelerde yer altı sularının pestisit kirliliği izlemesiyle ilgili sistem kurulmalıdır. Halk sağlığı laboratuvarları söz konusu izlemeyi yapacak biçimde organize edilmelidir.

EPA'nın risk değerlendirme sürecinin dört evresi bulunmaktadır:

1. Tehlike belirlenmesi
2. Doz / cevap değerlendirmesi
3. Etkilenim değerlendirmesi
4. Risk nitelendirmesi

Kazanç analizinde ise iki evre bulunmaktadır:

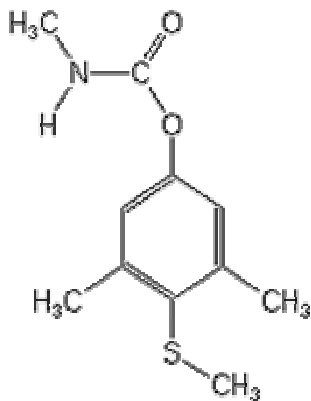
1. Biyolojik analiz
2. Ekonomik analiz

2.1.8. Pestisitlerin tayin yöntemleri

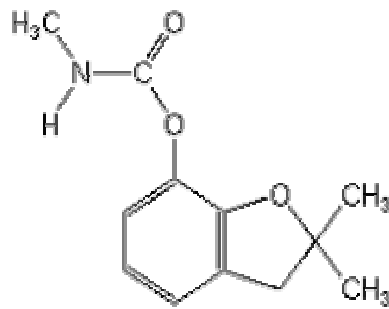
Pestisitlerin tayinleri için literatürde birçok yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemlerin büyük çoğunluğunu kromatografik yöntemler oluşturmaktadır. Bu yöntemin dışında polarografik yöntemler, spektroskopik yöntemler, amperometrik yöntemler ve enzimatik yöntemler bulunmaktadır.

Pestisitlerin kromatografik yöntemlerle tayini

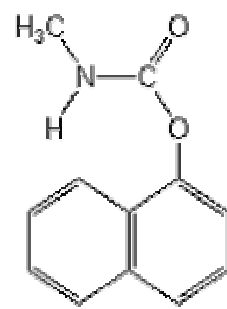
N-metil karbamat pestisitlerinden olan karbofuran (2,3-dihidro-2,2-dimetil benzofuran-7-il metil karbamat), karbaril (1-naftil metil karbamat), metiyokarb (4-metiltiyo-3,5-ksilil metil karbamat)'ın su ve salatalık numunelerindeki tayini için HPLC, UV ve CL'den (kemilüminesans dedektörü) oluşan bir sistem ile tayini gerçekleştirilmiştir [41]. Su numunesindeki karbofuranın tayin sınırı değeri 38,6-1650 ng/L ve bağıl standart sapma değeri % 5,1 bulunmuştur. Su numunesindeki karbaril'in tayin sınırı değeri 6,4-165 ng/L, % bağıl standart sapma değeri % 5,0 bulunmuş. Metiyokarb için ise minimum tayin sınırı değerleri 58,3-1650 ng/L, % bağıl standart sapma değeri % 5,3 olarak tayin edilmiştir. Salatalık numunesinde karbofuran, karbaril ve metiyokarb için sırası ile tayin sınırı değerleri 19,1-500 µg/kg, 4,2-50 µg/kg, 21,6-500 µg/kg olarak bulunmuştur.



Metiyokarb

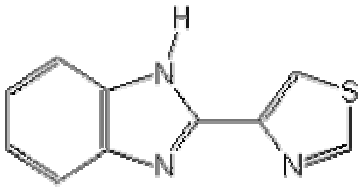


Karbofuran



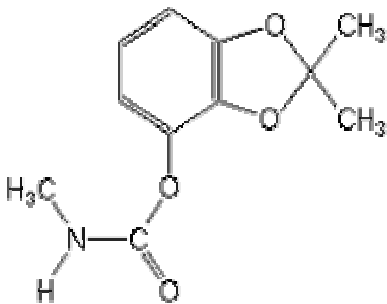
Karbaril

Pestisitlerin tayini için gerçekleştirilen başka bir çalışmada süper kritik akışkan ekstraksiyon ve HPLC yöntemlerini kullanılarak 27 tane pestisit taze sebze ve meyvelerdeki tayini gerçekleştirilmiştir [42]. Bu tayinde öncelikle % 15 eter/n-hekzan ve % 50 aseton/n-hekzan içeren ekstraksiyon çözücüsü kullanılarak bazı sebze ve meyve numunelerindeki pestisit ekstrakte edilmiştir ve 27 tane pestisit tayin sınırı 0,005 ile 0,01 ppm arasında bulunmuştur. İncelenen 27 pestisitten biri de tiyabendazol (2-(tiazol-4-il)benzimidazol)'dür. Bu pestisit salatalıktaki % geri kazanım değeri 75,3, patatesteki 71,1, elmadaki 54,9, turptaki 63,3 ve muzdaki geri kazanım % 94,7 olarak bulunmuştur.



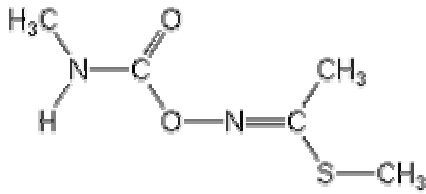
Tiyabendazol

Gaz kromatografisi yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada 13 tane karbamat pestisit taze sebze ve meyvelerdeki tayini gerçekleştirilmiştir [43]. Bu pestisitlerden biri olan bendiokarb (2,2-dimetil-1,3-benzodioxol-4-il metilkarbamat) pestisitinin sudaki derişimleri 25, 50, 100, 200 ng/L olarak ayarlanmış ve gaz kromatografisi ile yapılan ölçümler sonucu % geri kazanım değerleri sırası ile % 66, 89, 92, 85 olarak bulunmuş. Bu 13 pestisit ortalama % geri kazanım değerleri % 46 ile 104 arasında, tayin sınırı değerleri ise 25 ile 50 ng/L arasında bulunmuştur.



Bendiokarb

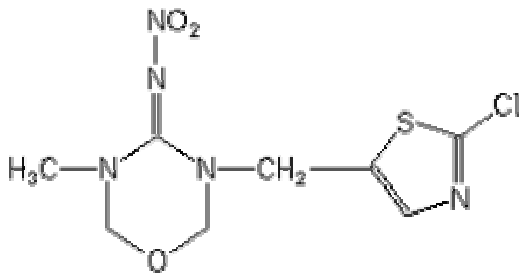
Pestisitlerin kromatografik yöntemler ile yapılan tayinlerinden biri de 11 tane N-metilkarbamat pestisitinin çoklu ekstraksiyon, HPLC ve floresans yöntemlerinin beraber kullanılarak gerçekleştirilmiş [44] ve bazı gıda maddelerindeki tayinleri yapılmıştır. Pestisitlerin derişimleri 10 ile 100 µg/kg aralığında uygulanmıştır. Bu pestisitlerden biri olan metomil (*S*-metil (*EZ*)-*N*-(metilkarbamiloksil)tiyoasetimidat) için % geri kazanım değeri 94,1, % bağıl standart sapma değeri 9,2 ve tayin sınırı değeri 4,8 µg/ kg bulunmuştur. Bu 11 tane pestisitinin geri kazanım değerleri % 58,1 ile % 96,1 arasında, bağıl standart sapma değerleri 4,4 ile 10,1 arasında, tayin sınırı değerleri ise 0,07 ile 4,8 µg/ kg arasında bulunmuştur.



Metomil

Pestisitlerin voltametrik yöntemlerle tayini

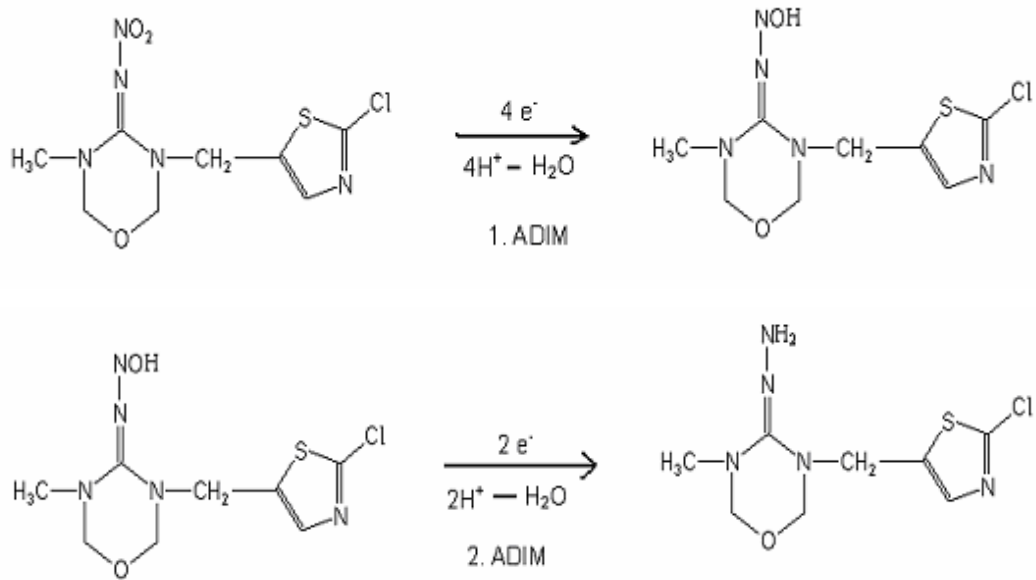
Tiyomethoksam [3-[(2-kloro-5-tiyazolil) metil]tetrahidro-5-metil-N-nitro-4H-1,3,5-oksadiazin-4-imin] insektisitlerin neonikotinoit sınıfının bir üyesidir.



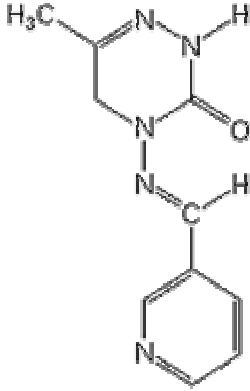
Tiyomethoksam

Tiyomethoksam, yaprak biti, mısır kök kurdu, patates böceği, fidanları yiyen böcekler gibi değişik zararlı böcek çeşitlerini kontrol edebilir özelliğe sahiptir. Tiyomethoksam patates ve mısır numunelerine uygulanmış ve diferansiyel puls

polarografisi ile tayini gerçekleştirilmiştir [26]. Karşılaştırma metodu olarak da yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) / sıralı diyot dedektör (DAD) kullanılmıştır. Patates ve mısır uygulanan tiyomethoksaminin DPP ile analizinde ortalama geri kazanım sırası ile 91,4 ve 94,8 iken, HPLC / DAD ile yapılan analizde ortalama geri kazanım sırası ile 92,0 ve 94,3 bulunmuştur. Ayrıca tiyomethoksaminin DPP ile yapılan analizinde tayin sınırı 31,1 ng/mL , UV spektrometresi ile yapılan analizinde tayin sınırı 0,8 ng/mL iken HPLC/DAD ile yapılan analizinde tayin sınırı 1,9 ng/cm³ bulunmuştur. Tiyomethoksaminin DPP ile yapılan çalışmasında indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibidir. Molekülün indirgenmesi nitro grubu üzerinden gerçekleşmektedir.

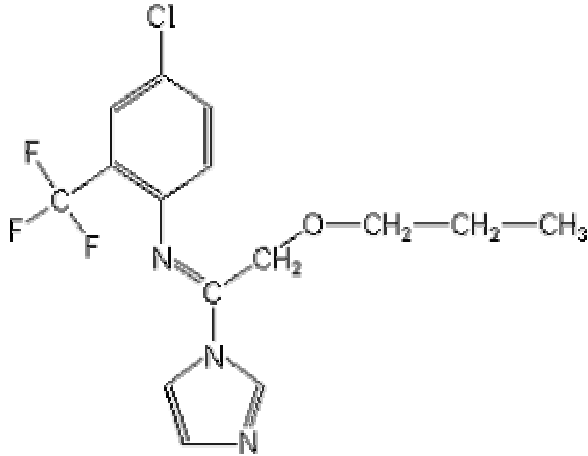


Pimetrozin [4,5-dihidro-6-metil-4-(3-piridilmetileneamino)-1,2,4-triazin-3(2*H*)-on] bir insektisittir ve piridin azometin bileşiğidir. Pimetrozin'nin DPP ile tayini için yöntem geliştirilmiş, tarım ilacı olan Plenum®'a uygulanmış, sonuçlar HPLC yöntemiyle karşılaştırılmıştır. Tarım ilacına uygulanan pymetrozine'nin bulunan % geri kazanım değeri 98,26, % bağıl standart sapma değeri ise 0,92 olarak bulunmuştur [25]. Pimetrozinin kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.



Pimetrozin

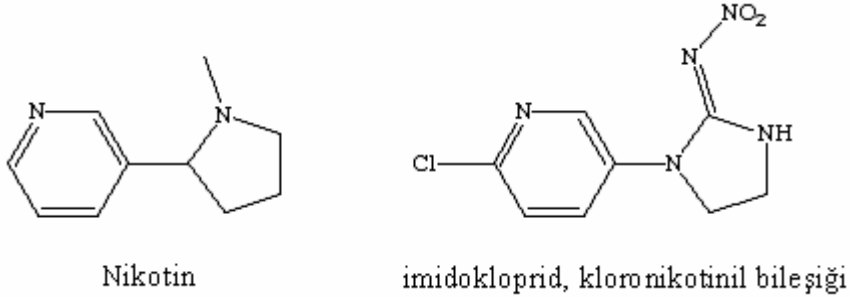
Triflumizol [4-kloro - α,α,α - trifluoro - *N* - (1-imidazol-1-il-2-propoksiyetiliden)-*o*-toluidin] bir fungusittir. Bu çalışmada triflumizol ticari formülasyona (Trifmine[®]), toprağa ve göl suyuna uygulanmış, DPP ile tayini gerçekleştirilmiş ve karşılaştırma metodu olarakta HPLC yöntemi kullanılmıştır [45]. Yapılan çalışma sonucu ortalama geri kazanım değeri sırası ile % 1,57, % 1,01, % 2,68 olarak bulunmuş. Triflumizol ün açık yapısı aşağıdaki gibidir.



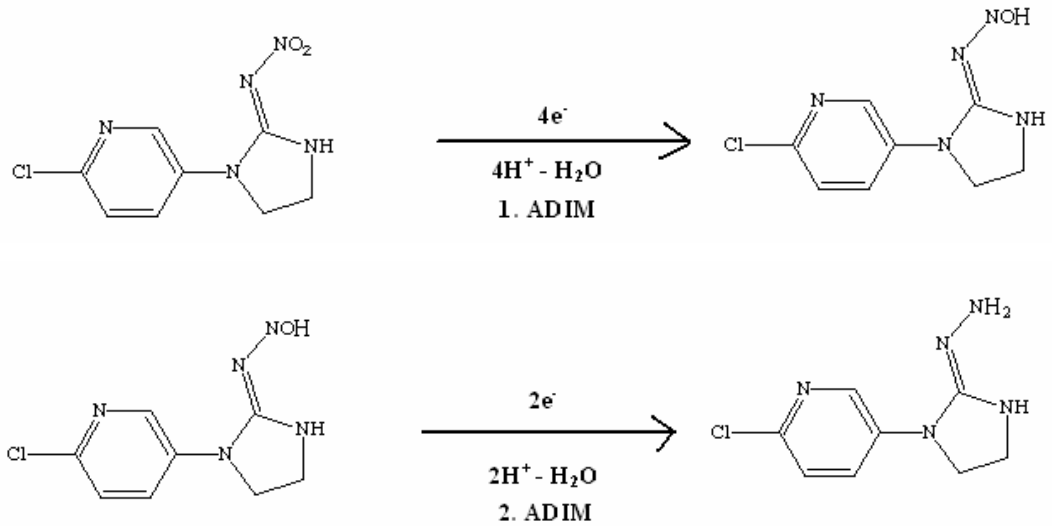
Triflumizol

İmidokloprid [1-(6-kloro-3-piridil metil)-*N*-nitro imidazolidin-2-ilidenamin] kloronikotinil insektisitlerinin bir üyesidir. Bitkisel ürünlerde bulunan küçük uyuz, kene, kurt böceklerinin kontrolünde kullanılır. İmidoklopritin cıva elektrot

üzerindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve yöntem imidoklopritin ticari ilaçtaki tayini için uygulanmıştır [46]. Pestisit kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.

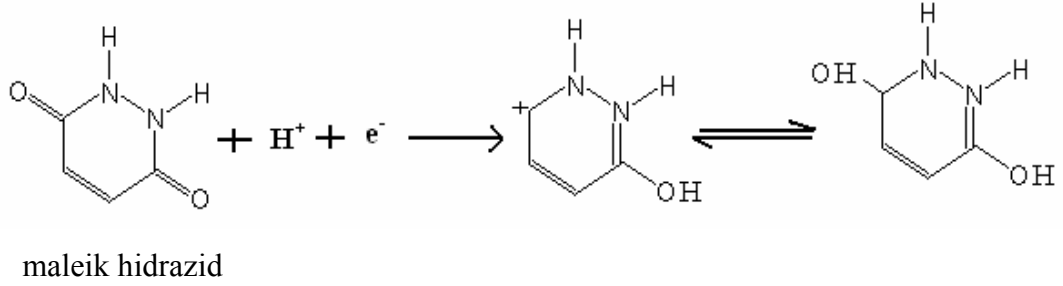


İmidoklopritin B-R tamponundaki tayininde pH 8,0'de iki indirgenme piki görülmüştür. Birinci pik - 1,035 V'da ikinci pik ise - 1,530 V'da görülmüştür. İndirgenme olayı bileşiğin nitro grubu üzerinden iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda -NO₂ grubu -NHOH grubuna, daha sonrada -NH₂ grubuna indirgenmektedir.

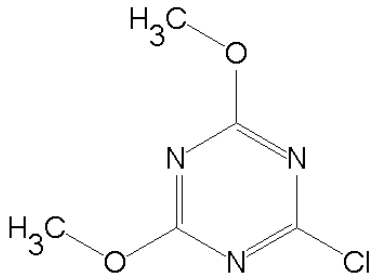


İmidoklopritin gözlenebilme sınırı 3 ng/mL olarak bulunmuş ve pik akımının 10 - 200 ng/mL derişim aralığında doğrusal arttığı saptanmıştır. İmidokloprit iki ticari ilaca uygulanmış; ilk ilaç için % geri kazanım değeri 101,5 iken ikinci ilaç için bu değer 99,4 olarak bulunmuştur.

Bir başka çalışmada damlayan cıva elektrot üzerinde maleik hidrazid [1,2-dihidropiridazin-3,6-dion] pestisiti voltametik olarak incelenmiştir [47]. Dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametrisi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucu maleik hidrazid pestisitinin difüzyon kontrollü ve tersinmez olduğu ayrıca indirgenme reaksiyonunun bir protonla gerçekleştiği görülmüştür. Bu yöntem bazı sebze numunelerinde uygulanmış, bağıl standart sapma değeri % 2, geri kazanım değeri % 85 , ve gözlenebilme değeri 0,215 mg/L olarak bulunmuştur.



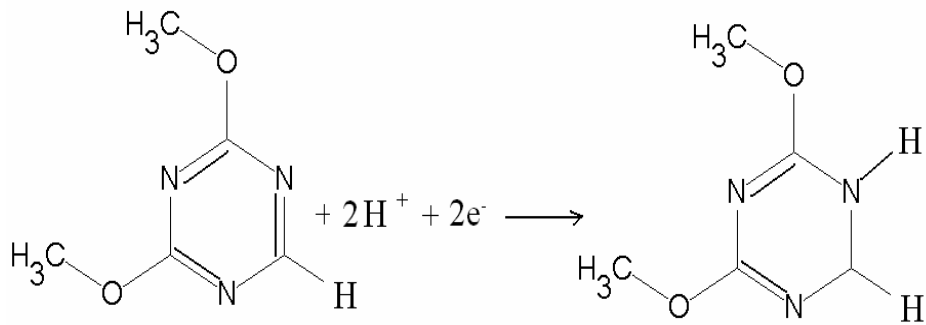
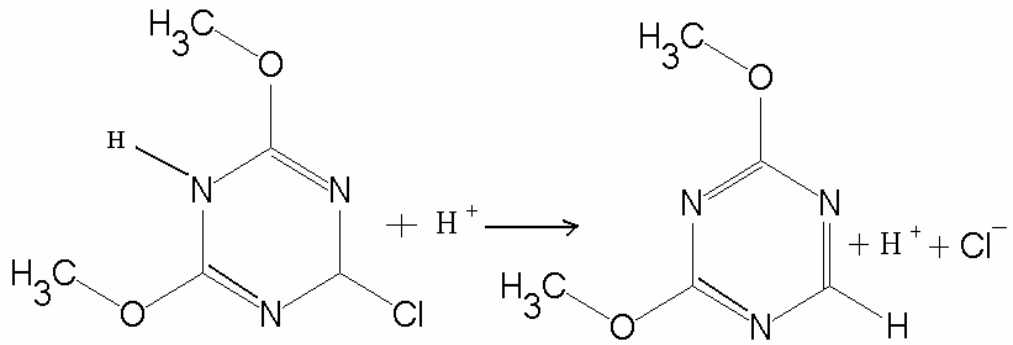
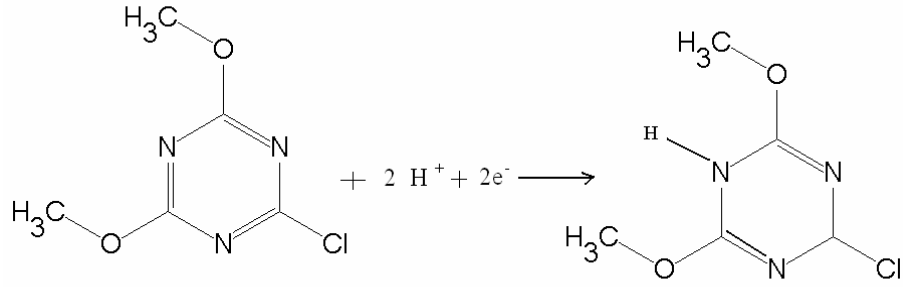
s-triazin [2 - kloro - 4,6 - dimetoksi - 1,3,5 – triazin]’nin 2M H₂SO₄ ile pH 7 ortamında cıva elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak indirgenmesi doğru akım (DC) ve diferansiyel puls polarografisi (DPP) ile incelenmiştir [48].



s-Triazin

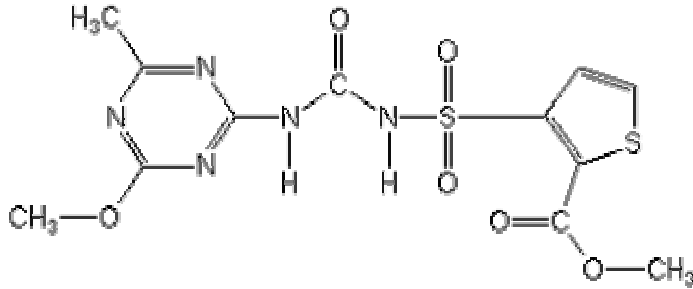
DC ve DP çalışmalarından indirgenme olayında pH’ya bağlı olarak bir veya iki indirgenme dalgası gözlenmiştir. İndirgenme olayının 4e⁻ ile tersinmez olarak meydana geldiği görülmüştür. Asidik ortamda (pH < 4,5) s-triazinin iki elektron alarak indirgenmesi ile yapıdan klor ayrılır, ardından ikinci bir indirgenme

gerçekleşir ve yapıya hidrojenin katılması ile azot ile karbon arasındaki ikili bağ açılır ve ikinci indirgenme piki oluşur.



Tifensülfüron-metil [metil 3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il karbamil sülfamil) tiyofen-2-karboksilat] herbisitinin tayini için yapılan bir çalışmada, pestisit formülasyonunda, toprakta ve portakal suyunda, eser miktarda tifensülfüron-metil tayini için yeni bir polarografik yöntem geliştirilmiştir [49]. Geliştirilen polarografik yöntem ile damlayan cıva elektrodu üzerinde tifensülfüron-metilin indirgenmesi

gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada B-R tamponu kullanılarak pH 1,0-10,0 arasında çözeltiler hazırlanmıştır.



Tifensülfüron-metil

pH ≥ 3 , pH ≤ 6 ve pH 10,0'da sırasıyla -1010 mV, -1350 mV ve -1610 mV'ye (DKE'ye karşı) karşılık gelen tek bir polarografik indirgenme piki elde edilmiştir. pH 3,0'te ortaya çıkan pik (-1010 mV), iyi ayrılmış ve analitik tayine uygun bir pik olarak değerlendirilmiştir. Bu pik optimum koşullarda standart tifensülfüron-metil ilavesiyle kantitatif bir artış göstermiştir. Katodik pik akımı 2×10^{-7} - 5×10^{-5} M aralığındaki tifensülfüron-metil derişimiyle doğrusal bir artış göstermiş ve gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla $1,05 \times 10^{-7}$ ve $3,5 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem, etkin maddesi tifensülfüron-metil olan Harmony® Ekstra adlı tarımsal ilaca uygulanması sonucu ortalama geri kazanım değeri, % 97,82 elde edilmiş. Karşılaştırma için spektrofotometrik yöntemle kullanılmış ve % 102,6 geri kazanım değeri bulunmuştur. Geliştirilen yöntem tifensülfüron-metil ilave edilen toprak ve portakal suyundaki pestisit tayinleri için de uygulanmış, toprak ve portakal suyundaki tifensülfüron metil tayinleri için bağıl standart sapmalar sırasıyla % 4,55 ve % 1,40, bağıl hatalar ise % + 2,80 ve % + 1,90 bulunmuştur.

2.2. Elektrokimyasal Yöntemlerin Teorisi

Elektrokimyasal tekniklerin hepsinde, elektrot ile çözeltiden oluşan sistemin vereceği cevabı ölçmek için bu sisteme bir elektriksel etki uygulanır. Alınan cevap incelenen sistemin özellikleriyle ilgili bilgi verir. Elektrokimyasal tekniklerin isimlerinden

hangi parametrelerle ilgili oldukları anlaşılır. Genellikle elektrokimyasal tekniklerin çoğunda akım, zaman ve potansiyel parametreleri mevcuttur. Teknik isimlerinde bu parametreler yer alır. İlk bakışta tekniğin adından hangi parametrelere bağlı olduğu hakkında bilgi edinilebilir. Örneğin, voltametri, kronoamperometri, kronokulometri isimleri sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerini çağrıştırmaktadır.

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

Elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adı voltametridir. Potansiyeli değişen elektrot çalışma elektrotudur. Kullanılan çalışma elektrotu damlayan civa elektrotu ise metot polarografi; camısı karbon, grafit, platin, altın, v.b. elektrotlar ise metot voltametri adını alır.

Bu bölümde elektrokimyasal analizlerin ve kinetik çalışmalarının yapıldığı polarografi ve dönüşümlü voltametri metotlarının teorisi yer almaktadır.

2.2.1. Normal polarografi (DC polarografisi)

Polarografi, voltametrinin ilk bulunan ve kullanılan tipidir. 1920'lerin başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir ve bu buluşu nedeniyle 1959 yılında kimyada Nobel ödülü kazanmıştır. Geçmişte normal polarografi; biyolojik ve biyokimyasal önemi olan birçok madde de dahil olmak üzere çok sayıda inorganik ve organik türün nicel tayininde kullanılıyordu. Ancak 1960'larda spektroskopik yöntemlerin ortaya çıkması bu tekniğin geliştirilmesi zorunluluğunu getirmiştir. Yapılan birkaç temel gelişme sayesinde (puls tekniği gibi) bu yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda arttırılmıştır. Polarografi tekniği ile nitel ve nicel analizlerin yanı sıra, kinetik çalışmalar da yapılabilmektedir. Polarografi tekniği voltametrik metotların özel bir tipidir. Voltametri bir indikatör ya da çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için voltametride çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre olan mikro elektrotlardır. Polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikro elektrotu olarak damlayan civa elektrotun kullanılmasıdır.

Polarografide üçlü elektrot sistemi kullanılır.

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

Üçlü elektrot sisteminde; potansiyel çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında uygulanır, akım ise çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında ölçülür. Böylece çalışma ile referans elektrot arasında akım ölçülmez. Çünkü referans elektrotun potansiyeli küçük akımlarda sabittir ancak akım arttığında potansiyel sabit kalmaz. Başka bir ifadeyle referans elektrot polarize olmaz. Üçlü elektrot sisteminin kullanılması ile aynı sistemde hem gerilim uygulanabilir hem de oluşan akım

ölçülebilir. Cıva mikro elektrotları polarografi ve voltametrde birkaç sebepten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden birincisi; cıvanın hidrojen iyonunun indirgenmesine gösterdiği olağanüstü yüksek aşırı gerilimdir. Bunun sonucunda, termodinamik potansiyeller hidrojen gazı oluşmadan (hidrojen iyonu indirgenmesinden önce) çinko ve kadmiyum gibi metallerin elektrot üzerinde indirgenmesinin mümkün olmadığını göstermesine rağmen, bu iyonlar asidik çözeltiden bile kolaylıkla elektrot üzerinde hidrojenden önce indirgenebilirler. İkinci üstünlüğü ise, her damla ile yeni bir elektrot yüzeyi oluşturulmasıdır. Dolayısıyla elektrotun davranışı daha önceki durumdan bağımsız olur. Bunun aksine, katı metal elektrotları, adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı son derece düzensiz davranış gösterirler. Damlayan cıva elektrotun üçüncü üstünlüğü ise, herhangi bir potansiyelde, bu potansiyele ister yüksek, isterse düşük potansiyellerden gelinmiş olsun, anında tekrarlanabilir ortalama akımlar oluşturabilmesidir.

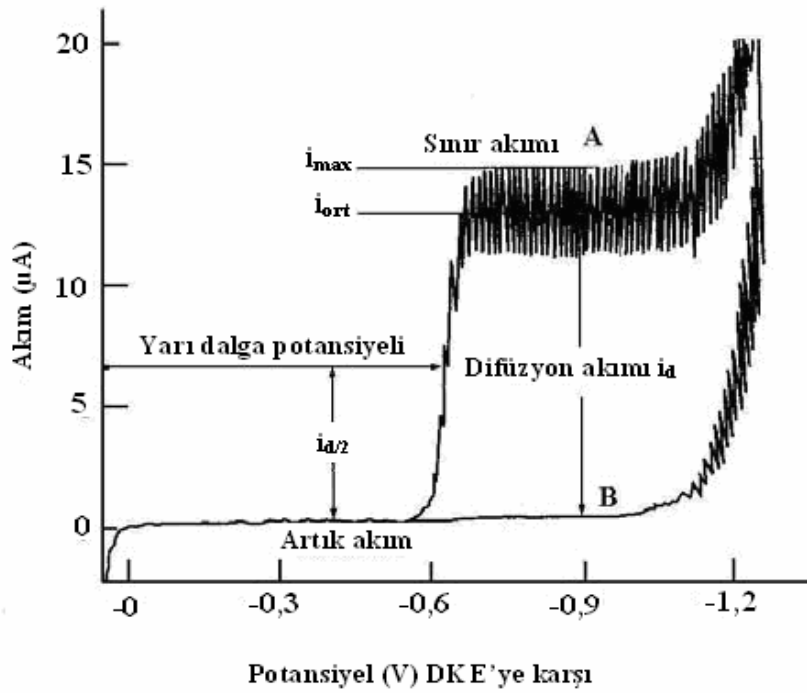
Damlayan cıva elektrotun en büyük eksikliği, cıvanın kolayca yükseltgenmesidir; bu özelliğinden dolayı bu metalin anot olarak kullanılması son derece sınırlıdır. Yaklaşık $+ 0,4 \text{ V}$ ' den daha yüksek potansiyellerde, cıva(I) oluşumu, diğer yükseltgenebilir türlerin dalgalarını kapatan büyük bir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

Damlayan cıva elektrot ile çalışılırken karşılaşılan önemli bir diğer sorun da akım maksimumlarının oluşumudur. Maksimumların sebepleri tam olarak anlaşılamamasına rağmen, bu maksimumları gidermek için kullanılan yöntemler mevcuttur. Genel olarak jelatin, triton X-100 (ticari bir yüzey aktif madde), metil kırmızısı ve diğer boyalar gibi yüksek molekül ağırlıklı maddelerin eser miktarda ilavesi maksimumun kaybolmasını sağlar. Bunun yanı sıra bu tür maddeler aşırı

miktarda kullanılmamalıdır. Çünkü bu maddelerin aşırısı difüzyon akımının büyüklüğünü yani duyarlılığını azaltabilir.

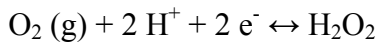
Son olarak, damlayan cıva elektrodun kullanımında kapiler tıkanmasından dolayı sorunlar yaşanabilmektedir. Ayrıca cıva zehirli bir element olduğu için kullanımı sırasında dikkatli olunmalıdır.

Çalışma elektrotu olarak kullanılan damlayan cıva elektrotu yaklaşık 10 cm boyunda ~ 0,05 mm iç çapında ince bir kapiler borudan ibarettir. Kapilerin ucundaki cıva damlası elektroda 50 cm yüksekliğindeki cıva haznesinden gelir. Damla büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolon yüksekliğine) bağlı olarak değişir. Oluşan damlanın çapı 0,5–1 mm arasındadır ve oldukça tekrarlanabilir. Bazı uygulamalarda damla ömrü mekanik bir çekiç sistemi ile kontrol edilir. Bu sistem, damla oluştuktan belli bir süre sonra damlayı düşürür. Damlayan cıvaya uygulanan potansiyel bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genelde Ag /AgCl veya doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır. Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın grafiğe geçirilmesi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisine polarogram denir. Şekil 2.1’ de normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi görülmektedir.

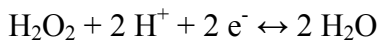


Şekil 2.1. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi

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

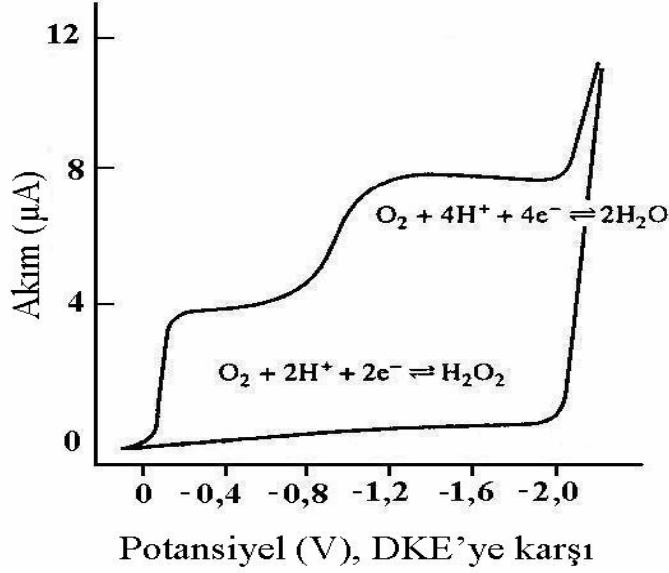


İkinci indirgenme ise hidrojen peroksit'in suya indirgenmesidir.



Oksijenin hidrojen peroksit'e indirgenmesi $-0,1 \text{ V}$ 'de ve peroksit'in suya indirgenmesi $-0,9 \text{ V}$ 'de (DKE'ye karşı) gerçekleşir (Şekil oksijenin indirgenme polarogramı). Eğer çözünmüş oksijen sulu çözeltiden uzaklaştırılmaz ise oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter. Ayrıca hem O_2

hem de bunun birinci indirgenme ürünü olan H_2O_2 incelenen madde veya bunun elektroliz ürünü ile tepkimeye girebilir.



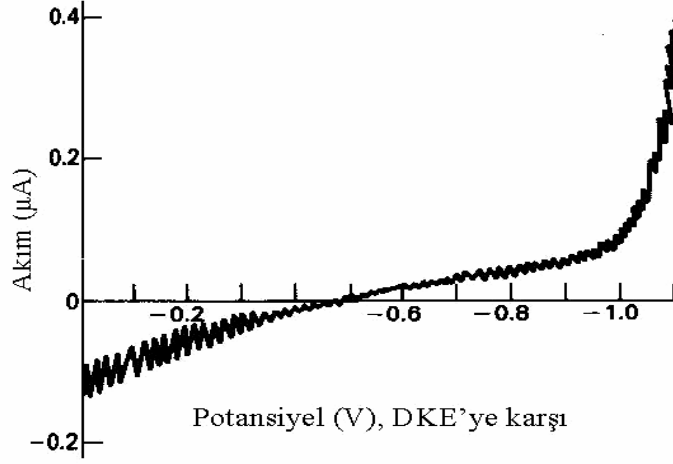
Şekil 2.2. Oksijenin indirgenme polarogramı

Çalışma elektrotu olarak kullanılan damlayan cıva elektrot polarize olabilen bir elektrottur. Polarografide çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel negatif yönde arttırılırsa elektrottaki indirgenme tepkimesi hızlanır. Genelde çalışma elektrotu katot olarak kullanılır ve indirgenme ile katodik akım ($\dot{I}_k$) oluşur. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli pozitif yönde arttırılırsa, bu kez elektrot anot olarak davranır ve anodik akım ($\dot{I}_a$) oluşur. Çalışma elektrotunun hangi potansiyel değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrotun türleri belirler. Çalışma elektrotu olarak damlayan cıva elektrot kullanıldığında anodik sınır yaklaşık $+ 0,25 \text{ V}$ ' dir. Çünkü bu potansiyelde elektrot olarak görev yapan cıvanın kendisi yükseltgenmeye başlar. Katodik sınırı ise suyun indirgenmesinden oluşan hidrojen belirler. Eğer ortam asidik ise yaklaşık $-1,50 \text{ V}$ ' de, bazik ise $-2,30 \text{ V}$ ' de suyun indirgenerek H_2 gazı oluşturması sonucu şiddetli bir akım oluşur ve bundan daha negatif potansiyellerde indirgenebilen türler polarografi yöntemi ile çalışamaz.

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

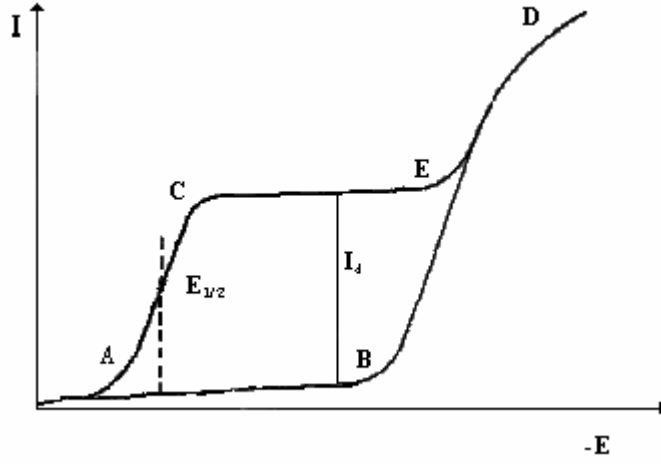
Polarografi çalışmalarında ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için destek elektrolit kullanılır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH' sını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren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

Normal polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyel ile ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde bir S-eğrisi gözlenir. Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş bir elektrolit içeren çözeltiye potansiyel uygulandığında çok az da olsa bir akım gözlenir ve bu akım artık akım adını alır. Artık akım; elektriksel çift tabakanın yükleme akımı (faradayik olmayan akım) ile çözeltideki bazı elektroaktif safsızlıkların indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu (faradayik akımdan) oluşur. Şekil 2.3'de 0,1 M HCl çözeltisi için artık akım eğrisi görülmektedir. Polarografide akımın büyüklüğü, analitin elektrot yüzeyine taşınma hızı ile sınırlıdır ve buna sınır akımı denir. Sınır akımı, artık akım ile elektroaktif türün akımının toplamıdır. Polarografide kütle aktarımı difüzyon ile olduğu için polarografik sınır akımlarına genellikle difüzyon akımları da denir.



Şekil 2.3. HCl için artık akım eğrisi

Polarografide, polarogramı alınan madde genellikle indirgenir. Bu olay bir elektroliz olayıdır. Ancak, bu elektroliz öteki yöntemlerde olduğu gibi ortamdaki maddeyi tüketen bir elektroliz değildir. Öyle ki; polarografide yapılan elektrolizle söz konusu maddenin derişiminde pratikçe hiçbir değişme olmaz. Çünkü elektroliz mikro bir katot üzerinde ve mikroamper büyüklüğünde bir akım ile gerçekleşir. Elektroliz başladığında, mikro elektrotun etrafındaki mikro hacimde bulunan taneciklerden (iyon veya molekül) bir kısmı indirgenir. Bunun sonucu indirgenen maddenin bu mikro hacimdeki derişimi düşer. Derişimin dengelenmesi için ana çözeltiden elektrot yüzeyine doğru tanecikler difüzlenir. Uygulanan potansiyel arttırılınca, mikro elektrot çevresindeki taneciklerin daha büyük bir kısmı indirgenir ve dolayısıyla çözeltinin diğer kısımlarından daha çok tanecik difüzlenir. Şekil 2.4'de normal polarografide elde edilen S dalgası görülmektedir. Potansiyel daha da arttırılınca, mikro elektrot bölgesinde mikro hacimdeki taneciklerin pratikçe hepsi elektrolizlenir ve geçen akım şiddeti maksimum olur (C kısmı). Bundan sonra potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın, akım şiddeti değişmez (CE kısmı). Böyle bir akıma sınır akımı, sınır akımıyla artık akım (AB) arasında, I_d ile gösterilen farka ise difüzyon akımı denir. Difüzyon akımı, İlkoviç denkleminde derişim hariç tüm değişkenler sabit kalmak üzere, kütle aktarım hızıyla orantılıdır. Artık akım ve sınır akımları arasındaki farka difüzyon akımı, normal polarografide ki S şeklindeki eğriye de polarografik dalga veya polarogram denir.



Şekil 2.4. Normal polarografide elde edilen S dalgası

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

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

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

potansiyelden önemli ölçüde bağımsız hale gelir. Yani bütün çaba analiz edilecek maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyon ile gelmesi içindir.

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

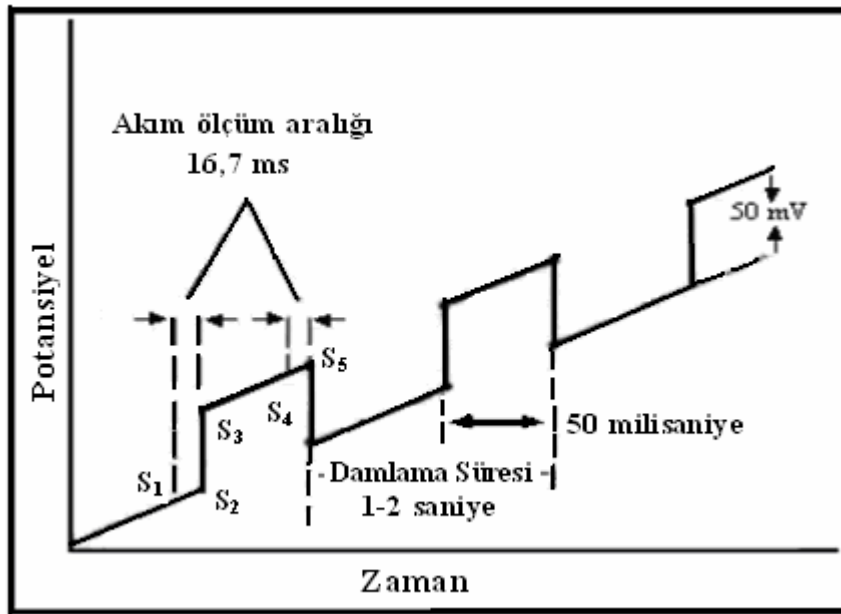
Artık akımın ikinci önemli bileşeni yükleme akımıdır. Yükleme akımı, potansiyel uygulanan cıva damlasının çözeltiye göre yüklü olmasından kaynaklanır. Bu akım pozitif veya negatif olabilir. Yaklaşık -0,4 V' den daha negatif olan potansiyellerde, DC kaynağından gelen aşırı miktardaki elektronlar, her bir cıva damlacığının yüzeyini negatif yükle yükler. Bu aşırı elektronlar damla ile birlikte düşer. Her bir damla oluşurken yeniden yüklenir ve bunun sonucunda sürekli bir akım oluşur. Uygulanan potansiyel - 0,4 V' den daha pozitif ise, cıva çözeltiye göre pozitif olarak yüklenir. Böylece her damla oluşurken elektronlar cıva yığına doğru itilir ve negatif bir akım oluşur. Yaklaşık -0,4 civarında ise cıva yüzeyi yüksüz olup yükleme akımı sıfır olur. Bu yükleme akımı bir bakıma faradayik olmayan bir akım tipidir. Çünkü yük, elektrot/çözelti ara yüzeyi boyunca taşınırken, bir yükseltgenme indirgenme işlemine sebep olmaz.

2.2.2. Diferansiyel puls polarografisi (DPP)

1960'larda normal polarografi, birçok laboratuarda analitik bir araç olarak önemini kaybetti. Bunun en önemli sebebi, oldukça düşük miktarlardaki tayinlerin gerçekleştirilebildiği spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla bu yöntemin geri planda kalmasıydı. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının yeterince iyi olmamasının nedeni; elektrottaki elektriksel çift tabakanın

yüklenmesinden oluşan yükleme akımın, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer yükleme akımın ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa, daha küçük değerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar. Polarografik yöntemlerin duyarlılığını arttırmak amacıyla puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir.

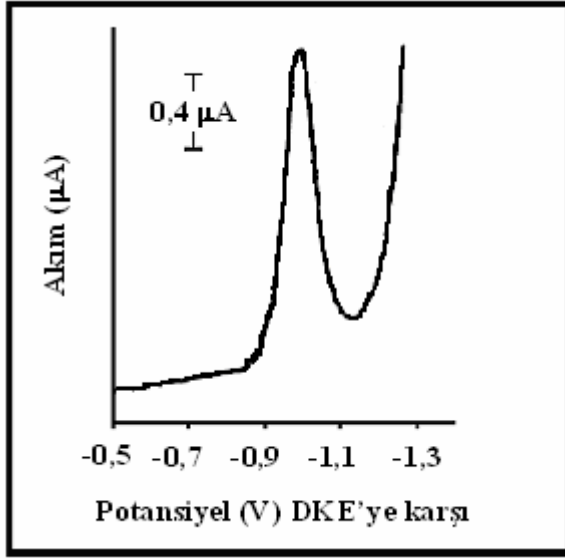
Şekil 2.5 diferansiyel puls polarografi cihazlarında kullanılan uyarma işlemini göstermektedir. Burada her bir damlaya belli genlikte potansiyel pulsları uygulanarak faradayik akım oranı arttırılmaktadır. Cıva damlasının ömrünün son 50 ms' si içinde 50 mV' lik bir puls uygulanır. Burada damla ile puls arasında uyum sağlamak için, damla önceden belirlenen anlarda mekanik olarak düşürülür.



Şekil 2.5. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali

Şekil 2.5' de görüldüğü gibi potansiyel taraması süresince, cıva damlasına uygulanan sabit genlikteki pulstan iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisi, doğru akım pulsundan 16,7 ms önce (S_1), diğeri ise puls bitiminden 16,7 ms önce (S_4) yapılır. Puls başına akımdaki fark (Δi) doğrusal olarak artan (taranan) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği derişimle orantılıdır. Normal polarografide S eğrisi elde edilirken

diferansiyel puls polarografisinde pik elde edilir. Bunun nedeni S eğrisinin yükselen kısmında Δi artarken, plato bölgesinde akımın sabit olması dolayısıyla $\Delta i = 0$ olmasıdır. Şekil 2.6'da bir diferansiyel puls polarogramı görülmektedir. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli, yarı reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık olarak eşittir.



Şekil 2.6. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği

Diferansiyel puls polarografisinin önemli bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri arasında 0,04 ile 0,05 V kadar fark olan maddeleri bile ayırabilmesidir. Oysaki klasik ve normal puls polarografisi için bu fark yaklaşık 0,2 V civarındadır, aksi takdirde dalgalarda iyi bir ayırma elde edilemez. Ancak daha da önemlisi, diferansiyel puls polarografisi duyarlılığı oldukça artırır. Diferansiyel puls polarografisinin yüksek duyarlılığı iki sebebe atfedilebilir. Bunlardan birincisi, faradayik akımın artması, ikincisi ise yükleme akımının azalmasıdır. Birincisini açıklamak için, potansiyel aniden 50 mV arttırıldığında (puls uygulaması) elektrotu çevreleyen yüzey tabakasında meydana gelen olayları inceleyelim. Bu tabakada elektroaktif bir tür var ise, analit derişimi yeni potansiyeli karşılayacak seviyeye düşer ve bir akım artışı gözlenir. Klasik polarografide bu akım artışı gözlenmez. Elektroda potansiyel pulsu uygulandığında ara yüzey uyarılır, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik

olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının yaklaşık sabit olduğu anda yani damla ömrünün sonuna doğru sıfıra yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek sureti ile faradayik olmayan artık akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlık da artar. Diferansiyel puls polarografisi ile 10^{-8} M mertebelerinde madde tayinleri yapılabilmektedir.

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

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

2.2.3. Polarografide nitel analiz

Polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde elde edilen S-dalgasından nitel analiz yapılır. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($I_d / 2$ 'ye karşılık gelen potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Polarogramlardan ölçülen $E_{1/2}$ değerleri, belirli bir ortamda her elektroaktif madde için nicel bir özellik taşır. Eğer iki ayrı türün $E_{1/2}$ 'leri aynı ortamda aynı ise, yani pikleri çakışıyorsa, destek elektrolit ya da pH'nın değiştirilmesiyle veya kompleksleştirici ilavesiyle bu pikler birbirinden ayrılabilir. Voltametrde akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve Ilkovic tarafından türetilmiştir ve bu eşitlik "Heyrovsky - İlkoviç Eşitliği" olarak bilinir:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\dot{I}_d - \dot{I}}{\dot{I}} \text{ 'dir.}$$

Burada;

E : Uygulanan potansiyel (mV)

E_{1/2} : Yarı dalga potansiyeli (mV)

$\dot{I}$: Akım şiddeti (μA)

$\dot{I}_d$: Difüzyon akımı (μA)

n : Aktarılan elektron sayısı

F : Faraday sabiti (96500 C/mol)

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

2.2.4. Polarografide nicel analiz

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

İlkovic difüzyon akımının nelere bağlı olduğunu incelemiş ve

$$\dot{I}_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

denklemini türetmiştir.

Burada;

$\dot{I}_d$: Difüzyon akımı (μA)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

m : Cıva akış hızı (g/s)

t : Bir damlanın kopma süresi (s)

C : İndirgenen maddenin derişimi (mol/L)

n : Aktarılan elektron sayısı

Belirli bir analit için sabit şartlarda (sıcaklık, cıva akış hızı, damla ömrü)

$k = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ olup akım sadece derişime bağlı olur ve derişimle akım arasındaki ilişki aşağıdaki formülde verildiği gibi basitleştirilebilir.

$$\dot{I}_d = k . C$$

Polarografide nicel analiz için aşağıdaki yöntemler kullanılır;

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

Doğrudan karşılaştırma yöntemi

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

Kalibrasyon grafiği yöntemi

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

Standart ilave yöntemi

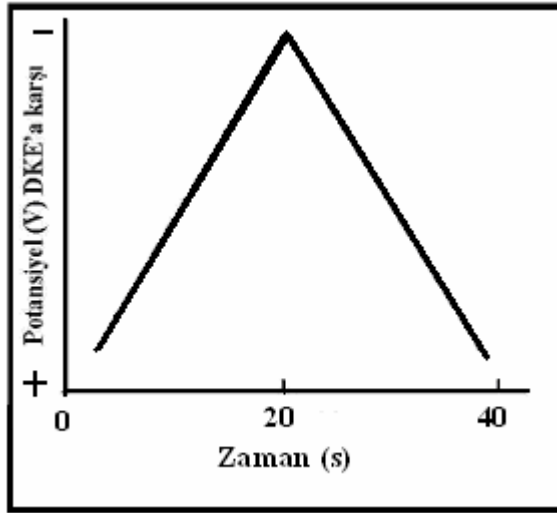
Tayini yapılmak istenen analit çözeltisinin polarogramı alınıp difüzyon akımı ölçülür. Daha sonra bu analit çözeltisine, aynı maddenin bilinen derişimdeki çözeltisinden bilinen hacimlerde ilaveler yapılarak her ilaveden sonra polarogramlar alınır. Difüzyon akımları ölçülerek derişime karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın akım eksenine olan uzaklığı bilinmeyen derişimine karşılık gelir.

2.2.5. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, elektroaktif maddelerin çalışılmasında kullanılan en yaygın metottur. Bu metot genellikle bir bileşimin, bir biyolojik materyalin veya bir elektrot yüzeyinin elektrokimyasal çalışmasında ilk uygulanan metottur. Dönüşümlü voltametri sonuçlarının geçerliliği, geniş bir potansiyel aralığında indirgenme yükseltgenme olaylarının hızlı bir şekilde gözlenebilmesine dayanır.

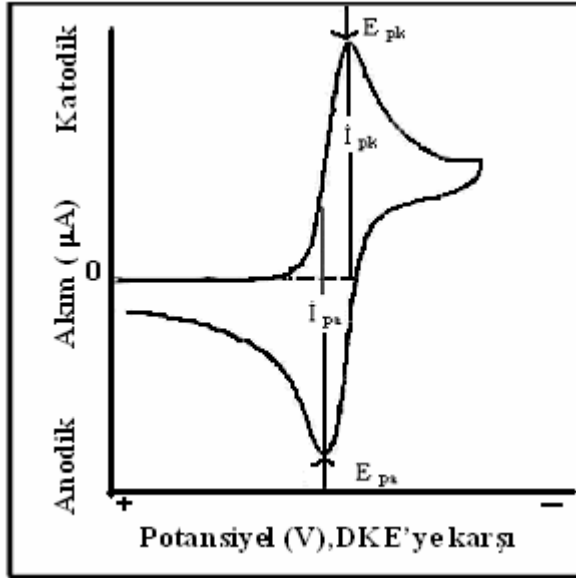
Dönüşümlü voltametrinde çalışma elektroduna uygulanan gerilim taraması belirli yönde (negatif ya da pozitif) belirli bir potansiyel değeriine kadar uygulanır ve aynı tarama hızında potansiyel ters çevrilir. Negatif potansiyeller yönündeki tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama ise ters tarama olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametrinde ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi

istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir. Şekil 2.7’de dönüşümlü voltametriye elektroda uygulanan gerilim programı görülmektedir.



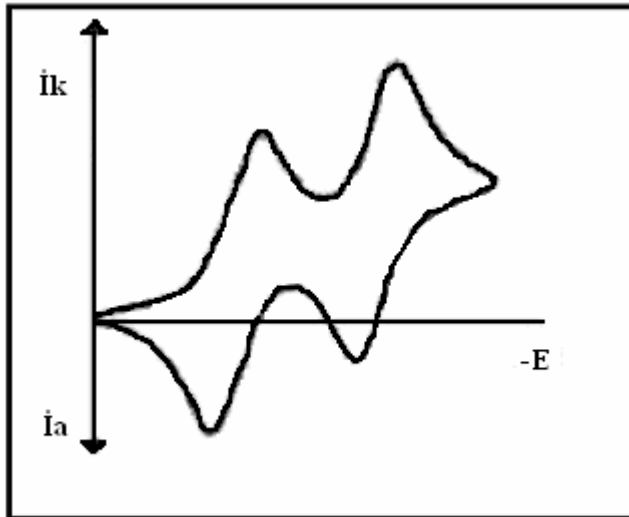
Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametriye zaman-potansiyel değişimi

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli E_{pk} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı I_{pk} ve anodik pik akımı I_{pa} 'dır. Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli E_{pk} arasında $(0,0592/n)$ V'lik bir potansiyel farkı olmalıdır. Buradaki n aktarılan elektron sayısıdır. Şekil 2.8’de tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 2.8. CV ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

Ortamda iki aşamada indirgenebilen bir elektroaktif madde ya da iki ayrı potansiyelde indirgenen iki farklı elektroaktif madde bulunuyorsa elde edilecek dönüşümlü voltamogram Şekil 2.9' da görüldüğü gibidir.

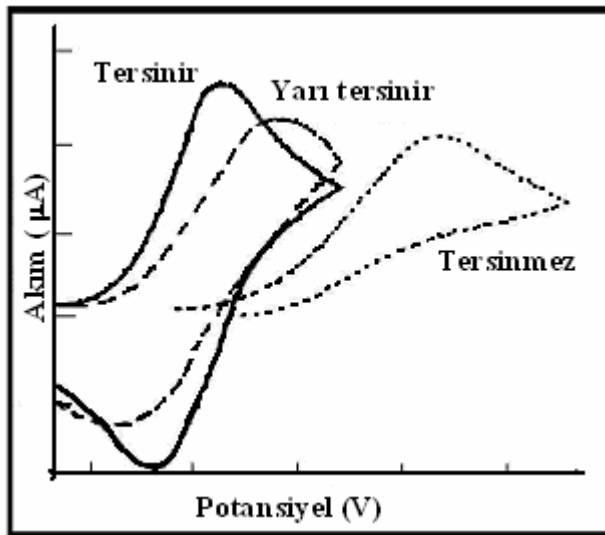


Şekil 2.9. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin dönüşümlü voltamogramı

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan

tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutulmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

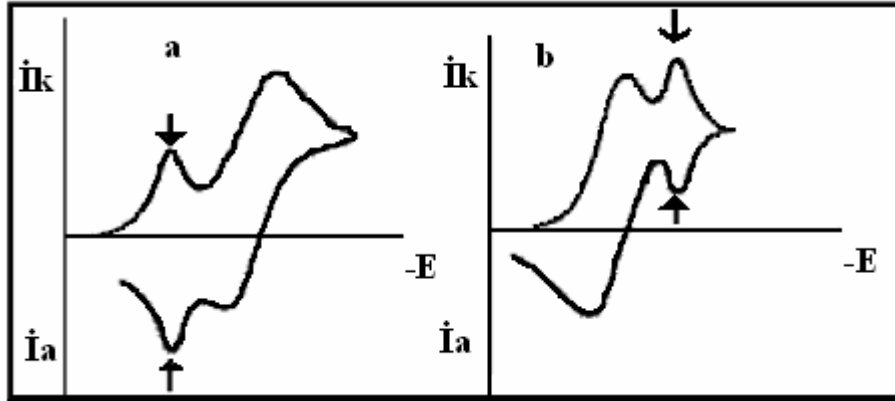
Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrı potansiyellerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle ΔE_p değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise geri taramada bir pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde de ileri yöndeki pik akımı potansiyel tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik potansiyeli potansiyel tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerine ise pik akımı belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi tarama hızının kareköküne göre artar. Şekil 2.10'da tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için geri dönüşümlü voltamogramları görülmektedir.



Şekil 2.10. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltamogramları

Bazı durumlarda bir elektrot tepkimesini izleyen çözelti tepkimesinin ürünleri elektroaktif ise dönüşümlü voltamogramlarda bunlara ait pikler de gözlenir ve böylece elektron aktarımı olayına ait mekanizmanın ayrıntısı ortaya çıkarılır. Yüzeye tutunmuş bir maddenin elektrot tepkimesinde, ölçülen pik akımının değeri uygulanan

gerilim tarama hızının karekökü ile değil, tarama hızı ile doğru orantılıdır. Elektrot tepkimesine giren maddenin ve ürünün kuvvetli bir biçimde elektrot yüzeyine tutunduğu durumlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.11’de görülmektedir.



Şekil 2.11. (a) Elektrot tepkimesinde ürünün adsorpsiyonu
(b) Elektrot tepkimesinde tepkenin adsorpsiyonu

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

Tersinir reaksiyonlar

Başlangıçta ortamda yalnız O maddesi bulunuyor ve

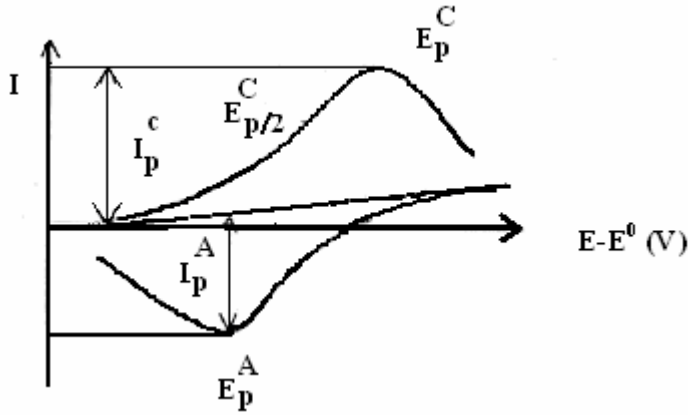


şeklinde bir indirgenme reaksiyonu gerçekleşiyor ise ve tarama hızı arttıkça İ-E grafiği pik şeklinde gözlenir. Potansiyel negatife doğru gittikçe, elektrot yüzeyinde reaktif konsantrasyonu azalır. Elektrot yüzeyinde reaktifin konsantrasyonu sıfır olduğunda akım sabitlenir. Yüzeyde “O” konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon

gradienti ($\Delta C/\Delta X$) azalır ve buna bağlı olarak da akımın azalması sonucunda İ-E grafiği pik şeklinde olur. Tarama hızı artırıldıkça pik yüksekliği artar.

Geriye doğru tarama yapıldığında, hızlı taramada elektrot yüzeyinde yeterince bulunan R molekülleri yükseltgenmeye başlar ve bir akım oluşur. E^0 değerine kadar O molekülleri R'ye indirgenir. Ters taramada pozitif potansiyellere gidildikçe R'nin yüzeydeki konsantrasyonu azalır ve yeterince pozitif bölgede sıfıra kadar azalma görülür. İleri taramada elde edilen katodik akım gibi geri taramada da anodik akım meydana gelir. Deney esnasında yüzeyde oluşan R türünün çözeltiye doğru difüzyonundan dolayı anodik akım katodik akımdan biraz daha düşük olur.

$O + ne^- \rightleftharpoons R$ şeklinde bir tersinir reaksiyonunun CV voltamogramı Şekil 2.12'deki gibidir.



Şekil 2.12. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi.

CV' de pik akımının değeri vereni Randles - Sevcik Eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_0 D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Bu eşitlikte,

I_p : Akım yoğunluğu, A/cm^2 ;

D : Difüzyon katsayısı, cm^2/s ;

v : Tarama hızı, V/s ;

C_O : O nun ana çözelti derişimi, mol/cm^3 ’dür.

CV verileri ile bir reaksiyon için tersinirlik testi yapılabilir. $I_p-v^{1/2}$ grafiğı doğrusal ve orijinden geçiyor ise sistem tersinirdir. Ayrıca sistemin aşağıda verilen özellikleri de sağlaması gerekir. Bunlardan bir ya da birkaçını sağlamazsa sistem tersinir değildir.

- $\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = 59/n \text{ mV}$
- $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
- $|I_p^a / I_p^k| = 1$
- $I_p \propto v^{1/2}$
- E_p , v den bağımsızdır.
- E_p ’den daha negatif veya daha pozitif potansiyellerde $I^2 \propto t$ ’dir.

Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarımı hızından büyük olduğu için elektrot yüzeyinde Nernst Eşitliğı geçerlidir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]}$$

Tersinmez reaksiyonlarda ise, elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından Nernst Eşitliğı geçerli değildir.

Tersinmez reaksiyonlar

Tersinmez bir reaksiyonda, tarama hızı düşük iken elektron aktarım hızı yüksek olduğunda sistem tersinir gibi görülebilir. Tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik

potansiyelleri birbirinden uzaklaşmasıyla ΔE_p değerinin büyümesi tersinmez sistemin bir göstergesi olarak düşünülebilir.

Tamamen tersinmez bir sistemde anodik pik gözlenmez. Oysa anodik pik gözlenmeyişi sistemin tersinmez olduğunu ispatlamaz. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon varlığında aynı durum söz konusudur. Oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde geri taramada anodik pik gözlenmeyebilir.

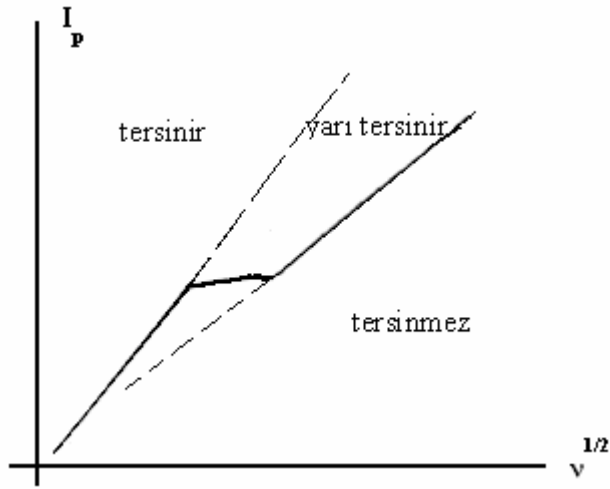
Tersinmez sistemler için de, CV verilerinden yararlanarak denemeler yapılabilir. Aşağıdaki kriterlerin hepsine uyan bir sistem tersinmezdir.

- Anodik pik gözlenmez
- $I_p^k \propto v^{1/2}$
- Tarama hızında 10 birimlik artışa karşılık E_p^k kayması $30/\alpha_c n \alpha'$ 'dır.
- Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_c n \alpha') \text{ mV}$ ' dir.

Yarı tersinir reaksiyonlar

Bir sistemde akım, hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise sistem yarı tersinirdir.

I_p 'nin $v^{1/2}$ ile değişimi Şeki 2.13'deki gibidir.



Şekil 2.13. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi.

Yarı tersinir sistem kriterleri şunlardır:

- $I_p, v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- $I_p^a/I_p^k = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- $\Delta E_p > 59/n$ mV ve $\Delta E_p, v$ ile artar.
- E_p^k, v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Polarografi cihazı

Diferansiyel puls polarografisi (DPP) ve dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri için BAS model elektrokimyasal analizör (Bioanalytical Systems, epsilon potentiostat/galvanostat, IN 47906, USA) kullanılmıştır. Polarografi cihazının ana kısımları Resim 3.1’de görülmektedir.



Resim 3.1. BAS model elektrokimyasal analizör

3.1.2. Elektrotlar

Damlayan cıva elektrot

Diferansiyel puls polarografisi çalışmalarında, çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrodu ile dönüşümlü voltametri çalışmalarında yer alan asılı cıva damla elektrodunda kullanılan cıva Merck'ten sağlanmıştır. Damlayan cıva elektrot cam hücreye yerleştirilir. Damlayan cıva elektrotta damla büyüklüğü, cıva hazne yüksekliği ve kapiler çapına bağlıdır. Damla hızı zaman ayarlı mekanik bir vurucu ile ayarlanır. Bu şekilde 0,5, 1 ve 2 saniye ömrü olan damlalar oluşturulabilir. Tüm çalışmalarda kolon yüksekliği ve cıva haznesi sabit bir yükseklikte tutulmuştur.

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

Cıvanın temizlenmesi: Kirlenen cıva behere alındıktan sonra yaklaşık on dakika boyunca bagetle karıştırılarak, üzerinden çeşme suyu geçirilmiştir. Cıvanın üzerindeki çeşme suyu uzaklaştırıldıktan sonra bir litrelik cam mezüre doldurulmuş ve birkaç kez saf su ile çalkalanmıştır. Platin elek mezürün üst kısmında tutularak, cıva platin elekten geçirilerek ince zerrecikler halinde mezürde bulunan saf sudan geçirilmiştir. Bu işlem beş defa tekrarlanmıştır. Daha sonra 15 M' lik HNO_3 çözeltisi (cıva yıkama suyu) hazırlanmıştır. Cıva yıkama suyu bir litrelik mezüre alınmış ve daha sonra yine platin elek mezürün üst kısmında tutularak, cıva platin elekten yıkama suyu içerisine zerrecikler halinde süzümüştür. Bu işlem den beş kez tekrarlandıktan sonra mezüre saf su konularak aynı işlem tekrarlanmıştır. Turnusol kağıdı ile asitliğin giderilip giderilmediği kontrol edilmiştir. Asitliği giderilen cıva süzgeç kağıdı ile iyice kurutulduktan sonra polarogramlar alınarak cıvanın temiz olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Ag /AgCl (3 M NaCl) elektrot

Diferansiyel puls polarografisi ve dönüşümlü voltametri çalışmalarında referans elektrot (MF-2052, BAS) olarak Ag/AgCl (3 M NaCl) kullanılmıştır ve cam hücre içerisinde bulunan analit çözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır.

Karşıtl elektrot

Platin tel karşıtl elektrot olarak kullanılmış ve cam hücre içerisinde bulunan analit çözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır.

3.1.3. pH metre

pH ölçümleri HANNA Marka HI 8521 model dijital pH metre ve kombine cam elektrot kullanılarak yapılmıştır.

3.1.4. Kimyasal maddelerin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan bütün maddeler analitik saflıktadır (Merck).

Britton-Robinson tampon çözeltisi (B-R tamponu)

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

HCl destek elektrolit çözeltisi

50 mL saf suya yoğunluğu 1,15 g / mL ve % 37'lik (m/m) derişik HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek, pH 1,0 çözeltisi hazırlanmıştır.

$1,0 \times 10^{-3}$ M ($400 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarb stok çözeltisi

Alanikarbın $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık ($400 \mu\text{g mL}^{-1}$) stok çözeltisi % 50 etenol içeren saf suda hazırlanmıştır. 0,0039 g alanikarb 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır. Alanikarb çözeltileri günlük olarak taze hazırlanmıştır.

0,1 M Co(II) çözeltisi

2,9103 g kobalt (II) nitrat heksahidrat [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Cd(II) çözeltisi

3,0800 g kadmiyum(II) sülfat tetrahidrat [$\text{Cd}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Cr(II) çözeltisi

4,0015 g krom(II) nitrat nonahidrat [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Pb(II) çözeltisi

3,3121 kurşun(II) nitrat [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$], 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Mg(II) çözeltisi

2,5641 g magnezyum (II) nitrat hekzahidrat $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Ca(II) çözeltisi

1,1099 g kalsiyum(II) klorür $[\text{CaCl}_2]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M EDTA çözeltisi

2,9205 g EDTA, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

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

Asifluorfenin $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltisi % 50 etanol içeren saf suda hazırlanmıştır. 0,0036 g asifluorfen 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

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

Bupirimatın $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltisi % 50 etanol içeren saf suda hazırlanmıştır. 0,0032 g bupirimat 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

1,0x10⁻³ M azinfosmetil stok çözeltisi

Azinfosmetilin 1,0x10⁻³ M'lık stok çözeltisi % 50 etenol içeren saf suda hazırlanmıştır. 0,0032 g azinfosmetil 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

1,0x10⁻³ M alfametrin stok çözeltisi

Alfametrin 1,0x10⁻³ M'lık stok çözeltisi % 50 etenol içeren saf suda hazırlanmıştır. 0,0042 g alfametrin 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

1,0x10⁻³ M tiazopir stok çözeltisi

Tiazopir 1,0x10⁻³ M'lık stok çözeltisi % 50 etenol içeren saf suda hazırlanmıştır. 0,0040 g tiazopir 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2. Polarografik Çalışmalar

3.2.1 Polarografik Ölçümler

Alanikarbın diferansiyel puls polarogramları pH 1,0 ile 10,0 aralığında incelenmiştir. Bunun için ilk olarak HCl çözeltisi kullanılarak pH 1,0'da polarogramı kaydedildi. Daha sonra pH 2,0 ile 10,0 arasında B-R tamponu kullanılarak polarogramları alındı. Hazırlanan bu tampon çözeltiler aynı zamanda destek elektrolit görevi de görmektedir. pH 1,0'dan başlayarak pH 10,0'a kadar her pH'da alanikarbın polarografik davranışları incelendi.

Polarografi hücresine 10,0 mL hacmindeki destek elektrolit çözeltisi konulduktan sonra çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 5 dakika süreyle % 99,99

saflıkta azot gazı geçirildi ve 0,0 V ile -1,7 V arasında potansiyel taraması yapıldı. Destek elektrolitin polarogramı kaydedildikten sonra içerisine 0,3 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M ($400 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarb çözeltisi ilave edildi. Tekrar azot gazı geçirildikten sonra polarogramlar 0,0 V'den negatif yönde potansiyel taraması yapılarak kaydedilmiştir. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak elde edildi.

Alanikarbın destek elektrolitte kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için 10,0 mL pH 6,0 B-R tampon çözeltisi polarografi hücresine alındı ve 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra 0,0 V ile -1,7 V arasında potansiyel taraması yapıldı. Daha sonra hücreye $1,0 \times 10^{-3}$ M ($400 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarb çözeltisinden bilinen hacimlerde eklenerek, polarogramlar kaydedildi. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak gerçekleştirildi.

Baraj suyu ve portakal suyu örnekleri

Baraj suyu örneklerinin hazırlanması

Alanikarbın baraj suyundaki tayini için baraj suyu numuneleri Ankara Bayındır barajından alındı. 10,0 mL baraj suyu örneklerine $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb çözeltisinden belirli miktarlarda ilave edildi ve hacim % 50 etil alkol ile 20 mL'ye tamamlandı. Alanikarb ile baraj suyu etkileşiminin sağlanması için örnekler, oda sıcaklığındaki çalkalamalı su banyosunda 2 saat bekletildi.

Portakal suyu örneklerinin hazırlanması

Alanikarbın portakal suyundaki tayini için 10,0 mL portakal suyu örneklerine $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb çözeltisinden belirli miktarlarda ilave edildi ve hacim % 50 etil alkol içeren çözelti ile 20 mL'ye tamamlandı. Alanikarb ile portakal suyu etkileşiminin sağlanması için örnekler, oda sıcaklığındaki çalkalamalı su banyosunda 2 saat bekletildi. Daha sonra bu örnekler santrifüj tüplerine alınarak 10 dakika süreyle 3000

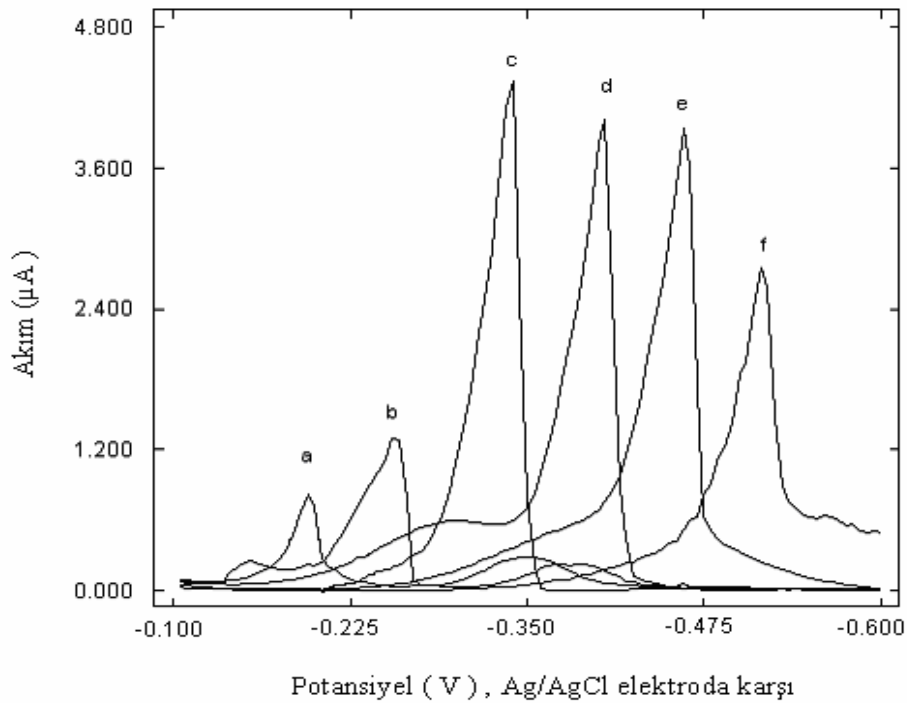
rpm’de (dakikadaki devir sayısı) santrifüj edildi. Santrifüjden sonra üstteki çözelti dekantasyonla alındı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Alanikarbın Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Alanikarbın elektrokimyasal davranışının incelenmesi için pH 1,0 ile pH 10,0 aralığında farklı pH'lardaki davranışları diferansiyel puls polarografisi yöntemiyle incelendi.

Polarografi hücresine 10,0 mL hacmindeki destek elektrolit çözeltisi konulduktan sonra çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirildi. Destek elektrolitin polarogramları kaydedildikten sonra üzerine 0,3 mL 400 $\mu\text{g/mL}$ alanikarb çözeltisi ilave edildi ve tekrar azot gazı geçirildikten sonra polarogramlar değişik pH'larda kaydedildi. Şekil 4.1'de alanikarb için pH 1,0'dan başlayarak pH 6,0'ya kadar elde edilen DPP polarogramları görülmektedir.



Şekil 4.1. 12 $\mu\text{g/mL}$ Alanikarbın pH 1,0 ile 6,0 aralığında B-R tamponu Ortamında DPP polarogramları
(Tarama hızı 5 mV/s, puls genliği 50 mV, damla süresi 1 s,
a) pH 1, b) pH 2, c) pH 3, d) pH 4, e) pH 5, f) pH 6)

4.1.1. pH etkisi

Alanikarbın farklı pH'lardaki davranışları incelendiğinde indirgenmenin pH'ya kuvvetle bağlı olduğu anlaşılmıştır. Yapılan çalışmalarda pH 1,0 – 6,0 arasında alanikarba ait -194,9 mV'den -515,0 mV'ye kadar değişen tek bir indirgenme piki görülmüştür. Bu indirgenme pikinin potansiyeli pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaymaktadır (Şekil 4.1). pH'ya bağlı olarak pik akımı incelendiğinde pik yüksekliği pH 3,0'te maksimum değere ulaşmıştır. Alanikarbın indirgenme pik akımının ve pik potansiyelinin pH ile değişimine ait değerler Çizelge 4.1'de görülmektedir.

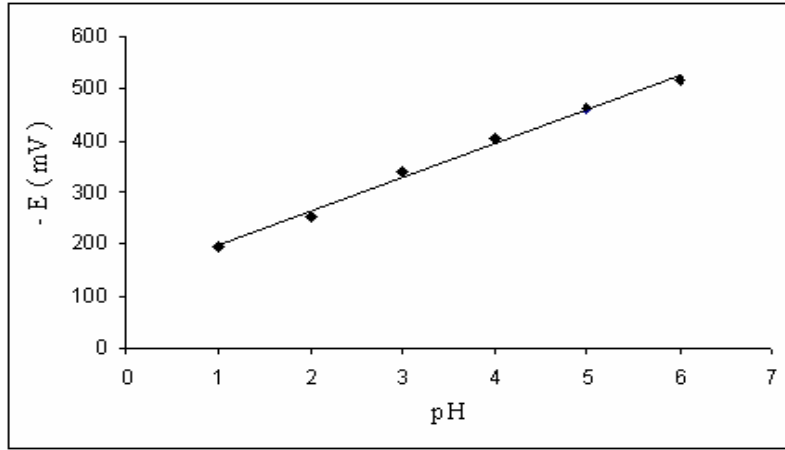
Çizelge 4.1. 12 µg/mL Alanikarbın çeşitli pH'lardaki pik akımları ve pik potansiyelleri

pH	Pik Akımı (İp, µA)	Pik Potansiyeli (Ep,mV)
1,0	0,8040	-194,9
2,0	0,9510	-255,0
3,0	4,2760	-340,1
4,0	2,7207	-405,0
5,0	2,9090	-460,0
6,0	1,9492	-515,0

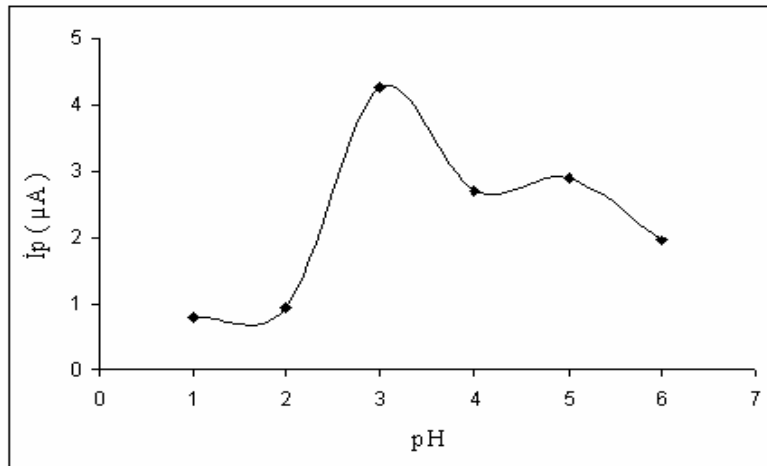
pH'ya karşı pik potansiyeli grafiğe alındığında bir doğru elde edilmiştir

$$E_p \text{ (mV)} = -65,2 \text{ pH} - 133,63 \quad ; \quad (\text{pH } 1,0 - 6,0 \quad ; \quad r = 0,9970)$$

pH artışıyla indirgenme potansiyelinin daha negatif değerlere kayması ve birim pH'daki kaymanın 65,2 mV gibi yüksek bir değerde olması, alanikarbın cıva elektrot yüzeyindeki indirgenme tepkimesinde H^+ 'nın yer aldığı dolayısıyla indirgenmenin asidik ortamda daha kolay olduğunu göstermektedir.

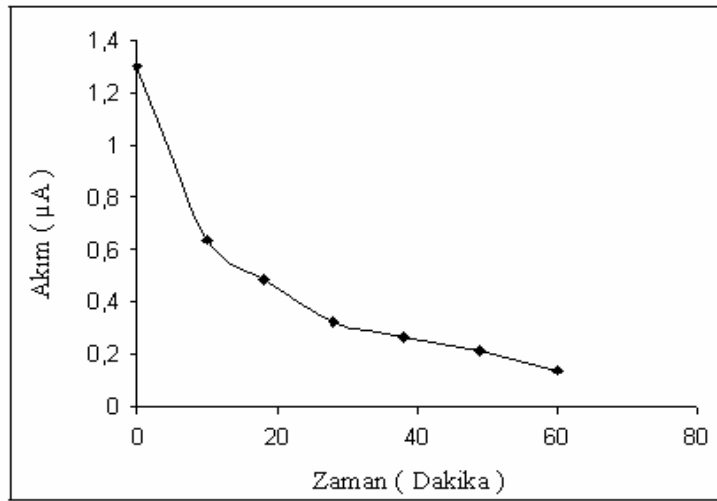


Şekil 4.2. 12 $\mu\text{g/mL}$ alanikarbın pik potansiyeli üzerine pH'nın etkisi
(Tarama hızı 5 mV/s, puls genliği 50 mV, damla süresi 1 s, Ag/AgCl elektroda karşı)

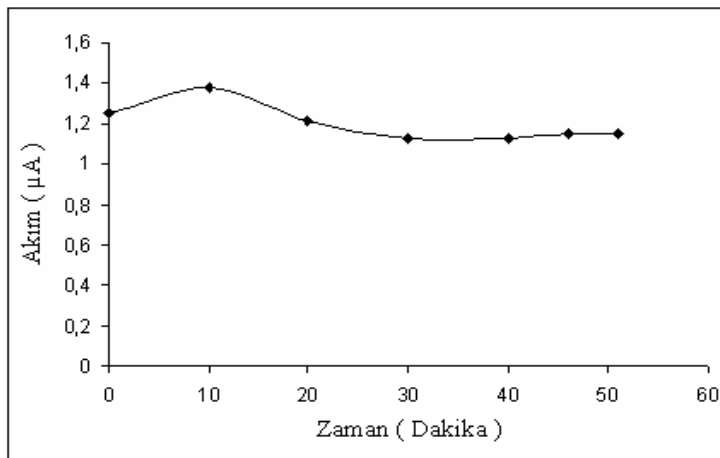


Şekil 4.3. 12 $\mu\text{g/mL}$ alanikarbın pik akımı üzerine pH'nın etkisi
(Tarama hızı 5 mV/s, puls genliği 50 mV, damla süresi 1 s, Ag/AgCl elektroda karşı)

Alanikarbın diferansiyel puls polarografik tayini için en yüksek pik akımı pH 3,0 olmasına rağmen bu pH'da zamanla pik akımlarının tekrarlanabilirliğine bakıldığında alanikarbın pH 3,0'daki bozunma hızının çok yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.4). Alanikarb nötral ve zayıf bazik ortamda kararlı, kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik ortamlarda kararsızdır [11]. Bu nedenle alanikarbın destek elektrolit, baraj suyu ve portakal suyu örneklerindeki tayini için en uygun pH'nın 6,0 olduğuna karar verilmiştir.

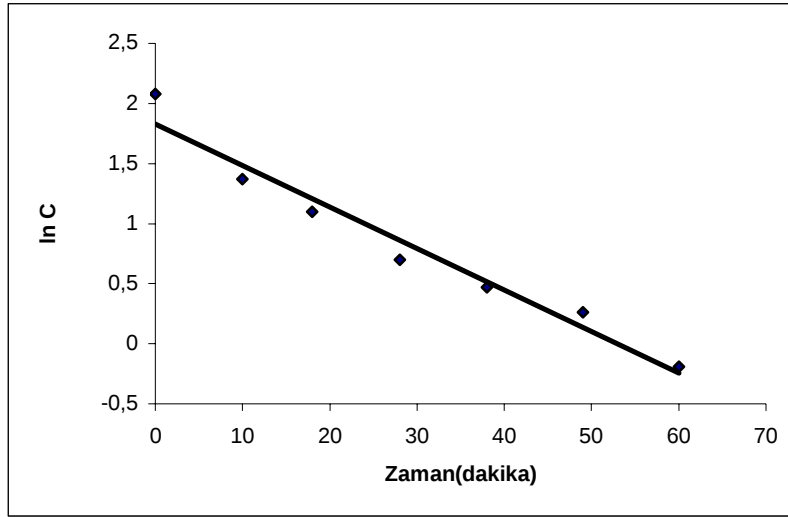


Şekil 4.4. pH 3,0'da B-R ortamında 8 µg/mL alanikarbın zamanla pik akımında meydana gelen değişim



Şekil 4.5. pH 6,0 B-R ortamında 8 µg/mL alanikarbın zamanla pik akımında meydana gelen değişim

Alanikarbın pH 3,0'daki bozunma kinetiğini incelersek, zamana (t) karşı $\ln C(\mu\text{g/mL})$ 'yi grafiğe aldığımızda doğrusal bir grafik elde edilmekte ve buradan bozunma kinetiğinin 1. dereceden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.6. pH 3,0 B-R tamponunda, 8 $\mu\text{g/mL}$ alanikarbın kinetik incelenmesi

$C = C_0 \cdot e^{-kt}$ Birinci derece hız kinetiğidir.

C_0 = Başlangıçtaki maddenin derişimi ($\mu\text{g/mL}$)

C = Herhangi bir zamandaki maddenin derişimi ($\mu\text{g/mL}$)

t = Zaman (dakika)

k = Hız sabiti (dakika^{-1})

Birinci derece hız kinetiği formülünün ($C = C_0 \cdot e^{-kt}$) her iki tarafının $\ln$ 'i alındığında;
 $\ln C = -kt + \ln C_0$ elde edilir.

Elde ettiğimiz grafikten;

$$\ln C = -0.0346 t + 1,8296 \quad (r = 0.9803)$$

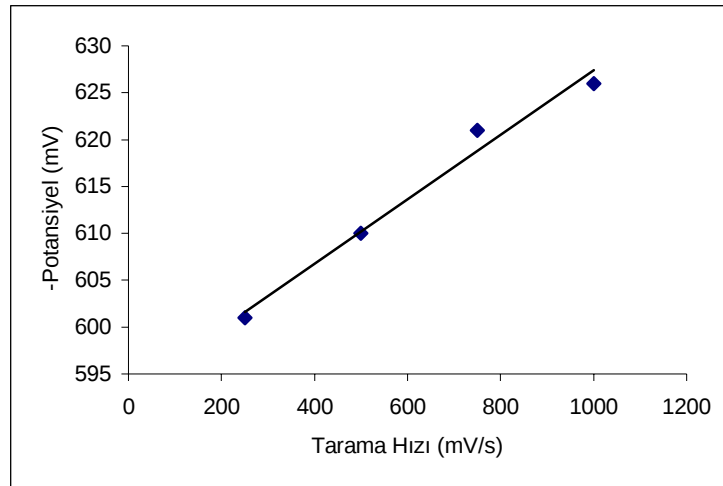
Eğimden $k = 0.0346 \text{ dakika}^{-1}$ bulunur.

Yarılanma ömrü ; $t_{1/2} = \ln 2 / k$ olduğuna göre, yarılanma ömrü $t_{1/2} = 20,03$ dakika bulunmuştur .

4.1.2. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları

Alanikarbın asılı cıva damlası elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltamogramları pH 6,0 (B-R tamponu) çözeltisinde değişik tarama hızları uygulanarak elde edildi. Bu amaçla hücreye 10 mL pH 6,0 tamponu ve 2 mL 400 µg/mL alanikarb çözeltisi ilave edildi. Hücreden 5 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Alanikarbın asılı cıva damla elektrodu üzerindeki dönüşümlü voltamogramlarının alınması için -0,2 V'den başlayarak -1,0 V'ye kadar önce negatif yönde daha sonrada pozitif yönde potansiyel taraması yapılmıştır. Potansiyel taramaları 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25 mV/s'lik tarama hızlarında denenmiştir. Şekil 4.9. (c)'de görüldüğü gibi, negatif yöndeki potansiyel taramasında, 500 mV/s tarama hızında -610 mV'de katodik bir pik, pozitif yöndeki potansiyel taramasında ise -540 mV'de küçük bir anodik pik görülmektedir. Katodik pik potansiyelleri tarama hızı arttıkça daha negatif değerlere kaymakta ve aşağıdaki bağıntı elde edilmektedir.

$$E \text{ (mV)} = -0.0344v \text{ (mVs}^{-1}\text{)} - 593 \quad r = 0.9904 \quad (250-1000 \text{ mV/s})$$



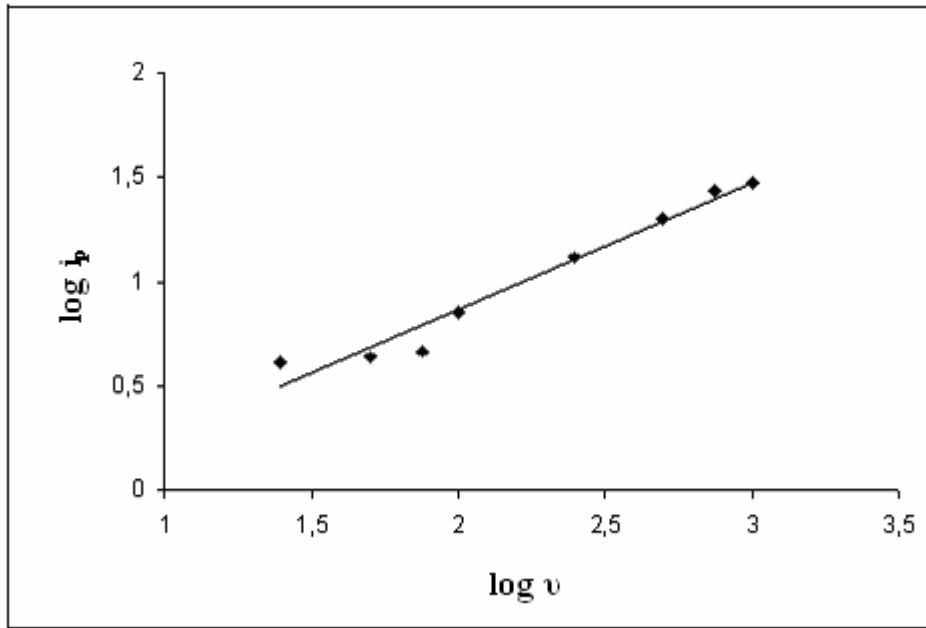
Şekil 4.7. pH 6 B-R ortamında, 80 µg/mL alanikarb varlığında potansiyel-tarama hızı grafiği

Tarama hızı ile pik potansiyelinin negatif değerlere kayması ve anodik pik akımının katodik pik akımına (I_{pa}/I_{pk}) oranının birden küçük olması indirgenme

reaksiyonunun tam tersinir olmadığını göstermektedir. Şekil 4.8’de pik akımının logaritmasına ($\log \dot{I}_p$) karşı tarama hızının logaritmasının ($\log v$) doğrusal olduğu görülmektedir. Elde edilen doğru denklemi ;

$$\log \dot{I}_p(\mu A) = 0,6117 \log v \text{ (mV/s)} - 0,3608 \quad ; \quad (r = 0,9831)$$

dir. Difüzyon kontrollü indirgenmelerde eğimin ideal olarak 0,5 olması beklenir [50]. Alanikarb için $\log \dot{I}_p$ ’ye karşı $\log v$ denkleminde elde edilen 0,612 değeri indirgenmenin difüzyon kontrollü olduğunu ancak, küçük oranda adsorpsiyonun da etkili olduğunu göstermektedir.



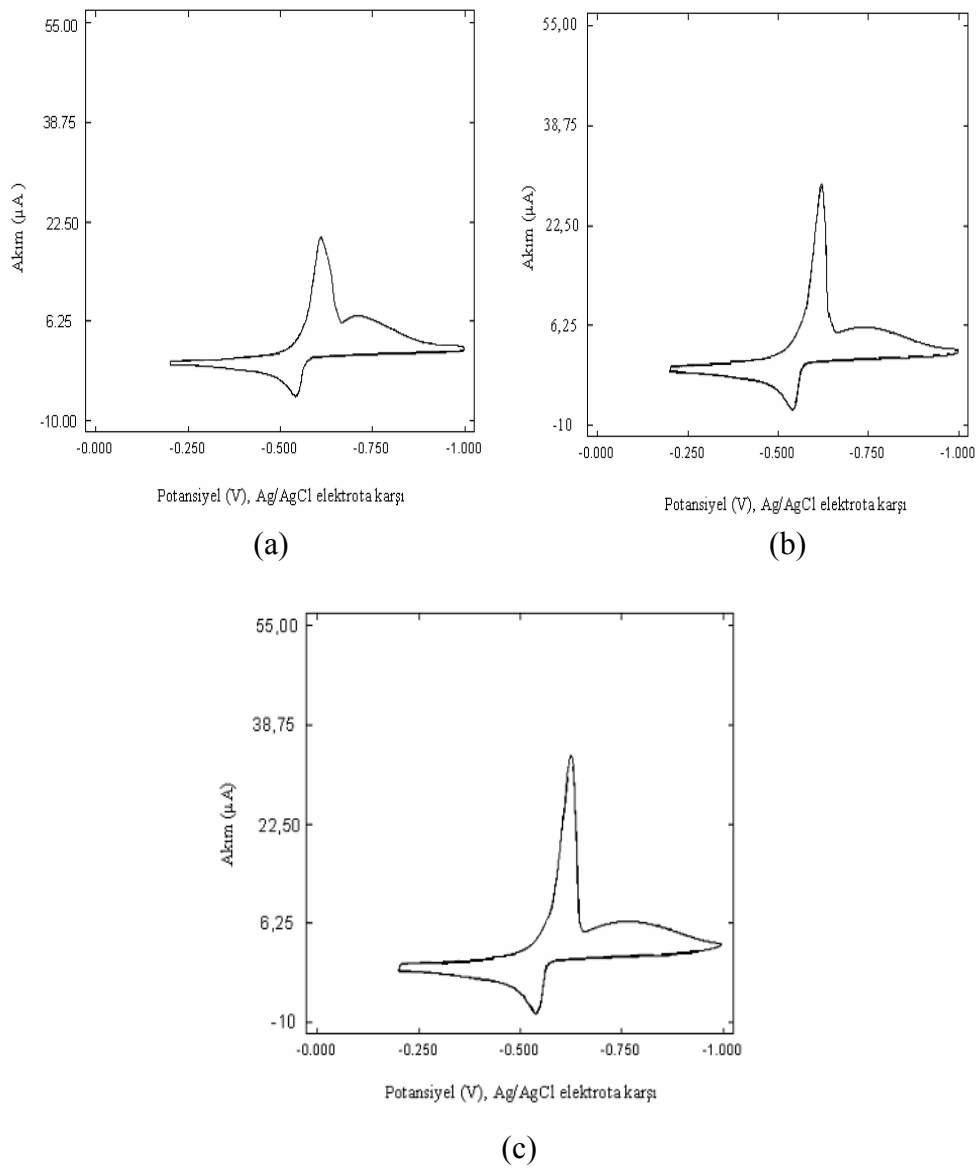
Şekil 4.8. Katodik pik potansiyelinin logaritmasına karşı, katodik pik akımının logaritması grafiği

Alanikarbın 250, 500, 750, 1000 mV/s’lik tarama hızlarında elde edilen pik akımları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 66,8 µg/mL alanikarbın dönüşümlü voltametrinde (CV)
tarama hızı, katodik pik akımı ve katodik pik potansiyeli değerleri

TARAMA HIZI (mV/s)	KATODİK PİK AKIMI (µA)	KATODİK PİK POTANSİYELİ (mV)
250	13,1	- 601
500	19,5	- 610
750	27,2	- 621
1000	29,8	- 626

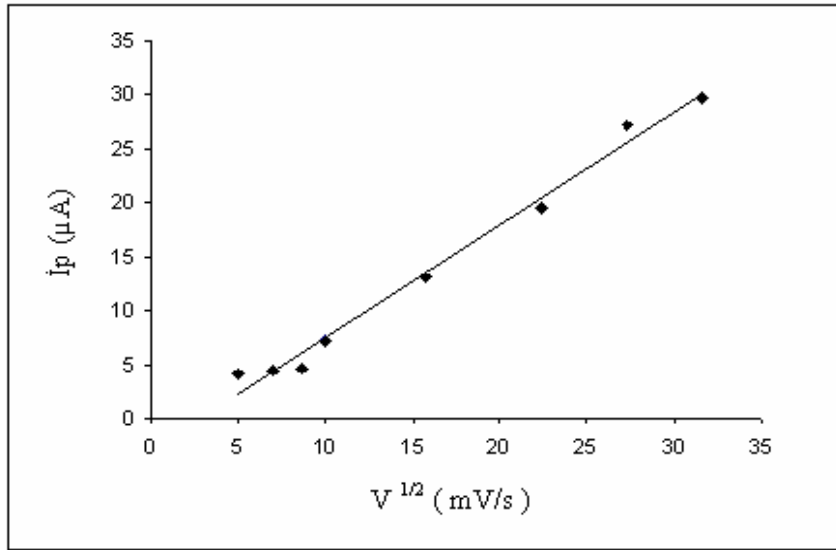
66,8 µg/mL derişimindeki alanikarbın 500, 750, 1000, mV/s'lik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü CV voltamogramları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.9. 66,8 µg/mL alanikarbın CV voltamogramları
 (a) 500 mV tarama hızındaki CV voltamogramı
 (b) 750 mV tarama hızındaki CV voltamogramı
 (c) 1000 mV tarama hızındaki CV voltamogramı

Elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğunu dönüşümlü voltametri çalışmalarından anlaşılabilmektedir. Bu amaçla tarama hızının kareköküne karşı ($v^{1/2}$), pik akımı (İp) değerleri grafiğe alındığında aşağıdaki doğru denklemi elde edilmiştir.

$$\text{İp } (\mu\text{A}) = 1,05 v^{1/2} \text{ (mV/s)} - 3,0283 \quad ; \quad (r = 0,9940)$$



Şekil 4.10. Tarama hızının kareköküne karşı ($v^{1/2}$), pik akımı grafiği

Elde edilen $I_p-v^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir [51].

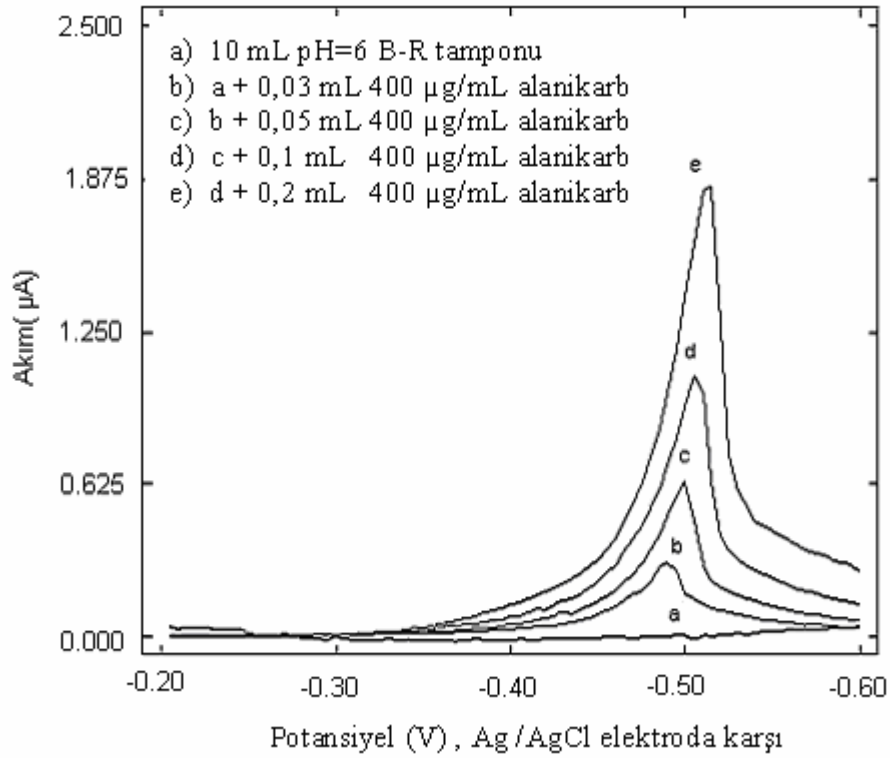
4.2. Alanikarbın Tayini ve Analitik Uygulamaları

4.2.1. Alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki tayini

Alanikarbın tayini için en yüksek indirgenme pik akımı pH 3,0'da olmasına rağmen, pH 3,0'da zamanla pik akımında hızlı bir azalma gözlenmektedir. Bu durum kuvvetli asidik ortamlarda alanikarbın kararsız olduğunu ve bozunduğunu göstermektedir. Bu nedenle pH 6,0 B-R tamponunda oldukça kararlı olan alanikarbın tayini için bu ortam seçilmiştir. Potansiyel tarama hızı 5 mV/s ve puls genliği 50 mV seçildi. Potansiyel taraması 0,0 V ile -1,7 V arasında yapıldı ve alanikarba ait indirgenme piki -503.6 mV'de gözlemlendi. 10,0 mL pH 6,0 (B-R tamponu) destek elektrolit çözeltisine 400 $\mu g/mL$ derişimindeki alanikarb çözeltisinden μL düzeyinde eklemeler yaparak kalibrasyon grafiği elde edildi.

Şekil 4.11'de kalibrasyon grafiği elde etmek için alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki diferansiyel puls polarogramları görülmektedir. Alanikarbın derişimine

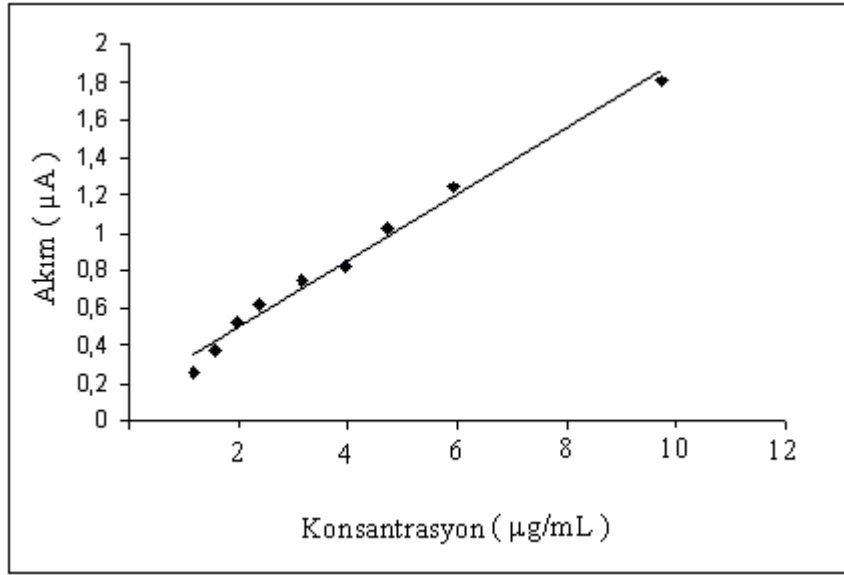
bağlı olarak pik akımının doğrusal ve orantılı olarak artması, bu molekülün tayininin diferansiyel puls polarografisi ile yapılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.11. Alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki tayini
(Tarama hızı 5 mV/s, puls genliği 50 mV, damla süresi 1 s)

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi pH 6,0 destek elektrolitteki kalibrasyon grafiği 1,10 $\mu\text{g/mL}$ – 9,76 $\mu\text{g/mL}$ derişim aralığında doğrusallık göstermekte olup, elde edilen denklem aşağıda verilmiştir.

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,18 (\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}) C (\mu\text{g mL}^{-1}) + 0,138 (\mu\text{A}) \quad (\text{pH}=6,0; r = 0,993)$$



Şekil 4.12. Alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla $0,33 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $1,10 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'dır. LOD değeri $3 \times S_b/m$ 'ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ 'e göre hesaplanmıştır. Burada S_b değeri $1,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb çözeltisinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Alanikarbın pH 6,0 B-R tamponundaki kalibrasyon verileri

Parametre	Veriler
Ölçülen Potansiyel (mV)	-503,6
Doğrusal Aralık ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1,1 – 9,76
Eğim ($\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$)	0,18
Kesim Noktası (μA)	0,138
Korelasyon Katsayısı	0,993
Gözlenebilme Sınırı (LOD), ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,33
Tayin Sınırı (LOQ), ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1,10
Pik Potansiyellerinin Tekrarlanabilirliği (R.S.D. %)	0,52 ^a
Pik Akımının Tekrarlanabilirliği (R.S.D. %)	3,34 ^b

a = 10 deney ortalaması, b = 7 deney ortalaması

4.2.2. Girişim etkisi

Katyonların girişim etkisi

Baraj suyu ve portakal suyunda bulunabilecek olan elektroaktif (Cr^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) ve elektroinaktif katyonların (Mg^{2+} , Ca^{2+}) alanikarb tayinine etkileri incelenmiştir. Girişim etkileri yabancı iyon varlığındaki alanikarbın DPP pik akımının, yabancı iyon olmadığındaki akımına oranı alınarak % olarak hesaplanmıştır. Bunun için 10 mL pH 6,0 B-R tamponundaki $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarbın DPP pik akımı değerleri ölçüldü. Daha sonra girişimi incelenen iyonlardan 2, 20, 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ilaveler yapılarak DPP pik akımları tekrar ölçüldü. Her deney üç kez tekrarlandı. Çizelge 4.4'de $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb bulunan ortamda 2, 20, 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ derişimindeki bazı iyonların girişim etkileri verilmiştir.

Çizelge 4.4. pH 6,0 B-R tamponunda, $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarba bazı iyonların girişim etkisi ve ortalama geri kazanım değerleri

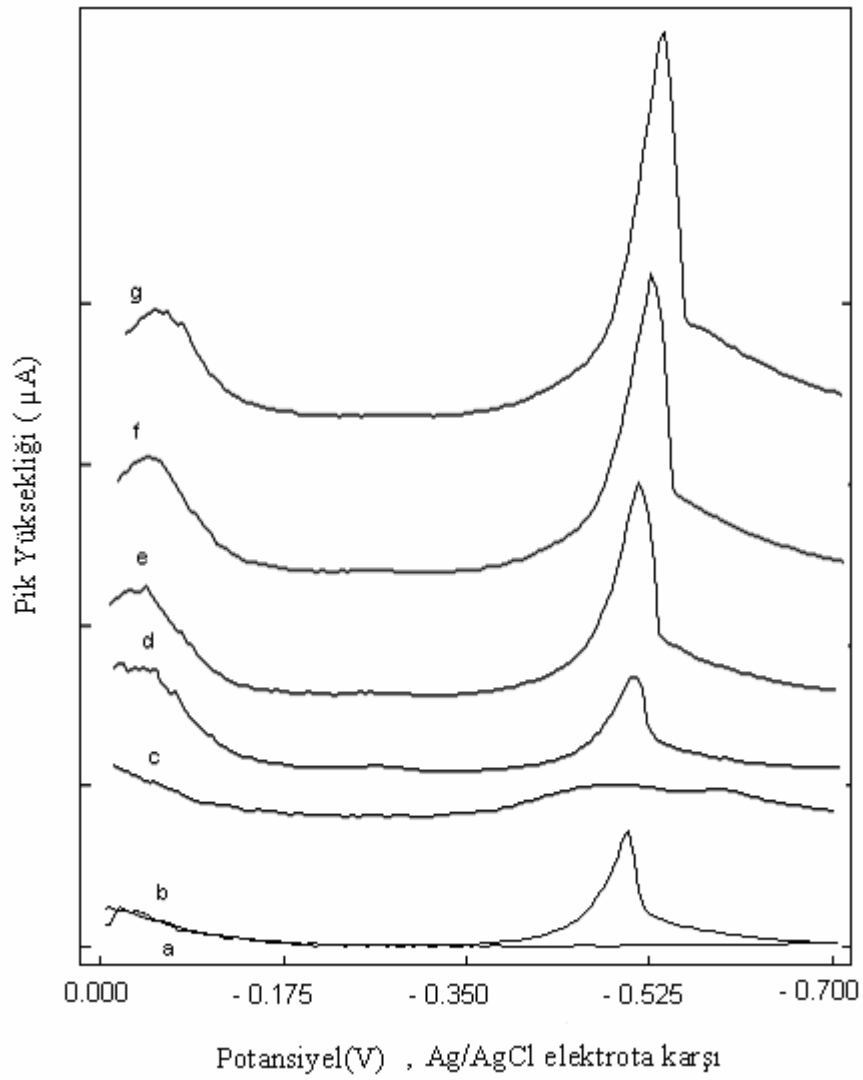
Ortalama Geri Kazanım (%) ^(a) ($\bar{x} \pm t s / N^{1/2}$)						
İyon ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr^{3+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	$\text{Cd}^{2+(b)}$	Mg^{2+}	Ca^{2+}
2	100± 4	97 ± 8	90 ± 2	82 ± 2	107 ± 7	108± 2
20	97 ± 7	93 ± 1	97 ± 9	77 ± 6	108 ± 6	111± 3
40	90 ± 1	89 ± 3	86 ± 2	87 ± 1	114± 4	111± 4

^(a) % 90 güven aralığında (N=3),

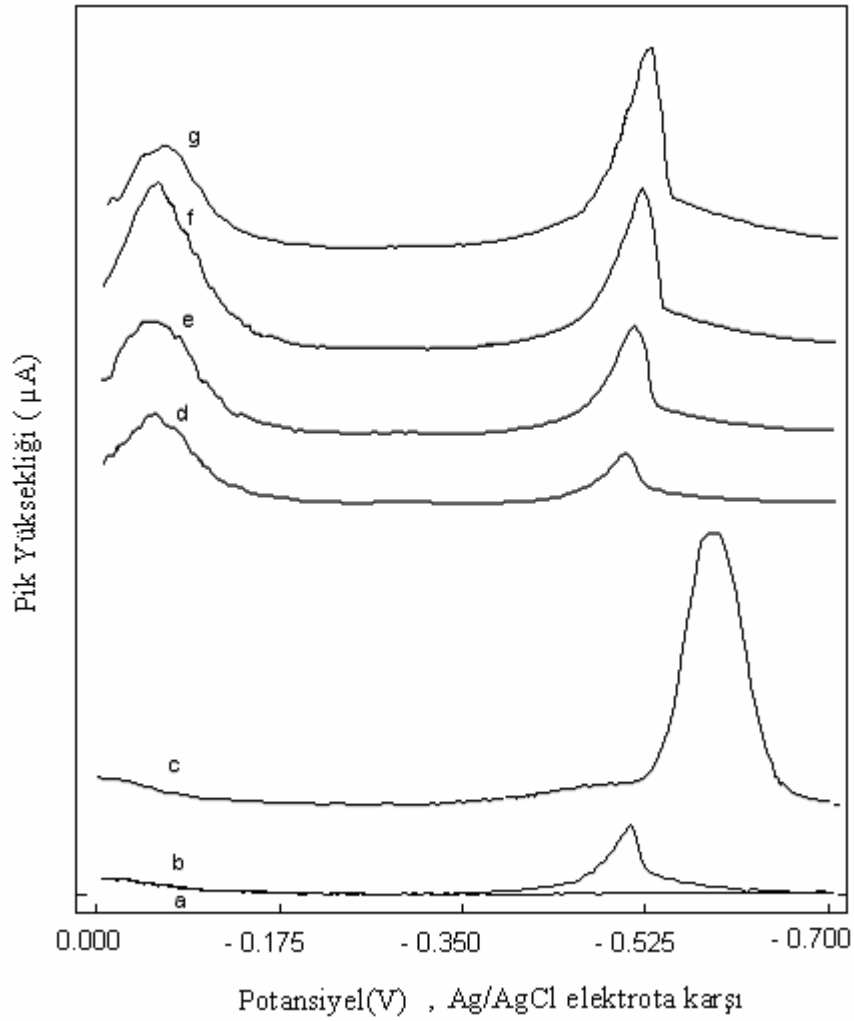
^(b) Cd^{2+} 'nin 10 katı EDTA varlığında geri kazanım değerleri

Cd^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarını hazırlamak için CdSO_4 ve CaCl_2 tuzları kullanıldı. Diğer iyonların hazırlanmasında ise nitrat tuzları kullanıldı. pH 6,0'da $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarbın ölçülen pik potansiyeli – 503.6 mV'dir. Aynı ortamda kurşun için herhangi bir pik akımı gözlenmedi. Bunun nedeni muhtemelen ortamdaki kurşunun B-R tamponundan gelen asetat ile kurşun asetat kompleksi oluşturmasıdır. Bu nedenle kurşun varlığındaki alanikarb tayininde yüksek geri kazanım değerleri elde

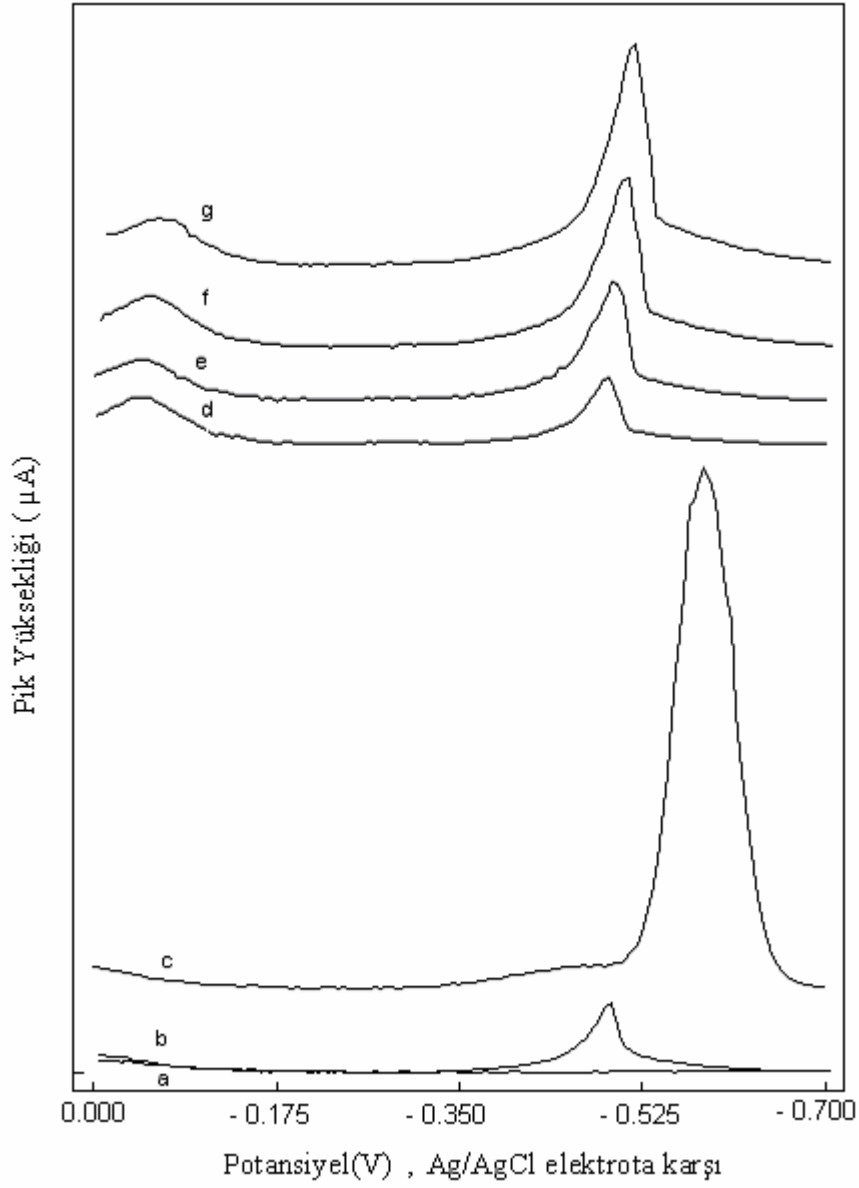
edilmiştir. Aynı ortamda kadmiyum piki -590 mV'de gözlenmiş ve -503,6 mV'deki alanikarbın piki küçülmüştür. Bu nedenle geri kazanım değerleri alnycarb ile Cd^{2+} 'nin derişimleri birebirken $\% 26,43 \pm 0,94$ 'e kadar düşmüştür. Cd^{2+} 'nin derişimi alanikarbın derişiminin 10 ve 20 katı olduğunda alanikarbın piki yok olmuştur, geri kazanım hemen hemen sıfıra düşmüştür. Bu nedenle Cd^{2+} 'nin girişim etkisini ortadan kaldırmak için ortama Cd^{2+} ile kararlı bir kompleks veren, EDTA kompleksi ilave edilmiştir. Şekil 4.14 ve 4.15'de EDTA miktarları her defasında Cd^{2+} iyonunun 10 katı ilave edilmiştir. EDTA ile Cd^{2+} iyonunun kompleks oluşum sabiti (K_f) 2.9×10^{16} 'dır. Kompleks halindeki metallerin indirgenmesinin serbest haldeki metallerine göre indirgenmesinden daha zor olduğu bilinmektedir. Bu durum deneylerimizde de görülmüş Cd - EDTA kompleksindeki Cd^{2+} iyonunun pik potansiyeli daha negatif potansiyele kaymıştır. EDTA ilavesiyle $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb, 20 katı kadar Cd^{2+} 'nin bulunduğu ortamda bile $\% 87,1 \pm 1,3$ geri kazanım ile tayin edilebilmektedir. Cr^{3+} ve Co^{2+} 'nin pik potansiyelleri alanikarba göre çok daha negatif potansiyel değerlerindedir (sırasıyla -1520 ve -1235 mV). Bu nedenle alanikarb ile herhangi bir tepkime yada pik örtüşmesi olmadığından, Cr^{3+} ve Co^{2+} varlığındaki geri kazanımlar oldukça yüksektir (Çizelge 4.4). Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları elektroinaktif iyonlar oldukları için alanikarbın tayininde girişim etkisi görülmemiş ve yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.13. pH 6,0 B-R tamponunda 5×10^{-6} M ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarba, 5×10^{-6} M Cd^{+2} ,nin girişim etkisi
(Tarama hızı 5 mV/s, puls genliği 50 mV, damla süresi 1 s,
a) pH=6 B-R tamponu, b) a+ 5×10^{-6} M alanikarb,
c) b+ 5×10^{-6} M Cd^{+2} , d) c+ 5×10^{-5} M EDTA,
e) d+ 10×10^{-6} M alanikarb, f) e+ 15×10^{-6} M alanikarb,
g) f+ 20×10^{-6} M alanikarb ilavesi.)



Şekil 4.14. pH 6,0 B-R tamponunda 5×10^{-6} M ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarba, 50×10^{-6} M Cd^{+2} ,nin girişim etkisi
(Tarama hızı 5 mV/s, puls genişliği 50 mV, damla süresi 1 s,
a) pH=6 B-R tamponu, b) a+ 5×10^{-6} M alanikarb,
c) b+ 50×10^{-6} M Cd^{+2} , d) c+ 5×10^{-4} M EDTA,
e) d+ 10×10^{-6} M alanikarb, f) e+ 15×10^{-6} M alanikarb,
g) f+ 20×10^{-6} M alanikarb ilavesi.)



Şekil 4.15. pH 6,0 B-R tamponunda 5×10^{-6} M ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) alanikarba, 100×10^{-6} M Cd^{+2} , nin girişim etkisi (Tarama hızı 5 mV/s, puls genişliği 50 mV, damla süresi 1 s, a) pH=6 B-R tamponu, b) a+ 5×10^{-6} M alanikarb, c) b+ 100×10^{-6} M Cd^{+2} , d) c+ 1×10^{-3} M EDTA, e) d+ 10×10^{-6} M alanikarb ilavesi, f) e+ 15×10^{-6} M alanikarb ilavesi, g) f+ 20×10^{-6} M alanikarb ilavesi.)

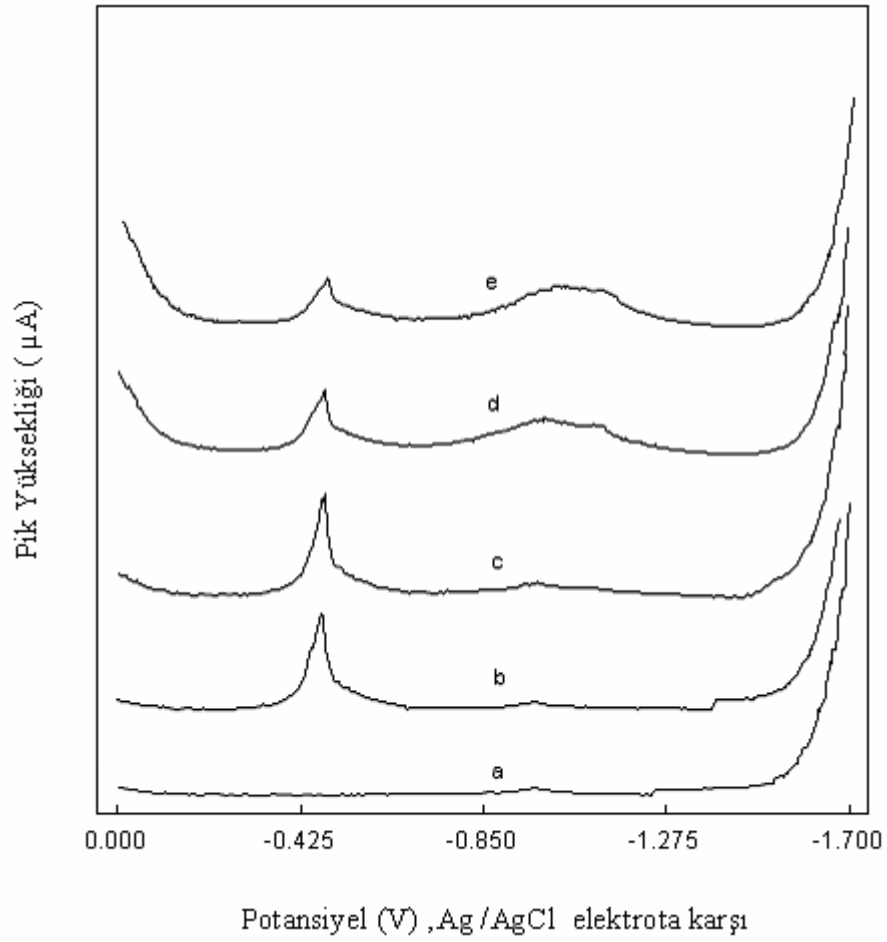
Bazı pestisitlerin girişim etkisi

Alanikarbın diğer pestisitlerin varlığında tayinini incelemek amacıyla yaygın olarak kullanılan asifluorfen, bupirimat, azinfosmetil, alfametrin ve tiazopir pestisitleri seçildi. Aynı deney şartları altında (pH=6, B-R tamponu) asifluorfen, bupirimat, azinfosmetil, ve tiazopir'in polarogramları kaydedildi ve pik potansiyelleri sırasıyla -345 mV, -1250 mV, -742/-1005 mV ve -965/1140 mV olarak elde edildi. Bunlardan alfametrin pestisitinin herhangi bir indirgenme piki vermediği ve elektroinaktif olduğu görüldü. Alanikarb ve diğer pestisitler eşmolar alındığında alanikarbın pik yüksekliğinde önemli bir değişim olmamış ve yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir. Ancak girişimi incelenen pestisitlerin derişimleri artırıldığında alanikarbın pik yüksekliğinde önemli oranda bir azalma görülmektedir. Bu azalma elektrot yüzeyinde gerçekleşen adsorbsiyondan ya da kimyasal bir girişimden kaynaklanabilir.

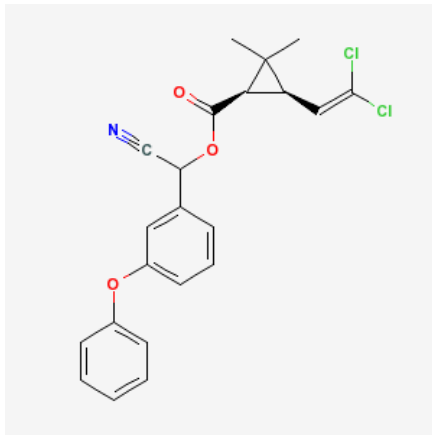
Çizelge 4.5. 1×10^{-5} M (4 $\mu\text{g/mL}$) alanikarba bazı pestisitlerin girişim etkisi

Girişim etkisi incelenen pestisitler	Derişim (M)	Ortalama Geri Kazanım (%) ^(a) ($\bar{x} \pm t_s / N^{1/2}$)
Asifluorfen	1×10^{-5}	111 ± 4
Bupirimat	1×10^{-5}	96 ± 5
Azinfosmetil	1×10^{-5}	84 ± 4
Alfametrin	1×10^{-5}	90 ± 3
Tiazopir	1×10^{-5}	96 ± 3

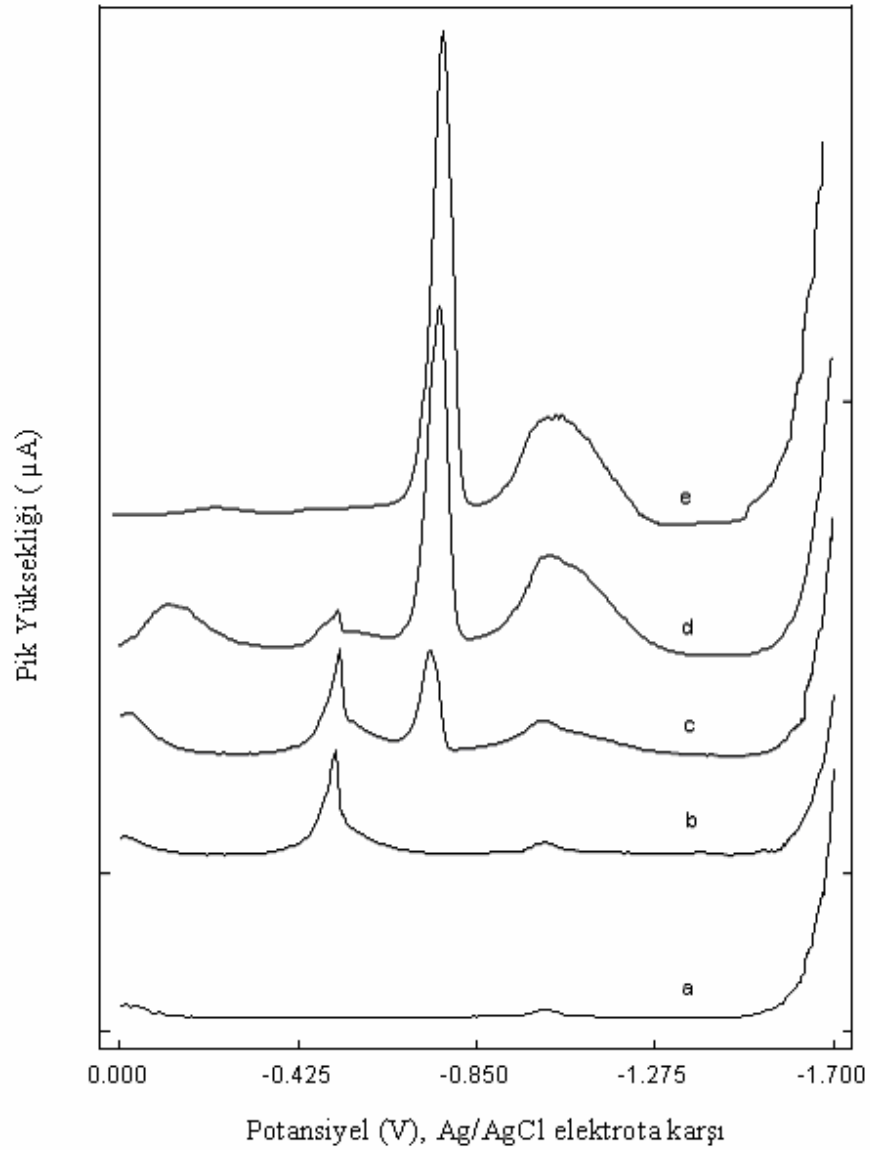
^(a) 90 % güven düzeyinde (N=3)



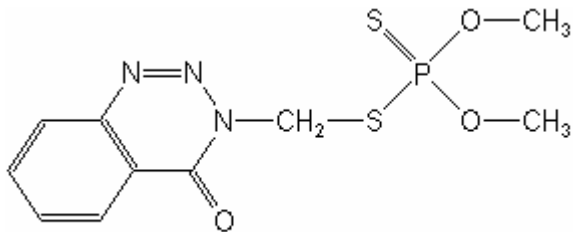
Şekil 4.16. 1×10^{-5} M ($4 \mu g/mL$) alanikarba alfametrin pestisitinin girişim etkisi
 (a) pH=6 B-R Tamponu, b) a+ 1×10^{-5} M Alanikarb,
 c) b+ 1×10^{-5} M Alfametrin, d) c+ 4×10^{-5} M Alfametrin,
 e) d+ 9×10^{-5} M Alfametrin)



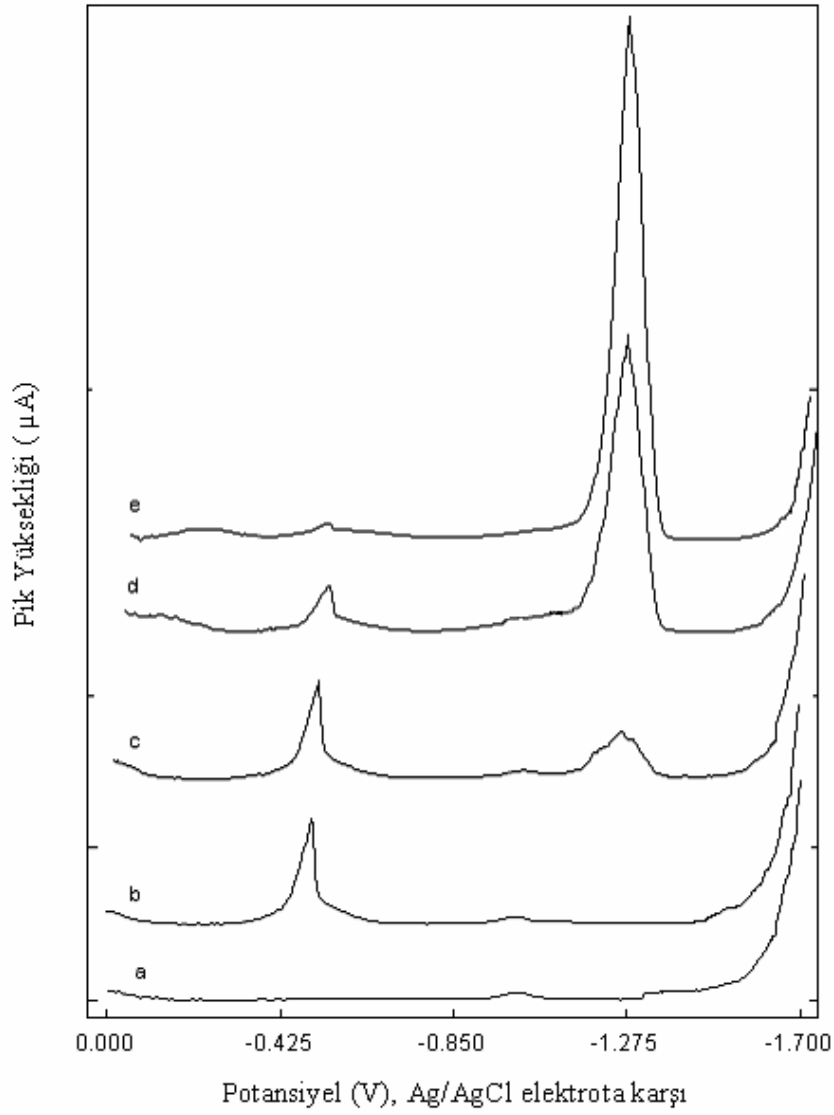
Alfametrin



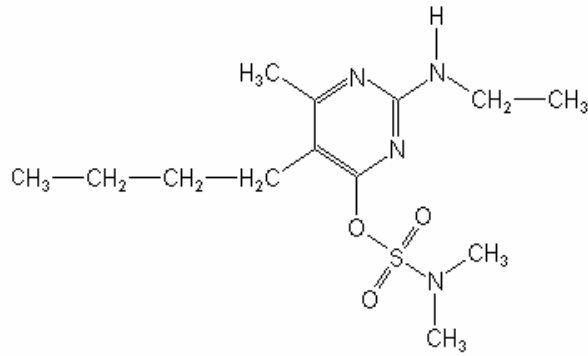
Şekil 4.17. 1×10^{-5} M ($4 \mu\text{g/mL}$) alanikarba azinfosmetil pestisitinin girişim etkisi
 (a) pH=6 B-R Tamponu, b) a+ 1×10^{-5} M Alanikarb,
 c) b+ 1×10^{-5} M Azinfosmetil, d) c+ 4×10^{-5} M Azinfosmetil ,
 e) d+ 9×10^{-5} M Azinfosmetil)



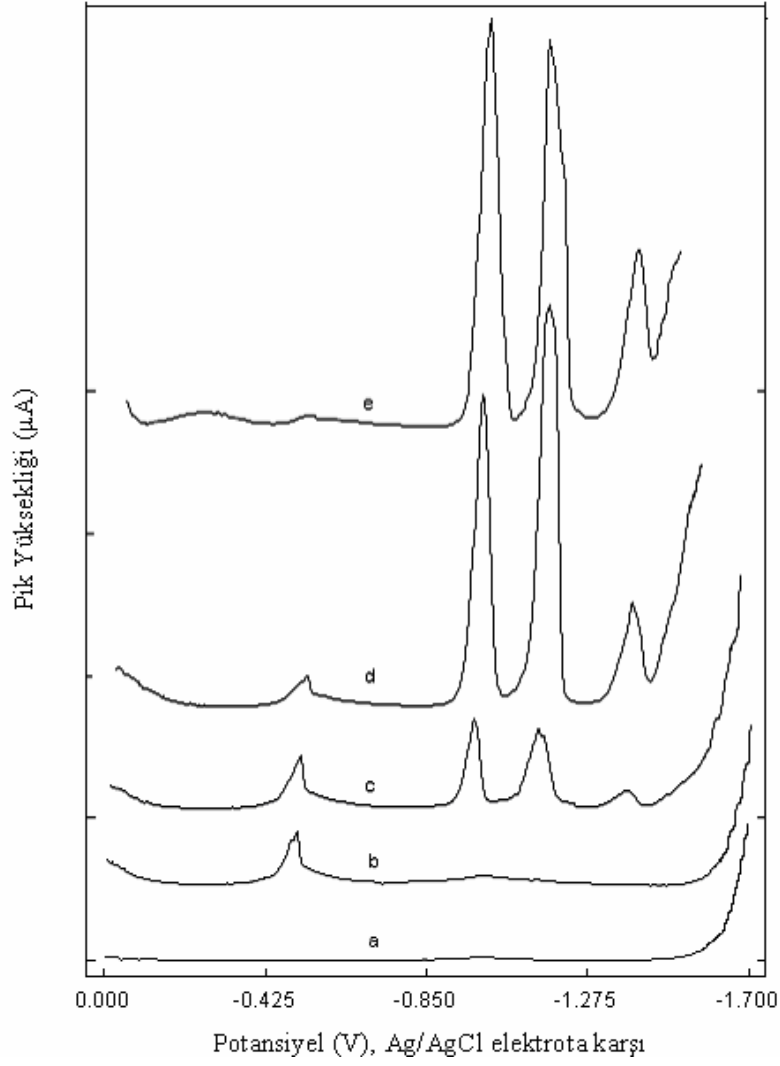
Azinfosmetil



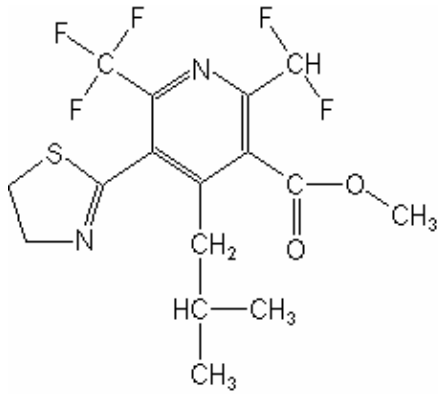
Şekil 4.18. 1×10^{-5} M ($4 \mu\text{g/mL}$) alanikarba bupirimat pestisitinin girişim etkisi
 (a) pH=6 B-R Tamponu, b) $a+1 \times 10^{-5}$ M Alanikarb,
 c) $b+1 \times 10^{-5}$ M Bupirimat, d) $c+4 \times 10^{-5}$ M Bupirimat,
 e) $d+9 \times 10^{-5}$ M Bupirimat.



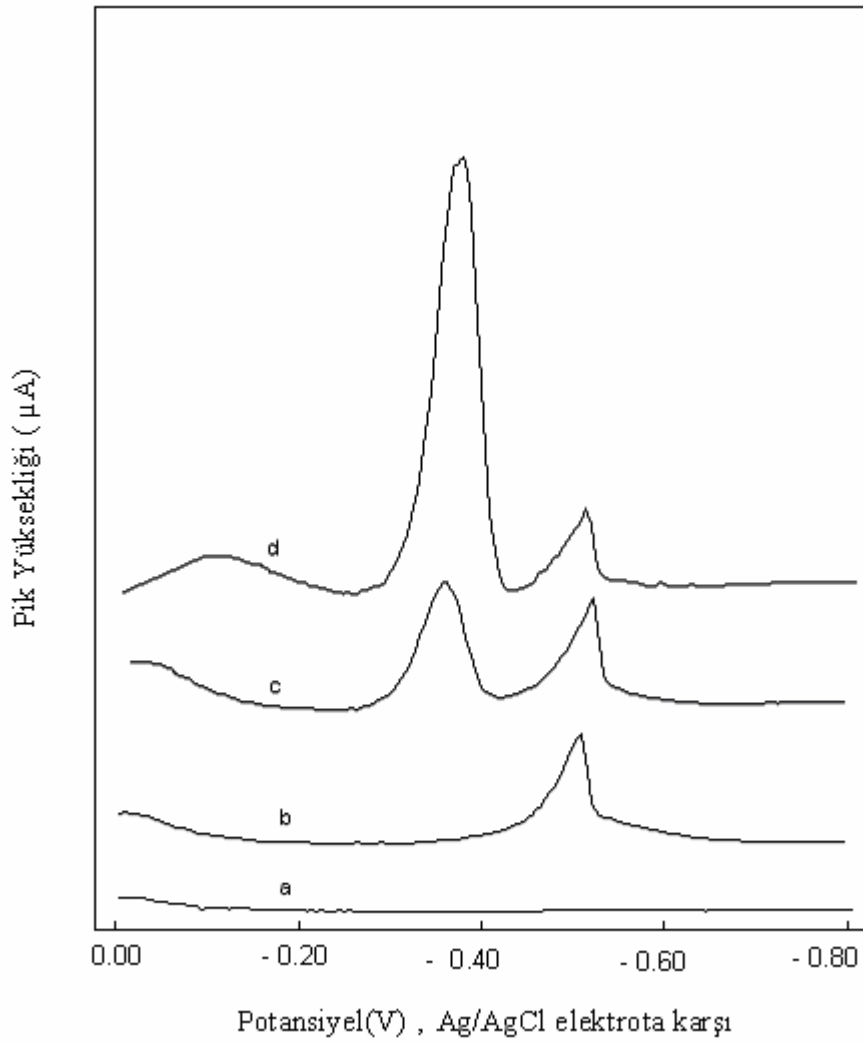
Bupirimat



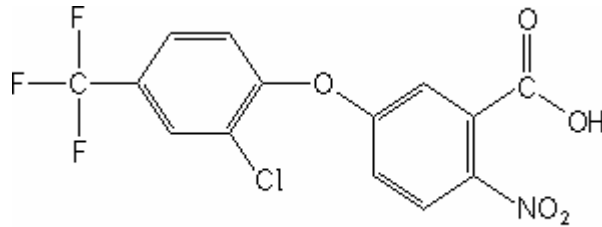
Şekil 4.19. 1×10^{-5} M ($4 \mu g/mL$) alanikarba tiazopir pestisitinin girişim etkisi
 (a) pH=6 B-R Tamponu, b) $a+1 \times 10^{-5}$ M Alanikarb,
 c) $b+1 \times 10^{-5}$ M Tiazopir, d) $c+4 \times 10^{-5}$ M Tiazopir,
 e) $d+9 \times 10^{-5}$ M Tiazopir)



Tiazopir



Şekil 4.20. 1×10^{-5} M ($4 \mu\text{g/mL}$) alanikarba asifluorfen pestisitinin girişim etkisi
 (a) pH=6 B-R Tamponu, b) a+ 1×10^{-5} M Alanikarb,
 c) b+ 1×10^{-5} M Asifluorfen, d) c+ 4×10^{-5} M Asifluorfen)

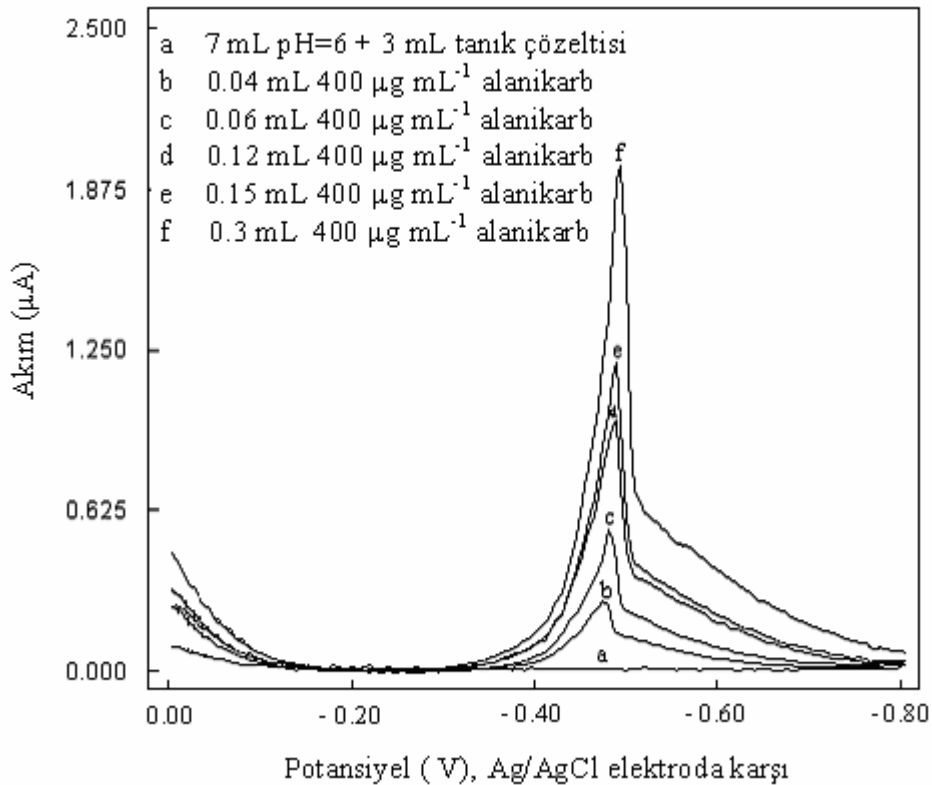


Asifluorfen

4.2.3. Baraj suyunda alanikarb tayini

Alanikarb tayini için geliştirilen yöntem, baraj suyu numunelerine ilave edilen alanikarb tayini için uygulanmıştır. Bu tayin için yapılan ön çalışmalar Bölüm 3.2.1’de açıklanmıştır.

Baraj suyu numunesinde alanikarb tayini için ilk olarak 7,0 mL pH 6,0 (B-R tamponu) çözeltisi ve 3,0 mL baraj suyu tanık çözeltisi polarografi hücresine alındı ve 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirilerek 0,0 V ile -1700 V arasında potansiyel taraması yapıldı. Daha sonra $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb standart çözeltisinden bilinen hacimlerde standart eklemeler yapılarak kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Şekil 4.21’de bu çalışma için elde edilen polarogramlar görülmektedir.



Şekil 4.21. Alanikarbın baraj suyundaki kalibrasyonu için elde edilen polarogramlar (Tarama hızı 5 mV/s, puls genliği 50 mV, damla süresi 1 s)

Alanikarbın baraj suyundaki tayini için elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi aşağıda verilmiştir. Elde edilen bu kalibrasyon grafiğinden çalışma aralığı $0,75 \mu\text{g mL}^{-1}$ - $12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Şekil 4.22’de alanikarbın baraj suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği görülmektedir.

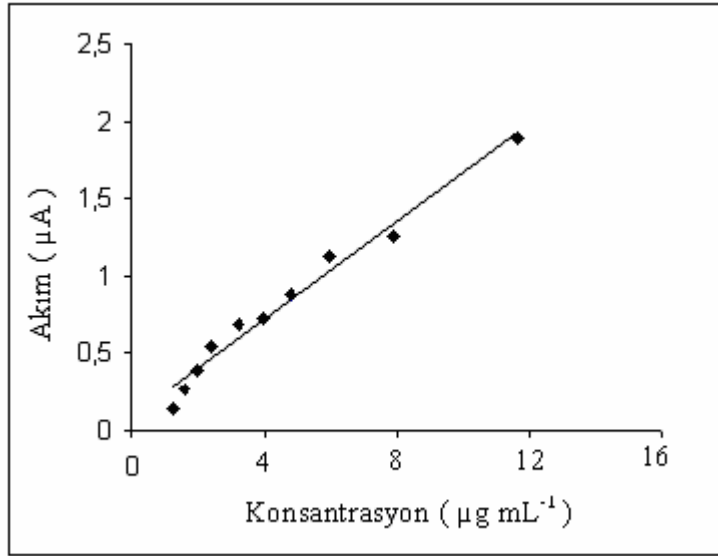
$$I_p (\mu\text{A}) = 0,16 (\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}) C (\mu\text{g mL}^{-1}) + 0,0851 (\mu\text{A}) \quad ; \quad (r = 0,988)$$

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenebilme ve tayin sınırı sırası ile $0,22 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,75 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. LOD değeri $3 \times S_b/m$ ’ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ ’ye göre hesaplandı. Burada S_b $1,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb içeren baraj suyu numunesinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiği için elde edilen veriler Çizelge 4.6’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Alanikarbın baraj suyundaki kalibrasyon verileri

Parametre	Veriler
Ölçülen Potansiyel (mV)	-482,8
Doğrusal Aralık ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,75-12,0
Eğim ($\mu\text{A/ } \mu\text{g mL}^{-1}$)	0,16
Kesim Noktası (μA)	0,0851
Korelasyon Katsayısı	0,988
Gözlenebilme Sınır (LOD), ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,22
Tayin Sınırı (LOQ), ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,75
Pik Potansiyellerinin Tekrarlanabilirliği (% B.S.S)	0,42 ^a
Pik Akımının Tekrarlanabilirliği (% B.S.S)	6,41 ^b

a = 12 deney ortalaması, b = 7 deney ortalaması



Şekil 4.22. Alanikarbın baraj suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği

Ayrıca hazırlanan baraj suyu numunesine eklenen alanikarbın geri kazanım çalışmaları da yapıldı. Bunun için üç farklı derişimde alanikarb içeren baraj suyu numuneleri hazırlandı ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, $4 \mu\text{g mL}^{-1}$, $12 \mu\text{g mL}^{-1}$). Numunelerin hazırlanışı Bölüm 3.1.2’de açıklanmıştır. Baraj suyu numunelerinde geri kazanım çalışmaları için 9,0 mL pH 6,0 (B-R tamponu) çözeltisi ve 1,0 mL alanikarb içeren baraj suyu numunelerinden polarografi hücresine alındı ve 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirilerek 0,0 V ile -1,7 V pik potansiyeli arasında potansiyel taraması yapıldı. Hazırlanan bu numuneler polarografi hücresine alınarak polarogramları kaydedildi ve pH 6,0’da -482.8 mV’de alanikarba ait pik potansiyeli elde edildi. Daha sonra alanikarbın $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ standart çözeltisinden aynı hücreye belirli derişimlerde standart ilaveler yapılarak tekrar polarogramları kaydedildi. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak gerçekleştirildi. Her bir derişim için bu işlem 3 kez tekrarlandı ve geri kazanım değerleri % 90 güvenle hesaplandı. Ortalama geri kazanım değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

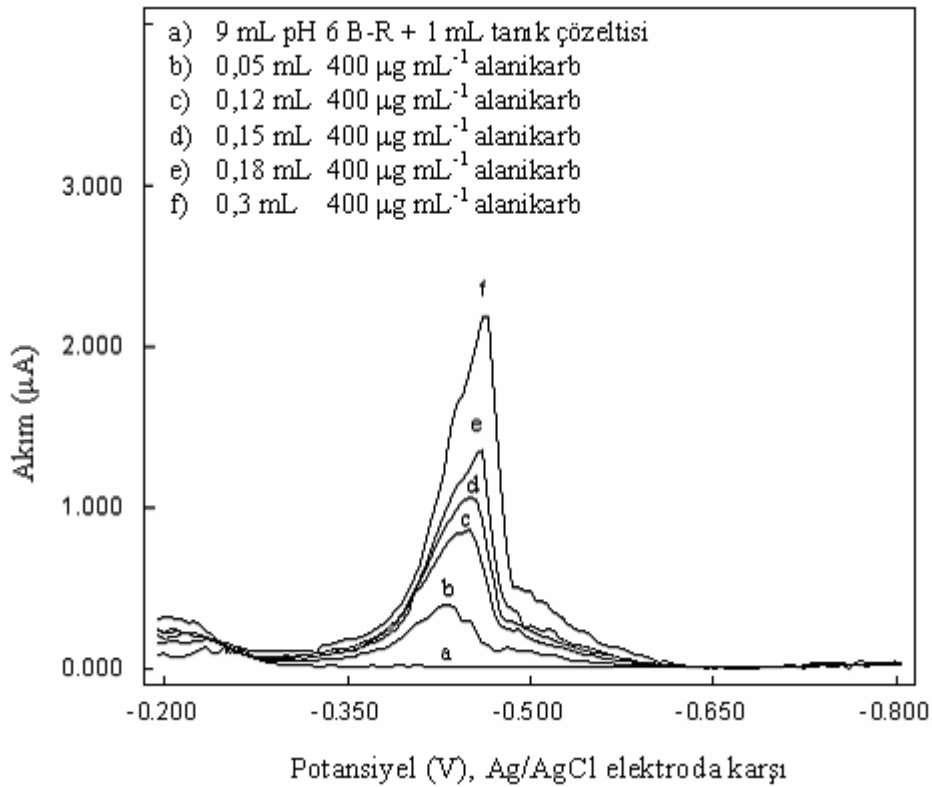
Çizelge 4.7. Alanikarbın baraj suyundaki tayini

Baraj Suyuna Eklenen Alanikarb Derişimi ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Baraj Suyunda Bulunan Alanikarb Derişimi ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% Geri Kazanım	% B.S.S (% Bağlı Standart Sapma) n=3
2,0	(1,9 $\pm$ 0,1)	95,0	5,2
4,0	(3,8 $\pm$ 0,2)	95,0	5,3
12,0	(11,6 $\pm$ 0,6)	96,7	5,2

4.2.4. Portakal suyunda alanikarb tayini

Alanikarb tayini için geliştirilen yöntem, portakal suyu numunelerine ilave edilen alanikarb için de uygulanmıştır. Bu tayin için yapılan ön çalışmalar Bölüm 3.2.1’de açıklanmıştır.

Alanikarbın portakal suyu numunesindeki tayini için polarografi hücresine 9,0 mL pH 6,0 (B-R tamponu) çözeltisi ve 1,0 mL portakal suyu tanık çözeltisi eklendi. 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra 0,0 V ile -1,7 V pik potansiyeli arasında potansiyel taraması yapıldı. Daha sonra 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb standart çözeltisinden bilinen hacimlerde standart ilaveler yapılarak, pH 6,0’da elde edilen -452,8 mV’deki pik akımı artışından kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Şekil 4.23’de portakal suyundaki alanikarb tayini için elde edilen polarogramlar görülmektedir.



Şekil 4.23. Alanikarbın portakal suyundaki tayini
(Tarama hızı 5 mV/s, puls genliği 50 mV, damla süresi 1 s)

Alanikarbın portakal suyundaki tayini için elde edilen kalibrasyon doğrusunun denklemi aşağıda verilmiştir. Elde edilen bu kalibrasyon grafiğinden çalışma aralığı 1,0 µg mL⁻¹ -12,1 µg mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Şekil 4.24’de alanikarbın portakal suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği görülmektedir.

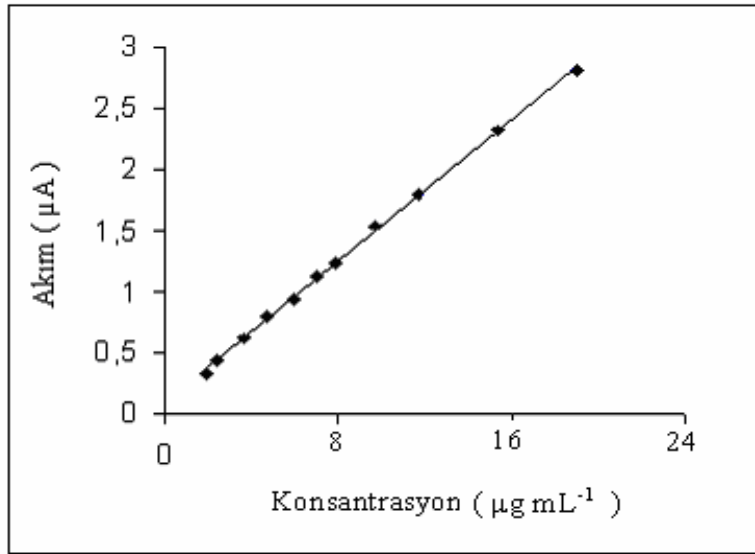
$$I_p (\mu A) = 0,15 (\mu A/\mu g mL^{-1}) C (\mu g mL^{-1}) + 0,0934 (\mu A) \quad (r = 0,999)$$

Portakal suyundaki kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden, gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri sırası ile 0,30 µg mL⁻¹ ve 1,0 µg mL⁻¹ olarak hesaplanmıştır. LOD değeri $3 \times S_b/m$ ’ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ ’ye göre hesaplandı. Burada S_b 1,2 µg mL⁻¹ alanikarb içeren portakal suyu numunesinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen istatistiksel değerler Çizelge 4.8’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Alanikarbın portakal suyundaki kalibrasyon verileri

Parametre	Veriler
Ölçülen Potansiyel (mV)	-452,8
Doğrusal Aralık ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1,0-12,1
Eğim ($\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$)	0,15
Kesim Noktası (μA)	0,0934
Korelasyon Katsayısı	0,999
Gözlenebilme Sınır (LOD), ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,30
Tayin Sınırı (LOQ), ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1,0
Pik Potansiyellerinin Tekrarlanabilirliği (% B.S.S)	0,66 ^a
Pik Akımının Tekrarlanabilirliği (% B.S.S)	2,49 ^b

a = 12 deney ortalaması, b = 7 deney ortalaması



Şekil 4.24. Alanikarbın portakal suyu numunesindeki kalibrasyon grafiği

Ayrıca hazırlanan portakal suyu numunesine eklenen alanikarbın geri kazanım çalışmaları da yapıldı. Bunun için üç farklı derişimde alanikarb içeren portakal suyu numuneleri hazırlandı ($2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, $4 \mu\text{g mL}^{-1}$, $12 \mu\text{g mL}^{-1}$). Numunelerin hazırlanışı Bölüm 3.1.2’de açıklanmıştır. Portakal suyu numunelerinde geri kazanım çalışmaları için 9,0 mL pH 6,0 (B-R tamponu) çözeltisi ve 1,0 mL alanikarb içeren portakal suyu numunelerinden polarografi hücresine alındı ve 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirilerek 0,0 V ile -1,7 V pik potansiyeli arasında potansiyel taraması yapıldı. Daha sonra bu çözeltilere alanikarbın $400 \mu\text{g mL}^{-1}$ standart çözeltisinden belirli derişimlerde ilaveler yapılarak tekrar polarogramları kaydedildi. Herbir derişim için bu işlem 3 kez tekrarlandı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak gerçekleştirildi. Geri kazanım çalışmasına ait deneysel bulgular Çizelge 4.9’da verilmiştir

Çizelge 4.9. Alanikarbın portakal suyundaki tayini

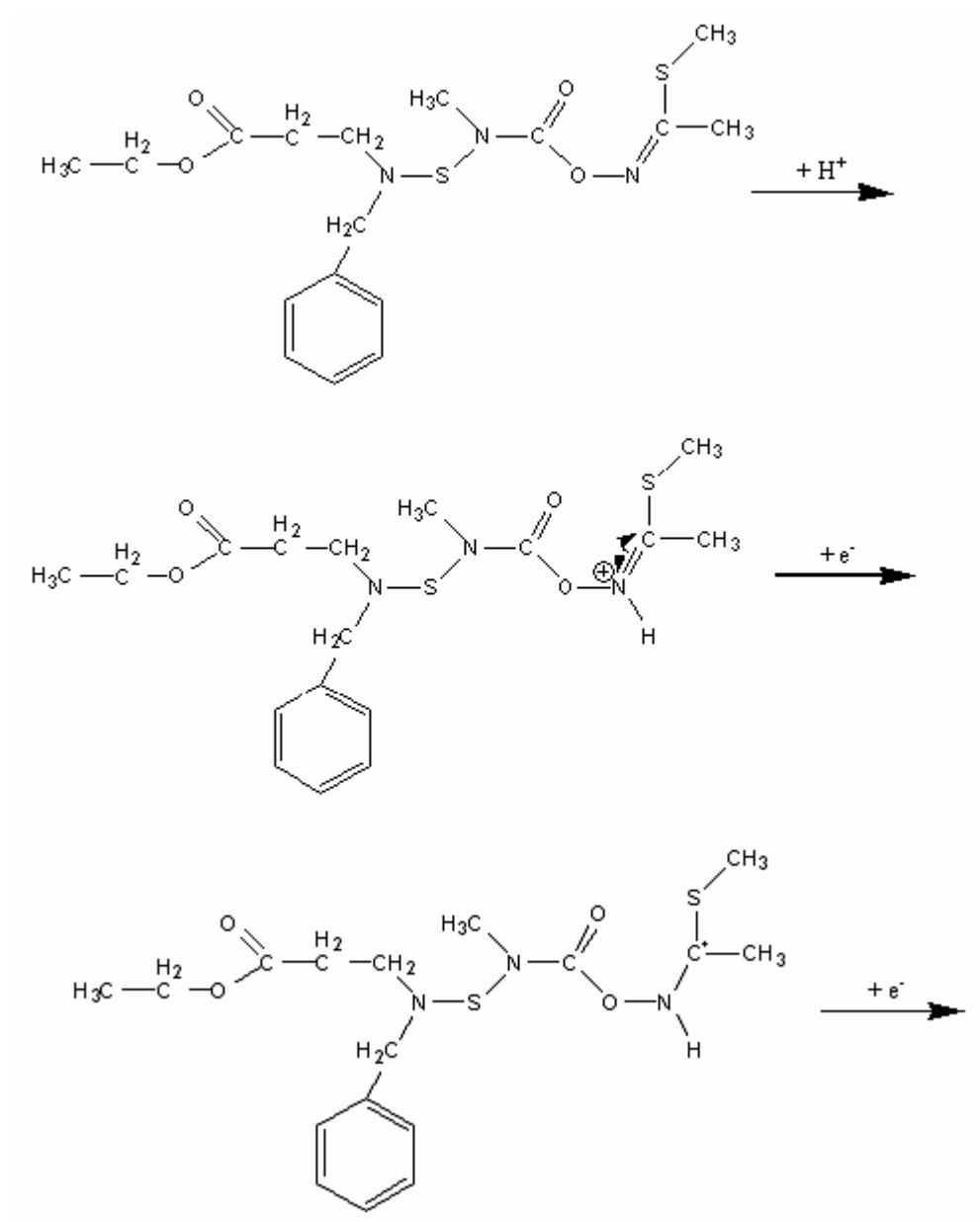
Portakal Suyuna Eklenen Alanikarb Derişimi ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Portakal Suyunda Bulunan Alanikarb Derişimi ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% Geri Kazanım	% B.S.S (% Bağıl Standart Sapma) n = 3
2,0	(1,8 $\pm$ 0,1)	90,0	5,6
4,0	(3,7 $\pm$ 0,1)	93,0	2,7
12,0	(11,9 $\pm$ 0,2)	99,2	1,7

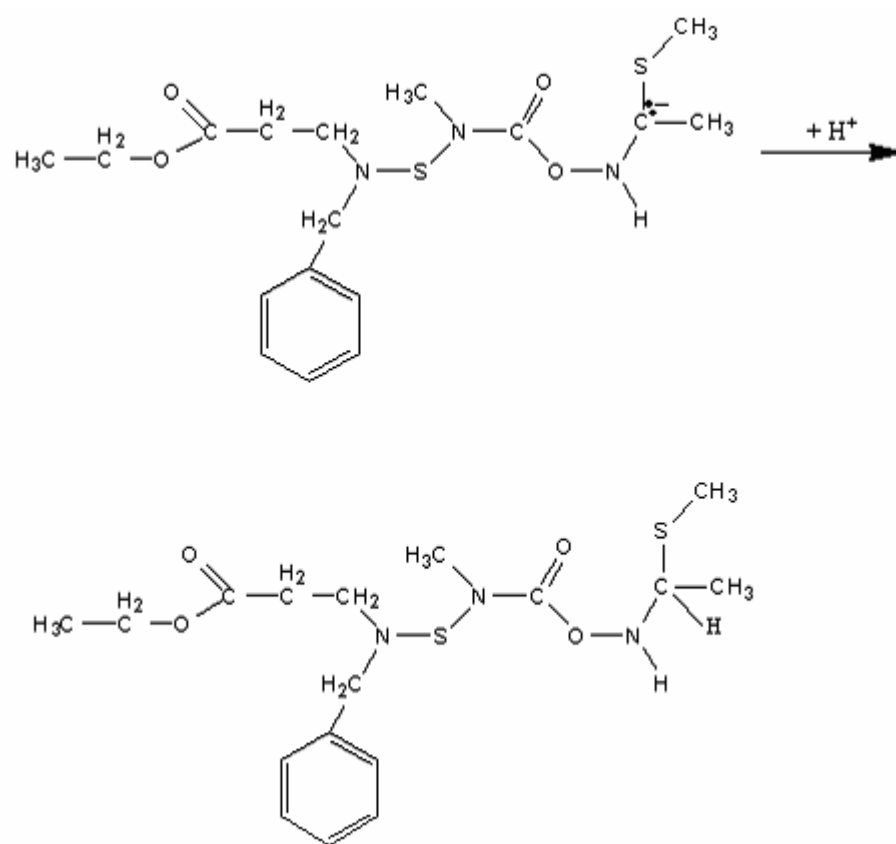
4.3. Alanikarbın Olası İndirgenme Mekanizması

İndirgenme olaylarında indirgenen molekülün yapısına H^+ ilavesi gerçekleşir. Alanikarbın indirgenme mekanizmasında, pH 1,0 ile 6,0 arasında $\Delta\text{Ep}/\Delta\text{pH}$ oranının 65,2 mV/pH olarak bulunması indirgenme reaksiyonunun $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ ile gerçekleşebileceğini düşündürmektedir. Genel olarak protonlanmış bileşiklerin asidik ortamdaki indirgenmesinde, ortamın pH değeri arttıkça sınır akımında bir düşüş gözlenir [52].

Alanikarb molekülünün pH'ya karşı pik akımı değerleri grafiğe alındığında pik akımının pH 3,0 B-R ortamında maksimum değere ulaştığını gözlenmiştir (Şekil 4.1). pH 3,0 ortamında yüksek miktarda proton bulunmasından dolayı indirgenme olayı alanikarb molekülünün yalnızca $-\text{N}=\text{C}-$ grubundan kolaylıkla gerçekleşmektedir. Bu pik bize indirgenmenin alanikarb bileşiğinin $-\text{N}=\text{C}-$ grubundan $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ vasıtasıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle nötral veya zayıf bazik ortamlarda, düşük protonlanma sebebiyle, indirgenme olayı bu gruptan kolaylıkla gerçekleşmez.

Alanikarb'ın olası indirgenme mekanizması aşağıda gösterilmiştir.





5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirdiğim bu çalışmada Alanikarb insektisitinin tayini için duyarlı bir analitik metod geliştirmek üzere, bu insektisit damlayan cıva elektrot (DCE) üzerinde diferansiyel puls polarografik (DPP) indirgenmesi incelenmiştir. Literatürde alanikarbın elektroanalitik yöntemlerle tayinine rastlanmamış ve ilk kez çalışmamızda alanikarbın elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve tayini için bir yöntem önerilmiştir. Alanikarbın tayini için geliştirilen diferansiyel puls polarografisi yöntemi baraj suyu ve portakal suyundaki alanikarbın tayini için de uygulanmıştır.

1. Alanikarbın geniş bir pH aralığında elektrokimyasal davranışı incelendiğinde, alanikarbın indirgenmesinin pH'ya kuvvetle bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda pH 1,0-6,0 arasında -194,9 mV'den -515,0 mV'ye kadar değişen potansiyellerde alanikarba ait tek bir indirgenme piki gözlenmiştir.

2. İndirgenme potansiyeli pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaymış ve pik yüksekliği de pH 3,0'e kadar artmış, bu değerden sonra da pH 6,0'ya kadar da azalmıştır. pH artışıyla indirgenme potansiyelinin daha negatif değerlere kayması ve birim pH'daki kaymanın 65,2 mV/pH gibi yüksek bir değerde olması, alanikarbın cıva elektrot yüzeyindeki indirgenme tepkimesinde H^+ 'nın yer aldığı dolayısıyla indirgenmenin asidik ortamda daha kolay olduğunu göstermektedir.

3. Alanikarbın diferansiyel puls polarografik tayini için en yüksek pik akımı pH 3,0 olmasına rağmen bu pH'da zamanla pik akımlarının tekrarlanabilirliğine bakıldığında alanikarbın pH 3,0'deki bozunma hızının çok yüksek olduğu görülmüştür. Alanikarb nötral ve zayıf bazik ortamda kararlı, kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik ortamlarda kararsızdır. Bu nedenle alanikarbın destek elektrolit, baraj suyu ve portakal suyu örneklerindeki tayini için en uygun pH'nın 6,0 olduğuna karar verilmiştir.

4. Alanikarbın pH 3,0'deki bozunma kinetiğini incelendiğinde, zamana (dakika) karşı $\ln C$ ($\mu\text{g/mL}$)'yi grafiğe aldığımızda doğrusal bir grafik elde edilmiştir.

Doğrusal bir grafiğin oluşması alanikarbın bozunma kinetiğinin 1.dereceden olduğunu göstermektedir. Elde ettiğimiz doğrusal grafiğin eğiminden hız sabiti değerini $0,0346 \text{ dakika}^{-1}$ olarak, yarılanma ömrünü ise 20,03 dakika olarak bulunmuştur.

5. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızı ile pik potansiyelinin negatif değerlere kayması ve anodik pik akımının katodik pik akımına oranının birden küçük olması indirgenme reaksiyonunun tam tersinir olmadığını göstermektedir. Pik akımının logaritmasına ($\log \dot{I}_p$) karşı tarama hızının logaritması ($\log v$) grafiğe alınmıştır. Bu grafiğin doğrusal olduğu görülmektedir. Difüzyon kontrollü indirgenmelerde eğimin ideal olarak 0,5 olması beklenir. Alanikarb için $\log \dot{I}_p$ 'ye karşı $\log v$ denkleminde elde edilen 0,612 değeri indirgenmenin difüzyon kontrollü olduğunu ancak, küçük oranda adsorpsiyonunda etkisini göstermektedir. Elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü mü yoksa difüzyon kontrollü mü olduğu dönüşümlü voltametri çalışmalarından anlaşılabilmektedir. Bu amaçla tarama hızının kareköküne karşı ($v^{1/2}$), pik akımı ($\dot{I}_p$) değerleri grafiğe alındığında elde edilen grafiğin doğrusal olması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

6. Alanikarbın tayini için optimum koşullar belirlendikten sonra kalibrasyon grafiği hazırlanmış ve alanikarbın derişimine bağlı olarak pik akımının doğrusal olarak artması bu molekülün tayinin diferansiyel puls polarografisi ile yapılabileceğini göstermiştir. Potansiyel taraması 0,0 V ile -1,7 V arasında yapıldı ve alanikarba ait indirgenme piki -503,6 mV'de gözlemlendi. Elde edilen bu kalibrasyon grafiğinden çalışma aralığı $1,10 \mu\text{g/mL} - 9,76 \mu\text{g/mL}$ olarak bulunmuştur. Gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri ise sırasıyla $0,33 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $1,10 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

7. Alanikarbın baraj suyu ve portakal suyundaki tayini için ayrıca kalibrasyon grafiği hazırlandı. Alanikarbın derişimine bağlı olarak pik akımlarının doğrusal olarak artması alanikarbın baraj suyu ve portakal suyundaki tayininin diferansiyel puls

polarografisi ile yapılabileceğini göstermiştir. Elde edilen bu kalibrasyon grafiğinden alanikarbın baraj suyundaki tayini için çalışma aralığı $0,75 \mu\text{g mL}^{-1}$ - $12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, portakal suyundaki çalışma aralığı $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ - $12,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Baraj suyu numunesinde yapılan çalışmalarda gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $0,22 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $0,75 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'dir. Portakal suyu numunelerinde ise gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $0,30 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'dir.

8. $12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ alanikarb ilave edilen baraj suyu ve portakal suyu numunelerinde hesaplanan geri kazanımlar sırasıyla % 96,7 ve % 99,2 bulunmuştur. Bu uygulamalarda bağıl standart sapmalar sırası ile % 5,2 ve % 1,7'dür. Elde edilen yüksek geri kazanım ve düşük bağıl standart sapmalar, önerilen diferansiyel puls polarografisi metodunun doğruluğunun ve kesinliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar geliştirilen yöntemin baraj suyu ve portakal suyundaki alanikarbın tayini için kullanılabileceğini göstermektedir.

9. Baraj suyu ve portakal suyunda bulunabilecek olan elektroaktif (Cr^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) ve elektroinaktif katyonların (Mg^{2+} , Ca^{2+}) pH 6,0'da B-R tamponu ortamında alanikarb tayinine etkileri incelenmiştir. Cr^{3+} ve Co^{2+} 'nin pik potansiyelleri alanikarba göre çok daha negatif potansiyel değerlerindedir (sırasıyla -1520 ve -1235 mV). Bu nedenle alanikarb ile herhangi bir tepkime yada pik örtüşmesi olmadığından, Cr^{3+} ve Co^{2+} varlığındaki geri kazanımlar oldukça yüksek değerdedir. Aynı ortamda kurşun için herhangi bir pik akımı gözlenmedi. Bunun nedeni muhtemelen ortamdaki kurşunun B-R tamponundan gelen asetat ile kurşun asetat kompleksi oluşturmasıdır. Bu nedenle Pb varlığındaki alanikarb tayininde yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Aynı ortamda kadmiyum piki -590 mV'de gözlenmiş ve -503,6 mV'deki alanikarbın piki küçülmüştür. Bu nedenle geri kazanım değerleri alanikarb ile Cd^{2+} 'nin derişimleri birebirken $\% 26,43 \pm 0,94$ 'e kadar düşmüştür. Bu nedenle Cd^{2+} 'nin girişim etkisini ortadan kaldırmak için ortama Cd^{2+} ile kararlı bir kompleks veren, EDTA kompleksi ilave edilmiştir ve geri kazanım değeri $\% 87,1 \pm 1,3$ 'e kadar yükselmiştir.

Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları elektroinaktif iyonlar oldukları için alanikarbın tayininde ciddi bir girişim etkisi görülmemiş ve yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

10. Alanikarbın diğer pestisitlerin varlığında tayinini incelemek amacıyla yaygın olarak kullanılan acifluorfen, bupirimat, azinfosmetil, alfametrin ve tiazopir pestisitlerinin pH 6,0'da B-R tamponu ortamında alanikarb tayinine etkileri incelenmiştir. Bunlardan alfametrin pestisitinin herhangi bir indirgenme piki vermediği ve elektroinaktif olduğu görülmüştür. Alanikarb ve diğer pestisitler eşmolar alındığında alanikarbın pik yüksekliğinde önemli bir değişim olmamış ve yüksek geri kazanımlar elde edilmiştir. Ancak girişimi incelenen pestisitlerin derişimleri artırıldığında alanikarbın pik yüksekliğinde önemli oranda bir azalma görülmektedir. Bu azalma elektrot yüzeyinde gerçekleşen adsorbsiyondan ya da kimyasal bir girişimden kaynaklanabilir.

11. Alanikarbın indirgenme mekanizmasında, pH 1,0 ile 6,0 arasında $\Delta E_p/\Delta \text{pH}$ oranı incelendiğinde bu değer 65,2 mV/pH elde edilmiş ve bu değerden de alanikarb molekülünün indirgenme reaksiyonunun $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Devlet Planlama Teşkilatı, “Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu Tarım İlaçları Alt Komisyonu Raporu”, **DPT**, Ankara, 1-2, 4 (2001).
2. Delen, M. Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., “Türkiyede Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları”, **Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongre**, Ankara, 629-648 (2005).
3. Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., “Pestisitler”, **Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi genel Kordinatörlüğü**, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:52, Ankara, 15-26, 49-50, 55-56, 144 (1997).
4. Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., “Tarım İlaçlarının (Pestisitlerin) Çevresel Etkileri ve Mersin İlinde Kullanım Düzeyleri”, **Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi IV. Tarım Kongresi**, Şanlıurfa, 702-707 (2005).
5. Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., “Çevresel Etkenlere Bağlı Olarak Ortaya Çıkan Hastalıklar”, **Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi genel Kordinatörlüğü**, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:6, Ankara, 11 (1994).
6. Dığrak, M., Özçelik, S., “Bazı Pestisitlerin *Saccharomyces Cerevisiae* Wet 136 Tarafından Parçalanması”, **Ekoloji Çevre Dergisi**, 7, 28, 16-19 (1998).
7. Tobi, İ., Sağlam, R., Bozdoğan, A.M., “Türkiyede Tarımda Pestisit Uygulamaları”, **GAP IV. Tarım Kongresi**, Şanlıurfa, cilt 1, 1501-1508 (2005).
8. Draber, W., Fujita, T., “Design of Proinsecticides”, Rational Approaches to Structure, Activity and Ecotoxicology of Agrochemicals, 1.cilt, **CRC Press**, Boca Raton, 259 (1992).
9. Katsura, Y., Nariharu, U., “Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals, 2”, Lee, P.W., **Otsuka Chemical Co. Ltd.**, Chichester UK, 1250-1257 (2003).
10. Roberts, T., Hutson, D., “Part two Insecticides and Fungicides”, Metabolic Pathways of Agrochemicals, **Royal society of Chemistry**, Great Britain, 539-541 (1998).
11. Tomlin, C.D.S., “A World Compendium The Pesticide Manual, Twelfth Edition”, **The British Crop Protection Concil**, England, 20-21 (2000).
12. Vilchez, J.L., El-Khattabi, R., Fernandez, J., Gonzalez, C.A., Navalon, A., “Determination of imidacloprid in water and soil samples by gas chromatography mass spectrometry”, **Journal of Chromatography A**, 746: 289 (1996).

13. Rossi, S., Sabatini, A.G., Cenciarini, R., Ghini, S., Girotti, S., "Use of high-performance liquid chromatography-UV and gas chromatography-mass spectrometry for determination of the imidacloprid content of honeybees, pollen, paper filters, grass, and flowers", *Chromatographia*, 61: 189 (2005).
14. Vodeb, L., Petanovska-Ilievska, B., "HPLC-DAD with different types of column for determination of beta-cyfluthrin in pesticide formulations", *Acta Chromatographica*, 17: 188 (2006).
15. Mandic, A.I., Lazic, S.D., Okresz, S.N., Gaal, F.F., "Determination of the insecticide imidacloprid in potato (*Solanum tuberosum* L.) and onion (*Allium cepa*) by high-performance liquid chromatography with diode-array detection", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 60: 1134 (2005).
16. Sanchez-Ortega, A., Sampedro, M.C., Unceta, N., Goicolea, M.A., Barrio, R.J. "Solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography using on-line diode-array and electrochemical detection for the determination of fenitrothion and its main metabolites in environmental water samples", *Journal of Chromatography A*, 1094: 70 (2005).
17. Cunha, S.C., Fernandes, J.O., Beatriz, A., Oliveira, P.P., "Determination of phosmet and its metabolites in olives by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry", *Talanta*, 73: 514 (2007).
18. Lin, C.H., Lerch, R.N., Garrett, H.E., Li, Y.X., George, M.F., "Improved HPLC-MS/MS method for determination of isoxaflutole (balance) and its metabolites in soils and forage plants", *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 55: 3805 (2007).
19. Seccia, S., Fidente, P., Barbini, D.A., Morrica, P., "Multiresidue determination of nicotinoid insecticide residues in drinking water by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 553: 21 (2005).
20. deErenchun, N.R., deBalugera, Z.G., Goicolea, M.A., Barrio, R.J., "Determination of imidacloprid and its major metabolite in soils by liquid chromatography with pulsed reductive amperometric detection", *Analytica Chimica Acta*, 349: 199 (1997).
21. Hemasundaram, A., Naidu, N.V., "Sensitive determination of propoxur by spectrophotometry using 3-aminopyridine", *Analytical Sciences*, 20: 1707 (2004).
22. Mathew, L., Reddy, M.L.P., Rao, T.P., Iyer, C.S.P., Damodaran, A.D., "Simple spectrophotometric method for the determination of carbaryl in soil and insecticide formulations", *Analyst*, 120: 1799 (1995).

23. Gabaldon, J.A., Maquieira, A., Puchades, R., "Development of a simple extraction procedure for chlorpyrifos determination in food samples by immunoassay", *Talanta*, 71: 1001 (2007).
24. Zuman, P., "Polarography in solution of some problems in organic chemistry: recent applications, *Microchemical Journal*, 72: 241-250 (2002).
25. Mercan, H., Yılmaz, E., Inam, R., "Determination of insecticide pymetrozine by differential pulse polarography/application to lake water and orange juice", *Journal of Hazardous Materials*, 141: 700 (2007).
26. Guzsvany V., Kadar, M., Gaal, F., Toth, K., Bjelica, L., "Rapid differential pulse polarographic determination of thiamethoxam in commercial formulations and some real samples", *Microchimica Acta*, 154: 321 (2006).
27. Guiberteau, A., Duran-Meras, I., Galeano, T., Laranjinho, T.J.F., Mora, N.M., Suarez, M.F., Salinas, F., "Voltammetric study of the hydrolysis product of Bendiocarb at the glassy carbon electrode", *Microchimica Acta*, 137: 135 (2001).
28. Erdogdu, G., "Voltammetric determination of methidathion insecticide", *Journal of Analytical Chemistry*, 61: 673 (2006).
29. Zen, J.M., Jou, J.J., Kumar, A.S., "A sensitive voltammetric method for the determination of parathion insecticide, *Analytica Chimica Acta*, 396: 39 (1999).
30. Wu, J.L., Li, L.Q., Zou, Y.H., "Determination of carbamate insecticides in chinese medicinal herbs by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector", *Journal of AOAC International*, 88: 1261 (2005).
31. Nunes, G.S., Santos, T.C.R., Barcelo, D., Pimenta, A.S., Ribeiro, M.L., "Supercritical fluid extraction for some carbamate insecticides in potatoes samples, with HPLC/fluorescence determination and HPLC/mass spectrometry confirmation", *Quimica Nova*, 25: 214 (2002).
32. Kaygısız, H., "Tarımda İlaçlı Mücadelenin temel Prensipleri", *Hasad Yayıncılık*, İstanbul, 65 (2003).
33. Buchel, K.H., Chemistry of Pesticides, *A. Wiley-Interscience Publication*, Newyork, 351-364 (1983).
34. Akman, Y., Ketenoğlu, O., Evren, H., Kurt, L., Düzenli, S., Çevre Kirliliği-Çevre Biyolojisi, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 34-36 (2000).
35. İzmir Tarım İl Müdürlüğü, Bitki Koruma El Kitabı, *Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı İzmir İl Müdürlüğü Yayınları*, İzmir, 26-29 (1997).

36. Sezer, B., “Metal içeren bazı pestisitlerin alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-15 (2002).
37. Delen, N., “Tarımsal Savaşta Kullanılan İlaçların İnsan Sağlığı Açısından Önemleri”, *E.Ü.Z.F. Dergisi*, 16(3): 123-125 (1979).
38. WHO, “Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture”, *WHO/UNEP Working Group, Geneva*, 86-92 (1989).
39. US EpA, Pesticide Industry Sales and Usage, *EPA Office*, Washington, 53-57 (1988).
40. Erik, E.Z., “Tifensülfüron-metil herbisitinin diferansiyel puls polarografisiyle tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 17 (2007).
41. Perez, J.F.H., Campana, A.M.G., “Determination of N-methylcarbamate pesticides in water and vegetable samples by HPLC with post-column chemiluminescence detection using the luminal reaction”, *Analytica Chimica Acta*, 630: 194-204 (2008).
42. Kaihara, A., Yashii, K., Tsumura, Y., Nakamura, Y., Ishimitsu, S., Tonogai, Y., “Multiresidue Analysis of Pesticides in Fresh Fruits and Vegetables by Supercritical Fluid Extraction and HPLC”, *Journal of Health Science*, 46(5): 336-342 (2000).
43. Farber, H., Scholer, F.H., “Gas Chromatographic Determination of Carbamate Pesticides after Flash-Heater Methylation with Trimethylsulfonium Hydroxide”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41: 217-220 (1993).
44. Barkovcova, I., Janouskova, E., Rehurkova, I., Ruprich, J., “Determination of N-methylcarbamates in Foods”, *Central European Journal of Public Health*, 12(4): 220-223 (2004).
45. İnam, R., Gülerman, E.Z., Sarıgül, T., “Determination of triflumizole by differential pulse polarography in formulation, soil and natural water samples”, *Analytica Chimica Acta*, 579: 118 (2006).
46. Navalon, A., El-Khattabi, R., Ganzalez-Casado, A., Vilchez, J.L., “Differential Pulse Polarographic Determination of Insecticide Imidacloprid in Commercial Formulations”, *Mikrochimica Acta*, 130: 261-265 (1999).
47. Ni, Y., Qiu, P., Kokot, S., “Study of the voltammetric behaviour of maleic hydrazide and its determination at a hanging mercury drop electrode”, *Talanta*, 63: 561-565 (2004).

48. Mellado, J.M.R., Montoya, M.R., Galvin, R.M., "The Reduction of 2,6-Dimethoxy-4-chloro-1,3,5-triazine on Mercury Electrodes in Aqueous Solutions in Relation with the Reduction of s-Triazine Herbicides", *Electroanalysis*, 16: 1972-1976 (2004).
49. İnam, R., Sarıgül, T., Gülerman, E.Z., Uncu, N., "Polarographic determination of herbicide thifensulfuron methyl/application to agrochemical pesticide, soil, and fruit juice", *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, 15: 1135-1149 (2006).
50. Laviron, E., Roullier, L., Degrand, C.J., "A multilayer model for space distributed redox modified electrodes. Part II. Theory and application of linear potential sweep voltammetry for a simple reaction", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 112: 11 (1980).
51. Sturm, J.C., Canelo, H., Vergana, L.J., Sqella, J.A., "Voltammetric study of keterolac and its differential pulse polarographic determination in pharmaceuticals", *Talanta*, 44: 931-937 (1997).
52. B. Janik, P. J. Elving, "Polarographic behavior of nucleosides and nucleotides of purines, pyrimidines, pyridines, and flavins", *Chemical Reviews*, 68: 295 (1968).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇİÇEK, Esmâ
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 30.08.1983 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 479 14 61
 Cep telefonu : 0 536 864 09 03
 e-mail : esmacicek6@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-Devam	TRT	Yapım Yayın Elemanı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. İnâm, R., Çiçek, E., “ Differential Pulse Polarographic Determination of the Oxime Carbamate Insecticide Alanycarb”, Clean, 37(1): 75-79 (2009).

Hobiler

Resim , müzik , televizyon, sinema.