

**TRIAZİN GRUBU PESTİSİTLERİN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE TAYİNLERİ**

Hülya MERCAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2010
ANKARA**

**TRIAZİN GRUBU PESTİSİTLERİN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE TAYİNLERİ**

Hülya MERCAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2010
ANKARA**

Hülya MERCAN tarafından hazırlanan “TRİAZİN GRUBU PESTİSİTLERİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE TAYİNLERİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof Dr. Recai İNAM

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

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

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

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)(imza).....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)(imza).....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)(imza).....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)(imza).....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

(Ünvanı, Adı ve Soyadı)(imza).....

(Anabilim Dalı, Üniversite Adı)

Tarih:/...../.....

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Hülya MERCAN

**TRİAZİN GRUBU PESTİSİTLERİN ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE TAYİNLERİ
(Doktora Tezi)**

Hülya MERCAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2010**

ÖZET

Bu çalışmada triazin grubu pestisitlerden siyromazin, anilazin ve siyanazinin tayini için voltametrik teknikler kullanılarak yeni elektroanalitik yöntemler geliştirildi.

Siyromazin pestisitinin tayini için, camı karbon elektrot (GCE) ve karbon nano tüp pasta elektrot (CNTPE) kullanılarak kare dalga sıyrma voltametri (SWSV) ile hassas bir analitik yöntem geliştirildi. CNTPE kullanılarak SWSV için 0,12 µg/mL'lik gözlenebilir sınırla çalışma aralığı 0,41 – 83,30 µg /mL olarak bulundu. Geliştirilen yöntem siyromazin etken maddesini içeren Trigard® ticari formülasyonuna uygulanarak geri kazanım %100,49 olarak hesaplandı ve sonuçların HPLC ile uyumlu olduğu görüldü.

Anilazinin elektrokimyasal yükseltgenme davranışı GCE kullanılarak SWSV ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile incelendi. Anilazin pestisiti pH 1,0-9,0 aralığında tek bir yükseltgenme pikine sahiptir ve pik potansiyeli pH'ya oldukça bağlıdır. Anilazin için doğrusal çalışma aralığı 0,03 µg/mL'lik gözlenebilir sınırla 0,11- 3,50 µg/mL arasındadır. Anilazinin ayrıca indirgenme davranışı diferansiyel puls polarografisi ile incelenerek çalışma aralığı 1,16 – 17,50 µg/mL olarak hesaplandı. Bazı iyonlar ve pestisitler

varlığında anilazinin indirgenme piki için gözlenen girişim etkileri pH değiştirilmesi veya EDTA gibi kompleksleştiricilerin eklenmesi ile giderildi.

Siyanazin pestisitinin elektrokimyasal davranışı ise asılı cıva damla elektrot yüzeyinde SWSV ve CV ile incelendi. Siyanazin için doğrusal çalışma aralığı 0,47 µg/L'lik gözlenebilir sınırla 1,56- 105,0 µg/L arasındadır SWS voltametri ile geliştirilen yöntem doğal sulara ve toprak numunesine uygulandı. Nehir suyu ve toprak numunelerinde 10,0 µg/L siyanazin için geri kazanım değerleri sırası ile %96 ve 91, bağıl standart sapmalar ise %1 ve 2 olarak hesaplandı.

Yapılan çalışmalarda geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapmaların düşük olması, triazin grubu pestisitler için geliştirilen yöntemlerin doğruluğunun ve kesinliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Elektrokimya, Triazin, Pestisit, Tayin
Sayfa Adedi : 182
Tez Yöneticisi : Prof Dr. Recai İNAM

**INVESTIGATIONS OF ELECTROCHEMICAL
BEHAVIOR OF TRIAZINE GROUP PESTICIDES AND THEIR
DETERMINATIONS**

(Ph. D. Thesis)

Hülya MERCAN

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

June 2010

ABSTRACT

In this work, new electroanalytical methods were developed for the determination of triazine pesticides “cyromazine, anilazine and cyanazine” using voltammetric techniques.

For the determination of cyromazine, a sensitive analytical method was developed using glassy carbon (GC) and carbon nano tube paste electrode (CNTPE) by square wave stripping voltammetry (SWSV). The calibration curve obtained from SWSV using CPE was linear in the range of 0.41 to 83.30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ with a detection limit of 0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The method was extended to determination of cyromazine in agrochemical formulation Trigard[®] with recovery of 100.49 % and accuracy was in agreement with that obtained by comparison HPLC method.

Voltammetric oxidation behavior of anilazine was investigated by SWSV and cyclic voltammetry (CV) using GCE. The pesticide anilazine was found to give a single oxidation peak over the pH range of 1.0-9.0 and the pH dependency of the peak potential showed a linear segment. The relationship between the peak

current and anilazine concentration was linear in the range of 0.11- 3.50 $\mu\text{g/mL}$ with a detection limit of 0.03 $\mu\text{g/mL}$. Reduction behavior of anilazine was investigated by differential puls polarography and linear calibration range was found as 1.16 – 17.50 $\mu\text{g/mL}$. The interferences with the reduction peak of anilazine peak observed with several commonly used pesticides and inorganic species were also tested. Some interfering species were eliminated either by providing selectivity with pH changes or using complexing agents, e. g., EDTA.

Voltammetric behavior of cyanazine was investigated by SWSV and CV at hanging mercury drop electrode. The relationship between the peak current and cyanazine concentration was linear in the range of 1.56- 100.5 $\mu\text{g/L}$ with a detection limit of 0.47 $\mu\text{g/L}$. The applicability and validation of the proposed SWS voltammetric method for the assay of cyanazine in spiked natural water and soil were investigated. The recoveries calculated for river water and soil samples spiked with 10.0 $\mu\text{g/L}$ cyanazine were 97 and 91 % with relative standard deviations of 1 and 2%, respectively.

The good recoveries and low relative standard deviations for the data reflect the high accuracy and precision of the proposed electrochemical methods for determination of triazine pesticides.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Electrochemistry, Triazine, Pesticide, Determination

Page Number: 182

Adviser : Prof Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Doktora çalıőmalarım boyunca bilimsel ve manevi açıdan değerli öneri ve yönlendirici katkılarıyla bana destek veren hocam Prof. Dr. Recai İNAM'a teşekkür ederim.

Her altı ayda bir yapılan toplantılar ile tez çalıőmamın ilerlemesini sağlayan Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Sibel A. ÖZKAN ve Sayın Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER'e teşekkür ederim.

Son olarak tez çalıőmam boyunca bana vermiş oldukları sonsuz manevi destek, özveri ve anlayışı için değerli aileme içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
RESİMLERİN LİSTESİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Pestisitler	3
2.2. Pestisitlerin Tarihçesi	7
2.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	9
2.3.1. Etki ettikleri canlı grubuna göre.....	9
2.3.2. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	10
2.4. Triazin Grubu Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler.....	15
2.4.1. Triazinlerin kimyası.....	16
2.4.2. Topraktaki organik maddeler ile triazinlerin etkileşimi.....	18
2.5. İncelenen Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler.....	20
2.5.1. Siyromazin.....	20
2.5.2. Anilazin.....	21
2.5.3. Siyanazin.....	22

Sayfa

2.6. Triazinlerin Tayin Yöntemleri	23
2.6.1. Kromatografik ve spektroskopik yöntemler.....	24
2.6.2. Elektrokimyasal Yöntemler.....	25
2.7. Elektrokimya Hakkında Genel Bilgi.....	36
2.7.1. Elektrokimyasal sistemler.....	40
2.7.2. Dönüşümlü voltametri.....	47
2.7.3. Biriktirme ve sıyırma teknikleri.....	51
2.7.4. Polarografi.....	53
2.7.5. Kare dalga voltametrisi.....	67
2.7.6. Potansiyel kontrollü kulometri (Bulk elektroliz).....	68
2.7.7. Elektrokimyanın uygulamaları.....	69
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	74
3.1. Kullanılan Cihazlar	74
3.1.1. Elektrokimyasal analizör.....	74
3.1.2. Elektrotlar.....	74
3.1.3. pH metre.....	78
3.2. Çözeltilerin ve Örneklerin Hazırlanması	78
3.2.1. Siyromazin stok çözeltisi, 500,0 µg/mL'lik.....	78
3.2.2. Anilazin stok çözeltisi, 500,0 µg/mL'lik.....	78
3.2.3. Siyanazin stok çözeltisi, 500,0 µg/mL'lik.....	78
3.2.4. Britton-Robinson tampon çözeltisi (B-R tamponu), 0,04 M'lük.....	79
3.2.5. H ₂ SO ₄ çözeltisi, 0,1 M.....	79
3.2.6. Ni ⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	79

Sayfa

3.2.7. Co ⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	79
3.2.8. Na ⁺ çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	79
3.2.9. Cl ⁻ çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	80
3.2.10. Cd ⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	80
3.2.11. Pb ⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	80
3.2.12. K ⁺ çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	80
3.2.13. NO ₃ ⁻ çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	80
3.2.14. Cu ⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	80
3.2.15. Mg ⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik.....	81
3.2.16. EDTA çözeltisi, 2000 µg/mL'lik.....	81
3.2.17. Ticari formülasyondan numune hazırlaması.....	81
3.2.18. Baraj, nehir ve çeşme suyu örneklerinin hazırlaması.....	81
3.2.19. Toprak numunelerinin hazırlaması.....	82
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
4.1. Siyromazinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayini.....	83
4.1.1. Karbon nano tüp pasta elektrot ile yapılan çalışmalar.....	84
4.1.2. Camsı karbon elektrot ile yapılan çalışmalar.....	96
4.1.3. Transfer edilen elektron sayısının bulunması.....	106
4.1.4. Siyromazinin analitik uygulamaları.....	109
4.2. Anilazinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayini.....	117
4.2.1. Camsı karbon elektrot ile yapılan çalışmalar.....	118
4.2.2. Anilazinin diferansiyel puls polarografisi ile tayini.....	139
4.3. Siyanazinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayini.....	152

	Sayfa
4.3.1. Dönüşümlü voltametri.....	152
4.3.2. Kare dalga sıyırma voltametrisi.....	154
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	171
KAYNAKLAR.....	177
ÖZGEÇMİŞ.....	181

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Pestisitlerin akut zehirlilik LD ₅₀ (mg/kg) yönünden sınıflandırılması	5
Çizelge 2.2. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri	13
Çizelge 2.3. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri.....	14
Çizelge 4.1. Siyromazin için dönüşümlü voltametri çalışmasından farklı tarama hızlarında elde edilen α_n değerleri.....	100
Çizelge 4.2. Siyromazinin voltametrik tayini için istatistiksel veriler.....	105
Çizelge 4.3. Siyromazinin voltametrik tayini için baraj suyu ve çeşme suyu ortamında kalibrasyon çalışmasına ait istatistiksel veriler.....	112
Çizelge 4.4. Baraj ve çeşme suyu ortamında siyromazinin geri kazanım değerleri	113
Çizelge 4.5. Siyromazin tayinine bazı inorganik türlerin girişim etkileri.....	114
Çizelge 4.6. Siyromazin tayinine bazı pestisitlerin girişim etkileri.....	115
Çizelge 4.7. Siyromazinin ticari ilaçtaki tayini.....	117
Çizelge 4.8. 25,0 µg/mL anilazin için GCE kullanılarak dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda elde edilen veriler.....	119
Çizelge 4.9. Anilazin için farklı tarama hızlarında elde edilen α_n değerleri.....	121
Çizelge 4.10. Anilazinin pik akımına biriktirme potansiyelinin etkisi	122
Çizelge 4.11. Anilazinin pik akımına biriktirme süresinin etkisi	123
Çizelge 4.12. 1,0 µg/mL anilazinin GCE yüzeyinde pik akımına puls genliğinin etkisi.....	126
Çizelge 4.13. Baraj, çeşme suyu ve toprak ortamında anilazinin geri kazanım değerleri.....	138
Çizelge 4.14. Anilazin tayinine bazı inorganik türlerin girişim etkileri.....	138
Çizelge 4.15. Anilazin tayinine bazı pestisitlerin girişim etkileri.....	139
Çizelge 4.16. Anilazinin polarografik tayini için istatistiksel veriler.....	146

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.17. Çeşitli iyonlar varlığında pH 2,0'de ortamında 10,0 µM anilazin için geri kazanımlar.....	148
Çizelge 4.18. Çeşitli pestisitler varlığında pH 2,0'de ortamında 10,0 µM anilazin için geri kazanımlar.....	150
Çizelge 4.19. Seçilen bazı konsantrasyonlarda toprağa ve nehir suyuna eklenen anilazinin tayini.....	151
Çizelge 4. 20. Siyanazinin pik akımı ve potansiyeline biriktirme potansiyelinin etkisi.....	155
Çizelge 4.21. Puls genliği ile siyanazinin pik akımı ve pik potansiyellerinin değişimi.....	159
Çizelge 4.22. Toprak ve nehir numunelerindeki siyanazinin geri kazanımı	168
Çizelge 4.23. Siyanazin tayinine bazı iyonların girişim etkileri.....	170

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. DDT'nin molekül yapısı	11
Şekil 2.2. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı	12
Şekil 2.3. Kükürtlü pestisitlerin genel yapıları.....	13
Şekil 2.4. Karbamat grubu pestisitlerin genel yapıları.....	14
Şekil 2.5. s-Triazinlerin protonlanması.....	16
Şekil 2.6. Bazı triazin pestisitlerinin sentezindeki basamaklar	18
Şekil 2.7. Toprak organik maddeleri ile kloro-s-triazinler arasındaki olası etkileşimler	20
Şekil 2.8. Siyromazin aktif maddesinin kimyasal yapısı.....	21
Şekil 2.9. Anilazin aktif maddesinin kimyasal yapısı.....	22
Şekil 2.10. Siyanazin aktif maddesinin kimyasal yapısı.....	23
Şekil 2.11. I, II ve III triazin bileşiklerinin molekül yapıları.....	26
Şekil 2.12. 2,6-dimetoksi-4-kloro-1,3,5-triazinin indirgenme mekanizması.....	27
Şekil 2.13. Simazin bileşiğinin elektrokimyasal indirgenme mekanizması.....	28
Şekil 2.14. Metamitron bileşiğinin yükseltgenme mekanizması.....	30
Şekil 2.15. Metamitron bileşiğinin indirgenme mekanizması.....	31
Şekil 2.16. Bazı 1,3,5-Triazinlerin metoksi türevlerinin molekül yapıları.....	33
Şekil 2.17. Metoksi triazinlerin genel indirgenme mekanizması.....	34
Şekil 2.18. Aziprotrin ve desmetrin bileşikleri için önerilen indirgenme mekanizması.....	35
Şekil 2.19. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi.....	40
Şekil 2.20. Camsı karbon elektrodun yapısı.....	43
Şekil 2.21. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin genel yapıları.....	44

Şekil	Sayfa
Şekil 2.22. Sulu ve susuz ortamlarda platin, cıva ve karbon elektrotların farklı destek elektrolitlerdeki çalışma potansiyeli aralıkları ...	46
Şekil 2.23. Dönüşümlü voltametri boyunca çalışma elektrodu yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının grafiksel gösterimi	47
Şekil 2.24. Tipik bir dönüşümlü voltamogram.....	48
Şekil 2.25. Damlayan cıva elektrodunda akım maksimumları.....	55
Şekil 2.26. Normal polarografi için akım potansiyel eğrisi.....	56
Şekil 2.27. Normal polarografide elde edilen S dalgası.....	59
Şekil 2.28. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali.....	61
Şekil 2.29. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği.....	62
Şekil 2.30. Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu.....	67
Şekil 3.1. Cıva elektrodun genel yapısı.....	75
Şekil 4.1. CNTPE yüzeyinde 40,0 µg/mL siyromazine ait dönüşümlü voltamogramlar	85
Şekil 4.2. Karbon pasta elektrot ile siyromazinin tarama hızına karşı pik potansiyeli grafiği.....	87
Şekil 4.3. CNTPE yüzeyinde 20,0 µg/mL siyromazinin pik akımının biriktirme süresi ile değişimi.....	89
Şekil 4.4. CNTPE ile uygulanan frekansın 20,0 µg/mL siyromazinin pik akımına etkisi.....	89
Şekil 4.5. CNTPE yüzeyinde 20,0 µg/mL siyromazinin puls genliği ile pik akımı değişimi.....	90
Şekil 4.6. 50,0 µg/mL siyromazinin CNTPE kullanarak H ₂ SO ₄ çözeltileri ve B-R tamponu ortamındaki SWS voltamogramları.....	92
Şekil 4.7. 50,0 µg/mL siyromazinin CNTPE üzerindeki SWSV pik akımının değişik pH'lardaki Britton- Robinson tamponlarında değişimi.....	93
Şekil 4.8. 50,0 µg/mL siyromazinin SWSV'de CNTPE üzerindeki pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	94

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Siyromazinin protonlanması.....	94
Şekil 4.10. Siyromazin için CNTPE ile farklı derişimlerde kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği.....	95
Şekil 4.11. GCE yüzeyinde 20,0 µg/mL siyromazinin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları.....	97
Şekil 4.12. 20,0 µg/mL siyromazinin GCE ile gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında, tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiği.....	98
Şekil 4.13. 20,0 µg/mL siyromazinin GCE ile dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızının logaritmasına ile pik akımının logaritmasının değişimi.....	99
Şekil 4.14. GCE ile 20,0 µg/mL siyromazinin tarama hızına karşı pik potansiyeli grafiği.....	99
Şekil 4.15. GCE kullanılarak 25,0 µg/mL siyromazinin pik akımına biriktirme potansiyelinin etkisi.....	101
Şekil 4.16. GCE yüzeyinde 25,0 µg/mL siyromazinin pik akımının biriktirme süresi ile değişimi.....	102
Şekil 4.17. GCE yüzeyinde uygulanan frekans ile 25,0 µg/mL siyromazinin pik akımının değişimi.....	103
Şekil 4. 18. Siyromazinin GCE ile kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği.....	104
Şekil 4.19. 25,0 µg/mL siyromazinin diferansiyel puls voltamogramı.....	106
Şekil 4.20. Siyromazinin pik potansiyelinin frekansın logaritması ile değişimi...108	108
Şekil 4.21. CNTPE ile baraj suyu ortamında kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği.....	110
Şekil 4.22. Siyromazinin CNTPE ile çeşme suyu ortamında kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği	111
Şekil 4.23. Siyanazin, atrazin ve simoksanilin moleköl yapıları.....	114
Şekil 4.24. Siyromazinin ticari ilaçta (Trigard® 75 WP) HPLC ile tayini.....	116

Şekil	Sayfa
Şekil 4.25. 25,0 µg/mL anilazinin GCE yüzeyindeki farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	118
Şekil 4.26. 25,0 µg/mL anilazin için GCE’da tarama hızına karşı pik potansiyeli grafiği (10-100 mV/s).....	120
Şekil 4.27. 25,0 µg/mL anilazinin tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritmasına ait grafik.....	121
Şekil 4.28. GCE kullanılarak 1,0 µg/mL anilazin biriktirme potansiyeli ile pik akımının değişimi.....	123
Şekil 4.29. GCE kullanılarak 1,0 µg/mL anilazinin pik akımına biriktirme süresinin etkisi	124
Şekil 4.30. 1,0 µg/mL Anilazinin GCE yüzeyinde pik akımının frekans ile değişimi.....	125
Şekil 4.31. 1,0 µg/mL Anilazinin GCE yüzeyinde pik akımına puls genliğinin etkisi.....	125
Şekil 4.32. GCE yüzeyinde anilazinin pik akımı ve potansiyellerine basamak potansiyelinin etkisi.....	127
Şekil 4.33. 2,5 µg/mL anilazinin (a) 0,01 M H ₂ SO ₄ (b) 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki SWS voltamogramları.....	128
Şekil 4.34. 2,5 µg/mL anilazinin Britton-Robinson tamponlarındaki SWS voltamogramları.....	129
Şekil 4.35. 2,5 µg/mL anilazinin GCE üzerindeki pik akımlarının destek elektrolit ve pH ile değişimi.....	129
Şekil 4.36. 2,5 µg/mL anilazinin B-R tamponunda pik potansiyellerinin pH ile değişimi.....	130
Şekil 4.37. Anilazin için GCE ile kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği.....	131
Şekil 4.38. 0,8 µg/mL anilazinin diferansiyel puls voltamogramı.....	132
Şekil 4.39. Anilazinin pik potansiyelinin frekansın logaritması ile değişimi.....	134

Şekil	Sayfa
Şekil 4.40. GCE ile baraj suyu ortamında elde edilen kare dalga sıyırma voltamogramları.....	136
Şekil 4.41. GCE ile çeşme suyu ortamında elde edilen kare dalga sıyırma voltamogramları.....	137
Şekil 4.42. 2,7 µg/mL anilazinin pH 1,0-9,0 arasındaki diferansiyel puls polarogramları.....	140
Şekil 4.43. Anilazinin civa elektrot yüzeyinde yarı dalga potansiyellerinin pH ile değişimi.....	141
Şekil 4.44. Anilazinin pik akımının civa elektrot yüzeyinde pH ile değişimi	142
Şekil 4.45. 0,1 M HCl çözeltisinde 1×10^{-5} M anilazin için yapılan elektrolizden elde edilen akım-zaman grafiği.....	143
Şekil 4.46. Anilazinin indirgenmesi için önerilen elektrot mekanizması	144
Şekil 4.47. Diferansiyel puls polarografisi ile pH 2,0 B-R tamponunda kalibrasyon için elde edilen polarogramlar.....	145
Şekil 4.48. EDTA varlığında Cr^{3+} iyonlarının girişim etkisinin giderilmesi.....	149
Şekil 4.49. 10,0 µg/mL siyanazinin asılı civa damla elektrot yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki voltamogramları.....	153
Şekil 4.50. Asılı civa damla elektrot yüzeyinde siyanazinin pik akımına biriktirme potansiyelinin etkisi.....	155
Şekil 4.51. Asılı civa damla elektrot yüzeyinde biriktirme süresi ile siyanazinin pik akımının değişimi.....	156
Şekil 4.52. Frekans ile siyanazinin pik akımının değişimi.....	157
Şekil 4.53. log f'ye karşı siyanazinin pik potansiyelinin değişimi.....	157
Şekil 4.54. Siyanazinin pik akımı ve pik potansiyellerinin frekans ile değişimi.....	158
Şekil 4.55. Puls genliği ile siyanazinin pik akımının değişimi.....	160
Şekil 4.56. Siyanazinin pH 1,0 ile pH 6,0 arasındaki SWS voltamogramları.....	161
Şekil 4.57. Siyanazinin pik akımlarının pH ile değişimi.....	161

Şekil	Sayfa
Şekil 4.58. 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında 2,0 µg/mL siyanazinin zamanla pik akımında meydana gelen değişimi.....	162
Şekil 4.59. 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında 2,0 µg/mL siyanazinin kinetik incelenmesi....	162
Şekil 4.60. pH 3,0 B-R tamponunda 2,0 µg/mL siyanazinin zamanla pik akımında meydana gelen değişimi.....	163
Şekil 4.61. pH 3,0 B-R tamponunda 2,0 µg/mL siyanazinin kinetik incelenmesi...	164
Şekil 4.62. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 4,0x10 ⁻⁶ M siyanazın için yapılan elektrolizden elde edilen akım-zaman grafiği.....	165
Şekil 4.63. Siyanazın için önerilen indirgenme mekanizması.....	166
Şekil 4.64. Asılı civa damla elektrot ile pH 4,0 B-R tamponunda elde edilen SWS voltamogramları.....	167
Şekil 4.65. EDTA varlığında Ni ²⁺ iyonunun girişim etkisinin giderilmesi.....	169

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. BAS model elektrokimyasal analizör.....	74
Resim 3.2. Camsı karbon elektrot.....	76
Resim 3.3. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot.....	77
Resim 3.4. Platin elektrot.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Elektrot yüzey alanı (cm ²)
α	Elektron aktarım katsayısı
D	Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
E	Uygulanan potansiyel (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli (V)
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
F	Faraday sabiti (96485 C/mol)
<i>f</i>	Frekans (Hz)
h	Cıva kolon yüksekliği (cm)
I_{pk}	Katodik pik akımı (μA)
I_{pa}	Anodik pik akımı (μA)
I_d	Difüzyon akımı (μA)
m	Cıva akış hızı (mg/s)
N	Deney sayısı
n	Aktarılan e ⁻ sayısı
t	Cıva damlasının kopma süresi
w	Dalga yüksekliği (cm)

Simgeler**Açıklama**

v	Tarama hızı (mV/s)
ΔE	Puls genliği (mV)
ΔE_s	Basamak yüksekliği (mV)
Q	Devreden geçen yük miktarı (C)

Kısaltmalar**Açıklama**

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
Ads. CSV	Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
BH	Bağıl hata
B.P.	Başlangıç potansiyeli
B-R	Britton-Robinson
B.S.	Biriktirme süresi
BSS	Bağıl standart sapma
CNTPE	Karbon nano tüp pasta elektrot
CSV	Katodik sıyırma voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
DC	Doğru akım polarografisi
DKE	Doymuş kalomel elektrot
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
GCE	Camsı karbon elektrot
GC/MS	Gaz kromatografisi/ktle spektrometresi

Kısaltmalar	Açıklama
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
T.H.	Tarama hızı
UV -GB	Ultraviyole-Görünür bölge

1. GİRİŞ

Zirai gelişmelere paralel olarak pestisit sanayii de gelişme göstermiştir. Son yıllarda kimyasal, biyolojik, tıbbi ve farmakolojik araştırmalara özellikle önem verilmiş ve bunun sonucunda yeni ve etkili pestisit aktif maddeleri dolayısıyla da etkili zirai ilaçlar bulunmuş ve geliştirilmiştir.

Triazin grubu bileşikler yapılarındaki azometin ve amin grubundan dolayı elektroaktiftir. Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemler ile farklı elektrotlar kullanarak bazı triazin grubu pestisitlerinin analizleri için yeni bir yöntem geliştirilmesi hedeflendi. Bu amaçla, 3 aktif madde (siyromazin, anilazin ve siyanazin) üç farklı elektrot (cıva, camsı karbon, karbon nano tüp pasta elektrot) ile incelenerek, nicel tayinlerinde elektrokimyasal yöntem ve koşullar belirlenmeye çalışıldı. Aktif maddelerin seçiminde kimyasal yapılarının yanı sıra elektroaktif olmaları da göz önünde bulunduruldu.

Öncelikle çalışmada kullanılan triazin gruplarına ait siyromazin, anilazin ve siyanazin pestisit aktif maddelerinin voltametrik tayinleri için en uygun parametreler belirlenmeye çalışıldı. Bunun için her bir aktif maddenin ilk olarak dönüşümlü voltametri ile indirgenme veya yükseltgenme davranışları ve elektrot reaksiyonun karakteri (adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı) incelendi. Daha sonra aktif maddelerin elektrokimyasal davranışları ve bazı parametrelerin optimizasyonu yapılarak uygun bir analitik yöntem geliştirildi, Geliştirilen yöntem su ve toprak numuneleri ile ticari formülasyondaki aktif madde miktarının tayininde kullanılarak yöntemin geçerliliği gösterildi.

Eser miktardaki pestisit tayini çevre, tıp, besin ve toksikoloji gibi alanlarda oldukça önemlidir. Geniş kullanım alanına ve biyolojik öneme sahip olan pestisitlerin doğru bir şekilde tayini çok önemlidir. Pestisit tayininde birçok analitik yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC/MS), spektrofotometrik yöntemler ve

de polarografi, katodik adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads. CSV), anodik adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads. ASV), dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) gibi elektrokimyasal yöntemlerdir.

Elektrokimya, gün geçtikçe analitik çalışmalarda daha çok önem kazanmaktadır. Tayin edilecek analitin redoks davranışı belirlendikten sonra, nehir, göl ve sulama suları, toprak veya biyolojik numuneler gibi oldukça karmaşık ortamlarda kolaylıkla tayin edilebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle yapılan analizlerde tayin sınırı oldukça düşük, seçicilik ve duyarlılık yüksek olup, çoğu kez herhangi bir ön zenginleştirilmeye gerek duyulmamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

Dünya nüfusunun hızla artması sonucu ortaya çıkan gıda maddesi ihtiyacını karşılayabilmek amacı ile birim alandan daha fazla ürün elde edebilmek, tarımsal üretimi arttırmak ve ürün kalitesini yükseltmek için uygulanan en etkin yöntemlerden biri tarım ilacı uygulamalarıdır [1].

Pestisitler modern tarımın tamamlayıcı bir bileşenidir. Dünyanın tüm tarımsal ekosistemlerinde üretim süreci bir veya daha fazla pestisit uygulamasına gereksinim duymaktadır. Bu aktif maddeler özellikle hastalık, zararlı ve yabancı otları öldürmek üzere üretilmişlerdir [2].

Günümüzde dünyada beslenme sorunu artarak devam etmektedir. Bu sorun özellikle az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde ölümlere neden olmaktadır. Artan nüfus karşısında yeni tarım alanlarının açılmaması, erozyon, sanayi bölgeleri ve yeni yolların açılması gibi nedenlerle halen tarım arazisi olarak kullanılan alanlar daraltılmaktadır. Bu nedenle, korunabilen tarım alanlarından en yüksek verimin alınması gerekmektedir [3].

Tarım alanlarında verimin yükseltilmesi için geliştirilen gübreleme, sulama ve toprak işleme gibi kültürel yöntemler yanında birçok kültür bitkisinde hastalık, zararlı ve yabancı otlarla mücadele de kaçınılmazdır. Son yıllarda bulunan biyoteknik yöntemlerle geliştirilen hastalık ve zararlılara karşı dayanıklı ürün çeşitleri de bitki koruma sorunlarını tam anlamıyla çözememiştir. Tarım ilacı kullanılmadığı durumlarda %45-65 arasında değişebilen ürün kayıpları meydana gelebilmektedir. Bu nedenle tarım ilaçları tarımdaki üretimi ve verimliliği arttırmak için günümüzde vazgeçilmeyecek girdiler olarak yer almaktadır [3].

Kültür bitkilerine zarar veren hastalık, zararlı ve yabancı otlara karşı mücadele yöntemleri içinde en başta gelen, en çok ve en kolay uygulanan ve ekonomik olan yöntem kimyasal mücadeledir. Mücadele yöntemleri içinde de %95'in üzerinde bir paya sahiptir [3].

Türkiye'de pestisit tüketimi etkili madde olarak, 1979'a göre 2002 yılında %45,29'luk bir artış göstermiştir. Bu artışa karşın ülkemizde pestisit tüketimi gelişmiş ülkelere göre oldukça düşüktür. Ancak, modern tarım yapılan Akdeniz ve Ege bölgelerindeki tüketim Türkiye ortalamasının çok üzerindedir. Türkiye'de genel olarak az pestisit tüketilmesine karşın, en yoğun tüketilen pestisitler çevre ve sağlık açısından önemli riskler taşımaktadır. Pestisit kalıntıları açısından yapılan çalışmalar, gelişmiş ülkelere oranla Türkiye'de oldukça azdır. Elde edilen sonuçlara göre, bitkisel ürünlerimizde tolerans üstü pestisit kalıntısı içeren ürün sayısı az olmasına karşın, AB ülkelerine giden ürünlerimizin uygun bulunmayan partilerinde pestisit kalıntısı önemli bir sorun olarak görülmektedir. Ülkemizde pestisit kalıntılarıyla ilgili çalışmalar 1959 yılında Ankara Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Enstitü Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nın kurulmasıyla başlamıştır [4].

Bugün tarımsal ürünlerimizin toplam değeri yıllara göre 28-30 milyar dolar civarında ve tarım ilacı kullanılmadığı takdirde ortalama ürün kaybının %65 civarında olabileceği tahmin edilmektedir. Tarım ilacı kullanılmasına rağmen çeşitli sebeplere bağlı olarak bir miktar ürün kaybının olabileceği de düşünülerek; bilgili, bilinçli ve yeterli miktarda ve tavsiyelere uygun tarım ilaçlarının kullanılması ile ülkemizde her yıl yaklaşık 10 milyar dolara yakın bitkisel üretim değeri kazanılmaktadır. Bu değer kullanılacak tarım ilaçlarının değerleri ile mukayese edildiğinde (250-300 milyon dolar) 30 misli bir katma değer sağlandığı görülmektedir. Bu durum tarım ilaçlarının önemini ülkemiz için sayısal olarak ifade etmektedir [3].

Pestisitler, insanlara ve çevredeki diğer canlılara olan zehirliliğin belirlenmesi amacıyla sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflandırmada özellikle akut zehirlilikleri göz önünde tutulur. Sınıflandırma Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yapılır.

Pestisitler çok zehirli, zehirli, orta derecede zehirli ve az zehirli olarak dört sınıfa ayrılırlar. Yurdumuzda da pestisitlerin toksikolojik sınıflandırılması ile ilgili bir yönerge vardır.

Pestisitler hedef olmayan organizmaya çeşitli yollarla girmekte ve organizmada sinir sistemi, endokrin sistemi, bağışıklık sistemi, karaciğer, kas, kalp, kan, boşaltım ve diğer sistemleri etkileyebilmektedir. Pestisitlerin çevrede oluşturduğu kalıntılar çok yönlü ve karmaşık özelliktedir. Bunlar, birikme özelliğine sahiptir.

Kimyasal maddeler iki tipte zehirlilik gösterirler.

1. *Akut zehirlilik*; tek bir dozda alındığında kısa sürede ortaya çıkan ve belirtileriyle tanımlanabilen zehirliliktir.
2. *Kronik zehirlilik*; uzun süreçte, öldürücü doz altındaki tekrarlı alımlarda ortaya çıkan zehirliliktir.

Akut zehirliliğin ölçüsü LD₅₀ değeridir. LD₅₀ ağız ve deri yolu ile deneme hayvanlarına uygulandığı zaman, bunların %50'sini öldüren dozdur ve mg/kg ile ifade edilir. Düşük LD₅₀ değeri o bileşiğin zehirliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 2.1'de pestisitlerin akut zehirlilik yönünden LD₅₀ (mg/kg) değerleri görülmektedir [5].

Çizelge 2.1. Pestisitlerin akut zehirlilik LD₅₀ (mg/kg) yönünden sınıflandırılması

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

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

Pestisitler hemen hemen her türlü çevresel ögede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, yüzeysel sular ve siste bulunabilmektedir [6].

Pestisitler toprağa, bitkiye veya tohuma uygulanması esnasında maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli taşınımlar sonucu su, hava ve toprağa ulaşarak önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Kullanılan pestisitlerin bir bölümü buharlaşarak atmosferde çevre sorunlarına neden olurken, bir bölümü de fotokimyasal yollarla parçalanarak toksik ya da toksik olmayan maddelere dönüşmektedir. Diğer bir bölümüyse toprakta tutulmakta, toprağı kirletmekte, toprak içerisinde kimyasal ve mikrobiyolojik faaliyetler sonucu parçalanmaktadır. Bir kısmı ise yağmur, sel ve kar suları ile toprak yüzeyinden sürüklenerek nehir, göl ve yer altı sularını kirletmektedir. Hiç pestisit uygulaması yapılmayan kutuplarda yaşayan canlılarda bile Diklorodifenil trikloroetanin (DDT) saptanması pestisitlerin dünyadaki taşınımını göstermektedir. Özellikle pestisitlerin bilinçsiz ve gereğinden fazla kullanımı, depolanması ve artan ilaçların bertarafı konusunda yeterli özenin gösterilmemesi sonucunda çevreye verilen zarar büyümektedir [7].

Pestisitlerin toprakta kalma süresi o toprakta aktif halde bulunduğu süre olarak değerlendirilir. Toprakta kalıcılığı olan pestisitlerin kalıcılık sürelerini belirlemede yarı-ömür (DT_{50}) değeri kullanılır. Bu değer pestisitinin topraktaki derişiminin başlangıç derişiminin yarısına inmesi geçen süreyi ifade etmektedir. Pestisitlerin yarı ömürleri standart laboratuvar koşullarında belirlenmektedir. Pestisitlerin yarı ömrünü etkileyen ana faktörler çevre koşulları ve toprak yapısıdır. Örneğın sülfosülfuronun yarı ömrünün killi-tınlı toprakta (pH 7,6) 32 gün, kumlu-tınlı toprakta (pH 6,8) 35 gün ve tınlı kumlu toprakta (pH 5,8) 52 gün olduğu bulunmuştur [8].

Pestisitler belirli özellikleri taşımalıdır. Her zehirli madde pestisit olarak kullanılmaz ve adlandırılmaz. Zehirli özellik gösteren bir maddenin pestisit olabilmesi için aşağıdaki özellikleri taşıması gereklidir [9]. Bu özellikleri kısaca belirtmek gerekirse:

1. Biyolojik olarak aktif olmalı,

2. Etkili olmalı,
3. Güvenilir olmalı,
4. Yeteri kadar kararlı olmalı,
5. Kullanıcılar açısından güvenilir olmalı,
6. Üçüncü şahıslar açısından güvenilir olmalı,
7. Ticarete probleme sebep olmamalı,
8. Besi hayvanları açısından güvenilir olmalı,
9. Yabani hayata zararlı olmamalı,
10. Faydalı organizmalara zararlı olmamalı,
11. Çevre için kabul edilebilir olmalıdır.

2.2. Pestisitlerin Tarihçesi

“Böcekler 300 milyon yıldır, dünyanın önde gelen fırsatçılarıdır. Bunlar karada ve tatlı sularda en büyük organizma toplulukları halinde bulunmaktadır. Böcekler her yerde bulunmakta ve yıkılmazlığın tek bir türü olarak görünmektedir.” Bu tırnak içindeki sözler, yalnızca gıda maddesi ve barınma için, böcekler ve insanlar arasındaki savaşın temelini teşkil etmekle kalmayıp, ayrıca böcekler tarafından taşınan hastalıkları da kapsamaktadır. Dünya Sağlık Teşkilatının (WHO) tahminlerine göre, insanlar tarafından yetiştirilen tarım ürünlerinin yaklaşık üçte biri böcekler tarafından tüketilmekte veya tahrip edilmektedir [10].

Tarımsal faaliyetlere ve bitkisel ürünlere zarar veren böcekler, yabani otlar ve hastalık etmenleri ile mücadele milattan önceki yıllara kadar uzanmaktadır. Özellikle zararlı böceklerin sebep olduğu zararlar ve bu zararlıların engellenmesi ile ilgili ilk bilgiler eski Mısır, İbrani ve Yunan literatüründe yer almaktadır [11].

Belgelerin gösterdiğine göre insektisitler, M.Ö. 1000 yıl öncesine kadar kullanılmıştır. İlk insektisitlerin esas özelliği, zehirli olmaktan çok fena kokulu olmasıydı. Arseniğin zehir özelliği, M.S. 40 yılından bu yana bilinmekle beraber, 1669’a gelinceye kadar batı dünyasında kullanılmamıştır. Yaklaşık geçen yüzyılın

yarısında, böcek kontrolü için genel bir yöntem olmak üzere, Paris yeşili ve kurşun arsenat gibi kimyasal maddeler kullanılmaya başlanmıştır [10]. Daha sonra cıva ve kurşun metal bileşikleri de kullanıma sokulmuştur. II. Dünya Savaşı'na kadar kimyasal mücadelede sınırlı birkaç madde kullanılmıştır. Bunlar büyük oranda bakır ve cıva tuzları ile kükürt (fungisit), arsenik ve siyanür (insektisit)'dür. Böceklere karşı savaşta pestisitlerin yaygın kullanımı 1940'lı yılların ortalarında başlamıştır. 1875 yılında Almanya'da Zeidler DDT'yi bulmuş ancak bu bileşiğin pestisit özelliği 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller tarafından belirlenmiştir. 1942 yılında piyasaya çıkan DDT yaygın olarak kullanılmış, ancak DDT'nin yavaş bir şekilde parçalanması, yaşayan organizmaların vücudunda birikerek gıda zincirine geçmesi nedeni ile 1979'lu yıllarda kullanımını yasaklanmıştır.

Gerek zararlı böceklere, gerekse bitkisel hastalık etmenlerine karşı 1930'lu yıllara kadar bitki hastalıklarının kontrolünde inorganik ve bitkisel kökenli ilaçların yerini sentetik organik bileşikler almaya başlamış ve pestisit dünyasında yeni bir çığır açılmıştır. Bu yeni dönem içerisindeki tarihsel gelişim şöyledir [11]:

1. 1930-1940: Ziram, Thiram
2. 1942-1950: DDT ve grupları (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Klordan, Heptaklor), Dinokap, Captan, Fenoksi gruplar
3. 1950-1960: Organik fosforlu bileşikler (Metil parathion, Malathion, Diazinon), Karbamat bileşikler (Sevin), Fentin asetat, Dodin.....vs.
4. 1960-1970: Pestisit dünyasının en hızlı geliştiği yıllardır. Bu on yıllık süre içerisinde her kimyasal gruba ait yeni keşifler ve aynı aktif maddenin çeşitli ticari ürünleri piyasada yer almıştır.
5. 1970-1990: Bu dönem sentetik pretroidler dönemi olarak kabul edilebilir.
6. 1990'lı yıllardan günümüze yeni nesil pestisitler üretilmeye devam etmektedir (Doğal bakteriler, Spinozad,vs.).

Türkiye'de ise ilk defa 1965 yıllarında kullanılmaya başlayan pestisitlerle ürün artışında büyük bir gelişme görülmüştür. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı verilerine

göre Türkiye’de her yıl ortalama 30000 ile 35000 ton arasında pestisit kullanılmaktadır [7].

Türkiye’de imal veya ithal edilecek olan pestisitler ister formülasyon ister teknik madde olsun, 6968 sayılı Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Kanunu ve bu kanuna dayalı olarak çıkarılan tüzük ve yönetmelikler çerçevesinde Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı’nın ruhsat ve kontrolüne tabidir. Yönetmelik 17 Şubat 1999 tarihli Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelikte; Avrupa Birliği ve diğer ülkeler ile ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü’nün (FAO) pestisit ruhsatlandırmasında dikkate alınmasını önerdiği pek çok husus; ülke gerçekleri göz önüne alınarak yer almıştır [9].

Pestisit kullanımındaki en büyük sorun, pestisite dayanıklı böcek soyunun gelişmesi ve bir neslin kontrolünden sonra yeni bir neslin ortaya çıkmasıdır. Bu sorun çok sayıda yeni tip bileşiklerin geliştirilmesine neden olmuş ve olmaya da devam edecektir.

2.3. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler kimyasal yapılarına, kullanıldıkları zararlı grubuna, etki şekillerine, formülasyon şekillerine, kullanma tekniğine, ilacın fiziksel haline, kullanıldığı zararlının yer ve konukçu durumuna ve zararlının biyolojik dönemine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler.

2.3.1. Etki ettikleri canlı grubuna göre

Pestisitler etki ettikleri canlı grubuna göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler;

- Herbisit (ot öldürenler)
- İnsektisit (böcek öldürenler)
- Nematisit (nematot öldürenler)

- Afisit (yaprak biti öldürenler)
- Bakterisit (bakteri öldürenler)
- Algisit (alg öldürenler)
- Akarisit (örümcek öldürenler)
- Mollusit (yumuşakça öldürenler)
- Avisit (kuş öldürenler)
- Rodentisit (kemirgen öldürenler)
- Fungisit (mantar öldürenler)

2.3.2. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Pestisitler kimyasal yapılarına göre üç gruba ayrılırlar.

Anorganik pestisitler

Anorganik pestisitler; cıvalı pestisitler, florürlü pestisitler, arsenikli pestisitler, bakırlı pestisitler ve elementel kükürtlü pestisitlerdir. Arsenik, cıva, florür ve bakır içeren pestisitler toprak ve bitkilerde uzun süre kalabilmektedirler. Bakır tuzları geniş kullanım alanına sahiptir ve tarımsal uygulamalarda fungusit ve herbisit olarak kullanılırlar. Uygulandıkları andan itibaren hemen sonra havanın nemi ve karbon dioksitin etkisiyle iyonlaşırlar [12]. Elementel kükürdün fungusit etkisi 1800'lü yıllardan beri bilinmektedir. Toz halinde doğrudan kullanılabilirdiği gibi, ıslanabilir toz olarak formüle edilerek su ile karıştırılarak ta kullanılabilir.

Doğal organik pestisitler

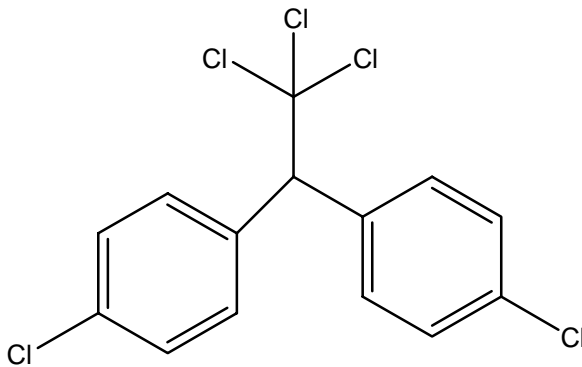
Doğal organik pestisitler genellikle bitkilerden özütleme ile elde edilirler. Elde edilmeleri çok zor olduğu için yaygın olarak kullanılmazlar. Bitkisel kökenli doğal organik pestisitlerden içinde en yaygın bilinenler; nikotin, rotenon ve piretrindir. Bu doğal organik pestisitler derris bitkisinin köklerinden elde edilen zehirli maddelerdir.

Sentetik organik pestisitler

Sentetik organik pestisitler; klorlu pestisitler, fosforlu pestisitler, kükürtlü pestisitler ve karbamatlar olarak sınıflandırılabilir. Bu grupta yer alan pestisitler, inorganik ve doğal organik pestisitlerden daha fazla zehirlidirler. Ayrıca oldukça kararlı olup, doğal ortamda hiç bozunmadan yıllarca kalabilme özelliğine sahiptirler. Özellikle klorlu pestisitlerin, biyolojik organizmaların yağ dokularında birikmeleri yüzünden çevredeki kalıntıları ciddi bir çevre sorunu haline gelmelerine neden olmuştur [13].

Klorlu pestisitler

Bunlar heterosiklik aromatik hidrokarbonların klorlu bileşikleridir. Bu grupta DDT olmak üzere siklodienlerin çeşitli klorlu türevleri (dieldrin, aldrin, endrin, heptaklor, klordan, toksafen, lindan) ve heksakloro sikloheksan bulunmaktadır. Bu maddeler suda çözünmezler ve oldukça dayanıklı maddelerdir, toprakta ayrışmadan uzun süre kalabilirler. Bu nedenle çevre bakımından oldukça zararlıdır. Klorlu pestisitlerin çoğu uzun ömürlüdür [13].

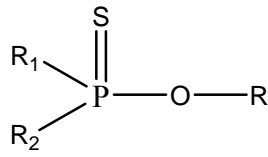


Şekil 2.1. DDT'nin molekül yapısı

Fosforlu pestisitler

Organik fosforlu pestisitler iki özelliğe sahiptirler. Birinci özellikleri omurgalılar üzerinde klorlu pestisitlerden daha fazla akut zehirlilik göstermeleri, ikinci özellikleri

ise kalıcı olmamalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı tarımsal uygulamalarda kalıcı klorlu pestisitlerin yerine kullanılmaktadırlar. Fosforlu pestisitlerin çok geniş bir etki alanı vardır. Ayrıca bu pestisitlerin büyük bir kısmı suda ve toprakta biyolojik olarak ayrışabilmektedir. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı Şekil 2.2’de verilmektedir [14].



Şekil 2.2. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı

Fosforlu pestisitler alkollerin ortofosforik asitle reaksiyonu sonucu oluşan esterlerdir. Şekil 2.2’den görüldüğü gibi organik fosforlu pestisitler fosfat esteri yapısındadır ve R_1 ile R_2 bir alkil gruptur. $-\text{R}$ grubunun farklı gruplarla yer değiştirmesi sonucu farklı pestisit türevleri elde edilebilir. Alifatik gruplar ile alifatik türevler, fenil grupları ile fenil türevleri ve hidroksil grupları ile hidroksil türevleri elde edilebilir.

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

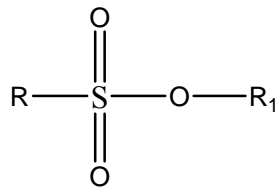
Organik fosforlu pestisitlerin zehir etkileri, canlılardaki kolinesteraz (ChE) ve asetil kolinesteraz (Ach) enzimlerinin etkinliklerini gidermeleridir. Bunun sonucunda canlıların sinir sistemleri etkilenmektedir [12]. Çizelge 2.2’de organik fosforlu pestisitlerin sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [15].

Çizelge 2.2. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri

Etkin madde	Akut zehirlilik (LD ₅₀ , 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.



Şekil 2.3. Kükürtlü pestisitlerin genel yapıları

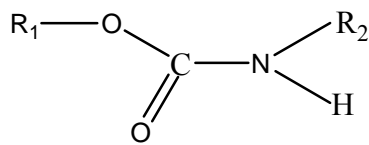
Organik kükürtlü pestisitler böceklerde çok düşük zehirliliğe sahiptir. Genelde peynir kurdu ile mücadelede kullanılmaktadır. Çizelge 2.3’de organik kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. 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
Karbufuran	-	Furadan	5
Tiyodikarb	66	Larvin	37,5

Karbamatlar

Çoğunlukla insektisit olarak kullanılan karbamatlı pestisitler karbamik asit türevleridir. Karbamat grubu pestisitlerin kimyasal yapısı Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4. Karbamat grubu pestisitlerin genel yapıları

Genelde R₂ 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. 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 insektisitlerden karbaril; çimen ve bahçe insektisiti olarak, aldikarb ve karbofuran; toprak insektisiti ve nemotositi olarak, tiyodikarb; pamuk, mısır ve soya fasulyesinde insektisit olarak, propoksür ve bendiyokarb; evsel insektisit olarak kullanılırlar.

2.4. Triazin Grubu Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler

Yaklaşık altmış yıldan bu yana, triazinler 50'den fazla üründe zararlı otların kontrolünde kullanılmaktadır. Triazin grubu herbisitler, özellikle de atrazin için çevre ve insan sağlığı üzerine çok sayıda bilimsel araştırma yapılmıştır. İlk triazin bileşiği 1952 yılında J.R. Geigy tarafından İsviçre'de keşfedilmiştir. Günümüzde triazin herbisitleri 100'den fazla ülkede tescil edilmiş ve çok sayıda tarım ürününde ve tarımsal faaliyetlerde kullanılmaktadır [16].

Triazin grubu pestisitler çoğu tarım ürününün üretiminde geniş yapraklıların ve çimenlerin kontrolü için dünyada yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu pestisitler çevrede oldukça kararludur ve toprakta, tarım ürünlerinin yüzeyinde birikerek çevre ve sağlık açısından oldukça riskli sonuçlar ortaya çıkarmaktadırlar [17,18].

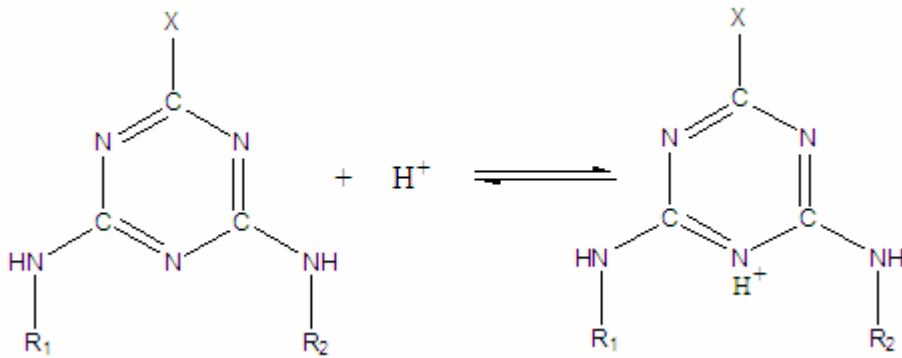
Triazin herbisitleri özellikle şeker kamışı, buğday, mısır, ananas, baklagiller, şeker pancarı, patates, pamuk, elma, ceviz, badem, armut, şeftali ve üzüm gibi tarım ürünlerinin yanı sıra ormancılık faaliyetlerinde de kullanılmaktadır [16]. Triazin herbisitlerinin tahıl ve diğer bazı ürünlerin üretiminde bu kadar yaygın yer almasının ve önemli olmasının nedeni, diğer herbisitler ile karışarak aynı anda kullanılabilmesi ve çok sayıda zararlı otun kontrolünde geniş bir etki gösterebilmesidir [11].

Heterosiklik bileşiklerin önemli bir grubunu oluşturan, altılı halkada üç azot atomuna sahip triazin molekülünü içeren bileşikler geniş bir biyolojik aktivite göstermektedir. Bu bileşikler başlıca herbisit olmak üzere, insektisit, fungusid, antiülser,

antibakteriyel ve larvazid özellik göstermektedirler. Ayrıca 1,2,4-Triazinlerin, özellikle anti HIV ve kanser tedavisinde kullanılmaları, söz konusu türevlerinin sentezlerine ilişkin çalışmaların artmasına yol açmıştır [19].

2.4.1. Triazinlerin kimyası

Triazinler, kovalent bağ oluşumunda halkada bulunan azot atomunun elektron çiftini vermesinden dolayı Lewis bazlarıdır. Sulu sistemlerde, triazinler ortamın pH'sına ve bileşiğin pKa değerine göre nötr veya protonlanmış (katyonik) halde bulunurlar. Halkadaki en bazik karakterli ve protonlanmış birim, elektronca zengin alkil amino zincirleri arasındaki 5 konumundaki azottur [20]. s-Triazinler (simetrik triazinler) bir benzen halkasındaki üç karbonla azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan moleküllerdir.

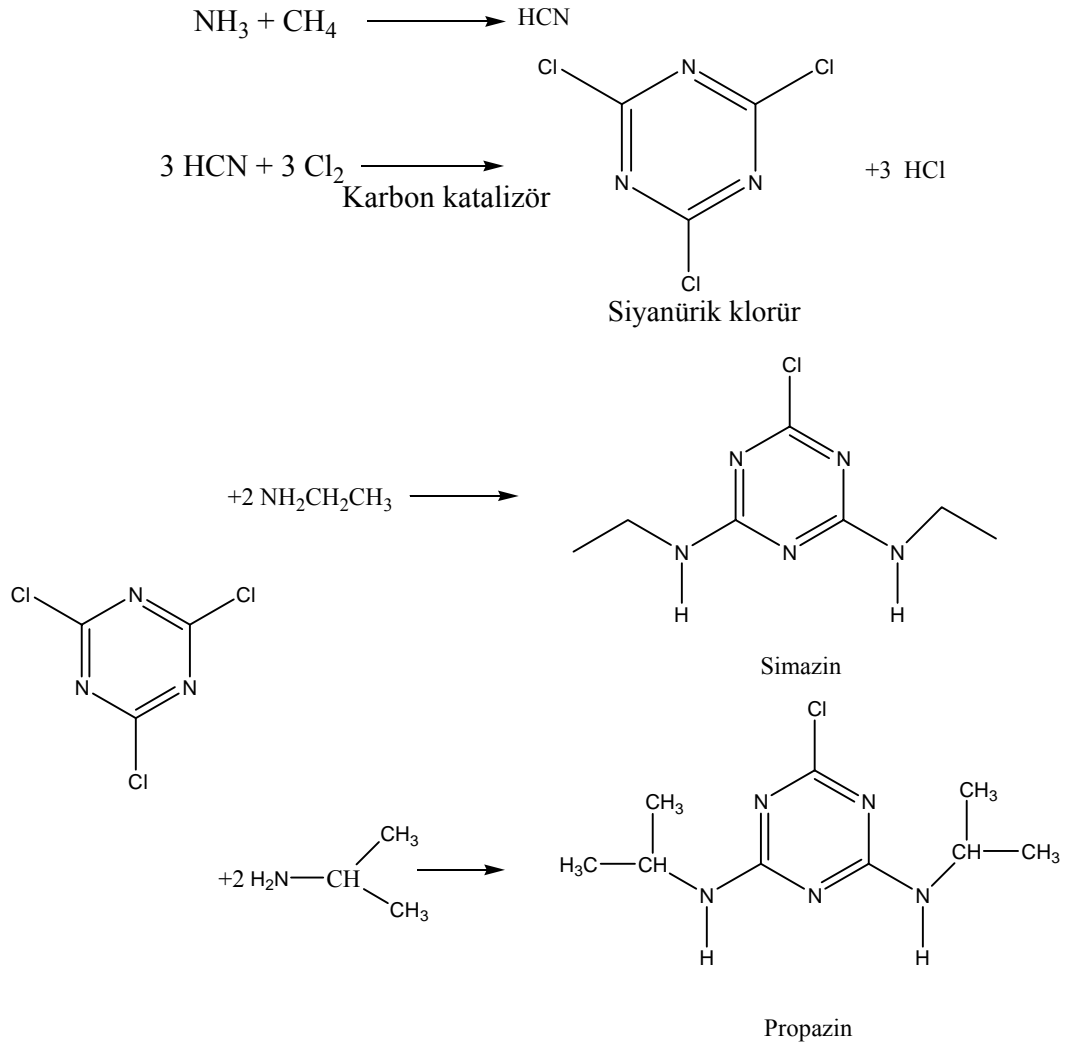


Şekil 2.5. s-Triazinlerin protonlanması

Halkanın 2 pozisyonundaki sübtütisyon s-triazin bileşiklerinin bazikliğini büyük ölçüde etkiler [20]. Kloro-s-triazinler zayıf bazlardır ve pKa değerleri 1,6 ile 1,9 arasında değişir. Metoksi-s-triazinler ve metiltiyo-s-triazinlerin pKa değerleri 4,0 ve 4,8 iken hidroksi-s-triazinlerin pKa değeri 5,0'dır. Toprak çözeltisinde (pH 4,5'den 8,0'a kadar değişir) kloro-s-triazinler baskın bir şekilde nötr hallerinde bulunurlar. Metoksi-s-triazinler, metiltiyo-s-triazinler ve hidroksi-s-triazinler, nötr ve bazik toprak çözeltilerinde nötr haldeyken, asidik toprak çözeltilerinde nötr ve protonlanmış halde bulunabilirler [21].

Suda çözünürlük makroskopik bir özelliktir ve bileşiğin hidrofilik veya hidrofobik karakterine bağlıdır. 20 °C’da nötr ortamda s-triazinlerin sudaki çözünürlüğü, 2, 4 ve 6 pozisyonundaki sübstütientlerin özelliklerine de bağlı olarak 5 mg/L ile 3000 mg/L arasında değişir [22]. Halkadaki azot atomlarının serbest elektron çiftleri su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturma eğilimindedir ve bu yüzden triazin halkası hidrofiliktir. Diğer taraftan, 4 ve 6 pozisyonlarındaki alkil amino grup zincirleri hidrofobiktir. Triazin halkasının hem hidrofilik hem de hidrofobik fonksiyonel gruplara sahip olmasından dolayı, triazinler deterjanlar ve fosfolipitler tarafından da çözülebilir. Sulu sistemlerin pH değeri triazin çözültisinin pKa değerine yaklaştığında, triazinlerin protonlanması ve çözünürlüğü hızlı bir şekilde artmaktadır [21].

Triazin bileşiklerinin sentezinde ilk basamakta, amonyak ve metan gazı reaksiyona girerek hidrojen siyanür oluşturur. Daha sonra hidrojen siyanür, karbon katalizörü varlığında klorür ile reaksiyona girerek siyanürik klorür oluşturur. Triazin grubu pestisitlerin sentezi bu temel yapıya istenilen sübstütientlerin uygun koşullarda bağlanması ile sentezlenebilir. Şekil 2.6’da metandan başlayarak siyanürik klorür oluşumu ve triazin grubuna ait bazı pestisitlerin sentezi gösterilmektedir [23].



Şekil 2.6. Bazı triazin pestisitlerinin sentezindeki basamaklar

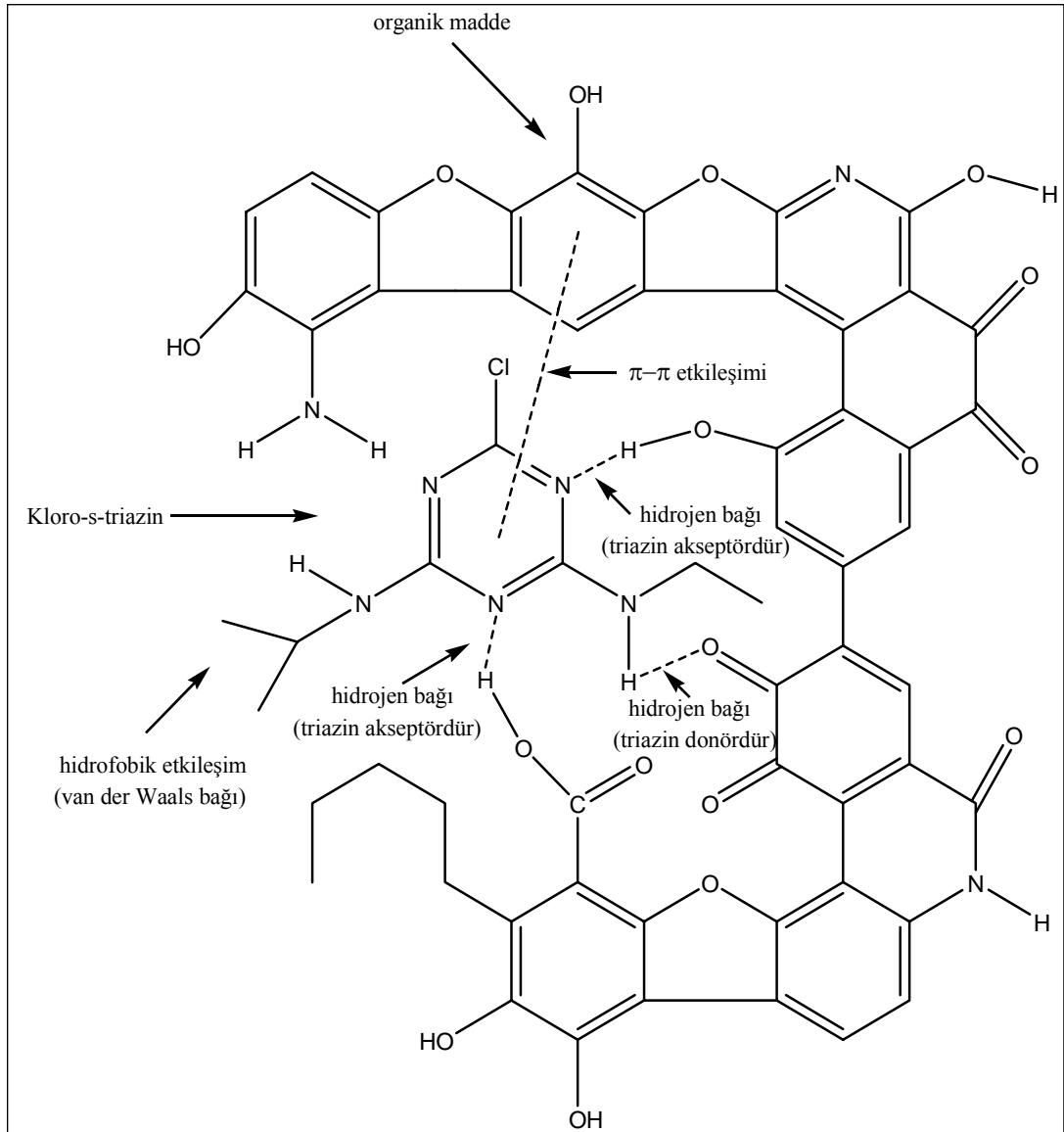
2.4.2. Topraktaki organik maddeler ile triazinlerin etkileşimi

Toprak organik maddeleri ve de toprakta yüksek oranda bulunan humik asit ve fulvik asit, triazinler ile yüksek etkileşim kapasitesine sahiptir. Toprak organik maddeleri triazinlerin tutulması ve triazin ile organik madde etkileşim mekanizmasını yönlendirmesi açısından oldukça önemlidir.

Triazin herbisitlerinin topraktaki süreci dönüşüm, tutulma (bağlanma) ve taşınım olmak üzere üç ana kısımda incelenir. Bu etkileşimler toprağın özelliklerine oldukça

bağlıdır. Dönüşüm hem biyolojik hem de abiyotik bozunma ile ilgilidir. Toprak; içerisinde yaşayan organizmalar, çeşitli organik materyaller ve mineraller ile karmaşık bir ortamdır ve iyonik, polar ve apolar olmak üzere farklı yüzeyler içerir. Toprağın iyonik ve polar yüzeyleri triazin molekülünün polar fonksiyonel grupları ile etkileşir.

Toprak organik maddeleri ile triazinlerin etkileşimi (bağlanması) bazı mekanizmalar içermektedir. Şekil 2.7’de toprak organik maddeleri ile kloro-s-triazinler arasındaki olası etkileşimler gösterilmektedir. Toprak ortamının pH’sında (pH 4-8), triazin halkasındaki azot atomları ile toprak organik maddelerinin asidik karakterli karboksilik, fenolik ve amit organik fonksiyonel grupları arasındaki hidrojen bağları oldukça güçlüdür. Triazin yapısındaki amin gruplarının protonları organik maddenin başta kinon, ketonik ve aldehit grupları gibi elektronegatif merkezleri ile hidrojen bağları oluşturur. Sistemin pH’sı triazin bileşiğinin pKa değerine yakın ve organik maddenin asidik fonksiyonel gruplarının pKa değerinin altında olduğunda hidrojen bağı oluşumu baskındır [24, 25]. Organik maddenin aniyonik fonksiyonel grupları ile triazinler etkileşime girdiğinde, sistemin pH değeri triazinin pKa değerine yakın ve organik maddenin asidik karakterli fonksiyonel gruplarının pKa değerinin üstünde olduğunda iyonik bağ oluşumu baskındır. Toprak numunelerinde, bu etkileşimler pKa değeri 2,0’ın altında olan kloro-s-triazinler için nadiren görülürken, pKa değeri 4,0 ile 4,8 olan metoksi- ve metiltiyo-s-triazinler için yaygındır. Bununla birlikte, pKa değeri 5,0 ile 6,0 arasında olan hidroksi-s-triazinler için iyonik bağ oluşumları baskındır [26, 27].



Şekil 2.7. Toprak organik maddeleri ile kloro-s-triazinler arasındaki olası etkileşimler

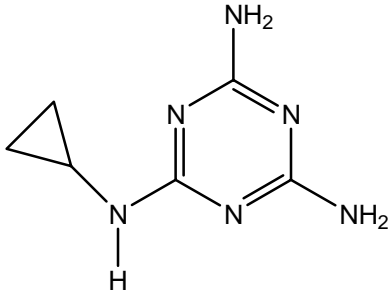
2.5. İncelenen Pestisitler ile İlgili Genel Bilgiler

Bu tez kapsamında çalışılan siyromazin, anilazin ve siyanazin pestisitleri ile ilgili genel bilgiler aşağıda sunulmuştur.

2.5.1. Siyromazin

Siyromazin triazin grubu bir insektisit olup melamin bileşiğinin siklopropil türevidir.

En yaygın olarak karıncaların ve diptera (sinek) sınıfı zararlıların larvalarına karşı kullanılan sistemik özelliklere sahip böcek büyüme düzenleyici bir insektisittir. Ayrıca veterinerlikte vücut dışı parazitlerin gelişiminin önlenmesi amacı ile de kullanılmaktadır. Siyromazin pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.

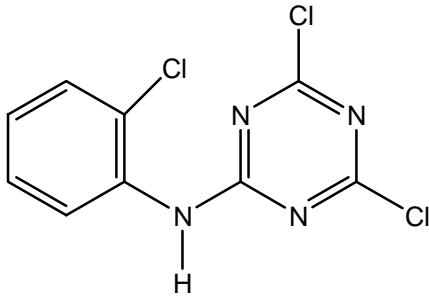


Şekil 2.8. Siyromazin aktif maddesinin kimyasal yapısı

Siyromazinin molekül formülü $C_6H_{10}N_6$ ve IUPAC isimlendirilmesi, N-siklopropil-1,3,5-triazin-2,4,6 triamin'dir. Siyromazin kimyasal olarak triazin grubunda olan bir pestisittir. Siyromazin pestisitinin molekül kütlesi 166,2 g/mol olup, beyaz kristal yapıdadır. Erime noktası 223,2 °C'dur. Sudaki çözünürlüğü 13,0 g/L (25 °C), metanoldeki çözünürlüğü 17,0 g/L (25 °C), asetondaki çözünürlüğü 1,4 g/L (25 °C) diklormetandaki çözünürlüğü 210 mg/L (25 °C) ve toluendeki çözünürlüğü ise 11,0 mg/L (25 °C)'dir.

2.5.2. Anilazin

Anilazin pestisiti buğday, arpa, elma, şeftali, kabakgiller ve bağda küllenmeyi önleyen bir fungusittir. Anilazin pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.



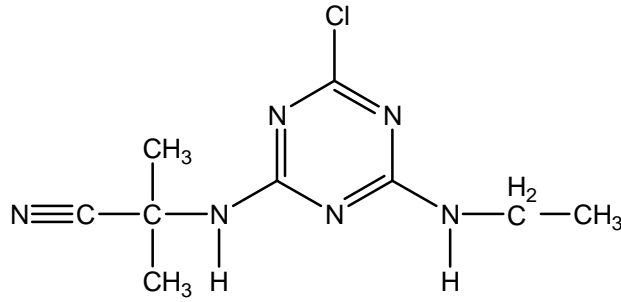
Şekil 2.9. Anilazin aktif maddesinin kimyasal yapısı

Anilazinin molekül formülü $C_9H_5Cl_3N_4$ ve IUPAC isimlendirmesi, 4,6-dikloro-N-(2-klorofenil)-1,3,5-triazin-2-amin'dir. Anilazin kimyasal olarak triazin grubunda olan bir pestisitir. Anilazin pestisitinin molekül kütlesi 275,53 g/mol, erime noktası 159,0-160,0 °C'dur. Sudaki çözünürlüğü 8,0 mg/L (20 °C), toluendeki çözünürlüğü 40 g/L (20 °C) ve heksandaki çözünürlüğü 1,7 g/L (20 °C)'dir.

Anilazin yaklaşık 80 tane s-triazin bileşiği arasında tarımsal alanda kullanılabilecek fungusitlerden birisidir. Anilazin oldukça geniş etki alanı olan bir fungusittir ve çimlerde, tahıllarda, kahvede, sebzelerde ve diğer ürünlerde, süs bitkilerinde, domates bitkisinde çeşitli hastalıklara karşı etkilidir. Diğer fungusitler ve insektisitler ile karıştırılarak kullanılabilir. Anilazinin etki mekanizması konusunda çok kısıtlı bilgiler olmasına rağmen, hücresel sülfidril ve amino gruplarını etkilediği düşünülmektedir. Fungal sporlar tarafından çok hızlı ve kuvvetli bir şekilde absorbe edilir. Fungusların bu fungusiti parçalayacak kendilerine özgü tiyol ve amino grupları yoktur. Topraktaki parçalanması çok hızlıdır ve yarı ömrü 2 gündür. Bu tip bileşiklerin fungusit özelliği fenil amino yapısı ile ilgiliyken, alkil amino türevleri herbisit etkiye sahiptir [28].

2.5.3. Siyanazin

Siyanazin pestisiti gül, tütün, domates, biber, patlıcan, salatalık, çilek ve bağda küllenmeyi önleyen bir fungusittir. Siyanazin pestisitinin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.10. Siyanazin aktif maddesinin kimyasal yapısı

Siyanazin molekül formülü $C_9H_{13}ClN_6$ ve IUPAC isimlendirilmesi, 2-(4-kloro-6-etilamino-1,3,5-triazin-2-ilamino)-2-metil-propiononitril'dir. Siyanazin kimyasal olarak triazin grubunda olan bir pestisitdir. Siyanazin pestisitinin molekül kütlesi 240,7 g/mol, erime noktası 167,0 °C'dur. Sudaki çözünürlüğü 171,0 mg/L (25 °C), toluendeki çözünürlüğü 40 g/L (20 °C) ve heksandaki çözünürlüğü 1,7 g/L (20 °C)'dir.

2.6. Triazinlerin Tayin Yöntemleri

Artan dünya nüfusu ile birlikte kullanım oranı her gün artan pestisitlerin gıda ve çevre numunelerindeki tayinlerinin doğru ve güvenilir bir yöntemle yapılması gerekmektedir. Pestisit tayinlerinde en çok kullanılan analitik yöntemler kromatografik yöntemlerdir. Triazin grubu herbisitler ve bunların toprak, su gibi ortamlardaki tayinleri için literatürde daha çok yüksek performanslı sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi gibi kromatografik yöntemler yer almaktadır. Kromatografik yöntemlerin yanı sıra, metal içeren pestisitler için de ayrıca atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanılabilir. Ancak elektroanalitik teknikler de su, toprak, bitki ve gıda gibi farklı ortamlardaki triazin grubu pestisitlerin tayininde literatürde geniş bir yer tutmaktadır.

2.6.1. Kromatografik ve spektroskopik yöntemler

Ma ve çalışma arkadaşları [29], triazin grubu pestisitlerden atrazinin çevre sularındaki tayinini GC/MS ile gerçekleştirmişlerdir. Su numunelerine ilk olarak, silika bağlı C₁₈ kartuşu kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile ön zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Bunun için Hong Kong çevresinde bulunan nehirlerden toplanan su numunesinin bir litresine 200 ppt atrazin eklenmiştir. C₁₈ kartuşu etil asetat ve metanol içeren karışım ile yıkandıktan sonra su numunesi 10 mL/dakika akış hızı ile kartuştan geçirilmiş ve daha sonra kartuşta absorbe olan atrazin 2 mL etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen numuneye 0,05 gram susuz sodyum sülfat eklenerek ortamdaki su uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda atrazin için gözlenebilirlik sınırı 1,7 ppt, su numunelerine eklenen 200 ppt atrazin için geri kazanım değerleri ise %90,5±3,5 olarak hesaplanmıştır. Çevre suyu numunesindeki atrazin miktarı ise 3,9-9,7 ppt bulunmuştur.

Min ve çalışma grubu [30], triazin yapısındaki atrazin ve türevleri olan diizopropil-atrazin ve deetil-atrazinin su ve toprak numunelerindeki tayinini GC/MS ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada toprak numunelerinden analitlerin ekstraksiyonu için su, metanol, aseton ve etil asetat gibi farklı çözücüler kullanılmış ve atrazin ile türevleri için en uygun çözücünün %50 metanol-su karışımı olduğuna karar verilmiştir. 10 gram toprak numunesine eklenen 100 µg/L triazin bileşikleri için toplam 40 mL çözücü kullanılmıştır. Numuneler kromatografik olarak analiz edilmeden önce, karbon nano tüp kullanılarak hazırlanmış olan kartuştan geçirilmiştir. Su numunesine eklenen 0,3 µg/L triazin bileşikleri için geri kazanımlar diizopropil atrazin, deetilatrazin ve atrazin için sırası ile %105,35 ± 7,63; 109,68 ± 7,39 ve 91,34 ± 11,31 olarak hesaplanmıştır. Toprak numunelerinde ise 3,0 µg kg⁻¹ triazin bileşikleri için geri kazanımlar yine sırası ile %73,73 ± 2,34; %77,87 ± 3,70 ve %88,74 ± 8,66 olarak bulunmuştur.

Zhou ve arkadaşları [31], siyanazin, klorotoluron ve klorbenzuronun su numunelerindeki eş zamanlı tayini için kolon sıvı kromatografisi ile bir yöntem

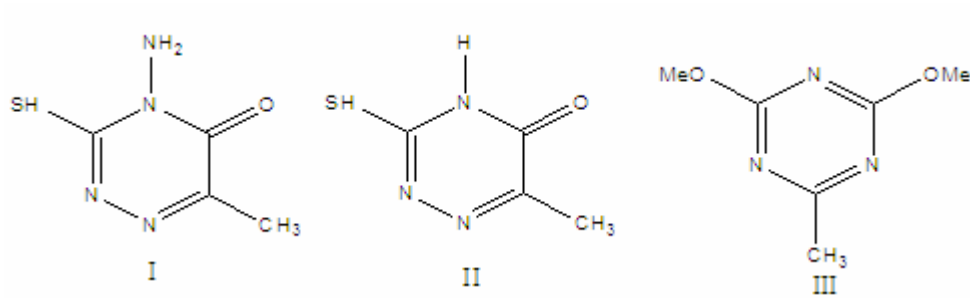
geliştirmişlerdir. Çalışmada katı faz ekstraksiyonu için çok duvarlı karbon nano tüpten hazırlanan kartuşlar kullanılmıştır. Çalışmada 0,1 gram karbon nano tüp ile kartuşlar hazırlandıktan sonra; akış hızı, numune pH'sı ve numune hacmi gibi parametrelerin en uygun değerleri belirlenmiştir. Hareketli faz olarak metanol/su karışımı (%76/24, v/v), akış hızı 0,5 mL/dakika ve enjeksiyon hacmi 20 µL olarak belirlenmiştir. Katı faz ekstraksiyonunda önemli bir faktör olan numune pH'sı ise 7,0 olarak seçilmiştir. Belirlenen deneysel çalışma koşullarında siyanazin, klorbenzuron ve klortoluron için gözlenebilir sınırları sırası ile 0,015; 0,012 ve 0,034 ng/mL'dir. Siyanazin ve klortoluron için çalışma aralığı 0,4-40 ng/mL, klorbenzuron için ise 0,8-80 ng/mL'dir. Su numunelerine eklenen pestisitlerin geri kazanım değerleri %87,8 ile %110,1 arasında bulunmuştur.

Türker ve Sezer [15], alevli atomik absorpsiyon spektrometrik (FAAS) yöntemini kullanarak, Çinko etilenbisdiyo-karbamat (zineb) ve demir(III) dimetildiyokarbamatın (ferbam) tayini için dolaylı bir yöntem geliştirmişlerdir. Fungisitlerin parçalanmasıyla açığa çıkan metaller FAAS ile tayin edilmiş ve zineb ve ferbam içeriği, metal ile karşılık gelen fungusit arasındaki stokiometrik ilişki kullanılarak hesaplanmıştır. Yöntem, zineb ve ferbam tayini için su, domates ve buğday danesi analizine başarıyla uygulanmış ve fungusitler, %5'ten daha düşük bağıl standart sapma ve bağıl hata ile tayin edilmiştir.

2.6.2. Elektrokimyasal yöntemler

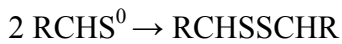
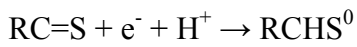
Farzinnejad ve çalışma grubu [32], susuz ortamda dimetil formamid içerisinde 4-amino-6-metil-3-tiyo-1,2,4-triazin-5-on (I), 6-metil-3-tiyo-1,2,4-triazin-5-on (II) ve 2,4-dimetoksi-6-metil-1,3,5-triazin (III) bileşiklerinin elektrokimyasal indirgenmesini diferansiyel puls voltametri (DPV), dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kulometri tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Voltametrik ve spektroskopik çalışmalardan yararlanarak tiyo-triazin ve triazin bileşiklerinin elektrokimyasal indirgenme mekanizmalarını önermişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda tiyol grubu içeren I ve II bileşiklerinin benzer redoks davranışına sahip

olduğu görülmüş ve her iki bileşik içinde iki katodik pik elde edilmiştir. Ancak tiyol grubu içermeyen III bileşiği için sadece tek katodik pik elde edilmiş ve bu pikin I ve II bileşiklerinin ikinci pikleri ile aynı potansiyelde ortaya çıktığı gözlenmiştir.



Şekil 2.11. I, II ve III triazin bileşiklerinin molekül yapıları

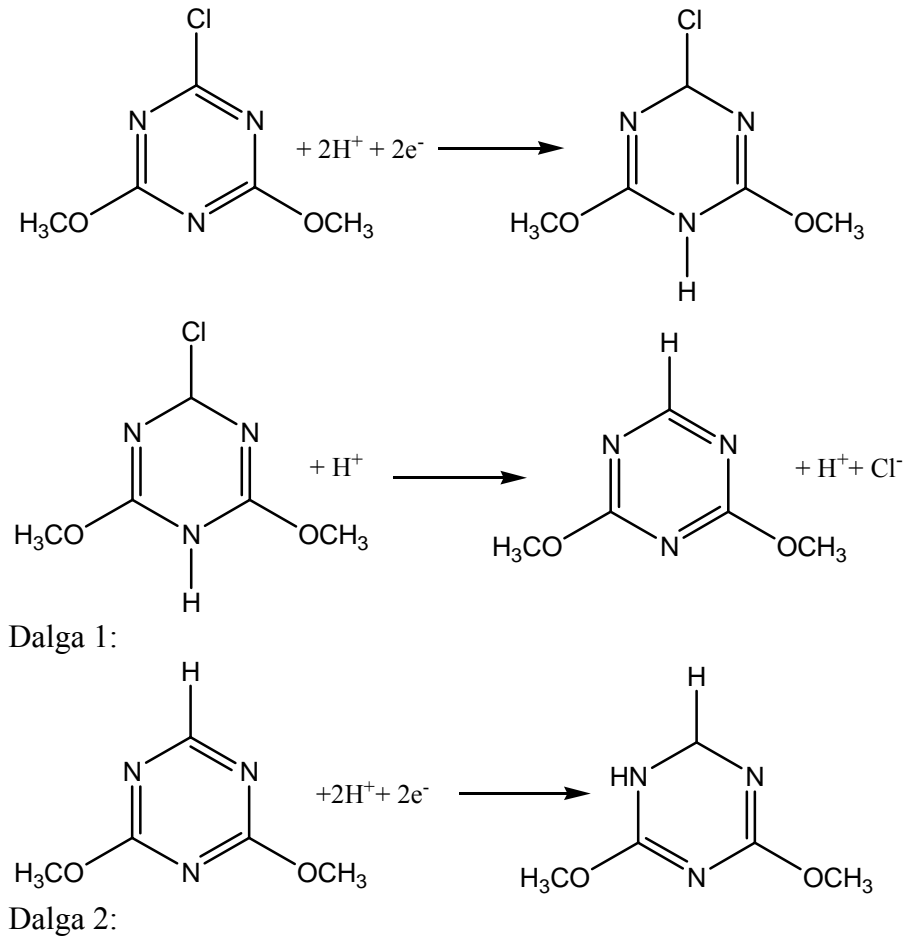
Çalışma sonucunda elde edilen verilerden; ilk katodik pikin aşağıda verilen reaksiyona göre; bir elektronlu bir proses ile tiyol grubunun dimer (disülfid) oluşturarak indirgenmesi (bir elektron) sonucunda, ikinci katodik pikin ise iki elektronlu bir proses ile triazin halkasının indirgenmesi sonucunda ortaya çıktığı önerilmiştir. Çalışmada monomerlerin elektrokimyasal davranışına fiziksel ve elektrokimyasal parametrelerin etkisi de incelenmiş ve farklı şartlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan elektrot reaksiyonlarının tamamen tersinmez olduğu görülmüştür.



İbrahim ve çalışma arkadaşları [33], asılı cıva damla elektrot kullanarak amitraz bileşiğinin tayini için adsorptif sıyırma voltametri ile bir yöntem geliştirmişlerdir. Diferansiyel puls voltametri için en uygun parametreler belirlendikten sonra, - 0,5 V biriktirme potansiyeli ve 30 saniyelik biriktirme süresi ile gözlenebilme sınırı $2,3 \times 10^{-9}$ M olarak hesaplanmıştır. Dönüşümlü voltametri sonuçları bu bileşiğin cıva yüzeyinde adsorpsiyon kontrollü olarak indirgenildiğini göstermektedir. Çalışmada farklı iyon ve pestisitlerin girişim etkilerinin yanı sıra toprak ile su numunelerine

eklenen amitrazın tayini de gerçekleştirilmiş ve numunelere eklenen amitrazın geri kazanım değerleri ortalama olarak %91 ile %96 arasında bulunmuştur.

Mellado ve diğerleri [34], s-triazin grubu bir pestisit olan 2,6-dimetoksi-4-kloro-1,3,5-triazinin indirgenmesini doğru akım ve diferansiyel puls polarografisi ile cıva elektrot yüzeyinde incelemiştir. Yapılan çalışmada doğru akım polarografisinde asidik ortamda triazinin pestisitinin indirgenmesine ait iki dalga görülürken pH 6,5'dan sonra herhangi bir sinyal görülememiştir. Doğru akım polarografisinde ortaya çıkan bu dalgalar için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.

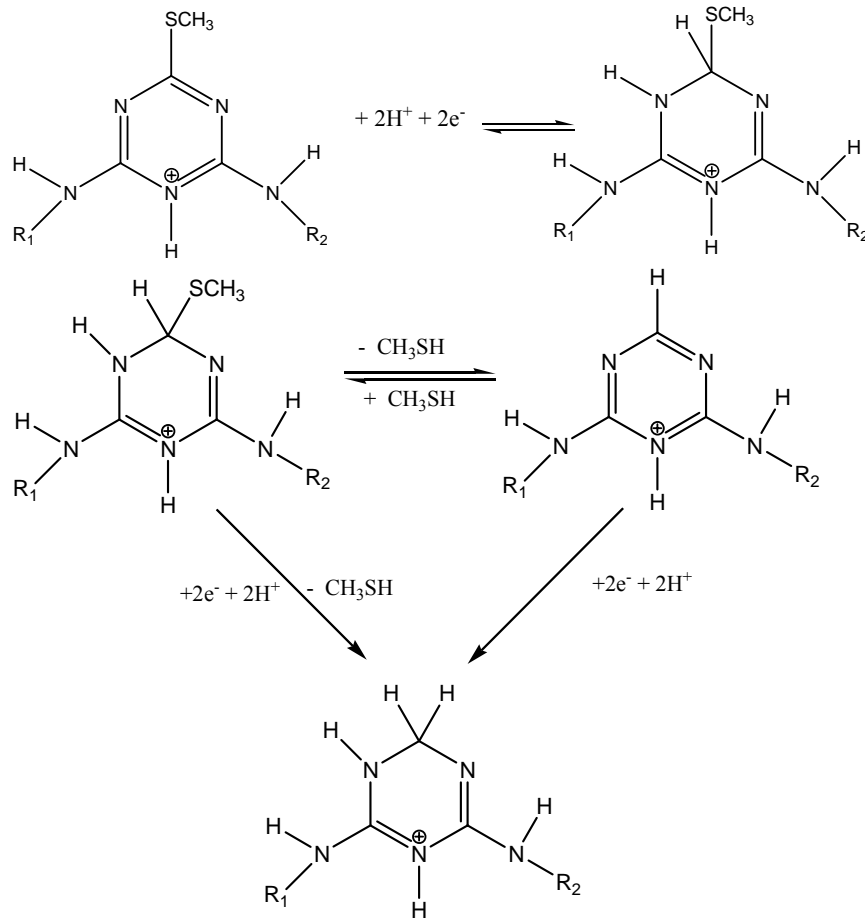


Şekil 2.12. 2,6-dimetoksi-4-kloro-1,3,5-triazinin indirgenme mekanizması

Yukarıdaki mekanizmada ilk pik iki elektronlu bir indirgenme mekanizması ile yapıdan Cl^- 'nin ayrılması sonucu 2,4-dimetoksi-1,3,5-triazin oluşumuna, ikinci pik

ise yine iki elektronlu bir indirgenme mekanizması ile 1,6-dimetoksi-1,3,5-triazin oluşumuna aittir.

Higuera ve diğerleri [35], s-triazin türevi bileşiklerin elektrokimyasal indirgenmesini doğru akım polarografisi ve diferansiyel puls polarografisi ile incelemişlerdir. Çalışmada ametrin (2-metiltiyo-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazin), dimethametrin [2-metiltiyo-4-etilamino-6-(1,2-dimetilpropil)amino-1,3,5-triazin] ve simetrin [2-metiltiyo-4,6-di(etilamino)-1,3,5-triazin] bileşikleri kullanılmıştır. Tüm s-triazin türevi bileşikler için 2,25 M H₂SO₄ ve asetik asit ile fosforik asit kullanılarak hazırlanan pH 6,5 destek elektrolit ortamlarında iki katodik pik elde edilmiş ve daha yüksek pH'larda ise herhangi bir pik görülmemiştir. Metiltiyo grubu içeren s-triazin türevi bileşiklerin indirgenme mekanizması tiyometil grubunun ayrılmasını içerir.



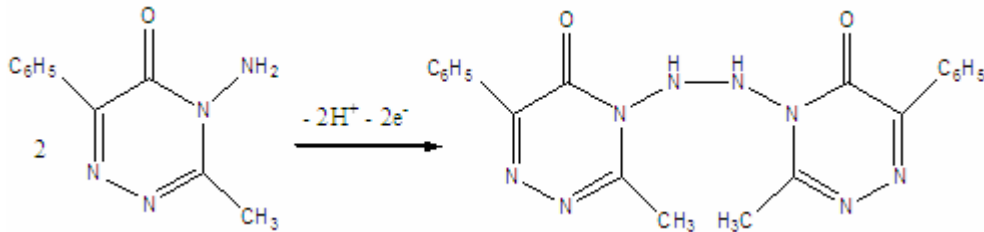
Şekil 2.13. Simazin bileşiğinin elektrokimyasal indirgenme mekanizması

Higuera ve çalışma arkadaşları [36], simazin [2-kloro-4,6-di(etilamino)-1,3,5-triazin] bileşiğinin cıva elektrot ile elektrokimyasal indirgenmesini çalışmışlardır. Bu çalışmada s-triazin türevi olan simazin polarografik (DC ve DP) ve voltametrik olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, 2,25 M H₂SO₄ çözeltisi ve pH 5,0'a kadar olan ortamlar da gerçekleştirilmiştir. pH 5,0'den sonraki pH'larda simazinin indirgenmesine ait herhangi bir sinyal elde edilmemiştir. Diferansiyel puls polarografisi çalışmalarında simazinin indirgenmesine ait farklı potansiyellerde iki pik görülmüştür.

Morais ve çalışma arkadaşları [37], triazin grubu bir herbisit olan atrazinin, toprak numunelerindeki tayinlerini altın mikro elektrot kullanarak Ads.ASV ile gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada Portekiz'in kuzey bölgesinden toprak örnekleri toplanmıştır. Toprak örneklerinin fiziksel özellikleri incelenmiş ve pH değeri 5,8, organik madde içeriği %8,4 ve su içeriği %1,8 olarak bulunmuştur. 5 gramlık toprak numunelerinden tanık deneyler için kullanılacak olan toprak örneğinin yanı sıra, $2,32 \times 10^{-5}$ M atrazin içeren örneklerde hazırlanmış ve etkileşim için 24 saat bırakılmıştır. Bu süre sonunda hazırlanan tüm numunelere 20 mL diklormetan-metanol (90:10; v/v) içeren karışım eklenmiştir. Numunelere 20 dakika boyunca 115 °C'de, 200 psi basınç altında mikrodalga destekli ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra süzme işlemi yapılmış ve pH 2,0 Britton-Robinson tamponunda analiz örnekleri hazırlanmıştır. SWSV ile atrazin tayininde; frekans değeri 50 Hz, genlik değeri 50 mV, biriktirme süresi 60 s ve biriktirme potansiyeli de 350 mV olarak seçilmiştir. Standart ekleme yöntemi kullanılarak, 1,0 µg/g'lık atrazin içeren toprak örneklerinde geri kazanım değerleri %91,7±2,6 olarak hesaplanmıştır. Aynı numuneler için HPLC ile yapılan analizlerde geri kazanım değerleri ise %91,4 ±6,6 olarak bulunmuştur.

Arranz ve diğerleri [38], triazin grubu bir herbisit olan metamitronun [4-amino-3-metil-6-fenil-1,2,4-triazin-5(4H)-on] elektrokimyasal yükseltgenme özelliklerini silika modifiye edilmiş karbon pasta elektrot kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan elektrot sırası ile kütlece 70:10:20 oranlarında grafit tozu, silika ve mineral

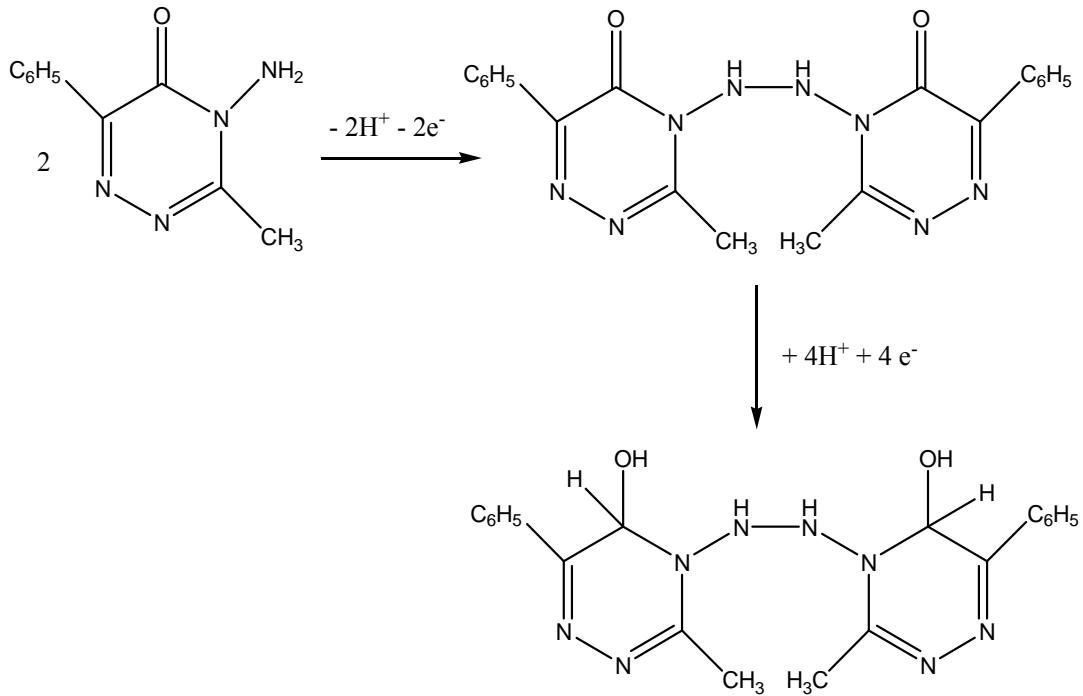
yağının karıştırılması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot her ölçümden önce bazik ortamda, -0,2 V ile 0,7 V arasında gerçekleştirilen üç devirli anodik tarama ile temizlenmiştir. Metamitronun SWV ile analizi için en uygun parametreler incelenmiş ve pH 11,7 Britton Robinson tamponunda, frekans 100 Hz, basamak genliği 100 mV, basamak yüksekliği 10 mV ve biriktirme süresi de 240 s olarak belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalarda 10 ve 30 mV/s arasındaki tarama hızlarında, tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde eğimin 1,04 olarak bulunması metamitronun yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Metamitron molekülündeki en kolay yükseltgenebilen grup, triazin halkasına bağlı amin grubudur. Primer aminlerin yükseltgenmesi ilk olarak bir radikal oluşturur ve arkasından dimerleşme gerçekleşir. Bu mekanizma 2 elektron ve 2 proton ayrılmasını içerir. Bu çalışmada α değerinin 0,54 bulunması metamitronun yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.14. Metamitron bileşiğinin yükseltgenme mekanizması

Arranz ve diğerleri [39], metamitronun elektrokimyasal indirgenmesini silika kullanılarak modifiye edilmiş karbon pasta elektrot ile adsorptif diferansiyel puls voltametri (Ads-DPV) ve Ads-SWV yöntemi ile incelemiştir. Voltametrik yöntemler için en uygun parametreler belirlenerek, her iki yöntem içinde pH 1,9 B-R tamponu ortamında basamak potansiyeli 10 mV, biriktirme süresi 120 s, biriktirme potansiyeli 1200 mV ve karıştırma hızı 3000 rpm olarak seçilmiştir. Kare dalga voltametri için frekans değeri 200 Hz olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında metamitron için DPV’de - 0,542 V ve SWV’de - 0,421 V’da tek bir indirgenme piki elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda gözlenebilir sınırlama sınırı Ads-DPV için $3,66 \times 10^{-10}$ M

ve Ads-SWV için ise $4,22 \times 10^{-9}$ M olarak hesaplanmıştır. Metamitronun dönüşümlü voltametri sonuçları bileşiğin elektrot yüzeyinde tersinmez ve adsorpsiyon kontrollü olarak indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Arranz ve arkadaşları tarafından metamitronun indirgenmesi için önerilen mekanizma aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 2.15. Metamitron bileşiğinin indirgenme mekanizması

Arranz ve çalışma grubu tarafından önerilen bu mekanizmada biriktirme basamağında metamitronun yükseltgenmiş formunun elektrot yüzeyinde adsorplandığı, daha sonrada sıyırma basamağında yükseltgenmiş türün indirgenmiş olduğu belirtilmektedir.

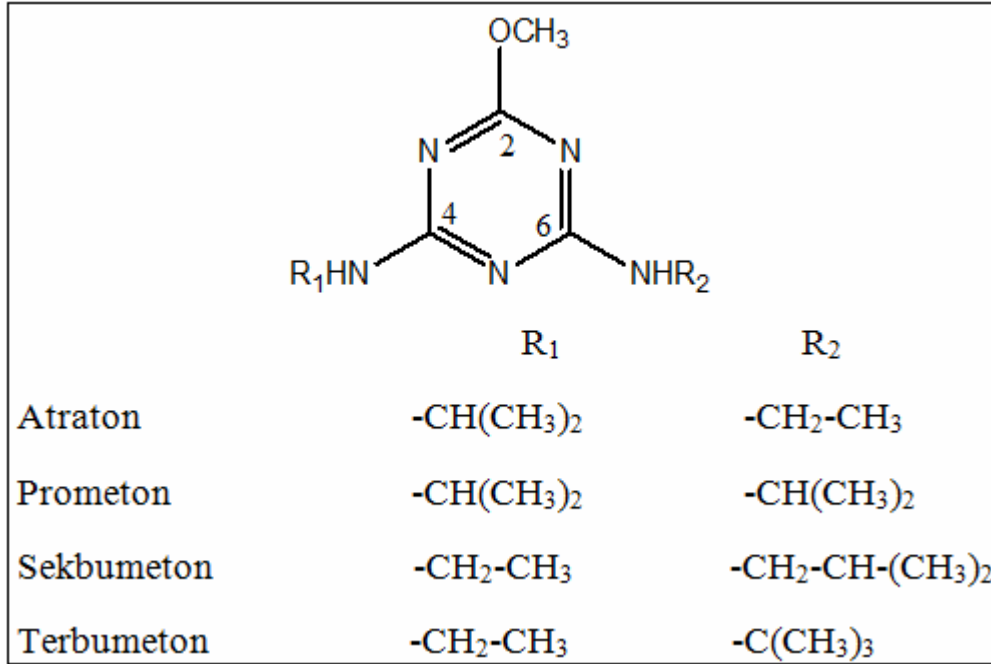
De Souza ve çalışma arkadaşları [40], triazin grubu herbisitlerden atrazin ve ametrinin elektrokimyasal tayini için katı bakır amalgam elektrot ve asılı cıva damla elektrot kullanmışlardır. Çalışmada bu herbisitlerin tayini için yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemi de kullanılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışmada kullanılan elektrodun dört farklı kısmından örnekler alınarak incelendiğinde, kütlece %33,22 cıva ve %66,88 oranında metalik bakır tozu içerdiği

bulunmuştur. Elektrot yüzeyi 0,1 µm'lik alümina tozu ile temizlenmiş ve 0,2 M KCl çözeltisinde -2,20 V'da 300 s'lik potansiyel uygulaması ile aktive edilmiştir. Herbisit uygulamasından sonraki her deneyde ise azot gazı ortamında 60 saniyelik biriktirme süresi ile -2,0 V'da potansiyel uygulaması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda atrazin herbisiti için gözlenebilme sınırı; katı bakır amalgam elektrot, asılı cıva damla elektrot ve kromatografik yöntem için sırası ile 3,06; 4,54 ve 3,19 µg/L olarak hesaplanmıştır. Ametrim herbisiti için ise gözlenebilme sınırları yine sırası ile 3,78; 5,38 ve 2,69 µg/L olarak bulunmuştur.

Maleki ve diğerleri [41], atrazinin su ve toprak numunelerindeki tayinini tiyosiyanat varlığında adsorptif sıyırma voltametriyi kullanarak cıva film elektrot ile incelemiştir. Çalışmada kullanılan elektrot; 0,01 M NH₄OAc-HCl ortamında 5,0 mM tiyosiyanat ve 30 µM cıva (II) içeren çözeltide 240 s'lik biriktirme süresi ile -1,2 V'da uygulanan potansiyel ile camsı karbon elektrot yüzeyine kaplama sonucu hazırlanmıştır. Atrazinin indirgenmesine dayanan yöntemle atrazin için çalışma aralığı 0,5-60 µg/L ve gözlenebilme sınırı da 0,024 µg/L olarak bulunmuştur. 10 µg/L atrazin eklenen toprak numunelerinde geri kazanım $10,17 \pm 0,07$ µg/L olarak hesaplanmıştır.

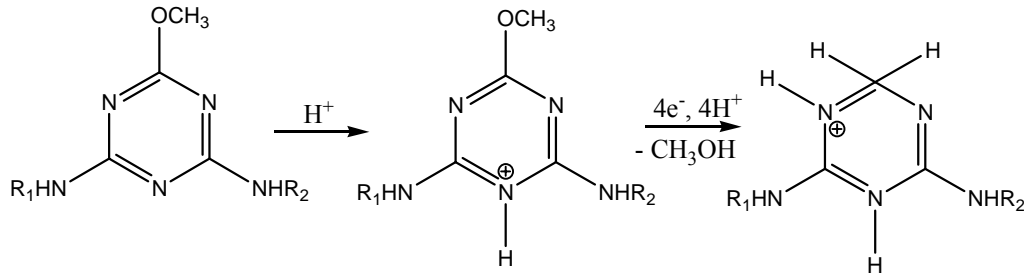
Skopalova ve çalışma arkadaşları [42], prometrim ve 2-metiltiyo-4,6-dialkilamino-s-triazin herbisitlerinin elektrokimyasal özelliklerini cıva elektrot kullanarak DC polarografisi, diferansiyel puls voltametri, dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyel kulometrisi teknikleri ile incelemiştir. Çalışmada prometrim (2-metiltiyo-4,6-bisizopropilamino-s-triazin), desimetrim (2-metiltiyo-4-metilamino-6-izopropilamino-s-triazin), terbütrin (2-metiltiyo-4-etilamino-6-terbütilamino-s-triazin) ve methoprotrin (2-metiltiyo-4-izopropilamino-6-(3-metoksipropilamino)-s-triazine) herbisitlerinin standartları bu bileşiklerin ticari formülasyonlarından izole edilmiştir. Elde edilen standartların saflıkları C,H, N analizleri ve erime noktaları ile incelenmiştir.

Sreedhar ve çalışma grubu [43], 1,3,5-triazinlerin metoksi türevlerinden Atraton (AN), Prometon (PN), Sekbumeton (SN) ve Terbumeton (TN)'un elektrokimyasal indirgenmesini cıva elektrot yüzeyinde incelemiştir.



Şekil 2.16. Bazı 1,3,5-Triazinlerin metoksi türevlerinin molekül yapıları

Dönüşümlü voltametri ve diferansiyel puls voltametrisi yöntemleri ile yapılan çalışmalar dört triazin bileşiğinin de asidik ortamda pH 4,0'e kadar tek bir indirgenme piki verdiğini ve daha yüksek pH'larda pik akımının azaldığını, pH 6,0'da ise tamamen kaybolduğunu göstermektedir. Asidik ortamdaki indirgenme piki, eş zamanlı olarak meydana gelen; yapıdan metoksi grubunun ayrılması ve halkalı yapıdaki $>\text{C}=\text{N}$ - çift bağının indirgenmesini içeren dört elektronlu bir reaksiyon sonucu ortaya çıkmaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda indirgenmenin tersinmez ve difüzyon kontrollü olduğunu bulunmuştur. Atraton, prometon, sekbumeton ve terbumetonun indirgenme pik potansiyellerinin birbirine çok yakın olması halkalı yapıya bağlı R_1 ve R_2 yan zincirlerinin, bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerine önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

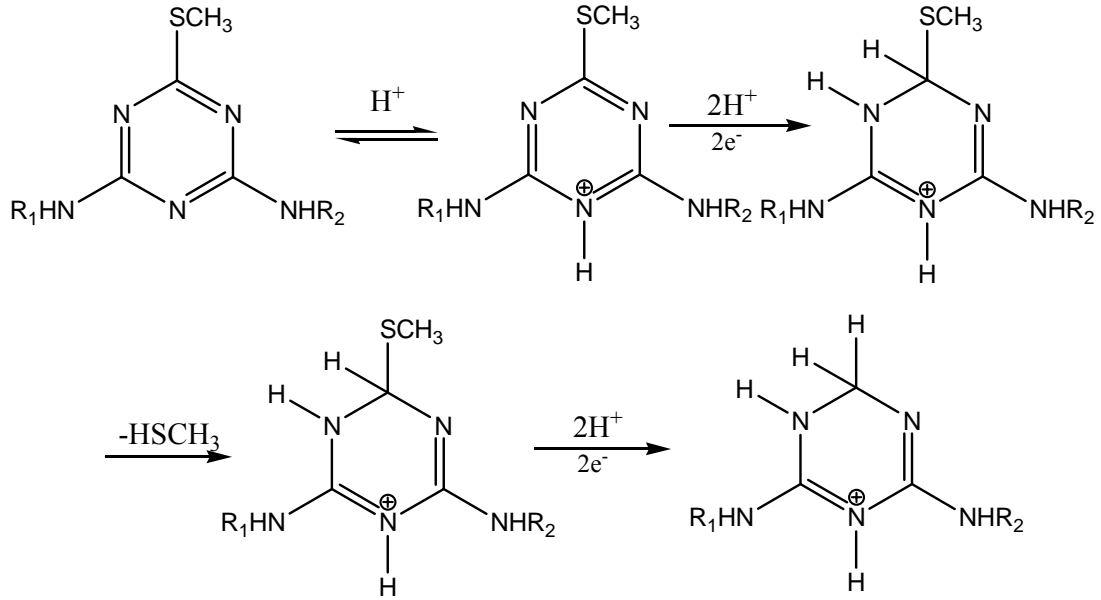


Şekil 2.17. Metoksi triazinlerin genel indirgenme mekanizması

Yukarıdaki mekanizmada ilk gösterilen basamakta, triazin halkası iki alkil zinciri arasında bulunan 5 konumundaki azotun yüksek elektron yoğunluğundan dolayı asidik ortamda protonlanmaktadır. İkinci basamakta diğer konumlardaki karbonlara göre 2 konumundaki karbonun elektron yoğunluğunun düşük olması sonucunda CH₃O- grubu yapıdan ayrılarak ve protonlanarak CH₃OH oluşturur. Yapılan çalışmada çeşitli iyonların ve pestisitlerin girişim etkileri de incelenmiş ve triazin grubuna ait diğer pestisitler varlığında pik akımları %10-25 oranında azalmıştır. Toprak ve su numunelerinde gerçekleştirilen çalışmalarda ise geri kazanım değerleri oldukça yüksek (%97-99) bulunmuştur.

Galvez ve çalışma grubu [44], s-triazin grubundaki aziprotrin (2-azido-4-izopropilamino-6-metiltiy-1,3,5-triazin) ve desmetrin (4-izopropilamino-6-metilamino-2-metiltiy-1,3,5-triazin) pestisitlerinin elektrokimyasal indirgenmesini ve sulama sularındaki tainlerini cıva elektrot yüzeyinde incelemişlerdir. Pestisitlerin stok numuneleri, pestisit ekstraksiyonunda çok sık kullanılan etil asetatda çözüldükten sonra çözeltilere hacimce %0,5 sodyum pentansülfonat ve 2 M HClO₄ eklenmiştir. Yapılan çalışmada asidik ortamlarda her iki pestisit için de triazin halkasındaki -C=N- bağının indirgenmesinden kaynaklanan tek bir pik gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmaları, elektrot reaksiyonunun tersinmez olduğunu göstermektedir. DPP ile çalışma aralığı aziprotrin ve desmetrin için 1,0x10⁻⁷-1,0x10⁻⁴ M olarak, gözlenebilme sınırları ise sırası ile 4,5x10⁻⁸ M ve 6,6x10⁻⁸ M olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem ile sulama sularına ilave edilen 6,0x10⁻⁷ M aziprotrin için geri kazanım %94,0±3,0 ve 4,0x10⁻⁷ M desmetrin için geri kazanım

ise $94,0 \pm 4,0$ olarak bulunmuştur. Çalışılan pestisitler için önerilen indirgenme mekanizması aşağıda verilmektedir;



Şekil 2.18. Aziprotrin ve desmetrin bileşikleri için önerilen indirgenme mekanizması

Santos ve diğerleri [45], triazin grubu bir pestisit olan atrazinin ticari formülasyon ve nehir sularındaki tayini için asılı cıva damla elektrot kullanarak SWV ile bir yöntem geliştirmişlerdir. pH 1,9 Britton Robinson tamponu ve 400 Hz frekansta gerçekleştirilen deneylerde çalışma aralığı 10–250 $\mu\text{g/L}$, gözlenebilirlik sınırı da 2,0 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Brezilya'nın Sao Paulo bölgesindeki dört farklı nehirden alınan su örneklerine eklenen 10 $\mu\text{g/L}$ atrazin için geri kazanım değerleri %92 ile 116 arasında hesaplanmıştır. Ayrıca su numunelerine eklenen 25 $\mu\text{g/L}$ atrazin için geri kazanım değerleri kare dalga voltametri ile 24 ± 1 $\mu\text{g/L}$, HPLC ile ise $24,25 \pm 0,08$ $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur.

Vaz ve çalışma arkadaşları [46], triazin yapısındaki atrazin pestisitinin topraktaki adsorpsiyon izotermlerini diferansiyel puls polarografisi yöntemi ile belirlemişlerdir. Çalışmada Brezilya'nın üç farklı bölgesinden toplanan toprak örnekleri incelenmiştir. Toprak numuneleri uygun pH'ya ayarlandıktan sonra bu ortamlarda kalibrasyon

çalışmaları yapılmış ve atrazinin indirgenmesinin destek elektrolit ortamındaki indirgenme potansiyeline yakın bölgede ortaya çıktığı görülmüştür. Kalibrasyon çalışması sonucunda üç toprak numunesi içinde çalışma aralığı, 5mg/mL–15 mg/mL olarak hesaplanmıştır. Yine DPP yöntemi ile toprak yüzeyinde adsorplanan atrazin miktarı hesaplanarak Freundlich adsorpsiyon katsayısı $4,4 \pm 1,0$; $9,9 \pm 1,0$ ve $5,2 \pm 1,0$ mL/g olarak bulunmuş ve sonuçların kromatografik yöntemle elde edilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Tavares ve çalışma grubu [47], triazin yapısındaki ametrinin (2-metiltiyo-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazin) toprak numunelerindeki tayinini altın ultra mikro elektrot kullanarak ASV ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada pH ve organik madde yüzdeleri farklı olan iki tip toprak numunesi kullanılmıştır. Geri kazanım çalışmaları için 5 gramlık toprak numunelerine $1,10 \times 10^{-5}$ M ametrin çözeltisinden 1,0 mL eklenmiş ve 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulmuş toprak numunelerine mikrodalga destekli çözücü ekstraksiyonu uygulanmış ve çalışmada (I) asetonitril-%0,5 amonyak, (II) asetonitril ve (III) diklormetan-metanol olmak üzere üç farklı çözücü türü kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra pH 3,3 B-R tamponunda gerçekleştirilen voltametrik çalışmalar sonucunda iki farklı toprak numunesinde 0,5 µg/g ametrin için geri kazanım değerleri, çözücü olarak asetonitril-amonyak karışımının kullanıldığı deneylerde %78,8 ve %67,8; asetonitril kullanılan deneylerde %99,7 ve %99,6 ve diklormetan-metanol karışımının kullanıldığı çalışmalarda %89,8 ve %83,3 olarak hesaplanmıştır.

2.7. Elektrokimya Hakkında Genel Bilgi

Tarihsel olarak, elektrokimyanın (voltametrinin) gelişimi 1922 yılında Çek kimyager Jaroslav Heyrovsky'nin polarografi tekniğini geliştirmesi ile başlar. İlk kullanılan voltametrik yöntemler çeşitli zorluklara sahip olduğu için analitik amaçlı olarak nadiren kullanılmıştır. Ancak 1960 ve 1970'ler boyunca voltametrinin teori, yöntem ve cihaz ile ilgili alanlarında ortaya çıkan yenilikler önemli gelişmelere neden olmuştur.

Tüm voltametrik yöntemlerin genel özelliği elektroda uygulanan potansiyel (E) sonucunda oluşan akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerde çeşitli tipte potansiyeller uygulanır veya akım zamanın bir fonksiyonu olarak verilir. Uygulanan potansiyel, çözültide bulunan elektroaktif türlerin elektrot yüzeyinde indirgenmesine veya yükseltgenmesine neden olur.

Voltametrik yöntemler analitik yönden önemli avantajlar sağlamaktadır. Bunlardan en önemlisi hem organik hem de inorganik türler için geniş çalışma aralığı (10^{-12} - 10^{-1} M) ile çok yüksek hassasiyette çalışılmasıdır. Yine voltametrik yöntemlerde çok sayıda çözücü, elektrolit ile geniş sıcaklık aralığında çalışılabilmekte ve birkaç analitin tayini hızlı bir şekilde aynı anda gerçekleştirilebilmektedir. Voltametrik yöntemler kinetik ve mekanik parametrelerin incelenmesine de olanak sağlamaktadır.

Analitik kimya araştırmacıları inorganik ve organik maddelerin kantitatif tayininde voltametrik yöntemleri yaygın bir şekilde kullanmaktadır. Bunun yanı sıra inorganik kimya, fiziko kimya ve biyokimya alanında da voltametrik yöntemlerden özellikle organik maddelerin çeşitli ortamlardaki yükseltgenme, indirgenme ve yüzeyde adsorplanma mekanizmalarının incelenmesi ve elektron transferinin kinetiğinin açıklanmasında yararlanılmaktadır. Farmakolojik bileşiklerin tayininde, özellikle HPLC ile birlikte kullanılan sistemler karmaşık ortamlardaki analizler için büyük avantajlar sağlamaktadır.

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.

Voltametrde, uygulanan potansiyelin etkisi ve redoks akımının davranışı iyi bilinen birkaç kanun ile tanımlanmaktadır. Uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyindeki redoks türlerinin (C_O^0 ve C_R^0) derişimini ve hız sabitini (k^0) kontrol eder ve bu olaylar sırası ile Nernst ve Butler-Volmer eşitlikleri ile tanımlanır. Elektrokimyasal reaksiyonun difuzyon karakterli olduğu durumlarda, redoks prosesi sonucu oluşan akım (faradayik akım) elektrot-çözelti ara yüzeyindeki materyal akışı ile ilgilidir ve Fick Kanunu ile tanımlanır. Bu eşitlikte, n: transfer edilen elektron sayısını, F: Faraday sabitini, A: elektrot yüzey alanını ve D: difuzyon katsayısını simgelemektedir.

$$i = nFAD(\delta C/\delta X)_{X=0}$$

$O + ne^- \leftrightarrow R$ ile gösterilebilen tersinir elektrokimyasal reaksiyonlarda (reaksiyonun çok hızlı olmasından dolayı dengenin her an tekrar kurulabildiği) uygulanan potansiyel E, elektrot yüzeyindeki yükseltgenmiş (O) ve indirgenmiş (R) türlerinin derişimini (C_O^0 ve C_R^0) etkiler ve aşağıdaki Nersnt eşitliği ile verilir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^0}{C_O^0}$$

Bu eşitle R; ideal gaz sabitini ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T; mutlak sıcaklık değerini (K), n; transfer edilen elektron sayısını, F; Faraday sabitini (96485 C/mol) ve E^0 ise redoks çifti için standart indirgenme potansiyelini simgelemektedir. Eğer elektroda uygulanan potansiyel değiştirilirse, yüzeydeki C_R^0/C_O^0 oranı değişir. Elektrot yüzeyine negatif yönde bir potansiyel uygulaması yapılırsa C_R^0/C_O^0 oranı büyümekte ve O türü indirgenmektedir. Eğer pozitif yönde potansiyel uygulaması

gerçekleştirilirse C_R^0/C_O^0 oranı küçülmekte ve bu durumda R türü yükseltgenmektedir.

Butler-Volmer eşitliğinde ise akım, potansiyel ve derişim arasındaki ilişki aşağıdaki şekildedir.

$$\frac{i}{nFA} = k^0 \{c_O^0 \exp[-\alpha\theta] - c_R^0 \exp[(1 - \alpha)\theta]\}$$

Burada θ simgesi $nF(E - E^0)/RT$ eşitliğini içermektedir. Yine eşitlikte k^0 ; heterojen hız sabitini, α ; transfer katsayısını ve A ise elektrot yüzeyinin alanını simgelemektedir. Butler-Volmer eşitliği analitik açıdan önemli olan i ve k^0 parametreleri hakkında bilgi vermektedir. Sonuç olarak, çoğu durumda akım elektrot yüzeyindeki türün değişimine oldukça bağlıdır.

$$\phi = -AD_O (\delta C_O / \delta X)$$

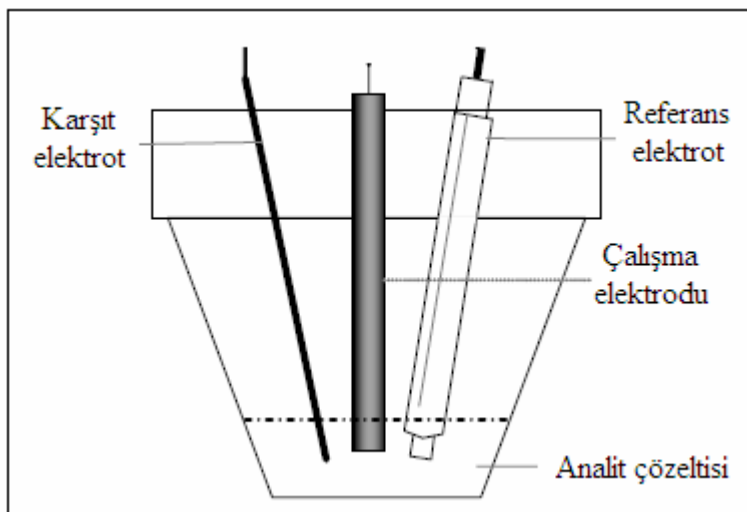
Bu eşitlikte D_O ; yükseltgenmiş türün difüzyon katsayısını, X ise elektrot yüzeyinden uzaklığı göstermektedir. Benzer eşitlik indirgenmiş tür içinde yazılabilir. Elektrot yüzeyinde yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerinin değişimi dolayısı ile hücredeki faradayik akım akışı, hız sabiti ile kontrol edilebilir. Derişim değişimi genellikle küçüktür ve akımın büyük bir kısmı iyonik göç ile taşınır. Akım elektrot yüzeyindeki indirgenmiş veya yükseltgenmiş türlerin oluşum hızının kantitatif bir ölçüsüdür. Bu akımın gerçek değeri birçok faktörden etkilenir. Bu faktörlerden en önemlileri redoks türlerinin derişimi, şekli, büyüklüğü, elektrot materyali, çözeltinin direnci, hücre hacmi ve transfer edilen elektron sayısıdır.

Yük transferi, difüzyona ek olarak, göç ve konveksiyon (karıştırma) ile de oluşabilir. Göç elektriksel alan varlığında yüklü iyonların hareketidir. Voltametrde ortama aşırı miktarda elektroaktif olmayan bir destek elektrolit ilave edilerek göç etkisi ortadan kaldırılmaya veya en düşük düzeye indirilmeye çalışılır. Destek elektrolitin derişimi

analit türlerinin derişiminin en az 100 katı olacak şekilde ayarlanır. Destek elektrolitin derişimi analit derişiminin 50-100 katı olduğunda toplam göç akımının analit tarafından taşınan kesri sifira yaklaşır. Konveksiyon ise, çözeltinin karıştırılması veya döner disk elektrot kullanılması sonucu elektro aktif türlerin elektrot yüzeyine taşınmasıdır. Konveksiyon etkisi, kullanılan voltametrik tekniğe bağlı olarak, ya kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmeli ve analitin elektrot yüzeyine taşınması sağlanmalı ya da tamamen ortadan kaldırılmalıdır.

2.7.1. Elektrokimyasal sistemler

Voltametrik deneylerin gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücreler; çalışma (indikatör) elektrodu, referans elektrodu ve karşıt (yardımcı) elektrodu içerirler. Elektron transferi ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrot çalışma elektrodu olarak adlandırılır. Çalışma elektrodu yüzeyinde organik veya inorganik bir türün indirgenmesi veya yükseltgenmesi, uygulanan uygun bir potansiyel sonucunda elektrot yüzeyi ile madde arasında kütle (yük) transferine neden olur ve bunun sonucunda bir akım oluşur. Voltametrik yöntemlerin çok sayıda türü bulunmasına rağmen, bu yöntemlerin temel prensipleri ve uygulamaları benzer elektrokimyasal teoriden türetilmiştir.



Şekil 2.19. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi

Voltametik çalışmalar için modern elektro analitik sistemlerin temel bileşenleri; potansiyotat, elektrokimyasal hücre ve bilgisayardır.

Hücre

Tipik bir elektrokimyasal hücre üçlü elektrot sistemi, destek elektrolit ve çözücüde çözünmüş halde bulunan numuneyi içerir. Numunenin miktarına ve kullanılan tekniğe bağlı olarak farklı büyüklüklerde, şekillerde ve farklı materyallerden yapılmış hücreler kullanılabilir. Elektrokimyasal hücreler çalışılan numune ile reaksiyon vermeyen cam, teflon ve polietilenden üretilir. Referans elektrot çoğu durumda çalışma elektroduna mümkün olduğunca yakın pozisyonda yerleştirilirken, bazı durumlarda kirlenmesini engellemek için ayrı bir bölme ile kullanılabilir.

Referans elektrotlar

Referans elektrotlar, Nernst eşitliğindeki tersinir yarı reaksiyonlara uygun davranış göstermeli ve uzun süre kararlı olmalıdır. Sulu ortamda yapılan çalışmalar için en yaygın kullanılan referans elektrotlar; potansiyelin $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ reaksiyonu ile belirlendiği kalomel elektrot ve potansiyelin $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$ reaksiyonu ile belirlendiği gümüş/gümüş klorür elektrotudur. Bu elektrotlar farklı tür ve şekillerde ticari olarak temin edilebilir.

Karşıtlı elektrotlar

Birçok voltametik yöntemde, elektrot yüzeyindeki analitik reaksiyonlar çok kısa bir sürede gerçekleşir ve nadiren çözeltide yükseltgenmiş veya indirgenmiş türlerinin derişimi kayda değer bir şekilde değişir. Bu yüzden, numune çözeltisinden karşıtlı elektrodun izolasyonu normalde zorunlu değildir. Karşıtlı elektrot çoğunlukla platin telden oluşurken bazı durumlarda altın ve grafitten üretilen elektrotlarda kullanılabilir.

Çalışma elektrotları

Çalışma elektrotları cıva damlasından platine kadar çok farklı materyal ve geometrik yapılardan oluşabilir. Yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotları ise cıva, altın, platin, camsı karbon ve bor doplanmış elmas elektrottur.

Voltametri çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Voltametrik yöntemlerde polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda birkaç mikro metre olan mikro elektrotlar kullanılır.

Çalışma elektrodu yüzeyinin kirlenmesine (zehirlenmesine) neden olan birkaç faktör vardır;

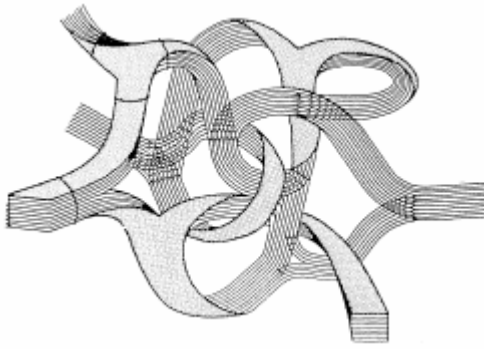
- Aynı yüzey aktif birimlere sahip iki reaktantın yarışmalı reaksiyonu sonucu elektrot yüzeyini deaktive etmesi
- Bir reaktantın desorpsiyon hızının diğer reaktantın adsorpsiyon hızından düşük olması
- Elektrot yüzeyinde indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin adsorplanması

Elektrot zehirlenmesi veya kirlenmesi sonucunda, çalışma elektrodunun yüzeyindeki aktif birimlerin sayısı azalır ve elektroaktif türün indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu ortaya çıkan pik akımı düşer.

Alkali metallerin elektrokimyasal üretiminde Sir Humprey Davy tarafından grafit elektrotların kullanılmasından bu yana, karbon materyalleri hem analitik hem de endüstriyel elektrokimya alanında yaygın bir şekilde kullanılmaya başlamıştır. Karbon elektrotlar; düşük maliyete, geniş potansiyel aralığına, nispeten inert elektrokimyasal özelliğe ve redoks reaksiyonları için elektrokatalitik aktiviteye sahip olmalarından dolayı avantajlıdır. Metal üretiminde karbon elektrotların en önemli uygulamaları arasında bataryalarda enerji depolama ve süper kapasitörler sayılabilir.

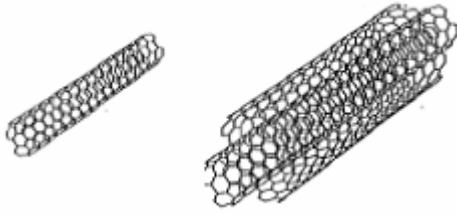
Karbon materyallerin elektrokimyasal özellikleri; içyapıdan kaynaklanan hacim özellikleri ve yüzey modifikasyonu ile bağlanan uç grupların özellikleri şeklinde iki alt başlıkta verilebilir. Hacim özellikleri elektronik iletkenlik, sertlik ve bant yapısı ile ilgilidir.

Camsı karbon, diğer karbon yapılarından farklı fiziksel özellikler taşır. Yüzeyinde daha ufak gözenekler bulunur ve bu özelliğinden dolayı diğer karbon türlerine göre daha çok kullanılır. Camsı karbon yapısının, rastgele yerleşmiş ve karışık aromatik şerit moleküllerinden oluştuğu saptanmıştır. Şekil 2.20'de camsı karbonun yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.20. Camsı karbon elektrodun yapısı

Karbon nano tüplerin 1991 yılında keşfedilmesinden sonra karbon nano tüpler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmış ve nano teknolojinin en ilgi çekici bölümü haline gelmiştir. Şekil 2.21'de tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin yapısı verilmektedir. Karbon nano tüpler sahip olduğu elektronik özellikleri ve elektron transfer reaksiyonunu kolaylaştırdığı için karbon nano tüp modifiye elektrotlarda elektrokatalitik aktivite açısından önemli özelliklere sahiptirler. Bu elektrotlar ile düşük derişimlerdeki veya karmaşık ortamlardaki analitlerin tayini kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 2.21. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin genel yapıları

Karbon nano tüpler keşfedildiğinden bu yana bilim adamlarının oldukça ilgisini çekmiştir. Karbon nano tüpler, karbon allotropları ailesinden fullerenlere aittir. Bu yapılar ilk defa Iijima tarafından tanımlanmıştır. Iijima'nın bu konu hakkındaki ilk gösterimlerinde, yer alan grafitik karbonun sarmal mikro tüpleri kısa bir süre sonra çok duvarlı karbon nano tüpler olarak geliştirilmiştir. 1993 yılında ise tek grafen silindirlere içeren tek duvarlı karbon nano tüpler geliştirilmesi ile modern nano teknoloji başlamıştır.

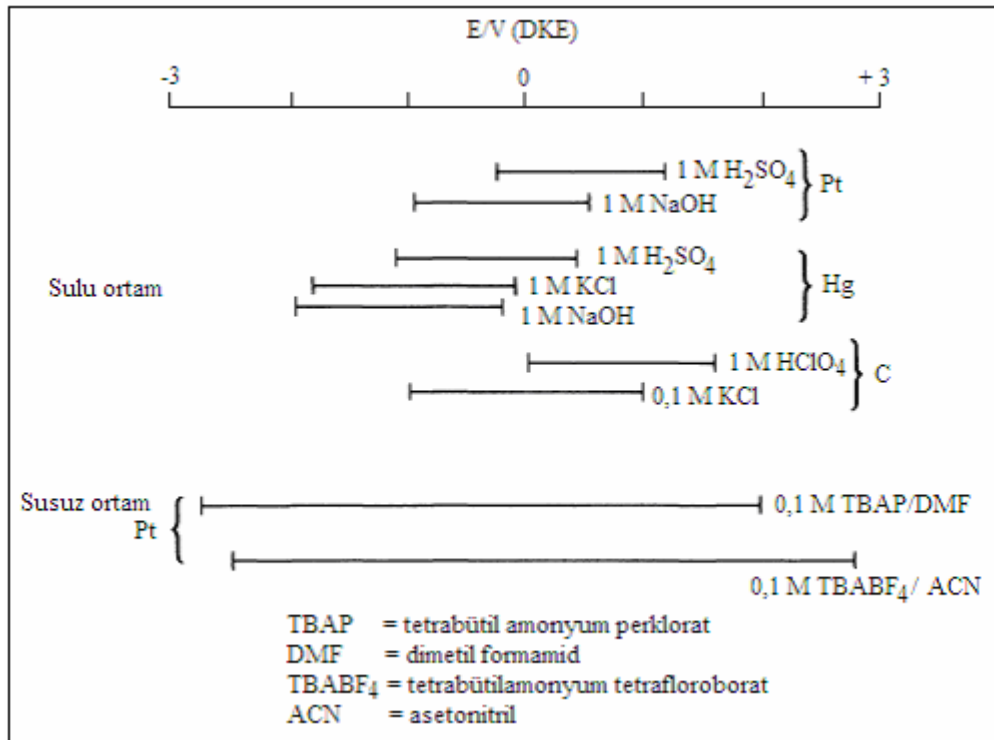
Karbon nano tüpler çok sayıda teorik ve deneysel çalışmaya konu olmuştur. Bu çalışmalar izole edilmiş karbon nano tüplerden daha çok supramoleküler olarak bir araya gelmiş yapıların özellikleri üzerine yoğunlaşmaktadır. Aşağıda tek duvarlı karbon nano tüplerin en belirgin özellikleri verilmiştir ve çok duvarlı karbon nano tüplerin özellikleri de bu verilerden kolaylıkla çıkarılabilir;

- Yapısal olarak karbon nano tüplerin uzunluğunun yarıçapına oranı oldukça büyüktür. Ayrıca polar olmayan bağlara sahip olmalarından dolayı suda çözünmezler ve kendiliğinden aglomere olurlar. Aglomerleşmeye olan yatkınlık sonucu paketleşme artar ve gerçek yüzey/alan oranı azalır. Bu durumda karbon nano tüplerin avantajı olan yüksek uzunluk/yarıçap oranı önemli ölçüde bozulur. Karbon nano tüpler suda çözünmemelerine rağmen, ortama eklenen yüzey aktif madde gibi kimyasallar varlığında çözünürlükleri artırılabilir. Bu yapıların suda çözünmemesi saflaştırılmalarını ve karakterize edilmelerini oldukça zorlaştırmaktadır.

- Sulu çözeltilerin aksine, hidrofobik yapıdaki karbon nano tüpler organik çözeltiler ile ıslatıldığında agromerleşme çok daha azdır. Buna rağmen, karbon nano tüpler dimetil formamid, dimetil asetamid ve dimetil piroolidon gibi çok az sayıdaki çözücüde yeterli miktarda çözünebilir.
- Diğer organik moleküller gibi, karbon nano tüplere de kovalent olarak fonksiyonel gruplar bağlanabilir. Genelde karbon nano tüpler reaktif olmamasına rağmen güçlü kimyasal koşullar altında özellikle hidroksil ve karboksil grupları yan duvarlara bağlanabilir. Bunların yanı sıra karbon nano tüpler silika veya çelik gibi katı bir yüzeye kovalent olarak immobilize olabilirler. Tek duvarlı karbon nano tüp yapılarında alan/hacim oranı oldukça büyüktür.
- Karbon nano tüpler çok yüksek termal kararlılığa sahiptir ve 1200 C'a kadar inert atmosfer altında bozunmadan kalabilirler. Bu özellik gaz kromatografisinde sabit faz olarak kullanılmalarına olanak sağlar.
- Tek duvarlı karbon nano tüpler düzlemin altındaki ve üstündeki karbon atomları ile bir π kompleksine sahiptir ve bu yapı elektron dağılımı ile elektriksel iletkenliğin temelini oluşturur. Bu π kompleksleri karbon atomlarındaki p_z orbitallerinin çakışması sonucu oluşur ve tek duvarlı karbon nano tüpün silindirik yapısını etkiler. Gerçekte tüpün bükülmüş yüzeyi üzerinde, karbon atomlarının hegzagonal düzenlenmesi helozonik tarzdadır ve sarmal yapının oluşumunun temelidir. Bu yüzden tek duvarlı karbon nano tüplerin elektriksel iletkenliği düzlem grafen tabakalarının nasıl düzenlendiğine bağlıdır. Bunun sonucu olarak da bazı karbon nano tüpler metaller kadar iletken özelliğe sahipken bazıları yarı iletkendir. Grafen tabakalarının düzenlenmesine bağlı olarak karbon nano tüpler koltuk, zigzag ve kiral olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir. Bu özellikler özellikle elektrokimyasal biyosensörlerin geliştirilmesinde önemlidir.

- Deneysel çalışmalar tek duvarlı karbon nano tüplerin bükülme ve deformasyona karşı oldukça dirençli olduğunu ve bu değişimlerin tamamen tersinir olduğunu göstermektedir.

Sulu çözeltilerde çalışma elektrotlarının kullanılabilirdiği potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrodun daldırıldığı çözeltinin bileşimine de bağlı olarak değişir. Genellikle pozitif potansiyel sınırlaması moleküler oksijen vermek üzere suyun yükseltgenmesine, negatif sınır ise suyun indirgenerek hidrojen vermesi ile ortaya çıkar. Şekil 2.22’de sulu ve susuz ortamlarda çeşitli çalışma elektrotlarının kullanılabilirdikleri potansiyel aralıkları verilmiştir.

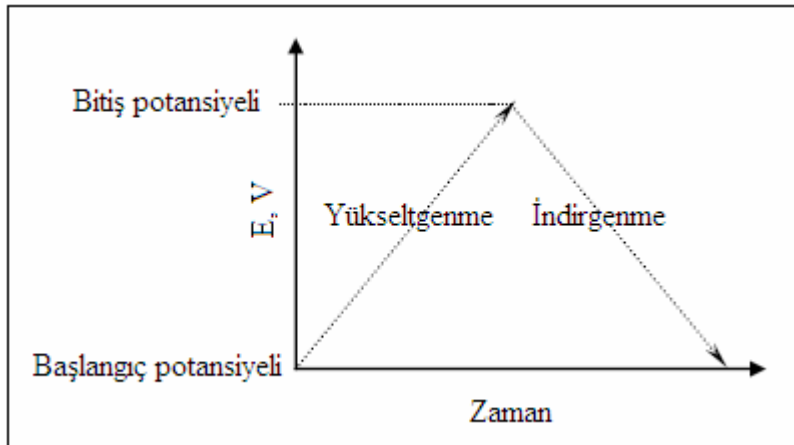


Şekil 2.22. Sulu ve susuz ortamlarda platin, cıva ve karbon elektrotların farklı destek elektrolitlerdeki çalışma potansiyeli aralıkları

2.7.2. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, kimyanın çoğu alanında yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir elektroanalitik yöntemdir. Kantitatif tayinlerde nadiren kullanılmasına rağmen, redoks işlemlerinde reaksiyon mekanizmasının, reaksiyon ara ürünlerinin ve reaksiyon ürünlerinin kararlılığının incelenmesinde oldukça önemlidir.

Dönüşümlü voltametri hareketsiz bir çözeltide gerçekleştirildiği için difüzyon kontrollü bir elektrot reaksiyonunu keskinleştirmektedir. Bu yöntemde cıva ve cıva film elektrotlar geniş negatif potansiyel aralıklarından dolayı tercih edilirken, camı karbon, platin, altın, grafit ve karbon pasta elektrotlar pozitif potansiyel aralıklarında çalışma elektrodu olarak kullanılabilir.



Şekil 2.23. Dönüşümlü voltametri boyunca çalışma elektrodu yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının grafiksel gösterimi

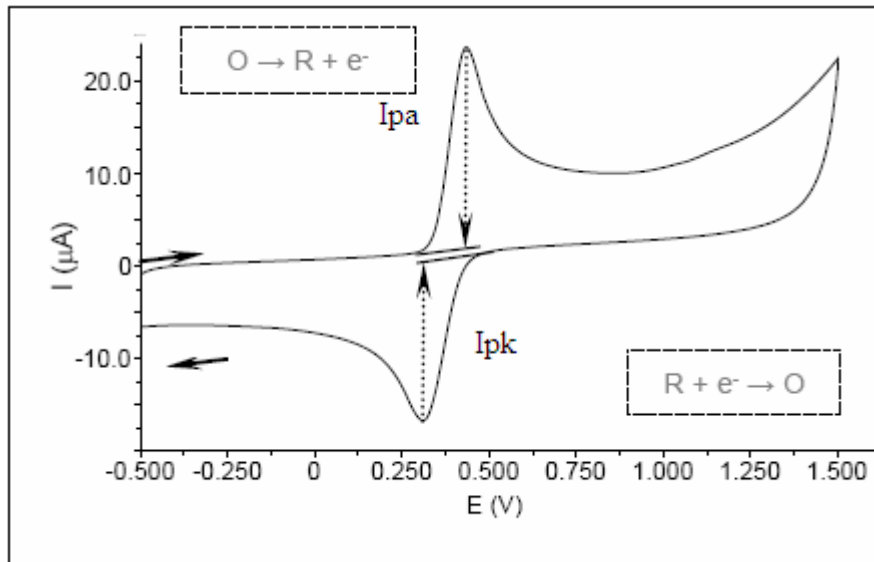
Dönüşümlü voltametri, çalışma elektroduna ileri ve geri yönde farklı tarama hızlarında uygulanan potansiyelin değiştirilmesi sonucu oluşan akımın ölçülmesini temel almaktadır. Dönüşümlü voltametrideki en önemli parametreler katodik ve anodik yöndeki piklere ait pik akımları (i_{pk} , i_{pa}) ve pik potansiyelleridir (E_{pk} , E_{pa}).

Tersinir reaksiyonlar

Dönüşümlü voltametri de elektrot reaksiyonunun tersinir olabilmesi için aşağıda verilen eşitliğe uyması gerekmektedir.

$$\Delta E_p = | E_{pa} - E_{pk} | = 2,303 RT/nF$$

Elektron transferinin hızlı gerçekleştiği tersinir redoks reaksiyonlarında verilen eşitliğe göre, 25 °C’da transfer edilen elektron sayısı n olarak alındığında anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark ΔE_p 0,0592/n V değerine eşit olmalıdır. Örneğin, elektrokimyasal reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı bir ise ΔE_p değeri yaklaşık 60 mV civarındadır. Hücre direnci gibi faktörlerden dolayı bu değer tam olarak çıkması zordur. Elektron transferinin yavaş gerçekleştiği elektrokimyasal reaksiyonlarda ise ΔE_p değeri 0,0592/n V’den daha büyüktür ve n değeri bir ise ΔE_p yaklaşık 70 mV’dir.



Şekil 2.24. Tipik bir dönüşümlü voltamogram. İpa: anodik pik akımı İpk: katodik pik akımı (O: yükseltgenmiş tür, R: indirgenmiş tür)

Tersinir bir elektrokimyasal reaksiyon için formal indirgenme potansiyeli E^0 aşağıdaki eşitliğe göre bulunur;

$$E^{\circ} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2}$$

Dönüşümlü voltametri yönteminde, tersinir bir reaksiyon için derişim ile pik akımı arasındaki eşitlik (25 °C'da) Randles-Sevcik ile açıklanabilir;

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A C^0 D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Bu eşitlikte I_p ; pik akımını (A), n ; transfer edilen elektron sayısını (mol), A ; elektrodun yüzey alanını (cm^2), D ; difüzyon katsayısını ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C^0 derişimi (mol cm^{-3}) ve ν ise tarama hızını (V s^{-1}) simgelemektedir.

Dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen veriler ile bir reaksiyon için tersinirlik testi yapılabilir. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde, grafiğin doğrusal olması ve orijinden geçmesi elektrokimyasal reaksiyonun tersinir olduğunu gösterir. Ayrıca elde edilen verilerin aşağıda belirtilen özellikleri de sağlaması gerekir. Elde edilen veriler bu ölçütlerden bir ya da birkaçını sağlamazsa sistem tersinir değildir.

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

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.

Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde 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. Tersinmez reaksiyonlarda, elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından Nernst Eşitliği geçerli değildir.

Tersinmez sistemler için de, dönüşümlü voltametri verilerinden tersinirlik testi yapılabilir. Sistemin tersinmez olabilmesi için aşağıdaki ölçütlerin hepsine uyması gerekir.

- ✓ Geri yöndeki potansiyel taramasında pik gözlenmez.
- ✓ $I_p \propto v^{1/2}$
- ✓ Tarama hızındaki 10 birimlik artışa karşılık E_p kayması $30/\alpha n$ 'dir. (α : elektron transfer katsayısı)
- ✓ Tarama hızı 10 kat artarsa $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha n)$ mV' dur.

Yarı tersinir reaksiyonlar

Bir sistemde akım, hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise sistem yarı tersinirdir. 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 ΔE_p , v ile artar.
- ✓ E_p^k , v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

2.7.3. Biriktirme ve sıyırma teknikleri

Sıyırma yöntemleri, başlangıç basamağı ortak ve karakteristik olan çok sayıdaki elektrokimyasal yöntemi kapsar. Bütün bu işlemlerde, analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikro elektrot yüzeyinde biriktirilir. Hassas bir şekilde ölçülen bu süre sonunda, elektroliz ve karıştırma işlemi durdurulur ve birikmiş analit uygun voltametrik yöntemlerden biri ile tayin edilir. Analizin bu ikinci basamağında, analit mikro elektrot yüzeyinden çözülür ve sıyırılır, bu yüzden bunlara sıyırma yöntemleri denir. Biriktirme ve sıyırma teknikleri, elektrokimyasal teknikler içerisinde en düşük tayin sınırına sahiptir. Hazırlanan numune miktarı çok düşük olmasına rağmen hassasiyet ve seçicilik son derece yüksektir. Anodik sıyırma voltametrisi (ASV), katodik sıyırma voltametrisi (CSV) ve adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads.SV) yaygın olarak kullanılan sıyırma yöntemleridir.

ASV, CSV ve Ads.SV yöntemleri farklı özelliklere sahip olmasına rağmen bu yöntemlerin tümünde iki genel basamak vardır. İlk basamakta numune çözeltisindeki analit türleri çalışma elektrodu veya yüzeyinde biriktirilir. Biriktirme basamağı yöntemin hassasiyeti (duyarlılığı) açısından oldukça önemlidir. İkinci basamakta ise elektrot yüzeyinde biriktirilmiş tür potansiyel taraması ile elektrot yüzeyinden sıyırılır. Ancak diferansiyel puls ile karşılaştırıldığında kare dalga yüksek tarama hızı ve daha yüksek duyarlılıktan dolayı daha avantajlı bir yöntemdir. Genellikle sıyırma voltametrisi çalışmalarında cıva elektrot tercih edilir. Cıva yüzeyinde indirgenen veya amalgam oluşturan türler anodik sıyırma voltametrisi ile çalışılırken, çözünmeyen cıva tuzu oluşturarak adsorplanan türler ise katodik sıyırma voltametrisi ile çalışılmaktadır.

Anodik sıyırma voltametrisi

Anodik sıyırma voltametrisi yöntemi 10^{-12} M düzeyindeki tayin sınırı ile eser düzeydeki metal tayinleri için oldukça kullanışlıdır. Bu düşük tayin sınırının yanı

sıra nispeten pahalı sayılmayacak bir cihaz ile aynı anda dört ile altı arasında metalin aynı anda tayininin gerçekleştirilmesi büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Numune çözeltisindeki metal iyonları, uygun negatif potansiyelin uygulanması sonucunda cıva elektrot yüzeyinde birikir. Cıva yüzeyinde amalgam haline gelmiş metaller pozitif yönde gerçekleştirilen potansiyel uygulaması sonucu elektrot yüzeyinden sıyrılır. Numune çözeltisinde bulunan metal iyonlarının her biri için farklı potansiyelerde (E_p), metallerin derişimi ile orantılı olarak pik akımları ölçülür. Anodik sıyırma voltametri yönteminde asılı cıva elektrot yerine cıva film elektrotların ve kare dalga tekniklerinin kullanılması tayin sınırını daha da düşürmektedir.

Numunede birden fazla metal iyonunun bulunması durumunda çinko ve bakır gibi metallerin intermetalik bileşikler oluşturması sonucu pikler kayabilir veya bozulabilir. Bu sorun biriktirme potansiyeli veya biriktirme süresinin değiştirilmesi ile ortadan kaldırılabılır.

Katodik sıyırma voltametri

Numunede bulunan türler ile cıvanın çözünmeyen türler oluşturduğu durumlarda katodik sıyırma voltametri kullanılabilir. Göreceli olarak cıva yüzeyine uygulanan pozitif potansiyel sonucunda numunede bulunan analit cıva yüzeyinde çözünmeyen bir tuz oluşturur. Negatif yönde gerçekleştirilen potansiyel taraması ile çözünmeyen tuz filmi cıva elektrot yüzeyinden indirgenerek sıyrılır. Örneğin nükleik asit bazları gibi pek çok organik maddede cıva yüzeyinde çözünmeyen tuzlar oluşturduğu için katodik sıyırma voltametri ile tayin edilebilir.

Adsorptif sıyırma voltametri

Adsorptif sıyırma voltametri, anodik ve katodik sıyırma voltametrisine oldukça benzemektedir. Yöntemin en temel farklılığı analitin biriktirildiği basamakta elektrot

yüzeyinde bir adsorpsiyon olayının ya da kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde spesifik bir reaksiyonun oluşmasıdır. Çoğu organik ve inorganik türler bu yöntem ile mikromolar veya nanomolar düzeyinde tayin edilebilmektedir.

2.7.4. Polarografi

Bu kısımda polarografi tekniğinin teorisi, polarografik yöntemler ve uygulama alanlarından bahsedilecektir.

Normal polarografi (DC polarografisi)

Polarografi, voltametrinin ilk bulunan ve kullanılan tipidir. 1920`lerin başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir. Jaroslav Heyrovsky, 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 kantitatif tayininde kullanılıyordu. Ancak 1960`larda spektroskopik yöntemlerin ortaya çıkması bu tekniğin geliştirilmesi zorunluluğunu getirmiştir. Yapılan birkaç temel gelişme sayesinde bu yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda arttırılmıştır. Polarografi tekniği ile nitel ve nicel analizlerin yanı sıra, kinetik çalışmalar da yapılabilmektedir.

Polarografi tekniği voltametrik metotların özel bir tipidir. Voltametri bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodunun kullanılmasıdır.

Polarografide üçlü elektrot sistemi kullanılır:

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

- Karşıt elektrot olarak; platin elektrot

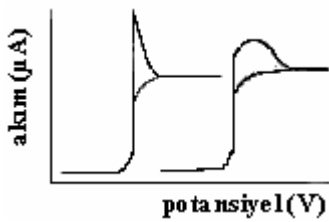
Üçlü elektrot sisteminde; potansiyel, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanarak, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Böylece çalışma ile referans elektrot arasında akım ölçülmez. Çünkü referans elektrodun potansiyeli küçük akımlarda sabittir ancak akım arttığında potansiyel sabit kalmaz. Üçlü elektrot sisteminin kullanılması ile aynı sistemde hem potansiyel uygulanabilir hem de oluşan akım ölçülebilir.

Cıva elektrotları polarografi ve voltametriye 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 çinko ve kadmiyum gibi metallerin elektrot üzerinde indirgenmesinin mümkün olmadığını göstermesine rağmen, bu metal iyonlarının asidik çözeltiden bile kolaylıkla cıvanın üzerine birikmesi mümkün olur. İkinci üstünlüğü ise, her damla ile yeni bir elektrot yüzeyi oluşturulmasıdır. Dolayısıyla elektrodun davranışı daha önceki durumdan bağımsız olur. Bunun aksine, katı metal elektrotları, adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı son derece düzensiz davranış gösterirler. Damlayan cıva elektrodun üçüncü üstünlüğü ise, herhangi bir potansiyelde, bu potansiyele ister yüksek, isterse düşük potansiyellerden gelmiş olsun, anında tekrarlanabilir ortalama akımlar oluşturabilmesidir.

Damlayan cıva elektrodun en büyük eksikliği, cıvanın kolayca yükseltgenmesidir; bu özelliğinden dolayı bu metalin anot olarak kullanılması son derece sınırlıdır. Yaklaşık + 0,4 V`tan daha yüksek potansiyelerde, cıva (I) oluşumu, diğer yükseltgenebilir türlerin dalgalarını kapatan büyük bir dalga verir. Cıva (I) ile kompleks veya çökelek oluşturan iyonlar varsa, bu davranış daha düşük potansiyelerde görülür.

Damlayan cıva elektrodun başka bir önemli sakıncası ise, klasik DC polarografisi yönteminin duyarlılığını yaklaşık 10^{-5} M'a sınırlayan faradayik olmayan artık akım veya yükleme akımı oluşmasıdır. Daha düşük derişimlerde artık akım, difüzyon akımını aşabilir ki bu da difüzyon akımının doğru ölçümünü engeller.

Damlayan cıva elektrot ile çalışılırken karşılaşılan önemli bir diğer sorunda; Şekil 2.25'de görüldüğü gibi akım maksimumları vermesidir. Maksimumların sebepleri tam olarak anlaşılmasına rağmen, bu maksimumları gidermek için kullanılan yöntemler mevcuttur. Genel olarak jelatin, triton X-100 (ticari bir yüzey aktif madde), metil kırmızısı ve diğer boyalar gibi mol kütlesi büyük olan maddelerin eser miktarda ilavesi maksimumun kaybolmasını sağlar. Bunun yanı sıra bu tür maddeler aşırı miktarda kullanılmamalıdır. Çünkü bu maddelerin aşırısı difüzyon akımının büyüklüğünü azaltabilir.

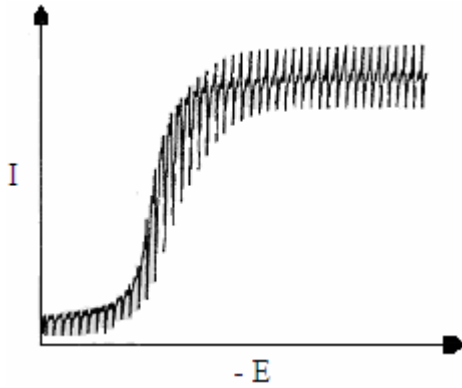


Şekil 2.25. Damlayan cıva elektrodunda akım maksimumları

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

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrotta yaklaşık 10 cm boyunda iç çapında $\sim 0,05$ mm olan ince bir kılcal borudan ibarettir. 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. Diferansiyel puls polarografisinde damla ömrü mekanik bir çekiç sistemi kontrol edilir. Bu sistem, damla oluşuktan belli bir süre sonra damlayı düşürür. Damlayan cıvaya uygulanan potansiyel bir referans elektroda karşı

değiştirilir. Referans elektrot olarak genelde Ag /AgCl veya doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır. Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın grafiğe geçirilmesi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisine polarogram denir.

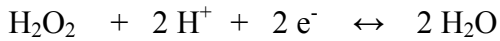


Şekil 2.26. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi

Çözünmüş oksijen molekülü elektroaktif olduğundan ve bir mikroelektrotta kolaylıkla indirgendiğinden polarografik çalışmalarda çözünmüş oksijen molekülünün ortamdaki azot veya argon gazı geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. Bu olay iki adımlı bir indirgenmedir. Bu basamaklardan birincisi oksijenin indirgenerek hidrojen peroksit oluşmasıdır.



İkinci basamakta ise hidrojen peroksitin indirgenerek suya dönüşür.



Oksijenin hidrojen peroksitine indirgenmesi - 0,1 V'ta ve peroksitin suya indirgenmesi - 0,9 V'ta (DKE'ye karşı) gerçekleşir. Eğer çözünmüş oksijen sulu çözeltilerden uzaklaştırılmaz ise oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter. Ayrıca hem O₂ hem de bunun birinci indirgenme ürünü olan H₂O₂ incelenen madde veya bunun elektroliz ürünü ile tepkimeye girebilir.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrot polarize olabilen bir elektrottur. Polarize olması; uygulanan potansiyelin yükseltilmesine karşılık akım şiddetinde bir değişiklik olmaması demektir.

Polarografide çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin negatif yönde arttırılması, cıva elektrottaki indirgenme tepkimesini hızlandırır, çalışma elektrodu katot olarak davranır ve katodik akım I_k oluşur. Eğer çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yönde arttırılırsa, bu kez elektrot anot olarak davranır ve anodik akım I_a oluşur. Çalışma elektrodunun hangi potansiyel değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrodun türleri belirler. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrot kullanıldığında çalışma aralığında anodik sınır yaklaşık $+0,25$ V'tur, çünkü bu potansiyelde cıva yükseltgenmeye başlar. Katodik sınırı ise suyun indirgenmesinden oluşan hidrojen belirler. Eğer ortam asidik ise yaklaşık $-1,80$ V'ta, bazik ise $-2,30$ V'ta suyun indirgenerek H_2 gazı oluşturması sonucu şiddetli bir akım oluşur.

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

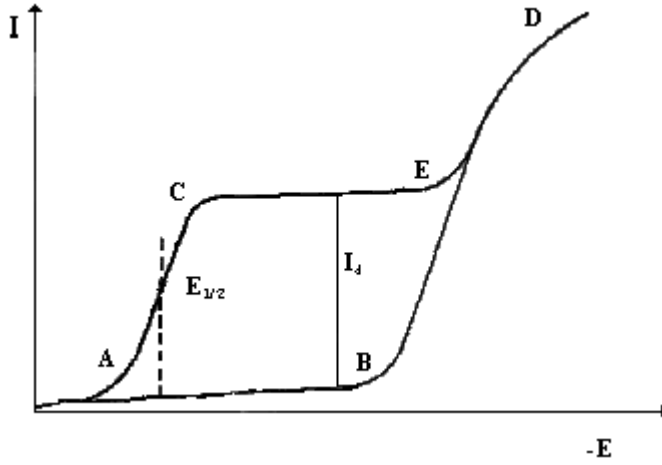
Polarografi çalışmalarında ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için destek elektrolit kullanılır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH'sını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren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

Normal polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyel ve ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde bir S-eğrisi gözlenir. Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş bir elektrolit içeren bir çözeltiye

potansiyel uygulandığında çok az da olsa bir akım gözlenir ve bu akım artık akım adını alır. Artık akım, elektroda uygulanan gerilimde elektriksel çift tabakanın yükleme akımı ile çözeltideki bazı elektroaktif safsızlıkların indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu akan faradayik akımdan oluşur. Polarografide akımın büyüklüğü analitin elektrot yüzeyine taşınma hızı ile sınırlı olduğu zaman sınır akımları gözlenir. Sınır akımı artık akım ile elektroaktif türün akımının sabit kaldığı bölgedir. Polarografide tek kütle aktarım şekli difüzyon olduğu için polarografik sınır akımlarına genellikle difüzyon akımları denir.

Polarografide, polarogramı alınan madde genellikle indirgenir. Bu olay bir elektroliz olayıdır. Ancak, bu elektroliz öteki yöntemlerde olduğu gibi ortamdaki maddeyi tüketen bir elektroliz değildir. Öyleki; polarografide yapılan elektrolizle söz konusu maddenin derişiminde pratikçe hiçbir değişme olmaz. Çünkü elektroliz mikro bir katot üzerinde ve mikroamper büyüklüğünde bir akım şiddetinde yapılır. Elektroliz başladığında, mikro elektrodun etrafındaki mikro hacimde bulunan taneciklerden (iyon veya molekül) bir kısmı indirgenir. Bunun sonucu indirgenen maddenin bu mikro hacimdeki derişimi düşer. Derişimin dengelenmesi için çözeltinin kalan kısmından da mikro hacme tanecikler difüzlenir. Uygulanan potansiyel arttırılınca, mikro elektrot çevresindeki taneciklerin daha büyük bir kısmı indirgenir ve dolayısıyla çözeltinin diğer kısımlarından daha çok tanecik difüzlenir.

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) arasındaki I_d ile gösterilen farka da difüzyon akımı denir. Difüzyon akımı öteki şartlar sabit kalmak üzere difüzyonla orantılıdır (İlkoviç denklemi). Artık akım ve sınır akımları arasında kalan S şeklindeki eğriye bir dalga denir.



Şekil 2.27. Normal polarografide elde edilen S dalgası

Sınır akımı sadece difüzyon akımına değil 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 eklenmemesi veya yeterince eklenmemesi sonucu meydana gelir ve sınır akımını büyük ölçüde etkiler. Destek elektrolitin konmadığı veya yeterince konmadığı durumlarda bir maddenin sınır akımı, bulunması gereken sınır akımından birkaç kat daha büyük olabilir. Bunun için polarogramı alınacak elektroaktif madde çözeltisine ortamdaki derişimi konsantrasyonu uygun bir değere ulaşana kadar destek maddesi konulmalıdır. Ancak böyle bir ortamda sınır akımı derişimle konsantrasyonla orantılıdır. Polarografide, ortama aşırı miktarda bir destek elektroliti ilave edilerek göç etkisini en aza indirmek için gayret sarf edilir. Destek elektrolitin konsantrasyonu, analit konsantrasyonunun 50-100 katı olduğunda, toplam akımın

analit tarafından taşınan kısmı sifira yaklaşır. Elektrostatik göç, elektroinaktif olan destek elektrolit tarafından sağlanır. Bunun sonucunda analitin zıt yüklü elektroda göç etme hızı, uygulanan potansiyelden önemli ölçüde bağımsız hale gelir.

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.

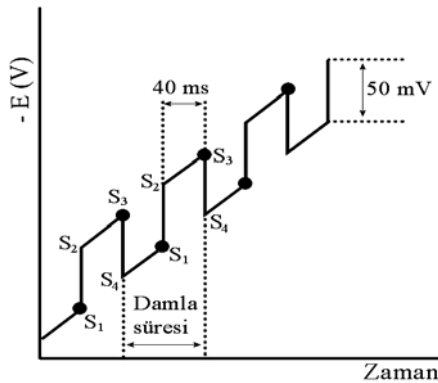
Artık akımın ikinci bileşeni yükleme akımıdır. Yükleme akımı cıva damlasının çözeltiye göre yüklü olmasından kaynaklanır. Bu akım pozitif veya negatif olabilir. Yaklaşık $-0,4$ V'dan daha negatif olan potansiyelerde, dc kaynağından gelen aşırı miktardaki elektronlar, her bir damlacığın yüzeyini negatif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

Diferansiyel puls polarografisi (DPP)

1960'larda normal polarografi, birçok laboratuarda analitik bir araç olarak önemini kaybetmiştir. Bunun en önemli sebebi, spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla

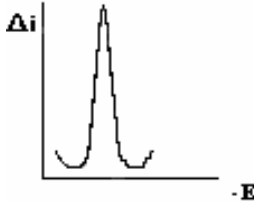
bu yöntemin yavaş, kullanımı zor ve tayin sınırının oldukça düşük kalmasıydı. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının düşük olmasının nedeni; düşük derişimlerde elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımın, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer kapasitif akımın ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa, daha küçük değerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar. Bu yüzden puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir.

Şekil 2.28 diferansiyel puls polarografi cihazlarında kullanılan en yaygın uyarma sinyali göstermektedir. Burada her bir damlaya belli genlikte potansiyel pulsuları uygulanarak faradayik akım oranı artırılmaktadır. Cıva damlasının ömrünün son 50 ms'si içinde 50 mV'luk bir puls uygulanır. Burada damla ile puls arasında uyum sağlamak için, damla belli bir anda mekanik olarak düşürülür.



Şekil 2.28. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali

Şekil 2.28'de görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisi, doğru akım pulsundan 16,7 ms önce (S_1), diğeri ise pulsun sonundan 16,7 ms sonra (S_3) yapılır. Puls başına akımdaki fark (Δ_i) doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği derişimle orantılıdır. Şekil 2.29'da bir diferansiyel puls polarogramı görülmektedir. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli, yarı reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık olarak eşittir.



Şekil 2.29. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği

Diferansiyel tipi polarogramın bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0,04 ile 0,05 kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesidir. Oysaki klasik ve normal puls polarografisi için dalga potansiyel farkı en az yaklaşık 0,2 V olmalıdır, aksi takdirde dalgalarda iyi bir ayrılma elde edilemez. Ancak daha da önemlisi diferansiyel puls polarografisi, yöntemin duyarlılığını arttırır. Diferansiyel puls polarografisinin yüksek duyarlılığı iki sebebe bağlanabilir. Bunlardan birincisi, faradayik akımın artması, ikincisi ise kapasitif akımın azalmasıdır. Birincisini açıklamak için, potansiyel aniden 50 mV arttırıldığında (puls uygulaması) elektrodu çevreleyen yüzey tabakasında meydana gelen olayları inceleyelim. Bu tabakada elektroaktif bir tür var ise, analit derişimini yeni potansiyel tarafından istenen seviyeye düşürecek bir akım artışı gözlenir. Fakat bu potansiyel için gerekli olan denge derişimine erişilince, akım difüzyonu karşılayacak bir seviyeye düşer ki, buna difüzyon kontrollü akım denir. Klasik polarografide başlangıçtaki bu akım artışı gözlenmez, çünkü ölçümün yapıldığı süre, bu anlık akımın süresinden büyüktür. Diğer taraftan puls polarografisinde akım ölçümü, bu akım artışı tamamen sona ermeden önce yapılır. Böylece ölçülen akım hem difüzyon kontrollü bir bileşeni hem de yüzey tabakasındaki derişimi Nernst Eşitliği'nin gerektirdiği bir değere indirecek bir bileşeni içerir. Yani toplam akım difüzyon akımından birkaç kat daha büyüktür. Damla düşünce, çözeltinin yeniden analit yönünden homojen hale geldiğine dikkat edilmelidir. Dolayısı ile verilen herhangi bir potansiyel değerinde, her bir potansiyel pulsuna eşlik eden benzer bir akım artışı olur.

Elektroda potansiyel pulsı ilk uygulandığında, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının çok az değiştiği 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 polarografisinde tersinir elektrot reaksiyonlarında 1×10^{-8} M, tersinmez elektrot reaksiyonlarında ise 5×10^{-8} M madde tayini yapılabilmektedir. Destek elektrolit konsantrasyonu normal puls polarografisine göre daha az olup, 1×10^{-2} M yeterlidir.

Diferansiyel puls polarografisi tekniğinin normal puls polarografisinden farkı DPP'de puls genliğinin sabit olmasıdır. Belli bir sürede doğrusal olarak artan bir potansiyel üzerine bindirilmiştir. Puls genliği 50-100 mV olabilir. Diferansiyel puls polarografisinde puls ilavesinin damla sonuna doğru yapılmasının nedeni burada faradayik akımın maksimum kapasitif akımın minimum olmasıdır. Ayrıca pulsar damlayan cıva elektroduna damlama süresinin sonuna doğru uygulandığı için puls süresi içinde elektrodun alanı çok az değişir.

Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda bu yöntem en yaygın kullanılan analitik polarografik yöntem haline gelmiştir ve ağır metal iyonlarının eser derişimlerinin tayini için özellikle kullanılmaktadır.

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 ($I_d/2$ 'de oluşan potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Polarogramlarda ölçülen $E_{1/2}$ değerleri belli bir ortamda her elektroaktif madde için belirgin bir özellik olup, her madde için karakteristiktir. Akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve Ilkovic tarafından türetilmiştir ve "Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği" olarak bilinir. Bu eşitliğe göre;

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

- Burada ; E : Uygulanan potansiyel (mV)
 $E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli (mV)
 I : Akım şiddeti (μA)
 I_d : Difüzyon akımı (μA)
 n : Aktarılan elektron sayısı
 F : Faraday sabiti (96485 C/mol)

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

Polarografide nicel analiz

Polarografik çalışmalarda difüzyon akımı, sınır akımı ile artık akım arasındaki farktır ve elektroaktif türün derişimi konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Ayrıca polarografik ve voltametik analizlerde analitin ihmal edilecek kadar az kısmı elektrolizlendiğinden, madde tüketimi söz konusu değildir. Bu yüzden difüzyon akımı kantitatif analizde kullanılır.

İlkovic difüzyon akımının nelere bağlı olduğunu incelemiş ve

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

denklemini vermiştir. Burada

- I_d : Difüzyon akımı (μA)
 F : Faraday sabiti (96485 C/mol)
 D : Difüzyon katsayısı (cm^2 / s)
 m : Cıva akış hızı (g/s)
 t : Bir damlanın kopma süresi (s)
 C : İndirgenen maddenin derişimi (mol/cm^3)
 n : Aktarılan elektron sayısı

Deneyle aynı cihaz ve sabit şartlarda yapılırsa, derişimden başka bütün değişkenler sabit hale gelir ve denklem aşağıdaki şekli alır.

$$I_d = k \cdot C$$

Bu eşitlikte C ana çözeltildeki elektroaktif türün derişimi olduğundan ve bu derişim ile difüzyon akımı doğru orantılı olarak arttığından polarografi, kantitatif analizlerde kullanılabilir.

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 çözeltili hazırlanır (standart çözeltili) ve polarogramı alınır. Daha sonra içindeki analit derişimi hesaplanmak istenen çözeltilinin polarogramı alınır. Her iki polarogramdan çözeltilerin difüzyon akımları ölçülür ve orantı ile bilinmeyen derişim hesaplanır.

Kalibrasyon grafiği yöntemi

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

Standart ilave yöntemi

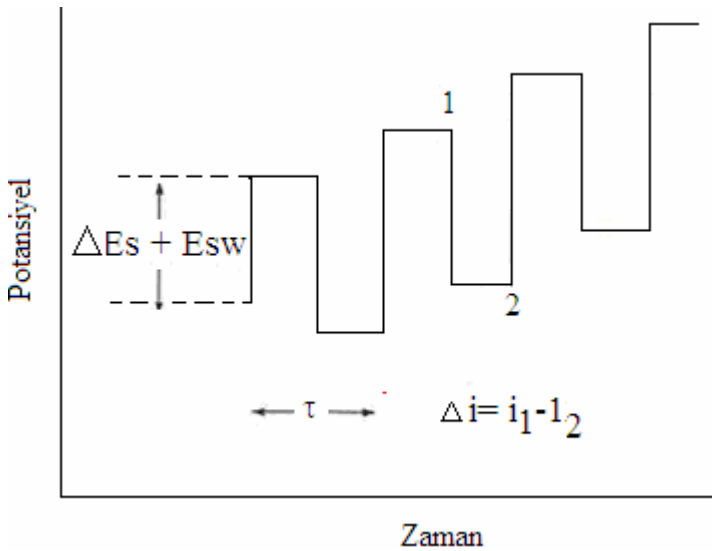
Tayini yapılmak istenen analit çözeltilisinin polarogramı alınıp difüzyon akımı ölçülür. Daha sonra bu analit çözeltilisine, aynı maddenin bilinen derişimdeki çözeltilisinden bilinen hacimlerde ilaveler yapılarak her ilaveden sonra polarogramlar alınır. Difüzyon akımları ölçülerek derişime karşı grafiğe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

Gerek kalibrasyon doğrusu yöntemi ile çalışırken, gerek standart ekleme yöntemi kullanılırken cıva kolonunun yüksekliği, yani cıvanın kılcaldan akış hızı değiştirilmemelidir. Kalibrasyon doğrusu oluşturulurken ortamın aynı iyonları içermesine dikkat edilmelidir. Standart ekleme yöntemi kullanılırken bazen ortama derişimi bilinen başka bir iyon eklenir ve bu iç standardın difüzyon akımı ile bilinmeyen derişimdeki maddenin difüzyon akımları birbiriyle karşılaştırılır. İç standart ekleme yöntemi ile iki kez polarogram elde etmek yeterlidir. Özellikle karışımların analizinde, iç standart ekleme yöntemi kullanmak daha uygundur. Sabit miktarda iç standart ve değişen miktarda analizi yapılacak madde içeren bir dizi çözeltili ile kalibrasyon doğrusu da oluşturulabilir. Bu doğrunun analizde kullanılabilmesi için iç standardın kantitatif analizin yapılacağı çözeltiliye de aynı miktarda eklenmesi gerekir. Bu tür bir yöntemin kullanılması ile yapılan ölçümlerin

ortamın sıcaklığında ve viskozitesinde olabilecek değişimlerden etkilenmesi önlenmiş olur.

2.7.5. Kare dalga voltametri

Kare dalga voltametrisinin en önemli üstünlüğü hızıdır. Etkili tarama hızı $f \times \Delta E_s$ ile verilir. Burada f terimi kare dalga voltametrisinde frekansı (Hz) ve ΔE_s simgesi ise basamak yüksekliğini (mV) göstermektedir. Örneğin, $\Delta E_s = 10$ mV ve $f = 50$ Hz ise, etkili tarama hızı $0,5 \text{ V s}^{-1}$ 'dir. Bu durumda, analiz süresi oldukça kısalmakta ve tam bir voltamogram birkaç saniyede kaydedilebilmektedir. Bu süre, diferansiyel puls voltametrisinde ise yaklaşık 2-3 dakikadır. Yüksek tarama hızından dolayı, bütün voltamogram bir cıva damlası üzerinden kaydedilebilir. Bu nedenle diğer puls teknikleri ile karşılaştırıldığında analiz birkaç damla cıva ile tamamlanabilir. Kinetik çalışmalarda bu hızlı tarama özelliğinden yararlanılmaktadır.



Şekil 2.30. Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu.

Şekil 2.30'da kare dalga voltametri yönteminde elde edilen basamaklı sinyal görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu eşit olup, bu yaklaşık 5 ms civarındadır. Akım cevabı Δ_i , 1 potansiyelindeki akımdan 2

potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunur. Akım potansiyel eğrileri pik şeklindedir. Pik potansiyeli tersinir tepkimelerde $E_{1/2}$ değerine eşittir.

Kare dalga yöntemleri temel olarak üç şekilde uygulanır. Bunlar Barker, Osteryoung ve Kalousek yöntemleridir. Barker kare dalga voltametri/polarografisi kare dalganın en basit şeklidir. Bu formda dalga bir rampa ya da merdiven şeklinde olup simetrik bir kare dalga ile sinüzoidal alternatif akım voltametrisinin uygulanmasıyla oluşmuştur. Kalousek kare dalga voltametri/polarografisi (Heyrovsky tarafından isimlendirilmiştir) kare dalganın sadece ters yarı devirlerindeki akımın ölçülmesiyle elde edilen daha küçük frekanslı (5 Hz) yöntemleri için uygulanmaktadır. En çok kullanılan kare dalga yöntemi ise Osteryoung'tır.

Barker tarafından geliştirilen kare dalga polarografisinin dezavantajı eser düzeydeki miktarların analizinde ortaya çıkar. Sabit (durağan) elektrotların kullanımı kılcal kaynaklı gürültüyü ortadan kaldırırken yüksek tarama hızlarında çalışmaya olanak sağlar.

2.7.6. Potansiyel kontrollü kulometri (Bulk elektroliz)

Potansiyel kontrollü kulometri, sabit bir potansiyel uygulanarak yapılan elektroliz sırasında elektrokimyasal hücreden geçen yük miktarından elektrolizlenen madde miktarının tayin edildiği elektrokimyasal bir tekniktir.

$A + ne^- \rightarrow B$ şeklinde basit bir reaksiyon için aktarılan elektron sayısı bu yöntemle bulunabilir. Önce maddenin indirgendiği yada yükseltildiği potansiyel dönüşümlü voltametri, polarografi gibi tekniklerle belirlenir. Uygulanacak olan potansiyel sınır akımı bölgesinde seçilir ve elektroliz süresince sabit tutulur. Burada elektroliz işleminin süresi; elektroaktif türün büyük bir kısmını elektrolizlemek için oldukça uzun tutulur. Bir çözeltide bulunan N mol maddenin elektrolizi sonunda hücreden geçen yük miktarı Q kulon ise Faraday kanununa göre N ile Q arasındaki bağıntı

$$Q = n F N$$

olarak ifade edilir. Burada N: elektrolizlenen maddenin mol sayısı, F: Faraday sabiti (96485 C/mol), Q: elektroliz süresince devreden geçen yük miktarı (C) ve n: aktarılan elektron sayısıdır. Bu teknikle elektroliz süresince akımdaki azalma zamana karşı grafiğe geçirilir ve grafiğin altında kalan alandan devreden geçen toplam yük miktarı bulunur.

2.7.7. Elektrokimyanın uygulamaları

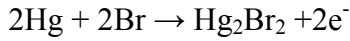
Geçmişte normal polarografi, biyolojik ve biyokimyasal önemi olan birçok maddede dahil olmak üzere çok sayıda organik ve inorganik türün kantitatif tayinin de kullanılıyordu. Günümüzde yüksek duyarlılığı, kolaylığı ve seçiciliğinden dolayı, puls yöntemleri, klasik yöntemin hemen hemen tamamen yerini almıştır. Kantitatif uygulamalarda, genellikle pik yüksekliklerinin analit derişimine karşı grafiğe geçirildiğinde kalibrasyon eğrileri kullanılır. Bazı durumlarda kalibrasyon eğrileri yerine standart ilave yöntemleri de kullanılmaktadır. Her iki durumda da kullanılan standart maddelerin bileşiminin, hem elektrolit derişimi, hem de pH yönünden numunenin bileşimine mümkün olduğu kadar benzemesi gerekmektedir. Bu sağlandığı takdirde, %1-%3 arasında bağıl kesinlik ve doğruluk elde edilebilir.

İnorganik uygulamalar

Elektrokimyasal yöntemler, inorganik maddelerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin bir çok metal katyonu, damlayan cıva elektrotta indirgenir. Hatta destek elektrolitin yüksek potansiyellerde reaksiyona girmesi kaydıyla alkali ve toprak alkali metaller bile indirgenebilir; burada yüksek indirgenme potansiyellerinden dolayı destek elektrolit olarak genelde tetra alkil amonyum halojenürler kullanılır.

Katyonların başarılı bir şekilde elektrokimyasal tayini, çoğunlukla kullanılan destek elektrolit türüne bağlıdır. Uygun destek elektrolitin seçimi, yöntemin seçiciliğini büyük oranda artırır. Örneğin destek elektrolit olarak KCl kullanılması durumunda demir(III) ve bakır(II) iyonları için elde edilen dalgalar birbiri üzerine bozucu etki yapar; ancak florür ortamında, demir(III)'ün yarı dalga potansiyeli -0,5 V değişirken, bakır(II)'in yarı dalga potansiyeli bir voltun yüzde birkaçı gibi değişir. Dolayısı ile ortamda florür iyonu olduğunda, bu metal iyonları için birbirinden iyi bir şekilde ayrılmış iki dalgalı bir polarogram elde edilir.

Cıva ile suda çözünmeyen bileşikler veya kompleksler veren anyonlarda (halojenürler, siyanür, sülfasiyanür, tiyosülfat gibi) anodik polarogram verirler.



Böyle polarogramlarda difüzyon akımı anyona aittir. Ayrıca oksijen, hidrojen peroksit, kükürt dioksit gibi molekülleri yapılarında bulunduran inorganik maddelerin de polarogramları alınabilir.

Elektrokimyasal yöntem ile bromat, iyodat, dikromat, vanadat, selenit ve nitrit gibi inorganik anyonların analizinde de kullanılabilir. Genellikle, bu maddelerin polarogramları çözeltinin pH'ından etkilenir, çünkü bunların indirgenmelerinde hidrojen iyonu rol alır. Tekrarlanabilir veriler elde etmek için ortamın sabit bir pH'ya tamponlanması gereklidir.

Organik uygulamalar

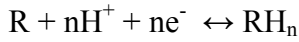
Elektrokimyasal yöntemler uzun süreden beri organik bileşiklerin incelenmesinde ve analizinde uygun olarak kullanılmaktadır. Birçok fonksiyonel grup çalışma elektrodu yüzeyinde indirgenebilir veya yükseltgenebilir. Böylece çok sayıda organik bileşiğin tayini mümkün olur. Cıvanın yükseltgenmesinden dolayı, +0,4 V'dan (DKE'a karşı) daha büyük anodik potansiyeller uygulanamadığı için, cıva elektrot yüzeyinde

yükseltgenme reaksiyonlarının incelenmesi zordur. Ancak yükseltgenebilir fonksiyonel gruplar platin, altın veya karbon mikro elektrotla voltametrik olarak çalışılabilir.

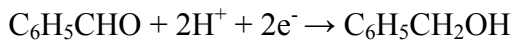
Organik maddeler genellikle suda çözünmediklerinden, bunların voltamogramları sulu organik çözücülerde gerçekleştirilirler. Destek maddesi olarak da genellikle lityum ve tetraalkil amonyum tuzları kullanılır.

pH'nin polarogramlara ve voltamogramlara etkisi

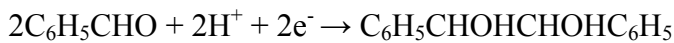
Organik bileşiklerin elektrot tepkimeleri normal olarak hidrojen iyonları gerektirir. Buna örnek olarak tipik bir indirgenme reaksiyonu şöyle gösterilebilir;



Burada, R ve RH_n , sırası ile organik molekülün yükseltgenmiş ve indirgenmiş halidir. Bu yüzden, organik bileşiklerin yarı dalga potansiyelleri pH'ya önemli ölçüde bağlıdır. Ayrıca, pH'nın değiştirilmesi reaksiyon ürününe bir değişmeye sebep olabilir. Örneğin, benzaldehit bazik bir çözeltide indirgendiğinde, benzil alkole ait olan yaklaşık -1,4 V'da bir dalga elde edilir:



Bununla beraber pH, 2'den daha düşükse, yaklaşık -1,00 V'da öncekinin tam yarısı büyüklüğünde bir dalga oluşur; reaksiyon hidrobenzoin oluşumunu içerir.



Orta pH değerlerinde, her iki reaksiyonun da oluşmasını gösteren iki dalga gözlenir. Hidrojen iyonları harcayan veya oluşturan bir elektrot olayının, çözelti iyi bir şekilde tamponlanmadıkça elektrot yüzeyindeki çözeltinin pH'sını önemli ölçüde

değiştireceği vurgulanmalıdır. Bu değişmeler reaksiyonun indirgenme potansiyeline etki eder ve yayvan, zayıf olarak tanımlanmış dalgalara sebep olur. Ayrıca, pH ile elektrot olayı değiştirildiğinde difüzyon akımı/derişimi ilişkisinde doğrusal olmama durumu ile karşılaşılır. Böylece tekrarlanabilir yarı dalga potansiyelleri ve difüzyon akımları elde etmek için organik polarografide iyi bir tamponlama genellikle çok önemlidir.

Aktif fonksiyonel gruplar

Aşağıdaki fonksiyonel gruplardan herhangi birini içeren organik bileşiklerin bir veya daha fazla voltametrik sinyal vermesi olasıdır.

- Karbonil grubu; Karbonil grubu içeren aldehitler, ketonlar ve kinonlar indirgenme dalgaları oluşturur. Genellikle aldehitler ketonlara göre daha düşük potansiyelerde indirgenir; karbonil çift bağının konfigürasyonunda daha düşük yarı dalga potansiyellerine neden olur.
- Bazı karboksilik asitler; Basit alifatik ve aromatik monokarboksilik asitler indirgenirler. Karboksil gruplarının bir diğeri ile konjuge olduğu fumarik, maleik ve ya ftalik asit gibi dikarboksilik asitler karakteristik polarogramlar verir.
- Peroksit ve epoksitler; Peroksit ve epoksitlerin bir kısmı indirgenir.
- Nitro, nitroso, amin oksit ve azo grupları; Bu gruplar genellikle damlayan cıva elektrot yüzeyinde indirgenirler.
- Birçok organik halojen grubu; Halojen grubunun bir hidrojen atomu ile yer değiştirmesinden kaynaklanan bir polarografik dalga oluşturur.
- Karbon/karbon çift bağı; Bu grup ancak, başka bir çift bağa, bir aromatik halkaya veya doymamış bir gruba konjuge olduğunda indirgenir.

- Hidrokinonlar ve merkaptanlar; Bu gruplar yükseltgenerek anodik dalgalar oluştururlar.

Ayrıca, çok sayıdaki diğer organik gruplar, analiz için kullanılacak katalitik hidrojen dalgalarına sebep olur. Bunlar; aminleri, merkaptanları, asitleri ve heterosiklik azot bileşiklerini içerir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Elektrokimyasal analizör

Elektrokimyasal çalışmalar için BAS model elektrokimyasal analizör (Bioanalytical Systems, Epsilon potentiostat/galvanostat, IN 47906, USA) kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizör cihazının ana kısımları Resim 3.1’de verilmiştir.



Resim 3.1. BAS model elektrokimyasal analizör

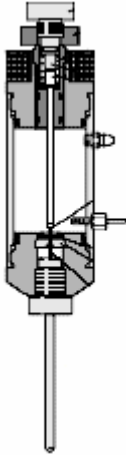
3.1.2. Elektrotlar

Deneysel çalışmalarda üç elektrotlu hücre sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak indirgenme çalışmalarında cıva, yükseltgenme çalışmalarında ise camsı karbon ve karbon nano tüp ile hazırlanan karbon pasta elektrot kullanılmıştır.

Damlayan cıva ve asılı cıva elektrot

Diferansiyel puls polarografisi çalışmalarında, çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrodu ile dönüşümlü voltametri ve kare dalga sıyırma voltametri çalışmalarda yer alan asılı cıva damla elektrodunda kullanılan cıva Merck’ten

sağlanmıştır. Damlayan cıva elektrotta damla büyüklüğü, cıva hazne yüksekliği ve kılcal 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.



Şekil 3.1. Cıva elektrodun genel yapısı

Diferansiyel puls polarografisi ve kare dalga sıyırma voltametri 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 bagele 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 5 M'lık HNO_3 çözeltisi (cıva yıkama suyu) hazırlanmıştır. Cıva yıkama suyu bir litrelik mezüre alınmış ve daha sonra yine platin elek mezürün üst kısmında tutularak, cıva platin elekten yıkama suyu içerisine zerrecikler halinde süzümüştür. Bu işlem beş kez tekrarlandıktan sonra mezüre saf su konularak aynı işlem tekrarlanmıştır. Turnusol kağıdı ile asitliğin giderilip giderilmediği kontrol edilmiştir. Asitliği giderilen cıva

süzgeç kağıdı ile iyice kurutulduktan sonra polarogramlar alınarak cıvanın temiz olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Camsı karbon elektrot

Tüm katı elektrotlarda olduğu gibi camsı karbon elektrotla da tekrar edilebilir sonuçları elde edebilmek için çeşitli ön işlemler geliştirilmiştir.



Resim 3.2. Camsı karbon elektrot

Tekrar edilebilir yüzey oluşturabilmek amacıyla çalışma elektrodu olarak seçilen camsı karbon elektroda mekanik yoldan parlatma ön işlemi uygulandı. Bu amaçla camsı karbon elektrot için BAS firması tarafından özel üretilmiş parlatma kiti (MF 2060) kullanıldı. Bu kit içinde yer alan yumuşak bir parlatma malzemesi (MF- 1040) üzerine, suyla bulamaç haline getirilmiş alüminyum oksit (alümina, Al_2O_3 , $0.05 \mu m$) az miktarda döküldü. Elektrot yüzeyi bu süspansiyon üzerinde dairesel hareketler yapılarak birkaç dakika parlatıldı. Ön işlem gören elektrot, suyla yıkandıktan sonra temiz ve yumuşak bir kurutma kağıdı ile kurularak deney hücresine alındı. Camsı karbon elektrot her voltamogram kaydından önce mekanik olarak temizlendi.

Karbon nano tüp kullanılarak hazırlanan karbon pasta elektrot

Siyromazinin elektrokimyasal davranışı çok duvarlı karbon nano tüp kullanılarak hazırlanan elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ve kare dalga sıyırma voltametri ile çalışıldı. Karbon nano tüp, elektrot malzemesi olarak kullanılmadan önce ön işleme tabii tutuldu. 3,0 gram karbon nano tüp tartılarak üzerine 10,0 mL derişik

H₂SO₄ ve 20 mL derişik HNO₃ eklenerek, geri soğutucu altında 24 saat boyunca 100

C’da ısıtıldı. 24 saatin sonunda karbon nano tıp bol miktarda su içeren behere alınarak, sızıldı ve kurutuldu. Elektrodun hazırlanması için 0,008 g ęok duvarlı karbon nano tıp tartılarak izerine 2 damla nujol ilave edildikten sonra iyice karıştırılmış ve elde edilen homojen karışım elektrot materyaline dolduruldu. Hazırlanan elektrodun deneysel ęalıřmalardan önce temizlenmesi amacı ile elektrokimyasal temizleme yapıldı.

Referans elektrot

Dönüşümlü voltametri ve kare dalga sıyırma voltametri ęalıřmalarında referans elektrot (MF-2052, BAS) olarak Ag/AgCl (3 M NaCl), polarografi ęalıřmalarında ise doygun kalomel elektrot kullanılmış ve cam hücre içerisinde bulunan analit ęözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır.



Resim 3.3. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot

Karşıt elektrot

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



Resim 3.4. Platin elektrot

3.1.3. pH metre

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

3.2. Çözeltilerin ve Örneklerin Hazırlanması

3.2.1. Siyromazin stok çözeltisi, 500,0 µg/mL'lik

Siyromazinin 500,0 µg/mL'lik stok çözeltisi saf suda hazırlandı. 0,0050 g siyromazin 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp saf suda çözülerek hacmi 10,0 mL'ye tamamlandı. Siyromazin çözeltileri günlük olarak taze hazırlandı.

3.2.2. Anilazin stok çözeltisi, 500,0 µg/mL'lik

Anilazin etken maddesinin 500,0 µg/mL'lik stok çözeltisi %70 metanol içeren saf suda hazırlandı. 0,0050 g anilazin 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 7,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.3. Siyanazin stok çözeltisi, 500,0 µg/mL'lik

Siyanazin etken maddesinin 500,0 µg/mL'lik stok çözeltisi %50 etanol içeren saf suda hazırlandı. 0,0050 g siyanazin 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.4. Britton-Robinson tampon çözeltisi (B-R tamponu), 0,04 M'lık

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 1,0 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 ayarlandı. Bu yöntemle pH 2,0 ile pH 10,0 arasında B-R tampon çözeltileri hazırlandı.

3.2.5. H₂SO₄ çözeltisi, 0,1 M

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

3.2.6. Ni⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik:

0,0099 g nikel (II) nitrat heksahidrat [Ni(NO₃)₂.6H₂O] 10,0 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.7. Co⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik

0,0099 g kobalt (II) nitrat heksahidrat [Co(NO₃)₂.6H₂O] 10,0 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.8. Na⁺ çözeltisi, 200 µg/mL'lik:

0,0051 g sodyum klorür (NaCl) 10,0 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.9. Cl⁻ çözeltisi, 200 µg/mL'lik:

0,0033 g sodyum klorür (NaCl) 10,0 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.10. Cd⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik:

0,0055 g kadmiyum (II) nitrat tetrahidrat [Cd(NO₃)₂.4H₂O] 10 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10 mL'ye tamamlandı.

3.2.11. Pb⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik:

0,0032 g kurşun (II) nitrat Pb(NO₃)₂ 10,0 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.12. K⁺ çözeltisi, 200 µg/mL'lik:

0,0052 g potasyum nitrat KNO₃ 10,0 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.13. NO₃⁻ çözeltisi, 200 µg/mL'lik:

0,0033 g potasyum nitrat KNO₃ 10,0 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.14. Cu⁺² çözeltisi, 200 µg/mL'lik:

0,0078 g bakır (II) sülfat pentahidrat (CuSO₄.5H₂O) 10,0 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.15. Mg²⁺ çözeltisi 200 µg/mL'lik:

0,0211 g magnezyum (II) nitrat heksahidrat [Mg(NO₃)₂.6H₂O], 10,0 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.16. EDTA çözeltisi 2000 µg/mL'lik

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

3.2.17. Ticari formülasyonlardan numune hazırlanması

Siyromazin tayini için geliştirilen yöntem siyromazinin ticari formülasyonu olan Trigard® 75 WP içerisindeki siyromazinin tayini için uygulandı. Trigard® ticari ilacı %75 oranında (etiketteki değer) siyromazin içermektedir. Çalışmada öncelikle 500,0 µg/mL siyromazin içeren Trigard® çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla 0,0067 g Trigard® tartılarak yeteri kadar saf suda çözüldükten sonra hacmi 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.18. Baraj, nehir ve çeşme suyu örneklerinin hazırlanması

Triazin etken maddelerinin baraj suyundaki tayini için gerçekleştirilen çalışmalarda baraj suyu numuneleri Ankara Bayındır Barajı'ndan, nehir suyu örnekleri ise Kızılırmak'tan alındı. Su numuneleri süzildükten sonra, 5,0 mL baraj suyu örneğine 5,0 mL 500,0 µg/mL triazin çözeltisinden belirli miktarlarda ilave edildi. Etken maddeler ile baraj suyu etkileşiminin sağlanması için siyromazin ve anilazin içeren örnekler, oda sıcaklığındaki çalkalamalı su banyosunda 2 saat siyanazin içeren örnekler ise 30 dakika bekletildi. Etken maddelerin çeşme suyundaki tayini için 5,0 mL çeşme suyu örneklerine 5,0 mL 500,0 µg/mL triazin çözeltisinden ilave edildi. Etken maddeler ile çeşme suyu etkileşiminin sağlanması için siyromazin ve anilazin

içeren örnekler, oda sıcaklığındaki çalkalamalı su banyosunda 2 saat siyanazin içeren örnekler ise 30 dakika bekletildi.

3.2.19. Toprak numunelerinin hazırlanması:

Siyromazin ve anilazin bileşiklerinin toprak numunelerindeki tayinleri için 1,0 g toprak numunesi alındı. Siyromazin bileşiğine ait çalışmalarda 1,0 g toprak numunesine 2,0 mL 500,0 µg/mL siyromazin çözeltisi ilave edilerek toprak numunesi 2 saat boyunca 20 °C'da çalkalamalı su banyosunda bırakıldı. Toprak numunesinden siyromazinin ekstraksiyonu için toprak numunesi 10,0 mL metanol çözeltisi ile 2 defa yıkandı. Anilazin etken maddesinin toprak numunelerindeki tayini için ise yine 1,0 g toprak numunesine 2,0 mL 500,0 µg/mL anilazin çözeltisi ilave edilerek toprak numunesi 2 saat boyunca 20 °C'da çalkalamalı su banyosunda bırakıldı. Toprak numunesinden anilazinin ekstraksiyonu için toprak numunesi 10 mL metanol çözeltisi ile 2 defa yıkandı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemler ile farklı elektrotlar kullanarak bazı triazin grubu pestisitlerinin analizleri için yeni bir yöntem geliştirilmesi hedeflendi. Bu amaçla, 3 aktif madde (siyromazin, anilazin ve siyanazin) üç farklı elektrot (cıva, camsız karbon, karbon nano tüp pasta elektrot) ile incelenerek, nicel tayinlerinde elektrokimyasal yöntem ve koşullar belirlenmeye çalışıldı. Aktif maddelerin seçiminde kimyasal yapılarının yanı sıra elektroaktif olmaları da göz önünde bulunduruldu.

Öncelikle çalışmada kullanılan triazin gruplarına ait siyromazin, anilazin ve siyanazin pestisit aktif maddelerinin voltametrik tayinleri için en uygun parametreler belirlenmeye çalışıldı. Bunun için her bir aktif maddenin ilk olarak dönüşümlü voltametri ile indirgenme veya yükseltgenme davranışları ve elektrot reaksiyonun karakteri (adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı) incelendi. Daha sonra aktif maddelerin elektrokimyasal davranışları ve bazı parametrelerin optimizasyonu yapılarak uygun bir analitik yöntem geliştirildi, Geliştirilen yöntem su ve toprak numuneleri ile ticari formülasyondaki aktif madde miktarının tayininde kullanılarak yöntemin geçerliliği gösterildi.

4.1. Siyromazinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayini

Siyromazinin elektrokimyasal özelliklerine yönelik voltametrik çalışmalar, cıva damla elektrot üzerinde diferansiyel puls polarografisi ve kare dalga sıyırma voltametrisi, GCE üzerinde kare dalga sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca bu elektrotların yanı sıra çok duvarlı karbon nano tüp ve nujol kullanılarak hazırlanan karbon pasta elektrotla siyromazin bileşiği kare dalga sıyırma voltametrisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri kullanılarak incelendi. Yapılan literatür çalışması sonucunda, siyromazinin elektrokimyasal özellikleri ve tayinine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Siyromazinin elektrokimyasal davranışını incelemek amacı ile ilk olarak asılı cıva damla elektrodu üzerinde kare dalga sıyırma voltametri ve damlayan cıva elektrot ile de diferansiyel puls polarografisi çalışmaları yapıldı. Destek elektrolit olarak 0,1 M H₂SO₄ ve pH 2,0–9,0 arasında Britton-Robinson (BR) tamponları kullanıldı. Ancak, siyromazin için asılı cıva damla elektrot ile yapılan kare dalga sıyırma voltametri çalışmaları ve damlayan cıva elektrot ile gerçekleştirilen DP polarografisi çalışmaları herhangi bir indirgenme piki gözlenmedi. Bu nedenle triazin grubu bir insektisit olan siyromazinin elektrokimyasal özellikleri GCE ve çok duvarlı karbon nano tüp ile hazırlanan CNTPE ile incelendi. Siyromazin, yapısında bulunan amino gruplarından dolayı elektroaktiftir ve katı elektrotların yüzeyinde kolaylıkla yükseltgenebilmektedir.

4.1.1. CNTPE ile yapılan çalışmalar

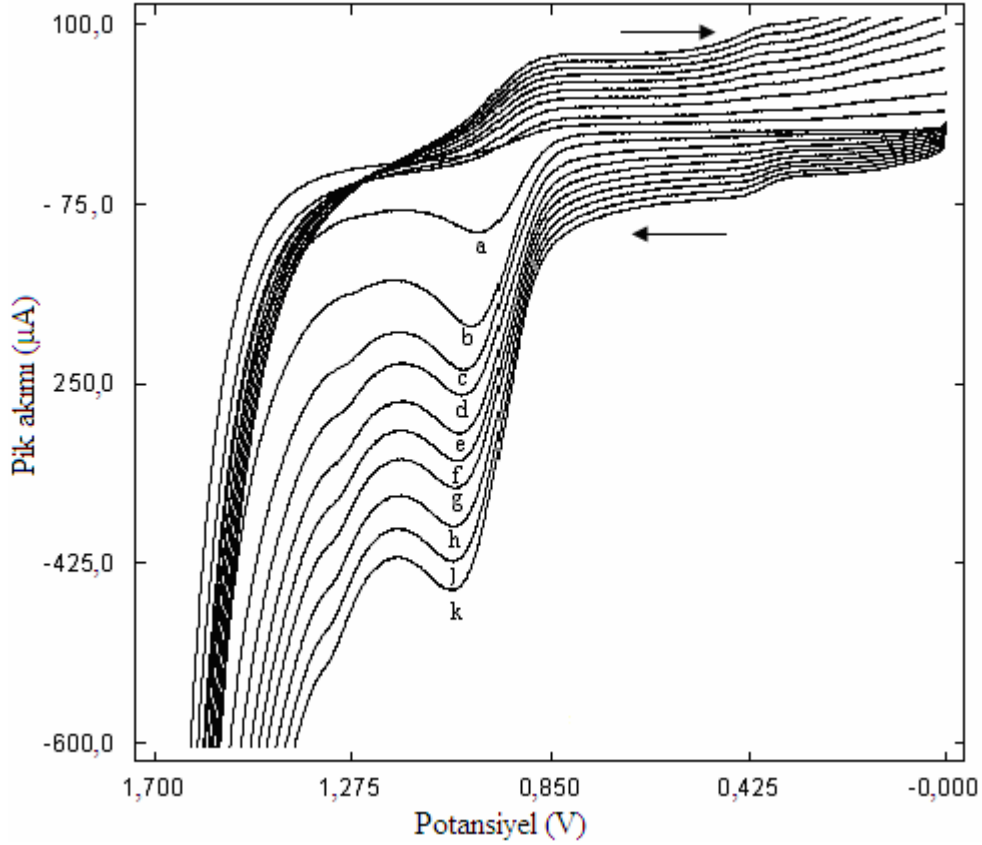
Siyromazin aktif maddesinin ilk olarak dönüşümlü voltametri ile yükseltgenme davranışları ve elektrot reaksiyonun karakteri incelendi. Daha sonra siyromazinin yükseltgenme davranışlarına uygun yöntem belirlenerek, parametrelerin optimizasyonu ile uygun bir voltametrik yöntem geliştirildi ve geliştirilen yöntem su ve toprak numuneleri ile ticari formülasyondaki aktif madde miktarının tayininde kullanılarak yöntemin geçerliliği ortaya konulmaya çalışıldı.

Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri yönteminde, potansiyel tarama hızı çalışmaları ile elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı incelenebilmektedir. Siyromazinin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek amacı ile ilk olarak CNTPE yüzeyinde dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi.

Siyromazinin karbon nano tüp ile hazırlanan elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramları 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde değişik tarama hızlarında incelendi. Siyromazinin dönüşümlü voltamogramlarının alınabilmesi için 0 mV'dan başlayarak

+1700 mV'a kadar önce pozitif yönde bir potansiyel taraması daha sonrada negatif yönde potansiyel taraması yapıldı.



Şekil 4.1. CNTPE yüzeyinde 40,0 µg/mL siromazine ait dönüşümlü voltamogramlar a) 25 mV/s b) 100 mV/s c) 200 mV/s d) 300 mV/s e) 400 mV/s f) 500 mV/s g) 600 mV/s h) 700 mV/s j) 800 mV/s k) 900 mV/s

Dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1'de verilmektedir. CNTPE kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda pozitif yöndeki potansiyel taramasında + 1030 mV'da (Ag/AgCl'e karşı) tek bir anodik pik gözlenirken, negatif yöndeki potansiyel taramasında herhangi bir katodik pik gözlenmedi.

Farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen veriler sonucunda tarama hızının kareköküne karşı ($v^{1/2}$), pik akımı değerleri grafiğe geçirildi. Bu verilerden elde edilen doğru denklemleri aşağıda verilmektedir;

$$I_p (\mu A) = 1,15 v^{1/2} (mVs^{-1})^{1/2} - 14,50 \quad (500-4000 mV s^{-1}) \quad (r= 0,996)$$

$$I_p (\mu A) = 1,53 v^{1/2} (mVs^{-1})^{1/2} - 34,88 \quad (1000-10000 mV s^{-1}) \quad (r= 0,996)$$

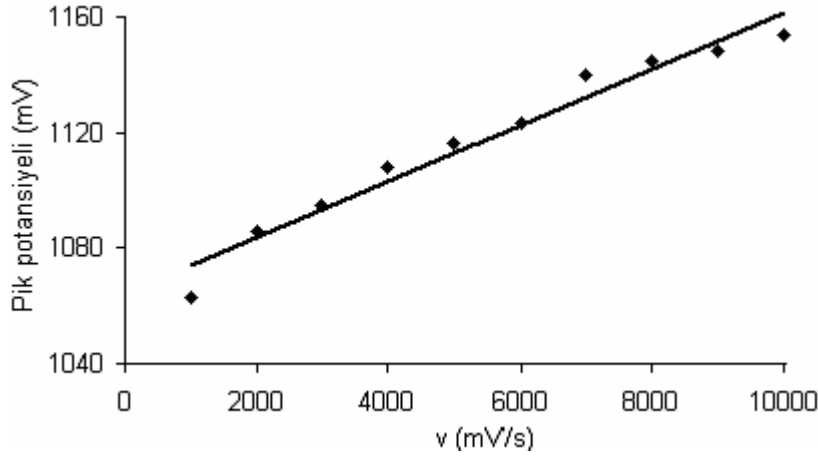
Doğruların eğimlerinin 1'den büyük olması (1,15 ve 1,53) elektrot reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Elektrot reaksiyonunun davranışının belirlenmesi amacı ile ayrıca, tarama hızının logaritması ile pik akımının logaritmasının değişimi incelendi.

$$\log I_p (\mu A) = 0,76 \log v (mVs^{-1}) - 0,99 \quad r= 0,989 \quad (500-4000 mV s^{-1})$$

$$\log I_p (\mu A) = 0,84 \log v (mVs^{-1}) - 1,27 \quad r= 0,995 \quad (1000-10000 mV s^{-1})$$

Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde doğruların eğimi 1,0'a yakın bulundu. Doğruların eğiminin 0,76 ve 0,84 olması reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olduğunu ancak difüzyonun da bir miktar etkili olduğunu belirtir. Dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda siyromazinin yükseltgenmesine ait reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olması siyromazinin elektrokimyasal analizinin sıyırma voltametri ile çalışılabileceğini de göstermektedir.

Dönüşümlü voltametri çalışmasından elde edilen veriler ile siyromazinin yükseltgenme pik potansiyelinin tarama hızı ile değişimi incelendi. Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi siyromazinin yükseltgenme pik potansiyeli tarama hızı arttıkça pozitif potansiyellere kaymaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmasında katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyelinin tarama hızı ile pozitif kayması siyromazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu gösterir.



Şekil 4.2. CNTPE yüzeyinde 40,0 µg/mL siyromazine ait tarama hızına karşı pik potansiyeli grafiği

Kare dalga sıyrma voltametri (SWSV)

Dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilen çalışmalar siyromazinin yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu ve dolayısı ile siyromazinin analitik tayininin sıyrma voltametri ile gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Siyromazinin kare dalga sıyrma voltametri ile tayini için ilk olarak yöntemin hassasiyetini oldukça etkileyen biriktirme süresi (B.S.), biriktirme potansiyeli (B.P.), frekans (f), puls genliği (ΔE) ve basamak potansiyeli (ΔE_s) parametrelerinin etkileri ve optimum koşullar belirlenmeye çalışıldı.

Kare dalga sıyrma voltametrisinde yöntemin hassasiyetini belirleyen parametreler ile pik akımı arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$I_p = (5 \pm 1) \times 10^2 q n^2 \Delta E f \Delta E_s \Gamma$$

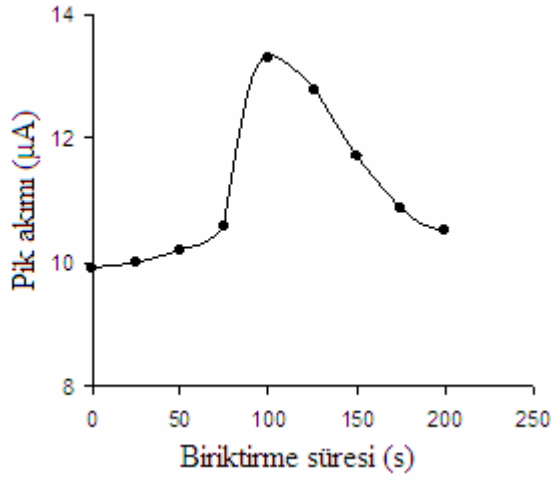
Bu eşitlik elektrot yüzeyinde adsorplanan türler için geçerlidir ve burada q : elektrot yüzey alanını ΔE : puls genliğini, n : transfer edilen elektron sayısını, F : Faraday sabitini, f : frekansı, ΔE_s : basamak potansiyelini ve Γ : elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan yük miktarını göstermektedir. Bu eşitliğe göre pik akımı; uygulanan frekans, puls genliği ve basamak potansiyeli ile doğru orantılıdır.

Biriktirme potansiyelinin optimizasyonu

Karbon nano tüp kullanılarak hazırlanan karbon pasta elektrot ile yapılan kare dalga voltametri çalışmaları ilk olarak biriktirme potansiyelinin optimizasyonu yapıldı. 100 saniyelik biriktirme süresi uygulanarak, 20,0 µg/mL siyromazin için -200 mV'dan başlayarak +1000 mV'a kadar değişik biriktirme potansiyellerinde pik akımları ölçüldü. Biriktirme potansiyeline karşı pik akımı değerleri grafiğe geçirildi. Siyromazine ait pik akımının -200 mV'dan 100 mV'a kadar önemli ölçüde arttığı ve 100 mV'da en yüksek pik akımına ulaşıldığı görüldü. 100 mV'dan sonra ise siyromazine ait pik akımı değerlerinin düşmeye başladığı gözlemlendi. 700 mV'da ise siyromazine ait indirgenme piki önemli derecede azaldı. Siyromazin için en yüksek pik akımına 100 mV'daki biriktirme potansiyelinde ulaşıldığı için tayin çalışmalarında biriktirme potansiyeli 100 mV olarak seçildi.

Biriktirme süresi optimizasyonu

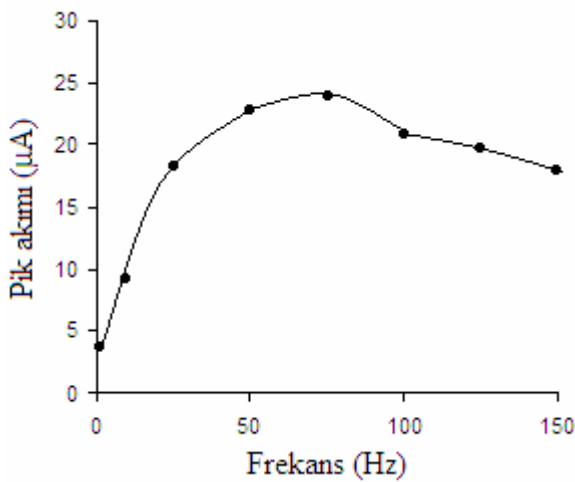
CNTPE üzerinde siyromazin için biriktirme potansiyeli 100 mV olarak belirlendikten sonra, bu potansiyelde 0 ile 200 s arasında biriktirme yapıldı ve pik yüksekliğinin biriktirme süresi ile değişimi takip edildi. Şekil 4.3'de 0 s'den 100 saniyeye kadar akım değerlerinin arttığı görülmektedir. 100 saniyeden sonra ise akım değerleri azalmaya başlamakta ve 150 saniyeden sonra ise akım değerlerinde önemli bir düşüş gözlenmektedir. 150 saniye ve üzerindeki biriktirme sürelerinde, biriktirme süresinin artmasına rağmen pik akımının azalması siyromazinin yükseltgenmiş halinin CNTPE yüzeyini doygunluğa ulaştırdığını göstermektedir. Bu verilere dayanarak siyromazin için en uygun biriktirme süresinin 100 saniye olduğuna karar verildi.



Şekil 4.3. CNTPE yüzeyinde 20,0 µg/mL siyromazinin pik akımının biriktirme süresi ile değişimi

Frekans değerinin optimizasyonu

Siyromazinin CNTPE kullanılarak tayininde biriktirme potansiyeli 100 mV, biriktirme süresi de 100 saniye olarak belirlendikten sonra, bu parametrelerde uygulanan frekans 1 ile 300 Hz arasında değiştirilerek pik yüksekliğinin frekans (f) ile değişimi izlendi.

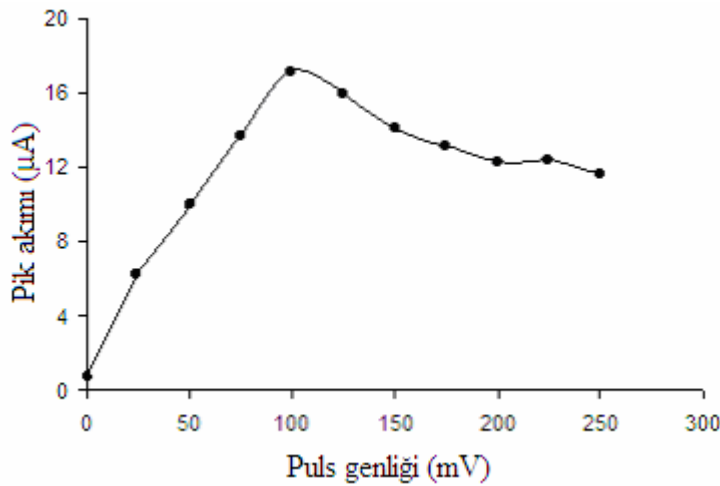


Şekil 4.4. CNTPE ile uygulanan frekansın 20,0 µg/mL siyromazinin pik akımına etkisi (B.S: 100 s, B.P: 100 mV)

Şekil 4.4'den de görüldüğü gibi, uygulanan frekansa karşı akım değerleri grafiğe geçirildiğinde pik akımı 25 Hz'den başlayarak 75 Hz'e kadar artmakta ve en yüksek pik akımına 75 Hz'de ulaşılmaktadır. $I_p = (5 \pm 1) \times 10^2 q \Delta E n^2 F f \Delta E_s \Gamma$ eşitliğine göre frekans ile pik akımı doğrusal olarak artar. Ancak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 75 Hz'den sonraki frekans değerlerinde akım değeri artmasına rağmen bu değerden sonra uygulanan frekanslarda oluşan piklerin yapısı bozulmakta ve pik akımı doğru okunamamaktadır. Bu verilere dayanarak siyromazinin analitik tayinleri için en uygun frekansın 75 Hz olduğuna karar verildi.

Puls genliği değerinin optimizasyonu

Siyromazin için biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve frekans değerlerinin belirlenmesinden sonra en uygun puls genliğinin belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. Puls genliği değerleri 1 mV'dan başlayarak 250 mV'a kadar değiştirilerek, pik akımının puls genliği ile değişimi incelendi. Şekil 4.5'den de verildiği gibi, puls genliğine karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde en yüksek pik akımına 100 mV'da ulaşılmakta ve 150 mV'dan sonraki puls genliği değerlerinde pik akımı değerleri çok fazla değişmemektedir.



Şekil 4.5. CNTPE yüzeyinde 20,0 µg/mL siyromazinin puls genliği ile pik akımı değişimi (B.S: 100 s, B.P: 100 mV, f: 75 Hz)

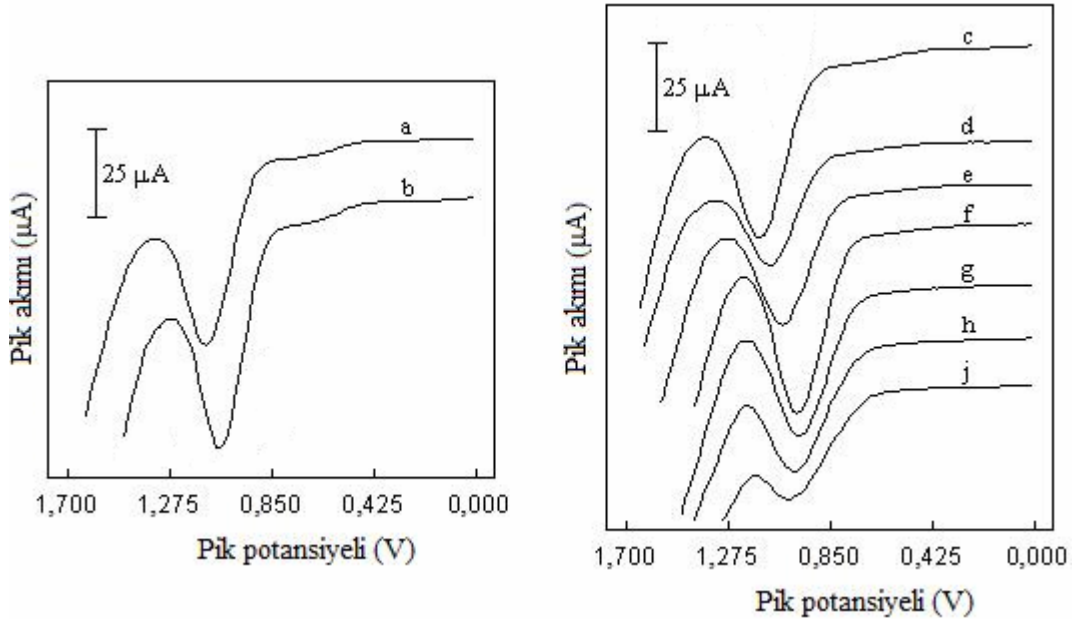
Basamak potansiyeli değerinin optimizasyonu

Kare dalga sıyırma voltametrisi çalışmalarında önemli parametrelerden biri de basamak potansiyelidir. Basamak potansiyeli değerleri 1 mV'dan başlayarak 40 mV'a kadar değiştirildi ve pik akımının basamak potansiyeli ile değişimi incelendi. Basamak potansiyeline karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde en yüksek pik akımına 15 mV'da ulaşıldığı ve 15 mV'dan sonraki basamak potansiyeli değerlerinde pik akımı değerleri çok fazla değişmediği görüldü.

pH taraması

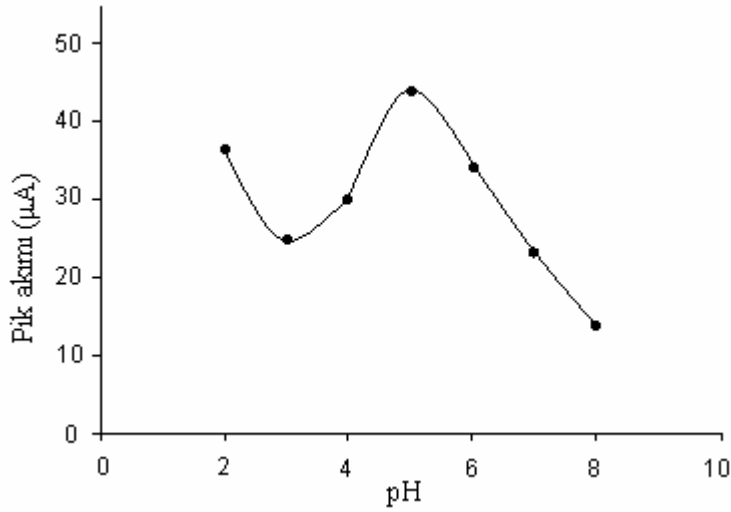
CNTPE kullanılarak gerçekleştirilen kare dalga sıyırma voltametrisi için en uygun parametreler belirlendikten sonra siyromazin için en uygun pH'nın belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. CNTPE zerinde, SWSV ile gerçekleştirilen pH taraması sonucunda siyromazinin yükseltgenmesinin pH'ya bağlı olduğu görüldü.

pH taraması ile elde edilen SWS voltamogramları Şekil 4.6'da verilmektedir. Yapılan pH taraması sonucunda pH'ya bağlı olarak siyromazinin 0,1 M ve 0,01 M H₂SO₄ çözeltileri ile pH 2,0-9,0 B-R tamponları ortamında tek bir yükseltgenme piki verdiği gözlendi.



Şekil 4.6. 50,0 $\mu\text{g/mL}$ siyromazinin CNTPE kullanarak H_2SO_4 çözeltileri ve B-R tamponu ortamındaki SWS voltamogramları a) 0,01 M H_2SO_4 çözeltisi b) 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi c) pH 2,0 B-R tamponu d) pH 3,0 B-R tamponu e) pH 4,0 B-R tamponu f) pH 5,0 B-R tamponu g) pH 6,0 B-R tamponu h) pH 7,0 B-R tamponu j) pH 8,0 B-R tamponu (B.S: 100 s, B.P: 100 mV, f: 75 Hz, ΔE : 100 mV, ΔE_s : 15 mV)

SWSV ile CNTPE kullanılarak gerçekleştirilen pH taraması, siyromazinin pik akımının 0,1 M ve 0,01 M H_2SO_4 çözeltilerinde oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 4.7’de de verildiği gibi, Britton Robinson tamponlarında pik akımının pH 3,0’den başlayarak pH 5,0’a kadar arttığı daha sonraki pH değerlerinde ise azalmaya ve pik şekli bozulmaya başladığı görüldü. pH taraması sonucunda elde edilen verilerden siyromazinin yükseltgenme pikinin 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde en yüksek değere sahip olduğu görülerek, daha sonraki çalışmalarda bu ortam tercih edildi.

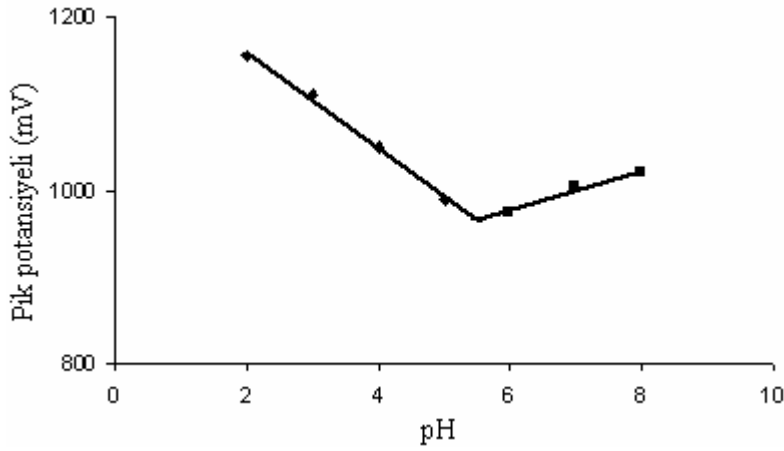


Şekil 4.7. 50,0 µg/mL siyromazinin CNTPE üzerindeki SWSV pik akımının değişik pH'lardaki Britton- Robinson tamponlarında değişimi

Siyromazinin CNTPE kullanılarak gerçekleştirilen SWSV çalışmalarından elde edilen veriler ile siyromazinin yükseltgenme pik potansiyellerinin pH ile değişimi Şekil 4.8'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi siyromazinin yükseltgenme piki için pH'ya karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde iki farklı eğime sahip iki doğrusal kısım gözlenmektedir. Bu doğrusal kısımlar için elde edilen denklemler aşağıda verilmektedir. Elde edilen eşitliğe göre pH 1 birim değiştiğinde siyromazine ait pik potansiyeli pH 2,0 ile 5,0 arasında yaklaşık olarak 54,0 mV daha az pozitif potansiyele, pH 6,0 ile 8,0 arasında ise 22,5 mV daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Siyromazinin yükseltgenme pik potansiyellerinin pH arttıkça negatif potansiyellere kayması yükseltgenmenin zorlaştığını ve yükseltgenme reaksiyonunda hidrojen iyonlarının da yer aldığını göstermektedir.

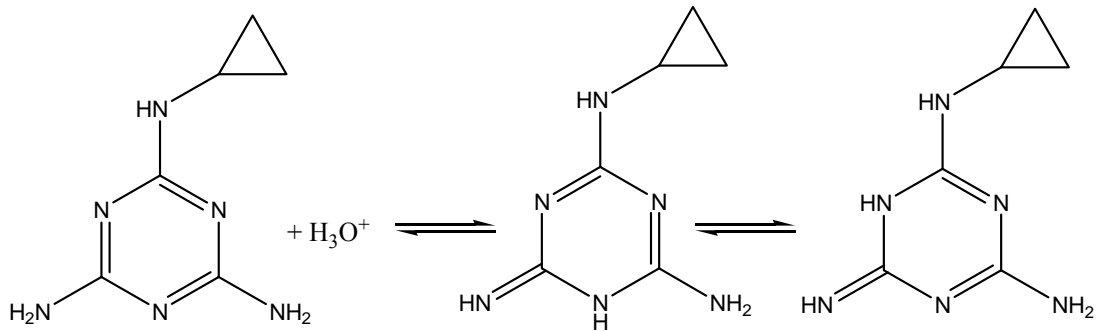
$$E_p(\text{mV}) = -54,0 \text{ pH} + 1261,5 \quad (\text{pH } 2,0 - 5,0) \quad (r= 0,998)$$

$$E_p(\text{mV}) = 22,5 \text{ pH} - 842,5 \quad (\text{pH } 6,0 - 8,0) \quad (r= 0,982)$$



Şekil 4.8. 50,0 µg/mL siromazinin SWSV’de CNTPE üzerindeki pik potansiyellerinin pH ile değişimi

Kare dalga sıyırma voltametri çalışmalarından elde edilen verilere göre pH’ya karşı E_{pik} değerleri grafiğe geçirildiğinde siromazin yükseltgenme piki için pH 5,7 civarında bir kırılma ve iki doğrusal kısım elde edildi. Bu değer siromazinin pK_a değerine (5,22) yakın olup $pK_a \pm 1$ ’e karşılık gelmektedir.



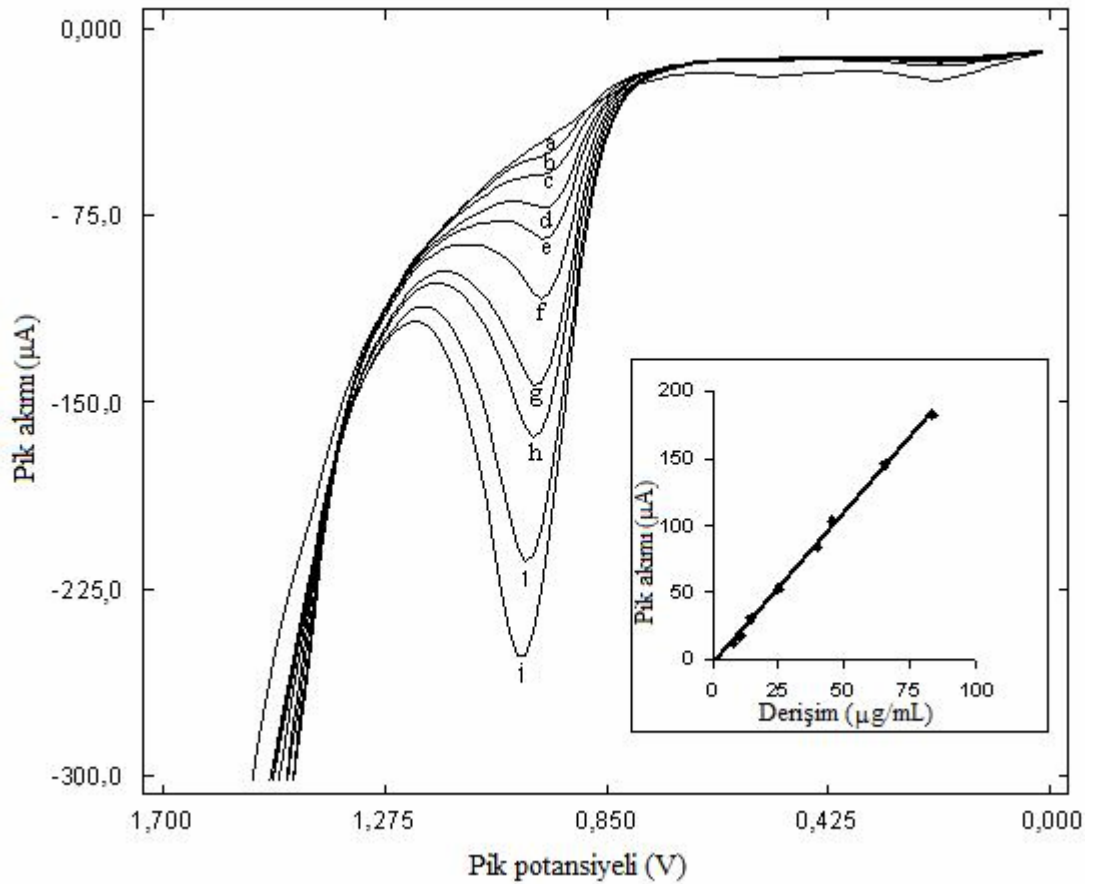
Şekil 4.9. Siromazinin protonlanması

Destek elektrolit çözeltisinde çalışma aralığının belirlenmesi

Siyromazin tayini için en uygun çalışma ortamının 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi olduğuna karar verilmesinden sonra kalibrasyon çalışması yapıldı. 500,0 µg/mL’lik siromazin çözeltisi hazırlanarak, 10,0 mL 0,1 M H_2SO_4 çözeltisine µL düzeyindeki hacimlerde eklendi. Şekil 4.10’da siromazinin CNTPE ile farklı derişimlerde kalibrasyon için

elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği görölmektedir. Elde edilen sonuçlara göre CNTPE üzerinde + 1020 mV'daki (Ag/AgCl'e karşı) siyromazin yükseltgenme pik akımı derişime karşı grafiğe geçirildiğinde, çalışma aralığı 0,41 – 83,30 $\mu\text{g/mL}$ olarak bulundu. Siyromazin için kalibrasyon doğrusunun denklemi ise aşağıda verilmektedir.

$$I_p (\mu\text{A}) = 2,26 C (\mu\text{A}/\mu\text{g mL}^{-1}) - 3,42 \quad (r = 0,999)$$



şekil 4.10.Siyromazin için CNTPE ile farklı derişimlerde kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği a) 10,0 mL 0,1 M H_2SO_4 b) 2,5 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin c) 5,0 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin d) 9,80 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin e) 14,6 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin f) 23,8 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin g) 37,0 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin h) 45,4 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin i) 65,2 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin j) 83,3 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin (B.S: 100 s, B.P: 100 mV, f: 75 Hz, ΔE : 100 mV, ΔE_s : 15 mV)

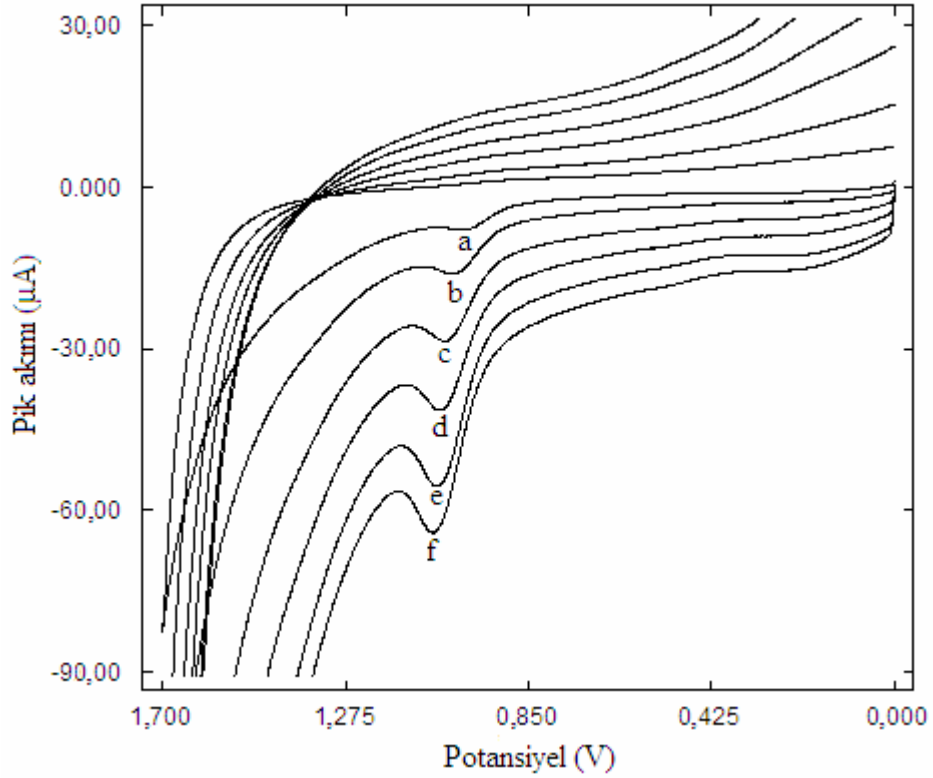
Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplandı. LOD ve LOQ değerleri $k \times S_b / m$ 'ye göre sırası ile 0,12 $\mu\text{g/mL}$ ve 0,41 $\mu\text{g/mL}$ (LOD için $k=3$ ve LOQ için $k=10$) olarak bulundu. Burada, S_b : 3,0 $\mu\text{g/mL}$ siyromazinin pik akımının standart sapması ($N:8$), m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde siyromazin derişimine bağılı olarak pik akımının doğrusal olarak artması bu molekülün tayininin karbon nano tüp kullanılarak hazırlanan pasta elektrot üzerinde kare dalga sıyırma voltametri ile yapılabileceğini göstermektedir.

4.1.2. Camsı karbon elektrot ile yapılan çalışmalar

Dönüşümlü voltametri

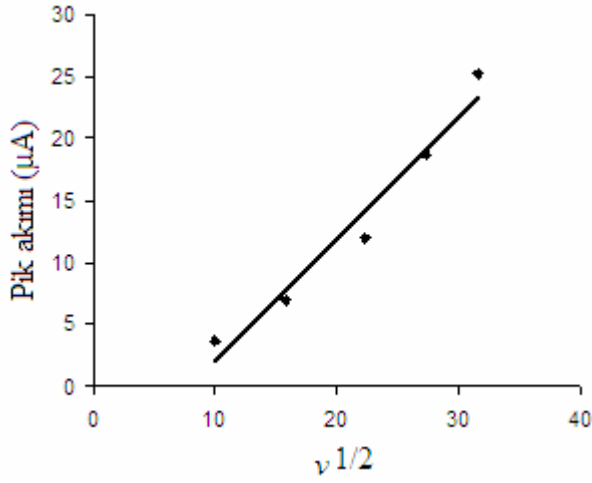
Dönüşümlü voltametride potansiyel tarama hızı çalışmaları ile elektrot reaksiyonun adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı incelenebilmektedir. Siyromazinin GCE yüzeyinde yükseltgenmesinin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek amacı ile ilk olarak dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi.

20,0 $\mu\text{g/mL}$ siyromazinin GCE üzerindeki dönüşümlü voltamogramları 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 100-1250 mV/s arasındaki değişik tarama hızlarında incelendi. Siyromazinin dönüşümlü voltamogramlarının alınabilmesi için 0 mV'dan başlayarak +1700 mV'a kadar önce pozitif yönde bir potansiyel taraması daha sonrada negatif yönde potansiyel taraması yapıldı.



Şekil 4.11. GCE yüzeyinde 20,0 µg/mL siromazinin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları a) 100 mV/s b) 250 mV/s c) 500 mV/s d) 750 mV/s e) 1000 mV/s f) 1250 mV/s

Farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.11’de verilmektedir. Şekil 4.11’den de görüldüğü gibi, pozitif yöndeki potansiyel taramasında + 1070 mV’da (Ag/AgCl’e karşı) tek bir anodik pik gözlenirken, negatif yöndeki potansiyel taramasında herhangi bir katodik pik gözlenmemektedir.



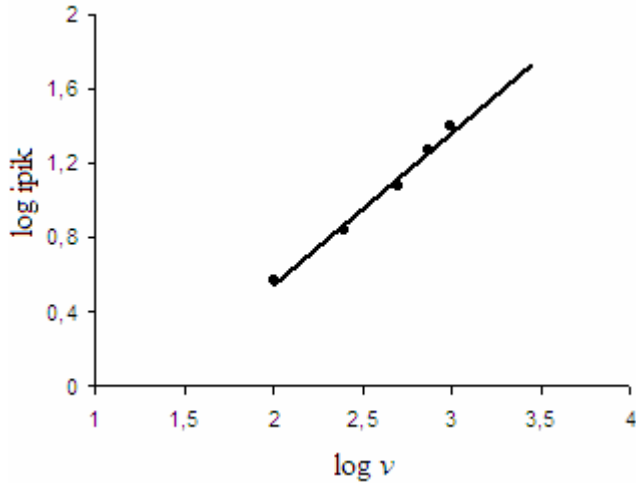
Şekil 4.12. 20,0 $\mu g/mL$ siyromazinin GCE ile gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında, tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiği

Dönüşümlü voltametri çalışmalarından, tarama hızının kareköküne karşı ($v^{1/2}$), pik akımı değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.12) elde edilen doğru denklemi aşağıda verilmektedir;

$$I_p (\mu A) = 0,99 v^{1/2} (mVs^{-1})^{1/2} - 7,84 \quad (100-1000 mV s^{-1}) \quad (r= 0,979)$$

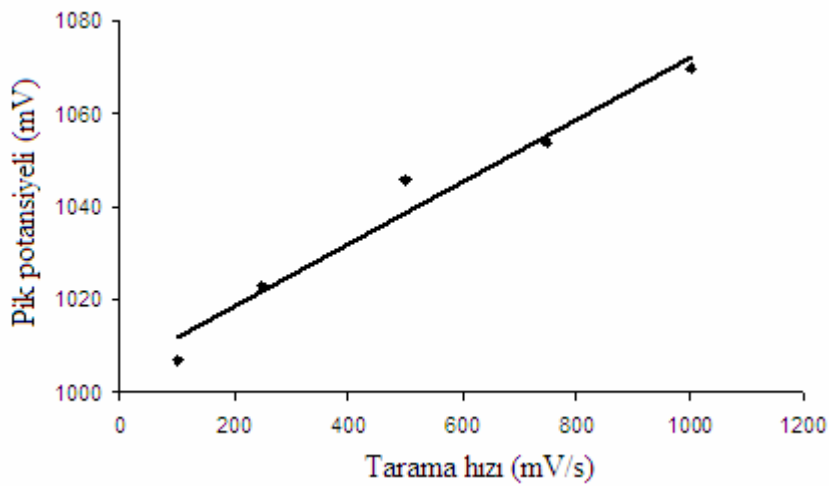
Elektrot reaksiyonunun davranışını belirlemek amacı ile $\log v$ 'ye karşı $\log I_p$ değerlerinin değişimi incelenerek (Şekil 4.13) elde edilen doğru denklemi aşağıda verilmektedir.

$$\log I_p (\mu A) = 0,83 \log v (mVs^{-1}) - 1,11 \quad (100-1000 mV s^{-1}) \quad (r= 0,994)$$



Şekil 4.13. 20,0 µg/mL siyromazinin GCE ile dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızının logaritmasına ile pik akımının logaritmasının değişimi

Tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi 0,5'ten büyük bulundu. Doğrunun eğiminin 0,83 olması yükseltgenme reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olduğunu difüzyonun da bir miktar etkili olduğunu belirtmektedir. Dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda siyromazinin yükseltgenmesine ait reaksiyonun GCE yüzeyinde adsorpsiyon kontrollü olması, siyromazinin elektrokimyasal analizinin sıyırma voltametri ile çalışılabileceğini de göstermektedir.



Şekil 4.14. GCE ile 20,0 µg/mL siyromazinin tarama hızına karşı pik potansiyeli grafiği

Şekil 4.14'den de görüldüğü gibi siyromazinin yükseltgenme potansiyeli tarama hızı arttıkça pozitif potansiyellere kaymaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmasında katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyelinin tarama hızı ile pozitif potansiyellere kayması siyromazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında, tarama hızı ve pik potansiyeli arasındaki ilişkidən αn değeri hesaplanabilir. Tersinmez reaksiyonlarda tarama hızındaki 10 kat artış sonucunda pik potansiyelindeki kayma (ΔE_p) değeri $30/\alpha n$ değerine eşittir. Tarama hızı çalışmalarından elde edilen verilere göre αn değerleri hesaplandı;

Çizelge 4.1. Siyromazin için dönüşümlü voltametri çalışmasından farklı tarama hızlarında elde edilen αn değerleri

$T_{H_2}/T_{H_1}=10$	ΔE_p (mV)	αn
1000/100	61	0,492
2500/250	65	0,461
5000/500	70	0,429
7500/750	90	0,333

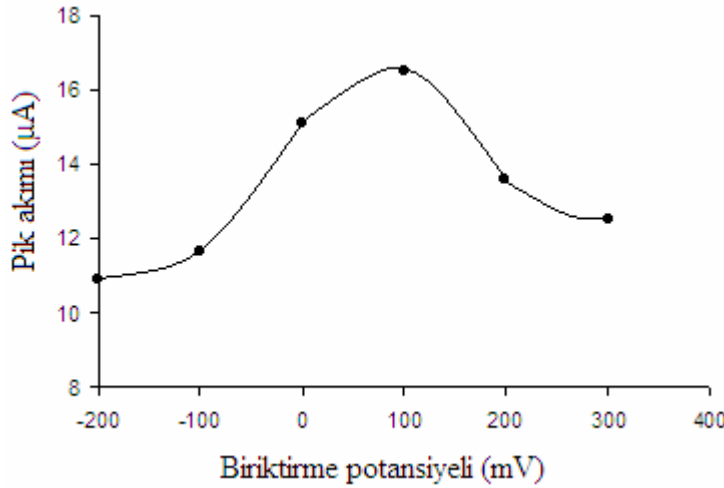
T.H: Tarama hızı

Kare dalga sıyırma voltametrisi

Dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilen çalışmalar GCE yüzeyinde siyromazinin yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu ve dolayısı ile siyromazinin analitik tayininin GCE kullanılarak sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Siyromazinin kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için ilk olarak biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli, frekans, puls genliği ve basamak potansiyeli parametrelerinin en uygun değerleri belirlenmeye çalışıldı.

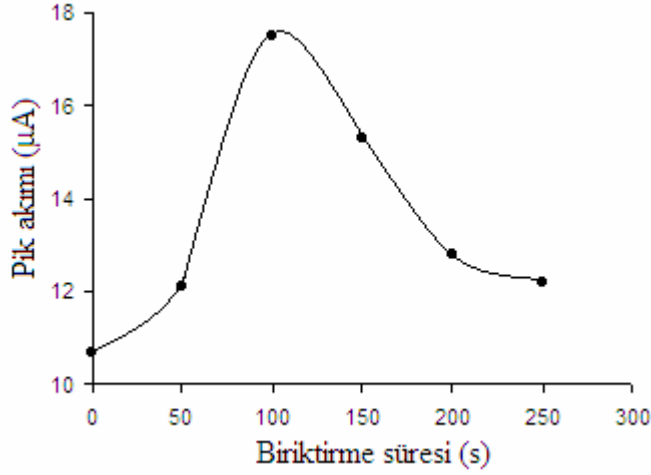
GCE ile gerçekleştirilen kare dalga çalışmalarında ilk olarak biriktirme potansiyelinin optimizasyonu yapıldı. 25,0 $\mu\text{g/mL}$ siyromazin için - 200 mV'dan

başlayarak + 400 mV'a kadar 150 saniyelik biriktirme işleminden sonra değişik biriktirme potansiyellerinde SWSV pik akımları ölçülerek, biriktirme potansiyeline karşı pik akımı değerleri grafiğe geçirildi. Şekil 4.15'den siyromazine ait pik akımının - 200 mV'dan 100 mV'a kadar önemli ölçüde arttığı ve 100 mV'da en yüksek pik akımına ulaştığı görülmektedir. 100 mV'dan sonra siyromazine ait pik akımı değerleri azalmaktadır. +300 mV'dan sonra ise pik şekilleri bozulmakta ve pik akımı doğru bir şekilde okunamamaktadır. Siyromazin için en yüksek pik akımına 100 mV'da ulaşıldığı için analitik tayin çalışmalarında biriktirme potansiyeli 100 mV olarak kullanıldı.



Şekil 4.15. GCE kullanılarak 25,0 µg/mL siyromazinin pik akımına biriktirme potansiyelinin etkisi

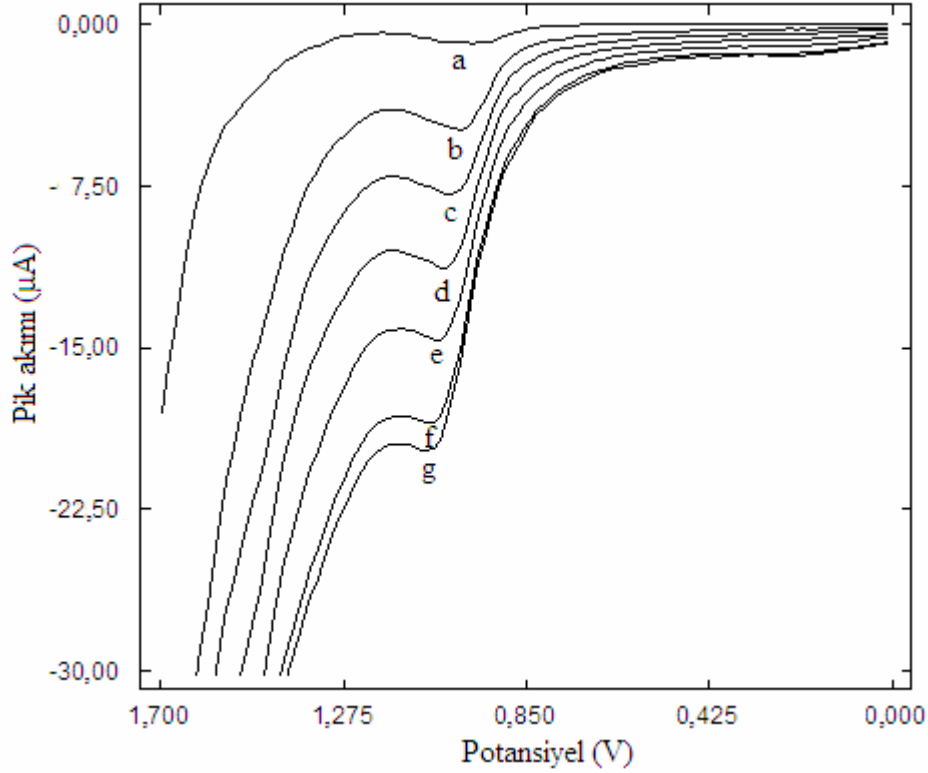
Siyromazinin tayininde biriktirme potansiyeli 100 mV olarak belirlendikten sonra, bu potansiyelde biriktirme süresi 0 ile 200 s arasında değiştirilerek pik yüksekliğinin zamanla değişimi takip edildi. Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi 0 s'den 100 saniyeye kadar akım değerleri artmaktadır. 100 saniyeden sonra ise akım değerleri azalma ve 150 saniyeden sonra ise akım değerlerinde önemli bir düşüş gözlemlendi. 100 saniyeden sonra, biriktirme süresinin artmasına rağmen pik akımının yükselmemesi GCE yüzeyinin doygunluğa ulaşmasına bağlanabilir. Bu verilere dayanarak siyromazin için en uygun biriktirme süresinin 100 saniye olduğuna karar verildi.



Şekil 4.16. GCE yüzeyinde 25,0 µg/mL siyromazinin pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (B.P: 100 mV)

GCE kullanılarak gerçekleştirilen siyromazinin tayininde biriktirme potansiyeli 100 mV, biriktirme süresi de 100 saniye olarak optimize edildikten sonra, bu parametrelerde uygulanan frekans 1 ile 300 Hz arasında değiştirilerek pik yüksekliğinin frekans ile değişimi takip edildi.

Şekil 4.17'den de görüldüğü gibi, uygulanan frekansa karşı akım değerleri incelendiğinde pik akımının 1 Hz'den başlayarak 75 Hz'e kadar arttığı ve en yüksek pik akımına 75 Hz'de ulaşıldığı görüldü. 75 Hz'den sonra ise akım değeri artmasına rağmen bu değerden sonra uygulanan frekanslarda oluşan piklerin yapısı bozulmakta, zemin akımı artmakta ve pik akımı doğru okunamamaktadır. Bu verilere dayanarak siyromazinin GCE üzerinde kare dalga sıyırma voltametri ile analitik tayinleri için en uygun frekansın 75 Hz olduğuna karar verildi.



Şekil 4.17. GCE yüzeyinde uygulanan frekans ile 25,0 µg/mL siromazinin pik akımının değişimi a) 1 Hz b) 25 Hz c) 50 Hz d) 75 Hz e) 100 Hz f) 125 Hz g) 150 Hz (B.P: 100 mV, B.S: 100 s)

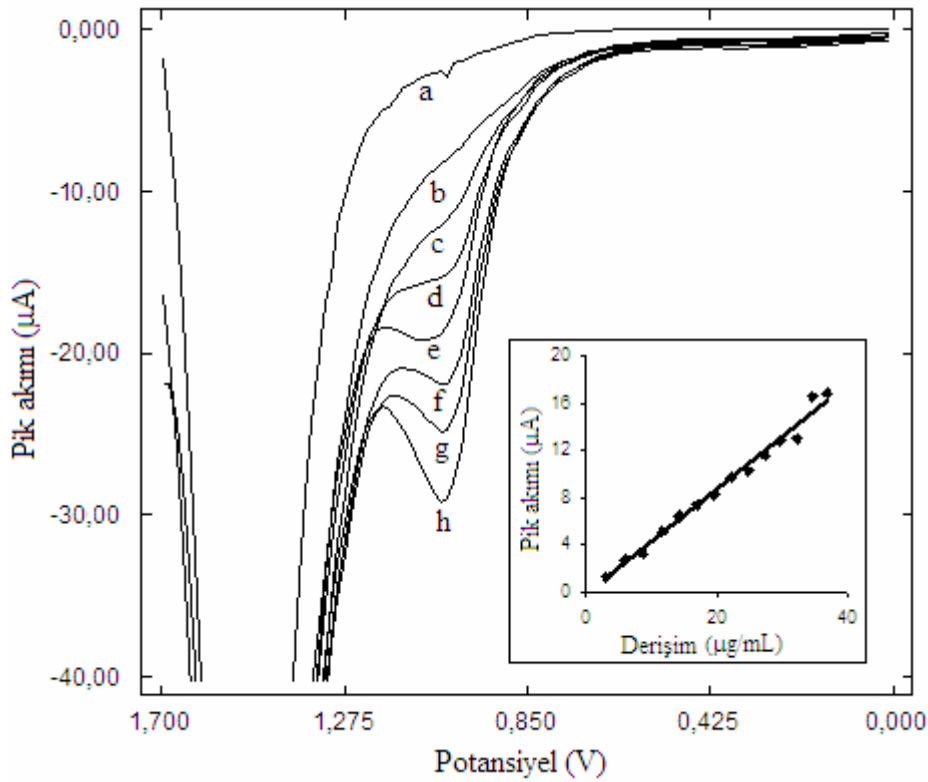
Kare dalga sıyırma voltametriyi ile siromazinin tayini için optimum parametreler GCE kullanılarak belirlendi. Yapılan çalışmalarda pik akımının $I_p = (5 \pm 1) \times 10^2 q \Delta E n^2 F \Gamma$ eşitliğine göre uygulanan frekans, puls genliği ve basamak potansiyeli ile arttığı görüldü. Ancak bu parametrelerin artışı ile belli bir noktadan sonra pik şekli bozulmakta, zemin akımının değeri artmakta ve pik akımları doğru okunamamaktadır.

Destek elektrolit ortamında kalibrasyon çalışması

Kare dalga sıyırma voltametriyi çalışmaları için en uygun deneysel koşullar belirlendikten sonra siromazinin GCE ile kalibrasyon çalışması gerçekleştirildi. Bu amaçla, 500,0 µg/mL'lik siromazin çözeltisi hazırlanarak, 10,0 mL 0,1 M H₂SO₄ çözeltisine µL düzeyindeki hacimlerde eklendi. 0,1 M H₂SO₄ ortamında elde edilen

sonuçlara göre GCE üzerinde + 1050 mV'da (Ag/AgCl'e karşı) gözlenen siyromazin yükseltgenme pik akımı, derişime karşı grafiğe geçirildi. Şekil 4.18'de siyromazinin GCE üzerinde kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği görülmektedir. Kalibrasyon çalışmasından elde edilen veriler ile siyromazin için çalışma aralığı 1,86 – 37,0 µg/mL olarak bulundu. Siyromazin için kalibrasyon doğrusunun denklemi ise aşağıda verilmektedir.

$$I_p (\mu A) = 0,45 C (\mu A/\mu g mL^{-1}) - 0,26 \quad (r = 0,993)$$



Şekil 4. 18. Siyromazinin GCE ile kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği a) 10,0 mL 0,1 M H₂SO₄ b) 1,0 µg/mL siyromazin c) 3,0 µg/mL siyromazin d) 8,7 µg/mL siyromazin e) 14,3 µg/mL siyromazin f) 17,0 µg/mL siyromazin g) 22, 2 µg/mL siyromazin h) 32,1 µg/mL siyromazin (B.S: 100 s, B.P: 100 mV, f: 75 Hz, ΔE: 100 mV, ΔE_s: 15 mV)

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplandı. LOD ve LOQ değerleri kxS_b/m' 'ye göre

sırası ile 0,56 $\mu\text{g/mL}$ ve 1,86 $\mu\text{g/mL}$ (LOD için $k=3$ ve LOQ için $k=10$) olarak hesaplandı. Burada S_b 4,0 $\mu\text{g/mL}$ siyromazinin pik akımının standart sapması ($N:8$), m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde siyromazin derişimine bağılı olarak pik akımının doğrusal olarak artması bu molekülün tayininin kare dalga sıyırma voltametri ile yapılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.2’de siyromazinin kare dalga sıyırma voltametri ile CNTPE ve GCE üzerinde gerçekleştirilen kalibrasyon çalışmasına ait istatistiksel veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Siyromazinin voltametrik tayini için istatistiksel veriler

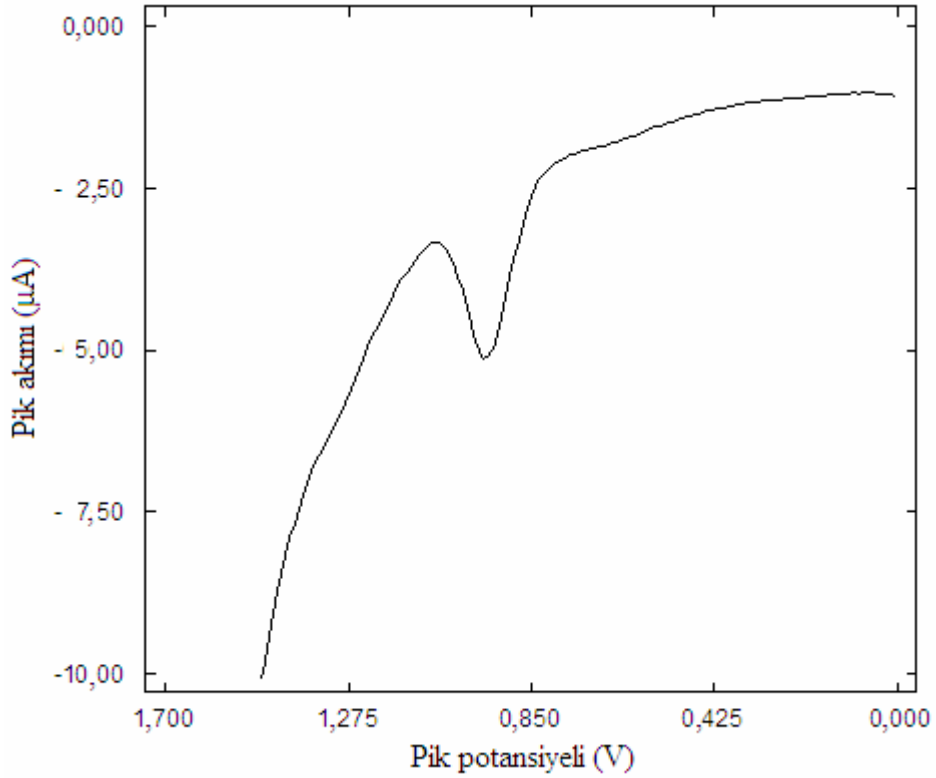
Parametre	GCE	CNTPE
Potansiyel (mV)	+ 1050	+ 1020
Doğrusal Aralık ($\mu\text{g/mL}$)	1,86 -37,0	0,41 – 83,3
Eğim ($\mu\text{A} / \mu\text{g} \mu\text{L}^{-1}$)	0,45	2,26
Kesim Noktası (μA)	- 0,26	- 3,41
Korelasyon katsayısı	0,993	0,999
LOD($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)	0,56	0,12
LOQ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)	1,86	0,41
Pik akımının tekrarlanabilirliği (% BSS)	5,5	2,76
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği(% BSS)	0,72	0,76

Siyromazinin, kare dalga sıyırma voltametri ile geliştirilen tayin yöntemi için CNTPE kullanılarak elde edilen çalışma aralığı GCE göre oldukça geniştir. Bu durum karbon nano tüpün yüzey alanının camsı karbonun yüzey alanına göre oldukça büyük olmasından kaynaklanmaktadır. CNTPE kullanılarak SWSV yönteminde gözlenebilme ve tayin sınırları GCE elektroda göre daha düşük bulundu. Ayrıca kalibrasyon doğrularının eğimleri karşılaştırıldığında CNTPE ile elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğimi (2,26), GCE ile elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminden (0,45) büyüktür. Bu durum siyromazinin analitik tayini için CNTPE kullanılarak geliştirilen SWSV yönteminin daha duyarlı olduğunu göstermektedir.

4.1.3. Transfer edilen elektron sayısı (n) ve transfer katsayısının (α) hesaplanması

Transfer edilen elektron sayısının (n) hesaplanması

Siyromazinin yükseltgenme mekanizmasında transfer edilen elektron sayısının bulunması için diferansiyel puls voltametri deneyleri gerçekleştirildi. GCE kullanılarak 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde 25,0 µg/mL siyromazinin diferansiyel puls voltamogramları kaydedildi.



Şekil 4.19. 25,0 µg/mL siyromazinin diferansiyel puls voltamogramı

Diferansiyel puls voltametri çalışmalarında elde edilen voltamogramlardan yararlanılarak elektrot reaksiyonunda transfer edilen elektron sayısı, n değeri, hesaplanabilir. Diferansiyel puls voltamogramında pik akımının yarısına karşılık gelen noktadaki pik genişliği ve n değeri arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.

$$W_{1/2} = 3,52 RT/nF$$

20 °C’da gerçekleştirilen çalışmalarda 25,0 µg/mL siyromazinin diferansiyel puls voltamogramında $W_{1/2}$ pik genişliği 106,52 mV olarak ölçüldü. Elde edilen verilerden transfer edilen elektron sayısı, n değeri, 0,834 mol olarak hesaplandı. Diferansiyel puls voltametri çalışmalarından elde edilen verilerden yükseltgenme reaksiyonu sırasında reaksiyonda yer alan elektron sayısı 1 olarak kabul edilebilir.

Diferansiyel puls voltametri deneylerinden yükseltgenme reaksiyonunda yer alan elektron sayısının 1 olduğunu bulundu. Bu durum siyromazinin yükseltgenme reaksiyonunun tek amino grubu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

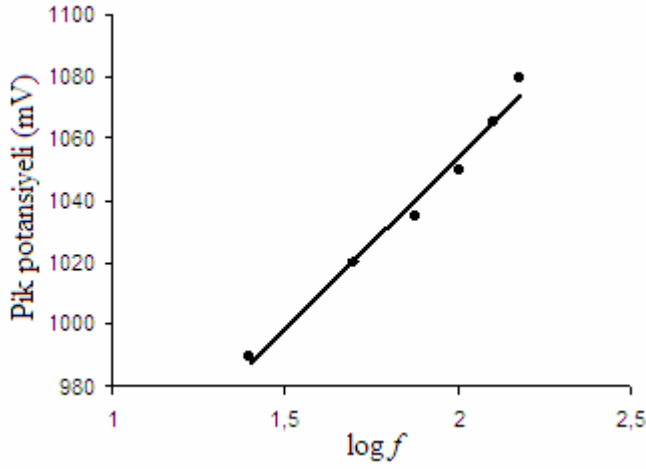
Elektron aktarım katsayısının (α) hesaplanması

Siyromazinin GCE yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonunda yer alan elektron sayısı belirlendikten sonra, elektron aktarım katsayısının belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için kare dalga sıyırma voltametri ve dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen verilerden yararlanılmıştır.

- Siyromazinin kare dalga sıyırma voltametri için en uygun frekans değeri 75 Hz olarak belirlendi. Frekans değerinin belirlenmesi için yapılan çalışma sonucunda; frekansla beraber pik akımının artmasının yanı sıra pik potansiyelinin de frekans artışı ile birlikte daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlemlendi. Kare dalga sıyırma voltametri çalışmalarında frekansın logaritması ile pik potansiyelinin değişimi arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir;

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{2.3RT}{n\alpha F}$$

Elde edilen veriler yardımı ile $\log f$ 'ye karşı pik potansiyeli grafiğe geçirildi (Şekil 4.20) ve elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak yukarıdaki formüle göre $n\alpha$ değeri hesaplandı.



Şekil 4.20. Siyromazinin pik potansiyelinin frekansın logaritması ile değişimi

Frekans çalışması sonucunda elde edilen verilerden frekansın logaritmasına karşı pik potansiyeli grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi 111,6 mV olarak bulundu. Doğrunun eğimi $2,303RT/n\alpha F$ değerine eşitlendiğinde $n\alpha$ değeri 0,521 olarak hesaplanmıştır. Siyromazinin yükseltgenme reaksiyonu için elektroliz çalışması sonucunda transfer edilen elektron sayısının 1 olarak bulunduğu için α transfer katsayısı 0,521 olarak bulunur. α transfer katsayısının 0,521 çıkması siyromazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

- Siyromazinin GCE kullanılarak gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızı ile pik potansiyelinin değişimi incelendiğinde tarama hızının artması ile beraber pik potansiyelinin pozitif değerlere kaydığı gözlemlendi. Farklı tarama hızlarında yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilerden $n\alpha$ değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çalışma sonucunda $n\alpha$ değerleri; 0,476; 0,461; 0,429 ve 0,333 olarak bulunmuştur. Aktarılan elektron sayısı 1 olarak alındığında 0,476; 0,461; 0,429 ve 0,333 olarak hesaplanmıştır.

Siyromazin için α değerlerinin 0,5’e yakın bulunması, dönüşümlü voltametri deneylerinde katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyellerinin

artan tarama hızı ile pozitif potansiyellere kayması siyromazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

4.1.4. Siyromazinin analitik uygulamaları

Baraj, çeşme suyu ve toprak numunesine eklenen siyromazinin tayini

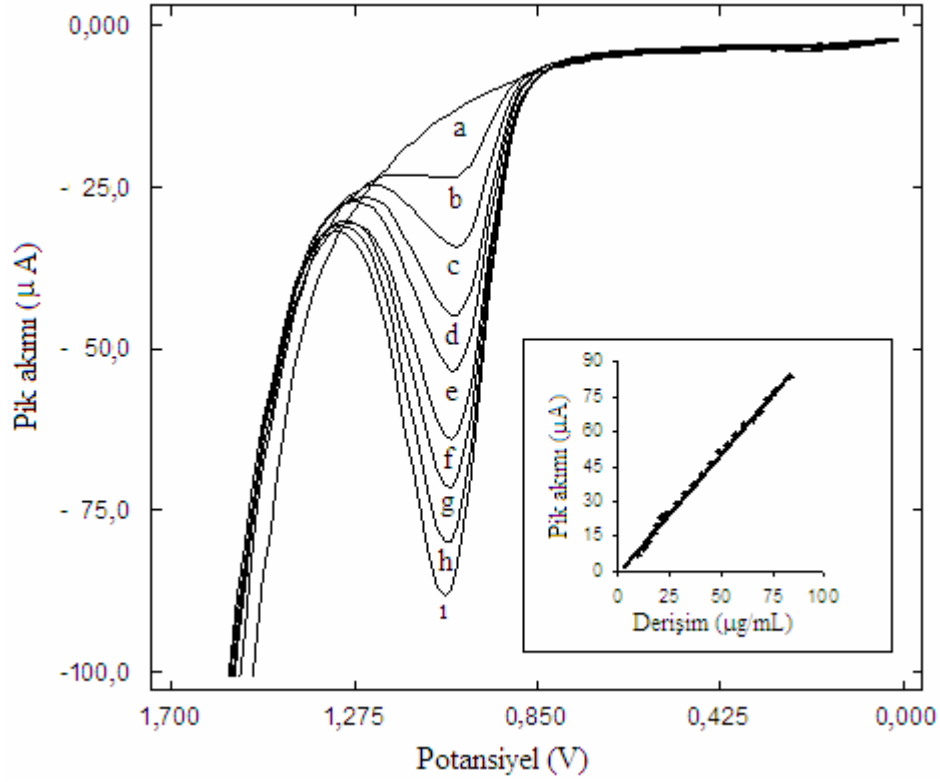
Siyromazin tayini için geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunun kontrol edilmesi için çeşme, baraj suyu ve toprak numunesine eklenen siyromazinin tayini araştırıldı. Toprak numunelerine eklenen siyromazin için geri kazanım çalışmalarından önce toprakta adsorplanan siyromazinin alınması için etanol ile ekstraksiyon işlemi uygulandı. İlk olarak bu ortamlarda CNTPE kullanılarak kalibrasyon çalışmaları yapıldı.

Baraj suyu numunesinde kalibrasyon için çalışma hücreğine 6,0 mL baraj suyu numunesi ve 4,0 mL 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi ilave edilmiş, voltamogramı kaydedildikten sonra hazırlanan 500,0 µg/µL'lik siyromazin stok çözeltisinden standart ilaveler gerçekleştirildi. Aynı işlem çeşme suyu ortamındaki kalibrasyon içinde tekrarlandı. Şekil 4.21 ve 4.22'de baraj ve çeşme suyu ortamında CNTPE üzerinde elde edilen SWS voltamogramları ve kalibrasyon grafikleri verilmektedir.

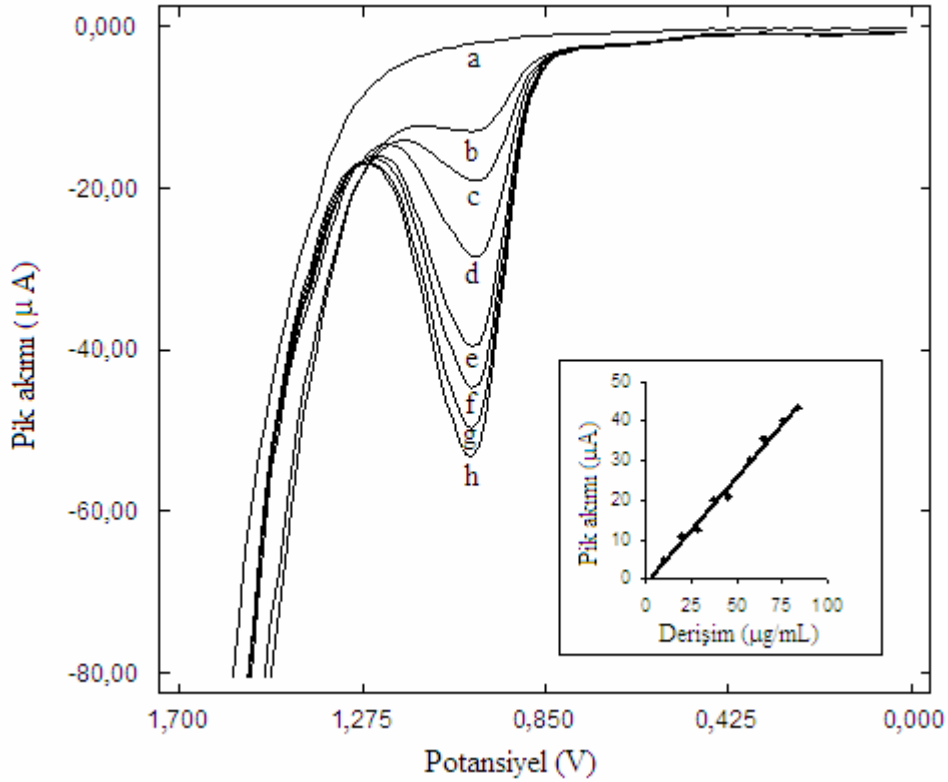
Çeşme ve baraj suyu ortamında yapılan kalibrasyon çalışması sonucunda baraj ve çeşme suyu için kalibrasyon doğrularının denklemleri sırası ile aşağıdaki gibidir;

$$I_p (\mu A) = 1,02 C (\mu A / \mu g \mu L^{-1}) - 0,76 \quad (r=0,999) \quad (\text{baraj suyu})$$

$$I_p (\mu A) = 0,54 C (\mu A / \mu g \mu L^{-1}) - 1,10 \quad (r=0,995) \quad (\text{çeşme suyu})$$



Şekil 4.21. CNTPE ile baraj suyu ortamında kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği a) 10,0 mL 0,1 M H_2SO_4 b) 9,8 $\mu\text{g/mL}$ siromazin c) 19,2 $\mu\text{g/mL}$ siromazin d) 28,3 $\mu\text{g/mL}$ siromazin e) 37,0 $\mu\text{g/mL}$ siromazin f) 45,5 $\mu\text{g/mL}$ siromazin g) 53,6 $\mu\text{g/mL}$ siromazin h) 61,4 $\mu\text{g/mL}$ siromazin ı) 69,0 $\mu\text{g/mL}$ siromazin (B.S: 100 s, B.P: 100 mV, f: 75 Hz, ΔE : 100 mV, ΔE_s : 15 mV)



Şekil 4.22. Siyromazinin CNTPE ile çeşme suyu ortamında kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği a) 10,0 mL 0,1 M H₂SO₄ b) 9,8 µg/mL siyromazin c) 19,2 µg/mL siyromazin d) 37,0 µg/mL siyromazin e) 57,5 µg/mL siyromazin f) 65,2 µg/mL siyromazin g) 76,3 µg/mL siyromazin h) 83,3 µg/mL siyromazin (B.S: 100 s, B.P: 100 mV, f: 75 Hz, ΔE: 100 mV, ΔE_s: 15 mV)

Yapılan kalibrasyon çalışması sonucunda baraj ve çeşme suyu ortamında siyromazin etken maddesi için elde edilen doğrusal çalışma aralıkları sırası ile 0,82- 83,33 µg/mL ve 1,52- 82,10 µg/mL olarak belirlendi.

Çizelge 4.3'de baraj suyu ve çeşme suyu ortamında siyromazinin kare dalga sıyırma voltametri ile CNTPE üzerinde gerçekleştirilen kalibrasyon çalışmasına ait istatistiksel veriler yer almaktadır.

Çizelge 4.3. Siyromazinin voltametric tayini için baraj suyu ve çeşme suyu ortamında kalibrasyon çalışmasına ait istatistiksel veriler

Parametre	Baraj suyu	Çeşme suyu
Potansiyel (mV)	+ 1060	+ 1030
Doğrusal Aralık ($\mu\text{g/mL}$)	0,82 -83,3	1,52 – 82,1
Eğim ($\mu\text{A} / \mu\text{g} \mu\text{L}^{-1}$)	1,02	0,54
Kesim Noktası (μA)	- 0,76	- 1,10
Korelasyon katsayısı	0,999	0,995
LOD($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)	0,25	0,45
LOQ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)	0,82	1,52
Pik akımının tekrarlanabilirliği (% BSS)	3,93	2,40
Pik potansiyelinin Tekrarlanabilirliği (%BSS)	1,62	0,94

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden baraj ve çeşme suyu ortamındaki siyromazin için gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplandı. Baraj suyu ortamında LOD ve LOQ değerleri kxS_b/m 'ye göre sırası ile 0,25 $\mu\text{g/mL}$ ve 0,82 $\mu\text{g/mL}$ ($C_{\text{siyromazin}} = 3,0 \mu\text{g/mL}$, $n=8$, LOD için $k=3$ ve LOQ için $k=10$) olarak hesaplandı. Çeşme suyu ortamında ise LOD ve LOQ değerleri sırası ile 0,45 $\mu\text{g/mL}$ ve 1,52 $\mu\text{g/mL}$ ($C_{\text{siyromazin}} = 3,0 \mu\text{g/mL}$, $N=10$, LOD için $k=3$ ve LOQ için $k=10$) olarak hesaplandı. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde siyromazin derişimine bağılı olarak pik akımının doğrusal olarak artması bu molekülün tayininin baraj ve çeşme suyu ortamlarında kare dalga sıyırma voltametrisi ile yapılabileceğini göstermektedir.

Baraj ve çeşme suyunda kalibrasyon çalışması yapıldıktan sonra bu ortamlara eklenen siyromazinin geri kazanım çalışmaları standart ekleme yöntemi ile gerçekleştirildi. Elde edilen verilerden geri kazanımlar %95 güven seviyesi ile hesaplandı. Çizelge 4,4'de geri kazanım değerlerinin yüksek, bağılı standart sapma

değerlerinin düşük olması geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4. Baraj ve çeşme suyu ortamında siyromazinin geri kazanım değerleri

Eklenen ($\mu\text{g/mL}$)	Geri kazanım* (%) $\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \}$				
	Baraj suyu		Çeşme suyu		Toprak
	GCE	CNTPE	GCE	CNTPE	GCE
0,0	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
5,0	100 \pm 2	100 \pm 1	99 \pm 3	101 \pm 2	98 \pm 2
10,0	101 \pm 2	100 \pm 1	102 \pm 3	102 \pm 2	99 \pm 2
25,0	100 \pm 1,0	101 \pm 3,0	100 \pm 1	101 \pm 3	99 \pm 1

%95 güven seviyesinde, N=4, T.E.: Tayin edilemedi.

Diğer türlerin girişim etkileri

Siyromazin tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği toprak ve sulama sularında bol miktarda ve eser düzeyde bulunabilecek olan bazı inorganik tuz ve katyonların varlığında CNTPE üzerinde araştırıldı. Bu amaçla Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} ve Cl^- iyonlarının girişim etkileri incelendi. Sadece Na^+ ve Cl^- çözeltileri NaCl tuzundan hazırlanırken diğer tüm iyonların çözeltileri nitrat tuzları kullanılarak hazırlandı. Yapılan çalışmalarda siyromazin derişimi 20,0 $\mu\text{g/mL}$ olarak sabit tutulup girişim etkileri incelenen iyonların derişimleri, siyromazin derişiminin kütlece 1, 10 ve 20 katı olacak şekilde eklendi. Girişim etkileri, herhangi bir yabancı iyon olmadığında 20,0 $\mu\text{g/mL}$ siyromazinin kare dalga sıyırma voltamogramı pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranı alınarak % olarak Çizelge 4.5'de verilmektedir.

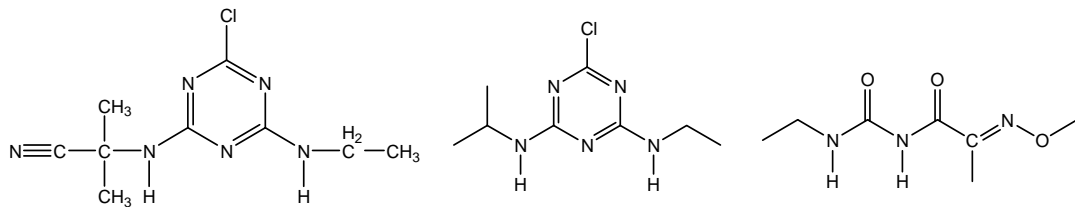
Çizelge 4.5. 20,0 µg/mL siyromazin tayinine bazı inorganik türlerin girişim etkileri

İyon	İyon: Siyromazin (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$	İyon: Siyromazin (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$	İyon: Siyromazin (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$
Zn ²⁺	1:1	100±1	10:1	99±1	20:1	99±1
Ni ²⁺	1:1	100±1	10:1	98±3	20:1	102±4
Mg ²⁺	1:1	101±1	10:1	98±3	20:1	101±4
Co ²⁺	1:1	100±1	10:1	103±3	20:1	101±3
Na ⁺	1:1	100±1	10:1	100±2	20:1	101±3
Cl ⁻	1:1	101±2	10:1	100±2	20:1	99±4
Cu ²⁺	1:1	103±7	10:1	99±1	20:1	102±1
Pb ²⁺	1:1	100±1	10:1	100±1	20:1	92±4

%95 güven seviyesinde, N=4

Çizelge 4.5'den de görüldüğü gibi, siyromazin tayini için yapılan çalışmalarda girişim etkisi incelenen anyon ve katyonların herhangi bir yükseltgenme piki olmadığından dolayı önemli bir girişim etkisi gözlenmedi. Toprakta yüksek miktarda bulunan Mg²⁺ ve Na⁺ iyonlarının girişim etkisi incelendiğinde 20 kat iyon varlığında geri kazanım değerleri sırası ile 101±4 ve 101±3 olarak hesaplandı.

Siyromazin tayinine iyonların girişim etkilerinin yanı sıra oldukça sık kullanılan bazı pestisitlerin de girişim etkileri incelendi. Bu amaçla siyromazin ile aynı gruba giren siyanazin ve atrazin pestisitleri ve de alifatik bir pestisit olan simoksanil kullanıldı ve elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4.6'da verildi. Girişim çalışmasında kullanılan pestisitlerin molekül yapıları Şekil 4. 23'de görülmektedir.



Şekil 4.23. Siyanazin, atrazin ve simoksanilin molekül yapıları

Çizelge 4.6. 20,0 µg/mL siyromazin tayinine bazı pestisitlerin girişim etkileri

Molekül	Molekül: analit (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$		Molekül: analit (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$	
		GCE	CNTPE		GCE	CNTPE
Siyanazin	1:1	102±4	100±2	2:1	101±1	100±1
Atrazine	1:1	102±2	100±3	2:1	100±2	103±1
Simoksanil	1:1	101±2	100±1	2:1	99±6	100±2

%95 güven seviyesinde, N=4

Girişim çalışmalarında çalışılan derişimlerde; siyanazin, atrazin ve simoksanil için herhangi bir yükseltgenme piki ve dolayısı ile bir girişim etkisi gözlenmedi. Çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi siyromazin ile aynı gruba giren ve triazin pestisiti olan siyanazin ve atrazin varlığında geri kazanım değerleri oldukça yüksek bulundu.

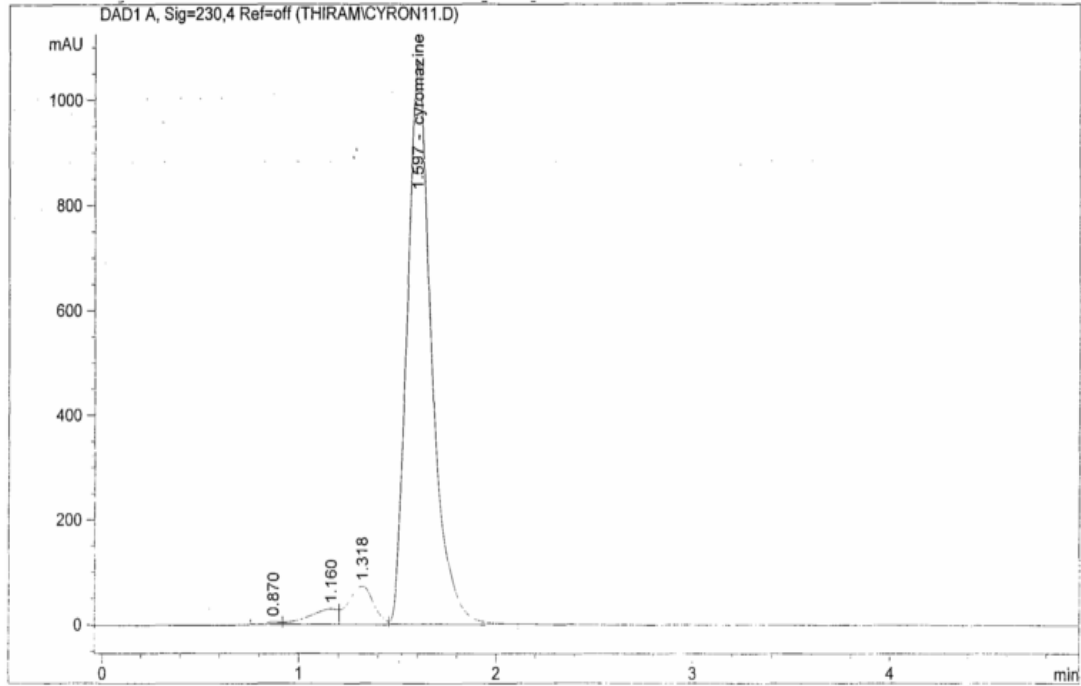
Ticari ilaçtaki siyromazinin kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini

Siyromazin tayini için geliştirilen yöntem siyromazinin ticari formülasyonu olan Trigard® 75 WP içerisindeki siyromazinin tayini için uygulandı. Trigard® ticari ilacı %75,0 oranında (etiketlenen yüzde) siyromazin içermektedir. Çalışma için öncelikle siyromazin yönünden 500,0 µg/mL olan Trigard® çözeltisi hazırlandı.

Hücreye 9,5 mL 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi alındıktan sonra voltamogramı kaydedildi. Daha sonra üzerine 0,5 mL 500,0 µg/mL olarak hazırlanan Trigard® 75 WP çözeltisinden ilave edilerek, voltamogramı alındı. Aynı hücre üzerine standart siyromazin çözeltisinden bilinen hacimlerde ilave edilerek ticari formülasyonun siyromazin içeriği hesaplandı. SWSV ile yapılan çalışmada Trigard® 75WP içerisindeki siyromazin yüzdesi %75,45; bağıl standart sapma %0,31 ve bağıl hata da %0,60 olarak hesaplandı.

Ticari ilaçtaki siyromazinin HPLC ile tayini

Siyromazinin ticari ilaçtaki tayini için HPLC yöntemi karşılaştırma amacıyla seçildi. Bu yöntem de cihaz olarak Agilent 1100 HPLC sistemi, taşıyıcı faz olarak metanol/su [80:20 (v/v) %] ve 150 mm Zorbax Eclipse XDB C18 (tanecik büyüklüğü 5 µm) kolonu ve DAD (230 nm) dedektör kullanıldı. Şekil 4.24'de Trigard® için HPLC metodu ile elde edilen pikler görülmektedir. HPLC ile yapılan çalışmalardan Trigard® içerisinde bulunan siyromazin derişimi %75,51; bağıl standart sapma %0,22 ve bağıl hata %0,68 olarak hesaplandı.



Şekil 4.24. Siyromazinin ticari ilaçta (Trigard® 75 WP) HPLC ile tayini

Geliştirilen yöntemin doğruluğunu tespit etmek amacıyla kare dalga voltametri ile elde edilen sonuçlar HPLC yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. İki metodun sonuçları ve kesinlikleri t-testi ve F-testi ile karşılaştırıldı. Sonuçların istatistiksel analizi ile t-testi ve F-testi çalışmaları dikkate alındığında her iki metodun sonuçları ve kesinlikleri arasında önemli bir fark olmadığını göstermektedir (Çizelge 4.7). %95 güven seviyesindeki deneysel t-testi değeri [0,43] teorik değerden

[2,78] daha küçük bulundu. Bu değer iki metodun sonuçları arasında fark olmadığını göstermektedir. %95 güven seviyesindeki deneysel F-testi değeri [2,07], teorik değerden [19,0] daha küçük bulundu. Bu da iki metodun kesinlikleri arasında bir fark olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.7. Siyromazinin ticari ilaçtaki tayini

	SWSV	HPLC
Etiketteki değer (%)	75	75
Bulunan yüzde (%)	75,45	75,51
BSS (%)	0,31	0,22
B.H (%)	0,60	0,68
t-testi	0,43* [2,13]	
F-testi	2,07* [19,0]	

*Deney sayısı kare dalga sıyırma voltametri için 3, HPLC için 3, köşeli parantez içindeki değerler t ve F testinin %95 güven seviyesindeki teorik değerleridir.

4.2. Anilazinin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayinleri

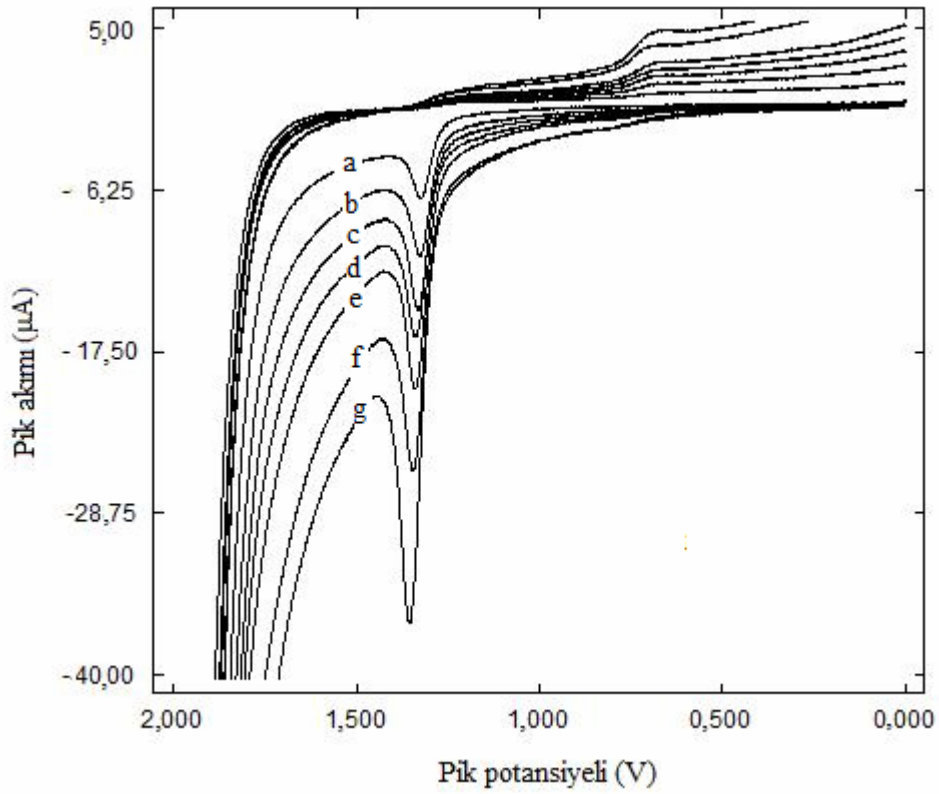
Anilazin etken maddesinin elektrokimyasal özellikleri GCE kullanılarak dönüşümlü voltametri ve kare dalga sıyırma voltametri ile incelendi. GCE yüzeyinde anilazin etken maddesi incelenen tüm pH ortamlarında tek bir yükseltgenme piki vermektedir. Anilazin için ilk olarak dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiş ve elektrot reaksiyonunun özellikleri belirlendi.

Çalışmanın ikinci kısmında ise anilazin etken maddesi damlayan cıva elektrot kullanılarak DPP yöntemi ile polarografik olarak incelendi. Yapılan çalışma sonucunda pH'ya bağlı olarak anilazine ait indirgenme pikleri gözlemlendi. Anilazin için en uygun pH ve bu pH ortamında çalışma aralığı belirlendikten sonra çeşitli ortamlarda anilazinin analitik uygulamaları ve tayinleri gerçekleştirildi.

4.2.1. Camsı karbon elektrot ile yapılan çalışmalar

Dönüşümlü voltametri

Anilazinin GCE üzerindeki dönüşümlü voltamogramları 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde değişik tarama hızlarında incelendi. Anilazinin dönüşümlü voltamogramlarının alınabilmesi için 0 mV'dan başlayarak + 1700 mV'a kadar önce pozitif yönde bir potansiyel taraması daha sonrada negatif yönde potansiyel taraması gerçekleştirildi.



Şekil 4.25. 25,0 µg/mL anilazinin GCE yüzeyindeki farklı tarama hızlarındaki voltamogramları a)10 mV/s b)20 mV/s c)30 mV/s d)40 mV/s e)50 mV/s f)75 mV/s g)100 mV/s

Çizelge 4.8. 25,0 µg/mL anilazin için GCE kullanılarak dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda elde edilen veriler

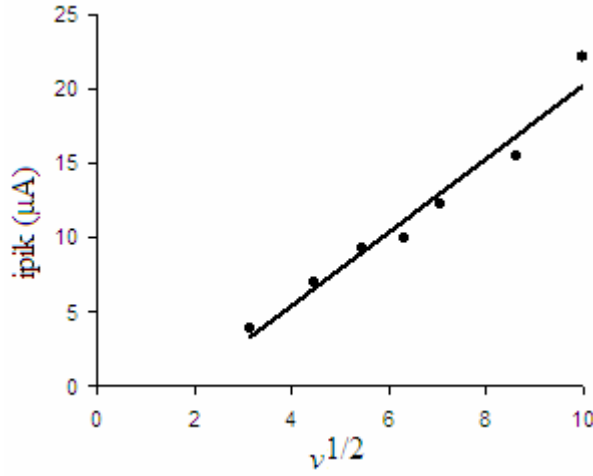
Tarama hızı (mV/s)	E _{pik} (mV)	İ _{pik} (µA)
10	1323	3,9
20	1325	7,0
30	1331	9,3
40	1337	10,0
50	1338	12,3
75	1350	15,5
100	1354	22,2
150	1355	24,4
250	1361	34,2
300	1366	42,9
500	1368	65,9

Şekil 4.25 ve Çizelge 4.8’den de görüldüğü gibi anilazinin yükseltgenme potansiyeli tarama hızı arttıkça az miktarda da olsa pozitif potansiyellere kaymaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmasında katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyelinin tarama hızı ile pozitifte kayması anilazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

Dönüşümlü voltametricde potansiyel tarama hızı çalışmaları ile elektrot reaksiyonun adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı incelenebilmektedir. Bunun için tarama hızının kareköküne karşı pik akımı değerleri grafiğe geçirildi. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.26) doğrunun eğiminin 1,0’dan büyük (2,49 ve 3,05) olması anilazinin yükseltgenme reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü olduğunu gösterir.

$$I_p(\mu A) = 2,49 v^{1/2}(\text{mV/s}) - 4,61 \quad (r = 0,981) \quad (\text{TH: } 10\text{-}100 \text{ mV/s})$$

$$I_p(\mu A) = 3,05 v^{1/2}(\text{mV/s}) - 8,77 \quad (r = 0,984) \quad (\text{TH: } 10\text{-}500 \text{ mV/s})$$

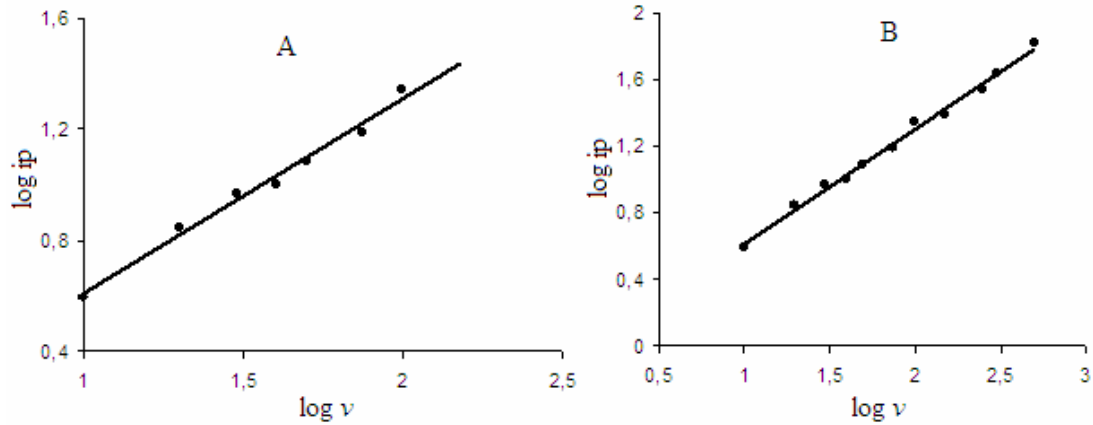


Şekil 4.26. 25,0 $\mu g/mL$ anilazinin için GCE’da tarama hızına karşı pik potansiyeli grafiği (10-100 mV/s)

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.27) doğruların eğimi 0,5’ten büyük (0,71 ve 0,69) bulundu. Doğruların eğiminin 0,71 ve 0,69 olması reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olduğunu difüzyonun da bir miktar etkili olduğunu göstermektedir. Dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda anilazinin yükseltgenmesine ait reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olması anilazinin elektrokimyasal analizinin sıyırma voltametri ile çalışılabileceğini de göstermektedir.

$$\log I_p (\mu A) = 0,71 \log v (mVs^{-1}) - 0,10 \quad r= 0,993 \quad (10-100 mV s^{-1})$$

$$\log I_p (\mu A) = 0,69 \log v (mVs^{-1}) - 0,08 \quad r= 0,996 \quad (10-500 mV s^{-1})$$



Şekil 4.27. 25,0 $\mu\text{g/mL}$ anilazinin tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritmasına ait grafik A) 10-100 mV/s B) 10-500 mV/s

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında, tarama hızı ve pik potansiyeli arasındaki ilişki αn değeri hesaplanabilir. Tersinmez reaksiyonlarda tarama hızındaki 10 kat artış sonucunda pik potansiyelindeki kayma (ΔE_p), $30/\alpha n$ değerine eşittir. Tarama hızı çalışmalarından elde edilen verilere göre αn değerleri hesaplanarak Çizelge 4.9'da verildi.

Çizelge 4.9. Anilazin için farklı tarama hızlarında elde edilen αn değerleri

$T_H_2/T_H_1=10$	ΔE_p (mV)	αn
100/10	31	0,968
200/20	42	0,714
300/30	35	0,857
500/50	30	1,000

T.H: Tarama hızı

Kare dalga sıyırma voltametri

Dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilen çalışmalar anilazinin yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu ve dolayısı ile anilazinin analitik tayininin sıyırma voltametri ile gerçekleştirilebileceğini gösterdi. Anilazinin kare dalga sıyırma voltametri ile tayini için ilk olarak biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli, frekans,

puls genliği ve basamak potansiyeli parametrelerinin etkileri ve optimum koşullar belirlenmeye çalışıldı.

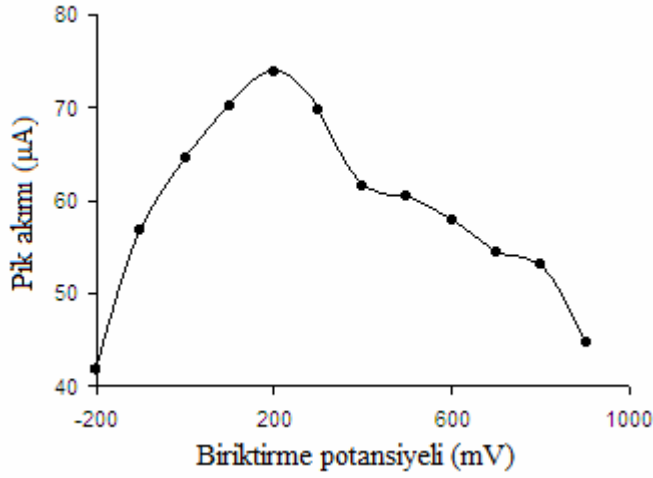
Biriktirme potansiyelinin optimizasyonu

GCE ile yapılan kare dalga çalışmalarında ilk olarak biriktirme potansiyelinin optimizasyonu yapıldı. 1,0 µg/mL anilazin için - 200 mV'dan başlayarak + 1100 mV'a kadar değişik biriktirme potansiyellerinde pik akımları lölerek biriktirme potansiyeline karşı pik akımı grafiğe geçirildi.

Çizelge 4.10. Anilazinin pik akımına biriktirme potansiyelinin etkisi

Biriktirme potansiyeli (mV)	Akım, µA
-200	41,9
-100	56,8
0	64,5
100	70,2
200	73,8
300	69,9
400	61,4
500	60,6
600	57,9
700	54,3
800	53,1
900	44,8
1000	37,8
1100	32,1

Şekil 4.28 ve izelge 4.10'dan da görüldüğü gibi, anilazine ait pik akımı - 200 mV'dan + 200 mV'a kadar önemli ölçüde artmakta ve 200 mV'da en yüksek pik akımına ulaşılmaktadır. 200 mV'dan sonra ise anilazine ait pik akımı değerleri azalmaya başlamaktadır. Anilazin için en yüksek pik akımına 200 mV'da ulaşıldığı için analitik tayin çalışmalarında biriktirme potansiyeli 200 mV olarak kullanıldı.



Şekil 4.28. GCE kullanılarak 1,0 µg/mL anilazin biriktirme potansiyeli ile pik akımının değişimi

Biriktirme süresinin optimizasyonu

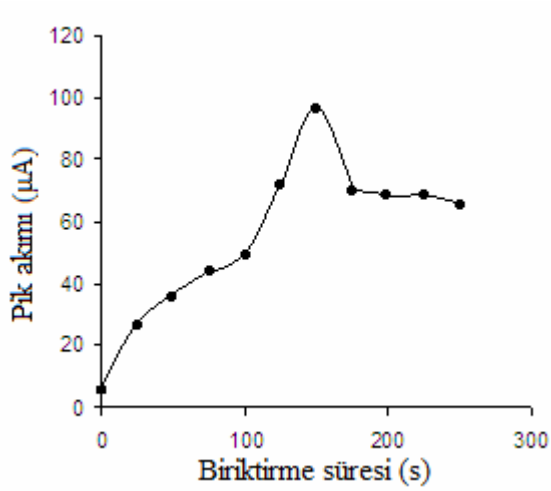
Anilazin tayininde biriktirme potansiyeli 200 mV olarak belirlendikten sonra, bu potansiyelde biriktirme süresi 0 ile 250 s arasında değiştirilerek pik yüksekliğinin zamanla değişimi takip edildi.

Çizelge 4.11. Anilazinin pik akımına biriktirme süresinin etkisi

Biriktirme süresi (s)	Akım (µA)
0	5,5
25	26,3
50	35,7
75	43,8
100	48,9
125	72,0
150	96,5
175	69,6
200	69,0
225	68,7
250	65,4

Şekil 4.29 ve Çizelge 4.11'den de görüldüğü gibi 0 s'den 150 saniyeye kadar akım değerleri artmaktadır. 150 saniyeden sonra ise akım değerleri azalmaya başlamakta

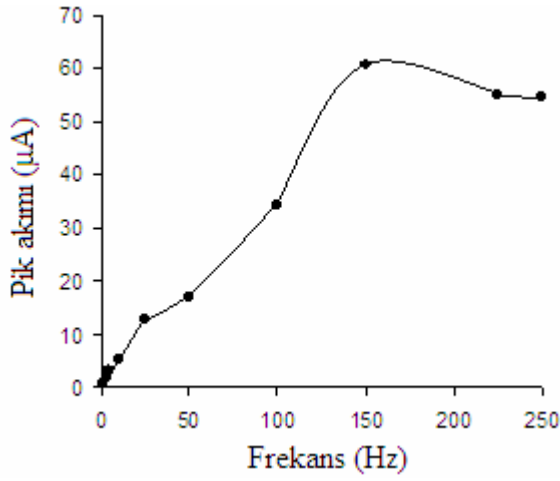
ve 250 saniyeden sonra ise akım değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Bu verilere dayanarak anilazin için en uygun biriktirme süresinin 150 saniye olduğuna karar verildi.



Şekil 4.29. GCE kullanılarak 1,0 µg/mL anilazinin pik akımına biriktirme süresinin etkisi

Frekans değerinin optimizasyonu

Anilazin tayininde biriktirme potansiyeli 200 mV biriktirme süresi de 150 saniye olarak belirlendikten sonra, bu parametrelerde uygulanan frekans 1 ile 300 Hz arasında değiştirilerek pik yüksekliğinin frekans ile değişimi takip edildi. Şekil 4.30'dan da görüldüğü gibi, uygulanan frekansa karşı akım değerleri grafiğe geçirildiğinde pik akımının 25 Hz'den başlayarak 200 Hz'e kadar artmakta ve en yüksek pik akımına 200 Hz'de ulaşılmaktadır. 200 Hz'den sonra ise akım değeri artmasına rağmen bu değerden sonra uygulanan frekanslarda oluşan piklerin yapısı bozulmakta ve pik akımı doğru okunamamaktadır. Bu verilere dayanarak anilazinin analitik tayinleri için en uygun frekansın 200 Hz olduğuna karar verildi.

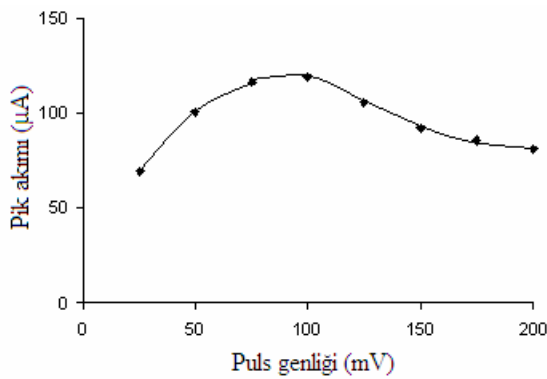


Şekil 4.30. 1,0 µg/mL anilazinin GCE yüzeyinde pik akımının frekans ile değişimi (B.S: 150 s, B.P: 200 mV)

En uygun frekans değerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen çalışmada, anilazinin pik potansiyeline frekans etkisi de incelendi. Yapılan çalışmada frekans değerinin artması ile pik potansiyelinin pozitif değerlere kaydığı gözlemlendi.

Puls genliği değerinin optimizasyonu

Anilazin için biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve frekans değerlerinin belirlenmesinden sonra en uygun puls genliğinin belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. Şekil 4.31 ve Çizelge 4.12'de anilazinin pik akımına puls genliğinin etkisi görülmektedir.



Şekil 4.31. 1,0 µg/mL anilazinin GCE yüzeyinde pik akımına puls genliğinin etkisi

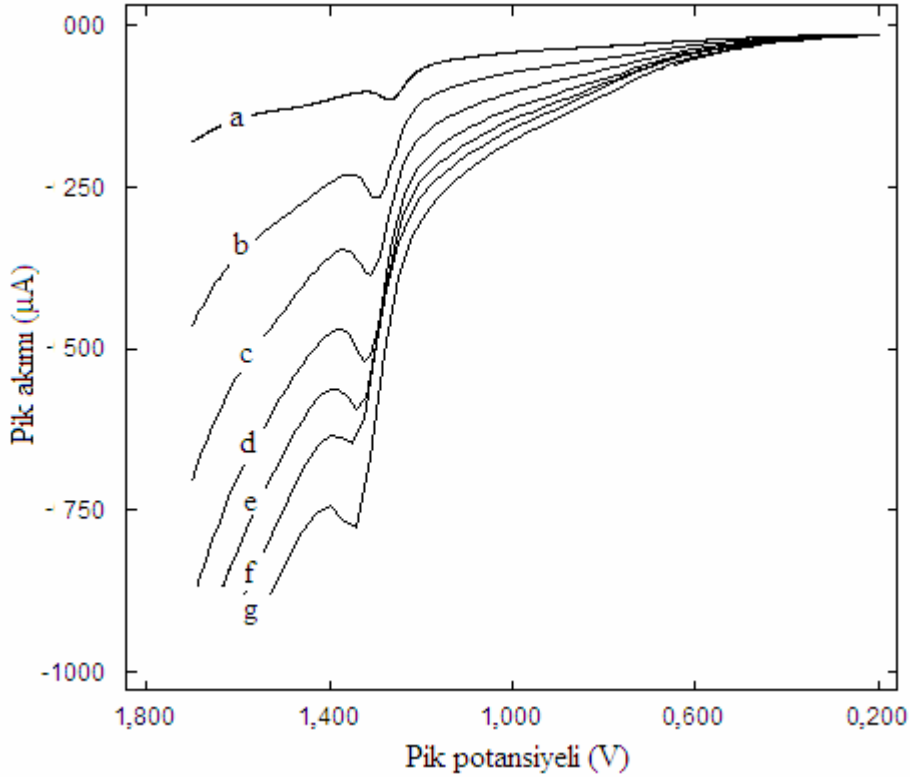
Çizelge 4.12. 1,0 µg/mL anilazinin GCE yüzeyinde pik akımına puls genliğinin etkisi

Puls genliği	Akım, µA
25	69,2
50	100,4
75	116,5
100	119,1
125	105,5
150	92,0
175	85,5
200	81,2

Puls genliği değerleri 25 mV'dan başlayarak 200 mV'a kadar değiştirilerek pik akımının puls genliği ile değişimi incelendi. Puls genliğine karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde en yüksek pik akımına 100 mV'da ulaşıldığı ve 150 mV'dan sonraki puls genliği değerlerinde pik akımının çok fazla değişmediği görülmektedir.

Basamak potansiyeli değerinin optimizasyonu

Anilazin için biriktirme potansiyeli, süresi, frekans ve puls genliği değerlerinin belirlenmesinden sonra en uygun basamak potansiyelinin belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. Puls genliği değerleri 1 mV'dan başlayarak 40 mV'a kadar değiştirildi ve pik akımının basamak potansiyeli ile değişimi incelendi.



Şekil 4.32. GCE yüzeyinde anilazinin pik akımı ve potansiyellerine basamak potansiyelinin etkisi a) 1 mV b) 5 mV c) 10 mV d) 15 mV e)20 mV f)25 mV g) 30 mV

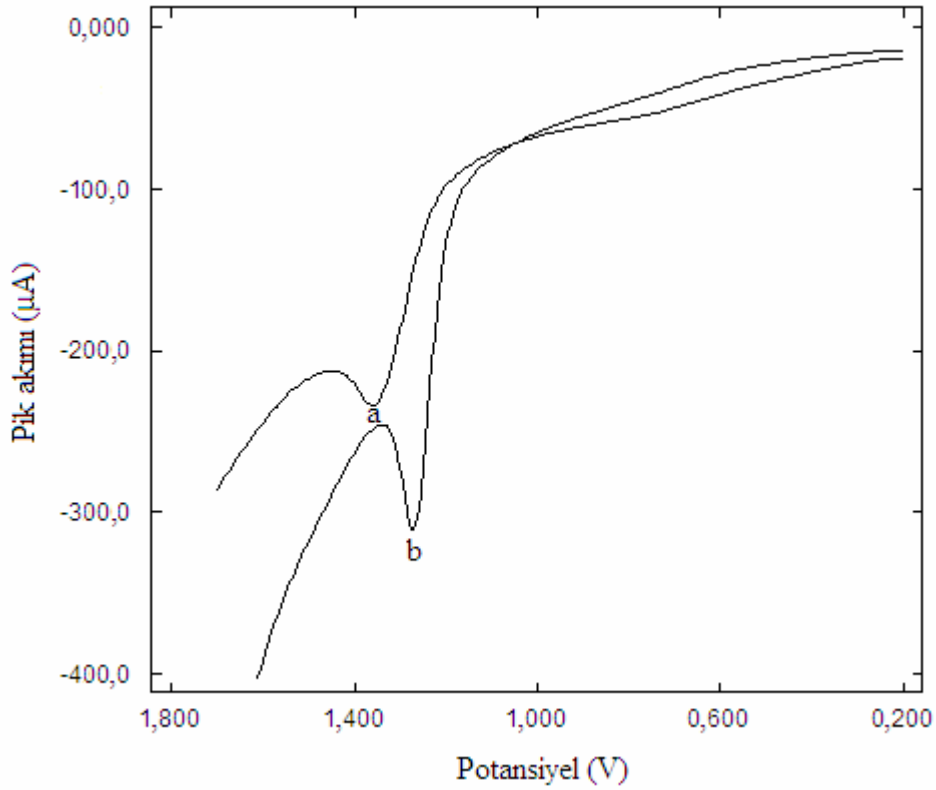
Şekil 4.32'den de görüldüğü gibi basamak potansiyeli arttıkça pik yüksekliğinin artmaktadır. Ancak uygulanan basamak potansiyelinin artması ile beraber pik şekli bozulmakta ve pik akımının doğru bir şekilde ölçülmesine izin vermemektedir. Dolayısı ile anilazinin yükseltgenmesine dayalı analitik çalışmalar için en uygun basamak potansiyeli 5 mV olarak belirlendi.

pH taraması

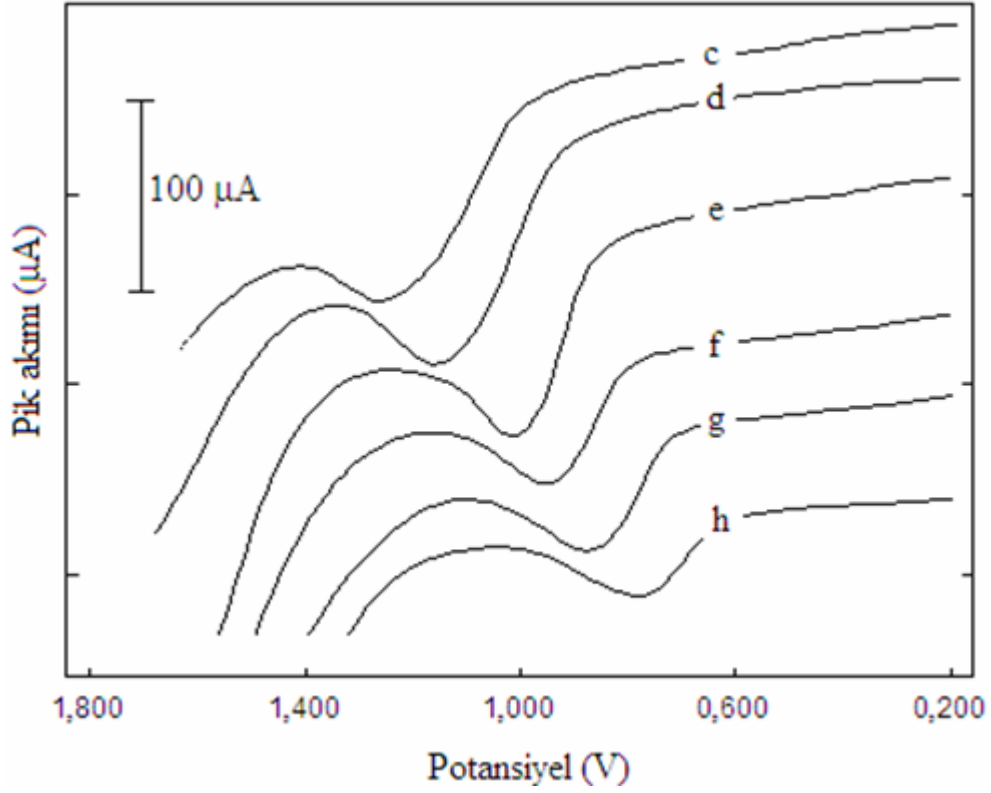
GCE ile yapılan kare dalga sıyırma voltametri için en uygun parametreler belirlendikten sonra anilazinin için en uygun pH'nın belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. Yapılan pH taraması sonucunda pH'ya bağlı olarak anilazinin 0,1 ve 0,01 M H₂SO₄ çözeltileri ile pH 2,0-8,0 Britton Robinson tamponları ortamında tek bir yükseltgenme piki verdiği gözlemlendi. pH taraması ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.33

ve 4.34'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlar pH arttıkça anilazinin yükseltgenme potansiyelinin daha az pozitif değerlere kaydığını göstermektedir.

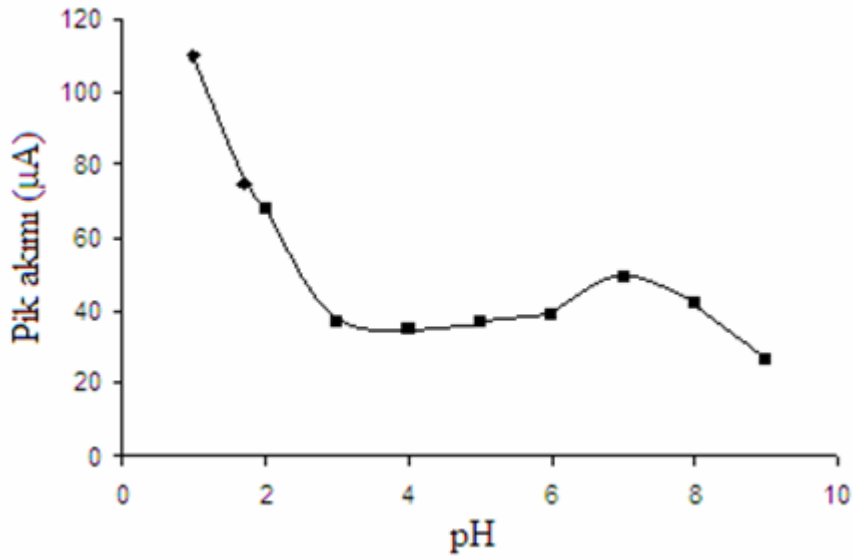
Anilazinin pik akımının 0,1 M ve 0,01 M H₂SO₄ çözeltilerinde oldukça yüksek olduğu, Britton Robinson tamponlarında ise daha düşük olduğu görülmektedir. pH taraması sonucunda anilazinin yükseltgenme pikinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde en yüksek değere sahip olduğu görüldü.



Şekil 4.33. 2,5 µg/mL anilazinin (a) 0,01 M H₂SO₄ (b) 0,1 M H₂SO₄ çözeltilerindeki SWS voltamogramları (B.S: 150 s, B.P: 200 mV, f: 200 Hz, ΔE: 100 mV, ΔE_s: 5 mV)



Şekil 4.34. 2,5 µg/mL anilazinin Britton-Robinson tamponlarındaki SWS voltamogramları c) pH 3,0 d) pH 4,0 e) pH 5,0 f) pH 6,0 g) pH 7,0 h) pH 8,0 (B.S: 150 s, B.P: 200 mV, f: 200 Hz, ΔE : 100 mV, ΔE_s : 5 mV)

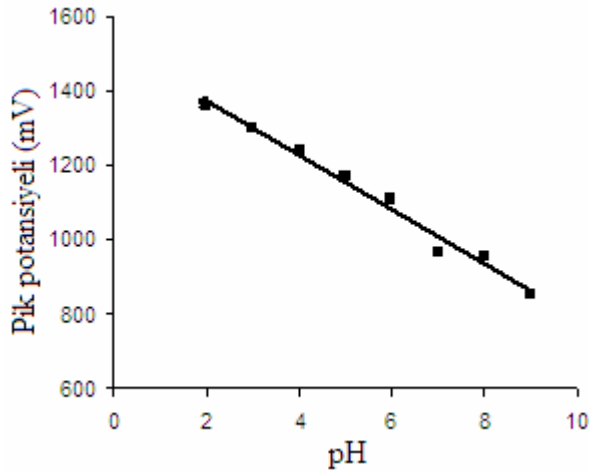


Şekil 4.35. 2,5 µg/mL anilazinin GCE üzerindeki pik akımlarının pH ile değişimi

Anilazinin yükseltgenme piki için yapılan pH taramasından elde edilen sonuçlar, yükseltgenme potansiyellerinin pH arttıkça daha az pozitif potansiyellere kaydığını gösterdi. Anilazinin yükseltgenme piki için pH'ya karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir kısım gözlenmektedir. Bu doğrusal kısım için elde edilen denklem aşağıda verilmektedir.

$$E_p(\text{mV}) = -73,2 \text{ pH} + 1522,1 \text{ (pH } 2,0 - 9,0) \quad (r= 0,982)$$

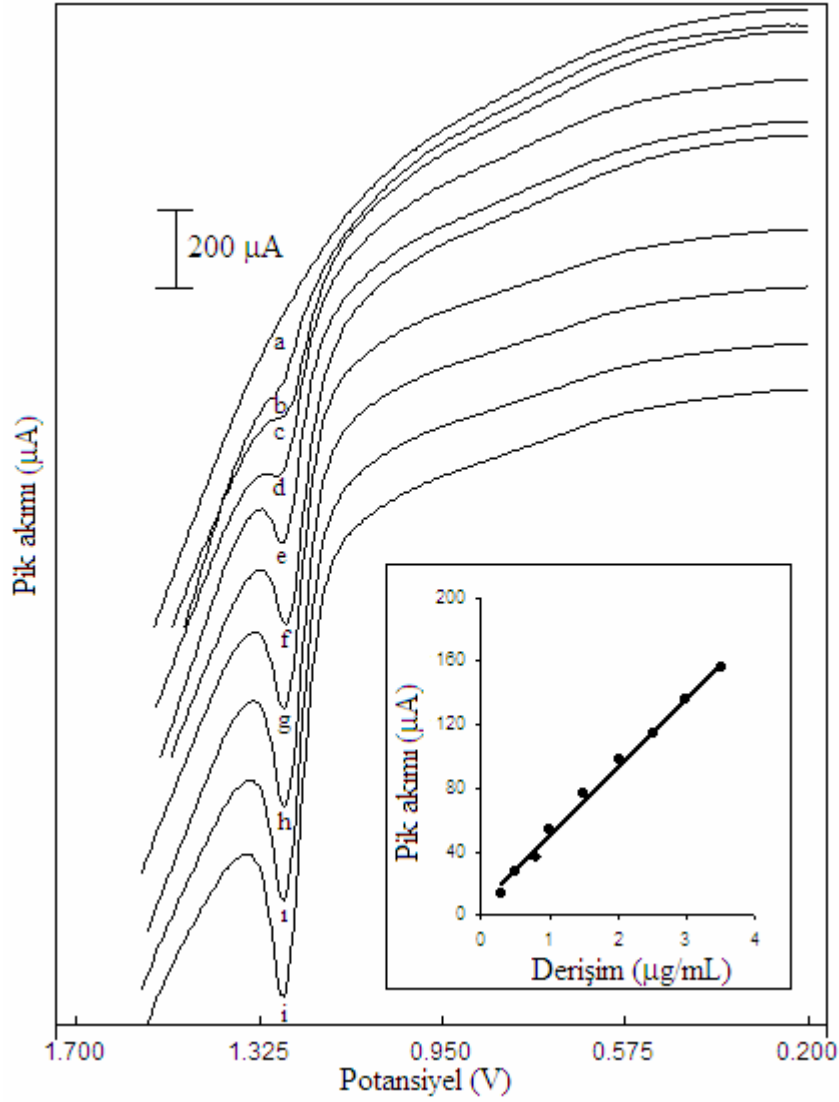
Elde edilen eşitliklere göre pH 2,0-9,0 arasındaki B-R tamponlarında pH yaklaşık 1 birim değiştiğinde anilazine ait yükseltgenme pik potansiyeli yaklaşık olarak 73,2 mV daha az pozitif potansiyellere kaymaktadır.



Şekil 4.36. 2,5 µg/mL anilazinin B-R tamponunda pik potansiyellerinin pH ile değişimi

Destek elektrolit ortamında çalışma aralığının belirlenmesi

Anilazin tayini için en uygun ortamın 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi olduğuna karar verilmesi ve en uygun çalışma parametrelerinin seçilmesinden sonra kalibrasyon çalışması yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre derişime karşı pik akımı grafiğe geçirildi ve çalışma aralığı 0,11 - 3,50 µg/mL olarak bulundu. Anilazin için kalibrasyon doğrusunun denklemi ise aşağıda verilmektedir.



Şekil 4.37. Anilazin için GCE ile kalibrasyon için elde edilen SWS voltamogramları ve derişime karşı pik akımı grafiği a) 0,1 M H₂SO₄ b) 0,3 µg/mL anilazin c) 0,5 µg/mL anilazin d) 0,8 µg/mL anilazin e) 1,0 µg/mL anilazin f) 1,5 µg/mL anilazin g) 2,0 µg/mL anilazin h) 2,5 µg/mL anilazin ı) 3,0 µg/mL anilazin i) 3,5 µg/mL anilazin (B.S: 150 s, B.P: 200 mV, f: 200 Hz, ΔE: 100 mV, ΔE_s: 5 mV)

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplandı.

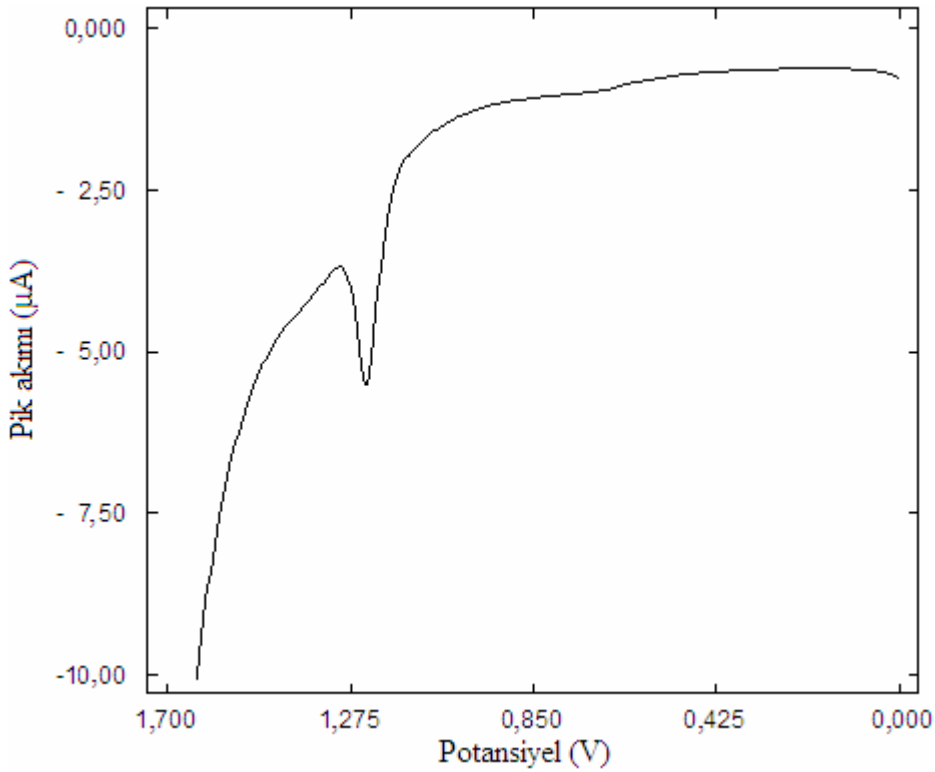
$$I_p (\mu A) = 44,08 C (\mu A/\mu g mL^{-1}) + 4,91 \quad r = 0,996$$

LOD ve LOQ değerleri kxS_b/m' 'ye göre sırası ile 0,03 $\mu\text{g/mL}$ ve 0,11 $\mu\text{g/mL}$ (LOD için $k=3$ ve LOQ için $k=10$) olarak hesaplandı. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde anilazinin derişimine bağlı olarak pik akımının doğrusal olarak artması bu molekülün tayininin kare dalga sıyrma voltametriyi ile yapılabileceğini göstermektedir.

Transfer edilen elektron sayısı ve transfer katsayısının hesaplanması

Transfer edilen elektron sayısı (n) değerinin hesaplanması

Anilazinin yükseltgenme mekanizmasında transfer edilen elektron sayısının bulunması için diferansiyel puls voltametriyi deneyleri gerçekleştirildi. 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 0,8 $\mu\text{g/mL}$ anilazinin diferansiyel puls voltamogramları kaydedildi.



şekil 4.38. 0,8 $\mu\text{g/mL}$ anilazinin diferansiyel puls voltamogramı

Diferansiyel puls voltametriyi çalışmalarında elde edilen voltamogramlardan yararlanılarak elektrot reaksiyonunda transfer edilen elektron sayısı, n değeri,

hesaplanabilir. Diferansiyel puls voltamogramında pik akımının yarısına karşılık gelen noktadaki pik genişliği ve n değeri arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.

$$W_{1/2} = 3,52 RT/nF$$

20 °C’da gerçekleştirilen çalışmalarda 0,8 µg/mL anilazinin diferansiyel puls voltamogramında $W_{1/2}$ pik genişliği 51 mV (0,051 V) olarak ölçüldü. Elde edilen verilerden transfer edilen elektron sayısı, n değeri, 1,74 mol olarak hesaplandı. Diferansiyel puls voltametri çalışmalarından anilazinin yükseltgenme reaksiyonunda yer alan elektron sayısı 2 olarak kabul edilebilir.

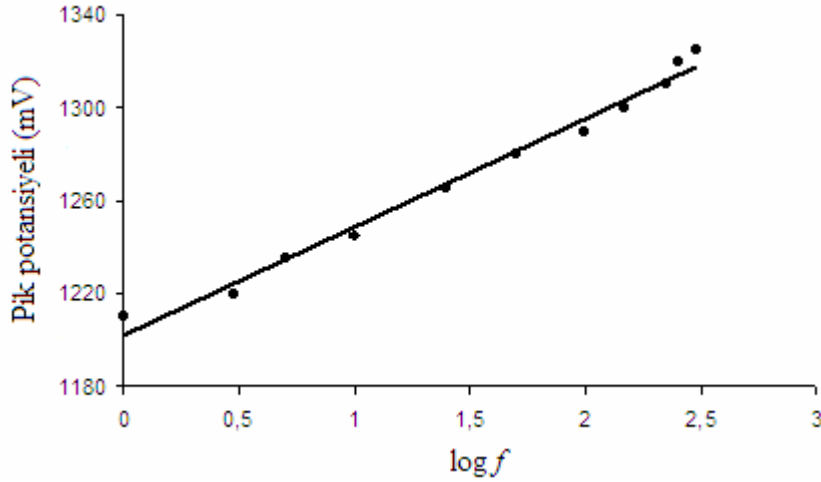
Elektron aktarım katsayısının (α) hesaplanması

Anilazinin yükseltgenme reaksiyonu için reaksiyonda yer alan elektron sayısı belirlendikten sonra, elektron transfer katsayısının belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirildi. Bunun için kare dalga sıyırma voltametri ve dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen verilerden yararlanıldı.

- Anilazinin kare dalga sıyırma voltametri için en uygun frekans değeri 400 Hz olarak belirlendi. Frekans değerinin belirlenmesi için yapılan çalışma sonucunda; frekansla beraber pik akımının artmasının yanı sıra pik potansiyelinin de frekans artışı ile birlikte daha negatif potansiyellere kaydığı gözlemlendi. Kare dalga sıyırma voltametri çalışmaları frekansın logaritması ile pik potansiyelinin değişimi arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir;

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{2.3RT}{n\alpha F}$$

Elde edilen veriler yardımı ile log f’ye karşı pik potansiyeli grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak yukarıdaki formüle göre $n\alpha$ değeri hesaplandı.



Şekil 4.39. Anilazinin pik potansiyelinin frekansın logaritması ile değişimi

Frekans çalışması sonucunda elde edilen verilerden frekansın logaritmasına karşı pik potansiyeli grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi 46,66 mV olarak bulundu. Doğrunun eğimi $2,303RT/n\alpha F$ değerine eşitlendiğinde $n\alpha$ değeri 1,2457 olarak hesaplandı. Anilazinin yükseltgenme reaksiyonu için diferansiyel puls voltametri çalışması sonucunda transfer edilen elektron sayısının 2 olarak kabul edildiğinde α transfer katsayısı 0,62 olarak bulunur.

- Anilazinin dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızı ile pik potansiyelinin değişimi incelendiğinde tarama hızının artması ile beraber pik potansiyelinin pozitif değerlere kaydığı gözlemlendi. Farklı tarama hızlarında yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilerden $n\alpha$ değerleri hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.9'da verildi. Çalışma sonucunda $n\alpha$ değerleri; 0,968; 0,714; 0,857 ve 1,000 olarak bulundu. Transfer edilen elektron sayısı 2 olarak alındığında 0,484; 0,357; 0,429 ve 0,5 olarak hesaplandı.

Anilazinin için α değerlerinin 0,5'e yakın bulunması, dönüşümlü voltametri deneylerinde katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyellerinin artan tarama hızı ile pozitif potansiyellere kayması anilazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

Anilazinin analitik uygulamaları

Çeşme ve baraj suyu numunesine eklenen anilazinin tayini

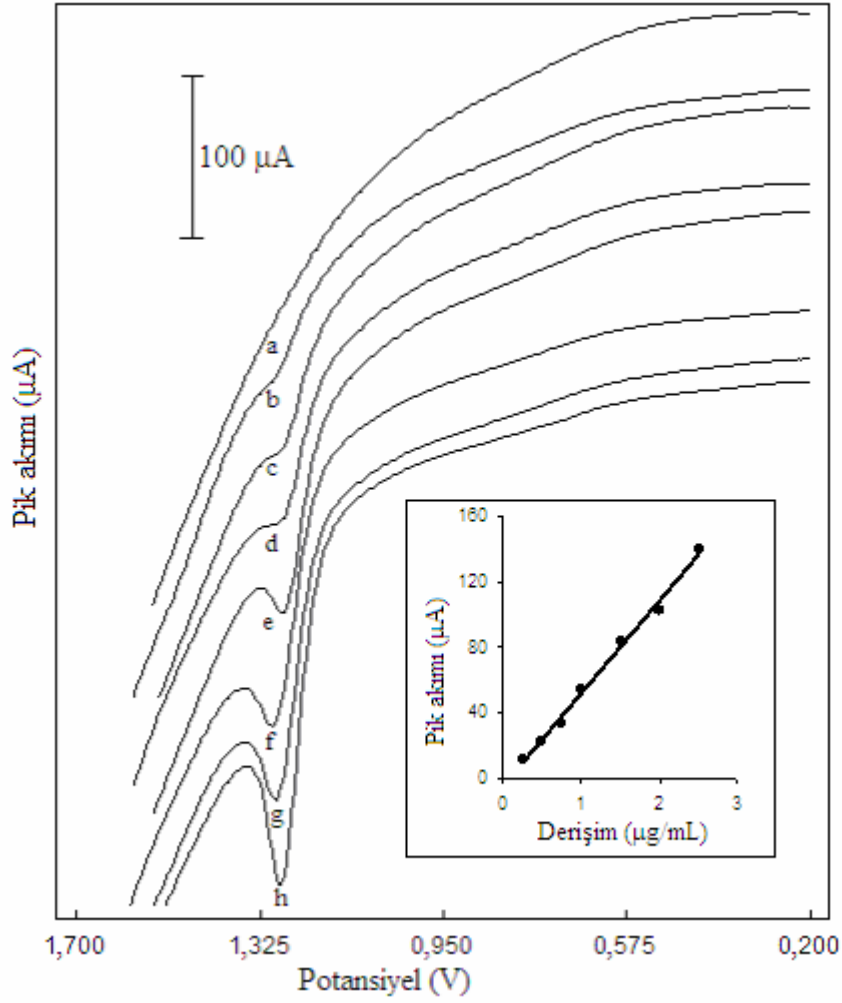
Kare dalga sıyırma voltametri ile geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunun kontrol edilmesi için çeşme ve baraj suyuna eklenen anilazinin tayini araştırıldı. İlk olarak bu ortamlarda kalibrasyon çalışmaları yapılarak çalışma aralıkları belirlendi.

Bu amaçla çalışma hücre sine 6,0 mL baraj suyu numunesi ve 4,0 mL 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi eklenerek voltamogramı kaydedildikten sonra hazırlanan anilazin stok çözeltisinden standart ilaveler gerçekleştirildi. Aynı işlem çeşme suyu ortamındaki kalibrasyon işlemi içinde tekrarlandı.

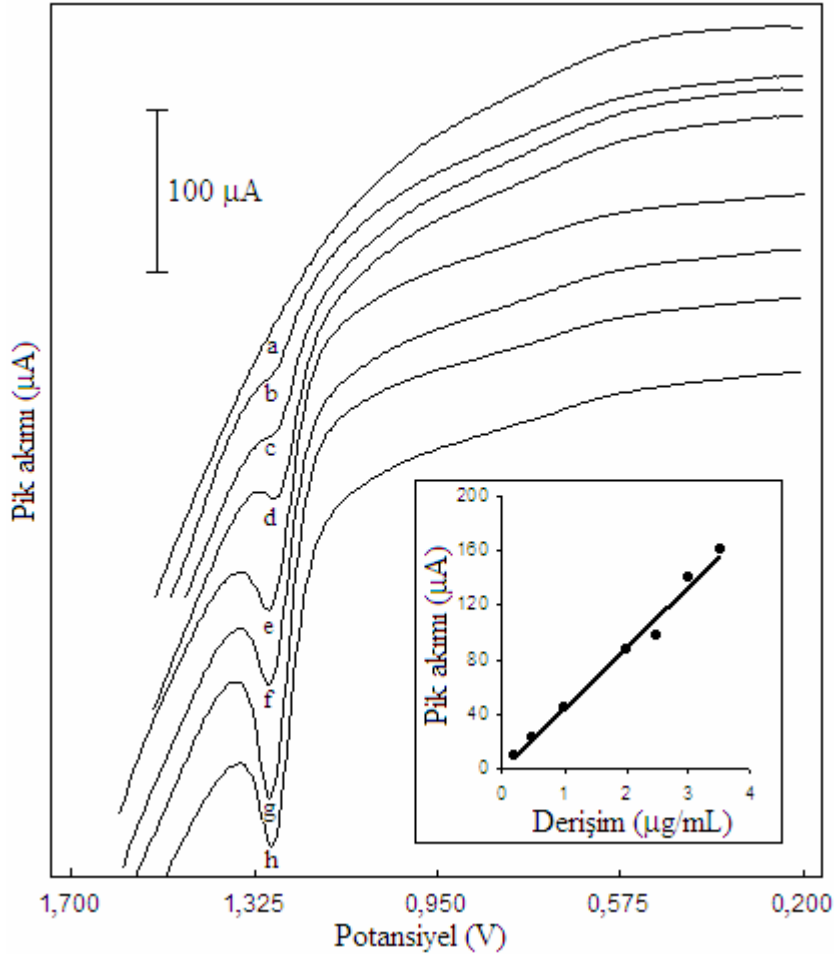
Çeşme ve baraj suyu ortamında yapılan kalibrasyon çalışması sonucunda baraj ve çeşme suyu için kalibrasyon doğrularının denklemleri sırası ile aşağıdaki gibidir;

$$I_p (\mu A) = 46,07 (\mu A / \mu g \mu L^{-1}) - 3,72 \quad (r=0,991)$$

$$I_p (\mu A) = 45,31 C (\mu A / \mu g \mu L^{-1}) + 1,68 \quad (r=0,993)$$



Şekil 4.40. GCE ile baraj suyu ortamında elde edilen kare dalga sıyrma voltamogramları a) 6,0 mL baraj suyu + 4,0 mL 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi b) 0,2 $\mu\text{g/mL}$ anilazin c) 0,5 $\mu\text{g/mL}$ anilazin d) 1,0 $\mu\text{g/mL}$ anilazin e) 2,0 $\mu\text{g/mL}$ anilazin f) 2,5 $\mu\text{g/mL}$ anilazin g) 3,0 $\mu\text{g/mL}$ anilazin h) 3,5 $\mu\text{g/mL}$ anilazin (B.S: 150 s, B.P: 200 mV, f: 200 Hz, ΔE : 100 mV, ΔE_s : 5 mV)



Şekil 4.41. GCE ile çeşme suyu ortamında elde edilen kare dalga sıyırma voltamogramları a) 6,0 mL çeşme suyu + 4,0 mL 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi b) 0,2 µg/mL anilazin c) 0,5 µg/mL anilazin d) 1,0 µg/mL anilazin e) 2,0 µg/mL anilazin f) 2,5 µg/mL anilazin g) 3,0 µg/mL anilazin h) 3,5 µg/mL anilazin (B.S: 150 s, B.P: 200 mV, f: 200 Hz, ΔE: 100 mV, ΔE_s: 5 mV)

Baraj ve çeşme suyunda kalibrasyon çalışması yapıldıktan sonra bu ortamlara eklenen siyromazinin tayin çalışmaları yapıldı. Standart ekleme yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda geri kazanımlar %95 güven seviyesi ile hesaplandı. Geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapma değerlerinin düşük olması geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Aşağıdaki çizelgede anilazinin farklı ortamlardaki tayinlerine ait sonuçlar verilmektedir.

Çizelge 4.13. Baraj, çeşme suyu ve toprak ortamında anilazinin geri kazanım değerleri

Eklenen (µg/mL)	Geri kazanım* (%) $\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \}$		
	Baraj suyu	Çeşme suyu	Toprak
0,0	T.E.	T.E.	T.E.
0,25	100± 1	102 ± 2	100±1
0,5	101± 3	102± 4	100± 2
1,0	99± 1	100± 1	97± 1

%95 güven seviyesinde, N=4, T:E: Tayin edilemedi.

Diğer türlerin girişim etkileri

Anilazin tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği toprak ve sulama sularında bol miktarda ve eser düzeyde bulunabilecek olan bazı inorganik tuz ve katyonların varlığında araştırıldı. Bu amaçla Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Cl⁻, Mg²⁺ ve Na⁺ katyonlarının ve anyonlarının girişim etkileri incelendi. Yapılan çalışmalarda anilazin derişimi 1,0 µg/mL olarak sabit tutulup girişim etkileri incelenen iyonların derişimleri anilazin derişiminin kütlece 1, 10 ve 20 katı olacak şekilde eklendi. Girişim etkileri, herhangi bir yabancı iyon olmadığında 1,0 µg/mL anilazinin kare dalga sıyırma voltamogramı pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranı alınarak % olarak verildi.

Çizelge 4.14. 1,0 µg/mL anilazin tayinine bazı inorganik türlerin girişim etkileri

İyon	İyon: Anilazin (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$	İyon: Anilazin (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$	İyon: Anilazin (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$
Zn ²⁺	1:1	97±1	10:1	98±2	100:1	97±1
Ni ²⁺	1:1	98±1	10:1	99±2	100:1	100±1
Mg ²⁺	1:1	99±1	10:1	97±1	100:1	99±1
Co ²⁺	1:1	99±1	10:1	99±1	100:1	99±1
Na ⁺	1:1	100±2	10:1	100±1	100:1	99±1
Cl ⁻	1:1	99±1	10:1	100±1	100:1	99±1
Cu ²⁺	1:1	100±1	10:1	98±1	100:1	96±1
Pb ²⁺	1:1	98±1	10:1	97±1	100:1	94±1

%95 güven seviyesinde, N=4

Anilazin tayini için yapılan çalışmalarda iyonların girişim etkilerinin yanı sıra oldukça sık kullanılan bazı pestisitlerin de girişim etkileri incelendi. Bu amaçla simoksanil ve anilazin ile aynı gruba giren siyanazin ve atrazin pestisitleri kullanıldı.

Çizelge 4.15. 1,0 µg/mL anilazin tayinine bazı pestisitlerin girişim etkileri

Molekül	Molekül: Analit (m/m)	Ger kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$	Molekül: Analit (m/m)	Ger kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$
		GCE		GCE
Siyanazin	1:1	100 ± 2	2:1	105 ± 2
Siyromazin	1:1	103 ± 1	2:1	103 ± 1
Simoksanil	1:1	101 ± 1	2:1	99 ± 6

%95 güven seviyesi, N=4

4.2.2. Anilazinin diferansiyel puls polarografisi ile tayini

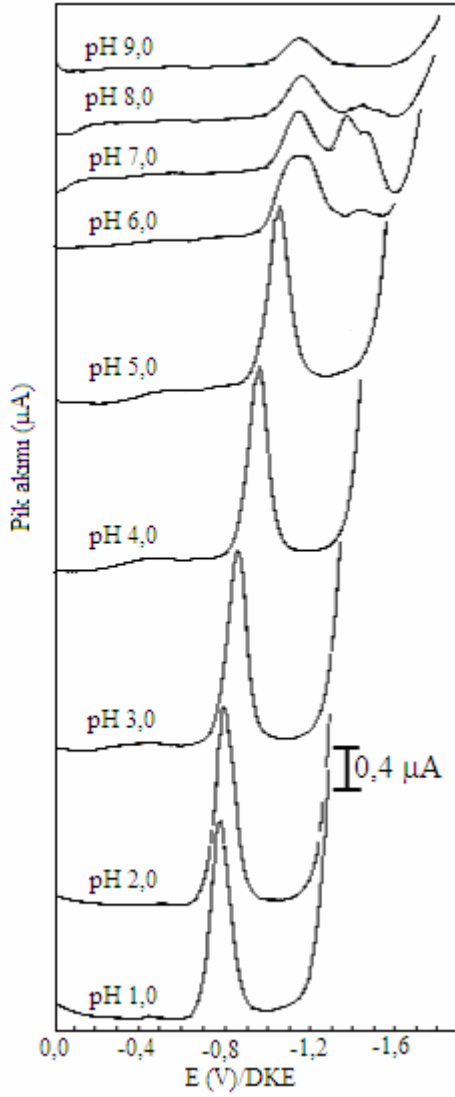
Çalışmanın bu kısmında anilazinin civa elektrot yüzeyinde indirgenmesine dayanan diferansiyel puls polarografisi ile tayini için yöntem geliştirildi. Anilazinin tayini için geliştirilen diferansiyel puls polarografisi toprak ve nehir suyu ortamındaki tayini için de uygulandı.

pH etkisi

Anilazinin diferansiyel puls polarogramları geniş bir pH aralığında incelendi. Bunun için ilk olarak B-R stok tampon çözeltisinden 100'er ml'lik kısımlar alınarak 2,0 M NaOH ve 2,0 M HCl ile pH 2,0 ile pH 11,0 arasında tampon çözeltileri hazırlandı. pH 1,0 çözeltisi ise derişik HCl ile hazırlandı. Hazırlanan bu tampon çözeltiler aynı zamanda destek elektrolit görevi görmektedir. pH 2,0'den başlayarak pH 11,0'e kadar her pH'da anilazinin polarografik davranışı incelendi.

Deney hücresine 10,0 ml hacmindeki destek elektrolit çözeltisi konulduktan sonra çözülmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirildi. Destek elektrolitin polarogramı kaydedildikten sonra içerisine 2,7

$\mu\text{g/mL}$ olacak şekilde anilazin stok çözeltisinden ilave edildi. Tekrar azot gazı geçirildikten sonra polarogramlar kaydedildi. Polarogramlar 10 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak gerçekleştirildi.

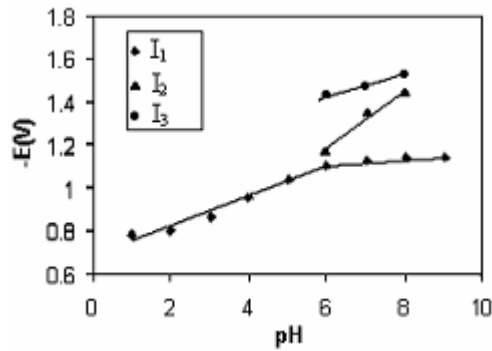


Şekil 4.42. $2,7 \mu\text{g/mL}$ anilazinin pH 1,0-9,0 arasındaki diferansiyel puls polarogramları

Anilazin ile yapılan pH taraması sonucunda anilazinin indirgenmesinin pH'ya bağlı olduğu anlaşıldı. Yapılan çalışmalarda pH 1'den pH 5,0'e kadar anilazine ait tek bir indirgenme piki (I_1) görüldü. pH 6,0 ile 8,0 arasında ise I_1 indirgenme pikinin yanı sıra, I_1 pikinden daha negatif potansiyellerde anilazine ait iki yeni indirgenme piki I_2

ve I_3 elde edildi. pH 9,0'da ise tekrar sadece I_1 indirgenme piki gözlenmektedir. Şekil 4.42'de anilazinin pH 1,0-9,0 arasındaki polarogramları görülmektedir.

Anilazinin indirgenme piki için yapılan pH taramasından elde edilen sonuçlar, indirgenme potansiyellerinin pH arttıkça daha negatif değerlere kaydığını gösterdi. I_1 , I_2 ve I_3 pikleri için pH'ya karşı $E_{1/2}$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrular şekil 4.43'de görülmektedir.



Şekil 4.43. Anilazinin civa elektrot yüzeyinde yarı dalga potansiyellerinin pH ile değişimi

Anilazinin ilk indirgenme piki I_1 için pH'ya karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde iki doğrusal kısım gözlenmektedir. Bu doğrusal kısımlar için elde edilen denklemler aşağıda verilmektedir.

$$E_p \text{ (mV)} = -69,5 \text{ pH} - 679,5 \quad (\text{pH } 1,0 - 6,0) \quad (r=0,973)$$

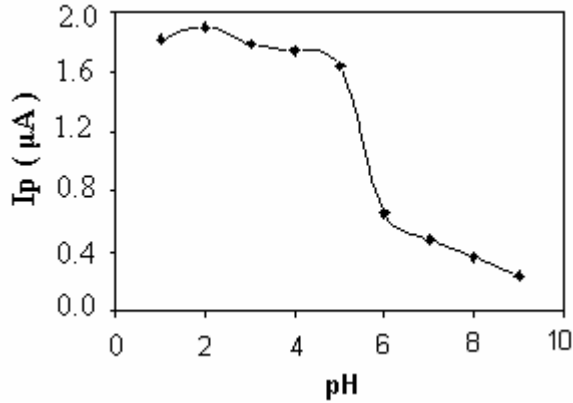
$$E_p \text{ (mV)} = -13,0 \text{ pH} - 1045,0 \quad (\text{pH } 6,0 - 9,0) \quad (r = 0,756)$$

Anilazinin ikinci ve üçüncü piki için elde edilen denklemler ise sırası ile aşağıdaki gibidir;

$$E_p \text{ (mV)} = -135,0 \text{ pH} - 388,8 \quad (\text{pH } 6,0-8,0) \quad (r=0,973)$$

$$E_p \text{ (mV)} = -50,0 \text{ pH} - 1126,7 \quad (\text{pH } 6,0-8,0) \quad (r = 0,993)$$

Anilazinin indirgenme piki için yapılan pH taramasından elde edilen sonuçlar, indirgenme potansiyellerinin pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığını göstermektedir. Bu da göstermektedir ki anilazinin indirgenmesi asidik pH'larda kolaylaşmakta, bazik pH'lara gidildikçe de zorlaşmaktadır.



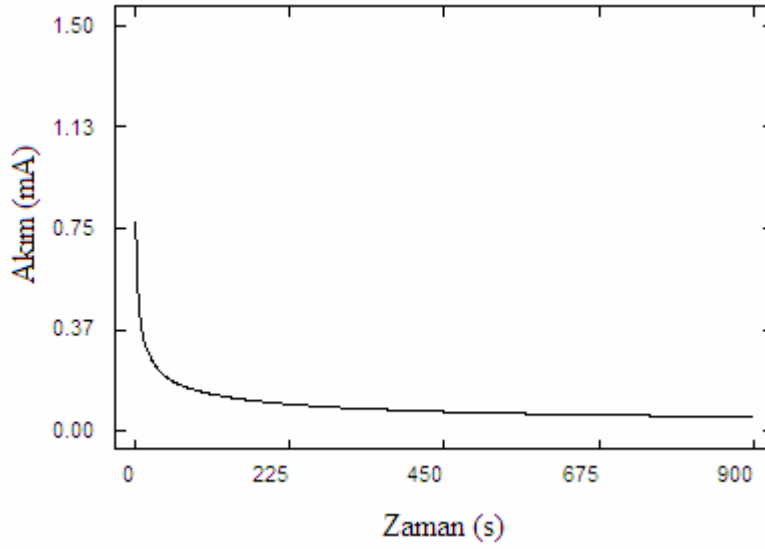
Şekil 4.44. Anilazinin pik akımının civa elektrot yüzeyinde pH ile değişimi

Anilazinin pik akımının (I_1) pH ile değişimi Şekil 4.44'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi I_1 pik akımı pH 2,0'de en yüksek akım değerine ulaşmakta daha sonra ise pH arttıkça azalmaya başlamaktadır. Bu yüzden anilazinin analitik tayinleri için en uygun pH'nın 2,0 olduğuna karar verildi.

Sabit potansiyelli kulometri

Anilazinin indirgenme mekanizmasında transfer edilen elektron sayısının bulunması için sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisine $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık anilazin çözeltisinden 100 µL eklenmiştir.

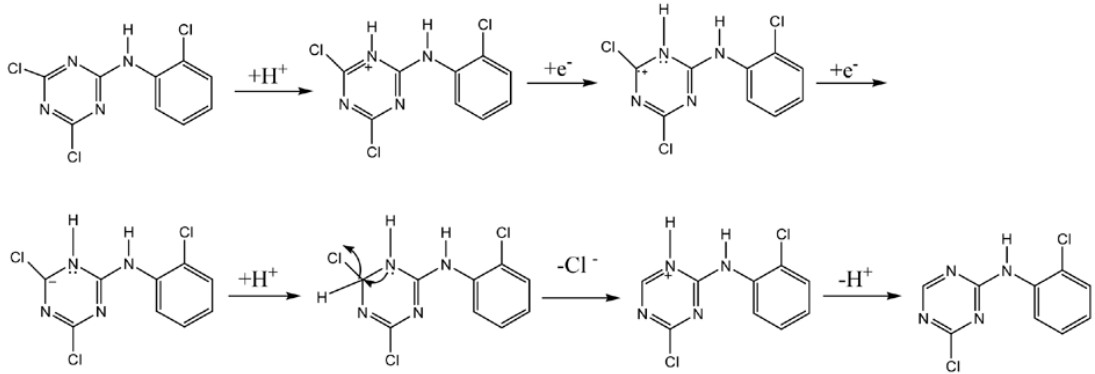
Damlayan civa elektrot ile diferansiyel puls polarografisinde anilazinin indirgenme pik potansiyeli - 800 mV olarak belirlenmiştir. Aktarılan elektron sayısının bulunabilmesi için bu potansiyelden daha negatif bir potansiyel olan - 900 mV'da sabit tutularak 15 dakika boyunca elektroliz yapıldı.



Şekil 4.45. 0,1 M HCl çözeltisinde 1×10^{-5} M anilazin için yapılan elektrolizden elde edilen akım-zaman grafiği

Elektroliz işleminden sonra elektroliz boyunca devreden geçen yük miktarı $3,65 \times 10^{-2}$ C olarak okundu. Elektroliz işleminden önceki akım $768,0 \mu\text{A}$ elektroliz işleminden sonraki akım ise $51,6 \mu\text{A}$ bulundu. Bu iki akım değeri arasındaki farktan elektrolizlenen anilazin miktarı $9,32 \times 10^{-8}$ mol olarak hesaplandı.

$Q = n F N$ eşitliğinde Q: elektroliz süresince devreden geçen yük miktarını (C), n: transfer edilen elektron sayısını (mol), F: Faraday sabitini (96485 C/mol) ve N: elektrolizlenen madde miktarını (mol) simgelemektedir. Elektroliz işlemi sonucunda elde edilen veriler eşitlikte yerine konulduğunda transfer edilen elektron sayısı n 4,06 olarak hesaplandı. Elektroliz çalışmalarından elde edilen n değeri 4,06 olarak bulunduğu için anilazinin indirgenmesinde yer alan elektron sayısı 4 olarak kabul edilebilir. Anilazin için önerilen indirgenme mekanizması ise şöyledir;



Şekil 4.46. Anilazinin indirgenmesi için önerilen elektrot mekanizması

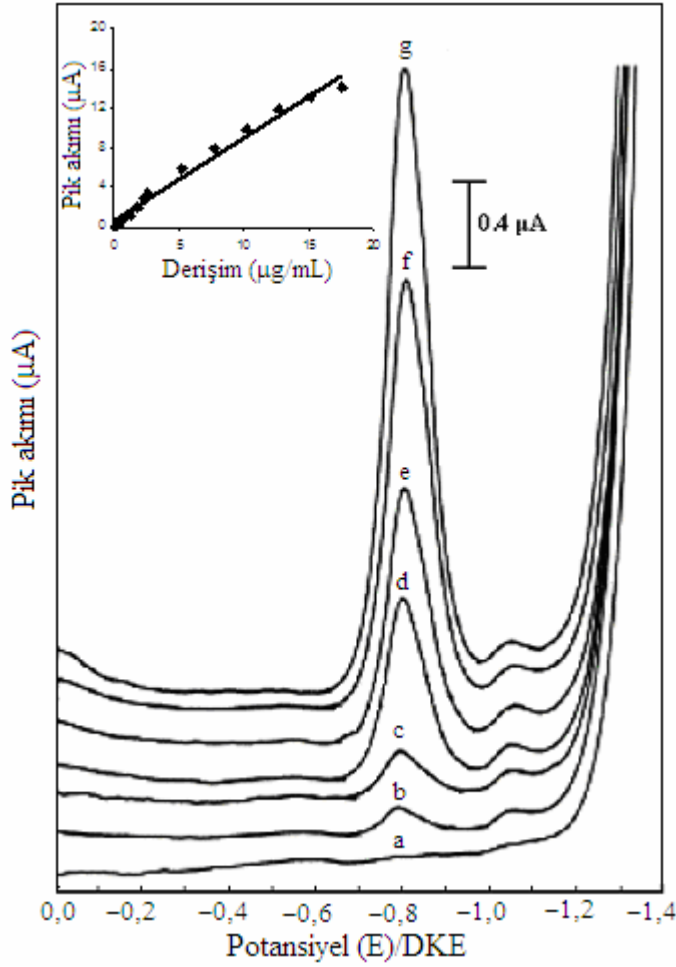
Yukarıdaki mekanizmada ilk gösterilen basamakta, triazin halkası iki alkil zinciri arasında bulunan 5 konumundaki azotun yüksek elektron yoğunluğundan dolayı asidik ortamda protonlanmaktadır. Daha sonra ise Cl^- grubu yapıdan ayrılarak ve protonlanarak HCl oluşturur. Bu basamağa kadar indirgenme reaksiyonun da $2e^-$ ve 2H^+ yer almaktadır.

Anilazinin indirgenme reaksiyonunun ikinci kısmında ise azometin bağının $2e^-$ ve 2H^+ alarak indirgenmesi gerçekleşir. Bahsedilen bu iki basamak indirgenme reaksiyonunda eş zamanlı olarak gerçekleşir ve anilazinin indirgenme reaksiyonunda toplam $4e^-$ ve 4H^+ yer alır. Sabit potansiyelli kulometri çalışmalarından transfer edilen elektron sayısının dört olarak bulunması önerilen mekanizmayı desteklemektedir.

Destek elektrolit ortamında çalışma aralığının belirlenmesi

Anilazinin tayini için en uygun pH'nın 2,0 olduğuna karar verilmesinden sonra kalibrasyon çalışması yapıldı. Yapılan kalibrasyon çalışması sonucunda anilazin için doğrusal aralık 1,16 – 17,50 $\mu\text{g/mL}$ olarak bulundu. Kalibrasyona ait doğru denklemi aşağıdaki gibidir;

$$I_p (\mu\text{A}) = 0,84 C (\mu\text{g/mL}) + 0,59 \quad r = 0,991$$



Şekil 4.47. Diferansiyel puls polarografisi ile pH 2,0 B-R tamponunda kalibrasyon için elde edilen polarogramlar a) 10,0 mL pH 2,0 B-R tamponu b) 0,14 µg/mL anilazin c) 0,28 µg/mL anilazin d) 0,80 µg/mL anilazin e) 1,00 µg/mL anilazin f) 1,90 µg/mL anilazin g) 2,20 µg/mL anilazin

Burada doğrunun eğimi $0,84 \mu\text{A}/\mu\text{g mL}^{-1}$, kesim noktası $0,59 \mu\text{A}$ ve korelasyon katsayısı ise $0,991$ olarak bulundu. Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden $3xS_b/m$ 'ye göre LOD değeri $0,35 \mu\text{g/mL}$, $10xS_b/m$ 'e göre LOQ değeri ise $1,16 \mu\text{g/mL}$ olarak hesaplandı. Burada, S_b tanık çözeltisinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 4.16'da verilmektedir

Çizelge 4.16. Anilazinin polarografik tayini için istatistiksel veriler

Parametre	B-R tamponu	Toprak	Nehir suyu
Potansiyel	- 795 mV	-830 mV	-810 mV
Lineer aralık ($\mu\text{g/mL}$)	1,16 – 17,50	0,08 – 17,51	0,38– 19,83
Eğim ($\mu\text{A} / \mu\text{g mL}^{-1}$)	0,84	0,57	0,56
Kesim Noktası (μA)	0,59	0,25	0,14
Korelasyon katsayısı	0,991	0,997	0,996
LOD($\mu\text{g/mL}$)	0,35	0,80	1,10
LOQ($\mu\text{g/mL}$)	1,16	2,70	3,70
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (% B.S.S.)	0,43	1,76	0,52
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (% B.S.S)	5,45	3,46	4,21

Diğer türlerin girişim etkileri

Anilazinin tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği toprak ve sulama sularında bol miktarda ve eser düzeyde bulunabilecek olan bazı inorganik tuz ve katyonların varlığında araştırıldı. Bu amaçla elektroaktif olan Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} ile elektroaktif olmayan Mg^{2+} ve Ca^{2+} katyonlarının girişim etkileri incelendi. Sadece Ca^{2+} ve Cd^{2+} çözeltileri sırası ile CaCl_2 ve CdSO_4 tuzlarından hazırlanırken diğer tüm iyonların çözeltileri nitrat tuzları kullanılarak hazırlandı. Yapılan çalışmalarda anilazin derişimi $2,7 \mu\text{g/mL}$ ($10,0 \mu\text{M}$) olarak sabit tutulup girişim etkileri incelenen iyonların derişimleri anilazin derişiminin 1, 10, 50 ve 100 katı olacak şekilde eklendi. Girişim etkileri, herhangi bir yabancı iyon olmadığında $10,0 \mu\text{M}$ anilazinin DPP pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranı alınarak % olarak verildi.

Yapılan çalışmalarda Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının indirgenme pikleri -795 mV 'da ortaya çıkan anilazinin indirgenme pikinden daha pozitif potansiyelerde (-70 , -430 ve -640 mV , sırasıyla) Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının indirgenme pikleri ise daha negatif

potansiyelerde (-1060 mV ve -1080 mV, sırasıyla) gözlemlendi. Dolayısıyla ile bu iyonların pikleri anilazinin indirgenme piki ile herhangi bir örtüşme göstermediği için anilazin tayinini etkilemediği görüldü. 10,0 µM anilazin derişiminin 100 katı derişimde Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının varlığında anilazin için geri kazanımlar %95 güven seviyesinde sırası ile 98 ± 9 , 100 ± 3 , 103 ± 2 , 96 ± 3 ve 100 ± 1 olarak hesaplandı. Diğer taraftan Cr^{3+} ve Cd^{2+} iyonlarının ise anilazin tayinini ciddi bir şekilde etkilediği görüldü. pH 2,0 B-R tamponunda Cr^{3+} ve Cd^{2+} iyonlarının indirgenme piklerinin sırası ile -840 mV ve -660 mV'da ortaya çıkmakta ve -795 mV'daki anilazin piki ile örtüşmektedir. Cd^{2+} iyonunun girişim etkisini gidermek amacı ile pH değitirilerek anilazin tayini pH 5,0 B-R ortamında gerçekleştirildi. Bu ortamda Cd^{2+} iyonlarının indirgenme potansiyeli pek değışmez iken anilazinin indirgenme potansiyeli -795 mV'dan -1050 mV'a kadar kaymakta ve Cd^{2+} iyonlarından kaynaklanan girişim etkisi bertaraf edilmektedir. Bunun sonucunda pH 5 B-R ortamında yapılan çalışmalarda 100 kat Cd^{2+} iyonunun varlığında anilazin için geri kazanım %95 güven seviyesi ile 100 ± 6 olarak bulundu.

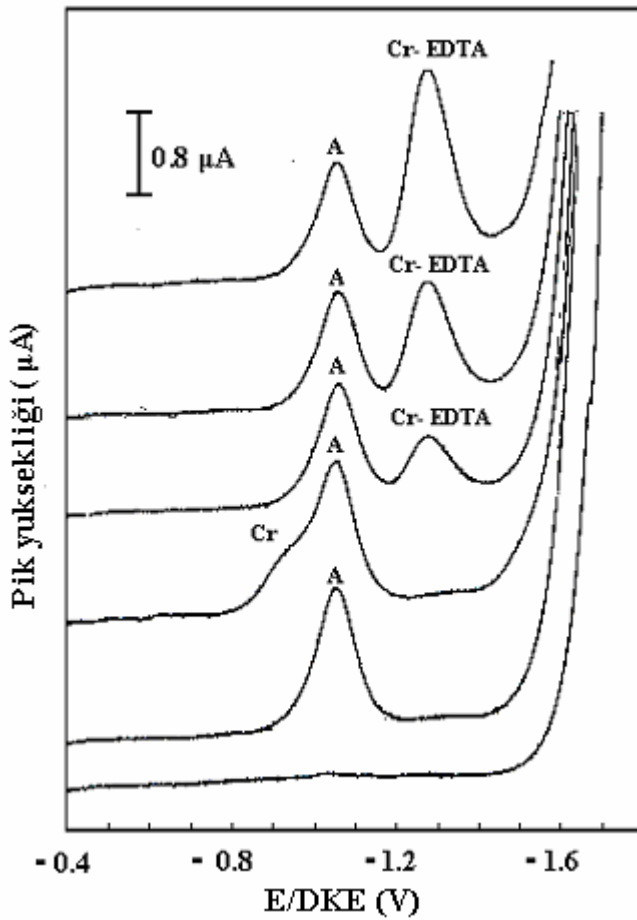
Çizelge 4.17. Çeşitli iyonlar varlığında pH 2,0'de ortamında 10,0 μM anilazin için geri kazanımlar

İyon	Derişim ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	^a (%) Geri kazanım	İyon	Derişim ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	^a (%) Geri kazanım
Ni^{2+}	10	100 + 3	Cu^{2+}	10	102 ± 2
	100	98 ± 4		100	99 ± 1
	500	98 ± 2		500	100 ± 2
	1000	99 ± 2		1000	98 ± 9
Pb^{2+}	10	99 ± 3	Zn^{2+}	10	102 ± 3
	100	100 ± 1		100	100 ± 3
	500	100 ± 2		500	100 ± 3
	1000	100 ± 3		1000	100 ± 3
^a Cr^{3+}	10	100 ± 1	Co^{2+}	10	100 ± 2
	100	100 ± 2		100	97 ± 2
	500	101 ± 2		500	101 ± 2
	1000	99 ± 1		1000	103 ± 2
Mg^{2+}	10	101 ± 1	Ca^{2+}	10	102 ± 3
	100	101 ± 2		100	103 ± 2
	500	99 ± 1		500	103 ± 3
	1000	101 ± 1		1000	101 ± 2
Fe^{3+}	10	100 ± 2	^b Cd^{2+}	10	100 ± 1
	100	100 ± 2		100	101 ± 3
	500	91 ± 2		500	101 ± 2
	1000	97 ± 1		1000	100 ± 6

^a%95 güven seviyesinde, N=4, ^apH 5 ortamında EDTA varlığında, ^bpH 5 ortamında

Cr^{3+} iyonlarının girişim etkilerini gidermek amacı ile yine pH 5,0 B-R tamponu ortamı denenmiş fakat pH'nın değiştirilmesi ile hem Cr^{3+} iyonunun hem de anilazinin indirgenme pikleri aynı oranda negatif potansiyellere kaymakta ve girişim sorunu devam etmektedir. Bu yüzden Cr^{3+} iyonu yine pH 5,0 B-R ortamında fakat EDTA varlığında çalışılarak Cr^{3+} iyonunun girişim etkisi giderildi. Bu ortamda Cr-EDTA kompleksinin yüksek değerdeki kararlılık sabitinden (2.51×10^{23}) dolayı Cr^{3+}

iyonunun indirgenme piki -930 mV'dan -1280 mV'a kaymış ve -1050 mV'daki anilazin piki ile herhangi bir örtüşme yapmamıştır. Bu ortamda yapılan çalışmalarda 100 kat Cr^{3+} iyonunun varlığında anilazin için geri kazanım %95 güven seviyesi ile $\%99 \pm 1$ olarak hesaplandı. İndirgenme potansiyeli anilazinin indirgenme potansiyelinden oldukça pozitif potansiyelde olan Cu^{2+} iyonu ve elektroaktif olmayan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları ise analiznin tayinine etki etmemektedir.



Şekil 4.48. EDTA varlığında Cr^{3+} iyonlarının girişim etkisinin giderilmesi

Anilazin tayini için yapılan çalışmalarda iyonların girişim etkilerinin yanı sıra oldukça sık kullanılan bazı pestisitlerin de girişim etkileri incelendi. Bu amaçla penkanazol, asifluorfen, azinfos metil, bifentrin, piridafention ve pirizafos pestisitleri kullanıldı. Bu pestisitlerden asifluorfen, azinfos metil ve piridafention elektroaktif olup bu moleküllerin indirgenme potansiyelleri sırası ile -160 /-520 mV, -580 mV ve

-800 mV'dur. İndirgenme pik potansiyelleri anilazinin pik potansiyelinden farklı olan asifluorfen ve azinfos metil anilazin tayinini bozan bir etki göstermemektedir. Ancak indirgenme pik potansiyeli anilazine çok yakın olan piridafention piki anilazin piki ile çakıştı. Girişim etkisinin giderilmesi için pH değiştirildiğinde her iki maddenin de indirgenme pikinin aynı oranda negatif potansiyellere kaydığı görüldü. Bu yüzden piridafention varlığında anilazin tayini gerçekleştirilememektedir. Diğer taraftan elektroaktif olmayan penkanazol, bifentrin ve pirizafosun anilazin tayinine herhangi bir girişim etkisi gözlenmedi.

Çizelge 4.18. Çeşitli pestisitler varlığında pH 2,0'de ortamında 10,0 µM anilazin için geri kazanımlar

Pestisit	Derişim (µmol L ⁻¹)	% Geri kazanım	Pestisit	Derişim (µmol L ⁻¹)	% Geri kazanım
Penkanazol	10	100 ± 4	Bifentrin	10	100 ± 1
	50	94 ± 2		50	98 ± 5
	100	92 ± 2		100	94 ± 1
Asifluorfen	10	100 ± 2	Pridafenthion	10	T.E
	50	100 ± 3		50	T.E
	100	93 ± 2		100	T.E
Azinfos metil	10	101 ± 2	Pirizafos	10	100 ± 2
	50	87 ± 6		50	94 ± 2
	100	76 ± 5		100	86 ± 7

%95 güven seviyesinde, N=4

Toprak ve nehir suyu numunesine eklenen anilazinin tayini

Anilazinin tayini için geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunun kontrol edilmesi için toprağa ve nehir suyuna eklenen anilazinin tayini araştırıldı. Toprak ve nehir suyu ortamında yapılan kalibrasyon çalışması sonucunda toprak ve nehir suyu için kalibrasyon doğrularının denklemleri sırası ile aşağıdaki gibidir;

$$I_p (\mu A) = 0,57 C (\mu A/\mu g mL^{-1}) + 0,25 \quad r = 0,997 \text{ (toprak)}$$

$$I_p (\mu A) = 0,56 C (\mu A/\mu g mL^{-1}) + 0,14 \quad r = 0,996 \text{ (nehir suyu)}$$

Toprak ve nehir suyunda kalibrasyon çalışması yapıldıktan sonra bu ortamlara eklenen anilazinin tayin çalışmaları yapıldı. Standart ekleme yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda 10,0 μM anilazin için geri kazanımlar toprak ve nehir suyu numunesinde sırası ile %95 güven seviyesi ile $9,8 \pm 0,1$ ve $9,6 \pm 0,5$ μM olarak hesaplandı. Geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapma değerlerinin düşük olması geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.19. Seçilen bazı konsantrasyonlarda toprağa ve nehir suyuna eklenen anilazinin tayini

Numune	Eklenen ($\mu mol L^{-1}$)	Bulunan ($\mu mol L^{-1}$)	B.S.S. ^b (%)	B.H. ^c (%)
Toprak	–	T.E.	–	–
	3	3 ± 1	10,3	– 3,3
	10	10 ± 1	1,0	– 2,0
	30	29 ± 1	2,2	– 3,3
	50	50 ± 1	1,3	0,0
	70	66 ± 5	4,8	– 5,7
	100	92 ± 5	3,4	– 8,0
Nehir suyu	–	T.E.	–	–
	3	$3,1 \pm 0,1$	3,2	+ 3,3
	10	$9,6 \pm 0,5$	6,8	– 4,0
	30	30 ± 1	2,1	– 0,0
	50	49 ± 3	3,8	– 2,0
	70	63 ± 10	9,9	– 10,0
	100	91 ± 5	3,5	– 10,0

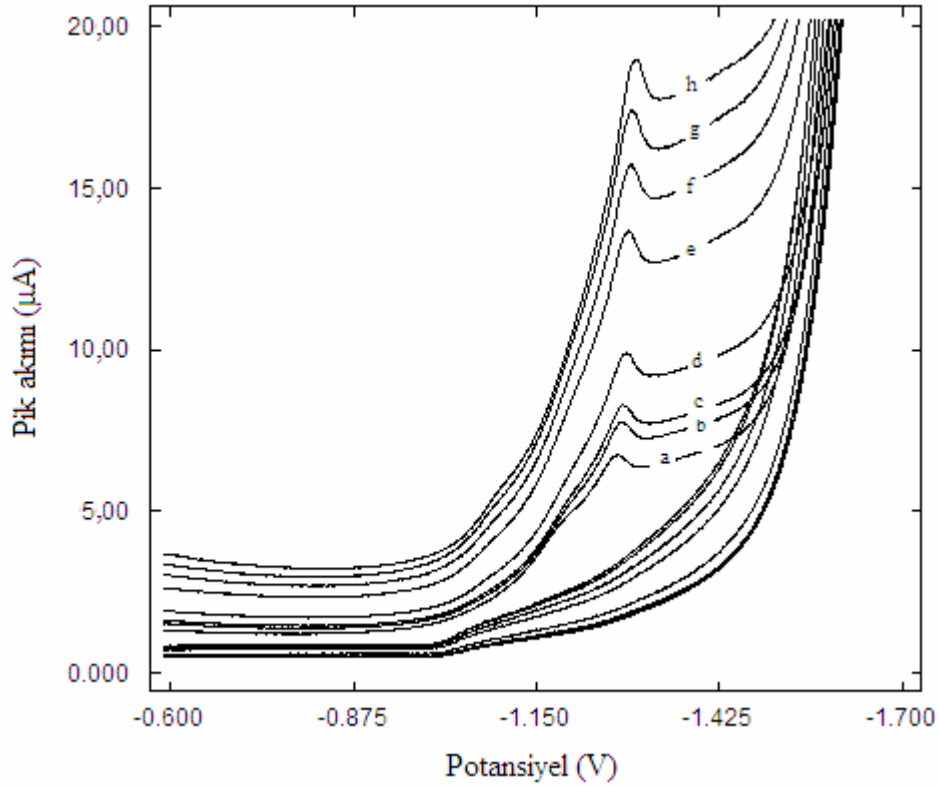
%95 güven seviyesinde, N=4, T.E.: Tayin edilemedi.

4.3. Siyanazinin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve Tayini

Çalışma maddesi olarak seçilen siyanazinin elektrokimyasal indirgenmesine yönelik voltametrik çalışmalar, asılı cıva damla elektrot üzerinde kare dalga sıyırma voltametrisi teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Siyanazinin yükseltgenmesine yönelik çalışmalar GCE ile incelendi Ancak siyanazinin analitik tayinine olanak sağlayan herhangi bir yükseltgenme piki elde edilemedi.

4.3.1. Dönüşümlü voltametri

Siyanazinin asılı cıva damla elektrot üzerindeki dönüşümlü voltamogramları pH 4,0 B-R tamponunda değişik tarama hızlarında incelendi. Siyanazinin dönüşümlü voltamogramlarının alınabilmesi için 0 mV'dan başlayarak -2000 mV'a kadar önce negatif yönde bir potansiyel taraması daha sonrada pozitif yönde potansiyel taraması gerçekleştirildi.



Şekil 4.49. 10,0 µg/mL siyanazinin asılı civa damla elektrot yüzeyinde farklı tarama hızlarındaki voltamogramları a)300 mV/s b)450 mV/s c)500 mV/s d)600 mV/s e)650 mV/s f)750 mV/s g)800 mV/s h) 1000 mV/s

Şekil 4.49'dan da görüldüğü gibi anilazinin yükseltgenme potansiyeli tarama hızı arttıkça negatif potansiyellere kaymaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmasında katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyelinin tarama hızı ile negatife kayması anilazinin siyanazinin indirgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

Dönüşümlü voltametrde potansiyel tarama hızı çalışmaları ile elektrot reaksiyonun adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı incelenebilmektedir. Dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi 0,5'ten büyük (1,16) bulunmuştur. Doğrunun eğiminin 1,16 olması reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda siyanazinin indirgenmesine ait

reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olması siyanazinin elektrokimyasal analizinin sıyrma voltametri ile çalışılabileceğini de göstermektedir.

$$\log I_p (\mu A) = 1,16 \log v (mVs^{-1}) - 2,29 \quad r= 0,985 \quad (10-500 mV s^{-1})$$

4.3.2. Kare dalga sıyrma voltametri

Dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilen çalışmalar siyanazinin indirgenmesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu ve dolayısı ile siyanazinin analitik tayininin sıyrma voltametri ile gerçekleştirilebileceğini gösterdi. Siyanazinin kare dalga sıyrma voltametri ile tayini için ilk olarak yöntemin hassasiyetini oldukça etkileyen biriktirme süresi (B.S.), biriktirme potansiyeli (B.P.), frekans (f), puls genliği (ΔE) ve basamak potansiyeli (ΔE_s) parametrelerinin etkileri ve optimum koşullar belirlenmeye çalışıldı.

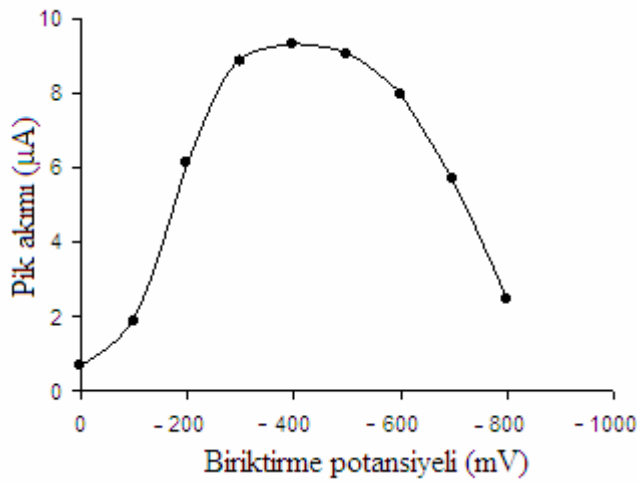
Biriktirme potansiyelinin optimizasyonu

Siyanazinin asılı cıva damla elektrot ile yapılan kare dalga çalışmalarında ilk olarak biriktirme potansiyelinin optimizasyonu yapıldı. 20,0 $\mu g/L$ siyromazin için - 100 mV'dan başlayarak +700 mV'a kadar değişik biriktirme potansiyellerinde pik akımları ölçülerek biriktirme potansiyeline karşı pik akımı grafiğe geçirildi.

Şekil 4.50 ve Çizelge 4.20'den de görüldüğü gibi, siyanazine ait pik akımı - 100 mV'dan -400 mV'a kadar önemli ölçüde artmakta ve -400 mV'da en yüksek pik akımına ulaşılmaktadır. -400 mV'dan sonra ise siyanazine ait pik akımı değerleri düşmeye başlamaktadır. Siyanazinin için en yüksek pik akımına - 400 mV'da ulaşıldığı için analitik tayin çalışmalarında biriktirme potansiyeli - 400 mV olarak kullanıldı.

Çizelge 4. 20. Siyanazinin pik akımı ve potansiyeline biriktirme potansiyelinin etkisi

Biriktirme potansiyeli (mV)	Akım, μA	Pik potansiyeli
+ 100	0,400	- 1170
0	0,666	- 1170
- 100	1,867	- 1170
- 200	6,134	- 1170
- 300	8,862	- 1170
- 400	9,303	- 1170
- 500	9,051	- 1170
- 600	7,943	- 1170
- 700	5,746	- 1170
- 800	2,438	- 1170

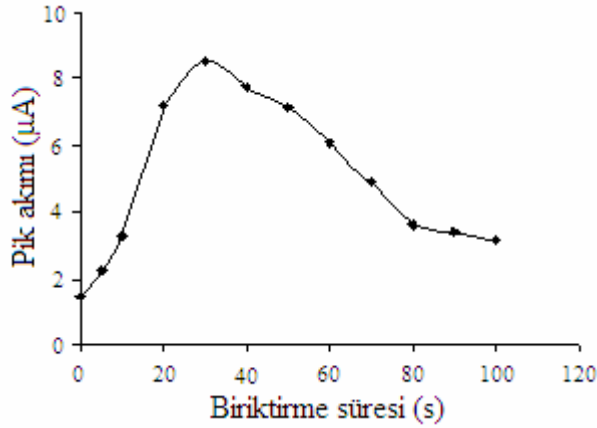


Şekil 4.50. Asılı civa damla elektrot yüzeyinde siyanazinin pik akımına biriktirme potansiyelinin etkisi

Biriktirme süresinin optimizasyonu

Siyanazinin tayininde biriktirme potansiyeli -400 mV olarak belirlendikten sonra, bu potansiyelde biriktirme süresi 0 ile 100 s arasında değiştirilerek pik yüksekliğinin zamanla değişimi takip edildi. Şekilden de görüldüğü gibi 0 s'den 30 saniyeye kadar akım değerleri artmakta, 30 saniyeden sonra ise akım değerleri azalmaya başlamakta ve 80 saniyeden sonra ise akım değerlerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu

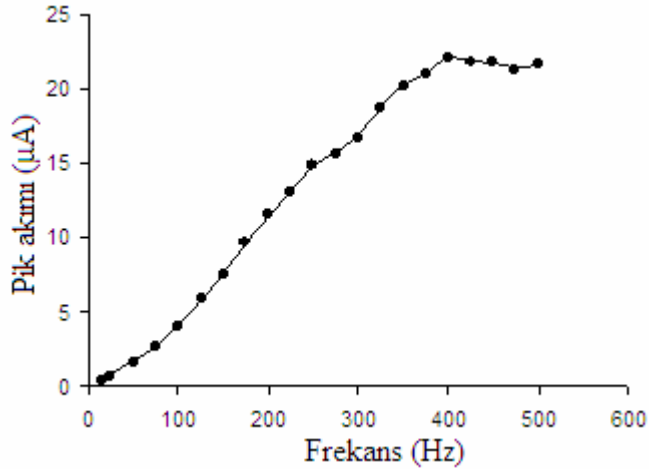
verilere dayanarak siyanazın için en uygun biriktirme süresinin 30 saniye olduğuna karar verildi.



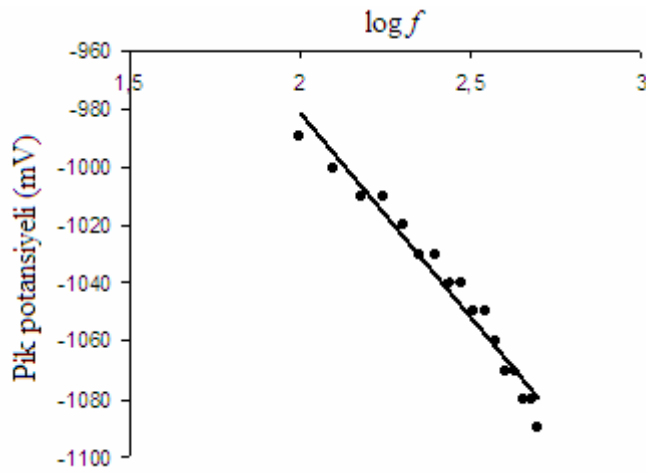
Şekil 4.51. Asılı civa damla elektrot yüzeyinde biriktirme süresi ile siyanazın pik akımının değişimi

Frekans değerinin optimizasyonu

Siyanazın tayininde biriktirme potansiyeli – 400 mV biriktirme süresi de 30 saniye olarak belirlendikten sonra, bu parametrelerde uygulana frekans 25 ile 500 Hz arasında değiştirilerek pik yüksekliğinin frekans ile değişimi takip edildi. Uygulanan frekansa karşı akım değerleri grafiğe geçirildiğinde pik akımının 25 Hz'den başlayarak 400 Hz'e kadar arttığı ve en yüksek pik akımına 400 Hz'de ulaşıldığı görüldü. 400 Hz'den sonra ise akım değerinin 500 Hz'e kadar çok fazla miktarda değişmediği 500 Hz'den sonra ise pik akımının okunamadığı görüldü. Bu verilere dayanarak siyanazın analitik tayinleri için en uygun frekansın 400 Hz olduğuna karar verildi.



Şekil 4.52. Frekans ile siyanazinin pik akımının değişimi



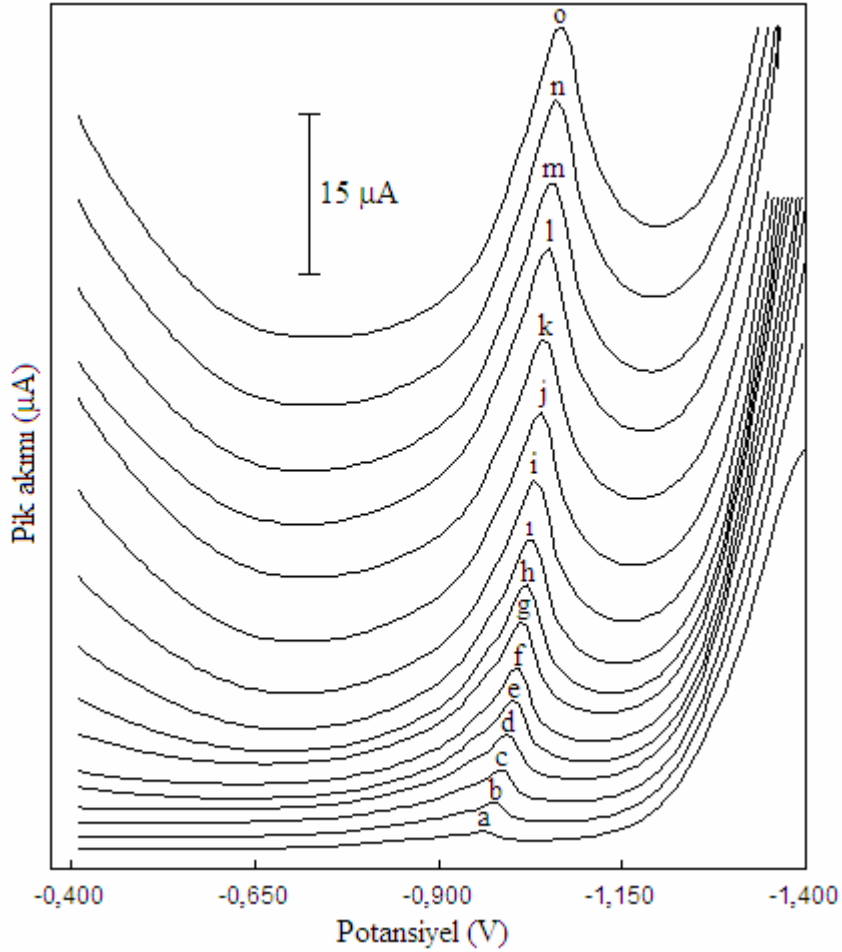
Şekil 4.53. log f'ye karşı siyanazinin pik potansiyelinin değişimi

Frekans değerinin belirlenmesi için yapılan çalışma sonucunda; frekansla beraber pik akımının artmasının yanı sıra pik potansiyelinin de frekans artışı ile birlikte daha negatif potansiyellere kaydığı gözlemlendi.

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{2.3RT}{n\alpha F}$$

Elde edilen veriler yardımı ile log f'ye karşı pik potansiyeli grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak yukarıdaki formüle göre $n\alpha$ değeri

hesaplandı. Bu eşitlikten $n\alpha$ 0,404 olarak bulundu ve bu reaksiyon için elektron sayısı 4 olarak kabul edildiğinde α transfer katsayısı 0,10 olarak hesaplandı. Bu değerde siyanazinin indirgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.54. Siyanazinin pik akımı ve pik potansiyellerinin frekans ile değişimi a) 25 Hz b)50 Hz c) 75 Hz d) 100 Hz e)125 Hz f) 150 Hz g) 175 Hz h) 200 Hz i) 225 Hz i) 250 Hz j) 275 Hz k) 300 Hz l) 325 Hz m)350 Hz n)375 Hz o) 400 Hz

Puls genliği değerinin optimizasyonu

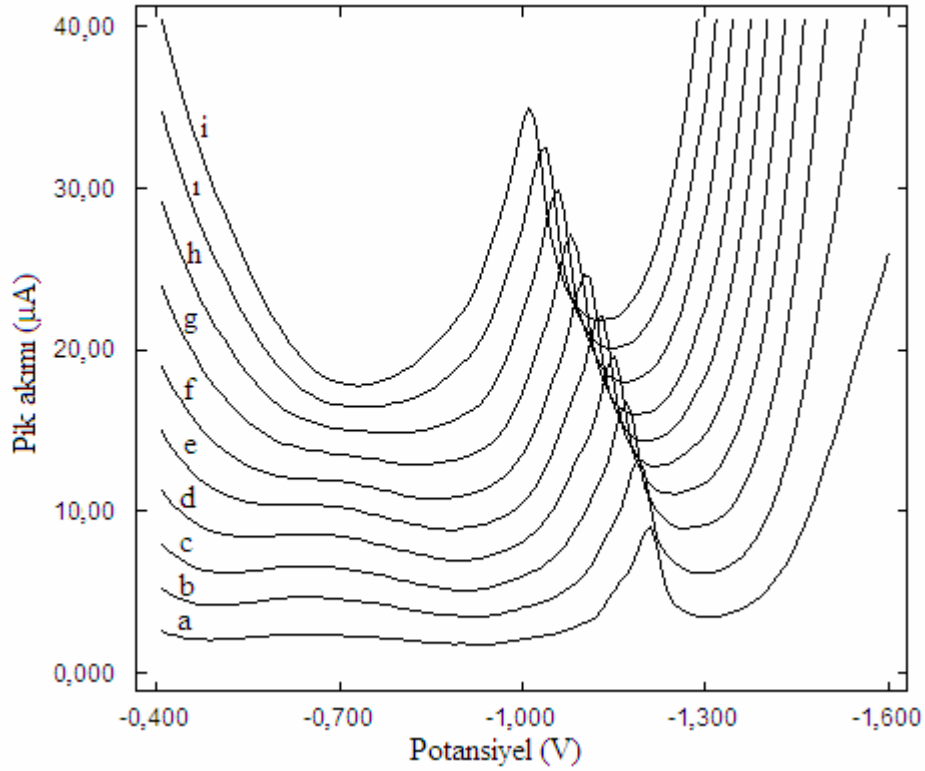
Siyanazinin için biriktirme potansiyeli, süresi ve frekans değerlerinin belirlenmesinden sonra en uygun puls genliğinin belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. Puls genliği değerleri 25 mV'dan başlayarak 250 mV'a kadar değiştirilerek pik akımının puls

genliği ile değişimi incelendi. Puls genliğine karşı pik akımı grafiğe geğirildiğinde en yüksek pik akımına 225 mV'da ulaşıldığı ve 225 mV'dan sonraki puls genliği değerlerinde pik akımı değerlerinin çok fazla değermediği görüldü.

Çizelge 4.21. Puls genliği ile siyanazinin pik akımı ve pik potansiyellerinin değerimi

Puls genliği	Akım, μA	Pik potansiyeli
25	5,633	- 1210
50	7,241	- 1190
75	8,847	- 1170
100	9,204	- 1150
125	10,339	- 1130
150	11,282	- 1100
175	11,316	- 1080
200	12,295	- 1060
225	13,431	- 1040
250	13,351	-1020

Puls genliği ile ilgili yapılan çalışmalarda puls genliğinin değermesi ile pik potansiyellerinin de değeritiği gözlendi. Çizelge 4.21 ve Şekil 4.55'e bakıldığında puls genliğinin artması ile pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kaydıtı grlmektedir.

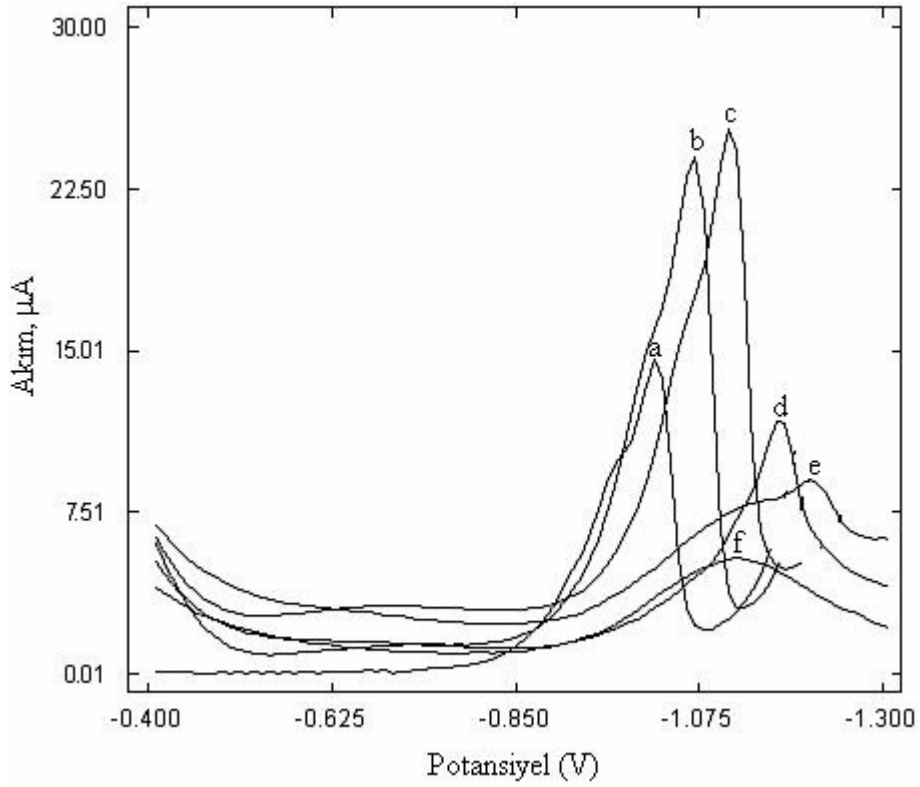


Şekil 4.55. Puls genliği ile siyanazinin pik akımının değişimi a) 25 mV b)50 mV c)75 mV d)100 mV e)125 mV f)150 mV g)175 mV h)200 mV i) 225 mV j)250 mV

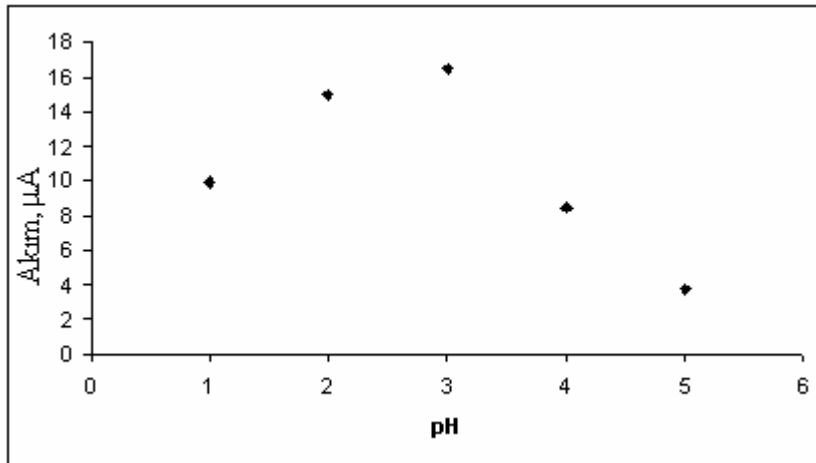
pH taraması

Asılı cıva damla elektrot ile yapılan kare dalga sıyırma voltametri için en uygun parametreler belirlendikten sonra siyanazin için en uygun pH'nın belirlenmesi için çalışmalar yapıldı.

Yapılan pH taraması sonucunda pH'ya bağlı olarak siyanazinin pH 1,0 ile pH 5,0 arasında tek bir indirgenme piki verdiği gözlemlendi. pH taraması ile elde edilen sonuçlar Şekil 4.56 ve 4.57'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlar pH arttıkça siyanazinin indirgenme potansiyelinin negatif değerler kaydığını pik akımının ise pH 1,0'dan başlayarak pH 3,0'a kadar arttığını daha sonra ki pH değerlerinde ise azalmaya başladığını göstermektedir. pH taraması sonucunda siyanazinin indirgenme pikininin pH 3,0'da en yüksek değere sahip olduğu görüldü.



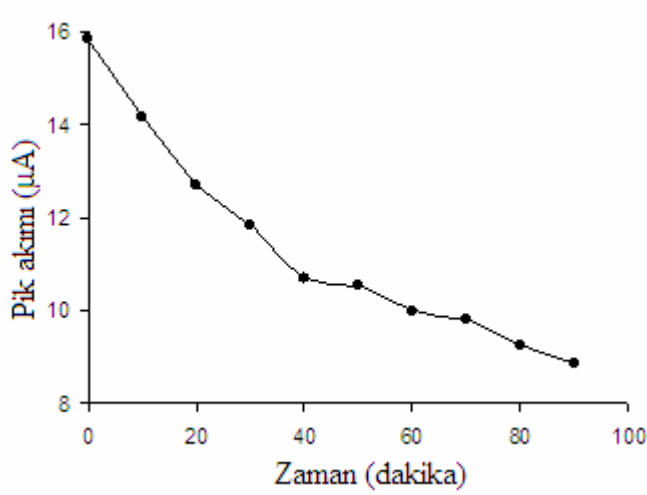
Şekil 4.56. Siyanazinin pH 1,0 ile pH 6,0 arasındaki SWS voltamogramları a) pH 1,0 HCl çözeltisi b) pH 2,0 HCl çözeltisi c) pH 3,0 B-R Tamponu d) pH 4,0 B-R Tamponu e) pH 5,0 B-R Tamponu f) pH 6,0 B-R Tamponu



Şekil 4.57. Siyanazinin pik akımlarının pH ile değişimi

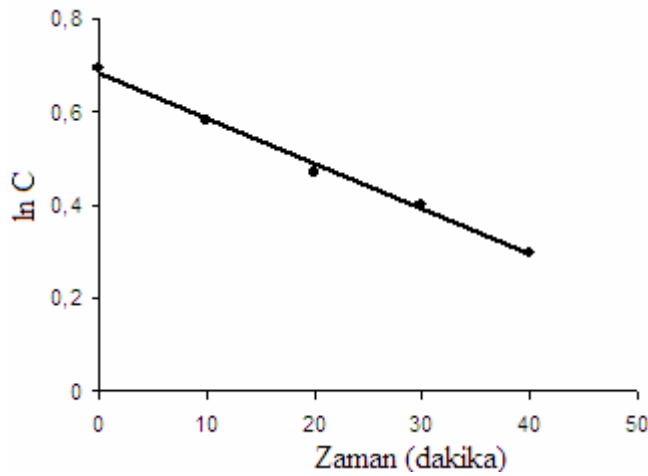
Siyanazin molekülü ışığa ve ısıya karşı dayanıklı olmasına karşın kuvvetli asidik ve bazik pH'larda hidrolize uğramaktadır. Ancak pH 5,0 ve 9,0 arasında oldukça

kararlıdır. Siyanazin molekölü kuvvetli asidik pH'larda bozunduğu ve pik akımı bu pH'larda kararlı olmadığı için siyanazinin analitik tayini için en uygun pH'nın 4,0 olduğuna karar verildi.



Şekil 4.58. 0,1 M H₂SO₄ ortamında 2,0 µg/mL siyanazinin zamanla pik akımında meydana gelen değişimi.

Siyanazinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisindeki bozunma kinetiğini incelersek, zamana (dakika) karşı ln C (µg/mL)'yi grafiğe aldığımızda doğrusal bir grafik çıkmakta ve buradan bozunma kinetiğinin 1.dereceden olduğu görölmektedir.



Şekil 4.59. 0,1 M H₂SO₄ ortamında 2,0 µg/mL siyanazinin 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})

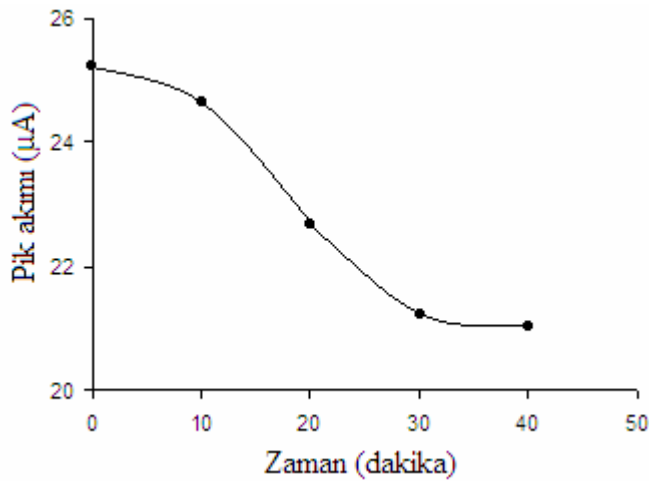
Birinci derece hız kinetiği formülünün ($C = C_0 \cdot e^{-kt}$) her iki tarafının \ln 'i alındığında;

$\ln C = -kt + \ln C_0$ elde edilir. Elde ettiğimiz grafikten;

$$\ln C = -0,0097 t + 0,6828 \quad (r = 0,997)$$

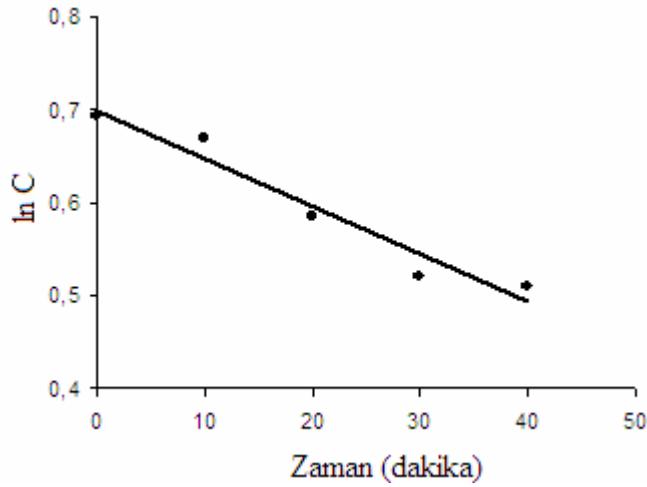
Eğimden $k = 0,0097 \text{ dakika}^{-1}$ bulunur.

Yarılanma ömrü; $t_{1/2} = \ln 2 / k$ olduğuna göre, yarılanma ömrü $t_{1/2} = 71,45$ dakika hesaplandı.



Şekil 4.60. pH 3,0 B-R tamponunda $2,0 \mu\text{g/mL}$ siyanazinin zamanla pik akımında meydana gelen değişimi.

Siyanazinin pH 3,0 B-R tamponundaki bozunma kinetiğini incelersek, zamana (dakika) karşı $\ln C$ ($\mu\text{g/mL}$)'yi grafiğe aldığımızda doğrusal bir grafik çıkmakta ve buradan bozunma kinetiğinin birinci dereceden olduğu görülmektedir.



Şekil 4.61. pH 3,0 B-R tamponunda 2,0 µg/mL siyanazinin kinetik incelenmesi

Elde ettiğimiz grafikten;

$$\ln C = - 0,0052 t + 0,6984 \quad (r = 0,973)$$

Eğimden $k = 0,0052 \text{ dakika}^{-1}$ bulunur.

Yarılanma ömrü; $t_{1/2} = \ln 2 / k$ olduğuna göre, yarılanma ömrü $t_{1/2} = 133,3$ dakika hesaplandı. Siyanazinin bozunma kinetikleri için yapılan deneysel çalışmalar kuvvetli asidik ortamlardaki yarılanma ömrünün oldukça kısa olduğunu göstermektedir.

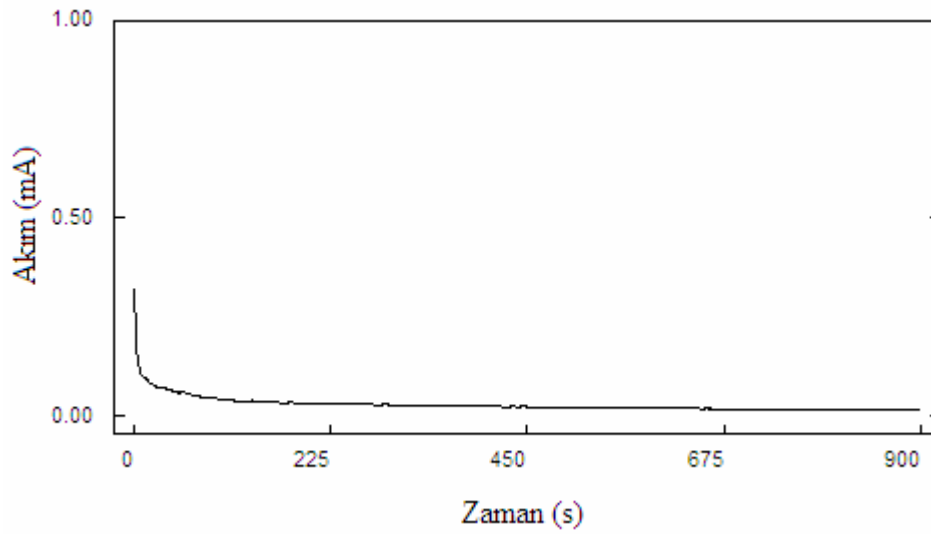
Siyanazin indirgenme piki için yapılan pH taramasından elde edilen sonuçlar, indirgenme potansiyellerinin pH arttıkça daha negatif potansiyellere kaydığını göstermektedir. Bu da göstermektedir ki siyanazinin indirgenmesi asidik pH'larda kolaylaşmakta, bazik pH'lara gidildikçe de zorlaşmaktadır. Siyanazinin indirgenme piki için pH'ya karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde tek bir doğrusal kısım gözlenmektedir. Bu doğrusal kısım için elde edilen denklem aşağıda verilmiştir. Denkleme göre pH 1 birim arttığında siyanazinin indirgenme potansiyeli 48,1 mV negatif potansiyele kaymaktadır.

$$-E_p \text{ (mV)} = 48,1 \text{ pH} + 972,0$$

Sabit potansiyelli kulometri

Siyanazinin indirgenme mekanizmasında transfer edilen elektron sayısının bulunması için sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz) deneyleri gerçekleştirildi. Bu amaçla 10,0 mL 0,1 M H₂SO₄ çözeltisine 2,0x10⁻³ M'lık siyanazinin çözeltisinden 20,0 µL eklendi.

Asılı civa damla elektrot ile kare dalga sıyırma voltametrisinde siyanazinin indirgenme pik potansiyeli - 1020 mV olarak belirlendi. Aktarılan elektron sayısının bulunabilmesi için bu potansiyelden daha negatif bir potansiyel olan - 1050 mV'da sabit tutularak 15 dakika boyunca elektroliz yapıldı.

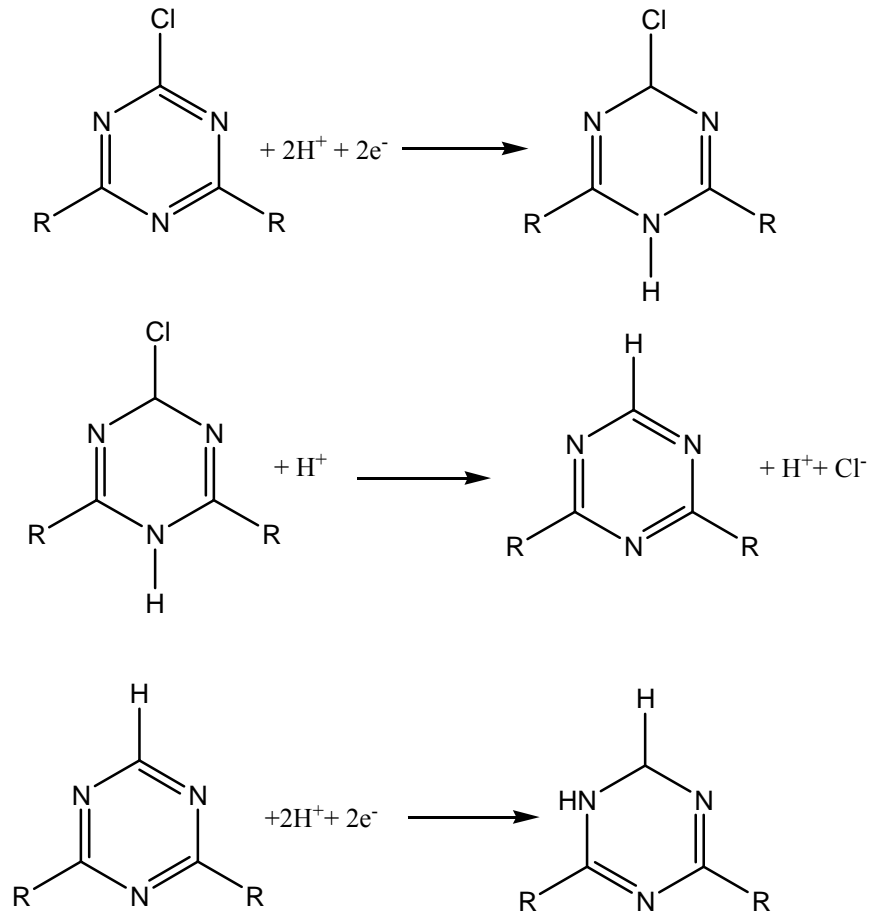


Şekil 4.62. 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde 4,0x10⁻⁶ M siyanazinin için yapılan elektrolizden elde edilen akım-zaman grafiği

Elektroliz işleminden sonra elektroliz boyunca devreden geçen yük miktarı 1,34x10⁻² C olarak okundu. Elektroliz işleminden önceki akım 320,0 µA elektroliz işleminden sonraki akım ise 12,8 µA bulundu. Bu iki akım değeri arasındaki farktan elektrolizlenen siyanazinin miktarı 3,8x10⁻⁸ mol olarak hesaplandı.

$Q = n F N$ eşitliğinde Q: elektroliz süresince devreden geçen yük miktarını (C), n: transfer edilen elektron sayısını (mol), F: Faraday sabitini (96485 C/mol) ve N: elektrolizlenen madde miktarını (mol) simgelemektedir. Elektroliz işlemi sonucunda elde edilen veriler eşitlikte yerine konulduğunda transfer edilen elektron sayısı n 3,654 olarak hesaplandı. Elektroliz çalışmalarından elde edilen n değeri 3,654 olarak bulunduğu için siyanazinin indirgenmesinde yer alan elektron sayısı 4 olarak kabul edilebilir.

Siyanazinin molekülündeki alkil zincirleri R şeklinde gösterilmiş ve siyanazinin indirgenmesi için aşağıdaki mekanizma önerildi. Kulometri sonuçlarından indirgenme reaksiyonu için transfer edilen elektron sayısı dört olarak bulunmuştur. Kulometri sonuçları bu mekanizmayı desteklemektedir.

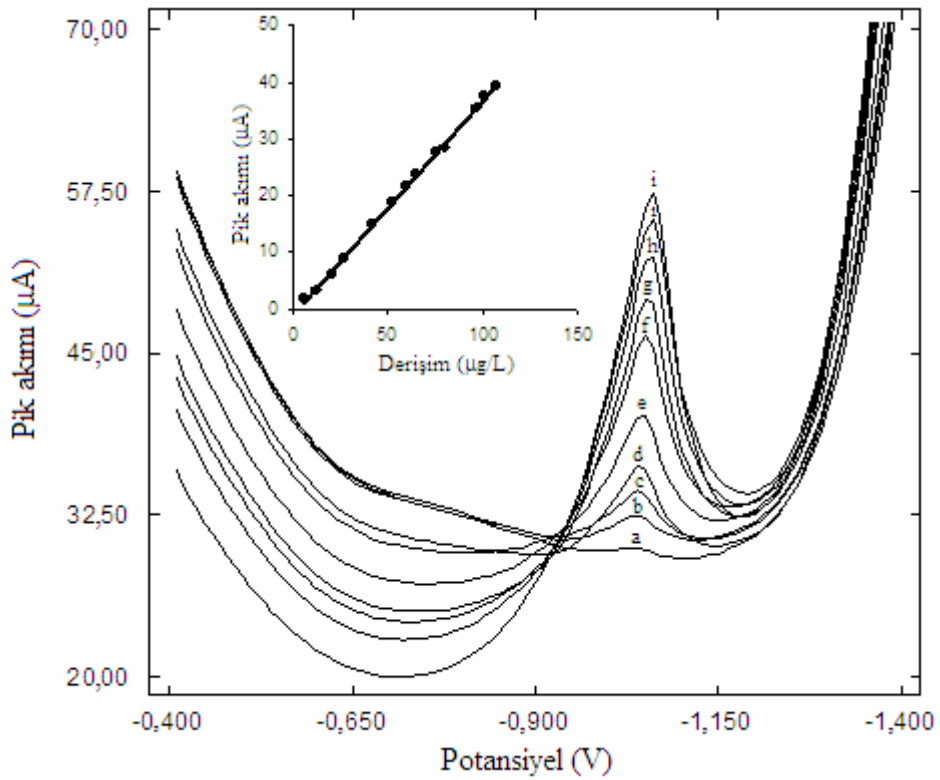


4.63. Siyanazinin indirgenme reaksiyonu için önerilen mekanizma

Destek elektrolit ortamında çalışma aralığının belirlenmesi

Siyanazin tayini için en uygun pH'nın 4,0 olduğuna karar verilmesinden sonra kalibrasyon çalışması yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre derişime karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde çalışma aralığı 1,56 - 105,0 µg/L olarak bulundu. Siyanazin için kalibrasyon doğrusunun denklemi ise aşağıda verilmektedir.

$$I_p (\mu A) = 0,38 C (\mu g/L) - 0,98 \quad r = 0,999$$



Şekil 4. 64. Asılı civa damla elektrot ile pH 4,0 B-R tamponunda elde edilen SWS voltamogramları a) 10,0 mL pH 4,0 B-R tamponunda b) 5,0 µg/L siyanazin c) 12,0 µg/L siyanazin d) 20,0 µg/L siyanazin e) 26,0 µg/L siyanazin f) 42,0 µg/L siyanazin g) 53,0 µg/L siyanazin h) 60,0 µg/L siyanazin i) 75,0 µg/L siyanazin (B.S: 30 s, B.P: -400 mV)

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. LOD ve LOQ değerleri kxS_b/m' 'ye göre

sırası ile 0,47 µg/L ve 1,56 µg/L (LOD için k=3 ve LOQ için k=10) olarak hesaplanmıştır. pH 4,0 B-R tamponunda siyanazın derişimine bağılı olarak pik akımının doğrusal olarak artması bu molekülün tayininin kare dalga sıyırma voltametri ile yapılabileceğini göstermektedir.

Siyanazinin analitik uygulamaları

Siyanazinin tayini için geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunun kontrol edilmesi için toprağa ve nehir suyuna eklenen siyanazinin geri kazanımı çalışıldı. Standart ekleme yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda 10,0 µg/L siyanazın için geri kazanımlar toprak ve nehir suyu numunesinde sırası ile %95 güven seviyesi ile %91 ± 1 ve %96 ± 1 olarak hesaplandı. Geri kazanım değerlerinin yüksek, bağılı standart sapma değerlerinin düşük olması geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.22. Nehir ve toprak numunesi ortamında anilazinin geri kazanım değerleri

Eklenen (µg/L)	Geri kazanım* (%) $\{ \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}} \}$	
	Nehir suyu	Toprak numunesi
0,0	T.E.	T.E.
5,0	96± 1	88± 2
10,0	96 ± 1	91 ± 2

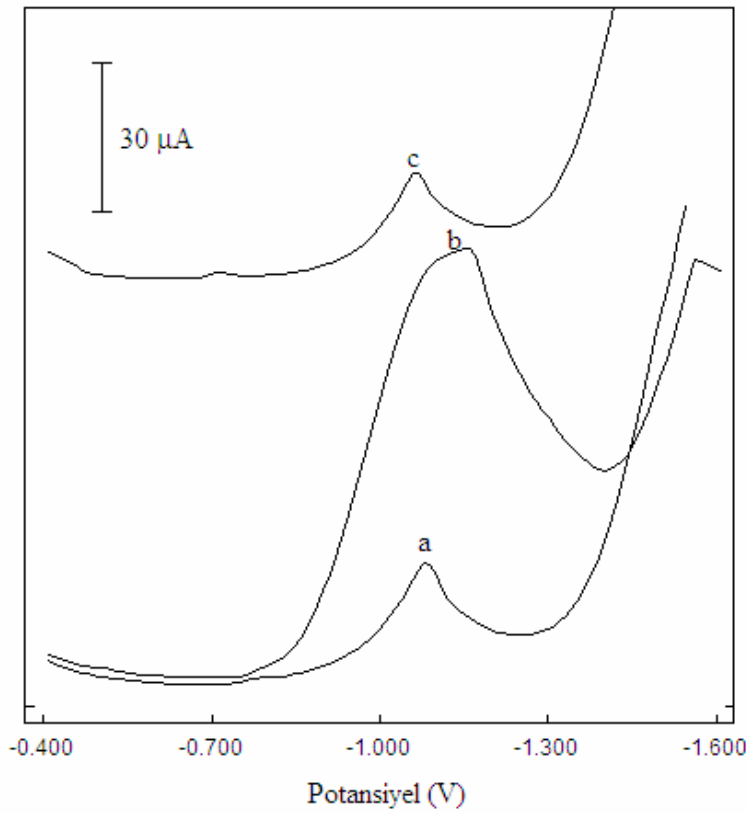
%95 güven seviyesinde, N=4, T:E: Tayin dilemedi.

Diğer türlerin girişim etkisi

Siyanazın tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği toprak ve sulama sularında bol miktarda ve eser düzeyde bulunabilecek olan bazı inorganik tuz ve katyonların varlığında araştırıldı. Bu amaçla elektroaktif olan Ni²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, ile elektroaktif olmayan Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻ iyonlarının girişim etkileri incelendi. Yapılan çalışmalarda siyanazın derişimi 10,0 µg/L olarak sabit tutulup girişim etkileri incelenen iyonların derişimleri anilazın kütlece derişiminin 1 ve 100 katı

olacak şekilde eklendi. Girişim etkileri, herhangi bir yabancı iyon olmadığında 10,0 $\mu\text{g/L}$ siyanazinin kare dalga sıyırma voltametri pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranı alınarak % olarak verildi.

Yapılan çalışmalarda Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarına ait herhangi bir indirgenme piki gözlenmemiştir. Dolayısı ile bu iyonların varlığında siyanazın tayini için girişim etkisi gözlenmemiştir. Diğer taraftan Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının ise siyanazın tayinini ciddi bir şekilde etkilediği görülmüştür. pH 4,0 B-R tamponunda Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının indirgenme piklerinin siyanazın piki ile örtüşmektedir. Bu iyonların girişim etkilerinin giderilmesi için ortama EDTA ilave edilmiştir. EDTA ile Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları kompleks oluşturduğu için indirgenmeleri zorlaşmakta ve indirgenme potansiyelleri oldukça negatif potansiyele kaymaktadır. Aşağıdaki şekilde EDTA varlığında nikelin girişim etkisinin giderilmesi gösterilmektedir.



Şekil 4.65. EDTA varlığında Ni^{2+} iyonunun girişim etkisinin giderilmesi a) 10,0 $\mu\text{g/L}$ siyanazın b) 1000 $\mu\text{g/L}$ Ni^{2+} c) EDTA

Çizelge 4.23. Siyanazın tayinine bazı inorganik türlerin girişim etkileri

İyon	İyon: Siyanazın (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$	İyon: Siyanazın (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$	İyon: Siyanazın (m/m)	Geri kazanım (%) $X \pm ts/\sqrt{n}$
Zn ²⁺	1:1	98±1	10:1	97±1	100:1	97±1
Ni ²⁺	1:1	100±2	10:1	97±2	100:1	97±1
Mg ²⁺	1:1	100±1	10:1	98±3	100:1	101±1
Ca ²⁺	1:1	99±1	10:1	100±1	100:1	101±3
Na ⁺	1:1	100±1	10:1	99±1	100:1	98±1
Cl ⁻	1:1	101±1	10:1	100±1	100:1	97±1

%95 güven seviyesinde, N=4

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Triazin grubu bileşikler yapılarındaki azometin ve amin grubundan dolayı elektroaktiftir. Bu tez çalışmasının kapsamında; triazin grubu pestisitlerin elektrokimyasal özellikleri incelenerek, su ve toprak numunelerindeki, siyromazin, anilazin ve siyanazinin tayini için kare dalga sıyırma voltametri ve polarografisi ile basit, hızlı ve hassas yöntemler geliştirildi.

Öncelikle çalışmada kullanılan triazin gruplarına ait siyromazin, anilazin ve siyanazin aktif maddelerinin voltametik tayinleri için en uygun parametreler belirlenmeye çalışıldı. Bunun için her bir aktif maddenin ilk olarak dönüşümlü voltametri ile indirgenme veya yükseltgenme davranışları ve elektrot reaksiyonun karakteri incelendi. Daha sonra aktif maddelerin redoks davranışlarına uygun yöntemlerin parametrelerinin optimizasyonu yapılarak uygun bir voltametik yöntem geliştirildi. Geliştirilen yöntem su ve toprak numuneleri ile ticari formülasyondaki aktif madde miktarının tayininde kullanılarak yöntemin geçerliliği ortaya konulmaya çalışıldı.

Triazinler, kovalent bağ oluşumunda halkada bulunan azot atomunun elektron çiftini vermesinden dolayı Lewis bazlarıdır. Sulu sistemlerde, triazinler ortamın pH'sına ve bileşiğin pKa değerine göre nötr veya protonlanmış (katyonik) halde bulunurlar. Halkadaki en bazik karakterli ve protonlanmış birim, elektronca zengin alkil amino grup zincirleri arasındaki 5 konumundaki azottur.

- Triazin grubu bir insektisit olan siyromazinin elektrokimyasal özellikleri camı karbon elektrot ve çok duvarlı karbon nano tüp ile hazırlanan karbon pasta elektrot ile incelendi. Siyromazin yapısında bulunan amino gruplarından dolayı elektroaktiftir ve katı elektrotların yüzeyinde yükseltgenebilmektedir.

- Dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda siyromazinin yükseltgenmesine ait reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olması siyromazinin elektrokimyasal analizinin sıyırma voltametrisi ile çalışılabileceğini de göstermektedir.
- Dönüşümlü voltametri çalışmasında katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyelinin tarama hızı ile pozitif kayması siyromazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.
- Siyromazinin yükseltgenme piki için yapılan pH taramasından elde edilen sonuçlar, yükseltgenme potansiyellerinin pH arttıkça daha pozitif potansiyellere kaydığını gösterdi. Siyromazinin yükseltgenme piki için pH'ya karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde iki farklı eğime sahip iki doğrusal kısım gözlenmektedir. Kare dalga sıyırma voltametrisi çalışmalarından elde edilen verilere göre pH'ya karşı E_{pik} değerleri grafiğe geçirildiğinde yükseltgenme piki için pH 5 civarında bir kırılma ve iki doğrusal kısım elde edildi. pH 5 civarındaki bu kırılma siyromazinin pK_a değerine (5,22) karşılık gelmektedir.
- Siyromazin tayini için en uygun çalışma ortamının 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi olduğuna karar verilmesinden sonra kalibrasyon çalışması yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre derişime karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde çalışma aralığı 0,41 – 83,30 $\mu g/mL$ olarak hesaplandı.
- Siyromazinin camsı karbon elektrot ile de kalibrasyon çalışması gerçekleştirildi. 0,1 M H_2SO_4 ortamında elde edilen sonuçlara göre derişime karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde çalışma aralığı 0,34 – 37,0 $\mu g/mL$ olarak bulundu.
- Kalibrasyon çalışması sonucunda nehir ve çeşme suyu ortamında siyromazin etken maddesi için elde edilen doğrusal çalışma aralıkları sırası 0,82- 83,33 $\mu g/mL$ ve 1,52- 82,10 $\mu g/mL$ olarak belirlendi. Nehir ve çeşme suyunda kalibrasyon çalışması yapıldıktan sonra bu ortamlara eklenen siyromazinin tayin çalışmaları yapıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda geri kazanımlar %95 güven seviyesi ile

hesaplandı. Geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapma değerlerinin düşük olması geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

- Siyromazin tayini için geliştirilen yöntem siyromazinin ticari formülasyonu olan Trigard® 75 WP içerisindeki siyromazinin tayini için uygulandı. Trigard® ticari ilacı %75 oranında (etiketlenen yüzde) siyromazin içermektedir. SWSV ile yapılan çalışmada Trigard® 75WP içerisindeki siyromazin yüzdesi %75,45, bağıl standart sapma %0,31 ve bağıl hata da %0,60 olarak hesaplandı. HPLC ile yapılan çalışmalardan Trigard® içerisinde bulunan siyromazin miktarı %75,51, bağıl standart sapma %0,22 ve bağıl hata %0,68 olarak hesaplandı. SWSV ve HPLC ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, t-testi ve F-testine göre yöntemlerin doğruluk ve kesinlikleri arasında fark olmadığı anlaşıldı.

- Siyromazin için α değerlerinin 0,5'e yakın bulunması, dönüşümlü voltametri deneylerinde katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyellerinin artan tarama hızı ile pozitif potansiyellere kayması siyromazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

- Anilazin etken maddesinin elektrokimyasal özellikleri GCE kullanılarak dönüşümlü voltametri ve kare dalga sıyırma voltametrisi ile incelendi. GCE yüzeyinde anilazin etken maddesi incelenen tüm pH ortamlarında tek bir yükseltgenme piki vermektedir. Anilazin için ilk olarak dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiş ve elektrot reaksiyonunun özellikleri belirlendi. Çalışmanın ikinci kısmında ise anilazin etken maddesi damlayan cıva elektrot kullanılarak DPP yöntemi ile polarografik olarak incelendi. Yapılan çalışma sonucunda pH'ya bağlı olarak anilazine ait indirgenme pikleri gözlemlendi. Anilazin için en uygun pH ve bu pH ortamında çalışma aralığı belirlendikten sonra çeşitli ortamlarda anilazinin analitik uygulamaları ve tayinleri gerçekleştirildi

- Anilazinin yükseltgenme potansiyeli tarama hızı arttıkça az miktarda da olsa pozitif potansiyellere kaymaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmasında katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyelinin tarama hızı ile pozitif kayması anilazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.
- Ayrıca tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi 0,5'ten büyük (0,79) bulunmuştur. Doğrunun eğiminin 0,79 olması reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olduğunu difüzyonun da bir miktar etkili olduğunu göstermektedir. Dönüşümlü voltametri çalışması sonucunda anilazinin yükseltgenmesine ait reaksiyonun adsorpsiyon kontrollü olması anilazinin elektrokimyasal analizinin sıyırma voltametri ile çalışılabileceğini de göstermektedir.
- Yapılan pH taraması sonucunda pH'ya bağlı olarak anilazinin pH 1,0 ile pH 9,0 arasında tek bir yükseltgenme piki verdiği gözlemlendi. pH taraması sonucunda anilazinin yükseltgenme pikinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde en yüksek değere sahip olduğu görüldü.
- Anilazinin yükseltgenme piki için yapılan pH taramasından elde edilen sonuçlar, yükseltgenme potansiyellerinin pH arttıkça daha az pozitif potansiyellere kaydığını gösterdi. Elde edilen eşitliğe göre pH 1 birim değiştiğinde anilazine ait pik potansiyeli yaklaşık olarak 86,8 mV daha az pozitif potansiyele kaymaktadır.
- Anilazin yükseltgenmesine dayalı tayini için en uygun ortamın 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi olduğuna karar verilmesi ve en uygun çalışma parametrelerinin seçilmesinden sonra kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre derişime karşı pik akımı grafiğe geçirilmiş ve çalışma aralığı 0,11- 3,5 µg/mL olarak bulundu.
- Diferansiyel puls polarografisi ile gerçekleştirilen çalışmalarda anilazinin diferansiyel puls polarogramları geniş bir pH aralığında incelenerek. en uygun

pH'nın 2,0 olduğuna karar verildi. -795 mV'da görülen anilazine ait indirgenme pikinden yararlanılarak yapılan kalibrasyon çalışması sonucunda anilazin için doğrusal aralık $1,16 - 17,50$ $\mu\text{g/mL}$ olarak hesaplandı.

- Anilazinin yükseltgenmesi için α değerlerinin 0,5'e yakın bulunması, dönüşümlü voltametri deneylerinde katodik yönde herhangi bir pik görülmemesi ve pik potansiyellerinin artan tarama hızı ile pozitif potansiyellere kayması siyanazinin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.
- Anilazin indirgenme reaksiyonlarında transfer edilen elektron sayısını hesaplamak için sabit potansiyelli kulometri gerçekleştirilmiş ve transfer edilen elektron sayısı yaklaşık olarak 4 bulundu. Bulunan sonucun literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.
- Çalışma maddesi olarak seçilen siyanazinin elektrokimyasal indirgenmesine yönelik voltametrik çalışmalar, asılı cıva damla elektrot üzerinde kare dalga sıyırma voltametri teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Siyanazinin yükseltgenmesine yönelik çalışmalar camsi karbon elektrot ile gerçekleştirilmiş ancak siyanazinin analitik tayinine olanak sağlayan herhangi bir yükseltgenme piki elde edilememiştir.
- Siyanazinin tayini için geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunun kontrol edilmesi için toprağa ve nehir suyuna eklenen siyanazinin geri kazanımı çalışıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda $10,0$ $\mu\text{g/L}$ siyanazin için geri kazanımlar toprak ve nehir suyu numunesinde sırası ile %95 güven seviyesi ile 91 ± 2 ve 96 ± 1 olarak hesaplandı. Geri kazanım değerlerinin yüksek, bağıl standart sapma değerlerinin düşük olması geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.
- Siyanazin tayini için en uygun pH'nın 4,0 olduğuna karar verilmesinden sonra kalibrasyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre derişime karşı pik akımı grafiğe geçirilmiş ve çalışma aralığı $1,56 - 105,0$ $\mu\text{g/L}$ olarak bulundu.

- Elektroliz işlemi sonucunda elde edilen veriler eşitlikte yerine konulduğunda transfer edilen elektron sayısı n 3,654 olarak hesaplanmıştır. Elektroliz çalışmalarından elde edilen n değeri 3,654 olarak bulunduğu için siyanazinin indirgenmesinde yer alan elektron sayısı 4 olarak kabul edilebilir.
- Yapılan çalışmalarda Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarına ait herhangi bir indirgenme piki gözlenmemiştir. Dolayısı ile bu iyonların varlığında siyanazinin tayini için girişim etkisi gözlenmemiştir. Diğer taraftan Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının ise siyanazinin tayinini ciddi bir şekilde etkilediği görülmüştür. pH 4,0 B-R tamponunda Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının indirgenme piklerinin siyanazinin piki ile örtüşmektedir. Bu iyonların girişim etkilerinin giderilmesi için ortama EDTA ilave edilmiştir. EDTA ile Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonları kompleks oluşturduğu için indirgenmeleri zorlaşmakta ve indirgenme potansiyelleri oldukça negatif potansiyele kaymaktadır.

KAYNAKLAR

1. Geçim, N.O., “Türkiye’de Tarım İlaçları ile Meydana Gelen Akut Zehirlenmeler”, *Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, Ankara, 254-263 (2007).
2. Yıldız, M., Gürkan, O., Turgut, C., “Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları”, *Ziraat Mühendisleri Odası*, Ankara, 6-8 (2006).
3. Devlet Planlama Teşkilatı, “Dokuzuncu Kalkınma Planı, Kimya Sanayi, Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, *Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı*, Ankara, 4-5 (2006).
4. Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., “Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları”, *Türkiye Ziraat Mühendisliği. VI. Teknik Kongre*, İzmir 629–648 (2005).
5. Ware, G.W., “Fundamentals of Pesticides 2.cilt”, *Thomson Publications*, USA, (1986).
6. Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., “Pestisitler Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:52”, *T.C. Sağlık Bakanlığı*, Ankara, 15-26 (1997).
7. Aydın, M.E., Sarı, S., “Konya Ana Tahliye Kanalında Su ve Sedimentte Organoklorlu Pestisitler (OCPs)”, *V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, Konya, 112- 125 (2003).
8. Başaran, M.S., Serim, A.T., “Herbisitlerin Toprakta Parçalanması”, *Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 24(2): 49-56 (2010).
9. Devlet Planlama Teşkilatı, “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayi, Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, *Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı*, Ankara, (2006).
10. Çataltaş, A.İ., “Kimyasal Proses Endüstrileri 2”, *Palme Yayıncılık*, İstanbul, 36-40 (1985).
11. Kaygısız, H., “Tarımda İlaçlı Mücadelenin Temel Prensipleri”, *Hasad Yayıncılık*, İstanbul, 65 (2003).
12. Buchel, K.H., “Chemistry of Pesticides, A.”, *Wiley-Interscience Publication*, New York, (1983).
13. Akman, Y., Ketenoğlu, O., Evren, H., Kurt, L., Düzenli, S., “Çevre Kirliliği-Çevre Biyolojisi”, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 140-158 (2000).

14. İzmir Tarım İl Müdürlüğü, “Bitki Koruma El Kitabı”, *Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı İzmir İl Müdürlüğü Yayınları*, İzmir, (1997).
15. Türker, A.R., Sezer, B., “Indirect Determination of Maneb (manganese ethylenedisithiocarbamate) in Some Foods by Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *G.U. Journal of Science*, 18(1): 93-101 (2005).
16. LeBaron, H.M., McFarland, J.E., Burnside, O.C., “The Triazine Herbicides: A Milestone in the Development of Weed Control Technology The Triazine Herbicides, *Elsevier*, New York, 1-12 (2008).
17. Pang, L., Close, M.E., “A Field Tracer Study of Attenuation of Atrazine, Hexazinone, and Procymadide in a pumice sand aquifer”, *Pest. Manag. Sci.*, 57:(12) 1142–1150 (2001).
18. Carabias, M.R, Rodríguez, G.E, Herrero, H.E., “Behavior of triazine herbicides and their hydroxylated and dealkylated metabolites on a propazine-imprinted polymer comparative study in organic and aqueous media”, *Anal Chim Acta*, 559:186–194 (2006).
19. Çelik, İ., “Bazı 1,2,4-triazin türevlerinin asitlik sabitlerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 1 (2001).
20. Weber, J.B., “Spectrophotometrically determined ionization constants of 13 alkylamino-s-triazines and the relationships of molecular structure and basicity”, *Spectrochimica Acta A*, 23:458-461 (1967).
21. LeBaron, H.M., McFarland, J.E., Burnside, O.C., “The Triazine Herbicides: A Milestone in the Development of Weed Control Technology”, The Triazine Herbicides, *Elsevier*, New York, 276-277 (2008).
22. Ward, T.M., Weber J.B, “Aqueous solubility of alkylamino-s-triazines as function of pH and molecular structure”, *J. Agr. Food Chem.*, 16:959-961 (1968).
23. LeBaron, H.M., McFarland, J.E., Burnside, O.C., “Production, Development, and Registration of Triazine Herbicides”, The Triazine Herbicides, *Elsevier*, New York, 33-34 (2008).
24. Welhouse, G.J., Bleam, W.E., “Atrazine hydrogen-bonding potentials”, *Environ. Sci. Technol.*, 27: 494-500 (1993).
25. Welhouse, G.J., Bleam, W.E., “Cooperative hydrogen bonding of atrazine”, *Environ. Sci. Technol.*, 27: 500-505 (1993).

26. Clay, S.A., Koskinen, W.C., "Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and S-glutathione atrazine on two soils", *Weed Sci.*, 38: 262-266 (1990).
27. Clay, S.A., Clay, D.E., Liu, Z., Harper, S.S., "The effect of ammonia on atrazine sorption and transport., Herbicide Metabolites in Surface Water and Groundwater", *ACS Symposium Series*, Washington, 630:117-124 (1996).
28. Delen, N., "Fungusitler", *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 48-49 (2008).
29. Ma, W.T., Fu, K.K., Cai, Z., Jiang, G.B., "Gas Chromatography/Mass Spectrometry Applied for the Analysis of Triazine Herbicides in Environmental Waters", *Chemosphere*, 52:1627-1632 (2003).
30. Min, G., Wang, S., Zhu, H., Fang, G., Zhang, Y., "Multi-walled Carbon Nanotubes as Solid-phase Extraction Adsorbents for determination of Atrazine and Its Principal Metabolites in Water and Soil Samples by Gas Chromatography- Mass Spectrometry", *Science of The Total Environment*, 396:79-85 (2008).
31. Zhou Q., Ding Y., Xiao, J., "Simultaneous Determination of Cyanazine, Chlorotoluron and Chlorbenzuron in Enviromental Water Samples with SPE Multiwalled Carbon Nanotubes and LC", *Chromatographia*, 65(1):25-30 (2007).
32. Farzinnejad, N., Beigi, A.A.M., Fotouhi, L., Torkestani, K., Ghadirian, H.A., "Electrochemical Behavior of Some Triazine Derivates at Glassy Carbon Electrode in Non-aqueous Media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580:245 (2005).
33. İbrahim, M.S., Maazawi, M.S.E., Al-Magboul, K.M., Kamal, M.M., "Determination of Amitraz Pesticide by Adsorptive Stripping Voltammetry on the Hanging Mercury Drop Electrode", *Microchimica Acta*, 137: 215-220 (2001).
34. 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(23): 1972-1976 (2004).
35. Higuera, M.J., Galvin, R.M., Mellado, J.M.R., Montoya, M.R., "EC(EE) Processes in the Reduction of Some 2-Methylthio-4,6-di(alkylamino)-1,3,5-triazines on Mercury Electrodes", *Electrochemistry Communication*, 4:30-35 (2002).
36. Higuera, M.J., Montoya, M.R., Galvin, R.M., Mellado, J.M.R., "A Contribution to the Study of the Electroreduction of 2-Chloro-4,6-

- di(ethylamino)-1,3,5-triazine (simazine) on Mercury Electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 474:174-181 (1999).
37. Morais, S., Tavares, O., Paiga, P.C.B., Matos, C.D., “Anodic Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Atrazine in Spiked Soil Samples with a Gold Microelectrode”, *Analytical Letters*, 37(15): 3271-3286 (2004).
 38. Arranz, A., Villalba, M.F., Betono, S.F., Moreda, J.M., Arranz, J.F., “Anodic Voltammetric Assay of the Herbicide Metamitron on a Carbon Paste Electrode”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357:768 (1997).
 39. Arranz, A., Betono, S.F., Moreda, J.M., Cid, A., Arranz, J.F., “Preconcentration and Voltammetric Determination of the Herbicide Metamitron with a Silica-Modified Carbon Paste Electrode”, *Microchimica Acta*, 127:273- (1997).
 40. De Souza, D., Toledo, R.A., “Determination of triazine Herbicides : Development of an Electroanalytical Method Utilizing a Solid Amalgam Electrode that Minimizes Toxic Waste Residues, and a Comparative Study Between Voltammetric and Chromatographic techniques”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387:2245-2253 (2007).
 41. Maleki, N., Absalan, G., Safavi, A., Farjami, E., “Ultra Trace Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Atrazine in Soil and Water Using Mercury Film Electrode”, *Analytica Chimica Acta*, 581:37-41 (2007).
 42. Skopalova, J., Lemr, K., Kotoucek, M., Cap, L., Ondra, P., “Electrochemical Reduction of Prometryn and the Other 2-Methylthio-4,6-dialkylamino-s-triazine Herbicides at Mercury Electrodes”, *Electroanalysis*, 10(5): 331-335 (1998).
 43. Sreedhar, M., Reddy, T.M., Balaji, K., Reddy, S.J., “Electrochemical Reduction Behavior and Polarographic Determination of Methoxy Triazine Herbicides in Environmental Samples”, *Analytical Letters*, 43(4): 674-686 (2010).
 44. Galvez, R., Pedrero, M., Buyo, F., Villena, F.J.M., Pingarron, J.M., “Oil-in-water Emulsions as Suitable Working Media for the Direct Polarographic Determination of Aziprotryne and Desmetryne from Its Organic Extracts in Water Samples”, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 367:454-460 (2000).
 45. Santos, L.B.O., Abate, G., Masini, J.C., “Determination of Atrazine Using Square Wave Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)”, *Talanta*, 62:667-674 (2004).

46. Vaz, M.P.C., Crestana, S., Machado, S.A.S., Mazo, L.H., Avaca, L.A., “Adsorption Isotherms for Atrazine on Soils Measured by Differential Puls Polarography”, *Electroanalysis*, 9(12):956-958 (1997).
47. Tavares, O., Morais, S., Paiga, P., Matos, C.D., “Determination of ametryn in Soils via Microwave-Assisted Solvent Extraction Coupled to Anodic Stripping Voltammetry with a Gold Ultramicroelectrode”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382:477-484 (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : MERCAN Hülya
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 14.09.1981 İzmir
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (386) 211 46 17
 e-mail : hmercan@ahievran.edu.tr.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2005
Lisans	Akdeniz Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2003
Lise	Şirinyer Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-.....	Ahi Evran Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yayınlar

1. İnam, R., Mercan, H., Yılmaz, E., Uslu, B., "Differential pulse polarographic determination of moxifloxacin hydrochloride in pharmaceuticals and biological fluids", *Analytical Letters*, 40(3): 529-546 (2007).
2. İnam, R., Mercan, H., Yılmaz, E., Uslu, B., "Differential pulse polarographic determination of Co(II) using moxifloxacin", *Journal of Analytical Chemistry*, 62(6): 592-598 (2007).
3. Mercan, H., Yılmaz, E., İnam, R., "Determination of insecticide pymetrozine by differential pulse polarography/application to lake water and orange juice", *Journal of Hazardous Materials*, 141(3): 700-706 (2007).
4. Mercan, H., İnam, R., "Determination of the Fungicide Anilazine in Soil and River Water by Differential Pulse Polarography", *Clean-Soil, Air, Water*, 36(10-11): 913-919 (2008)
5. Mercan, H., İnam, R., "Differential pulse polarographic behaviour of thiazopyr herbicide and application to its determination in fruit juice and soil samples", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88(12): 879-890 (2008).