



**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP PASTA ELEKTROT
KULLANILARAK KARE DALGA SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE 4-
SİKLOPROPİL-6-METİL-N-FENİLPİRİMİDİN-2-AMİN (SİPRODİNİL)
FUNGİSİNİN TAYİNİ**

Ezgi ADAK AYHAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2018

Ezgi ADAK AYHAN tarafından hazırlanan “ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP PASTA ELEKTROT KULLANILARAK KARE DALGA SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE 4-SİKLOPROPİL-6-METİL-N-FENİLPİRİMİDİN-2-AMİN (SİPRODİNİL) FUNGİSİTİNİN TAYİNİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Recai İNAM

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Olcay ŞENDİL

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Gülay ERTAŞ

Kimya Ana Bilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 13/12/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ezgi ADAK AYHAN

12/ 12 /2018

ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP PASTA ELEKTROT KULLANILARAK KARE
DALGA SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE 4-SİKLOPROPİL-6-METİL-N-
FENİLİRİMİDİN-2-AMİN (SİPRODİNİL) FUNGİSİTİNİN TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Ezgi ADAK AYHAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2018

ÖZET

Fungisitler tahıl, meyve ve sebze gibi geniş bir yelpazede sağlıklı mahsüller elde etmek amacıyla dünya çapında zararlı zirai hastalıkların ve böceklerin önlenmesinde kullanılmaktadır. Siprodinil yaygın olarak kullanılan bir anilinopirimidin fungisitidir. Bu çalışmada, siprodinilin elektrokimyasal davranışı çok duvarlı karbon nano tüp pasta elektrodu (MWCNTPE) kullanılarak kare dalga sıyırma (SWS) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri ile incelenmiştir. Analitik tayinlerden önce pH, frekans, biriktirme zamanı ve biriktirme potansiyeli gibi parametreler optimize edilmiştir. Siprodinil fungisitinin yükseltgenme pik potansiyeli +1160 mV (vs Ag/AgCl) olarak kaydedilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı 0,25 – 4,0 mg/L olarak bulunmuştur. Gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla 0,0756 ve 0,2521 mg/L olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, siprodinil fungisitinin tayinine girişim etkisi yapabilecek pirimetanil, fenarimol gibi fungisitlerin ve bazı metal iyonların etkileri incelenmiştir. Geliştirilen elektroanalitik yöntem çeşme suyu ve elma suyu numunelerine ve %50 siprodinil içeren Fragman® ticari formülasyonuna başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Ticari formülasyondaki siprodinilin yüzdesi $50,3 \pm 3,5$ olarak hesaplanmış olup % bağıl hata %0,65 ve % bağıl standart sapma (RSD) %6,99 bulunmuştur. Geri kazanım değerlerinin yüksek bağıl standart sapmaların düşük olması siprodinil pestisiti için geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 20105
Anahtar Kelimeler : Pestisit, Siprodinil, Voltametri, Tayin
Sayfa Adedi : 99
Danışman : Prof. Dr. Recai İNAM

DETERMINATION OF 4-CYCLOPROPYL-6-METHYL-N-PHENYLPYRIMIDIN-2-AMINE (CYPRODINIL) FUNGICIDE WITH SQUARE WAVE STRIPPING VOLTAMMETRY BY USING NANOSTRUCTURED MULTI WALLED CARBON NANOTUBE PASTE ELECTRODE

(M. Sc. Thesis)

Ezgi ADAK AYHAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2018

ABSTRACT

Fungicides are used for the prevention and treatment of highly destructive agricultural diseases and insects worldwide to obtain a variety of healthy crops such as cereals, fruits, and vegetables. Cyprodinil is a widely used anilinopyrimidine fungicide. In this study, square wave stripping (SWS) and cyclic voltammetric techniques (CV) were used to investigate electrochemical properties of cyprodinil with a multi – walled carbon nano – tube paste electrode. The analytical parameters such as pH, frequency, accumulation time and accumulation potential were optimized. Electro – oxidation peak of cyprodinil was recorded at +1160 mV (*vs* Ag/AgCl). According to experimental results, dynamic linear range was determined between 0.25 and 4.0 mg/L. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were calculated as 0.0756 and 0.2521 mg/L, respectively. Furthermore, the interference effect of the fungicides such as pyrimethanil, fenarimol and some of metal ions on the determination of cyprodinil fungicide were also examined. The electroanalytical method was applied to the determination of cyprodinil in apple juice and tap water and commercial formulation Fragman® including 50% cyprodinil. The amount of cyprodinil in this formulation was calculated as $50.3 \pm 3.5\%$. The percentage relative error (%RE) and the percentage relative standard deviation (%RSD) was calculated as 0.65% and 6.99%, respectively. The relatively high recoveries and low relative standard deviation values reflect the high accuracy and precision of the proposed electroanalytical method for the determination of cyprodinil pesticide.

Science Code : 20105

Key Words : Pesticide, Cyprodinil, Voltammetry, Determination

Page Number : 99

Supervisor : Prof. Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe ve yardımlarından faydalandığım tez danışmanım Prof. Dr. Recai İNAM'a teşekkür ederim. Son olarak tez çalışmam boyunca bana vermiş oldukları sonsuz manevi destek, özveri ve anlayışı için benim gibi Araştırma Görevlisi olan sevgili eşim Emrah AYHAN'a, annem ÜNZÜLE ADAK ve babam AZMİ ADAK'a içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Pestisitler.....	5
2.1.1. Pestisitlerin tarihi.....	6
2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması.....	7
2.1.3. Pestisitlerin insan sağlığına, hayvanlara ve çevreye olumsuz etkileri.....	10
2.1.4. Pestisitlerin kullanımında dikkat edilmesi gereken hususlar	12
2.1.5. Siprodinil hakkında genel bilgiler	13
2.2. Elektrokimya Hakkında Genel Bilgiler.....	18
2.2.1. Elektrokimyasal sistemler	21
2.2.2. Voltametrde kullanılan uyarma sinyalleri	29
2.2.3. Biriktirme ve sıyırma teknikleri	36
2.2.4. Voltametrde nitel analiz	37
2.2.5. Voltametrde nicel analiz.....	38
2.3. Pestisitlerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Tayinlerine Yönelik Çalışmalar.....	40
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
3.1. Kullanılan Cihazlar	45

	Sayfa
3.1.1. Elektrokimyasal analizör	45
3.1.2. Elektrotlar	45
3.1.3. pH Metre	47
3.1.4. Terazî.....	48
3.2. Çözeltilerin ve Numunelerin Hazırlanması	48
3.2.1. 0,5 g/L Siprodinil stok çözeltisi	48
3.2.2. 0,5 g/L Pirimetanil stok çözeltisi.....	49
3.2.3. 0,5 g/L Nuarimol stok çözeltisi	49
3.2.4. 0,5 g/L Fenarimol stok çözeltisi	50
3.2.5. 0,5 g/L Diaksokarb stok çözeltisi	50
3.2.6. Britton–Robinson tampon çözeltisi (BR tamponu)	50
3.2.7. 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi	51
3.2.8. 2 M NaOH çözeltisi.....	51
3.2.9. 2 M HCl çözeltisi.....	51
3.2.10. 0,5 g/L (8,5 mM) Ni ²⁺ çözeltisi	51
3.2.11. 0,5 g/L (8,5 mM) Co ²⁺ çözeltisi	51
3.2.12. 0,5 g/L (12,5 mM) Ca ²⁺ çözeltisi	51
3.2.13. 0,5 g/L (8,1 mM) Cu ²⁺ çözeltisi	52
3.2.14. 0,5 g/L (12,8 mM) K ⁺ çözeltisi	52
3.2.15. 0,5 g/L (21,8 mM) Na ⁺ çözeltisi	52
3.2.16. 0,5 g/L (6,3 mM) Br ⁻ çözeltisi	52
3.2.17. 0,5 g/L (14,1 mM) Cl ⁻ çözeltisi	52
3.2.18. Ticari formülasyonlardan numune hazırlanması	52
3.2.19. Meyve suyu numunelerinin hazırlanması	53
3.2.20. Çeşme suyu numunelerinin hazırlanması	53

Sayfa

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
4.1. Siprodinilin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	55
4.1.1. Çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrot (MWCNTPE) kullanılarak kare dalga sıyırma voltametri (SWSV) ile yapılan çalışmalar	55
4.1.2. Elektro–oksidasyonda aktarılan elektron sayısı (n) ve transfer katsayısının (α) hesaplanması.....	73
4.1.3. Camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalar.....	77
4.1.4. Siprodinil tayini için geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanması.....	79
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	87
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	99

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2. 1. Bazı voltametrik yöntemler ve uyarma sinyalleri.....	30
Çizelge 4. 1. Puls genliğine bağlı olarak pik akımının ve pik potansiyellerinin değişimi.	61
Çizelge 4. 2. Siprodinilin kare dalga sıyırma voltametri ile tayini için uygun parametreler.....	64
Çizelge 4. 3. Potansiyel tarama hızlarının pik akımı ve pik potansiyellerine etkisi.	67
Çizelge 4. 4. SWV ile siprodinil tayininde için kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler.	72
Çizelge 4. 5. Siprodinilin pH 2,0 BR tamponu ortamında kalibrasyon grafiğinden elde edilen verileri.....	73
Çizelge 4. 6. Çeşme suyu ortamında siprodinilin kalibrasyonu için parametreler	80
Çizelge 4. 7. Çeşme suyu ortamında siprodinilin geri kazanım değerleri.	81
Çizelge 4. 8. Elma suyunda SWSV ile siprodinil tayini ve geri kazanım değerleri	82
Çizelge 4. 9. Siprodinil tayinine bazı iyonların girişim etkileri.....	83
Çizelge 4. 10. Siprodinil tayinine bazı pestisitlerin girişim etkileri.	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Siprodinilin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.2. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.	19
Şekil 2.3. Elektrot yüzeyine kütle taşınma yolları	21
Şekil 2.4. İki elektrotlu hücrenin şematik gösterimi	22
Şekil 2.5. Üçlü elektrotlu hücrenin şematik gösterimi	22
Şekil 2.6. Kalomel elektrot.....	23
Şekil 2.7. Ag/AgCl elektrot.....	23
Şekil 2.8. Standart hidrojen elektrot.....	24
Şekil 2.9. Platin tel karşıt elektrotlar	24
Şekil 2.10. Çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması	27
Şekil 2.11. Camsı karbon elektrot ve üç boyutlu yapısı.....	28
Şekil 2.12. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin yapıları.....	29
Şekil 2.13. Dönüşümlü voltametrizde yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin grafiksel gösterimi.....	31
Şekil 2.14. Bir dönüşümlü voltamogram	32
Şekil 2.15. Tersinmez ve yarı tersinir dönüşümlü voltamogramları	34
Şekil 2.16. Kare dalga voltametrisinde sinyaller.....	35
Şekil 2.17. Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyali ve elde edilen bir kare dalga voltamogramı	36
Şekil 2.18. Normal polarografide elde edilen S–dalgası.....	37
Şekil 2.19. Diklorofen pestisitinin moleküler yapısı	40
Şekil 2.20. Fomesafen pestisitinin moleküler yapısı	40
Şekil 2.21. Mesotrione pestisitinin moleküler yapısı.....	41
Şekil 2.22. Bupirimate fungisitinin moleküler yapısı	41
Şekil 2.23. Pirimetanil fungisitinin moleküler yapısı.....	42

Şekil	Sayfa
Şekil 2.24. Pirimetanilin modifiye camı karbon elektrot üzerinde önerilen yükseltgenme tepkimesi mekanizması.....	42
Şekil 2.25. Dietofenkarb fungisitinin moleküler yapısı	43
Şekil 4.1. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde pH 1,0 – 7,0 aralığındaki kare dalga voltamogramları	56
Şekil 4.2. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde pik akımı üzerine pH'ın etkisi.....	57
Şekil 4.3. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde pik potansiyeli üzerine pH'ın etkisi	58
Şekil 4.4. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde biriktirme potansiyeli ile pik akımının değişimi	59
Şekil 4.5. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde biriktirme süresi ile pik akımı değişimi	60
Şekil 4.6. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde puls genliği ile pik akımının değişimi ..	61
Şekil 4.7. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde frekans ile pik akımı değişimi	62
Şekil 4.8. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde basamak potansiyeli ile pik akımının değişimi	63
Şekil 4.9. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları	65
Şekil 4.10. Siprodinilin farklı başlangıç – bitiş potansiyellerinde dönüşümlü voltamogramları	66
Şekil 4.11. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde SWV ile tarama hızı – pik potansiyeli değişiminin incelenmesi	68
Şekil 4.12. Siprodinilin kalibrasyonu için elde edilen SWS voltamogramları.....	69
Şekil 4.13. Siprodinilin kalibrasyonunda derişim ile pik akımı değişimi	70
Şekil 4.14. Siprodinilin derişimi ile pik akımının değişimi	71
Şekil 4.15. Siprodinilin derişimi ile pik akımının değişimi	71
Şekil 4.16. Siprodinilin diferansiyel puls voltamogramı.....	74
Şekil 4.17. Siprodinilin CNTPE üzerinde önerilen yükseltgenme tepkimesi mekanizması.....	75
Şekil 4.18. Siprodinilin pik potansiyelinin kare dalga frekansının logaritması ile değişimi	76

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. Siprodinilin GCE üzerinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları	77
Şekil 4.20. Siprodinilin farklı başlangıç – bitiş potansiyellerinde dönüşümlü voltamogramları	78
Şekil 4.21. Çeşme suyunda kalibrasyon için voltamogramlar	79
Şekil 4.22. Siprodinilin SWSV ile çeşme suyu ortamında derişime karşı pik akımı grafiğı	80
Şekil 4.23. Pirimetanil, nuarimol, fenarimol ve diaksokarbın molekül yapıları.....	84

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Epsilon model BAS marka elektrokimyasal analizör cihazı	45
Resim 3.2. Camsı karbon elektrot.....	46
Resim 3.3. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot.....	47
Resim 3.4. Platin elektrot.....	47
Resim 3.5. pH metre	48
Resim 3.6. Sartorius marka terazi	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
A	Elektrot yüzey alanı (cm ²)
C	Elektroaktif türün derişimi (mol/L)
D	Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
E	Uygulanan potansiyel (V)
E_b	Biriktirme potansiyeli (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli (V)
E_s	Basamak potansiyeli (V)
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
F	Faraday sabiti (96485 C/mol)
f	Frekans (Hz)
I_{pk}	Katodik pik akımı (μA)
I_{pa}	Anodik pik akımı (μA)
I_d	Difüzyon akımı (μA)
m	Civa akış hızı (mg/s)
n	Aktarılan e ⁻ sayısı
R	Evrensel gaz sabiti
t_b	Biriktirme süresi
v	Tarama hızı (mV/s)
ΔE	Puls genliği (mV)
W	Pik genişliği
W_{1/2}	Yarı pik genişliği
μA	Mikroamper
μL	Mikrolitre

Kısaltmalar	Açıklamalar
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
Ads. ASV	Adsorptif anodik sıyırma voltametrisi
Ads. CSV	Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi
BH	Bağıl hata
BR	Britton–Robinson tamponu
BSS	Bağıl standart sapma
CNTPE	Karbon nano tüp pasta elektrot
CSV	Katodik sıyırma voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
GC	Gaz kromatografisi
GCE	Camsı karbon elektrot
GC-MS	Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
MWCNTPE	Çok duvarlı karbon nano tüp pasta elektrot
SWV	Kare dalga voltametrisi
SWS	Kare dalga sıyırma voltametrisi
WG	Suda dağılabilir granül

1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki hızlı artışa paralel olarak gıda ürünlerine olan ihtiyaç da hızla arttığından özellikle az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde beslenme sorunu ortaya çıkmaktadır. Artan nüfus, erozyon, sanayi bölgelerinin genişlemesi ve yeni yolların açılması gibi nedenlerle tarım arazisi olarak kullanılan alanlar her geçen gün biraz daha azalmaktadır. Bu kapsamda, mevcut tarım alanlarından en az maliyetle en yüksek verimin alınabilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir (Devlet Planlama Teşkilatı, 2007: 4 – 5). Bu yöntemlerden en önemlisi olan zirai ilaçların kullanımı ile zirai üretimin verimini ve kalitesini arttırmaktadırlar (Geçim, 2007).

Zirai ilaçların en önemli bileşenleri pestisitlerdir. Pestisitler; zirai ürünlere zarar veren, insan ve hayvan sağlığını tehdit eden istenmeyen canlı organizmalar olan pestlerin önlenmesinde, yok edilmesinde ve kontrol edilmesinde kullanılan madde ya da madde karışımlarının genel ismidir (Yıldız ve ark., 2006). Ancak, pestisitler istenmeyen zararlı pestlere karşı kullanılırlar da diğer canlılar ve insanlar için de tehlike arz edebilmektedirler. Çünkü, bazı pestisitler yavaş parçalandıkları için kullanıldıkları alanlarda birikerek insan sağlığı ve çevre açısından endişelere neden olmaktadır (Gal ve ark., 1992; Chau ve Afghan, 1982; Watson, 2004: 2). Bu nedenle, geniş bir kullanım alanına ve biyolojik öneme sahip olan pestisitlerin eser miktardaki tayinleri oldukça önemlidir.

Pestisitlerin tayinine yönelik birçok analitik teknikler ve yöntemler kullanılmaktadır. Bu tekniklerin en bilinenleri yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), gaz kromatografisi–kütle spektroskopisi (GC-MS) ve spektrofotometrik tekniklerdir. Diğer taraftan, pestisitlerin eser miktardaki tayinleri için elektrokimyasal yöntemlerde kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak polarografi, katodik adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads. CSV), anodik adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads. ASV), dönüşümlü voltametri (CV), kare dalga voltametrisi (SWV) ve kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) gibi elektrokimyasal yöntemler verilebilir. Diğer analitik tekniklerle karşılaştırıldığında seçicilik ve hassasiyetin yüksek olması, analiz süresinin kısa olması, ön işleme ihtiyacının az olması ve matriks ortamlarda analiz yapılabilmesi gibi nedenlerle elektrokimyasal yöntemler analitik çalışmalar açısından gün geçtikçe daha çok önem kazanmaktadır.

Literatürde, farklı elektrokimyasal tekniklerle zirai ve farmasotik ilaçların tayinlerine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır (Amiri ve ark., 2014; Brycht ve ark., 2016; Demir ve İnâam, 2014; Doğan–Topal ve ark., 2013; İnâam ve Çakmak, 2013; Tang ve Jin, 2016). Ancak insan, hayvan ve diğer canlılara ciddi zarar verme potansiyeline sahip olan pestisit kalıntılarına yönelik yapılan çalışmalar yine de yeterli değildir.

Pestisitler formülasyonlarına, kullanım tekniklerine, kalıcıklarına, kimyasal yapılarına, kullanım alanlarına, içerdikleri aktif maddelerin gruplarına ve etki şekillerine göre sınıflandırılmıştır. Fungisitler zararlı mantarların önlenmesinde, yok edilmesinde ve kontrol edilmesinde kullanılan bir pestisit gurubudur. Bu nedenle, fungusitler daha sağlıklı tarımsal ürünlerin (meyve, sebze ve tahıl vb.) elde edilmesine olanak sağlamaktadırlar (Brent ve Hollomon, 2007).

Yaptığımız bu çalışmada, siprodinil fungusitinin elektrokimyasal tayinine yönelik yeni bir yöntem geliştirilmiştir. IUPAC adı [4–siklopropil–6–metil–N–fenilpirimidin–2–amin] olan siprodinil, anilinopyrimidine fungusit gurubunda yer alan bir pestisit türüdür. Bu pestisist, özellikle armut ve elma gibi yüksek kalitede zirai ürünlerin üretilmesinde kullanılmaktadır (Chen ve ark., 2016).

Bu çalışmada siprodinilin yükseltgenmesi çok duvarlı karbon nanotüp elektrot (MWCNTPE) kullanılarak kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) tekniği ile incelenmiştir. Bu amaçla ortam pH'sı, kare dalga frekansı, biriktirme zamanı, biriktirme potansiyeli, basamak potansiyeli, puls genliği gibi temel parametreler geliştirilen analitik yöntemin uygulanması için optimize edilmiştir.

Siprodinilin elektrokimyasal davranışları belirlendikten sonra dönüşümlü voltametri (CV) ile tersinirlik kriterlerinin yanı sıra yükseltgenme davranışları ve elektrot tepkimesinin adsorpsiyon veya difüzyon kontrollü olup olmadığı incelenmiştir. Daha sonra, diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ile yükseltgenme mekanizmasının aydınlatılabilmesi için elektrot yüzeyinde aktarılan elektron sayısı belirlenmiştir.

Bu çalışmada, geliştirilen yöntemin geçerliliği doğal numunelere (elma suyu ve çeşme suyu) uygulanarak gösterilmiştir. Bu numunelere ilave edilen siprodinilin geri kazanım yüzdeleri, bağıl standart sapma ve bağıl hata değerleri hesaplanmıştır. Bağıl standart sapma

değerlerinin ve bağıl hata değerlerinin düşük olması sonuçların kesinliğinin ve doğruluğunun iyi olduğunu göstermektedir. Siprodinilin tayini için önerilen yöntem, Fragman® 50 WG ticari ilacındaki siprodinilin tayini için uygulanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

Pestisitler gıda üretimi, tarım ürünleri üretimi, ahşap ürünleri üretimi ve hayvan yemleri üretimi gibi alanları olumsuz etkileyen zararlı organizmalar olan pestlerle (böcekler, yabancı otlar vb.) mücadelede kullanılan önemli kimyasal madde ya da madde karışımlarıdır (Watson, 2004: 2). Pestler, istenmeyen yerlerde ortaya çıkan ya da zirai ürünlere, insanlara ve hayvanlara zarar veren canlı organizmalardır. Pestisitler, bu pestlere karşı mücadele ederek özellikle mevcut ekim alanlarının korunması ve tüketicilerin daha az maliyetle daha yüksek kalitede ürünler elde etmeleri açısından önemli bir rol oynamaktadırlar. Pestisitler her ne kadar belirli pestlerin kontrol ve yok edilmesinde kullanılsalar da pestisitlerin birçoğu insanlara, hayvanlara ve çevreye zarar verme potansiyeline sahiptir (Albert, 1979: 1 – 5; Gal ve ark., 1992; Chau ve Afghan, 1982). Özellikle aşırı ve bilinçsiz kullanım sonucunda pestisitlerin neden olabileceği sorunlar şöyle özetlenebilir (Arslan, 2012; Tiryaki ve ark., 2010):

- Kanser, doğum anormallikleri, sinir sistemi zararları ve uzun dönemde ortaya çıkabilen yan etkiler,
- Pestisitlerin ve parçalanma ürünlerin içerdiği toksik maddelerin zararları,
- Pestisit kalıntılarının çevre kirliliğine neden olması,
- Aşırı buharlaşabilme özelliğine sahip pestisitlerin havayı kirletmeleri,
- Sürekli pestisit kullanımı sonucunda organizmaların ilaçlara karşı direnç oluşturmaları,
- Aşırı pestisit kullanımı sonucu sadece zararlı organizmalar değil, ayrıca bu organizmalarla savaşan doğal ve faydalı organizmaların da yok edilmesi sonucu salgın hastalıkların meydana gelmesi.

Yukarıdaki risklere rağmen pestisitler doğru kullanıldıklarında potansiyel hastalık yapıcı organizmaların yok edilmesinde, böceklerin, istenmeyen otların ve diğer zararlı organizmaların kontrol edilmesinde kullanılan, toplum için çok yararlı madde ya da madde karışımlarıdır. Bu kapsamda, geniş bir kullanım alanına ve biyolojik öneme sahip olan pestisitlerin daha etkili kullanılmaları ve çevreye olan olumlu ya da olumsuz etkilerinin belirlenebilmesi için eser miktardaki tayınları oldukça önemlidir.

2.1.1. Pestisitlerin tarihi

Tarım ürünlerine zarar veren canlı organizmalarla yapılan mücadele tarımsal üretimin başlangıcından beri süregelmektedir. Özellikle, zararlı böceklerin sebep oldukları tahribatların engellenmesine yönelik ilk bilgiler eski Mısır, İbrani ve Yunan literatüründe yer almaktadır (Kaygısız, 2003: 6). Bilinen ilk pestisit olan elementel kükürt, M. Ö. 2000'lerde ekinlerin korunması için Mezopotamya'da yaşayan Sümerler tarafından kullanılmıştır (Miller, 2002: 275). Buna ek olarak, M.Ö.1500'lü yıllarda bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisitlerin kullanımıyla ilgili kayıtların yazıldığı bir belge bulunmuştur. M.Ö.1200'lü yıllarda bazı tuzların kutsal sayıldığı ve pestisitlerin bir çeşidi olan herbisit olarak kullanıldığı bilinmektedir (Devlet Planlama Teşkilatı, 2001: 1 – 2). 15. yy'a kadar ekinlerdeki pestlerle mücadele etmek için civa, kurşun ve arsenik kullanılırken, 17.yy'da tütün yaprağında özütlenmiş botanik kökenli nikotin sülfat böcek öldürücü olarak kullanılmaya başlanmıştır. 19. yy'da ise zararlı pestlerle mücadele amacıyla doğal pestisit olan piretrum (pire otu) ve rotenon bitki köklerinden üretilmiştir (Miller, 2002: 275 – 276).

Alman bilim adamları ikinci dünya savaşında yeni bir sinir gazı üzerinde çalışırken organofosforlu bir insektisit olan parationu bulmuşlardır. 1942 yılında DDT (diklorodifeniltri-kloreten), HCH (heksaklorosikloheksan) gibi pestisitler milyonlarca insanın kullanımına sunulmuştur. İkinci dünya savaşından sonra yapay pestisitlerin üretimi ve kullanımı yaygınlaşmıştır (Daly ve ark., 1998: 279 – 300). Daha sonra yaklaşık 30 yıl boyunca pestisit kullanımında hızlı bir artış yaşandığı için zirai üretimde de buna paralel olarak bir artış gözlenmiştir. Ancak sonraki yıllarda, yoğun pestisit kullanımı sonucunda pestisitlerin kalıntı ve dayanıklılıkları, buharlaşarak solunan havaya karışmaları gibi özellikleri nedeniyle insan ve çevre sağlığı konularında bazı endişeler ortaya çıkmıştır (Kaymak ve Serim, 2015). Bu yüzden, hükümetler pestisit kullanımı ile ilgili yasal düzenlemeler yapmak zorunda kalmışlardır.

Türkiye'de ilk kez 1960'lı yıllarda pestisit kullanılmaya başlanmıştır. Sonraki yıllarda, pestisit kullanımı özellikle yoğun tarımsal faaliyetlerin yürütüldüğü bölgelerde yaygınlaşarak günümüze kadar artmaya devam etmiştir (Canik ve Yüksel, 2012). Örneğin, pestisit kullanımındaki artış oranı 1979 – 1994 yılları arasında %2 seviyelerindeyken, 1994 – 2009 yılları arasında %16,3 oranında bir artış gözlenmiştir. Türkiye'deki pestisit kullanımı 1979 yılında yaklaşık 8.295.848 litre civarındayken, bu miktar 2014 yılında 39.721.883

litre'ye ulaşmıştır (Arslan, 2016). Ayrıca, dünyadaki pestisit pazarının büyüklüğü yaklaşık 45 milyar dolar civarlarındayken, Türkiye'de ise bu pazarın büyüklüğü 600 milyon dolar olduğunu düşünülmektedir (Kaymak ve Serim, 2015).

Gelişmiş ülkelerde pestisitlerin insanlara, diğer canlılara ve çevreye olan etkilerinin araştırılması amacıyla yapılan çalışmalar 1950'li yıllarda başlarken, Türkiye'de bu alandaki ilk çalışma 1959 yılında Otacı ve Güvener (1959) tarafından Ankara Zirai Mücadelede İlaç ve Aletleri Enstitü Kalıntı Analiz Laboratuvarı'nda yapılmıştır (Tiryaki, 2016). Türkiye'de pestisitlerin kalıntıları ile ilgili olarak özellikle Türk Akreditasyon Kurumu (TURKAK) akreditasyonuna sahip kamu ve özel laboratuvarlarında rutin olarak yapılmaktadır.

Pestisit kalıntılarının araştırılmasına yönelik literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Delen ve ark. (2015), Durmuşoğlu ve Çelik (2001), Durmuşoğlu ve ark. (2010) ve Tiryaki (2016) gibi araştırmacılar, Türkiye'deki pestisit kalıntılarını analiz eden diğer çalışmaları derleyerek bu çalışmaları özetlemişlerdir. Farklı pestisit etken maddelerinin tayinlerine yönelik yapılan çalışmalardan bazıları şunlardır: Karakaya ve Poyraz (1992), Yücel ve ark. (1999), Dağ ve ark. (2000), Delen ve ark. (2005), Turabi (2007), Delen (2008), Sarıgül ve İnam (2009), İnam ve Mercan (2010), Durmuşoğlu ve ark (2010), Tiryaki ve Temur (2010), Tiryaki ve ark. (2010), İnam ve ark. (2013), İnam ve Çakmak (2013), Demir ve İnam (2014), Yarsan (2015), Demir ve İnam (2017). Tarım ilaçlarında kullanılmakta olan fakat tayinlerine yönelik voltametrik yöntemlerle araştırma yapılmayan siprodinil etken maddesinin tayini bizim yaptığımız bu ayrıntılı çalışmada yer almaktadır. Siprodinil etken madde üzerine daha önce voltametrik analiz yöntemi ile çalışma yapılmadığı için, bu araştırma literatürdeki boşluğu doldurması bakımından önem arz etmektedir.

2.1.2. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler formülasyonlarına, kullanım tekniklerine, kalıcıklarına, kimyasal yapılarına, etki ettikleri canlı grubuna ve kullanım alanlarına olmak üzere farklı şekillerde sınıflandırılmıştır (Öztürk, 1997: 335 – 336; Sternberg, 1979).

Formulasyonlarına göre şöyle sınıflandırılırlar:

- Granüller (GR)
- Çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun olanlar (ULV)
- Pelletler
- Tabletler (TB)
- Aerosoller (AE)
- Zehirli yemler (RB)
- Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- Gübre karışımları
- Akıcı konsantreler (SC)
- Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları (OC)
- Toz ilaçlar (DP)
- Islanabilir toz ilaçlar (WP)
- Kuru tohum ilaçları (DS)
- Suda çözünen toz ilaçlar (SP)
- Suda dağılabilir granül (WG)
- Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC)
- Yazlık ve kışlık yağlar (Beyaz ve sarı yağlar).

Kullanma tekniklerine göre şöyle sınıflandırılırlar:

- Doğrudan kullanılan ilaçlar
- Su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar

Kullanım alanlarına göre şöyle sınıflandırılırlar:

- Akarisitler (Örümcek öldürücüler)
- Kaçırıcılar (İstenmeyen pestler için)
- Afisitler (Yaprak biti öldürücüleri)
- Algisitler (Yosun öldürücüler)
- Avenisitler (Kuş öldürücüler)
- Atraktanlar (Böcekleri, kemirgenleri ve diğer pestleri çekici maddeler)
- Kemosterilantlar (Kısırlaştırıcılar).
- İnsektisitler (Böcek öldürücüler)

- Herbisitler (İstenmeyen yabancı ot öldürücüler)
- Fungusitler (Mantar kontrol ediciler)
- Molluskisitler (Salyangoz ve yumuşakçaları kontrol ediciler)
- Nematisitler (Nematodları kontrol ediciler)
- Rodendisitler (Kemiricileri kontrol ediciler)
- Bakterisitler (Bakteri öldürücüler)
- Defolyantlar (Yaprak dökücüler)
- Ahşap koruyucular

Kimyasal Yapılarına göre şöyle sınıflandırılırlar:

- Anorganik Pestisitler: Arsenik, flor, bakır ve civa gibi elementleri içeren pestisitler bu grupta yer almaktadırlar. Toprak ve bitkilerde uzun süre kalabilen bu pestisitler uygulandıktan hemen sonra havanın nemi ve karbondioksitin etkisiyle iyonlaşırlar (Buchel, 1983).
- Organik Pestisitler: Doğal organik ve sentetik organik pestisitler olarak ikiye ayrılmaktadır.

Doğal Organik Pestisitler: Genellikle bitki köklerinden özütleme yöntemi ile elde edilmektedirler. En çok bilinenleri nikotin, rotenon ve piretrin pestisitleridir.

Sentetik Organik Pestisitler: Bu pestisit gurubu oldukça kararlı oldukları için doğada hiç bozulmadan yıllarca kalabilme özelliğine sahiptirler. Bu pestisitler, bilinçsizce kullanıldıklarında doğada biriktikleri için çevresel sorunlara neden olabilmektedirler. Klorlu, fosforlu ve kükürtlü pestisitler ve karbamatlar bu grupta yer almaktadırlar.

Kalıcılıklarına göre şöyle sınıflandırılırlar:

- Kalıcı olmayanlar: Birkaç günden 12 haftaya kadar etkileri süren pestisitlerdir.
- Orta derecede kalıcı olanlar: Uygulandıklarında ortalama olarak 1 aydan 18 aya kadar kalıcı olan pestisitlerdir.
- Kalıcı olanlar: DDT, aldrin, dieldrin gibi birçok klorlu pestisitler 20 yıla kadar kalıcı olabilmektedirler.
- Sürekli kalıcılar: Civa, kurşun, arsenik pestisitleridir.

2.1.3. Pestisitlerin insan sağığına, hayvanlara ve çevreye olumsuz etkileri

İdeal bir pestisit sadece hedef alınan zararlı organizmayı etkileyen, uygulandığı alanlarda kalıcı olmayan, insanlara, hayvanlara ve çevreye zarar vermeyen, ucuz ve ulaşılabilir olan, kolay uygulanabilen kimyasal maddeler olarak tanımlanabilir. Pestisitler insanlık tarihi boyunca zararlı organizmalarla mücadele amacıyla farklı alanlarda kullanılmışlardır. Ancak, pestisitlerin yoğun ve bilinçsizce kullanımı sonucunda ortaya çıkan pestisit kirliliğı çevreye ve insan sağığına tehdit oluşturabilmektedir. Bu nedenle, kullanıldıkları alanlarda kalıcı olan DDT (diklorodifeniltrikloreten) gibi pestisitlerin aksine modern pestisitler kimyasal ve mikrobiyal parçalanma sonucunda zararsız hale gelerek ve kullanıldıkları alanlarda kalıcı olmayacak şekilde tasarlanırlar. Ancak pestisitlerin çevreye, hayvanlara ve insan sağığına olan etkileri pestisitlerin kimyasal özelliklerine, uygulanma miktarlarına, uygulandıkları alanların genişliğine, sıcaklık, nem, toprağıın pH'sı ve topraktaki mikro organizmaların mevcudiyeti gibi çevresel faktörlere göre değışim göstermektedir (Watson, 2004: 3 – 4).

Günümüzde pestisitlerin kullanımlarına bağılı olarak ortaya çıkan çevresel sorunlara ve tehlikelere yönelik endişeler artmaktadır. Bu kapsamda pestisitlerin insanlara, hayvanlara ve çevreye verebilecekleri zararları en aza indirmek için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Çünkü, bu şekilde güvenlik standartları oluşturulabilir ve pestisitler canlı organizmalara verdikleri zarar düzeylerine göre sınıflandırabilirler. Dünya Sağık Örgütü (1990) pestisitleri LD₅₀ (Lethal Dose–Öldürücü Doz)¹ değıerlerine göre 5 grupta sınıflandırmaktadır:

- Aşırı derecede zararlı olan pestisitler (Ia)
- Büyük ölçüde zararlı olan pestisitler (Ib)
- Orta derecede zararlı olan pestisitler (II)
- Çok az derecede zararlı olan pestisitler (III)
- Normal kullanımlarda zarar teşkil etmeyen pestisitler (III+)

Pestisitler, kullanım miktarına ve kalıcılıklarına göre bir yüzeye ya da organizmaya temas ettikleri bölgelerde bazı zehirli etkilere neden olabilirler. Organizmalar bu pestisitlere 4 farklı şekilde maruz kalabilirler. Pestisitlerin insanlara temas etme yolları ve neden oldukları sağık sorunları şunlardır (Nollet ve Rathore, 2010: 53 – 54):

¹ LD₅₀, belirli bir süre sonunda organizmaların %50'sini öldürmek için yeterli olan doz için kullanılan bir terimdir. LD₅₀ değıeri düştükçe zehirlilik düzeyi artmaktadır (Ware, 1986: 211 – 215).

- Ağız yoluyla: Ellerin yeme ve içmeden önce yıkanmaması, pestisit uygulanan yiyeceklerin dikkatsizce tüketilmesi ve bunun gibi nedenlerle pestisitler insan vücuduna girebilirler. Buna bağlı olarak pestisitler ağız, boğaz ve midede şiddetli yanmalara neden olabilirler. Bazı pestisitler bu tarz yanmalara sebebiyet vermeseler de kana karışarak insan vücuduna farklı şekillerde zarar verirler.
- Solunum yoluyla: Kapalı ve havalandırmasız ortamlarda ya da pestisitlerin uygulanmaları esnasında gerekli koruyucu teçhizat olmadan uzun bir süre pestisitlere ve pestisit içeren maddelere maruz kalma sonucu meydana gelir. Bu şekilde temas sonucunda solunum yolları zarar görebileceği için nefes almada zorlanma gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir.
- Göz temasıyla: Pestisitlerin sıçramaları ya da püskürtülmeleri, pestisitlere temas eden ellerin göze değmesi gibi nedenlerle meydana gelir. Bu şekilde temas sonucunda, pestisitler görme duyusunda geçici ya da kalıcı körlüğe, gözlerde kaşınmaya ve bulanık görmeye neden olabilirler.
- Deri Yoluyla: Pestisitlere ya da pestisit içeren maddelere korunmasız bir şekilde deri teması sonucu meydana gelmektedir. Pestisitlerin deriye temas etmeleri sonucunda deride kaşınma, kabarma, çatlak veya renk değişimi gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir.

Pestisitler, insan sağlığına verdikleri zararların dışında hayvanlara ve çevreye de zarar verebilmektedirler. Çünkü pestisitler, sadece uygulandıkları alanlarda değil aynı zamanda yağmur, sel ve rüzgâr aracılığıyla farklı alanlara taşınabildikleri için suda ve toprakta birikerek kirliliğe neden olabilmektedirler. Ayrıca, pestisitler biyolojik çeşitlilik, polenleşme ve nesli tükenen hayvanlar gibi ekolojik denge için önemli olan faktörleri de tehdit edebilmektedirler (Miller, 2004: 211–216). Özellikle, pestisitlerin kullanıldıkları alanlarda yaşayan hayvanlar, topraktaki pestisit kalıntılarına doğrudan temas etme veya üzerinde pestisit kalıntısı bulunan bitkileri yeme suretiyle de pestisitleri bünyelerine almaktadır. Bu durumda, ürünlere zarar veren zararlı böcekleri yok eden yararlı hayvanlar da yok olma tehlikesiyle karşı karşıya kalmaktadırlar.

Pestisitler biyolojik süreçler sonucunda hedef organizmalarda iki çeşit zehirliliğe neden olabilmektedirler:

1. Akut zehirlilik: Tek bir dozda alındığında belirtileri kısa bir süre içinde ortaya çıkan zehirlilik türüdür.

2. Kronik Zehirlilik: Uzun bir süre boyunca öldürücü denilebilecek seviyedeki dozların devamlı olarak alınması nedeniyle ortaya çıkan zehirlilik türüdür.

Yukarıda sayılan her iki zehirlilik tipi de vücuda girdikten sonra organizmaların sağlıklarını olumsuz etkileyebilmekte ve ölümlerine bile sebebiyet verebilmektedirler. Özellikle kronik zehirlenmelerde kanser, doğum defektleri, kronik hepatit, lökopeni, nöro davranışsal bozukluklar, egzama, blefarit, üreme ve fertilitate bozuklukları, ülser ve bronşial astım gibi ciddi sağlık sorunları ortaya çıkabilmektedir (Kurutaş ve Kılınç, 2003; Nollet ve Rathore, 2010: 53 – 54).

2.1.4. Pestisitlerin kullanımında dikkat edilmesi gereken hususlar

Pestisitlerin yoğun ve bilinçsizce kullanımı sonucunda ortaya çıkan pestisit kirliliği çevreye ve insan sağlığına zarar verebilmektedir. Bu nedenle, pestisitlerin çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkilerini en aza indirmek için dikkat edilmesi gereken önemli hususlar bulunmaktadır. Bu hususların en önemlileri şunlardır (Tiryaki ve ark., 2010):

- Hükümetler sağlıklı zirai tarım ürünlerinin üretilmesi, çevrenin korunması ve dış ticaretin zarar görmemesi için pestisit üretimini, ticaretini ve kullanılmasını kontrol etmelidirler. Özellikle, Avrupa Birliği (AB) ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD) çevreye, hayvanlara ve insanlara zarar vermeyen modern pestisitlerin üretilmesi için çeşitli önlemler almaktadırlar.
- Zirai üretimi olumsuz etkileyen zararlı organizmalarla mücadele etmek için çevre ve insan sağlığına en az zarar verecek pestisitler kullanılmalıdır.
- Kullanılacak olan pestisitler, hedef alınan zararlı organizmanın biyolojik yapısına yönelik olmasına dikkat edilmelidir.
- Son ilaçlama ile hasat arasındaki süreye dikkat edilmelidir.
- Pestisit uygulanmasında kullanılacak teçhizatla herhangi bir sızıntı ya da kaçak olup olmadığı kontrol edilmelidir.
- Pestisit uygulanırken kullanılacak olan giysi, eldiven, maske ve gözlük gibi malzemelerin kullanıma uygunluğu kontrol edilmelidir.
- Kullanılacak olan zirai ilacın etiketi dikkatlice incelendikten sonra ilacın hazırlanmasına ve uygulamasına geçilmelidir.
- Pestisit içeren zirai ilaç hazırlanırken kesinlikle giysi, eldiven, maske ve gözlük gibi koruyucu malzemeler kullanılmalıdır.

- Zirai ilaç hazırlandıktan sonra boşalan ilaç kapları bir an önce imha edilmelidirler.
- Zirai ilaç hazırlanırken koruyucu teçhizata sahip olmayan insanlar ve hatta hayvanlar alandan uzaklaştırılmalıdırlar.
- Zirai ilacın hazırlanması esnasında kesinlikle sigara içilmemeli, yiyecek ve içecek tüketilmemelidir.
- Çok rüzgârlı havalarda püskürtülen zirai ilaç farklı bölgelere ulaşabileceği için uygun hava şartlarının oluşması beklenmelidir.
- Az rüzgârlı havalarda ise zirai ilaçlama yapılmadan önce rüzgârın yönü dikkate alınmalıdır.
- Eğer varsa, etraftaki arı yetiştiricileri uyarılarak arı kovanlarının güvenliği sağlanmalıdır.
- Zirai ilaçlamada kullanılan teçhizatta herhangi bir arıza meydana gelmesi durumunda bu arıza derhal giderilmelidir.
- Zirai ilaçlama esnasında zirai ilaç vücuda temas ederse vücut bol sabunlu su ile yıkanmalıdır.
- Zirai ilaçlama esnasında bulantı, baş dönmesi gibi zehirlenme belirtileri hissedildiğinde derhal zirai ilaca ait bilgileri içeren etiket ile en yakın hastaneye gidilmelidir.
- Zirai ilaçlama sona erdikten sonra ilaçlamada kullanılan koruyucu materyaller ve teçhizat sabunlu su ile iyice yıkanmalıdır.
- Zirai ilaçların hazırlanmasında ve koruyucu materyaller ile teçhizatın temizlenmesi esnasında ilaç kalıntılarının kişinin kendisine ve çevresidekilere (çocuklar, hayvanlar vb.) temas etmemesine özen gösterilmelidir.

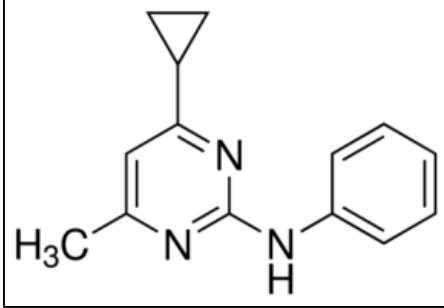
Pestisit içeren zirai ilaçların üretilmesinde, ticaretinde ve kullanılmasında yukarıdaki hususlar dikkate alındığı takdirde, bu ilaçların insanlara, hayvanlara ve çevreye yönelik olumsuz etkileri en aza indirilebilecektir.

2.1.5. Siprodinil hakkında genel bilgiler

Anilinopirimidinler, çok geniş bir zararlı mantar gurubuyla mücadele etme potansiyeline sahip kimyasal bir fungusit grubudur. Bu grupta olup piyasada satılan üç etken madde bulunmaktadır: Siprodinil, mepaniprim ve pirimetanil.

Siprodinil, IUPAC adı [4-siklopropil-6-metil-N-fenilpirimidin-2-amin] olan ve anilinopyrimidine fungusit gurubunda yer alan bir pestisit türüdür. Siprodinilin molekül

formülü $C_{14}H_{15}N_3$, molekül kütlesi ise 225,29 g/mol'dür (Krieger, 2010: 1903). Bu pestisit kimyasal yapısı aşağıda bulunan Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Siprodinilin kimyasal yapısı

Siprodinilin sudaki çözünürlüğü $13,0 \text{ mg L}^{-1}$ (20°C , pH 7,0), asetondaki çözünürlüğü $500,0 \text{ g L}^{-1}$ (20°C), toluendeki çözünürlüğü $440,0 \text{ g L}^{-1}$ (20°C), diklorometandaki çözünürlüğü ise $500,0 \text{ g L}^{-1}$ (20°C)'dır. Ayrıca, siprodinilin erime noktası $75,9^\circ\text{C}$, buhar basıncı ise $0,510 \text{ mPa}$ (25°C)'dır (Heye ve ark., 1994).

Tarihçesi

Siprodinil ilk olarak 1993 yılında Fransa'da tahıl üretiminde kullanılmaya başlanmıştır (Krieger, 2010: 1904). Günümüzde, bu pestisit tahıl, elma, üzüm, çilek, yumuşak çekirdekli ve sert çekirdekli meyveler, sebze, süs bitkisi gibi birçok ürüne uygulanabilmektedir. Siprodinil çok geniş bir patojen grubunun (*pseudocercospora herpotrichoides*, *erysiphe* spp., *botrytis* spp., *alternaria* spp. ve *monilinia* vb.) kontrol edilmesinde kullanılmaktadır (Krieger, 2010: 1904). Bu patojenler çiçek monilyası (mumya), kahverengi çürüklük ve kara leke gibi birçok hastalığa neden olmaktadır. Siprodinilin suda dağılıbilir granül (WG) ve emülsiyon konsantre ilaçlar (EC) gibi formülasyonları bulunmakta ve bu formülasyonlar triazole, fludioxonil, fenpropidin ve asibenzolar-S-metil gibi kimyasallarla karıştırılarak hazırlanmaktadır.

Metabolizma Yolu

Hayvanlarda, mide ve bağırsak sistemi tarafından kısa bir süre içinde emilen siprodinilin safra, idrar ve dışkı yoluyla vücuttan atıldığı görülmüştür. Ayrıca, dokularda kalıntının az olduğu ve birikmenin olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle, siprodinilin büyük bir çoğunluğunun metobalizmada işlendiği sadece çok az bir miktarda siprodinilin işlenmemiş bir şekilde dışkı ile atıldığı belirlenmiştir (Krieger, 2010: 1912).

Toksitesitesi

Siprodinil kimyasal gruplandırmada anilinopirimidin sınıfına girmektedir. Siprodinilin akut toksitesitesi oral yoldan alındığında 2000 mg/kg (sıçanlarda) ve 5000 mg/kg (farelerde), dermal yoldan alındığında 2000 mg/kg (sıçanlarda), solunum yoluyla ise 1200 mg/m³(sıçanlarda)'dır. Siprodinil, 83/467 sayılı Avrupa Birliği yönergesindeki sınıflandırmaya göre göz ve cilt için tahriş edici bir madde olarak sınıflandırılrsa da deride hassasiyet oluşturma ihtimali de bulunmaktadır (Krieger, 2010: 1906). Siprodinil Dünya Sağlık Örgütünün (1990) sınıflandırmasına göre LD₅₀ (Lethal Dose–Öldürücü Doz) değerleri çok az derecede zararlı olan pestisitler (III) grubunda yer almaktadır (PPDB–Pesticide Properties Databe)².

Siprodinilin insanlara yönelik toksitesitesine yönelik herhangi bir ciddi sağlık sorunu kaydı bulunmamaktadır. Ancak, siprodinil ile ilgili araştırmalarda bulunan laboratuvar personeline sadece 3 adet tedavi edilebilir bölgesel tahriş (kızarıklık, göz kapağında şişme vb.) vakası meydana gelmiştir (Krieger, 2010: 1911). Laboratuvar hayvanlarıyla yapılan deneylerde akut zehirlenme belirtileri geçici ve belirsiz olduğu için aynı durumun insanlar için de söz konusu olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, siprodinilin insanlarda cilt hassasiyetine sebep olduğuna dair bir veri de bulunmamaktadır.

Sonuç olarak, cprodinil düşük akut toksitesiteye sahip olduğu için ciltte ve gözde tahrişe neden olmasa da ciltte hassasiyete neden olabilmektedir. En yüksek dozda siprodinil içeren beslenme programı uygulanan fareler ve köpeklerde, yiyecek tüketme düzeyinde ve vücut ağırlığında azalmalar gözlenmiştir. Siprodinilden en çok etkilenen organların ise

² Pestisitlerle ilgili detaylı bilgiler, Herfordshire Üniversite'sinin PPDB- Pesticide Properties Database websitesinde bulunmaktadır. (Erişim 14.10.2018: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/199.htm>)

ağırlıklarında artma görülen karaciğer ve böbrekler olduğu görülmüştür. Düşük dozda siprodinil içeren beslenme programı uygulanan hayvanlarda ise bu belirtiler gözlenmemiştir (Krieger, 2010: 1912).

Kanserojenliği

Siprodinilin kronik toksisitesi ve kanserojenliği ile ilgili fareler ve sıçanlar üzerinde bazı araştırmalar yapılmıştır (Krieger, 2010: 1907). Öncelikle, yaklaşık 60 tane dişi ve erkek fareye 18 ay boyunca sırasıyla 0, 10, 150, 2000 ve 5000 ppm oranında siprodinil içeren beslenme programı uygulanmıştır. Aynı şekilde, 80 tane dişi ve erkek sıçana 24 ay boyunca sırasıyla 0, 5 75, 1000 ve 2000 ppm oranlarında siprodinil beslenme programı uygulanmıştır. Her iki araştırmanın sonuçlarına göre siprodinilin kanserojen bir etkisi bulunamamıştır. Ancak farelere uygulanan deneylerde, en yüksek doz olan 5000 ppm ile beslenen hayvanlarda karaciğer ve böbreklerin ağırlıklarının arttığı gözlenmiştir. Sadece en yüksek doz alan erkek farelerin pankreaslarında hafif miktarda hiperplazi (hücrelerin anormal çoğalması/organların büyümesi) bulguları görülmüştür. Benzer bir şekilde, sıçanlarla yapılan deneylerde, en yüksek doz olan 2000 ppm ile beslenen hayvanlarda her iki cinste de böbrek ağırlıklığında artma yaşanırken, 2000 pm ile beslenen erkek sıçanlarda karaciğer ağırlığında da artma gözlenmiştir.

Kimyasal Bozunma

Kolay parçalanmayan siprodinil pestisitinin sudaki parçalanma yarı ömrü 10 gün iken, topraktaki parçalanma yarı ömrü 1 ya da 2 gündür. Siprodinil biyolojik olarak birikmediği için kalıcı bir madde değildir. Ayrıca, siprodinilin toprakta yayılma hızı yavaştır. Tüm bu nedenlerden ötürü siprodinil pestisiti birikim yapan, kanserojenik ve toksik olarak mütala edilmez.³

³ Siprodinilin kimyasal bozunmasına dair bilgiler, Switch 62.5 WG zirai ilacının güvenlik bilgi formundan alınmıştır. (Erişim tarihi 16.10.2018: https://www.syngenta.com.tr/sites/g/files/zhg251/f/switch_62.5_wg_malzeme_guvenlik_formu.pdf?token=1511171907)

Siprodinil ile Yapılan Çalışmalar

Siprodinil ile ilgili literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; genel olarak kromatografik ve spektrofotometrik yöntemler karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmaların bazıları aşağıdaki özetlenmiştir:

Zhang ve arkadaşları (2015), gaz kromatografisi–azot fosfor dedektörü (GC–NPD) kullanarak siprodinilin analitik tayinine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Siprodinilin toprak ve üzümdeki tayinine yönelik yapılan analizler sonucunda gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla 0,017 mg/kg ve 0,05 mg/kg olarak bulunmuştur (Zhang ve ark., 2015).

Qin ve arkadaşları (2017), gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (GC-MS) kullanarak siprodinilin analitik tayinine yönelik analizler yapmışlardır. Bu analizlerde siprodinil asetonda çözülerek LOD değeri 0,0004 mg/L olarak bulunmuştur. Ayrıca süt, yumurta, tavuk ve domuz numunelerinde siprodinil tayini için yapılan analizlerde LOD değerleri süt numunesi için 0,0004 mg/L, yumurta numunesi için 0,001 mg/L, tavuk numunesi için 0,005 mg/L ve domuz numunesi için 0,001 mg/L olarak bulunmuştur. Aynı numunelerdeki siprodinil tayin sınırı 0,0002 mg/kg ile 0,01 mg/kg arasında değişmektedir. Diğer taraftan, siprodinilin süt, yumurta, tavuk ve domuz numunelerinde geri kazanım yüzdelerinin %72,46 – 104,88 aralığında olduğu gözlenmiştir (Qin ve ark., 2017).

Cabras ve arkadaşları (1997) siprodinilin, fludioksonilin, pirimetanilin ve tebukanazolun üzümdeki tayinlerine yönelik GC-MS ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, siprodinil için LOD 0,05 mg/kg olarak bulunmuştur. Ayrıca, siprodinilin üzümdeki geri kazanım yüzdeleri %94 – 101 aralığında gözlenmiştir (Cabras ve ark., 1997).

Vaquero–Fernandez ve arkadaşları (2008) tarafından yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak siprodinilin tayinine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Üzüm şırası ve şarap için çalışma aralığı sırasıyla 0,053 – 20 mg/L ve 0,045 – 20 mg/L olarak belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, siprodinilin üzüm şırası ve şarap için sırasıyla LOD değerleri 0,042 mg/L ve 0,034 mg/L, LOQ değerleri ise 0,053 mg/L ve 0,045 mg/L olarak bulunmuştur. Üzüm şırası ve şarap için siprodinilin geri kazanım yüzdelerinin %97 – 99,5 aralığında olduğu gözlenmiştir (Vaquero–Fernandez ve ark., 2008).

Patil ve arkadaşları (2009) tarafından 83 pestisit in tayinine yönelik GC–TOF–MS (gaz kromatografisi uçuş zamanı kütle spektroskopisi) tekniğı kullanılarak siprodinilin kırmızı ve beyaz şarapta LOD değeri sırasıyla 3,0 ng/mL, 2,0 ng/mL ve LOQ değeri sırasıyla 10,0 ng/mL, 7,0 ng/mL bulunmuştur. Kırmızı ve beyaz şarap için siprodinilin geri kazanım yüzdelerinin %62 – 65 aralığında olduğı gözlenmiştir (Patil ve ark., 2009).

Literatürde, siprodinilin tayinine yönelik voltametrik ya da diğ er elektroanalitik yöntemlerle yapılan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, voltametrik yöntem kullanılarak siprodinilin tayinine yönelik araştırmaların yapıldığı bu çalışma literatürdeki boşluğu doldurması açısından önem arz etmektedir.

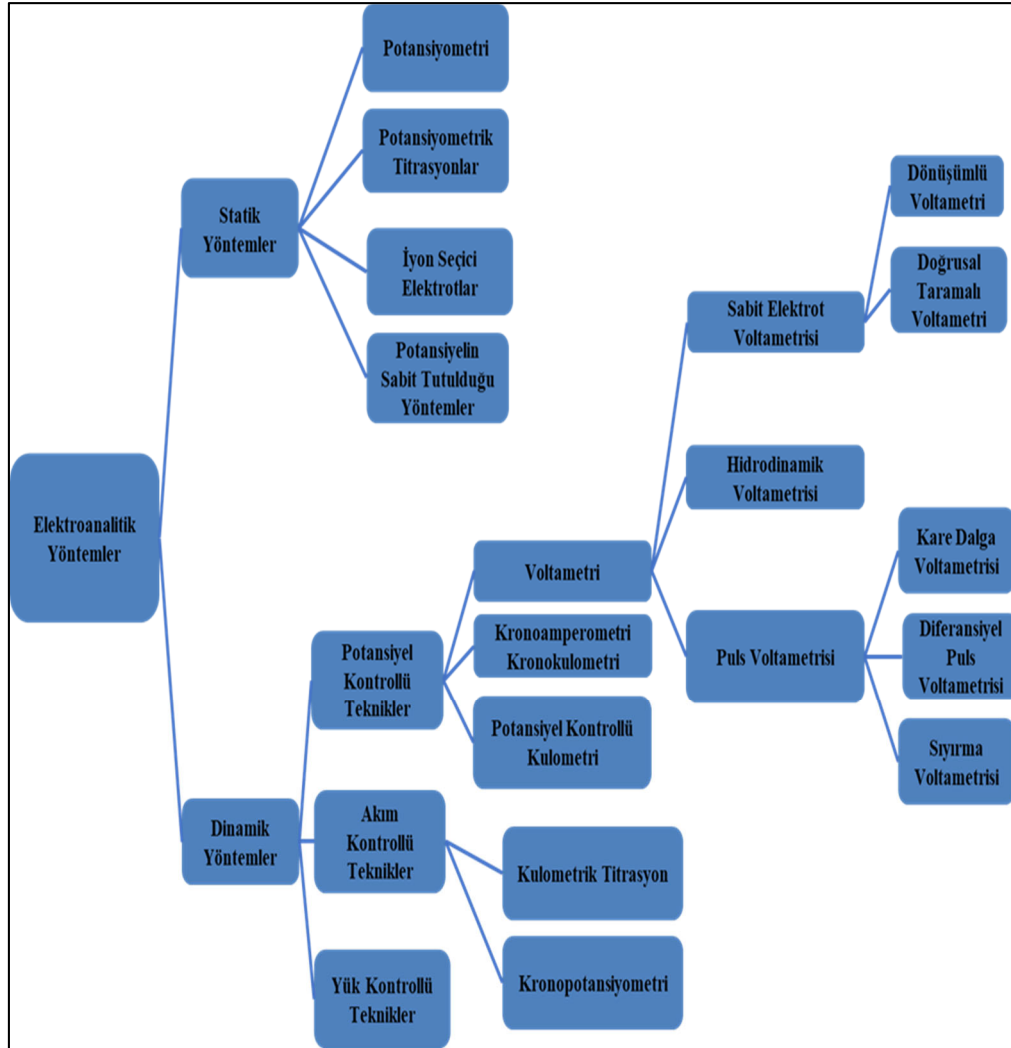
2.2. Elektrokimya Hakkında Genel Bilgiler

Akım, potansiyel ve yük gibi elektriksel faktörlerle etkileşime giren maddelerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değ iş iklikleri konu alan bilim dalına “elektrokimya” denilmektedir (Wang, 2006: 1 – 2). Elektrokimya bilim dalının gelişmesi, Ç ek kimyager Jaroslav Heyrovsky’nin 1922 yılında polarografi tekniğini geliştirmesi ile başlamıştır (Williard ve ark., 1981). Daha sonra bu tekniğı puls teknikleri, kronopotansiyometri, dönüşümlü voltametri ve amperometrik yöntemlerinin geliştirilmesi izlemiştir. 1980’li yılların ortalarından sonra kimyasal veya mekanik yollarla modifiye edilmiş elektrotlar daha etkin ara yüzey oluşturulmasına, duyarlı ve seçici analizlerin yapılmasına olanak sağlamıştır. Bu sayede elektrokimyasal yöntemler çok geniş alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Bagheri ve ark., 2015; Wang, 2006: 1). Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte analitik amaçlı yapılan elektriksel ölçümler endüstri alanındaki kalite kontrolü, biyomedikal analizler, korozyon önleme, elektrokromik malzemelerin üretilmesi, biyosensörlerin geliştirilmesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Bard ve Faulkner, 2001: 19–20).

Seçiciliklerinin ve hassasiyetlerinin yüksek olması, analiz sürelerinin kısa olması, ön işleme duyulan ihtiyacın az olması ve matriks ortamlarda tayin yapılabilmesi gibi nedenlerle elektrokimyasal yöntemler analitik çalışmalar açısından her geçen gün daha çok önem kazanmaktadır. Miktar tayinlerinde kullanılan bu yöntemler indirgenme veya yükseltgenme elektrot tepkimelerindeki aktarılan elektron sayısının belirlenmesinde, adsorpsiyon, tepkime hızı ve denge sabitleri gibi verilerin elde edilmesinde de kullanılmaktadır (Wang, 2006). Ayrıca, elektroanalitik yöntemlerle tayinlerde kullanılan organik çözücülerin miktarlarının

çok az düzeyde olması nedeniyle bu teknikler çevrenin korunması açısından da önem arz etmektedir.

Birçok kimyasal ölçümlerden farklı olarak, elektrokimyasal süreçler elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi elektroanalitik ölçümler, potansiyometrik (statik yöntemler) ve potansiyostatik (dinamik yöntemler) yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Wang, 2006: 1 – 2). Her iki yöntemde de elektrokimyasal hücreyi oluşturmak için en az iki elektrot ve bir elektrolit çözeltisi gerekmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle ölçüm yapılabilmesi için analitin elektroaktif bir tür olması, yani indirgenebilen ya da yükseltgenebilen gruplarının bulunması gerekmektedir. Ancak elektroaktif bir grubu bulunmayan türler de elektroaktif türler vasıtasıyla dolaylı yoldan tayin edilebilmektedirler.



Şekil 2.2. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

Statik yöntemlerden potansiyometri, akımın sıfır ya da sıfıra yakın olduğu yerde potansiyelin (E) derişime (C) bağılı olarak değışmesine dayanan bir yöntemdir. Analitin potansiyometrik yöntemle tayin edilebilmesi için analit içeren elektrolit çözletiyeye bir referans elektrot ve bir de çalışma elektrodu daldırılmalıdır. Diğer taraftan analitin potansiyostatik yöntemiyle tayin edilmesi, çalışma elektrodunun her iki yüzeyindeki derişim farkından meydana gelen akımın ölçülmesiyle gerçekleşmektedir. Potansiyel kontrollü elektroanalitik yöntemler, yüksek duyarlık, seçicilik ve geniş doğrusal çalışma aralığı ile üstünlük sağlarlar. Ayrıca taşınabilir ve ucuz cihaz kullanımı gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntemlerin amacı, incelenen analitin derişimine bağılı olan bir akım elde etmektir. Küçük çözelti hacimlerinde (5 –20 μL) oldukça düşük derişimlere inilebilir.

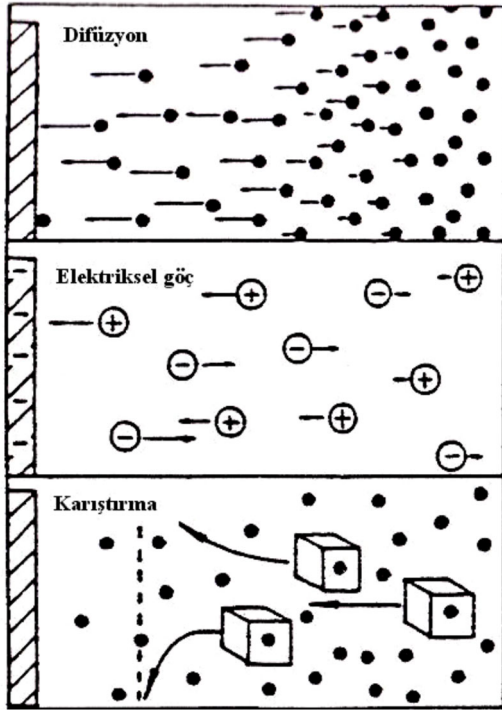
Elektrot yüzeyine kütle taşınması üç farklı yolla gerçekleşir (Skoog ve ark., 2004: 638–640; Wang, 2006: 4 – 5):

Difüzyon; bir çözeltinin iki bölgesi arasında derişim farkı olması durumunda iyonların veya moleküllerin daha derişik bölgeden daha seyrek bölgeye doğru hareket etmesine denir. Difüzyon, derişim farkı kalmayıncaya kadar devam eder. Şekil 2.3'te yüzeyden uzaklığa bağılı olarak derişim değışiminin temsili diyagramı verilmiştir.

Elektriksel göç; bir elektriksel alanın etkisiyle iyonların hareket etmesine denir. Şekil 2.3'te göç sonucu anyonlar pozitif elektroda katyonlar ise negatif elektroda çekildiğı gösterilmiştir. Elektriksel göç, bir hücre içindeki çözeltide kütle aktarımının ana sebebidir. Elektrokimyasal yöntemlerin çoğunda analit türünün göçü istenmez. Bunun yerine negatif yüklü elektrotta anyonların ve katyonların indirgenmesi ve pozitif yüklü elektrotta katyonların ve anyonların yükseltgenmesi istenilir. Destek elektrolitin derişimini arttırarak analit göçü en aza indirilebilir.

Konveksiyon; maddelerin mekanik yollarla bir elektroda doğru ve elektrottan dışarıya taşınmasına denir. Karıştırma, çalkalama veya sarsma gibi olaylarla meydana getirilen konveksiyona zorlamalı konveksiyon, sıcaklık ve yoğunluk farkından kaynaklanan konveksiyona doğal konveksiyon denir.

Kütle taşınmasının farklı türleri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

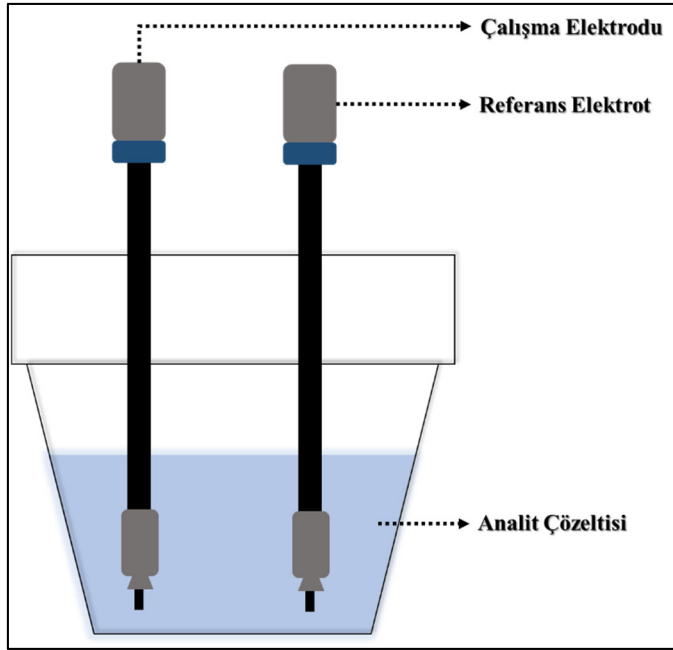


Şekil 2.3. Elektrot yüzeyine kütle taşınma yolları (Wang, 2006: 6)

2.2.1. Elektrokimyasal sistemler

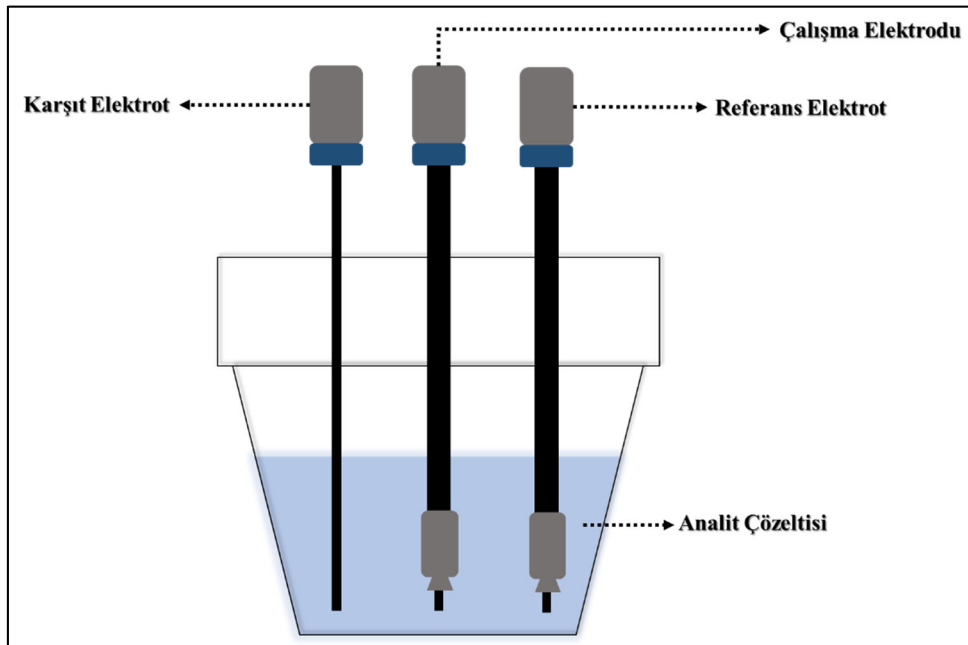
Hücre

Elektrokimyasal hücreler, çalışılan analit ile reaksiyon vermeyen cam, teflon ve polietilenden gibi malzemelerden üretilir. Bu hücreler ikili ve üçlü elektrot sistemlerini içerebilirler. İkili elektrot içeren elektrokimyasal hücre Şekil 2.4’de görüldüğü gibi bir çalışma (indikatör) elektrodu ve bir karşılaştırma (referans) elektrodu içerir.



Şekil 2.4. İki elektrotlu hücrenin şematik gösterimi

Üçlü elektrokimyasal hücre sistemlerinde ise çalışma (indikatör) elektrodu, referans elektrot ve karşıt (yardımcı) elektrot kullanılır.



Şekil 2.5. Üçlü elektrotlu hücrenin şematik gösterimi

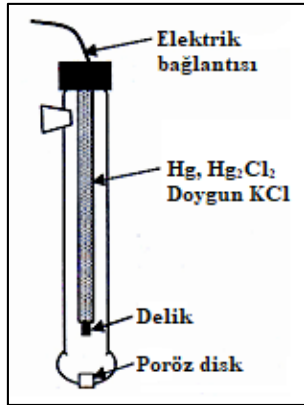
Referans Elektrotlar

Referans elektrotlar sabit bir potansiyele sahip polarize olmayan elektrotlardır. Bu nedenle, bu elektrotlar çalışma elektrodunun potansiyelinin bağıl olarak ölçülmesine olanak sağlayan elektrotlardır (Wang, 2006: 115).

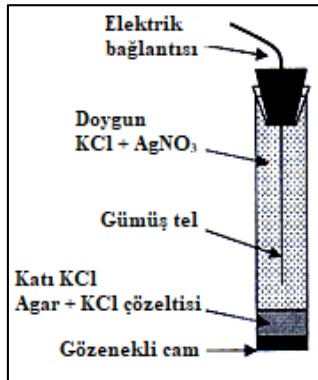
İdeal bir referans elektrot şu özelliklere sahiptir (Skoog ve ark., 2004; Bard ve ark., 2008):

- Nernst eşitliğine uygun davranış gösterir ve tersinirdir.
- Zamanla değişmeyen potansiyele sahiptir.
- Küçük bir akıma maruz kaldığında potansiyelini korur.

Sulu ortamlarda yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan referans elektrotlar kalomel elektrot ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrottur. Bu elektrotların şekilleri sırasıyla Şekil 2.6. ve Şekil 2.7’de verilmektedir.



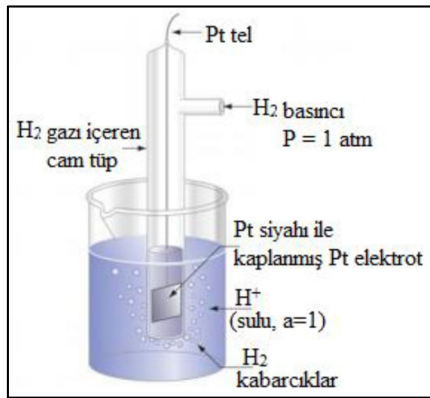
Şekil 2.6. Kalomel elektrot



Şekil 2.7. Ag/AgCl elektrot

Kalomel elektrot potansiyeli $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ tepkimesi ile belirlenirken, gümüş klorür ile doymuş potasyum klorür çözeltisine, gümüş elektrodun daldırılmasıyla elde edilen gümüş/gümüş klorür elektrodu $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$ tepkimesi ile gösterilir. Referans elektrotlar ticari olarak kolaylıkla temin edilebilir.

Laboratuvar şartlarında kullanımı zor olduğundan yaygın olarak kullanılmayan kuramsal standart hidrojen elektrodu (SHE) referans elektrotların temeline örnek olarak verilebilir. Bu elektrodun yapısı Şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Standart hidrojen elektrot

Standart hidrojen elektrot potansiyeli $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ reaksiyonu ile belirlenir.

Karşıtlı Elektrotlar

Kimyasal olarak inert olan ve elektrik akımını ileten malzemeden yapılan karşıtlı elektrotlar, elektrokimyasal hücre sisteminde referans elektrodun polarize olmasını engelleyerek elektrik akımını çalışma elektroduna aktaran elektrotlardır.



Şekil 2.9. Platin tel karşıtlı elektrotlar

Karşıt elektrot olarak genellikle platin tel elektrotlar kullanılmaktadır (Şekil 2.9). Ayrıca, bazı durumlarda altın ve grafitten üretilen elektrotlar da karşıt olarak kullanılabilir (Bard ve ark., 2008).

Çalışma Elektrotları

Elektron transferlerinin ve elektrokimyasal tepkimelerinin gerçekleştiği ve analitin tayin edildiği elektroda çalışma elektrodu denir. Çalışma elektrodu yüzeyine uygulanan potansiyelle organik veya inorganik bir türün indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur.

Çalışma elektrotlarının yapımında kullanılan malzemeler voltametrik işlemlerin performansını ciddi bir şekilde etkilemektedir (Wang, 2006: 123). Bu nedenle, geçmişten günümüze kadar çok farklı malzemeler kullanılarak çeşitli çalışma elektrotları geliştirilmiştir. İlk olarak Çek kimyager Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilen civa elektrot ile polarografinin temelleri atılmış ve günümüze kadar civadan çok farklı materyallerden değişik geometrik yapılarda çalışma elektrotları kullanılmıştır (Williard ve ark., 1981). Civa, altın, platin, camsı karbon ve bor doblanmış elektrotlar gibi yaygın kullanılan çalışma elektrotları (Wang, 2006: 123) ile günümüzde 2000’li yılların başından itibaren kullanılmaya başlanan karbon temelli grafen elektrotlar önemli çalışma elektrotlarına örnek olarak verilebilir. Ayrıca, karbon temelli elektrotlar ile bazı nano malzemeler (Zhan ve ark., 2017), iletken polimerler (Huang ve ark., 2017), organik ve inorganik maddeler (Bayraktepe ve ark., 2017) karıştırılarak modifiye çalışma elektrotları elde edilmektedir. Bu tarz modifiye çalışma elektrotları voltametrik çalışmaların gelişmesinde önemli rol oynamaktadırlar.

Voltametrik çalışmalarda kullanılacak olan çalışma elektrodunun çalışma potansiyel aralığı önem arz etmektedir. Çünkü, pozitif potansiyel yönünde yapılan çalışmalarda platin, altın ve karbon elektrotlar kullanılırken, negatif potansiyel yönünde ise civa elektrot yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, karbon temelli elektrotlar kısmen hem negatif hem de pozitif potansiyel yönü taramalarında kullanılabildikleri için tercih edilmektedirler.

Polarografi çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Polarografik yöntemlerde

polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda birkaç mikro metre olan mikro elektrotlar kullanılır. Son zamanlarda ultra mikro elektrotlar büyük ilgi görmektedirler (Bard ve ark., 2008; Jo ve ark., 2017).

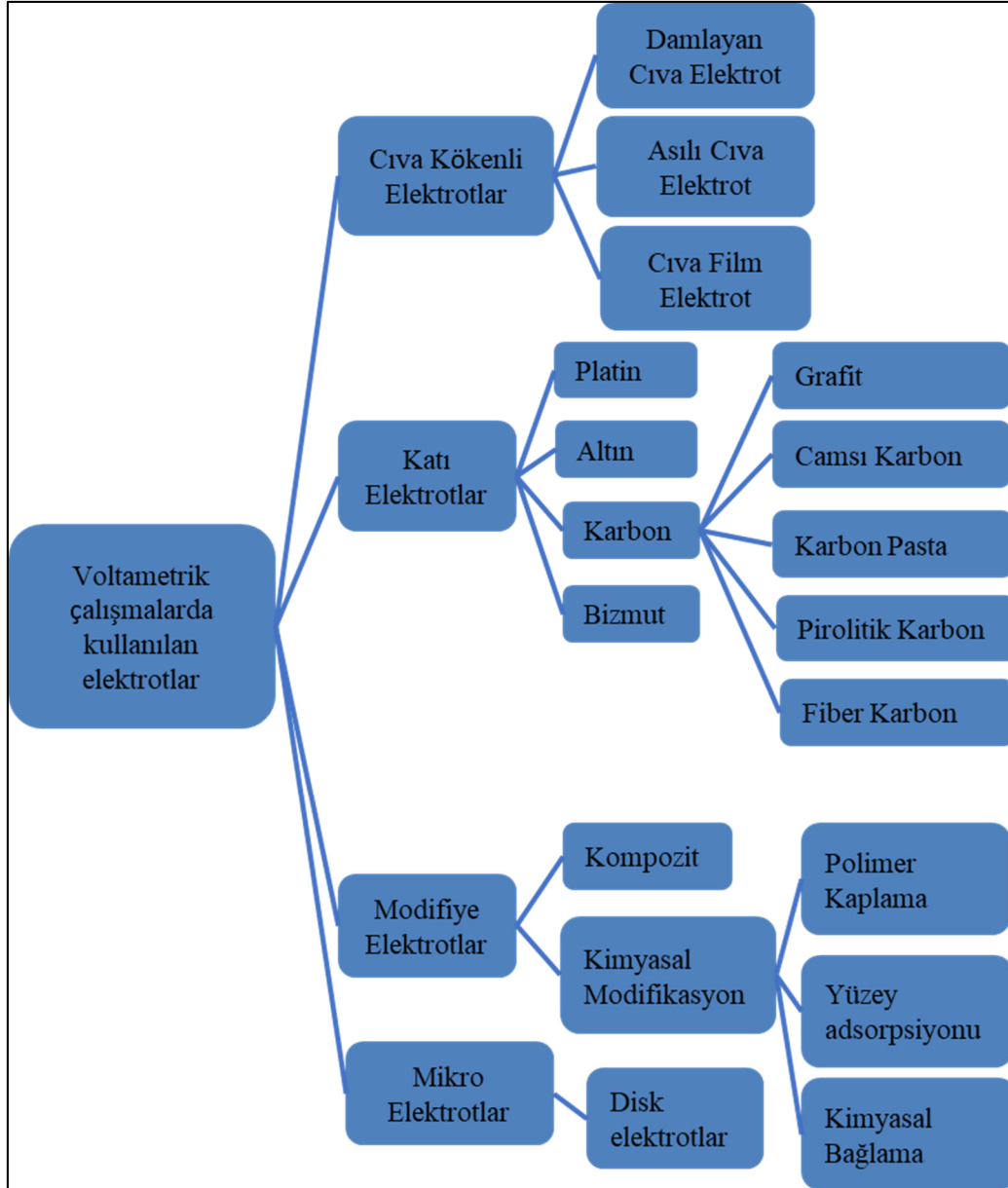
İdeal bir çalışma elektrodu şu özelliklere sahip olmalıdır: düşük ohmik direnç, geniş bir çalışma potansiyeli aralığı, kimyasal tepkimeye girmeme özelliği (inert olma), düşük artık akım, elektrot yüzeyinin homojen olması, kolaylıkla üretilebilme, düşük maliyet ve düşük toksisite (Merkoçi ve Alegret, 2007).

Uzun süreli yapılan çalışmalarda elektrodun yüzeyi kirlenebilmektedir. Buna neden olan bazı faktörler aşağıda verilmiştir;

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

Yukarıda bahsedilen kirlenmelerin meydana gelmesi sonucunda kullanılmakta olan çalışma elektrodunun yüzeyindeki aktif kısım azalabilmektedir. Ayrıca, elektroaktif türün indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu ortaya çıkan pik akımı da düşebilmektedir.

Voltametrik tekniklerde kullanılan çalışma elektrotlarını civa elektrotlar, katı elektrotlar, modifiye elektrotlar ve mikro elektrotlar olmak üzere dört ana başlıkta toplayabiliriz (Şekil 2.10)

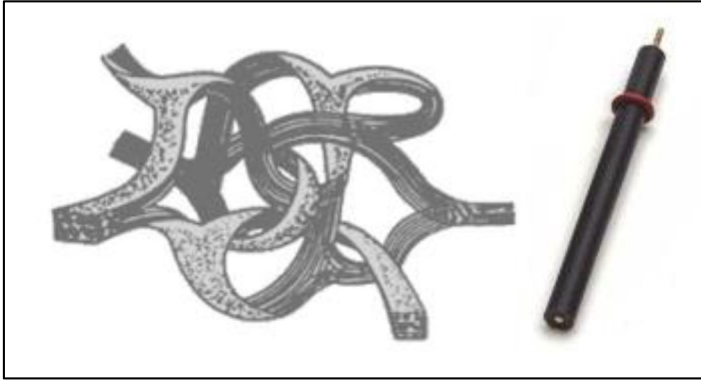


Şekil 2.10. Çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması

Siprodinilin elektrokimyasal davranışının incelendiği bu çalışmada, camsı karbon elektrodu ve karbon pasta elektrodu çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır. Karbon elektrotlar düşük maliyete, geniş çalışma potansiyeli aralığına, kimyasal tepkimeye girmeme özelliğine (inert olma) sahiptirler. Aşağıda voltametrik analizlerde yaygın olarak kullanılan camsı karbon elektrot (GCE) ve karbon pasta elektrotun (CPE) özellikleri detaylı olarak açıklanmaktadır.

Camsı Karbon Elektrot

Camsı karbon elektrotlar (GCE), polimerik (fenol–formaldehit) reçinenin inert atmosferde kontrollü olarak ısıtılmasıyla hazırlanmaktadır. Bu elektrodun karbonizasyonu oksijen, azot ve hidrojen uzaklaştırıldıktan sonra 300 –1200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda sağlanmaktadır. Bu nedenle, camsı karbon elektrotlar yüksek sıcaklığa ve kimyasal tepkimelere karşı dirençlidirler. Camsı karbonun fiziksel özellikleri diğer karbon yapılarından farklıdır. Özellikle yüzeyinde daha küçük gözenekler bulunduğu için, camsı karbon elektrot diğer karbon türlerine göre daha sık kullanılmaktadır. Camsı karbon elektrotun, rastgele yerleşmiş çarpraz bağlı levhalara benzeyen üç boyutlu yapısı Şekil 2.11’de verilmektedir.



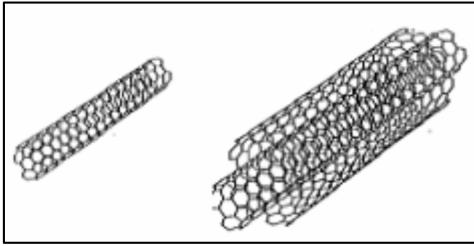
Şekil 2.11. Camsı karbon elektrot ve üç boyutlu yapısı

Camsı karbon elektrotların yüzeylerini aktive etmek ve yüksek tekrarlanabilirlik sağlamak için voltametrik çalışmalardan önce bir ön işleme tabi tutulur. Bu işlemde yaygın olarak alümina kullanılarak camsı karbon elektrodun yüzeyi parlatılır. Daha sonra elektrodun yüzeyi saf su ile yıkanarak çalışma elektrodu kullanıma hazır hale getirilir. Bunlara ek olarak camsı karbon elektrodun yüzeyi kimyasal ve fiziksel modifikasyonlara tabi tutularak daha duyarlı ve tekrarlanabilir akımlar veren yeni modifiye camsı karbon elektrotlarla çalışmalar yapılmaktadır (Zhao ve ark., 2016; Tang ve ark., 2016).

Karbon Pasta Elektrodu

Karbon pasta elektrotlar kolay hazırlanabilme, yenilenebilen yüzeye sahip olma ve yüzeylerinin kolay modifiye edilebilmesi gibi özellikleriyle günümüzde yaygın olarak

kullanılmaktadırlar. Bu elektrotlar, grafit tozunun çeşitli organik bağlayıcılarla (mineral yağı, parafin yağı, silikon yağı, bromonaftalin vb.) karıştırılmasıyla elde edilmektedirler (Wang, 2006: 132). Bağlayıcı sıvıların seçiminde düşük uçuculuk, saflık ve ekonomik olma gibi özellikler göz önünde bulundurulmalıdır. Bağlayıcı maddelerin çözünürlüğü, elde edilen karbon pasta elektrotlarının tekrarlanabilirliklerini ve duyarlılıklarını etkileyebilmektedir. Elektrotların performansı, elektron transfer hızı ve zemin akımı düşünüldüğünde elektrot yapımında genelde %70 – 85 karbon tozu ile %30 – 15 bağlayıcı kullanılmaktadır (İnam ve ark., 2013; Rubianes ve Rivas, 2013). Karbon pasta elektrotlar, hazırlanan pastanın 2 – 4 mm çapındaki cam veya teflon boruların içerisine doldurulmasıyla elde edilirler. Bu elektrotlar ile düşük derişimlerdeki veya karmaşık ortamlardaki analitlerin tayini kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 2.12’de tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin yapıları verilmektedir.



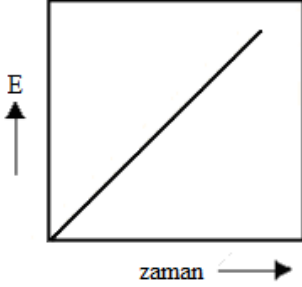
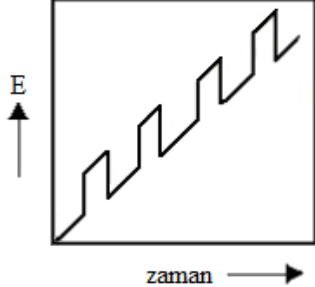
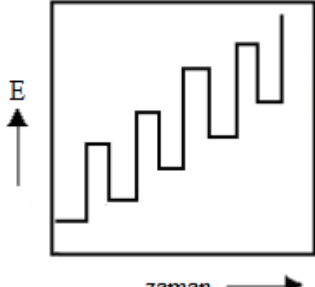
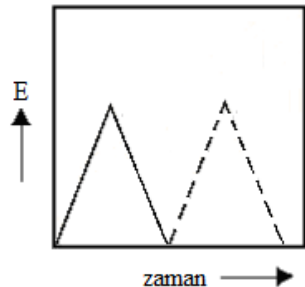
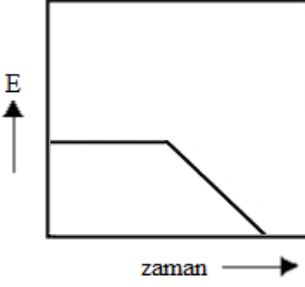
Şekil 2.12. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin yapıları

2.2.2. Voltametrde kullanılan uyarma sinyalleri

Elektroanalitik yöntemlerden biri olan voltametrik işlemler, elektroaktif maddelere uygulanan potansiyel taraması sonucu elde edilen pik akımlarının oluşturduğu voltamogramlara dayanmaktadır. Bu voltamogramlar sayesinde nitel ve nicel analizler yapılabilmektedir. Voltametrik yöntemlerde uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olan akım ölçülmektedir, $I = f(E)$ (Settle, 1997: 711).

Uyarma sinyallerine göre voltametrik değişik isimler alırlar. Bunlardan en çok bilinenleri dönüşümlü voltametri (CV), diferansiyel puls voltametrisi (DPV) ve kare dalga voltametrisi (SWV) yöntemleridir. Örneğin, dönüşümlü voltametrde üçgen dalga, kare dalga voltametrisinde kare dalga, polarografide ise doğrusal potansiyel uyarma sinyali kullanılmaktadır. Bazı voltametrik yöntemler ve uyarma sinyalleri Çizelge 2.1’de görülmektedir.

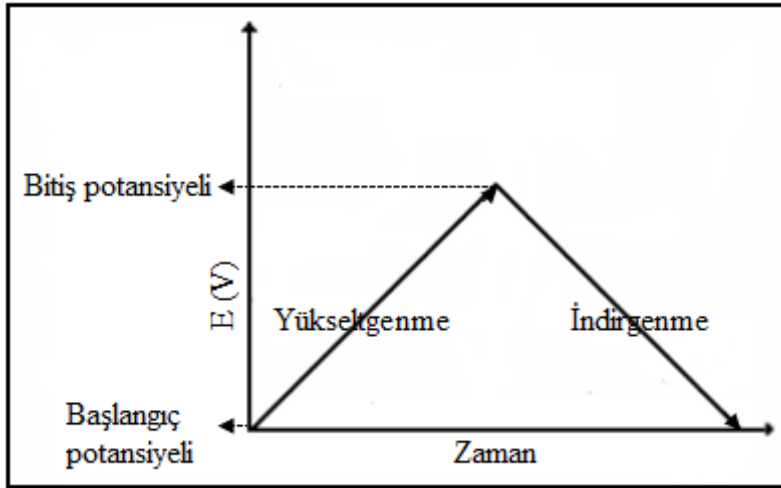
Çizelge 2. 1. Bazı voltametrik yöntemler ve uyarma sinyalleri (Skoog ve ark., 2004)

İsim	Voltametrinin Tipi	Potansiyel Uygulama Şekli
(a) Doğrusal taramalı	Polarografi Hidrodinamik Voltametri	
(b) Diferansiyel plus	Diferansiyel puls polarografisi	
(c) Kare dalga	Kare dalga voltametrisi	
(d) Üçgen	Dönüşümlü voltametri	
(d) Doğrusal taramalı	Sıyırılmalı voltametri	

Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal tepkimeler hakkında kalitatif bilgi elde etmek için en çok kullanılan tekniktir. Bunun nedeni, elektrot tepkimesindeki redoks işlemlerinde tepkime mekanizmasının, ara ürünlerinin ve tepkime ürünlerinin kararlılığının incelenmesinde kullanılmasıdır (Wang, 2006: 29). Bu yöntem, kantitatif tayinlerde ise nadiren kullanılmaktadır.

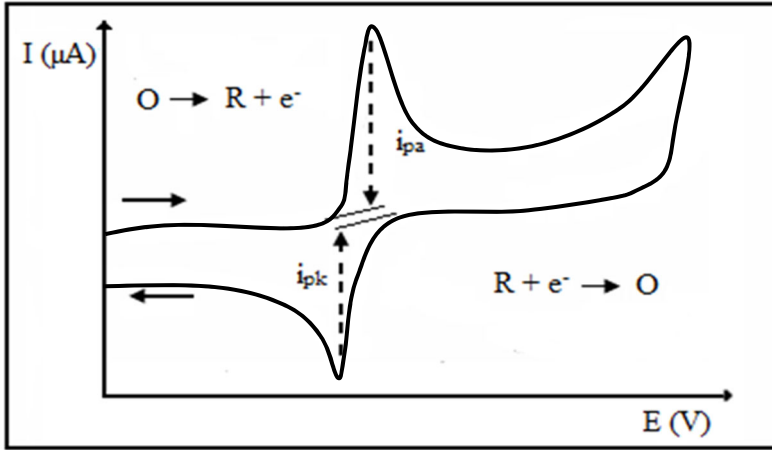
Dönüşümlü voltametri, çalışma elektroduna ileri ve geri yönde farklı tarama hızlarında uygulanan potansiyel ile oluşan akımın ölçülmesini temel almaktadır. Dönüşümlü voltametrideki en önemli parametreler katodik ve anodik yöndeki piklere ait pik akımları (i_{pk} , i_{pa}) ve pik potansiyelleridir (E_{pk}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



Şekil 2.13. Dönüşümlü voltametriye yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinin grafiksel gösterimi

Tersinir Reaksiyonlar

Dönüşümlü voltametriye çözelti ortamında indirgenebilir 'O' türü bulunduğunda ileri yöndeki taramada maddenin indirgenmiş türü 'R' bir katodik pik (E_{pk}) oluştururken, geri yöndeki potansiyel taramada ise bu indirgenmiş türün tekrar yükseltgenmesinden bir anodik pik (E_{pa}) gözlenebilir.



Şekil 2.14. Bir dönüşümlü voltamogram. i_{pa} : anodik pik akımı i_{pk} : katodik pik akımı (O: yükseltgenmiş tür, R: indirgenmiş tür)

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenen bu elektrot tepkimesinin tersinir olabilmesi için aşağıda verilen eşitliğe uyması gerekmektedir.

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pk}| = 2,303 \frac{RT}{nF} \quad (2.1)$$

Verilen eşitliğe göre elektron transferinin gerçekleştiği tersinir redoks reaksiyonlarında, 25 °C’de transfer edilen elektron sayısı n olarak alındığında anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark $\Delta E_p = 0,0592/n$, V değerine eşit olmalıdır. Böylece, $E_{pa} - E_{pk}$ farkı kullanılarak, Nerst eşliğinde n aktarılan elektron sayısı belirlenebilmektedir (Wang, 2006: 32).

Tersinir bir tepkime için derişim pik akımı Randles–Sevcik eşitliğiyle gösterilir. Bu eşitlik aşağıda yer almaktadır (Wang, 2006: 32):

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

Burada,

i_p : Pik akımı (A)

C : Elektroaktif türün derişimi (mol/cm³)

A : Elektrot yüzey alanı (cm²)

D : Difüzyon katsayısı (cm²/s)

v : Tarama hızı (V/s)

n : Aktarılan elektron sayısı

Yukarıdaki eşitlikte görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif türün derişimi ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır (Bard ve Faulkner, 2001).

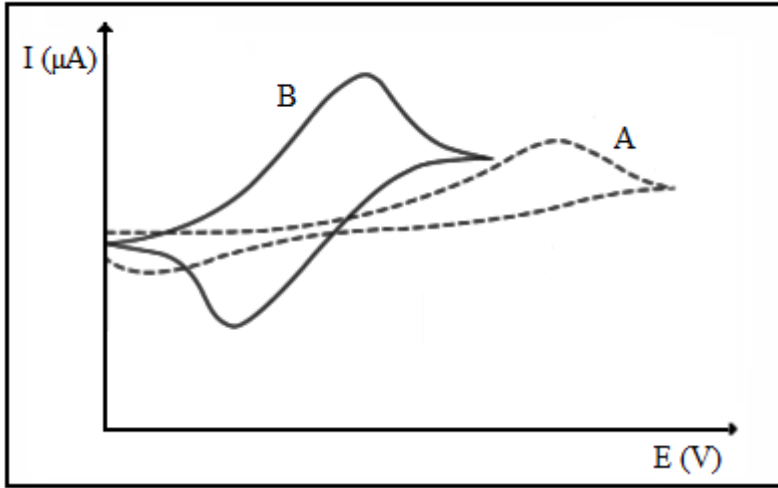
Elektrokimyasal bir tepkimede tersinirlik testi yapabilmek için dönüşümlü voltametri çalışmalarından elde edilen veriler kullanılır. Bu doğrultuda, tarama hızının kareköküne karşı pik akımı grafiğe geçirildiğinde, grafiğin doğrusal olması ve orijinden geçmesi bu reaksiyonun tersinir olduğunu gösterir.

Yukarıdaki bilgiler ışığında, bir reaksiyonun tersinir olması için gereken ölçütler aşağıda özetlenmiştir:

- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = 59/n \text{ mV}$
- $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$
- $|i_{pa} / i_{pk}| = 1$
- $i_p \propto v^{1/2}$
- E_p, v den bağımsızdır.

Tersinmez ve Yarı Tersinir Reaksiyonlar

Dönüşümlü voltametrinde indirgenebilir ‘O’ türü ileri yönde potansiyel taraması yapılırken indirgenmiş ‘R’ türünü oluşturarak bir katodik pik (E_{pk}) ortaya çıkarıyor ve geri yöndeki potansiyel taramasında ise herhangi bir anodik pik (E_{pa}) gözlenmiyorsa bu tür tepkimeler tam tersinmez tepkimelerdir. Yani tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri taramada herhangi bir pik gözlenmez. Ancak tersinmez bir tepkimede tarama hızı düşükken elektron aktarım hızı yüksek olduğunda sistem tersinir gibi görülebilmektedir. Tarama hızı arttırıldıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşmasıyla ΔE_p değerinin büyümesi tersinmezliğin bir göstergesi olarak düşünülebilir.



Şekil 2.15. Tersinmez (A eğrisi) ve yarı tersinir (B eğrisi) dönüşümlü voltamogramları

Şekil 2.15’de de görüldüğü gibi tersinmez elektrot tepkimelerinde ileri yöndeki taramada bir pik oluşurken geri taramadaki belirgin bir pikin oluşmadığı gözlenmektedir. Diğer taraftan, yarı tersinir reaksiyonlarda ise ileri ve geri yönlerdeki taramalarda pikler oluşmaktadır (Wang, 2006: 34 – 35). Bu pikler arasındaki ΔE_p tersinir reaksiyonlara göre daha fazladır.

Sonuç olarak, bir reaksiyonun tersinmez ya da yarı tersinir olması için gereken ölçütler şu şekilde gösterilebilir:

Tersinmez tepkime kriterleri;

- Geri yöndeki potansiyel taramasında pik gözlenmez.
- $i_p \propto \nu^{1/2}$
- 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.

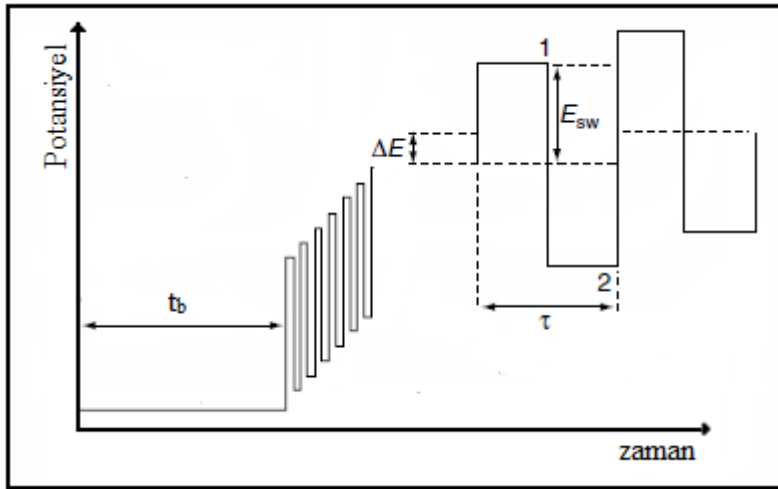
Yarı tersinir tepkime kriterleri;

- $i_p \propto \nu^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
- $I_{pa}/I_{pk} = 1$ dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)
- $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , ν ile artar.
- E_{pk} , ν ’nin artması ile negatif değerlere kayar.

Kare dalga voltametrisi

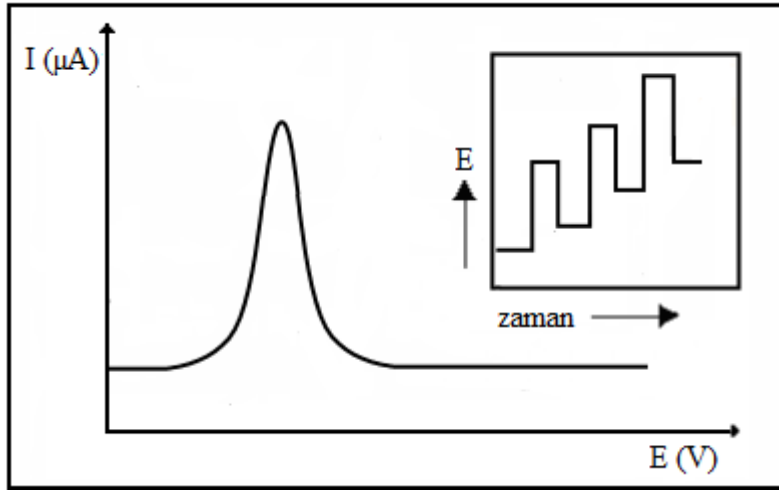
Geoffrey Barker tarafından 1960'ların sonunda geliştirilen kare dalga voltametrisi tekniğinin en önemli özelliği hızlı ve duyarlı elektroanalitik tekniklerden olmasıdır (Osteryoung ve Osteryoung, 1985:101). Bu teknikte analiz süresi oldukça kısadır ve tam bir voltamogram birkaç saniyede kaydedilebilmektedir. Kinetik çalışmalarda bu hızlı tarama özelliğinden yararlanılmaktadır.

Kare dalga voltametrisinin potansiyel–zaman dalga şekli simetrik kare dalgalardan oluşur. Bir kare dalganın tamamlanma süresi olan periyod τ ile gösterilir. Genellikle periyod yerine $1/\tau$ a eşit olan frekans (f) kullanılır. Frekansın artması ve buna bağlı olarak periyodun azalmasıyla kare dalga pik akımı ve hassasiyet artar. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına basamak potansiyeli adı verilir ve ΔE_s ile gösterilir. Bir kare dalganın en alt ve en üst noktaları arasındaki farkın yarısına ise kare dalga genliği (E_{sw}) denir (Wang, 2006: 80 – 81).



Şekil 2.16. Kare dalga voltametrisinde sinyaller

Kare dalga voltametrisinde ileri puls için ölçülen akım i_1 ve geri puls için ölçülen akım i_2 olmak üzere bu iki akım arasındaki fark kare dalganın net akımı Δi 'dir. Potansiyele karşı Δi (net akım) grafiğe geçirildiğinde elde edilen voltamogram Şekil 2.18'de görüldüğü gibi pik şeklindedir.



Şekil 2.17. Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyali ve elde edilen bir kare dalga voltamogramı

Kare dalga voltametrisinde akım analizi yapılan elektroaktif maddenin derişimi ile orantılı olarak değişir.

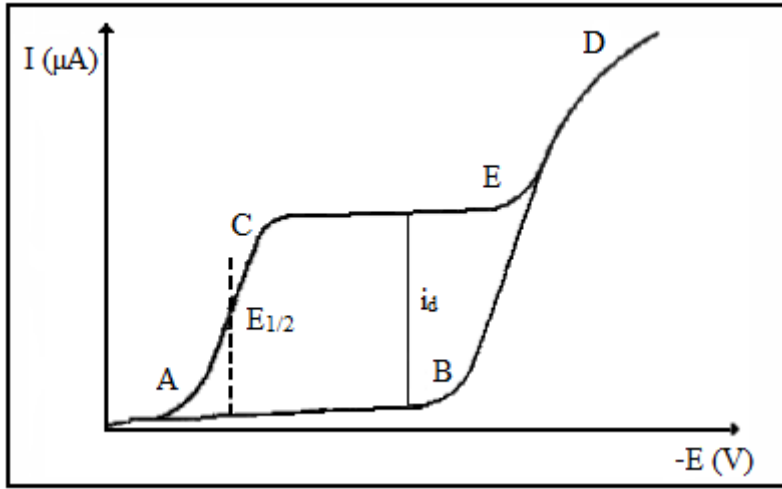
2.2.3. Biriktirme ve sıyırma teknikleri

Biriktirme ve sıyırma teknikleri elektroanalitik yöntemler arasında duyarlılığı en yüksek olan tekniklerdir. Eser düzeydeki elektroaktif analit ilk basamakta karıştırılan bir çözeltide, belirli bir sürede, elektrot yüzeyinde biriktirilir. Bu işleme ön zenginleştirme işlemi de denilmektedir. Daha sonraki basamakta karıştırma ve elektroliz durdurulur, elektrot üzerinde biriktirilen analit potansiyel taramasıyla elektrot yüzeyinden sıyrılırak uygun voltametrik yöntemlerden biriyle tayin edilir. Biriktirme ve sıyırma teknikleri, elektrokimyasal teknikler içerisinde en düşük tayin sınırına sahip olan tekniklerdir. Hazırlanan numune miktarı çok az olmasına rağmen hassasiyet ve seçicilik son derece yüksektir (Wang, 2006). Sıyırma yöntemleri eser düzeylerdeki madde tayinlerine olanak sağladıklarından birçok farmasötik ve zirai ilaç etken madde analizlerinde kullanılmaktadır. (Rezaei ve ark., 2013; Gupta ve ark., 2011).

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV), katodik sıyırma voltametrisi (CSV) ve adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads.SV) yaygın olarak kullanılan sıyırma yöntemleridir.

2.2.4. Voltametric nitel analiz

Voltametri çalışmalarında nitel analiz yapabilmek için öncelikle elektroaktif maddelere potansiyel taraması yapılır. Örneğin normal polarografide olduğu gibi bu tarama sonucunda elde edilen akımın grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan S-dalgasının yarı dalga potansiyelinden ($E_{1/2}$) nitel analiz yapılır. Aynı analiz DPP'den elde edilen pik potansiyellerine (E_p) dayalı olarakta gerçekleştirilir.



Şekil 2.18. Normal polarografide elde edilen S-dalgası

S-dalgasının yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele yarı dalga potansiyeli denir ve bu potansiyel $E_{1/2}$ ile gösterilir. Farklı elektroaktif maddeler için belli ortamlarda $E_{1/2}$ değerleri farklılık gösterir. “Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği” olarak bilinen potansiyel akım ilişkisi aşağıda verilmiştir:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.3)$$

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)

Yukarıdaki formüle göre, akım şiddetinin, difüzyon akımının yarısına eşit olması durumunda ($i = i_{d/2}$); $\ln [(i_d - i)/i] = 0$ olduğu için uygulanan potansiyel yarı dalga potansiyeline eşit ($E = E_{1/2}$) olur. Bu eşitliğe göre elektroaktif maddelerin yarı dalga potansiyelleri maddenin derişimine bağı değil sadece ortamın pH'sına ve destek elektrolitin cinsine bağıdır.

İki elektroaktif maddenin birbirinden ayrılabilen voltametrik dalga verebilmeleri için bu maddelerin $E_{1/2}$ değerleri arasında 100 mV'tan fazla bir farkın olması gerekir. Bu değerler arasındaki farkın 100 mV'tan daha az olması durumunda iki dalga birbiri ile örtüşür. Örtüşen dalgaları birbirinden ayırmak için ortamın pH'sı veya destek elektrolit türü değiştirilir ya da ortama analizi yapılacak maddelerden biri ile kompleks oluşturabilen bir ligand eklenir.

2.2.5. Voltametrizde nicel analiz

Voltametrik çalışmalardaki nicel analizlerde kullanılan difüzyon akımı, sınır akımı ile artık akım arasındaki farkına eşittir. Bu akım elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır. Ayrıca voltametrik çalışmalardaki analitin ihmal edilebilecek bir kısmı elektrolizlendiği için madde tüketimi söz konusu değildir. Damlayan civa elektrotunun kullanıldığı normal polarografide difüzyon akımının nelere bağı olduğu aşağıdaki denklemle verilmiştir:

$$i_d = 607nFD^{1/2}Ct^{1/6}m^{2/3} \quad (2.4)$$

Burada,

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

Deneyler aynı koşullarda yapılırsa, derişimden başka bütün değişkenler sabit hale gelir ve yukarıdaki denklem aşağıdaki şekli alır.

$$i_d = k \cdot C \quad (2.5)$$

Elektroaktif türün derişimi (C) ile difüzyon akımı (i_d) doğru orantılı olarak arttığından voltametrik yöntemler nicel analizlerde kullanılabilir. Aşağıdaki yöntemler kullanılarak voltametrik tekniklerle nicel analiz yapılabilir;

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

Doğrudan karşılaştırma yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin bilinen derişimde bir çözeltisi hazırlanır (standart çözeltisi) ve bu çözeltinin voltamogramı alınır. Daha sonra içindeki analit derişimi hesaplanmak istenen çözeltinin voltamogramı alınır. Her iki voltamogramdan çözeltilerin difüzyon akımları ölçülür ve orantı ile bilinmeyen derişim hesaplanır.

Kalibrasyon grafiğı yöntemi

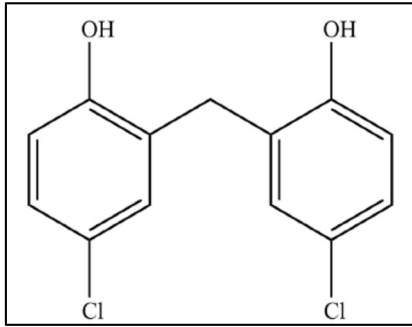
Tayini yapılmak istenen analitin saf bileşeni alınıp bundan bilinen derişimlerde çözeltiler hazırlanır. Daha sonra her bir çözeltinin voltamogramı alınır ve difüzyon akımları ölçülür. Bu derişimlere karşılık gelen difüzyon akımları grafiğı geçirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilir. Bilinmeyen derişimdeki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

Standart ilave yöntemi

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

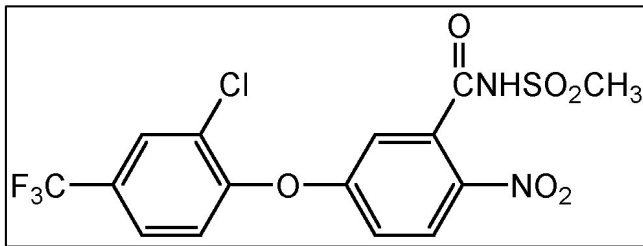
2.3. Pestisitlerin Elektrokimyasal Yöntemlerle Tayinlerine Yönelik Çalışmalar

Sipa ve arkadaşları (2018), β -cyclodextrin (β -CD) ile çok duvarlı karbon nanotüpü modifiye ederek camı karbon üzerinde kare dalga adsorptif voltametri (SWAdSV) yöntemi ile diklorofen pestisitinin tayinini yapmışlardır. Kalibrasyon grafiğinden doğrusal çalışma aralığı $5,0 \times 10^{-8}$ mol/L ve $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca gözlenebilirlik sınırını $1,4 \times 10^{-8}$ mol/L olarak bulmuşlardır.



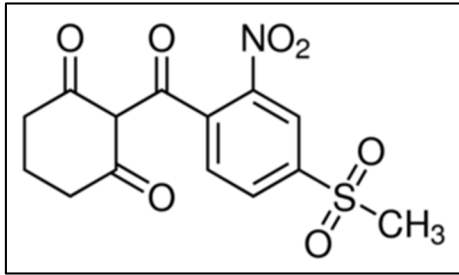
Şekil 2.19. Diklorofen pestisitinin moleküler yapısı

Demir ve İnam (2017) yaptıkları çalışmada fomesafen pestisitinin tayini için elektrokimyasal yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri kullanarak fomesafen için -540 mV'da (Ag/AgCl) indirgenme piki gözlenirken yükseltgenme piki gözlenmemiştir. Kare dalga sıyırma voltametri kullanılarak yapılan fomesafenin analitik tayini için deneysel parametreler optimize edilmiştir. Kalibrasyon grafiği çizilerek LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $0,089$ mg/L ve $0,297$ mg/L bulunmuştur. Bu yöntem şeftali suyu, vişne suyu ve göl suyu gibi doğal numunelere uygulanmıştır. Kesinlik, doğruluk ve seçicilik açısından yöntemin fomesafen tayini için uygun olduğu görülmüştür.



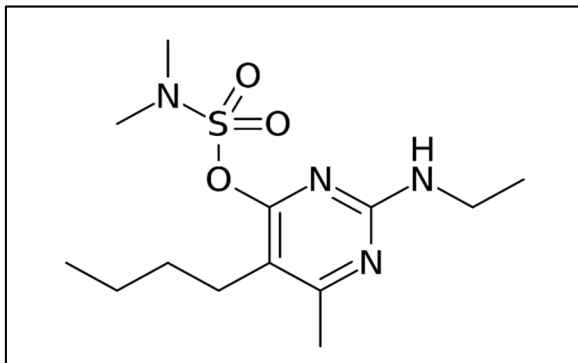
Şekil 2.20. Fomesafen pestisitinin moleküler yapısı

Deroco ve arkadaşları (2017) mesotrione pestisitinin tayinine yönelik yaptıkları çalışmada kare dalga voltameterisi (SWV) yöntemini uygulamışlardır. Bunun için çalışma elektrodu olarak katyonik sürfaktan setilrimetilamonyum bromür (CTAB) varlığında siyah karbon ile modifiye edilmiş camı karbon elektrodu kullanmışlardır. Parametreler optimize edilerek LOD değeri 0,026 $\mu\text{mol/L}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem kullanılarak mesotrione'nin çeşme suyu, doğal göl suyu ve şeker kamışı gibi doğal numunelerdeki tayini gerçekleştirilmiştir.



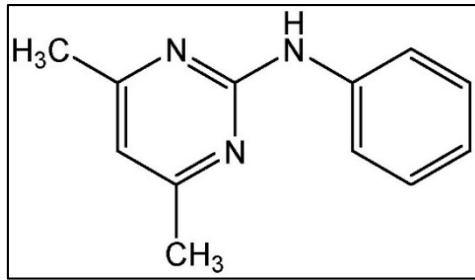
Şekil 2.21. Mesotrione pestisitinin moleküler yapısı

Demir ve İnam (2016) bupirimate fungusitinin tayinine yönelik yaptıkları çalışmada kare dalga sıyırma voltameterisi (SWSV) yöntemini uygulamışlardır. Bunun için çalışma elektrodu olarak kullanılan asılı civa damla elektrodu (SHMDE) üzerinde bupirimate'nin indirgenme pikinin -1320 mV ' da (Ag/AgCl) gözlemlendiği bildirilmiştir. Gerekli deneysel parametreler optimize edildikten sonra doğrusal çalışma aralığı $0,013 \text{ mg/L} - 0,043 \text{ mg/L}$ olarak bulunmuştur. Daha sonra LOD değeri $4,0 \mu\text{g/L}$ ve LOQ değeri $13,3 \mu\text{g/L}$ olarak bulunmuş ve geliştirilen bu yöntem kullanılarak bupirimate fungusitinin doğal şeftali suyu, ticari şeftali suyu ve musluk suyunda tayinleri gerçekleştirilmiştir.

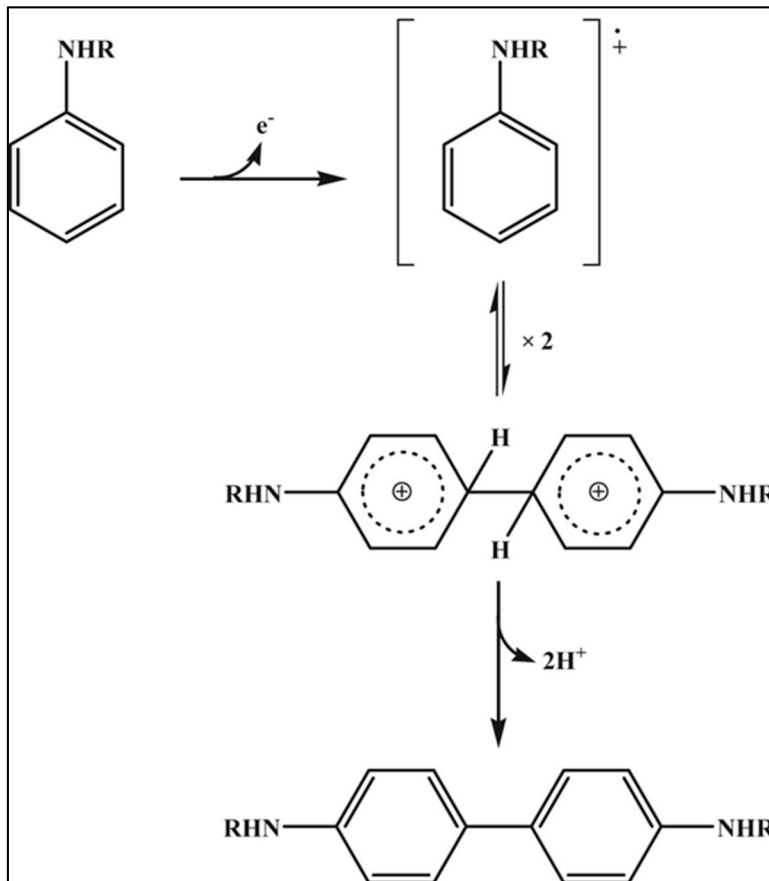


Şekil 2.22. Bupirimate fungusitinin moleküler yapısı

Garrido ve arkadaşlarının (2016) pirimetanil fungusitinin tayinine yönelik yaptıkları elektroanalitik çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp β -siklodextrin (β -CD) ile camı karbon elektrot üzerinde modifiye edilmiştir. Kalibrasyon grafiğinden LOD değeri 0,21 mg/kg olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem ile elmada pirimetanil tayini yapılmıştır. Ayrıca, pirimetanil için yükseltgenme mekanizması önerilmiştir.

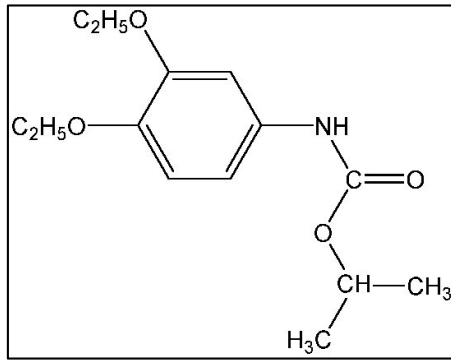


Şekil 2.23. Pirimetanil fungusitinin moleküler yapısı



Şekil 2.24. Pirimetanilin modifiye camı karbon elektrot üzerinde önerilen yükseltgenme tepkimesi mekanizması

Akbaş ve İnam'ın (2015) dietofenkarbın tayinine yönelik yaptıkları çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrot (MWCNTPE) ve kare dalga voltametrisi yöntemini kullanmışlardır. Dietofenkarbın kalibrasyon grafiği çizilerek doğrusal çalışma aralığı 2,50 $\mu\text{g/mL}$ – 30,5 $\mu\text{g/mL}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,77 $\mu\text{g/mL}$ ve 2,57 $\mu\text{g/mL}$ olarak bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem domates suyuna uygulandığında dietofenkarbın geri kazanım yüzdesi %97 bağıl standart sapması %3,8 bulunmuştur. Bu oranlar yöntemin kesinliğinin ve doğruluğunun iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.25. Dietofenkarb fungisitinin moleküler yapısı

Biz bu tez kapsamında zirai ilaçlarda etken madde olarak kullanılan siprodinil pestisitinin çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrot (MWCNTPE) üzerindeki elektrokimyasal davranışını ve nicel tayinini kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak inceleyeceğiz. Literatürde, siprodinil etken maddesinin tayinine yönelik bazı kromatografik ve spektrofotometrik yöntemler bulunmasına rağmen, voltametrik analiz yöntemi ile tayinine rastlanmamıştır. Bu çalışma, siprodinilin daha önce voltametrik yöntemle incelenmemiş olması bakımından literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

3.1.1. Elektrokimyasal analizör

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



Resim 3.1. Epsilon model BAS marka elektrokimyasal analizör cihazı

3.1.2. Elektrotlar

Deneysel çalışmalarda üç elektrotlu hücre sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak, yükseltgenme çalışmalarında camsı karbon ve çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrotları kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M NaCl), karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır.

Camsı Karbon Elektrot

Kare dalga sıyrma voltametrisi tekniği ile yapılan deneylerde çalışma elektrodu olarak BAS marka (MF – 2010, BAS) kullanılmıştır (Resim 3.2.). Deneysel çalışmalarda tekrar edilebilir sonuçlar elde edebilmek için tüm katı elektrotlarda çeşitli ön işlemlerin yapılması

gerekmektedir. Bu nedenle, çalışmada kullanılan camsı karbon elektrodun yüzeyini aktive etmek için özel üretilmiş olan BAS marka parlatma kiti (MF – 2060) kullanılmıştır. Saf suyla bulamaç haline getirilen alüminyum oksit (alümina, Al_2O_3) kit içerisinde bulunan yumuşak parlatma malzemesi (MF – 1040, polishing pet) üzerine az miktarda dökülmüştür. Hazırlanan süspansiyon üzerinde dairesel hareketler yapılarak elektrot yüzeyi temizlenmiş ve parlatılmıştır. Temizleme ön işlemi tamamlanan camsı karbon elektrot saf suyla yıkandıktan sonra kurutulmuş ve analit çözeltisine temas edilecek şekilde hücreye bağlanmıştır. Camsı karbon elektrotun temizleme, parlatma ve kurutma aşamalarını içeren ön işlemler, her voltamogram ölçümünden önce uygulanmıştır.



Resim 3.2. Camsı karbon elektrot

Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Kullanılarak Hazırlanan Çok Duvarlı Karbon Pasta Elektrot

Siprodinilin elektrokimyasal davranışını incelemek için çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrot (MWCNTPE) hazırlanmıştır. Bu elektrodu hazırlamak için literatürdeki örnek çalışmalara bakılarak kütlece %70 karbon nanotüp tozu (Mer Corporation, boyut: $<53 \mu m$) ile kütlece %30 oranında mineral yağı karışımı kullanılmıştır (Demir ve İnam, 2017; İnam ve ark., 2013; Rubianes ve Rivas, 2003). Homojen bir karışım elde edebilmek için karışım havanda karıştırıldıktan sonra oyuk elektrota (MF – 2010, BAS) doldurulmuştur. Karışım kuruması için 24 saat bekletilmiştir. Hazırlanan elektrodu, elektrokimyasal analizlerde çalışma elektrodu olarak kullanmak için elektrodun yüzeyi zımpara ile parlatılmış ve potansiyel taraması yapılmıştır.

Referans Elektrot

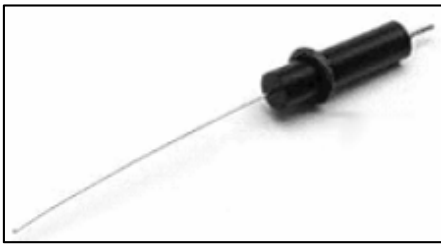
Dönüşümlü voltametri ve kare dalga sıyırma voltametrisiyle yapılan deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak BAS marka Ag/AgCl 3 M NaCl (MF – 2052, BAS) kullanılmıştır. Referans elektrot, elektrokimyasal çalışmalarda cam hücre içerisinde bulunan analit çözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır (Resim 3.3).



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

Karşıtl Elektrot

Deneysel çalışmalarda, karşıtl elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Bu elektrot, cam hücre içerisinde bulunan analit çözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır (Resim 3.4).



Resim 3.4. Platin elektrot

3.1.3. pH Metre

pH ölçümleri, HANNA Marka 211 model dijital pH metre ile kombine HI 1332 model cam elektrodu kullanılarak yapılmıştır (Resim 3.5).



Resim 3.5. pH metre

3.1.4. Terazî

Tartma işlemleri, ($\pm 0,0001$ g hassasiyetli) Sartorius marka (Almanya) terazî kullanılarak yapılmıştır (Resim 3.6.).



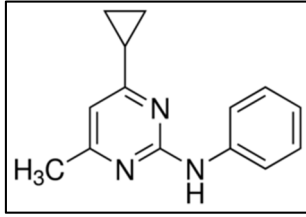
Resim 3.6. Sartorius marka terazî

3.2. Çözeltilerin ve Numunelerin Hazırlanması

3.2.1. 0,5 g/L Siprodinil stok çözeltisi

Suda çözünürlüğü az olan siprodinilin 0,5 g/L stok çözeltisi, aseton ve saf su karışımında hazırlanmıştır. Hassas terazide 0,0050 g olarak tartılan siprodinil, 10,0 mL'lik ölçülü balona alınarak 5,0 mL asetonda çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10,0 mL'ye tamamlanmıştır. Siprodinil stok çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır.

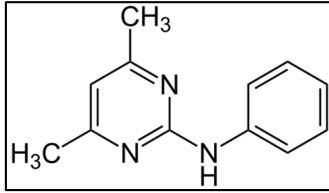
Siprodinil molekül şekli.



3.2.2. 0,5 g/L Pirimetanil stok çözeltisi

Suda çözünürlüğü az olan pirimetanilin 0,5 g/L stok çözeltisi, aseton ve saf su karışımında hazırlanmıştır. Hassas terazide 0,0050 g olarak tartılan pirimetanil, 10,0 mL'lik ölçülü balona alınarak 5,0 mL asetonda çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10,0 mL'ye tamamlanmıştır. Pirimetanil stok çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır.

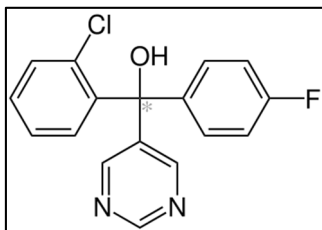
Pirimetanil molekül şekli.



3.2.3. 0,5 g/L Nuarimol stok çözeltisi

Suda çözünürlüğü az olan nuarimolün 0,5 g/L stok çözeltisi, aseton ve saf su karışımında hazırlanmıştır. Hassas terazide 0,0050 g olarak tartılan nuarimol, 10,0 mL'lik ölçülü balona alınarak 5,0 mL asetonda çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10,0 mL'ye tamamlanmıştır. Nuarimol stok çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır.

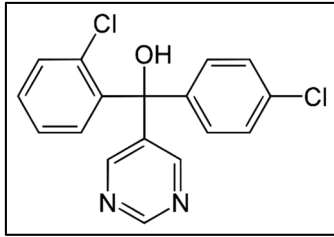
Nuarimol molekül şekli.



3.2.4. 0,5 g/L Fenarimol stok çözeltisi

Suda çözünürlüğü az olan fenarimolün 0,5 g/L stok çözeltisi, metanol ve saf su karışımında hazırlanmıştır. Hassas terazide 0,0050 g olarak tartılan fenarimol, 10,0 mL'lik ölçülü balona alınarak 5,0 mL metanolde çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10,0 mL'ye tamamlanmıştır. Fenarimol stok çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır.

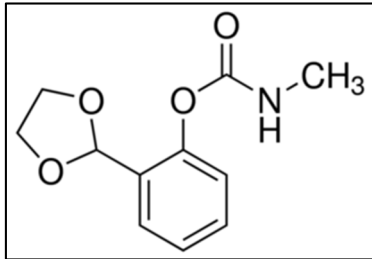
Fenarimol molekül şekli.



3.2.5. 0,5 g/L Diaksokarb stok çözeltisi

Suda çözünürlüğü az olan diaksokarb 0,5 g/L stok çözeltisi, aseton ve saf su karışımında hazırlanmıştır. Hassas terazide 0,0050 g olarak tartılan diaksokarb, 10,0 mL'lik ölçülü balona alınarak 5,0 mL asetonda çözüldükten sonra saf su ile hacmi 10,0 mL'ye tamamlanmıştır. Diaksokarb stok çözeltileri günlük olarak hazırlanmıştır.

Diaksokarb molekül şekli.



3.2.6. Britton–Robinson tampon çözeltisi (BR tamponu)

Britton–Robinson tampon çözeltisi için 2,5 g borik asit, 2,7 mL kütlece %85'lik fosforik asit ve 2,3 mL saf asetik asit karıştırılıp saf su ile 1,0 L'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan Britton–Robinson tamponundan 100 mL'lik kısımlar alınıp 2,0 M NaOH veya 2,0 M HCl çözeltileri

damla damla ilave edilerek pH'sı pH metre kontrolü ile pH 2,0'dan 10,0'a kadar BR tampon çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2.7. 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi

Yoğunluğu 1,84 g/mL ve kütlece %98'lik derişik H₂SO₄ çözeltisinden 0,55 mL alınarak hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.8. 2 M NaOH çözeltisi

8,0 g NaOH tartılarak hacmi ölçülü balonda saf su ile 100 mL tamamlanarak 2 M NaOH çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözelti, tampon çözeltilerini istenen pH değerlerinde hazırlamak için kullanılmıştır.

3.2.9. 2 M HCl çözeltisi

Yoğunluğu 1,2 g/mL ve kütlece %37'lik derişik HCl çözeltisinden 16,7 mL alınarak hacmi ölçülü balonda saf su ile 100 mL tamamlanarak 2 M HCl çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözelti, tampon çözeltilerini istenen pH değerlerinde hazırlamak için kullanılmıştır.

3.2.10. 0,5 g/L (8,5 mM) Ni²⁺ çözeltisi

0,0620 g nikel (II) nitrat heksahidrat [Ni(NO₃)₂·6H₂O] katısı hassas terazide tartılıp 25,0 mL'lik ölçülü balona alınmış saf su ile çözülerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.11. 0,5 g/L (8,5 mM) Co²⁺ çözeltisi

0,0617 g kobalt (II) nitrat heksahidrat [Co(NO₃)₂·6H₂O] katısı hassas terazide tartılıp 25,0 mL'lik ölçülü balona alınmış saf su ile çözülerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.12. 0,5 g/L (12,5 mM) Ca²⁺ çözeltisi

0,0737 g kalsiyum (II) nitrat tetrahidrat [Ca(NO₃)₂·4H₂O] 25,0 mL'lik bir ölçülü balonda bir miktar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlandı.

3.2.13. 0,5 g/L (8,1 mM) Cu²⁺ çözeltisi

0,0487 g bakır (II) nitrat trihidrat [Cu(NO₃)₂·3H₂O] katısı hassas terazide tartılıp 25,0 mL'lik ölçülü balona alınmış saf su ile çözülerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.14. 0,5 g/L (12,8 mM) K⁺ çözeltisi

0,0325 g potasyum nitrat (KNO₃) katısı hassas terazide tartılıp 25,0 mL'lik ölçülü balona alınmış saf su ile çözülerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.15. 0,5 g/L (21,8 mM) Na⁺ çözeltisi

0,0463 g sodyum nitrat (NaNO₃) katısı hassas terazide tartılıp 25,0 mL'lik ölçülü balona alınmış saf su ile çözülerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.16. 0,5 g/L (6,3 mM) Br⁻ çözeltisi

0,0186 g potasyum bromür (KBr) katısı hassas terazide tartılıp 25,0 mL'lik ölçülü balona alınmış saf su ile çözülerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.17. 0,5 g/L (14,1 mM) Cl⁻ çözeltisi

0,0263 g potasyum klorür (KCl) katısı hassas terazide tartılıp 25,0 mL'lik ölçülü balona alınmış saf su ile çözülerek toplam hacim 25,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.18. Ticari formülasyonlardan numune hazırlanması

Siprodinil tayini için geliştirilen elektrokimyasal yöntem siprodinilin ticari formülasyonu olan Fragman[®] 50 WG içerisindeki siprodinil tayini için uygulandı. Fragman[®] 50 WG ticari pestisit numunesi küttelece %50 oranında siprodinil içermektedir. Deneysel çalışmalar için 0,5 g/L siprodinil içeren Fragman[®] çözeltisi hazırlanmıştır. Hassas terazide 0,0100 g olarak tartılan ticari formülasyonlar, 10,0 mL'lik ölçülü balonlara alınarak 5,0 mL asetonda çözüldükten sonra saf su ile hacimleri 10,0 mL'ye tamamlanmıştır.

3.2.19. Meyve suyu numunelerinin hazırlanması

Siprodinil etken maddesinin meyve suyundaki tayini için yapılan voltametrik çalışmalar yapılmıştır. Meyve suyu numuneleri elma meyvesinden sıkılarak elde edilmiş ve siprodinil ilave edilmiştir. 500,0 µg/mL siprodinil stok çözeltisinden 1,0 mL alınıp üzerine 9,0 mL elma suyu ilave edilmiştir. Hazırlanan numuneler 2 saat boyunca ultrasonik su banyosunda karıştırılmıştır. Tanık çözelti numunesi için ise siprodinil içermeyen elma suyu numunesine aynı işlemler uygulanmıştır.

3.2.20. Çeşme suyu numunelerinin hazırlanması

Siprodinil etken maddesinin çeşme suyundaki tayini için gerçekleştirilen çalışmalarda laboratuvarındaki çeşme suyu kullanılmıştır. Katkılı çeşme suyu numunesini hazırlamak için 0,5 g/L siprodinil stok çözeltisinden 0,1 mL alınıp hacim çeşme suyuyla 10,0 mL'ye tamamlanmıştır. Etkileşimin sağlanması için numuneler 20°C'de 3 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır. Tanık çözelti numunesi için ise siprodinil içermeyen çeşme suyu numunesine aynı işlemler uygulanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Siprodinilin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Bu çalışmada, siprodinil etken maddesinin elektrot yüzeyindeki yükseltgenme davranışı çok duvarlı karbon nanotüp ve camı karbon elektrot kullanılarak kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ve dönüşümlü voltametri (CV) voltamogramları kaydedilerek incelenmiştir. Siprodinilin voltametrik davranışı ve tayinine yönelik literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tez kapsamında yapılan bu araştırma bu açıdan özgün bir çalışmadır.

Siprodinil pestisitinin voltametrik tayinleri için gereken en uygun parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Uygun destek elektrodunun belirlenmesi için pH 2,0 ile pH 10,0 aralığında hazırlanan Britton – Robinson (BR) tampon çözeltileri kullanılmıştır. Belirtilen pH aralığındaki tampon çözeltiler kullanılarak kare dalga sıyırma voltametrisi ile 0 – 1400 mV aralığında potansiyel taraması yapılmıştır ve +1000 mV ile +1200 mV arasında değişen analitik amaçlı kullanılabilecek pik elde edilmiştir. pH optimizasyonundan sonra sırasıyla biriktirme süresi (t_b), biriktirme potansiyeli (E_b), frekans (f), puls genliği (ΔE) ve basamak potansiyeli (ΔE_s) parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Optimize edilen bu parametreler kullanılarak siprodinilin voltametrik analizi yapılmış ve kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Kalibrasyon grafiği üzerinden tayin ve gözlenebilirlik sınırları, bağıl hatalar ve bağıl standart sapmalar hesaplanmıştır.

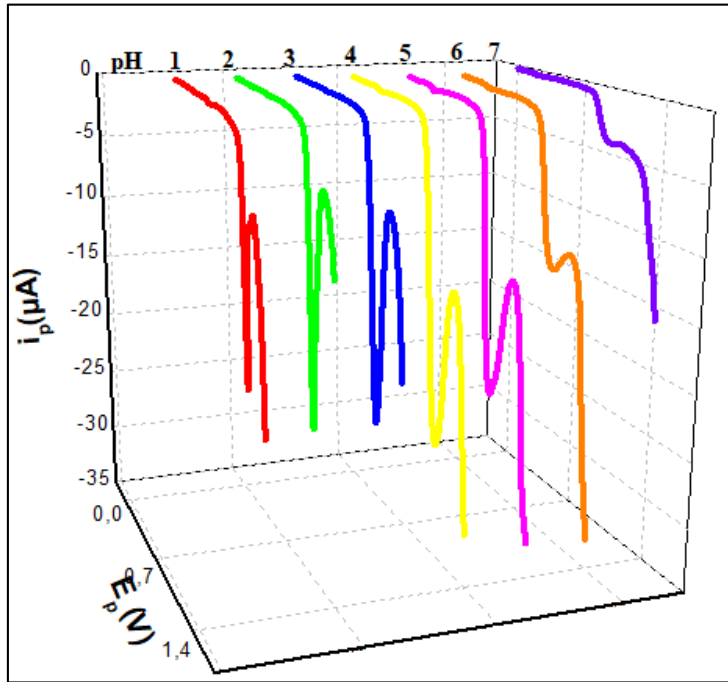
Siprodinilin elektrokimyasal analizi için geliştirilen yöntemin geçerliliği (validasyon) farmasötik ve doğal numunelere uygulanarak gösterilmiştir.

4.1.1. Çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrot (MWCNTPE) kullanılarak kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ile yapılan çalışmalar

Siprodinilin kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için ilk olarak uygun pH değeri belirlenmiştir. Daha sonra yöntemin optimizasyonu için biriktirme süresi (t_b), biriktirme potansiyeli (E_b), frekans (f), puls genliği (ΔE) ve basamak potansiyeli (ΔE_s) parametrelerinin etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

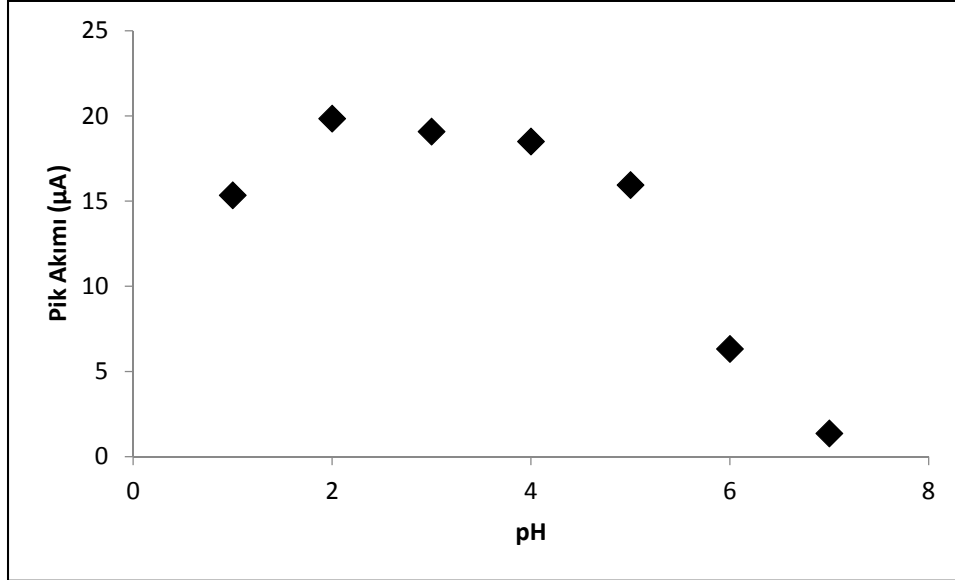
Uygun pH'nın Belirlenmesi

Siprodinilin voltametrik davranışı kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ile uygun destek elektrolit ortamını belirlemek için farklı pH değerlerinde çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrot (MWCNTPE) kullanılarak incelenmiştir. Stok Britton–Robinson (BR) tamponuna belirli miktarlarda 2 M NaOH çözeltisi ilave edilerek pH metre kontrolüyle pH 2,0 – 10,0 aralığında olan çözeltiler hazırlanmıştır. pH 1,0 – 2,0 için 0,1 M ve 0,01 M H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır. Voltametrik hücredeki destek elektrolitin voltamogramı çekildikten sonra üzerine 0,1 mL 500 µg mL⁻¹ siprodinil çözeltisi ilave edilmiştir. 0 mV'dan başlanarak pozitif yönde +1400 mV'a kadar potansiyel taraması gerçekleştirilmiştir. pH 1,0 ile 10,0 arasındaki pH'larda kare dalga voltamogramları elde edilmiştir. (Şekil 4.1). pH 1,0 ile 7,0 arasında yapılan çalışmalarda siprodinile ait +1000 mV ile +1200 mV arasında değişen tek bir yükseltgenme piki gözlenmiş pH 8,0 ile 10,0 arasında yükseltgenme piki gözlenmemiştir. SWSV yöntemi ile yapılan pH taraması sonucunda MWCNTPE üzerinde siprodinilin pik potansiyelinin (E_p) ve pik akımının (i_p) pH'ya bağlı olduğu gözlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda siprodinil için maksimum pik akımının elde edildiği en uygun pH'nın pH 2,0 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde pH 1,0 – 7,0 aralığındaki kare dalga voltamogramları ($f = 100$ Hz; $\Delta E = 50$ mV; $t_b = 60$ s; $E_b = 0$ mV; $E_s = 5$ mV; 5 µg/mL siprodinil)

SWSV yöntemi ile MWCNTPE kullanılarak yapılan pH taraması sonucunda, siproдинilin en yüksek yükseltgenme pik akımının pH 2,0'de + 1125 mV olduğu gözlenmiştir. pH 3,0 ile pH 7,0 arasında Siproдинil yükseltgenme pik akımı düzenli olarak azalırken pH 8,0 ile pH 10,0 arasında herhangi bir pik akımı gözlenmemiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Siproдинilin MWCNTPE üzerinde pik akımı üzerine pH'nın etkisi ($f = 100$ Hz; $\Delta E = 50$ mV; $t_b = 60$ s; $E_b = 0$ mV; $E_s = 5$ mV; $5 \mu\text{g/mL}$ siproдинil)

SWSV yöntemi ile MWCNTPE kullanılarak yapılan pH taraması sonucunda elde edilen voltamogramlardan siproдинilin yükseltgenme pik potansiyelleri tespit edilmiştir. pH 1,0 – 10,0 aralığında pik potansiyelleri üzerine etkisi Şekil 4.3'de verilmiştir. Önceki bulgulara benzer olarak pik akımları ve pik potansiyelleri grafiği incelendiğinde pik şeklinin en düzgün olduğu ve pik akımının en yüksek olduğu pH değerinin pH 2,0 olduğu görülmüştür.

Siproдинilin yükseltgenme piki için pH'ya karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde pH 1,0 ile pH 7,0 aralığında doğrusal bir bağıntı görülmüştür.

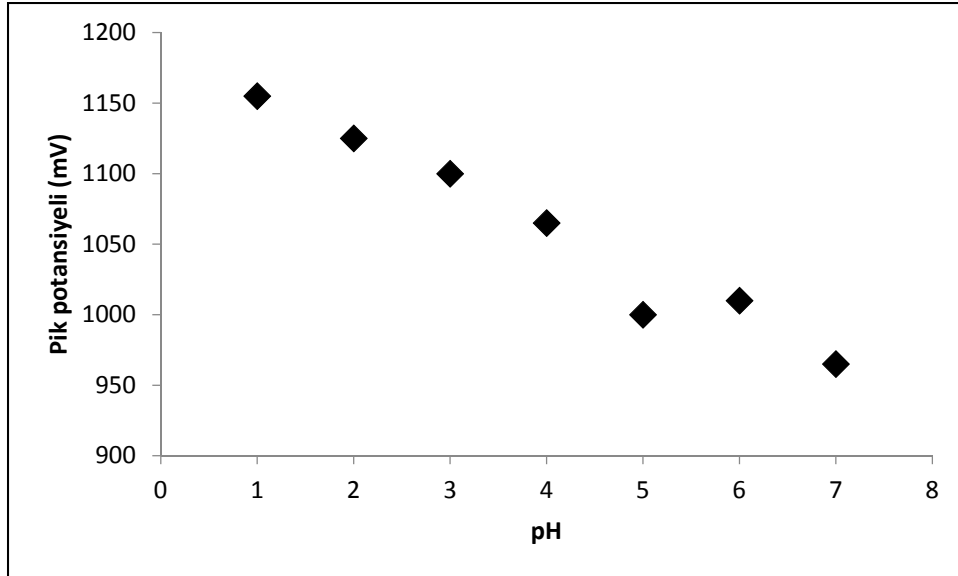
pH 1,0 – 7,0 aralığında pik potansiyelinin (mV) pH ile değişimini veren doğrusal bağıntı aşağıda verilmiştir,

$$E \text{ (mV)} = -32 \text{ pH} + 1188 \text{ (mV)}; r = 0,9643 \quad (4.1)$$

pH 1,0 – 7,0 için birim pH'daki kaymanın – 32 mV olduğu görülmektedir. Ayrıca elektrot tepkimesine eşlik eden proton sayısının hesaplanması için aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır.

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta pH} = -0,059 \frac{Z_{H^+}}{n_a} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte Z_{H^+} eşlik eden proton mol sayısını, α elektron transfer katsayısını ve n_a ise aktarılan elektron sayısını göstermektedir. Siprodinilin yükseltgenme pik potansiyelinin ortam pH'sına bağlı olması yani H^+ derişimine bağlı olması elektrot tepkimesine protonun (H^+) eşlik ettiğini göstermektedir.



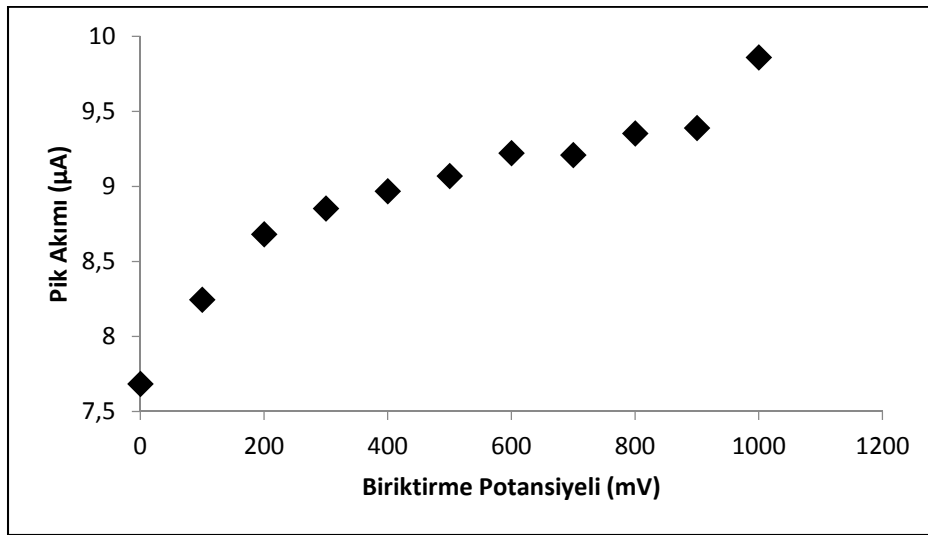
Şekil 4.3. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde pik potansiyeli üzerine pH'ın etkisi ($f = 100$ Hz; $\Delta E = 50$ mV; $t_b = 60$ s; $E_b = 0$ mV; $E_s = 5$ mV; $5 \mu\text{g/mL}$ siprodinil)

Uygun Parametrelerin Belirlenmesi

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi

SWSV yöntemi ile MWCNTPE kullanılarak yapılan çalışmalara, pH taramasından sonra biriktirme potansiyelinin optimizasyonu yapılarak devam edilmiştir. 0 mV'dan başlayarak +1000 mV'a kadar değişik biriktirme potansiyellerindeki pik akımlarını ölçmek için 10,0 mL pH 2,0 BR tamponu çözeltisindeki $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ siprodinile 30 saniyelik biriktirme

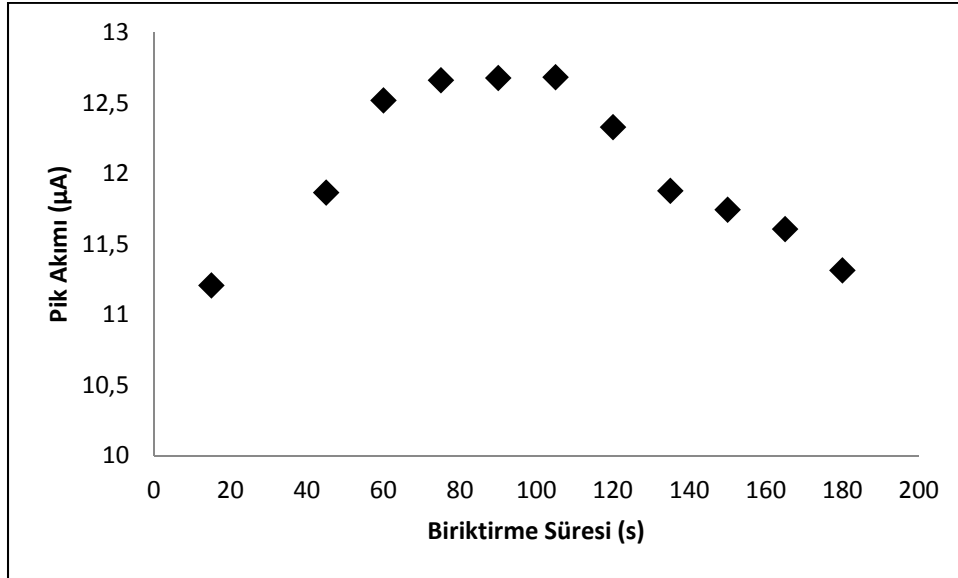
süreleri uygulanmıştır. Bunun sonucunda elde edilen farklı biriktirme potansiyellerindeki pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.4). Buna göre biriktirme potansiyeli +400 mV'a kadar artarken pik akımının da arttığı +400 – +800 mV aralığındaki biriktirmelerde pik akımının neredeyse değişmediği +800 – +1000 mV aralığında ise bir plato bölgesinin gözlemlendiği tespit edilmiştir. Biriktirme potansiyeli artışı, siproдиниле ait yükseltgenme pik potansiyeli olan +1160 mV'a yaklaşıldığında pik şekillerinin bozulduğu görülmüştür. Pik akımları ve pik şekilleri incelenerek en duyarlı piklerin elde edildiği biriktirme potansiyeli olan +400 mV elektroanalitik tayinler için en iyi biriktirme potansiyeli olarak seçilmiştir.



Şekil 4.4. Siproдиниле MWCNTPE üzerinde biriktirme potansiyeli ile pik akımının değişimi (pH 2,0 BR tamponu; $f = 100$ Hz; $\Delta E = 50$ mV; $t_b = 30$ s; $E_s = 5$ mV; 5 µg/mL siproдиниле)

Biriktirme süresinin belirlenmesi

Siproдиниле voltametrik tayini için yapılan optimizasyonlarda en uygun pH'nın pH 2,0 BR tamponu olduğu en iyi biriktirme potansiyelinin ise +400 mV olduğu belirlenmiştir. Daha sonra biriktirme süresinin optimizasyonu için pH 2,0 BR tamponu çözeltisindeki 5 µg/mL siproдиниле tayini için 15 – 180 s arasında biriktirme süreleri uygulanmıştır. Elde edilen farklı biriktirme sürelerindeki pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.5).

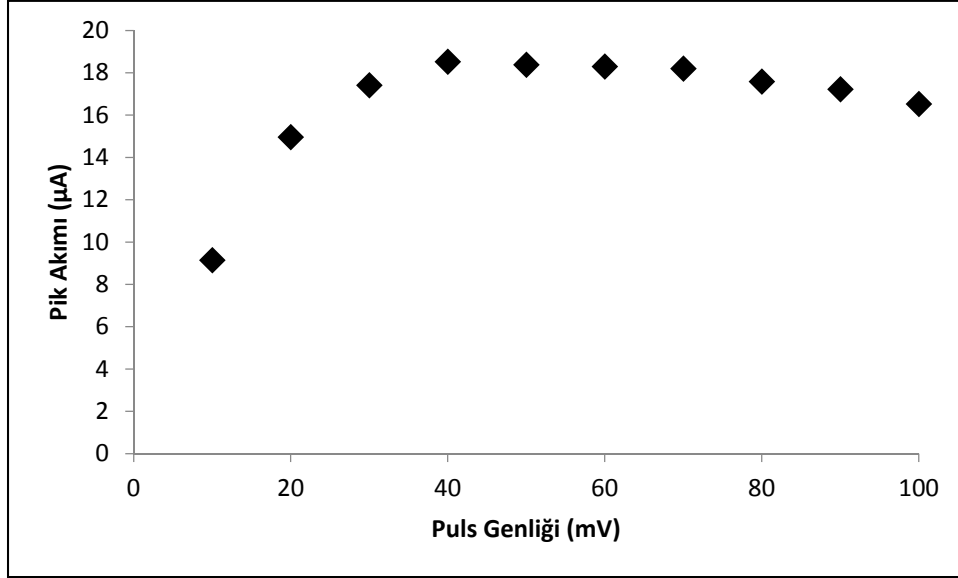


Şekil 4.5. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde biriktirme süresi ile pik akımı değişimi ($E_b = +400,0$ mV; pH 2,0 BR tamponu; $f = 100$ Hz; $\Delta E = 50$ mV; $E_s = 5$ mV; $5 \mu\text{g/mL}$ siprodinil)

Şekil 4.5 incelendiğinde, 60 saniyeye kadar uygulanan biriktirme sürelerinde pik akımlarının düzenli olarak arttığı görülmektedir. Ancak 60 saniyeden sonra uygulanan biriktirme sürelerinde pik akımlarındaki artışın giderek yavaşladığı ve daha sonra azalmaya başladığı görülmüştür. Bu durum MWCNTPE elektrodunun yüzeyinin belirli bir süre sonra doygunluğa ulaşmasıyla açıklanabilir (Wang, 2006: 37). Sonuç olarak $5 \mu\text{g/mL}$ siprodinil tayini için en uygun biriktirme süresinin 60 saniye olduğu tespit edilmiştir.

Puls genliği değerinin belirlenmesi

Siprodinilin voltametrik tayini için yapılan optimizasyon çalışmalarında en optimum verilerin pH 2,0 BR tamponu ortamında $+400$ mV biriktirme potansiyelinde ve 60 s biriktirme süresinde elde edilebildiği belirlenmiştir. Daha sonra puls genliği değerinin optimizasyonuna geçilmiştir. Bunun için pH 2,0 BR tampon çözeltisindeki $5 \mu\text{g/mL}$ siprodinile $10 - 100$ mV arasında farklı puls genlikleri uygulanmıştır. Elde edilen farklı puls genliği değerlerindeki pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde puls genliği ile pik akımının değişimi ($t_b = 60$ s; $E_b = + 400,0$ mV; pH 2,0 BR tamponu; $f = 100$ Hz; $E_s = 10$ mV; 5 $\mu\text{g/mL}$ siprodinil)

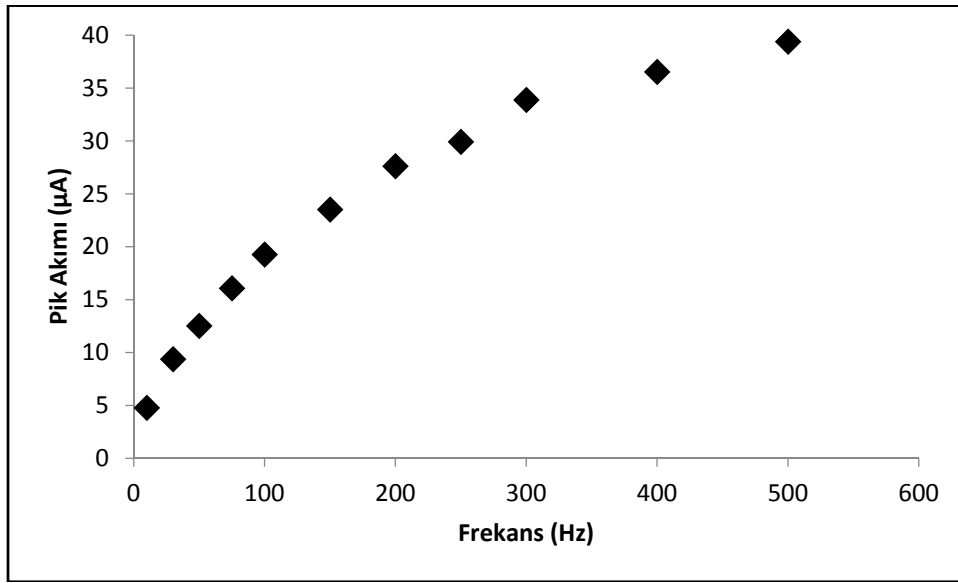
Şekil 4.6 incelendiğinde, pik akımının 40 mV'luk puls genliği uygulamasına kadar arttığı görülmektedir. Daha büyük puls genliği uygulamalarında ise pik akımı değerlerinin neredeyse değişmediği ve çok az azalma eğilimine girdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, pik potansiyelinin de puls genliği artışı ile çok az daha az pozitif değerlere kaydığı gözlenmiştir (Çizelge 4.1). Sonuç olarak, siprodinilin voltametrik tayini için en uygun puls genliği 40 mV olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.1. Puls genliğine bağlı olarak pik akımının ve pik potansiyellerinin değişimi.

Puls genliği, mV	Akım, μA	Pik potansiyeli, mV
10	9,1402	1160
20	14,9599	1150
30	17,4105	1150
40	18,5245	1140
50	18,3749	1130
60	18,2956	1120
70	18,1979	1110
80	17,5814	1100
90	17,2183	1090
100	16,5225	1090

Frekansın belirlenmesi

Siprodinilin voltametrik tayini için gereken en uygun pH, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve puls genliği belirlendikten sonra en uygun frekans değerini belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bunun için pH 2,0 BR tampon çözeltisindeki $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ siprodinile 10 – 500 Hz arasında farklı frekans değerleri uygulanarak kare dalga voltamogramları kaydedilmiştir. Elde edilen farklı frekans değerlerindeki pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde frekans ile pik akımı değişimi ($\Delta E = 40 \text{ mV}$; $t_b = 60 \text{ s}$; $E_b = +400,0 \text{ mV}$; pH 2,0 BR tamponu; $E_s = 10 \text{ mV}$; $5 \mu\text{g/mL}$ siprodinil)

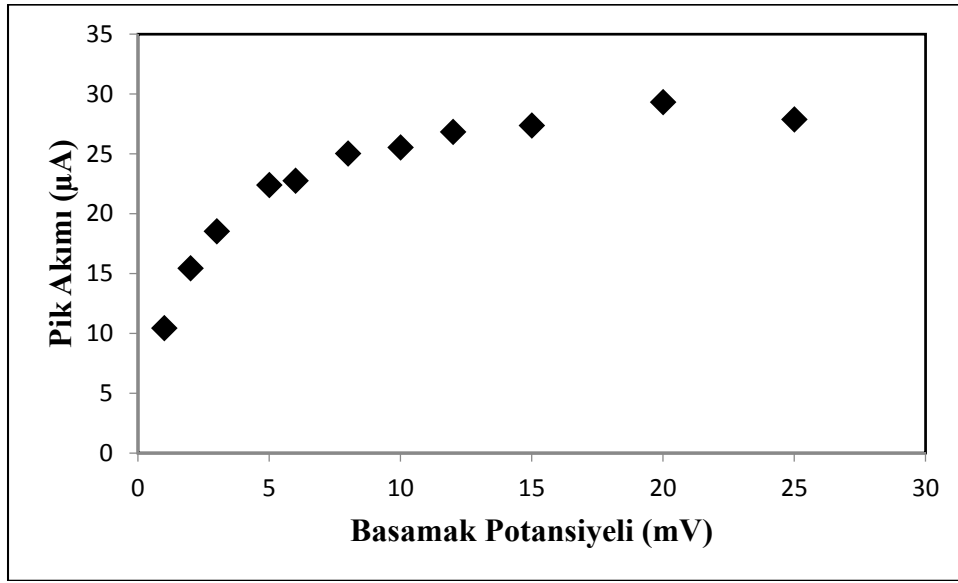
Şekil 4.7’de görüldüğü gibi frekans uygulaması ile belirli bir yere kadar pik akımlarının arttığı daha sonra bu artışın nerdeyse sabitlendiği görülmektedir. Sonuç olarak, piklerin daha düzgün ve keskin olduğu en uygun frekans değeri olan 300 Hz optimum frekans olarak belirlenmiştir.

Basamak potansiyelinin belirlenmesi

Siprodinilin voltametrik tayini için biriktirme potansiyeli $+400,0 \text{ mV}$, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 40 mV, frekans 300 Hz olarak belirlendikten sonra, son olarak en uygun basamak potansiyeli değerini bulmak için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için pH 2,0 BR tampon çözeltisindeki $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ siprodinile 1 – 25 mV arasında değişen basamak

potansiyelleri uygulanmış, elde edilen farklı basamak potansiyel değerlerindeki pik akımları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.8).

Şekil 4.8 incelendiğinde pik akımının 5 mV basamak potansiyeli uygulamasına kadar hızlı arttığı ancak artışın 10 mV'a kadar sürdüğü görülmektedir. 10 mV'dan daha sonraki basamak potansiyeli uygulamalarında ise pik akımındaki artış neredeyse durmuş ve sabitlenmiştir. Buna göre en uygun basamak potansiyeli 10 mV olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde basamak potansiyeli ile pik akımının değişimi ($f = 300$ Hz; $\Delta E = 40$ mV; $t_b = 60$ s; $E_b = + 400,0$ mV; pH 2,0 BR tamponu; 5 $\mu\text{g/mL}$ siprodinil)

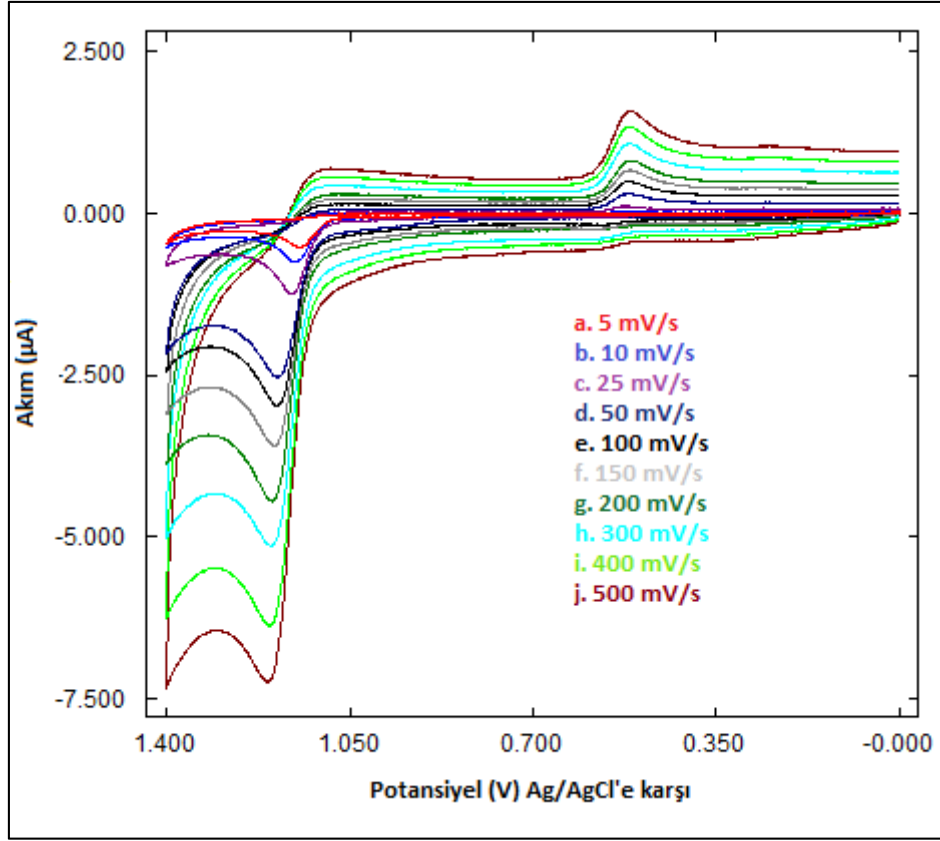
Son olarak en uygun basamak potansiyeli değeri belirlendikten sonra optimizasyon işlemleri tamamlanmıştır. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde kare dalga sıyırma voltametri yöntemi ile tayini için gereken en uygun parametreler Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Siprodinilin kare dalga sıyırma voltametrisi ile tayini için uygun parametreler (5 µg/mL siprodinil).

Parametreler	Uygun Değerler (MWCNTPE)
Biriktirme Potansiyeli (mV)	400
Biriktirme Süresi (s)	60
Puls Genliği (mV)	40
Frekans (Hz)	300
Basamak Potansiyeli (mV)	10
Destek Elektrolit	pH 2,0 BR Tamponu
Pik Potansiyeli (mV)	+1160

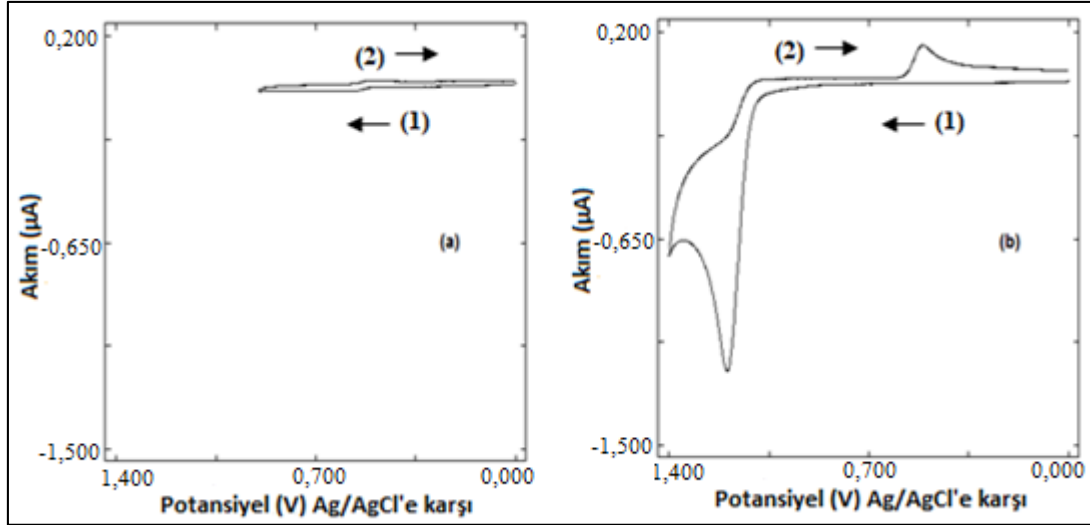
Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları

Bu bölümde, çok duvarlı karbon nanotüp pasta elektrodu (MWCNTPE) üzerinde siprodinilin dönüşümlü voltamogramları ile 0 mV'dan başlayarak +1400 mV'a kadar önce pozitif yönde daha sonra da +1400 mV'tan 0 mV'a kadar negatif yönde potansiyel taraması yapılarak kaydedilmiştir. Daha sonra 10 mL pH 2,0 BR tamponundaki 5 µg/mL siprodinil çözeltisine 5 – 500 mVs⁻¹ arasında farklı potansiyel tarama hızları uygulanmıştır. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (pH 2,0 BR tamponu; 5 µg/mL siprodinil)

Şekil 4.9 incelendiğinde MWCNTPE üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda siprodinilin pozitif yöndeki potansiyel taramalarında yaklaşık +1160 mV'da (Ag/AgCl'e karşı) bir yükseltgenme piki gözlenirken negatif yöndeki potansiyel taramalarında ise +510 mV'da (Ag/AgCl'e karşı) bir indirgenme piki görülmektedir.



Şekil 4.10. Siprodinilin farklı başlangıç – bitiş potansiyellerinde dönüşümlü voltamogramları. a) (1) 0,0 mV'dan +900 mV ve (2) +900'dan 0,0 mV'a potansiyel döngüsü b) (1) 0,0 mV'dan +1400 mV'a ve (2) +1400'dan 0,0 mV'a uygulanan potansiyel döngüsü (pH 2,0 BR tamponu; 5 µg/mL siprodinil)

Negatif yöndeki taramalarda gözlenen indirgenme pikinin nereden kaynaklandığını anlamak için 0 mV'dan başlayarak +900 mV'a kadar önce pozitif yönde bir potansiyel taraması daha sonra +900 mV'dan 0 mV'a kadar negatif yönde bir potansiyel taraması yapılmıştır. Bunun sonucunda, Şekil 4.10a'da görüldüğü gibi herhangi bir pik gözlenmemiştir. Diğer taraftan, 0 mV'dan başlayarak +1400 mV'a kadar önce pozitif yönde daha sonra +1400 mV'dan 0 mV'a negatif yönde bir potansiyel taraması yapıldığında (Şekil 4.10b) ilk taramada +1160 mV'da bir yükseltgenme piki ve bu yükseltgenme pikine bağlı olarak ikinci taramada +510 mV'da bir indirgenme piki gözlenmiştir. Sonuç olarak, negatif yöndeki taramalarda gözlenen indirgenme pikinin pozitif yöndeki yükseltgenme pikine bağlı olarak gerçekleştiği ön görülmüştür.

Yapılan dönüşümlü voltametri çalışması, siprodinilin yükseltgenmesinin hangi elektrot tepkimesi mekanizmasına göre yürüdüğünün anlaşılması açısından önemlidir. Bu veriler ileride elde edilecek olan diğer verilerle birlikte yorumlanıp elektrot mekanizması önerilmeye çalışılacaktır.

Şekil 4.9'daki dönüşümlü voltamogramlardan farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımları ve pik potansiyelleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Buna göre, tarama hızı artırıldığında pik akımlarının ve pik potansiyellerinin de arttığı görülmüştür.

Çizelge 4.3. Potansiyel tarama hızlarının pik akımı ve pik potansiyellerine etkisi

Tarama hızı (mV s ⁻¹)	Pik Akımı (μA)	Pik Potansiyeli (mV)
5	0,3326	1141
10	0,5554	1155
25	1,0376	1159
50	1,9989	1185
100	2,6825	1190
150	3,0610	1193
200	3,5309	1199
300	4,0528	1202
350	4,4221	1202
400	5,1331	1202
500	5,8381	1207

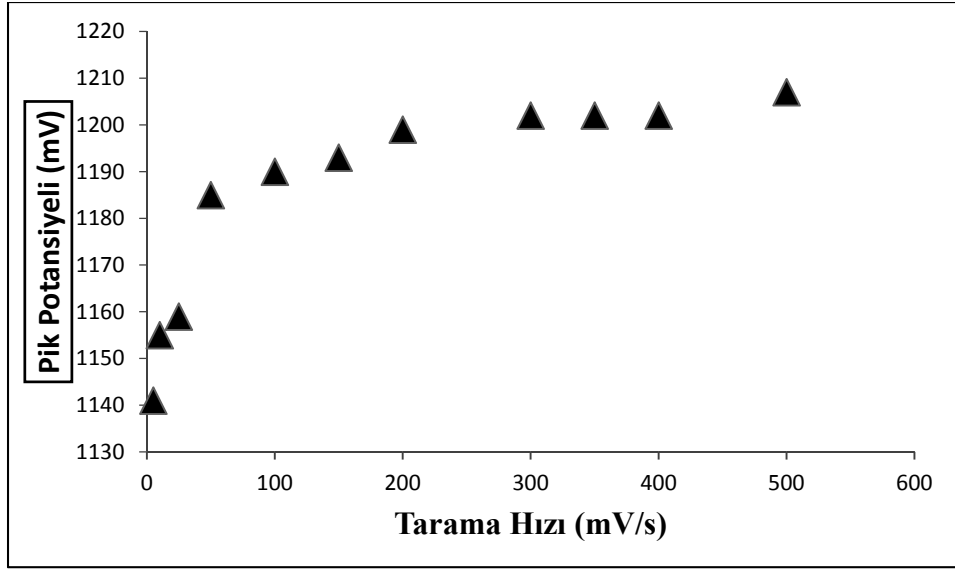
pH 2,0 BR tamponu ortamında dönüşümlü voltametri ile farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlara ait verilerden tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı, pik akımı (I_p) değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bunun sonucunda, $v^{1/2}$ ile I_p arasında doğrusal bir bağıntı olduğu görülmüştür. Bu doğrusal bağıntının denklemi aşağıda verilmiştir.

$$I_p (\mu A) = 0,2594 v^{1/2} (mVs^{-1}) - 0,1514; (r = 0,9883) \quad (4.3)$$

Ayrıca, tarama hızının logaritmasına karşı, pik akımı değerleri de grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik üzerinden elde edilen doğru denklemi elektrot tepkimesinin davranışını belirlemek için incelenmiştir.

$$\log I_p (\mu A) = 0,5989 \log v (mVs^{-1}) - 0,8325; (r = 0,9841) \quad (4.4)$$

Yukarıdaki $\log v (mV/s)$ 'e karşı $\log I_p (\mu A)$ denkleminin eğimi 0,5989 bulunmuştur. Teorik olarak elektrot yüzeyine kütle transferleri difüzyon kontrollü ise $\log v$ 'ye karşı $\log I_p$ eğimi 0,5 olmalı; adsorpsiyon kontrollü ise 1,0 olmalıdır (Laviron ve ark., 1980; Wu ve ark., 2003). Deneysel olarak elde edilen, 0,5989 eğimini 0,5 ile 1,0 arasında olduğundan siprodinilin elektrot yüzeyine kütle transferinin karışık kontrollü olduğu söylenebilir. Diğer bir ifadeyle, elektrot yüzeyine kütle transferi hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollüdür. Ancak, 0,5989 olarak hesaplanan eğimin 0,5 değerine yakın olması siprodinilin kütle transferinin ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde SWV ile tarama hızı – pik potansiyeli değişiminin incelenmesi (pH 2,0 BR tamponu; 5 µg/mL siprodinil)

Dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalardan elde edilen voltamogramlar incelenerek tarama hızına (mV/s) karşı pik potansiyeli (mV) grafiği çizilmiştir (Şekil 4.11). Buna göre, tarama hızı artışına paralel olarak pik potansiyelinde pozitif yönde kayma olduğu gözlenmiştir. Bu durum yükseltgenmenin tersinmez ya da yarı tersinir olduğunu göstermektedir (Doğan–Topal ve ark., 2009). Bu nedenle, siprodinilin elektrot tepkimesinin de tersinmez ya da yarı tersinir olduğu söylenebilir.

Tarama hızına karşı pik potansiyelleri grafiğe geçirildiğinde iki farklı eğime sahip iki doğrusal kısım gözlenmektedir. Doğru denklemleri sırasıyla şöyledir:

$$E \text{ (mV)} = 0,8816 v(\text{mV/s}) + 1140,2; (r= 0,9409) \quad (4.5)$$

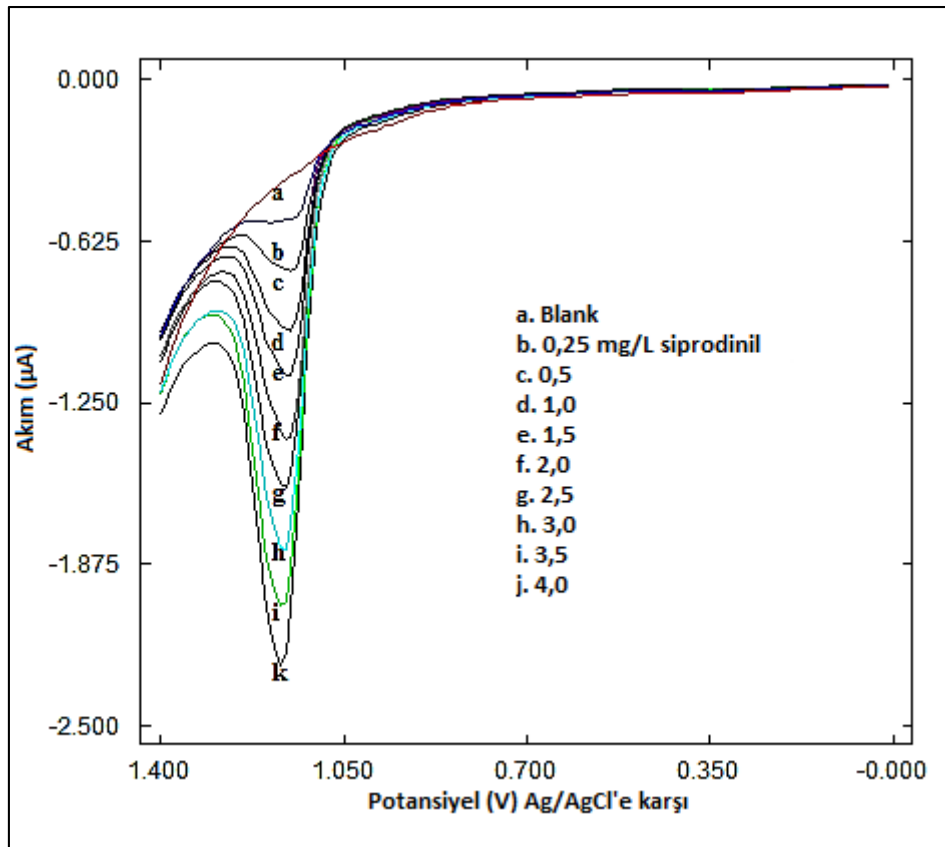
$$E \text{ (mV)} = 0,0449 v(\text{mV/s}) + 1186; (r= 0,8979) \quad (4.6)$$

Yukarıda elde edilen bağıntılar incelendiğinde, 1.lineer bölge için birim tarama hızındaki pik potansiyeli kaymasının 0,88 mV/s olduğu, 2.lineer bölge için ise pik potansiyeli kaymasının 0,04 mV/s olduğu görülmektedir.

Siprodinilin CNTPE ile Tayini ve Analitik Uygulamaları

Siprodinilin tayini için destek elektrolitteki kalibrasyon grafiği

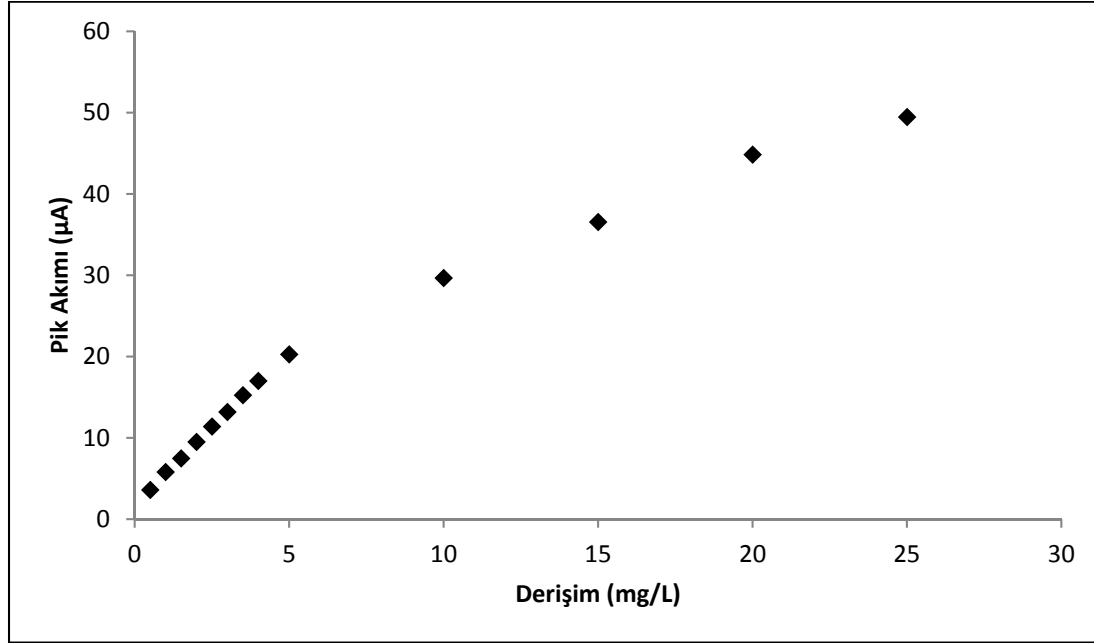
Önceki çalışmalarda, siprodinil tayini için en uygun destek elektrolit ortamının pH 2,0 BR tamponu olduğu belirlenmiştir. Daha sonra biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, frekans, puls genliği ve basamak potansiyeli parametreleri de optimize edilerek analitik tayinler için kalibrasyon grafiği çalışmaları yapılmıştır. Optimize edilen bu koşullarda voltametri hücresindeki 10 mL BR tampon destek elektrolit çözeltisine 0,5 g/L stok siprodinil çözeltisinden μL 'ler düzeyinde eklemeler yapılarak kalibrasyon grafiği için farklı voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Siprodinilin kalibrasyonu için elde edilen SWS voltamogramları (Elektrot: MWCNTPE; pH 2,0 BR tamponu; $E_s = 10 \text{ mV}$; $f = 300 \text{ Hz}$; $\Delta E = 40 \text{ mV}$; $t_b = 60 \text{ s}$; $E_b = 0 \text{ mV}$)

Elde edilen voltamogramlardan siprodinilin derişimine karşı, pik akımı grafiği çizilmiştir (Şekil 4.13). MWCNTPE üzerinde yaklaşık +1160 mV'da gözlenen siprodinilin

yükseltgenme pik akımının siprodinilin derişimine bağı olarak iki farklı derişim bölgesinde doğrusallık göstermesi, kare dalga sıyrma voltametrisi ile siprodinilin tayin edilebileceğini göstermektedir.

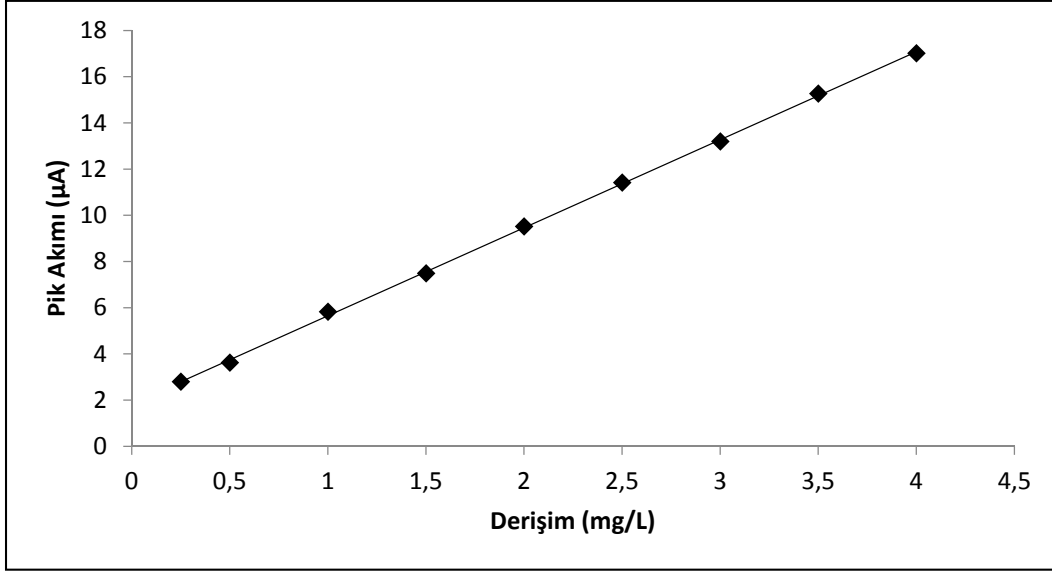


Şekil 4.13. Siprodinilin kalibrasyonunda derişim ile pik akımı değışimi

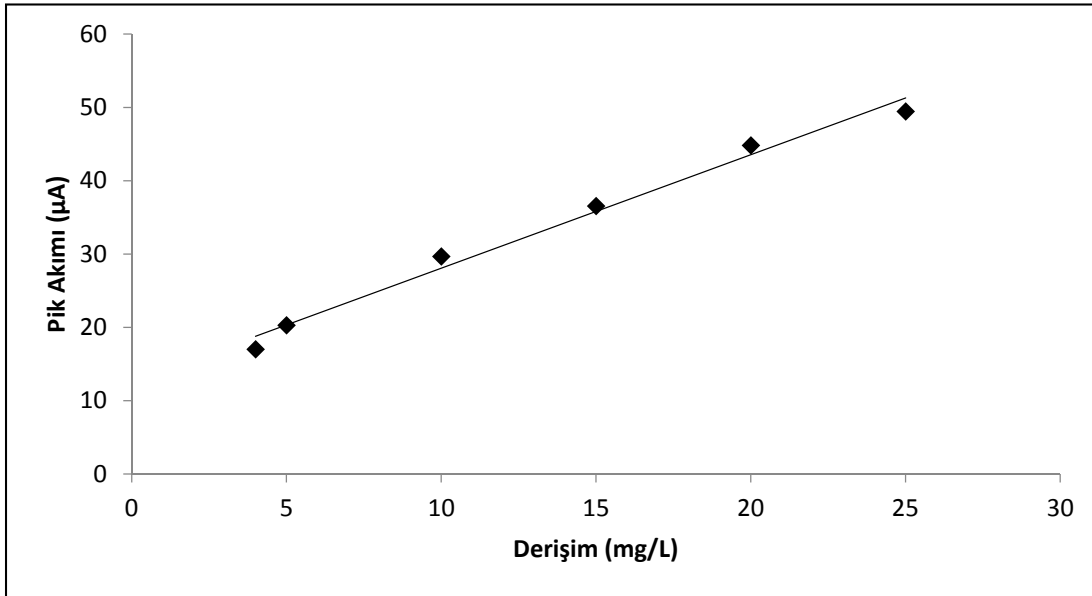
Şekil 4.13’de görülen kalibrasyon grafiğinde iki ayrı doğrusal çalışma aralığı belirlenmiştir. Bu doğrusal çalışma aralıkları 0,25 mg/L – 4,0 mg/L ile 4,0 mg/L – 25,0 mg/L siprodinil derişimi arasındadır. İki doğrusal aralıktan oluşan kalibrasyon grafikleri ve denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$I_p (\mu A) = 3,8093 C (\text{mg/L}) + 1,8471; (r = 0,9996) \quad (4.6)$$

$$I_p (\mu A) = 1,5483 C (\text{mg/L}) + 12,5930; (r = 0,9867) \quad (4.7)$$



Şekil 4.14. 0,25 mg/L – 4,0 mg/L arasında siprodinilin derişimi ile pik akımının değışimi (Elektrot: MWCNTPE; pH 2,0 BR tamponu; $E_s = 10$ mV; $f = 300$ Hz; $\Delta E = 40$ mV; $t_b = 60$ s; $E_b = 0$ mV)



Şekil 4.15. 4,0 mg/L – 25,0 mg/L arasında siprodinilin derişimi ile pik akımının değışimi (Elektrot: MWCNTPE; pH 2,0 BR tamponu; $E_s = 10$ mV; $f = 300$ Hz; $\Delta E = 40$ mV; $t_b = 60$ s; $E_b = 0$ mV)

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırının (LOQ) hesaplanması

Çizelge 4.4. SWV ile siprodinil tayininde gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırının (LOQ) hesaplanması için kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler

x (mg/L)	x ²	x- $\bar{x}$	(x- $\bar{x}$) ²	y (μA)	$\hat{y}$ (μA)	y- $\hat{y}$	(y- $\hat{y}$) ²
							6,25x10 ⁻¹⁰
0,25	0,0625	-1,77778	3,16049	2,79940	2,799425	-2,5x10 ⁻⁵	
0,5	0,25	-1,52778	2,33410	3,62250	3,75175	-0,12925	0,016706
1	1	-1,02778	1,05632	5,82222	5,6564	0,16582	0,027497
1,5	2,25	-0,52778	0,27854	7,48709	7,56105	-0,07396	0,005469
2	4	-0,02778	0,00077	9,51992	9,4657	0,05422	0,002941
2,5	6,25	0,47222	0,22299	11,4125	11,37035	0,04223	0,001783
3	9	0,97222	0,94521	13,1984	13,275	-0,07658	0,005865
3,5	12,25	1,47222	2,16743	15,2705	15,17965	0,09090	0,008263
4	16	1,97222	3,88966	17,0115	17,0843	-0,07279	0,005298

Çizelge 4.4'te yer alan veriler, Miller ve Miller'in (2010: 119) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* kitabında kalibrasyon grafiği doğrusunun y-eksenindeki sapması ($S_{y/x}$) ve blank çözeltisinin standart sapması (S_b) değerlerinin hesaplanması için aşağıda verilen formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4.8)$$

Çizelge 4.4'te x değeri siprodinilin derişimini, y değeri herhangi bir x değerindeki deneysel olarak elde edilmiş akımı, $\hat{y}$ değeri ise elde edilen kalibrasyon doğrusu denkleminde (I_p (μA) = 3,8093 C (mg/L) + 1,8471) x değerleri yerine konularak hesaplanmış akımı göstermektedir. Örneğin, x = 0,25 mg/L değerinin deneysel olarak elde edilmiş y değeri 2,7994 μA olarak ölçülmüştür. Daha sonra x = 0,25 mg/L değeri kalibrasyon doğrusu denkleminde yerine konulduğunda $\hat{y}$ = 2,799425 μA olarak bulunmuştur. Buna göre y- $\hat{y}$ = -2,5x10⁻⁵ olarak hesaplanırken (y- $\hat{y}$)² = 6,25x10⁻¹⁰ olarak hesaplanmıştır.

Buna göre LOD değeri için $3S_b/m$ ve LOQ değeri için ise $10S_b/m$ bağıntıları kullanılarak LOD ve LOQ değerleri için sırası ile $0,0756 \text{ mg L}^{-1}$ ve $0,2521 \text{ mg L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Buradaki S_b , blank çözeltisinin standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir (Şekil 4.14). Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Siprodinilin pH 2,0 BR tamponu ortamında kalibrasyon grafiğinden elde edilen verileri

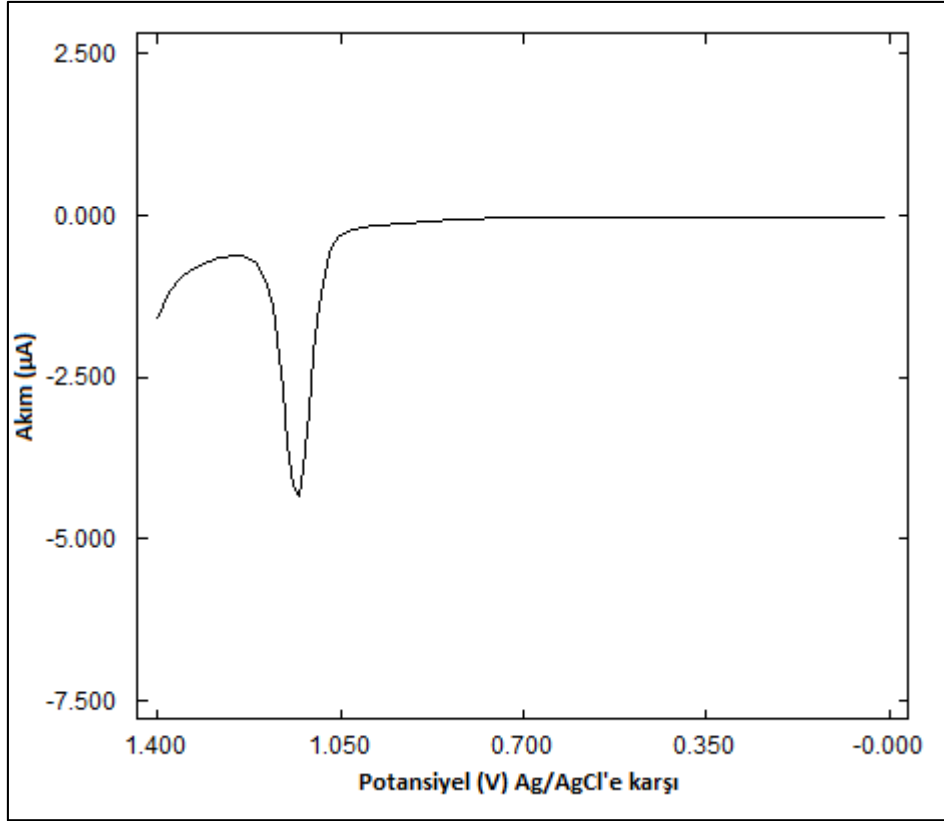
Analitik Parametreler	1.Doğrusal Bölge	2.Doğrusal bölge
Doğrusal çalışma aralığı (mg L^{-1})	0,25 – 4,0	4,0 – 25,0
Eğim ($\mu\text{A}/\text{mg L}^{-1}$)	3,8093	1,5483
Eğimin standart sapması ($\mu\text{A}/\text{mg L}^{-1}$)	0,0256	0,0897
Kesim noktası (μA)	1,8471	12,5930
Kesim noktasının standart sapması (μA)	0,0610	1,3664
Korelasyon katsayısı	0,9996	0,9867
Gözlenebilme Sınırı, LOD (mg L^{-1})	0,0756	
Tayin Sınırı, LOQ (mg L^{-1})	0,2521	

(Elektrot: MWCNTPE, $f = 300 \text{ Hz}$; $\Delta E = 40 \text{ mV}$; $t_b = 60 \text{ s}$; $E_b = + 400,0 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ ve pH 2,0 BR tamponu).

4.1.2. Elektro–oksidasyonda aktarılan elektron sayısı (n) ve transfer katsayısının (α) hesaplanması

Aktarılan Elektron Sayısının (n) Hesaplanması

Siprodinilin CNTPE üzerindeki yükseltgenme mekanizmasını önerebilmek için pH 2,0 BR tamponu çözeltisindeki $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ siprodinilin diferansiyel puls voltamogramları kaydedilerek aktarılan elektron hesaplanmıştır.

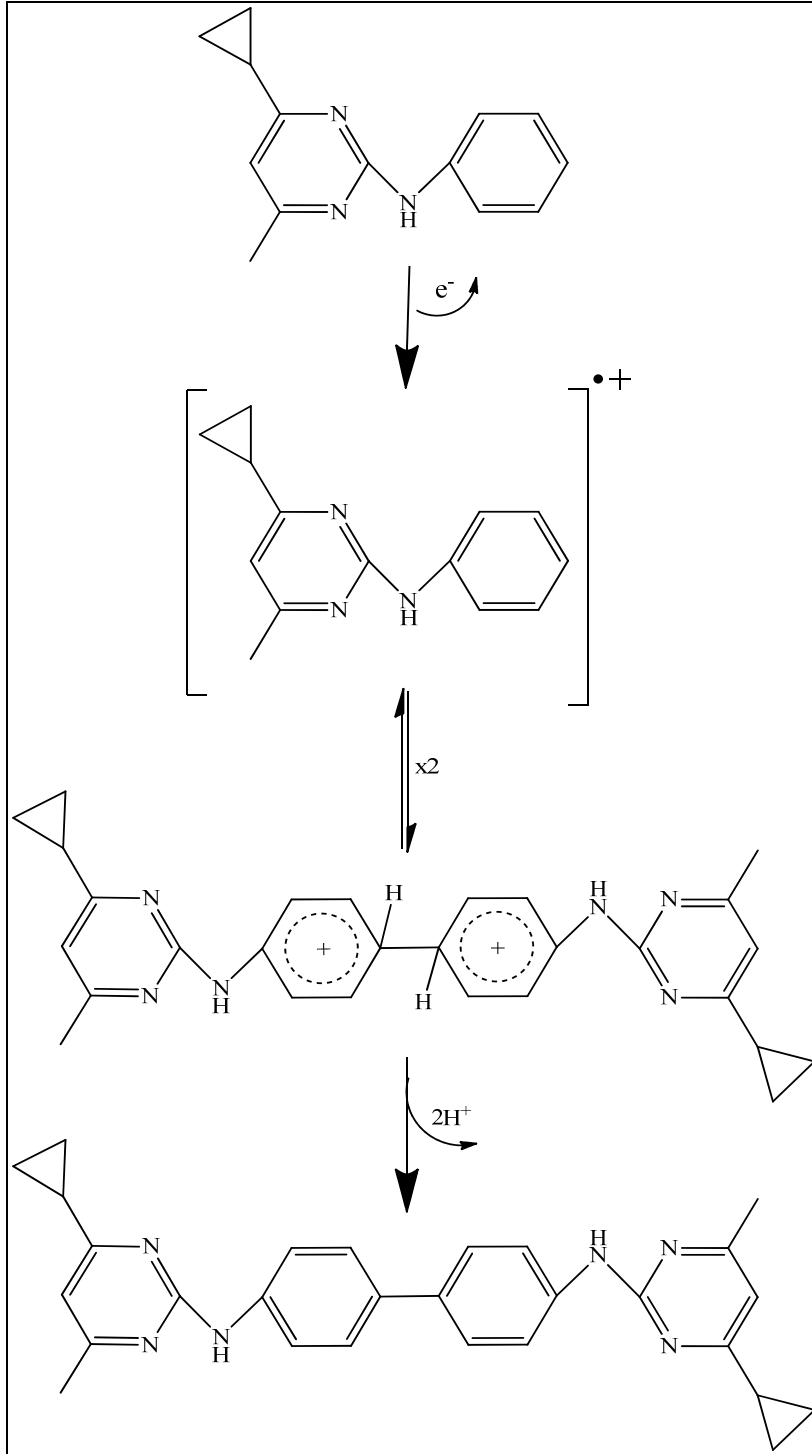


Şekil 4.16. Siprodinilin diferansiyel puls voltamogramı (pH 2,0 BR tamponu, ; 10 µg/mL siprodinil)

Diferansiyel puls voltametri çalışmaları elde edilen voltamogramlardan pik akımının yarısına karşılık gelen noktadaki pik genişliği ve n değeri arasındaki ilişki kullanılarak elektrot tepkimesindeki aktarılan elektron sayısı, n değeri, hesaplanabilir (Ding ver ark.,2005). Bunun için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$W_{1/2} = 3,52 RT/nF \quad (4.9)$$

25 °C’da gerçekleştirilen çalışmalarda 10 µg mL⁻¹ siprodinilin diferansiyel puls voltamogramından $W_{1/2}$ pik genişliği 58,4 mV olarak ölçülmüştür. Elde edilen verilerden transfer edilen elektron sayısı (n değeri) 1,55 mol olarak hesaplanmıştır. Buna göre, diferansiyel puls voltametri çalışmaları elde edilen voltamogramdan yükseltgenme elektrot tepkimesindeki aktarılan elektron sayısı 2 kabul edilebilir. Şimdiye kadar elde edilen veriler ve elektron aktarım sayısına (n) göre siprodinilin MWCNTPE üzerindeki yükseltgenmesine ait elektrot tepkimesi mekanizması Şekil 4.17’deki gibi önerilmiştir.



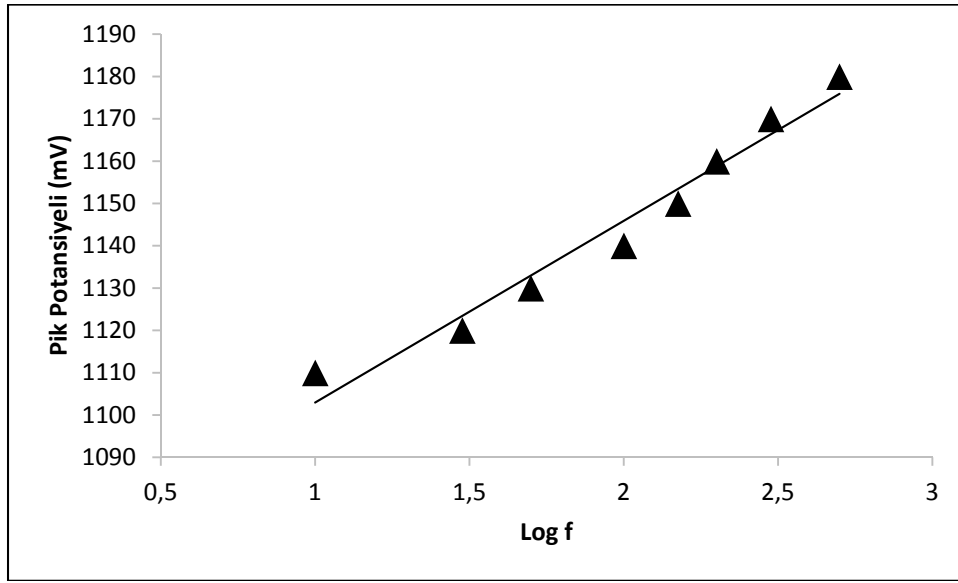
Şekil 4.17. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde önerilen yükseltgenme tepkimesi mekanizması

Elektron Aktarım Katsayısının (α) Hesaplanması

Siprodinilin MWCNTP elektrotu yüzeyinde yükseltgenme tepkimesinde yer alan elektron sayısı belirlendikten sonra kare dalga sıyrma voltametri ve dönüşümlü voltametri

çalışmalarından elde edilen veriler kullanılarak elektron aktarım katsayısının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda siprodinilin voltametrik tayini için en uygun frekans değerinin 300 Hz olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.7). Ayrıca, frekans değerlerinin artışına paralel olarak pik akımlarının ve pik potansiyellerinin arttığı da gözlenmiştir. Bu veriler doğrultusunda, $\log f$ ye karşı pik potansiyellerindeki pozitif yöndeki kayma grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Siprodinilin pik potansiyelinin kare dalga frekansının logaritması ile değişimi

Yukarıdaki grafikten elde edilen doğrunun eğimi 42,933 olarak bulunmuştur. Doğrunun eğimi kullanılarak Lovric ve Komorsky Lovric eşitliğine göre siprodinilin elektrot tepkimesinde elektron transfer katsayısı hesaplanmıştır. Bu eşitlik aşağıdaki gibidir (Lovric ve Komorsky Lovric, 1988):

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{2,3RT}{n\alpha F} \quad (4.10)$$

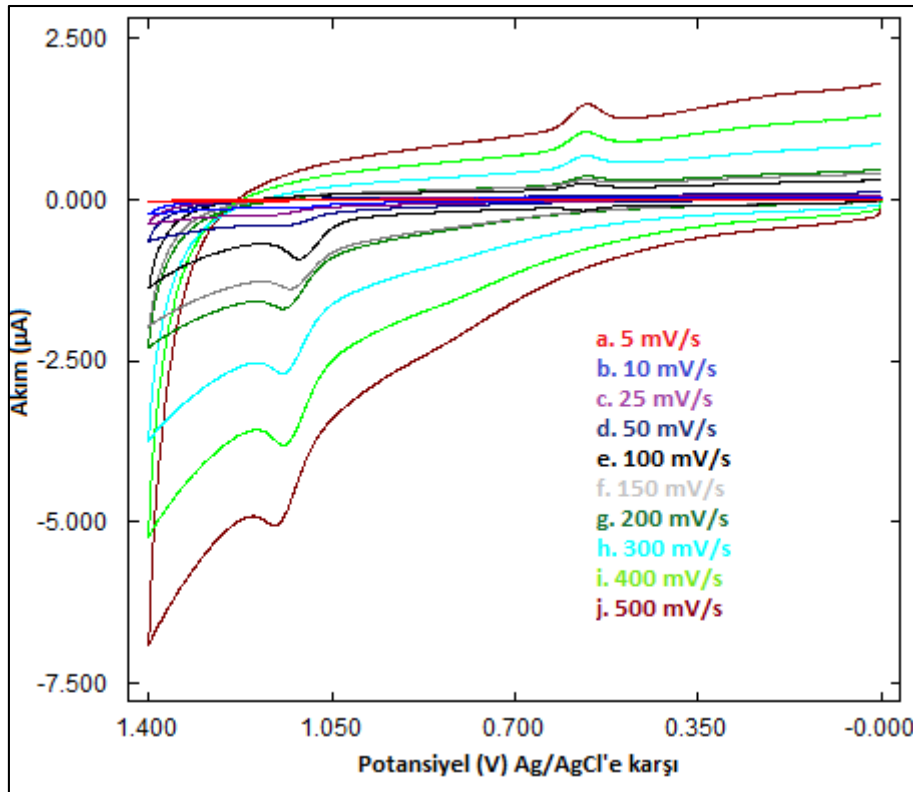
Şekil 4.18'deki doğrunun eğimi $2,303RT/n\alpha F$ değerine eşitlendiğinde αn değeri 1,3755 olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda $\log f$ ye karşı E_p grafiğinin eğimi bulunmuştur. Yukarıdaki eşitlikte F faraday sabitini (96485 C/mol), T kelvin cinsinden sıcaklığı (298 K),

R evrensel gaz sabitini (8,314J/Kmol), α elektron aktarım katsayısını ve n ise tepkimede aktarılan elektron sayısını göstermektedir. Daha önceki çalışmalarda siproдинilin yükseltgenme elektrot tepkimesi için transfer edilen elektron sayısı 1,55 olarak hesaplanmış ve yaklaşık 2 kabul edildiği için bu değer kullanılarak α transfer katsayısı 0,6877 olarak bulunmuştur. α transfer katsayısının 0,6897 çıkması siproдинilin yükseltgenmesinin yarı tersinir olduğunu göstermektedir. Bu durum CV çalışmaları ile uyumludur.

4.1.3. Camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalar

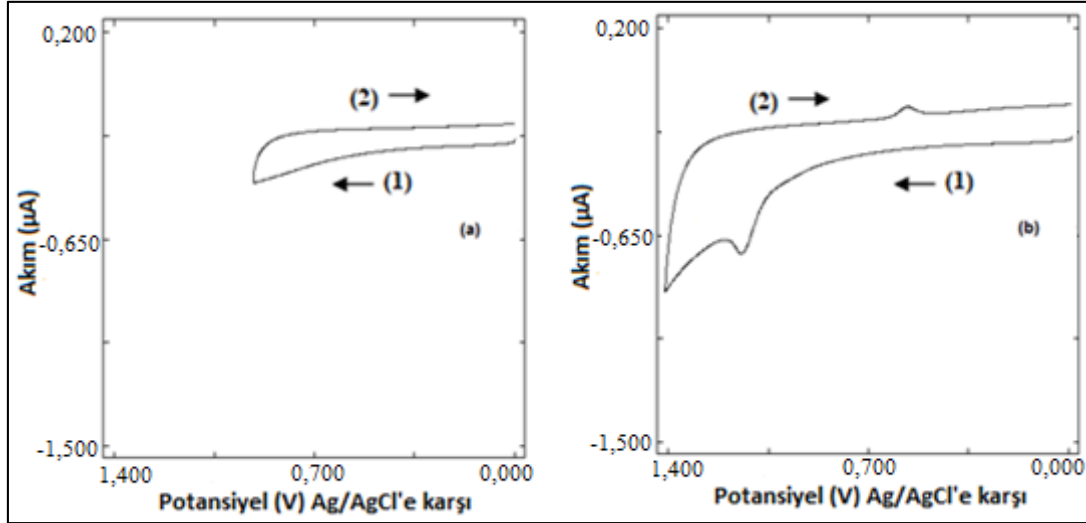
Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları

Siproдинilin GCE üzerindeki dönüşümlü voltamogramları pH 2,0 BR tampon çözeltisinde incelenmiştir. 10 mL destek elektrolit içeren hücreye 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ siproдинil çözeltisinden 0,1 mL eklenmiştir. Daha sonra 5 mVs^{-1} ile 500 mVs^{-1} aralığında farklı potansiyel tarama hızları uygulanarak voltamogramlar elde edilmiştir.



Şekil 4.19. Siproдинilin GCE üzerinde farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları (pH 2,0 BR tamponu; 5 $\mu\text{g/mL}$ siproдинil)

Şekil 4.19 incelendiğinde, GCE üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda siproдинilin pozitif yöndeki potansiyel taramalarında yaklaşık +1140 mV'da Ag/AgCl'e karşı tek bir yükseltgenme piki ve negatif yöndeki potansiyel taramalarında ise +560 mV'da Ag/AgCl'e karşı tek bir indirgenme piki görülmektedir. Bu sonuçlar, daha önce MWCNTPE ile yapılan dönüşümlü voltametri sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.20. Siproдинilin farklı başlangıç – bitiş potansiyellerinde dönüşümlü voltamogramları. a) (1) 0,0 mV'dan +900 mV ve (2) +900'dan 0,0 mV'a potansiyel döngüsü b) (1) 0,0 mV'dan +1400 mV'a ve (2) +1400'dan 0,0 mV'a uygulanan potansiyel döngüsü (pH 2,0 BRTamponu; 5 µg/mL siproдинilin)

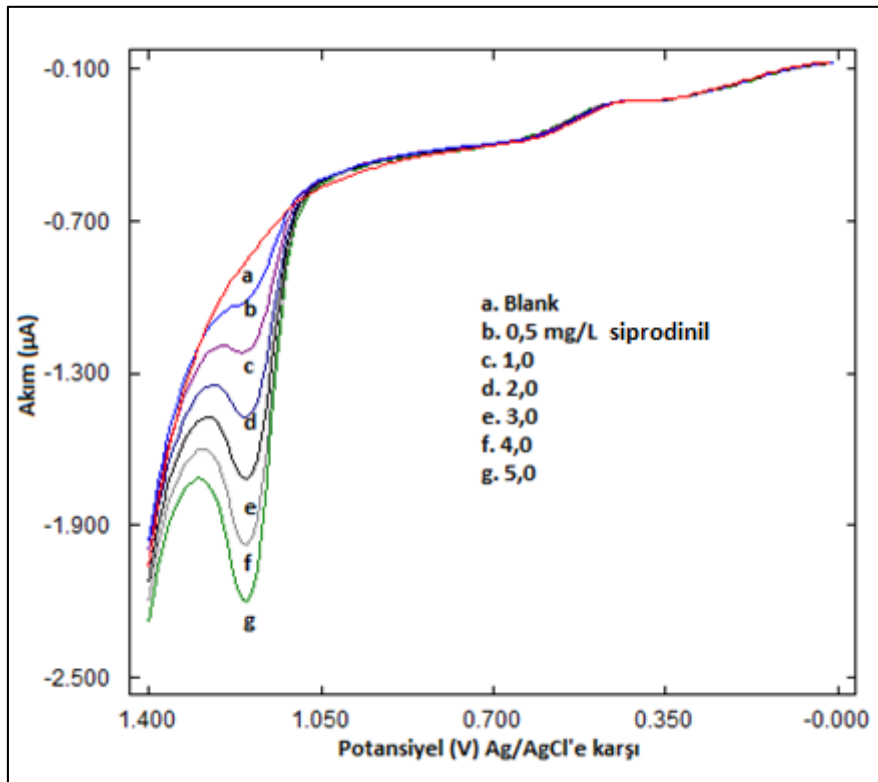
MWCNTPE ile yapılan dönüşümlü voltametri çalışmaları benzer bir şekilde GCE kullanılarak negatif yöndeki taramalarda gözlenen indirgenme pikinin nerden kaynaklandığını anlamak için GCE üzerinde 0 mV'dan başlayarak +900 mV'a kadar önce pozitif yönde bir potansiyel taraması daha sonra +900 mV'dan 0 mV'a negatif yönde bir potansiyel taraması yapılmıştır. Bunun sonucunda, Şekil 4.20a'da görüldüğü gibi herhangi bir pik gözlenmemiştir. Diğer taraftan, 0 mV'dan başlayarak +1400 mV'a kadar önce pozitif yönde daha sonra +1400 mV'dan 0 mV'a negatif yönde bir potansiyel taraması yapıldığında (Şekil 4.20b) önce bir yükseltgenme piki (+1140 mV) ve buna bağlı olarak bir indirgenme piki (+560 mV) gözlenmiştir. Sonuç olarak negatif yöndeki taramalarda gözlenen indirgenme pikinin yükseltgenmeye bağlı olarak gerçekleştiği ön görülmüştür.

4.1.4. Siprodinil tayini için geliştirilen yöntemin gerçek numunelere uygulanması

Çeşme Suyu ve Elma Suyu Numunelerine Eklenen Siprodinilin Tayini

Siprodinilin tayini için geliştirilen analitik yöntemin doğruluğunun ve geçerliliğinin kontrol edilmesi için çeşme suyu ve elma suyu numunelerine eklenen siprodinil tayini için voltametrik çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca çeşme suyu ortamında siprodinilin MWCNTPE üzerindeki kalibrasyon grafiği çalışmaları yapılmıştır.

Çeşme suyu numunesinde siprodinilin SWSV ile MWCNTPE üzerindeki tayini için kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Kalibrasyon için çalışma hücreesine 1,0 mL çeşme suyu numunesi ve 9,0 mL pH 2,0 BR tampon çözeltisi ilave edilmiş, siprodinilin voltamogramı kaydedildikten sonra hazırlanan 0,5 mg/L'lik siprodinil stok çözeltisinden standart ilaveler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21'de çeşme suyu ortamında MWCNTPE üzerinde elde edilen SWS voltamogramları verilmektedir.

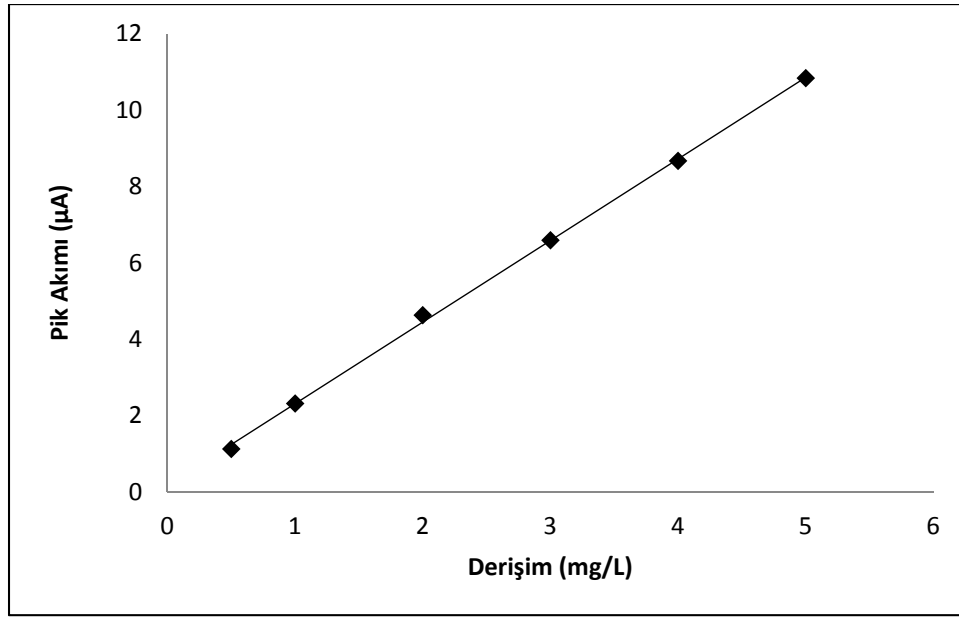


Şekil 4.21. Çeşme suyunda kalibrasyon için voltamogramlar ($E_s = 10$ mV; $f = 300$ Hz; $\Delta E = 40$ mV; $t_b = 60$ s; $E_b = 0$ mV; MWCNTPE)

Çeşme suyu ortamında yapılan kalibrasyon çalışması sonucunda kalibrasyon doğru denklemi aşağıdaki gibidir;

$$I_p(\mu A) = 2,1287 C \text{ (mg/L)} + 0,1675; (r = 0,9993) \quad (4.11)$$

Yapılan kalibrasyon çalışması sonucunda çeşme suyu ortamında siprodinil etken türü için elde edilen doğrusal çalışma aralığı 0,5 – 5,0 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.22. Siprodinilin SWSV ile çeşme suyu ortamında derişime karşı pik akımı grafiği ($E_s = 10 \text{ mV}$; $f = 300 \text{ Hz}$; $\Delta E = 40 \text{ mV}$; $t_b = 60 \text{ s}$; $E_b = 0 \text{ mV}$; MWCNTPE)

Çizelge 4.6. Çeşme suyu ortamında siprodinilin kalibrasyonu için parametreler

Çeşme suyu	
Potansiyel (mV)	1200
Doğrusal Aralık(mg L ⁻¹)	0,50 – 5,0
Eğim (µA /mg L ⁻¹)	2,1287
Kesim Noktası (µA)	0,1675
Korelasyon Katsayısı	0,9993
Gözlenebilme Sınırı LOD, (mg L ⁻¹)	0,1398
Tayin Sınırı LOQ, (mg L ⁻¹)	0,4662

(Elektrot: MWCNTPE, $f = 300 \text{ Hz}$; $\Delta E = 40 \text{ mV}$; $t_b = 60 \text{ s}$; $E_b = 0 \text{ mV}$; $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ ve pH 2,0 BR tamponu)

Çizelge 4.6’da çeşme suyu ortamında siprodinilin kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ile MWCNTPE üzerinde gerçekleştirilen kalibrasyon çalışmasına ait istatistiksel veriler yer almaktadır.

pH 2,0 BR tampon çözeltisinde derişimine bağılı olarak pik akımının doğrusal olarak artması siprodinil pestisitinin tayininin çeşme suyu ortamında kare dalga sıyırma voltametrisi ile yapılabileceğini göstermiştir.

Çeşme suyunda kalibrasyon çalışması yapıldıktan sonra çeşme suyuna eklenen siprodinil geri kazanım çalışmaları standart ekleme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden geri kazanımlar %95 güven seviyesi ile hesaplanmıştır. Çizelge 4.7’de geri kazanım değerlerinin yüksek, bağılı standart sapma değerlerinin düşük olması geliştirilen yöntemin doğruluğunun ve kesinliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7. Çeşme suyu ortamında siprodinilin geri kazanım değerleri.

Çeşme Suyu					
Eklenen (µg/mL)	Standart sapma (s)	Bulunan (µg/mL)	Geri kazanım (%)	% BSS	% Bağılı Hata
1,00	0,061	0,97 ± 0,15	97,7	6,25	-3,0
5,00	0,032	4,96 ± 0,08	99,2	0,65	-0,8

n=3 %95 güven seviyesinde, $\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$

Elma suyu numunelerine eklenen siprodinil için geri kazanım çalışmalarından önce bu ortamda SWSV ile kalibrasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, 9,0 mL pH 2,0 BR tampon çözeltisine, 1,0 mL elma suyu numunesi ilave edilmiş ve voltamogramı kaydedildikten sonra hazırlanan 500,0 µg/mL’lik siprodinil stok çözeltisinden standart ilaveler gerçekleştirilmiştir.

Elma suyu numunesinde kalibrasyon çalışması yapıldıktan sonra, elma suyu numunesine eklenen siprodinilin geri kazanım çalışmaları standart ekleme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerden geri kazanımlar %95 güven seviyesi ile hesaplanmıştır. Çizelge 4.8’de özetlenen deneysel bulgulara göre geri kazanım değerlerinin

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

Çizelge 4.8. Elma suyunda SWSV ile siprodinil tayini ve geri kazanım değerleri.

Elma suyu					
Eklenen ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Standart sapma (s)	Bulunan ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Geri kazanım (%)	% BSS	% Bağıl Hata
1,00	0,036	$1,01 \pm 0,09$	101,0	3,56	+1,00
2,50	0,036	$2,52 \pm 0,09$	100,8	1,42	+0,80

$n=3$ %95 güven seviyesinde, $\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$

Diğer Türlerin Girişim Etkileri

Toprak ve sulama sularında bol miktarda ve eser düzeyde bulunabilecek olan bazı inorganik tuz ve katyonların varlığında siprodinil tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği MWCNTPE üzerinde SWSV ile incelenmiştir. Bu amaçla K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cl^- ve Br^- iyonlarının girişim etkileri incelendi. Yapılan çalışmalarda siprodinil derişimi $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak sabit tutulup girişim etkileri incelenen iyonların derişimleri, siprodinil derişiminin kütlege 1, 2, 3 ve 5 katı olacak şekilde düzenlendi. Girişim etkileri, herhangi bir yabancı iyon olmadığında $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ siprodinilin kare dalga sıyırma voltamogramı pik akımının, yabancı iyon varlığındaki akımına oranının yüzdesel olarak hesaplanmasıyla Çizelge 4.9’de özetlenmiştir.

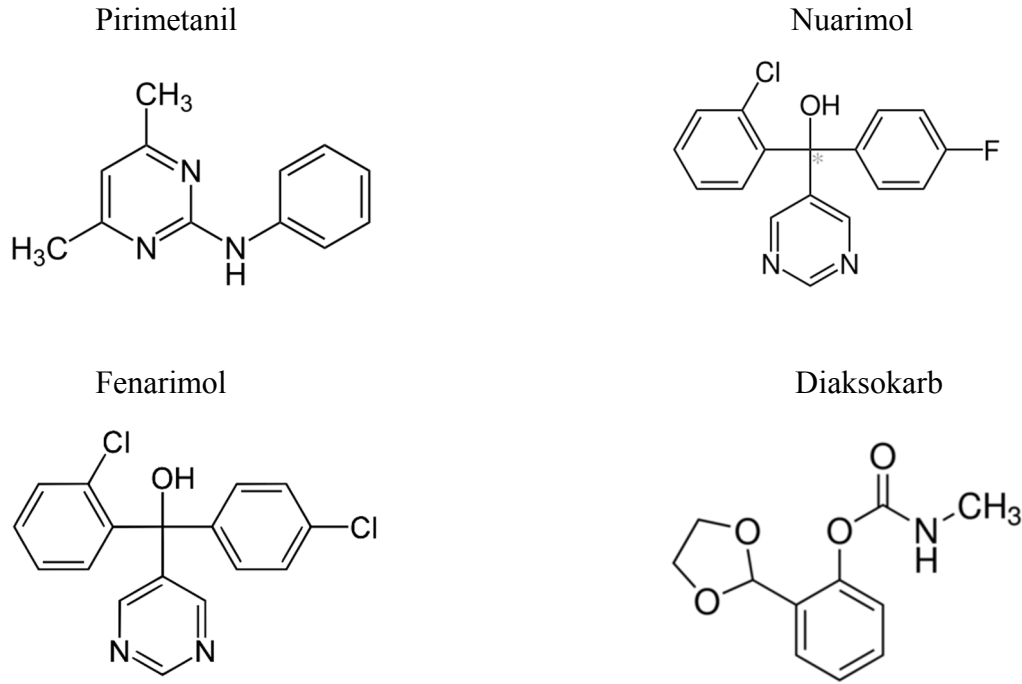
Çizelge 4.9. Siprodinil tayinine bazı iyonların girişim etkileri.

	Girişim yapan tür: Analit kütle oranı ($m_{\text{Siprodinil}}/m_{\text{Girişim türü}}$)			
	1:1	1:2	1:3	1:5
Girişimci tür	Geri kazanım (%)	Geri kazanım (%)	Geri kazanım (%)	Geri kazanım (%)
Ni^{2+}	97,8	95,5	94,9	92,1
Co^{2+}	97,9	96,8	94,2	91,9
Cu^{2+}	99,0	101,9	99,3	100,3
Ca^{2+}	104,3	103,9	99,6	102,4
Na^+	104,3	99,62	102,1	103,5
K^+	103,6	119,7	120,8	118,9
Cl^-	105,6	106,9	108,1	109,3
Br^-	102,4	103,2	103,9	105,9

n=3, Değerler % 5 tolerans sınırına göre belirlenmiştir (2,0 µg/mL siprodinil)

Çizelge 4.9’da da görüldüğü gibi, siprodinilin yükseltgenme pikini etkileyecek girişim etkisi incelenen anyon ve katyonların herhangi bir yükseltgenme pikleri olmadığından önemli bir girişim etkisi gözlenmemiştir.

Siprodinil tayinine iyonların girişim etkilerinin yanı sıra bazı pestisitlerin de girişim etkileri incelendi. Bu amaçla siprodinil ile aynı sınıfa giren pirimetanil, nuarimol, fenarimol ve başka sınıfta yer alan diaksokarb pestisiti kullanıldı. Elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4.10’da verildi. Girişim çalışmasında kullanılan pestisitlerin açık molekül yapıları Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23. Pirimetanil, nuarimol, fenarimol ve diaksokarbın molekül yapıları.

Çizelge 4.10.Siprodinil tayinine bazı pestisitlerin girişim etkileri

	1:1	1:2	1:5
Girişim yapan tür	Geri kazanım (%)	Geri kazanım (%)	Geri kazanım (%)
pirimethanil	104,8	182,4	269,1
fenarimol	101,1	101,2	101,8
nuarimol	103,5	103,7	105,8
diaksokarb	103,9	105,7	107,2

n=3, Değerler % 5 tolerans sınırına göre belirlenmiştir (2,0 µg/mL siprodinil).

Girişim çalışmalarında çalışılan derişimlerde nuarimol, fenarimol ve diaksokarb için herhangi bir yükseltgenme piki ve dolayısıyla bir girişim etkisi gözlenmedi.

Ticari İlaçtaki Siprodinilin Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi ile Tayini

Geliştirilen yöntem %50 siprodinil etken maddesi içeren Fragman[®] ticari formülasyonunda siprodinil tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Bu çalışmada için öncelikle siprodinil yönünden 500,0 mg/L olan Fragman[®] çözeltisi hazırlanmıştır.

Hücreye 10,0 mL pH 2,0 BR Tamponu çözeltisi eklendikten sonra blank voltamogramı kaydedilmiş daha sonra bu çözeltiye 0,2 mL 500,0 mg/L olarak hazırlanan Fragman® 50 WG çözeltisinden ilave edilerek, analiz edilecek numunenin voltamogramı alınmıştır. Aynı hücre üzerine standart siprodinil çözeltisinden bilinen hacimlerde ilave edilerek voltamogramlar tekrarlanmış, ticari formülasyonun siprodinil içeriği hesaplanmıştır. SWSV ile yapılan çalışmada Fragman® 50 WG içerisindeki siprodinil yüzdesi $50,3 \pm 3,5$ (n=3, %95 güven seviyesinde) olarak bulunmuştur. Bağıl standart sapma %5,55 ve bağıl hata da %0,65 dir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez kapsamında siprodinilin elektrokimyasal yöntemlerle tayinleri için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Literatürde, siprodinilin elektrokimyasal yöntemlerle tayinlerine yönelik çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, siprodinil pestisitinin elektrokimyasal özellikleri farklı elektrotlar ve farklı voltametrik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Siprodinil tayininin gerçekleştirilebilmesi için en uygun deney koşulları belirlenmiş ve bu koşullarda tayinler gerçekleştirilmiştir. Siprodinilin tayini için önerilen bu yöntem elma suyu, çeşme suyu ve siprodinilin ticari ilacı Fragman® 50 WG numunelerine uygulanmıştır.

1. Siprodinil pestisitinin elektrokimyasal davranışı, çok duvarlı karbon nanotüp kullanılarak (MWCNTPE), kare dalga voltametrisi, diferansiyel puls voltametrisi ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile incelenmiştir.
2. Siprodinilin elektrokimyasal davranışı, MWCNTPE üzerinde geniş bir pH aralığında incelenmiştir. pH taraması sonuçlarından, siprodinil için pik şeklinin, duyarlılığının en iyi olduğu pH değeri olan pH 2,0 ortamı seçilmiştir. Britton Robinson (BR) tamponlarında pH 3,0 ile pH 7,0 arasında Siprodinilin yükseltgenme pik akımı düzenli olarak azalırken pH 8,0 ile pH 10,0 arasında herhangi bir pik akımı gözlenmemiştir (Şekil 4.2). pH taraması sonucunda elde edilen verilerden siprodinilin yükseltgenme pikinin pH 2,0 BR tamponunda en yüksek değere sahip olduğu görülerek, daha sonraki çalışmalarda bu ortam tercih edilmiştir.
3. Siprodinilin MWCNTPE üzerinde yükseltgenmesi kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) ile incelenmiş ve uygun tayin koşulları belirlenmiştir. Uygun biriktirme potansiyeli +400 mV, biriktirme süresi 60 s, frekans 300 Hz, basamak potansiyeli 10 mV ve puls genliği 40 mV olarak seçilmiştir.
4. Siprodinil için yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında pozitif yöndeki potansiyel taramasında yaklaşık +1160 mV'da (Ag/AgCl'e karşı) bir yükseltgenme piki ve negatif yöndeki potansiyel taramasında +510 mV'da bir indirgenme piki gözlenmiştir. +1160 mV'da gözlenen yükseltgenme piki, siprodinil fungusitinin dimerleşerek yükseltgenmesine dayandırılmıştır. +510 mV'daki indirgenme piki, yükseltgenen molekülün tekrar indirgenmesinden yani dimerleşen molekülün indirgenmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalardan, +510 mV'daki indirgenme pikinin oluşabilmesi için önce +1160 mV'daki yükseltgenme pikinin oluşması gerektiği anlaşılmaktadır. Pik akımının logaritmasına ($\log I_p$) karşı tarama hızının logaritması ($\log$

- v) grafiğe alınmıştır. Bu grafiğin doğrusal olduğu görülmüştür. Teorik olarak elektrot yüzeyine kütle transferleri difüzyon kontrollü ise $\log v$ 'ye karşı $\log I_p$ eğimi 0,5 adsorpsiyon kontrollü kütle transferlerinde ise 1,0 olmaktadır (Laviron ve ark., 1980; Wu ve ark., 2003). Siprodinil için $\log I_p$ 'ye karşı $\log v$ denkleminde elde edilen 0,5989 değeri yükseltgenmenin ağırlıklı olarak difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tarama hızı artışına paralel olarak pik potansiyelinde pozitif yönde kayma olduğu gözlenmiştir. Bu durum yükseltgenmenin tersinmez olduğunu göstermektedir (Doğan–Topal ve ark., 2009).
5. Kare dalga frekansının logaritmasına karşı pik potansiyeli grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi 42,9 olarak bulunmuştur. Doğrunun eğimi $2,303RT/n\alpha F$ değerine eşitlendiğinde n değeri 1,3794 olarak hesaplanmıştır. Siprodinilin yükseltgenme reaksiyonu için diferansiyel puls voltamogramı yarı dalga pikinden transfer edilen elektron sayısı 2 olarak bulunduğu için α elektron transfer katsayısı 0,6895 olarak hesaplanmıştır. α elektron transfer katsayısının 0,6895 olarak hesaplanması siprodinilin yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir. Bu durum CV çalışmaları ile uyumludur.
 6. Belirlenen deney koşullarında kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve pik akımı ile derişim arasında 0,25 – 4,0 $\mu\text{g/mL}$ ve 4,0 – 25,0 $\mu\text{g/mL}$ aralığında iki doğrusal ilişki gözlenmiştir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri 0,0756 $\mu\text{g/mL}$ ve 0,2521 $\mu\text{g/mL}$ olarak elde edilmiştir. Siprodinilin derişimine bağlı olarak pik akımının doğrusal olarak artması, bu bileşiğin tayininin, çok duvarlı karbon elektrot üzerinde kare dalga sıyırma voltametri ile yapılabileceğini göstermektedir.
 7. GCE ve MWCNTPE kullanılarak elde edilen çalışma aralıkları birbirlerine yakın olsa da MWCNTPE ile elde edilen çalışma aralığının GCE ile elde edilen çalışma aralığından daha geniş ve piklerin daha düzgün olduğu görülmüştür. Bunun en önemli nedeni, MWCNTPE'de kullanılan karbon nano tüpünün yüzey alanının GCE'de kullanılan camısı karbonun yüzey alanına göre daha büyük olmasıdır. Diğer taraftan, pik akımı ve pik potansiyeli tekralanabilirliği açısından bakıldığında, yine MWCNTPE kullanılarak yapılan çalışmalar daha iyi sonuçlar vermiştir. GCE kullanılarak kaydedilen her voltamogramdan sonra alümina ve ince zımpara (polishing ped) kullanılarak zorlu bir temizleme işlemi uygulanmaktadır. Dahası, temizleme işlemi her zaman olumlu sonuçlar vermediği için bu işlem düzgün pikler elde edene kadar tekrarlanmaktadır. Buna karşın, çok duvarlı karbon nanotüp ve mineral yağı karışımının oyuk karbon elektrot içine yerleştirilmesiyle elde edilen MWCNTPE, temizlenmeye

ihtiyaç duyulmadan defalarca kullanılabilir. Sonuç olarak, yapılan diğer tüm analitik çalışmalarda MWCNTPE kullanılmıştır.

8. Su ve toprak numunelerinde bulunabilen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cl^- , Br^- ve Cu^{2+} iyonlarının siprodinil tayinine girişim etkileri incelenmiştir. İncelenen katyonlar siprodinile göre 1:1 ve 1:2 alındığında önemli girişim etkisi görülmemiştir. Bu katyonların varlığında siprodinilin geri kazanımı %92 – 120 aralığında elde edilmiştir. Siprodinilin tayini için bazı pestisitlerin girişim etkileride incelenmiştir. Elektroaktif pestisit olarak nuarimol, fenarimol ve diaksokarb elektroaktif pestisit olarak ise pirimetanil kullanılmıştır. İncelenen pestisitler içinde en çok pirimetanil fungusitinin girişim yaptığı gözlenmiştir. Bunun nedeni siprodinil ile pirimetanilin pH 2,0 BR tampon çözeltisinde neredeyse aynı yükseltgenme pik potansiyeline sahip olmasıdır ve bu durumda tayin gerçekleştirilememiştir. Pirimetanil pestisitinin girişim etkisini önlemek amacıyla destek elektrolitin pH'sı değiştirilmiş, bu amaçla pH 2,0'den pH 5,0'a kaydırılmıştır. Ancak siprodinil, pirimetanil varlığında ortam değiştirilerek tayin edilememiştir.
9. Siprodinil için önerilen bu yöntem çeşme suyu ve elma suyu numunelerine uygulanmıştır. Bu numuneler için kalibrasyon grafikleri hazırlanmış ve kare dalga sıyırma voltametrisinin bu ortamdaki tayinler için uygun olduğunu anlaşılmıştır. Çeşme suyu için 0,50 – 5,0 $\mu\text{g/mL}$ aralığında doğrusal çalışma aralığı gözlenmiştir. Çeşme suyu numunesinde yapılan çalışmalarda gözlenebilme sınırı LOD ve tayin sınırı LOQ değerleri sırasıyla 0,1398 $\mu\text{g/mL}$ ve 0,4662 $\mu\text{g/mL}$ olarak elde edilmiştir.
10. Doğal numunelere ilave edilen siprodinilin tayini için geri kazanım yüzdeleri çeşme suyu numuneleri için %97,7 – 99,2, elma suyu numuneleri için ise %101,0 – 100,8 olarak hesaplanmıştır. Bağıl standart sapma ve bağıl hata değerleri de hesaplanmış, bağıl standart sapma değerlerinin düşük olması sonuçların kesinliğinin ve bağıl hata değerlerinin düşük olması ise sonuçların doğruluğunun yüksek olduğunu göstermektedir.
11. Siprodinilin ticari ilacı olan Fragman® 50WG'deki siprodinil tayini için önerilen yöntem uygulanmıştır. Fragman® 50WG kütlece %50 siprodinil (etiketlenen yüzde) içermektedir. Kare dalga sıyırma voltametrisi ile yapılan çalışmalarda, Fragman® 50WG'deki siprodinil yüzdesi %95 güven seviyesinde $50,3 \pm 3,5$ ($n = 3$) bulunmuştur. Bağıl standart sapma %5,55 ve bağıl hata da %0,65 olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- Akbaş, N. and İnam, R. (2015). Determination of diethofencarb (isopropyl 3,4-diethoxyphenylcarbamate) by square wave voltammetry using a multiwall carbon nanotube paste electrode. *Analytical Methods*, 7, 8373 – 8378.
- Albert, A. (1979). *Selective Toxicity: The Physico-Chemical Basis of Therapy* (6th Edition). London: Chapman and Hall, 1 – 5.
- Amiri, M., Rezapour, F. and Bezaatpour, A. (2014). Hydrophilic carbon nanoparticles at the surface of carbon paste electrode improve determination of paracetamol, phenylephrine and dextromethorphan. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 735, 10 – 18.
- Arslan, S. (2016, 25-27 Mayıs). *Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevresel Etkiler*. XII. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresinde sunuldu, Isparta.
- Bagheri, H., Shirzadmehr, A. and Rezaei, M. (2015). Designing and fabrication of new molecularly imprinted polymer-based potentiometric nano-graphene/ionic liquid/carbon paste electrode for the determination of losartan. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 96 – 102.
- Bard, A. J., Inzelt, G. and Scholz F. (2008). *I Electrochemical Dictionary*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 575 – 578.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application* (2nd Edition). New York: John Wiley and Sons, Inc., 15 – 25.
- Bayraktepe-Eskiköy, D., Yazan, Z. and Polat, K. (2017). Sensitive and selective voltammetric determination of anti-cancer agent shikonin on sepiolite clay/TiO₂ nanoparticle/MWCNTs composite carbon paste sensor and investigation of its electro-oxidation mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 780, 38 – 45.
- Brent, Keith J. and Hollomon, Derek W. (2007). *Fungicide Resistance: The Assessment of Risk* (2nd Edition). United Kingdom: Aimprint, 3 – 6.
- Brycht, M., Kacmarska, K., Uslu, B., Ozkan, S. A. and Skrzypek, S. (2016). Sensitive determination of anticancer drug imatinib in spiked human urine samples by differential pulse voltammetry on anodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Diamond & Related Materials*, 68, 13 – 22.
- Buchel, K. H. (1983). *Chemistry of Pesticides*. New York: Wiley-Interscience Publication, 10 – 22.
- Cabras, P., Angioni, A., Garau, L. V. and Minelli, E. (1997). Gas Chromatographic Determination of Siprodinil, Fludioxonil, Pyrimethanil, and Tebuconazole in Grapes, Must and Wine. *Journal of AOAC International*, 80 (4), 867 – 870.
- Canik, P. ve Yüksek, N. Y. (2012). Gıda güvenliği ve pestisitler. *Tepge Bakış*, 14 (4), 1 – 4.

- Chau, A. S. U., and Afghan, B. K. (1982). *Analysis of pesticides in water* (Vol 1). Florida: CRC Pres Inc. Boca Ratton, 1 – 24.
- Chen, X., Dong, B., Lin, H. and Hu, J. (2016). Identification of photoproducts of fungicide siprodinil and elucidation of transformation mechanism in water using LC-IT_TOF-MS/MS technique. *Chemosphere*, 160, 1 – 7.
- Dağ, S. S., Aykaç, V. T., Gündüz, A., Kantarcı, M. ve Şişman, N. (2000, 3-7 Ocak). *Türkiye de tarım ilaçları endüstrisi ve geleceği*. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, V. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresinde sunuldu, Ankara.
- Daly, H., Doyen, J. T., Purcell, A. H. (1998). *Introduction to insect biology and diversity* (2nd Edition). Oxford: Oxford University Press, 275 – 300.
- Delen, N., Tiryaki, O., Türkseven, S. ve Temur, C. (2015, 12 – 16 Ocak). *Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları*. TMMOB-Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği 8. Teknik Kongresinde sunuldu, Ankara.
- Delen, N. (2008). *Fungisitler*. Ankara: Nobel Yayın.
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., I. Turgut, C. ve Burçak, A. (2005, 3 – 7 Ocak). *Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları*. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresinde sunuldu, Ankara.
- Demir, E. and İnam, R. (2017). Square wave voltammetric determination of fomesafen herbicide using modified nanostructure carbon pasta electrodes as a sensor and application to food sample. *Food Analytical Methods*, 10 (1), 74 – 82.
- Demir, E. and İnam, R. (2016). Voltammetric behavior of bupirimate fungicide and its square wave voltammetric determination. *Ionics*, 22(2), 269 – 276.
- Demir, E. and İnam, R. (2014). Electrochemical behaviour and determination of rimsulfuron herbicide by square wave voltammetry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(13), 1330 – 1341.
- Deroco, P. B., Lourencao, B. C. and Fatibello-Filho, O. (2017). The use of modified electrode with carbon black as sensor to the electrochemical studies and voltammetric determination of pesticide mesotrione. *Microchemical Journal*, 133, 188 – 194.
- Devlet Planlama Teşkilatı (2007). 2007 – 2013 Dokuzuncu Kalkınma Planı, Kimya Sanayi, Özel İhtisas Komisyonu Raporu; *DPT Raporu*, Ankara, 4 – 5.
- Devlet Planlama Teşkilatı (2001). 2001 – 2005 Sekizinci Kalkınma Planı, Kimya Sanayi, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Tarım İlaçları Alt Komisyonu Raporu; *DPT Raporu*, Ankara, 1 – 2.
- Ding, Y., Li, J. and Fei, J. (2005). Adsorptive catalytic voltammetry of physcion in the presence of dissolved oxygen at a carbon paste electrode. *Microchimica Acta*, 2, 125 – 130.

- Doğan–Topal, B., Bozal–Palabıyık, B., Uslu, B. and Ozkan, S. A. (2013). Multi–walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a voltammetric nanosensor for the sensitive determination of anti–viral drug valganciclovir in pharmaceuticals. *Sensors and Actuators B*, 177, 841 – 847.
- Doğan–Topal, B., Uslu, B. and Özkan, S. (2009). Voltammetric studies on the HIV–1 inhibitory drug Efavirenz: The interaction between dsDNA and drug using electrochemical DNA biosensor and adsorptive stripping voltammetric determination on disposable pencil graphite electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 2358 –2364.
- Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O. ve Canhilal, R. (2010, 11 – 15 Ocak). *Türkiye de pestisit kullanımı, kalıntı ve dayanıklılık sorunları*. TMMOB–Ziraat Mühendisleri Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği 7. Teknik Kongresinde sunuldu, Ankara.
- Durmuşoğlu, E. ve Çelik, C. (2001). Türkiye’de pestisit kalıntıları üzerinde yapılan çalışmalar. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 25 (1), 26 – 29.
- Dünya Sağlık Örgütü (1990). *Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture*. İngiltere: Mcmillan/Clays, 33 – 45.
- Gal, E., Aires, P., Chamarro, E., and Esplagas, S. (1992). Photochemical degradation of paration in aqueous solution. *Water Research*, 26 (7), 911 – 915.
- Garrido, J. M. P. J., Rahemi, F., Brett, C. M. A. and Garrido, E. M. P. J. (2016). Carbon nanotube β –cyclodextrin modified electrode as enhanced sensing platform for the determination of fungicide pyrimethanil. *Food Control*, 60, 7 – 11.
- Geçim, N.O. (2007, 25 – 26 Ekim). *Türkiye’de Tarım İlaçları ile Meydana Gelen Akut Zehirlenmeler*. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisinde sunuldu, Ankara.
- Gupta, V. K., Jain, R., Antonijevic, M. M., Khani, H., Siddiqui, M. N., Divedi, A., Mishra, R. and Agarwal, S., (2011). Assay of nimodipine – an anti hypertensive drug, in bulk form and pharmaceutical formulations by cathodic adsorptive stripping voltammetry. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 37 – 51.
- Heye, U. J., Speich, J., Siegle, H., Steinemann, A., Forster, B., Knauf–Beiter, G., Herzog, J., and Hubele, A. (1994). CGA 219417: A novel broad–spectrum fungicide. *Crop. Protection*, 13, 541 – 549.
- Huang, J., Bao, T., Hu, T. X., Wen, W., Zhang, X. and Wang, S.F. (2017). Voltammetric determination of levofloxacin using a glassy carbon electrode modified with poly(o–aminophenol) and graphene quantum dots. *Microchim Acta*, 184, 127 – 135.
- İnam, R., Can, E. ve Demir, E. (2013). Electrooxidation and determination of methacetin (p–acetanisidide) by square wave voltammetry using multi walled carbon nanotube electrode. *Analytical Methods*, 5, 6338 – 6344.
- İnam, R. and Çakmak, Z. (2013). A simple square wave voltammetric method for the determination of aclonifen herbicide. *Analytical Methods*, 5, 3314 – 3320.

- İnam, R., ve Mercan, H. (2010). *Triazin Grubu Pestisitlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Tayinleri*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 40 – 69.
- Jo, H., Her, J., Lee, H., Shim, Y. and Ban, C. (2017). Highly sensitive amperometric detection of cardiac troponin I using sandwich aptamers and screen-printed carbon electrodes. *Talanta*, 165, 442 – 448.
- Karakaya, M., ve Poyraz, N. (1992). Gıda kirlenmesinde pestisitler ve korunma yolları. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 1 (4), 11 – 15.
- Kaygısız, H. (2003). *Tarımda İlaçlı Mücadelenin Temel Prensipleri*. İstanbul: Hasad Yayıncılık, 1-6.
- Kaymak, S. ve Serim, A. T. (2015). Pestisit Sektöründe Araştırma ve Geliştirme. *Meyvecilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü*, 2(1), 27 – 34.
- Krieger, R. (Ed.) (2010). *Haye's Handbook of Pesticide Toxicology* (3rd Edition). Amsterdam: Elviesier, 1903 – 1913.
- Kurutaş, E. B. ve Kılınç, M. (2003). Pestisitlerin Biyolojik Sistemler Üzerine Etkisi. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 12(3), 215 – 228.
- Laviron, E. Roullier, L. and Degrand, C. (1980). A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes. Part II. Theory and application of linear potential sweep voltammetry for a simple reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemsitry*, 112, 11 – 23.
- Lovric, M. and Komorsky-Lovric, S. (1988). Square-wave voltammetry of an adsorbed reactant. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemsitry*, 248(2), 239 – 253.
- Merkoçi, A. and Alegret S. (2007). *Graphite-Epoxy Electrodes for Stripping Analysis*. In: *Comprehensive Analtical Chemistry*. Ed.: Barcelo, D., Amsterdam: Elsevier. 143 – 162.
- Miller, J. N. and Miller, J. C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (6th Edition). England: Pearson Education Limited, 110 – 120.
- Miller, G.T. (2004). *Sustaining the Earth* (6th Edition). California: Thompson Learning, 211 – 216.
- Miller, G. T. (2002). *Living in the Environment* (12th Edition). Belmont: Wadsworth/Thomson Learning, 270 – 280.
- Nollet, L. M. L. and Rathore, H. S. (Editörler) (2010). *Handbook of Pesticides: Methods of Pesticide Residues Analysis*. Boca Ratton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 50 – 55.

- Osteryoung, J. G. and Osteryoung, R. A. (1985). Square wave voltammetry. *Analytical Chemistry*, 57 (1), 101 – 110.
- Otacı, C. and Güvener, A. (1959). Hexachlorbenzenle ilaçlanmış tohumluk buğdaylarda hexachlorbenzen tayini. *Zirai Mücadele İlaç ve Aletleri Esntitüsü*, 1 (2), 26 – 29.
- Öztürk, S. (1997). *Tarım ilaçları*. İstanbul: Ak Basımevi, 330 – 340.
- Patil, S. H., Benerjee, K., Dasgupta, S., Oulkar, D. P., Patil, S. B., Jadhav, M. Rç, Savant, R. H., Adsule, P. G. and Deshmukh, M. B. (2009). Multiresidue analysis of 83 pesticides and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls in wine by gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 2307 – 2319.
- Rezaei, B., Askarpour, N., and Ensafi, A. A. (2013). Adsorptive stripping voltammetry determination of methyldopa on the surface of a carboxylated multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode in biological and pharmaceutical samples. *Collodis and Surface B: Biointerfaces*, 109, 235 – 258.
- Rubianes, M. D. and Rivas, G. A. (2013). Carbon nanotube pasta electrode. *Electrochemistry Communications*, 5, 689 – 694.
- Sarıgül, T., and İnam, R. (2009). A direct method for the polarographic determination of herbicide triasulfuron and application to natural samples and agrochemical formulation. *Bioelectrochemistry*, 75, 55 – 60.
- Settle, F. A. (Ed.). (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall PTR, 711 – 728.
- Sipa, K., Brycht, M., Leniart, A., Urbaniak, P. Nosal-Wiercinska, A., Palecz, B. and Skrzypek, S. (2018). β -Cyclodextrins incorporated multi-walled carbon nanotubes modified electrode for the voltammetric determination of the pesticide dichlorophen. *Talanta*, 176, 625 – 634.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. and Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemsitry* (8th Edition). Belmont, CA: Brooks–Cole–Thomson Learning, 630 – 640.
- Sternberg, S. S. (1979). The carcinogenesis, Mutagenesis and teratogenesis of insecticides: Review of studies in animals and man. *Pharmacology & Therapeutics*, 6, 147 – 166.
- Qin, X., Zhao, L., Huang, Q., Liu, Y., Xu, Y., Qin, D. and Liu, Y. (2017). Rapid Multi-Residue Determination of Pesticides in Animal-Derived Food via Modified QuEChERS Sample Preparation and GC-MS. *Food Analytical Methods*, 11 (5), 1493 – 1500.
- Tang, J. ve Jin, B. (2016). Poly (crystal violet)–Multi-walled carbon nanotubes modified electrode for electroanalytical determination of luteolin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 780, 46 – 52.

- Tang, J., Wang, W., Zheng, S., Zhang, Y., Wei, J. and Wang, J. (2016). Electrochemical determination of tert-butyl hydroquinone in edible oil samples at poly (crystal violet) modified glassy carbon electrode. *Food Analytical Methods*, 9, 3044 – 3052.
- Tiryaki, O. (2016). Türkiye’de yapılan pestisit kalıntı analiz ve çalışmaları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 32(1), 72 – 82.
- Tiryaki, O., Cannihal, R., and Horuz, S. (2010). Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2), 154 – 169.
- Tiryaki, O. and Temur, C. (2010). The fate of pesticide in the environment. *Journal of Biological and Environmental Sciences*, 4(10), 29 – 38.
- Turabi, M. S. (2007, 25 – 26 Ekim). *Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması*. Tarım İlaçları Kongre ve Sergisinde sunuldu, Ankara.
- Vaquero–Fernandez, L., Sanez–Hernaez, A., Sanz–Asensio, J., Fernandez–Zurbano, P., Sainz–Ramirez, M., Pons–Jubera, B., Lopez–Alonzo, M., Epifanio–Fernandez, S. I. and Martinez–Soria, M. T. (2008). Determination of siprodinil and fludioxonil in the fermentative process of must by high–performance liquid chromatography–diode array detection. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88, 1943 – 1948.
- Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry* (3rd Edition). New York: John Wiley & Sons Inc. Publication, 29 – 60.
- Watson, D. H. (Ed.) (2004). *Pesticide, veterinary and other residues in food*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1 – 5.
- Ware, G. W. (1986). *Fundamentals of pesticides* (2nd Edition). USA: Thomson Publications, 210 – 215.
- Williard, H. H., Merrit, L. L., Dean, J. A. and Settle, F. A. (1981). *Instrumental methods of analysis*. 6th Ed., New York: Litton Educational Publishing Inc. 691 – 734.
- Wu, K., Sun, Y. ve Hu S. (2003). Development of an amperometric indole–3–acetic acid sensor based on carbon nanotubes film coated glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96, 658 – 662.
- Yarsan, E. (2015). Pestisitlerin insan ve hayvan sağlığına olumsuz etkileri. *Ordu’da Gıda Güvenliği*, 9(25), 2 – 8.
- Yıldız, M., Gürkan, O. ve Turgut, C. (2006). *Tarımsal savaşımında kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları*. Ankara: Ziraat Mühendisleri Odası, 15-36.
- Yücel, U., Ilim, M., Gözek, K., Helling, C. S. and Sarikaya, Y. (1999). Chlorpyrifos degradation in Turkish soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 34(1), 75 – 95.

- Zhan, T., Song, Y., Tan, Z. and Hou, W. (2017). Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni₂Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode. *Sensors and Actuators B*, 238, 962 – 971.
- Zhang, W., Chen, H., Han, X., Yang, Z., Tang, M., Zhang, J., Zeng, S., Hu, D. and Zhang, K. (2015). Determination and analysis of the dissipation and residue of siprodinil and fludioxonil in grape and soil using a modified QuEChERS method. *Environ Monit Assess*, 187 (414), 1 – 9.
- Zhao, G., Wang, H., Liu, G. and Wang, Z. (2016). Simultaneous Determination of Cd(II) and Pb(II) Based on Bismuth Film/Carboxylic Acid Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes- β -cyclodextrin-Nafion Nanocomposite Modified Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 8109 – 8122.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ADAK AYHAN Ezgi
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 31/10/1988 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (538) 314 75 46
 e-posta : ezgiadakayhan@gazi.edu.tr



Eğitim

Derecesi	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	Devam ediyor
Lisans	Orta Doğu Teknik Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2011
Lise	Çağrıbey Anadolu Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2017	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2016	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanı

Yabancı Dili

İngilizce

Yayınlar

1. Adak Ayhan, E. (2018, 20-23 Haziran). *Determination of Cyprodinil Fungicide Using Nanostructured Multi Walled Carbon Nanotube Paste Electrode*. Uluslararası Eser Analizi Kongresinde sunuldu, Sivas.

Hobiler

Basketbol, Masa Tenisi, Doğa Yürüyüşü



GAZİ GELECEKTİR...