

**TİFENSÜLFÜRON-METİL HERBİSİTİNİN DİFERANSİYEL PULS
POLAROGRAFİSİYLE TAYİNİ**

Ebru Zeynep ERİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2007
ANKARA**

Ebru Zeynep ERİK tarafından hazırlanan “TİFENSÜLFÜRON-METİL HERBİSİTİNİN DİFERANSİYEL PULS POLAROĞRAFİSİYLE TAYİNİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Recai İNAM

Tez Yöneticisi

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

Başkan: : Prof. Dr. Ali GÖKMEN

Üye : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

Üye : Doç. Dr. Recai İNAM

Tarih : 15.06.2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ebru Zeynep ERİK

**TİFENSÜLFÜRON-METİL HERBİSİTİNİN DİFERANSİYEL PULS
POLAROGRAFİSİYLE TAYİNİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Ebru Zeynep ERİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2007

ÖZET

Bu çalışmada, pestisit formülasyonunda, toprakta ve portakal suyunda, eser miktarda tifensülfüron-metil tayini için yeni bir polarografik yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen polarografik yöntem, damlayan cıva elektrodu üzerinde tifensülfüron-metilin indirgenmesine dayanır. Çalışılan pH aralığı pH 1,0-10,0 arasındaki Britton-Robinson tamponu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $\text{pH} \geq 3$, $\text{pH} \leq 6$ ve $\text{pH} 10,0$ 'da sırasıyla -1010 mV, -1350 mV ve -1610 mV (DKE'ye karşı)'a karşılık gelen tek bir polarografik indirgenme piki elde edilmiştir. $\text{pH} 3,0$ 'te ortaya çıkan pik (-1010 mV), iyi ayrılmış ve analitik tayine uygun bir pik olarak değerlendirilmiştir. Bu pik optimum koşullarda standart tifensülfüron-metil ilavesiyle kantitatif bir artış göstermiştir. Katodik pik akımı 2×10^{-7} - 5×10^{-5} M aralığındaki tifensülfüron-metil derişimiyle doğrusal bir artış göstermektedir. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla $1,05 \times 10^{-7}$ ve $3,5 \times 10^{-5}$ M olarak tespit edilmiştir.

Önerilen yöntem, etkin maddesi tifensülfüron-metil olan Harmony® Ekstra adlı tarımsal ilaca uygulanmış ve ortalama geri kazanım, % 97,82 olarak bulunmuştur. Bu geri kazanım, karşılaştırma için kullanılan spektrofotometrik yöntemle elde edilen % 102,6 geri kazanım değeriyle uyumludur. Geliştirilen yöntem tifensülfüron-metil ilave edilen toprak ve portakal suyundaki pestisit tayinleri için de uygulanmıştır. Toprak ve portakal suyundaki tifensülfüron-

metil tayinleri için bağıl standart sapmalar sırasıyla % 4,55 ve % 1,40, bağıl hatalar ise % + 2,80 ve % + 1,90 bulunmuş, bu sonuçlar tekrarlanabilirlik ve doğruluğun iyi olduğunu göstermiştir.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Polarografi, Tayin, Pestisit, Tifensülfüron-metil
Sayfa Adedi : 92
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Recai İNAM

**DETERMINATION OF THE HERBICIDE THIFENSULFURON-METHYL
BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY**

(M.Sc. Thesis)

Ebru Zeynep ERİK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2007

ABSTRACT

A novel differential pulse polarographic (DPP) method was developed for the determination of trace amounts of thifensulfuron-methyl in pesticide formulation, soil and orange juice. This polarographic procedure was based on an highly sensitive peak formed due to the reduction of thifensulfuron-methyl on dropping mercury electrode. The pH range studied were pH 1.0-10.0 in Britton-Robinson buffer. The polarographic reduction exhibits only a single peak in the pH ranges $\text{pH} \geq 3.0$, $\text{pH} \leq 6.0$ and $\text{pH} = 10.0$ located at potential values of -1010 mV, -1350 mV and -1610 mV (versus SCE), respectively. The single peak appeared at pH 3.0 (-1010 mV) corresponding was well resolved and suitable to be investigated for analytical use. This peak showed quantitative increments with the additions of standard thifensulfuron-methyl solution under the optimal conditions. The cathodic peak current was linearity proportional to the thifensulfuron-methyl concentration in the range of 2×10^{-7} - 5×10^{-5} M. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were obtained as 1.05×10^{-7} M and 3.50×10^{-7} M respectively.

The proposed method was applied to pesticide formulation (Harmony® Extra) and average percentage recovery was found as 97.82 %. This recovery was in agreement with that obtained by spectrophotometric method (102.6 %) used for comparison. The method was applied to determination of thifensulfuron-methyl

in spiked soil and orange juice. The results showed good repeatability and accuracy with a relative standard deviation of 4.55 % and 1.40%, and relative errors of +2.80 % and +1.90 %, respectively.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Polarography, Determination, Pesticide, Thifensulfuron-methyl

Page Number: 92

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Recai İNAM

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Doç.Dr. Recai İNAM'a ve laboratuarda görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi desteğiyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşım Tuba SARIGÜL'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Pestisitler	5
2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi	5
2.1.2. Pestisitlerin özellikleri	6
2.1.1. Pestisitlerin sınıflandırılması	7
2.1.4. Pestisitlerin kullanımı	12
2.1.5. Pestisitlerin yayılımı	15
2.1.6. Pestisitlerin zehir etkisi	17
2.1.7. Pestisitlere karşı direnç oluşumu	18
2.1.8. Pestisitlerin kararlılıkları	19
2.1.9. Pestisitlerin doğal çevreye ve insanlara olan zararlı etkileri	19
2.1.10. Pestisitlerin kullanımı sırasında alınması gereken önlemler	25
2.1.11. Pestisitlerin tayin yöntemleri	26

Sayfa

2.1.12. Tifensülfüron-metil herbisitinin genel özellikleri	32
2.2. Elektrokimyasal Yöntemlerin Teorisi	34
2.2.1. Normal polarografi (DC polarografisi)	34
2.2.2. Diferansiyel puls polarografisi (DPP)	42
2.2.3. Polarografide nitel analiz	45
2.2.4. Polarografide nicel analiz	46
2.2.5. Dönüşümlü voltametri (CV)	48
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	53
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	53
3.1.1. Polarografi cihazı	53
3.1.2. pH metre	56
3.1.3. UV cihazı	56
3.1.4. Kimyasal maddelerin hazırlanması	56
3.2. Polarografik İşlemler	60
3.2.1. Tifensülfüron-metilin destek elektrolitte tayini için yapılan işlemler	60
3.2.2. Tifensülfüron-metilin toprakta tayini için yapılan işlemler	63
3.2.3. Tifensülfüron-metilin portakal suyunda tayini için yapılan işlemler ...	65
3.2.4. Ticari ilacın (Harmony® Ekstra) analizi için yapılan işlemler	66
3.3. UV-GB Spektroskopisiyle Yapılan Çalışmalar	67
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	69
4.1. Tifensülfüron-metilin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi	69
4.1.1. pH'nın etkisi	69

Sayfa

4.1.2. Kolon yüksekliğinin etkisi	73
4.1.3. Difüzyon katsayısının hesaplanması	74
4.1.4. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları.....	75
4.1.5. Girişim etkisinin incelenmesi.....	77
4.1.6. Tifensülfüron-metilin indirgenme mekanizması.....	78
4.2. Tifensülfüron-metilin Tayini ve Analitik Uygulamaları.....	79
4.2.1. Tifensülfüron-metilin destek elektrolitteki tayini	79
4.2.2. Harmony® Ekstra'daki tifensülfüron-metilin tayini	81
4.2.3. Toprakta tifensülfüron-metilin tayini	82
4.2.4. Portakal suyunda tifensülfüron-metilin tayini	83
5. SONUÇLARIN DERLENMESİ.....	85
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	92

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri.....	10
Çizelge 2.2. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri.....	11
Çizelge 2.3. Pestisitlerin akut zehirlilik yönünden sınıflandırılması	17
Çizelge 2.4. Pestisitlere karşı direncin yıllara göre dağılımı	18
Çizelge 2.5. Pestisitlerin organ ve sistemler üzerindeki etkisi.....	21
Çizelge 2.6. Japonya’da yerleşim yerlerine göre anne sütündeki pestisit miktarları.....	22
Çizelge 2.7. Tifensülfüron-metilin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	33
Çizelge 2.8. Tifensülfüron-metilin farklı pH’lardaki hidrolizine ait veriler	34
Çizelge 3.1. Y eksenine karşılık gelen akım değerleri.....	54
Çizelge 4.1. 1×10^{-5} M tifensülfüron-metilin değişik pH’lardaki pik akımları ve pik potansiyelleri.....	72
Çizelge 4.2. Dönüşümlü voltametri (CV) için tarama hızı ve pik akımı değerleri	76
Çizelge 4.3. Tifensülfüron-metilin pH 3,0 ve pH 10,0 B-R tamponu, toprak ve portakal suyundaki kalibrasyonuna ait veriler	80
Çizelge 4.4. Tifensülfüron-metilin ticari ilaçtaki (Harmony® Ekstra) tayini.....	82
Çizelge 4.5. Tifensülfüron-metilin toprak ve portakal suyunda DPP ve UV yöntemleriyle tayini	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Pestisitlerin biyolojik birikimleri	3
Şekil 2.1. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi	37
Şekil 2.2. Oksijenin indirgenme polarogramı	38
Şekil 2.3. HCl çözeltisi için artık akım eğrisi	40
Şekil 2.4. Normal polarografide elde edilen S dalgası	41
Şekil 2.5. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali	43
Şekil 2.6. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği	44
Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametrinde zaman-potansiyel değişimi	49
Şekil 2.8. CV ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi	49
Şekil 2.9. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin dönüşümlü voltamogramı	50
Şekil 2.10. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemlerin CV voltamogramları	51
Şekil 2.11. (a) Elektrot tepkimesinde ürünün adsorpsiyonu (b) Elektrot tepkimesinde tepkenin adsorpsiyonu	51
Şekil 3.1. 1×10^{-5} M tifensülfüron-metilin pH 1,0 HCl çözeltisindeki polarogramı	61
Şekil 3.2. 1×10^{-5} M tifensülfüron-metilin pH 10,0 B-R tamponundaki polarogramı	61
Şekil 3.3. Tifensülfüron-metilin pH 3,0 B-R tamponunda tayini	62
Şekil 3.4. Tifensülfüron-metilin pH 10,0 B-R tamponunda tayini	63
Şekil 3.5. Tifensülfüron-metilin topraktaki tayini	64
Şekil 3.6. Tifensülfüron-metilin portakal suyundaki tayini	66
Şekil 3.7. Ticari ilaçtaki tifensülfüron-metilin tayini	67

Şekil	Sayfa
Şekil 3.8. Tifensülfüron-metilin UV-GB spektrumları	68
Şekil 4.1. 1×10^{-5} M tifensülfüron-metilin pH 1,0-5,0 aralığındaki DPP polarogramları	69
Şekil 4.2. 1×10^{-5} M tifensülfüron-metilin pH 6,0-10,0 aralığındaki DPP polarogramları	70
Şekil 4.3. 1×10^{-5} M tifensülfüron-metilin pik potansiyelleri üzerine pH'nın etkisi	71
Şekil 4.4. 1×10^{-5} M tifensülfüron-metilin pik akımları üzerine pH'nın etkisi	72
Şekil 4.5. Cıva kolon yüksekliğine ($h^{1/2}$) karşı dalga yüksekliği (w) grafiği	73
Şekil 4.6. Cıva kolon yüksekliğine ($\log h$) karşı dalga yüksekliği ($\log w$) grafiği ..	74
Şekil 4.7. Tifensülfüron-metilin dönüşümlü voltamogramı.....	75
Şekil 4.8. Tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı pik akımı grafiği.....	76

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. PAR model 174A polarografi cihazı.....	53
Resim 3.2. Linseis LY 1600 X-Y yazıcı.....	53
Resim 3.3. Klausek hücresi.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

D	Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
m	Cıva akış hızı (mg/s)
t	Cıva damlasının kopma süresi
E	Uygulanan potansiyel (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli (V)
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
i_{pk}	Katodik pik akımı (μA)
i_{pa}	Anodik pik akımı (μA)
i_d	Difüzyon akımı (μA)
h	Cıva kolon yüksekliği (cm)
w	Dalga yüksekliği (cm)
n	Aktarılan e^- sayısı
v	Tarama hızı (mV/s)

Kısaltmalar

Açıklama

DPP	Diferansiyel puls polarografisi
DC	Doğru akım polarografisi
CV	Dönüşümlü voltametri
UV -GB	Ultraviyole-Görünür bölge spektrometresi
DKE	Doymuş kalomel elektrot
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı

Kısaltmalar**Açıklama****HPLC**

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi

BSS

Bağıl standart sapma

BH

Bağıl hata

B-R

Britton-Robinson

1. GİRİŞ

Dünyanın ana besin kaynağını bitkiler oluşturmaktadır. Ancak bütün canlı varlıklarda olduğu gibi, bitkiler de pek çok hastalık ve zararluya karşı hassastırlar. Bugün sayıları 80.000-100.000'i bulan hastalıklardan 1600 adedi, 80.000 böcek türünden 10.000 adedi ve yaklaşık 30.000 yabancı ot ile diğer zararlılar (virüs, bakteri, nematod), bitkilere ve bunlardan elde edilen ürünlere önemli derecede zarar vermektedir. Yapılan tespitlere göre dünya tarım ürünlerinin ortalama 1/3'ü, işte bu zararlılar tarafından tahrip edilmektedir. Bazen % 60–70 hatta %100'e yakın ürün kayıplarına sebep olan bu hastalıklar, zararlı ve yabancı otlar ile mücadele ederek zarar seviyesini düşürmek ve hatta önlemek insanlığın önemli bir meselesini oluşturmuştur [1].

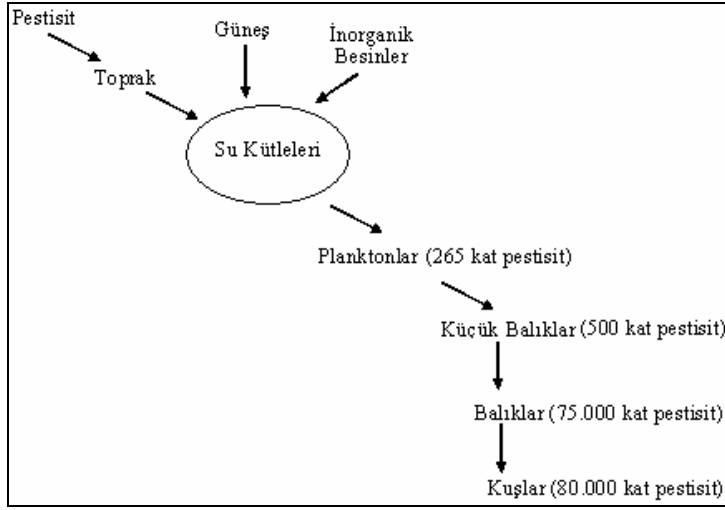
Bitkisel üretimde uygun toprak işleme, yüksek verimli ve kaliteli tohum kullanılması, uygun gübreleme ve sulama gibi verimi artıran tüm uygulamalar yapılmış olsa da, kaliteli ve bol mahsul almak için zararlılar, hastalık etmenleri ve yabancı otlar ile de etkili bir şekilde mücadele yapılması gereklidir. Nitekim insanlar, ekip diktiklerini değil, hastalık ve zararlılardan arta kalan mahsulü elde etmekte ve bunun bir kısmını da depolarda yine onlara kaptırmaktadır. Dünyada tarımı yapılan bitkilerde hastalık ve yabancı otlar nedeniyle hasattan önce ortaya çıkan ortalama ürün kaybı %35 olarak hesaplanmaktadır. Bunun bir kısmı da depolarda yine zararlılara kaptırılmaktadır. Bu ürün kaybının ortalama %14'ü zararlılardan, %11'i hastalıklardan ve %10 kadarı da yabancı otlardan ileri gelmektedir. Hasat sonrası da kemirgenler, kuşlar, böcekler ve mikroorganizmalar ortalama %14 gibi ek bir zarara neden olmaktadır. Mücadele yapılmadığı zaman bazı ürünlerde bu kaybın, iki kat artabileceği yapılan araştırmalarla ortaya konmuştur.

İstatistiklere göre dünyada hastalık, zararlı ve yabancı otların sebep olduğu ürün kayıpları, 27,5 – 60 milyar ABD doları arasında değişmektedir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO, Food And Agriculture Organization) kayıtlarına göre, sadece hububatta hastalık ve zararlılardan ileri gelen kayıp 23 milyon ton olup, bu miktar 150 milyon insanın yıllık ihtiyacıdır.

Zirai mücadele uygulamaları içinde yer alan kimyasal mücadele; zararlı, hastalık yapıcı yabancı otlara ve böceklerle karşı pestisit kullanımını gerektirir. Pestisitler sorun yaratan böcekler, hayvanlar, mikroorganizmalar, yabancı otlar ve diğer zararlıların ölmesini ya da davranışlarını değiştirmesini sağlayan biyolojik olarak aktif maddelerdir [2]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO, World Health Organization) ve Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) pestisiti, istenmeyen bitki ve canlıları kontrol altında tutmak veya önlemek için kullanılan maddelerle, bitki büyümesini ayarlayıcı, yaprak dökülmesini sağlayıcı (defoliant) ve nem çekici maddeler karışımı olarak tanımlamaktadır.

Pestisitler istenmeyen zararlılara olduğu kadar yaşayan diğer canlılar ve insanlar için de zehirli olabilmektedirler [3]. Bazı pestisitlerin oldukça yavaş parçalanmaları bunların çevrede birikmelerine neden olmakta [4], bu da pestisitlerin kullanıldığı bölgelerde çevreyle ilgili sorunların ortaya çıkmasına yol açmaktadır [5]. Pestisitlerin yüzey ve yeraltı sularının yanı sıra atmosferdeki hava hareketleri ile uzak mesafelere taşınmaları, hatta başka ülke sınırlarına geçmeleri çevre kirliliğine neden olmaktadır [6]. Bu nedenlerden dolayı tarım ürünlerinin üretimini artırma çabalarının yanı sıra insan ve çevrenin korunması da oldukça önemlidir.

Pestisitler biyolojik birikimle canlıların vücutlarında yoğunlaşabilirler (Şekil 1.1). Bu birikim biyokonsantrasyon ya da biyomagnifikasyon olarak tanımlanır. DDT (diklorodifeniltrikloroetan), dieldrin ve aldrin yağda çözünmeleri nedeniyle kolayca dokulara nüfuz edip burada birikebilmektedirler. İngiltere’de yılan balığında dieldrinin biriktiği, bu nedenle normalin üzerinde yılan balığı yeme eğilimi olan kişilerde, yüksek derişimde dieldrinin etkili olduğu saptanmıştır [7].



Şekil 1.1. Pestisitlerin biyolojik birikimi

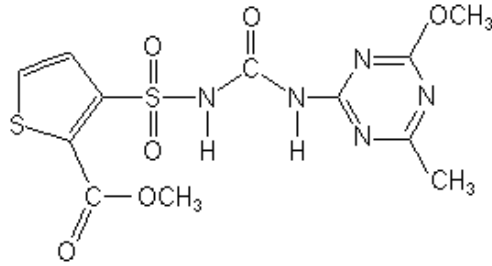
Pestisitler tabiatı gereği zehirli maddeler oldukları için zararlılara karşı daha emniyetli, daha ekonomik, insan ve çevre sağlığı açısından daha az zararlı olacak şekilde bazı yardımcı maddeler ile karıştırılarak kullanılırlar. İşte bu fiziksel karışıma formülasyon (ilaç), içinde belli yüzdede bulunan pestisite de etkin madde veya aktif madde adı verilir. Bu formülasyonun içinde

1. Belli yüzdede etkin madde
2. Yardımcı maddeler
3. Emülgatörler
4. Dolgu maddeleri

bulunmaktadır. Bu maddeler katı ve sıvı ilaç formülasyonları için ayrı özelliktedirler [1].

Tifensülfüron-metil ($C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$) pestisiti buğday ve arpada geniş yapraklı ot mücadelesinde kullanılan etki alanı geniş bir herbisittir. IUPAC adı, metil 3-[[[(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamol]sulfamol]-2-tiyofenkarboksilat olup sülfonilüre grubunda yer alan bir pestisit türüdür. Molekül kütlesi 387,4 g/mol, erime noktası $171,1 \pm 1,2$ °C, buhar basıncı $1,3 \times 10^{-10}$ mmHg (25 °C), asitlik sabiti $1,0 \times 10^{-4}$ (25 °C), sudaki çözünürlüğü 2,24 g/L (pH 7,0 , 25°C), oktanol ve su arasındaki dağılma katsayısı 0,0222 g/L (pH 7,0 , 25°C) 'dir. Tifensülfüron-metilin pH 5,0, pH

7,0 ve pH 9,0'da % 50'sinin bozunması için geçen süreler (DT₅₀) sırasıyla, 117, 128 ve 129 saat olarak bulunmuştur. Aşağıda tifensülfüron-metilin kimyasal yapısı görülmektedir.



Klorsülfüron, metsülfüron-metil, tribenuron-metil ve tifensülfüron-metil düşük zehirliliğe sahip sülfonilüre grubu herbisitleridir. Bu herbisitler, buğday, arpa, pirinç, tahıl, mısır, soya fasulyesi gibi ürünlerin yetiştirilmesinde ticari olarak kullanılmaktadırlar. Ürünler üzerine düşük miktarda uygulanmalarına rağmen, hangi oranda topraktan suya süzölebileceği araştırılmıştır. Pestisitler yalnızca toprak ve su üzerinde değil çeşitli besin maddeleri [8] ve sıvı gıdalar [9] üzerinde de kirletici özelliğe sahiptirler. Topraktaki bakteriyel faaliyetler sülfonilüre herbisitlerinin bozunmasında önemli rol oynar. Çeşitli yükseltgeme yöntemleriyle organik kirleticilerin yok edilebileceği ileri sürölmüştür [10,11]. Bu yöntemler hidrojen peroksit, ozon gibi yükseltgeyicilerin kullanıldığı yöntemler [11] veya fotokatalizdir [12,13].

Sülfonil üre grubu pestisitlerin tayininde çoğunlukla kromatografik yöntemler uygulanmıştır [14,15]. Bununla birlikte su, toprak, bitki, yiyecek gibi farklı ortamlardaki pestisitlerin tayini için elektroanalitik yöntemler de kullanılmıştır [16,17]. Bir sülfonilüre grubu bileşici olan tribenuron-metilin, polarografi tekniğiyle elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve ticari numunelerinin analizi yapılmıştır [18]. Ancak literatürde tifensülfüron-metil için benzer bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle yapılan bu çalışmada tifensülfüron-metilin polarografik davranışları incelenmiş, ticari ürünü olan Harmony® Ekstra'da, toprak ve portakal suyunda analizi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitler

2.1.1. Pestisitlerin tarihçesi

İnsanların pestisitleri tanımları yıllar öncesine uzanmaktadır. Kutsal sayılan bazı tuzların herbisit olarak, M.Ö. 1200 yılında kullanıldığı, kükürdün insektisit ve fungusit özelliğinin M.Ö. 1000 yılında keşfedildiği bilinmektedir. Arsenik M.S. 900 yılında böceklerle karşı, M.S. 1300 yılında ise develerde uyuz hastalığına karşı kullanılmıştır [1]. Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür. Daha sonra botanik kökenli maddeler kullanılmaya başlanmıştır [2]. Nikotin 16. yy.'da kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra krizantemden elde edilen piretrum 19. yy.'da kullanılmaya başlanmıştır. Kolorado patates böceğine karşı ABD'de bakır, arsenik bileşikleri kullanılmıştır. Bu kullanım 1860'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Daha sonra cıva ve kurşun metal bileşikleri de kullanılmıştır.

İkinci dünya savaşına kadar kimyasal kontrolde sınırlı birkaç madde kullanılmıştır. Bunlar büyük oranda bakır ve cıva tuzları, fungusit olarak kullanılan kükürt ve böceklerle karşı kullanılan arsenik, siyanür gibi zehirli maddelerdir.

Böceklerle karşı savaşta pestisitlerin yaygın kullanımı 1940'lı yılların ortalarında başlamıştır. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller, diklorodifeniltrikloroetanin (DDT) pestisit özelliklerini belirlemiştir. 1942 yılında piyasaya çıkan DDT yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. İkinci dünya savaşında yeni bir sinir gazı üzerinde çalışan Alman bilim adamları organofosforlu bir insektisit olan parationu bulmuşlardır.

Herbisitler ve insektisitler en yaygın kullanılan formülasyonlardır. Pestisitler, tarımsal zararlılar, hastalıklar ve yabancı otlara karşı geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Aynı zamanda birçok iç ve dış parazite karşı hayvansal üretim

sürecinde ve halk sağlığı amaçlı olarak karasinek, sivrisinek savaşımında da kullanılmaktadırlar.

Pestisitlerin formülasyonlarında aktif madde yanında birçok yardımcı madde de yer almaktadır. Bu yardımcı maddeler; eritkenler, sıvı ve katı taşıyıcılar, güvenlik arttırıcılar ve etkinlik arttırıcı maddelerdir. Pestisitler genellikle sıvı ya da katı halde kullanılmaktadır. Sulu çözeltiler, emulsiye olabilen çözeltiler, suspansiyon olabilen çözeltiler, ıslanabilir tozlar, suda eriyebilen tozlar ve granüller en yaygın kullanılan formülasyonlardır. Aktif maddeler kimyasal isimleriyle bilinirken, genellikle çok yaygın kullanılan ticari isimleriyle de anılmaktadırlar.

Herbisitler genellikle, yabancı ot problemine bağlı olarak üretim sürecinin belirli bir zamanında kullanılmaktadırlar. Fungusitler ve insektisitler üretim süreci içinde birkaç defa kullanılabilirler [19].

2.1.2. Pestisitlerin özellikleri

Her zehirli madde pestisit olarak kullanılmaz ve adlandırılmaz. Zehirli özellik gösteren bir maddenin pestisit olabilmesi için aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir [20].

1. Biyolojik olarak aktif olmalı
2. Etkili olmalı
3. Güvenilir olmalı
4. Yeteri kadar kararlı olmalı
5. Kullanıcılar açısından güvenilir olmalı
6. Tüketiciler açısından güvenilir olmalı
7. Besi hayvanları açısından güvenilir olmalı
8. Yabani hayata zararlı olmamalı
9. Faydalı organizmalara zararlı olmamalı
10. Çevre için kabul edilebilir olmalı
11. Ticarete probleme sebep olmamalı

2.1.3. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler böcek kontrolünde kullanılan tüm kimyasalları kapsamaktadır ve çeşitli şekilde sınıflandırılabilirler.

Pestisitlerin kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırılması

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

Pestisitlerin kalıcılıklarına göre sınıflandırılması

1. Kalıcı olmayanlar: Birkaç günden 12 haftaya kadar etkisini sürdürenler
2. Orta derecede kalıcı olanlar: 1-18 ay arasında dayanabilenler
3. Kalıcı olanlar: DDT, aldrin, dieldrin gibi 20 yıla kadar dayanabilenler
4. Sürekli kalıcılar: Cıva, kurşun, arsenik

Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Pestisitler kimyasal yapılarına göre üç gruba ayrılırlar.

Anorganik pestisitler

Bunlar arsenikli pestisitler, cıvalı pestisitler, florürlü pestisitler, bakırlı pestisitler ve elementel kükürtlü pestisitlerdir. Arsenik, cıva, florür, ve bakır içeren pestisitler toprak ve bitkilerde uzun süre kalabilmektedirler. Geniş kullanım alanına sahip bakır tuzları fungusit ve herbisit olarak kullanılırlar. Uygulandıkları andan itibaren hemen sonra havanın nemi ve karbon dioksitin etkisiyle iyonlaşırlar [21]. Cıvalı pestisitler fungusit ve insektisit etkisi gösterirler. Tüm canlılar için zehirlidirler. Elementel kükürt insektisit, mitisit ve fungusit olarak kullanılabilir. Bu tür bileşikler canlılarda kronik rahatsızlıklara neden olur.

Doğal organik pestisitler

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

Sentetik organik pestisitler

Bunlar, klorlu pestisitler, fosforlu pestisitler, kükürtlü pestisitler ve karbamatlardır. Sentetik organik pestisitler, inorganik ve doğal organik pestisitlerden daha fazla zehirlidirler. Ayrıca doğal ortamda hiç bozunmadan yıllarca kalabilme özelliğine sahiptirler. Özellikle klorlu pestisitlerin, organizmaların yağ dokularında birikmeleri yüzünden çevredeki kalıntıları ciddi bir çevre sorunu haline gelmelerine neden olmuştur [22].

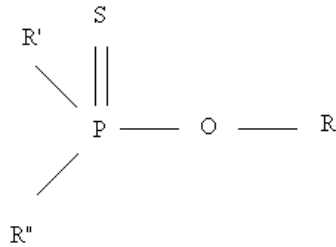
Klorlu pestisitler

Bunlar heterosiklik aromatik hidrokarbonların klorlu bileşikleridir. Bu grupta diklorodifeniltri-klore-tan (DDT) olmak üzere siklodeinlerin çeşitli klorlu türevleri (dieldrin, aldrin, endrin, heptaklor, klordan, toksafen, lindan) ve

heksaklorosikloheksan bulunmaktadır. Bu maddeler suda çözünmezler ve oldukça dayanıklı maddelerdir, toprakta ayrışmadan uzun süre kalabilirler. Bu nedenle çevre bakımından oldukça zararlı maddelerdir. Klorlu pestisitlerin çoğu uzun ömürlüdür [22].

Fosforlu pestisitler

Organik fosforlu pestisitler iki özelliğe sahiptirler. Birinci özellikleri omurgahılar üzerinde klorlu pestisitlerden daha fazla akut zehirlilik göstermeleri, ikinci özellikleri ise kalıcı olmamalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı tarımsal uygulamalarda kalıcı klorlu pestisitlerin yerine kullanılmaktadırlar. Fosforlu pestisitlerin çok geniş bir etki alanı vardır. Ayrıca bu pestisitlerin büyük bir kısmı suda ve toprakta biyolojik olarak ayrışabilmektedir. Organik fosforlu pestisitlerin genel kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [23].



Fosforlu pestisitler alkollerin ortofosforik asitle reaksiyonu sonucu oluşan esterlerdir. Görüldüğü gibi organik fosforlu pestisitler fosfat esteri yapısındadır ve R' ile R'' bir alkil gruptur. -R grubunun farklı gruplarla yer değiştirmesi sonucu farklı pestisit türevleri elde edilebilir. Alifatik gruplar ile alifatik türevler, fenil grupları ile fenil türevleri ve hidroksil grupları ile hidroksil türevleri elde edilebilir.

Alifatik türevlerden malatyon ve triklorfan genelde meyvecilikte meyve sineğine karşı kullanılırlar ve düşük zehirliliğe sahiptirler. Fenil türevleri alifatik türevlerden daha karardır ve atıkları daha uzun süre ortamda kalır. Fenil türevlerinden en bilineni paratyonudur. Etil paratyon çok zehirli olduğundan daha az zehirli olan metil

paratyon kullanılmaktadır. Heterosiklik türevleri karmaşık moleküler yapıya sahip olduklarından, alifatik ve fenil türevlerine nazaran daha kalıcıdır. Bu gruba ait olan diazinon yaygın olarak ev ve bahçelerde böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır.

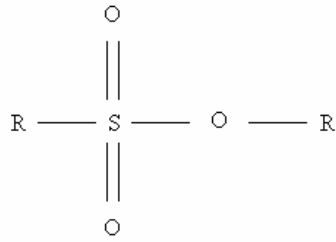
Organik fosforlu pestisitlerin zehir etkileri, canlılardaki kolinesteraz (ChE) ve asetil kolinesteraz (Ach) enzimlerinin etkinliklerini engellemeleridir. Bunun sonucunda canlıların sinir sistemleri etkilenmektedir [21]. Çizelge 2.1’de organik fosforlu pestisitlerin sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [24].

Çizelge 2.1. Fosforlu pestisitlerin zehirlilikleri

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

Kükürtlü pestisitler

Organik kükürtlü pestisitlerde merkez atom kükürttür. Kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [25].



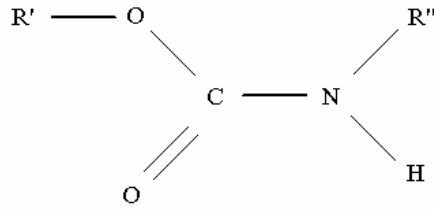
Organik kükürtlü pestisitler böceklerde çok düşük zehirliliğe sahiptir. Genelde peynir kurdu ile mücadelede kullanılmaktadır. Çizelge 2.2’de organik kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların sıçanlardaki akut zehirlilikleri verilmiştir [24].

Çizelge 2.2. Kükürtlü pestisitlerin ve karbamatların zehirlilikleri

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

Karbamatlar

Daha çok insektisit olarak kullanılan karbamatlı pestisitler karbamik asit türevleridir. Kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir [23].



Genelde R'' bir metil grubudur. Sudaki çözünürlükleri oldukça fazla olan bu tür insektisitler fosforlu pestisitler gibi kolinesteraz (ChE) enzimine etki ederler ve topraktaki kalış süreleri bir haftadır [25]. Karbamatların organizmada birikme özelliği yoktur. Bu özelliklerinden dolayı kararlılıkları yüksek olan klorlu pestisitlerden aldrin, dieldrin ve haptaklor yerine kullanılırlar.

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

2.1.4. Pestisitlerin kullanımı

Pestisit kullanımı 1945 ile 1985 yılları arasında her 10 yılda bir iki katına çıkmıştır [26]. Pestisitler sadece profesyonel kullanıcılara değil küçük paketler halinde normal toplum bireylerinin kullanımına da sunulmaktadır. Pestisitlerin başlıca kullanım alanları şunlardır:

1. Tarımsal üretim
2. Bahçecilik

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

Tarımsal kullanım

ABD’de kullanılan pestisitlerin % 75’i bu amaçla kullanılmaktadır. Kullanımın % 75’i pamuk, mısır ve soya fasulyesi ekiminde kullanılmaktadır [27]. Günümüzde DDT, aldrin, endrin, dieldrin, klordan, heptaklor, lindan, toksafen ve heksaklorbenzen gibi klorlu hidrokarbonlar ABD’de terk edilmiş ve yasaklanmıştır. Metoksiklor ve endosülfan gibi dayanıklı olmayan klorlu hidrokarbonlar halen yiyecek ürünlerinde kullanılmaktadır.

Klorlu hidrokarbonların yasaklanması sonucunda daha akut zehir etkisi yapan organofosfatlar ve N-metil karbamatlar yaygın olarak kullanıma sokulmuştur. Yaygın olarak kullanılan organofosfatlar paration, gution, fosdrin, metamidofos, diazinon, lorsban ve diklorvostur. N-metil karbamatlar ise aldikarb, metomil, karbaril ve karbofurandır.

Tarımsal olmayan kullanım

Kereste Koruma

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

Yapısal böcek kontrolü

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

Çim ve diğer alanların bakımı

Özellikle golf alanlarında yaygın olarak kullanım söz konusudur.

Belediyeler, resmi kurumlar

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

Endüstriyel kullanım

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

Halk sağlığında kullanım

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

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

2.1.5. Pestisitlerin yayılımı

Hava yoluyla yayılım

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

Su yoluyla yayılım

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

Yiyecekler aracılığıyla yayılım

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

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

Toprak yoluyla yayılım

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

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

Evde kullanım ile yayılım

Evde kullanılan pestisitler önemli bir yakın çevre ve kapalı ortam kirliliği yaratırken kazalara bağlı zehirlenmelere de yol açabilir. Birçok kişi pestisit saklanması,

kullanılması ve kalıntılarının ortadan kaldırılmasıyla ilgili yeterli bilgiye sahip değildir. Pestisitlerin özellikle evlerde çiçek bakımıyla ilgili olarak kullanılırken gerekli önlemlerin alınmaması önemli risklere neden olmaktadır.

2.1.6. Pestisitlerin zehir etkisi

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

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

Akut zehirliliğin ölçüsü LD_{50} değeridir. LD_{50} ağız ve deri yolu ile deneme hayvanlarına uygulandığı zaman, bunların % 50'sini öldüren dozdur ve mg/kg ile ifade edilir. Düşük LD_{50} değeri o bileşiğin zehirliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 2.3'de pestisitlerin akut zehirlilik yönünden LD_{50} (mg/kg) değerleri görülmektedir [19].

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

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

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

2.1.7. Pestisitlere karşı direnç oluşumu

Pestisitlere karşı fizyolojik ve davranışsal olmak üzere iki tür direnç söz konusudur. Fizyolojik dirençte hedef canlı, kimyasala karşı bağışıklık kazanmaktadır. Canlının dış iskeleti pestisite daha az geçirgen hale gelirken, zehir etkisini yok eder. Böylece pestisit vücutta zararsız olarak depolanabilir veya atılabilir. Davranışsal dirençte ise hedef canlı, koruyucu bazı davranışlar kazanarak pestisitle olan öldürücü temastan kaçınır. Sivrisineklerin dinlenme bölgelerini değiştirmeleri, diğer bazı sineklerin de yeme alışkanlığında oldukları zehirli yiyeceklerden vazgeçmeleri buna örnektir.

Bazı böceklerde çapraz direnç oluşumu söz konusudur. Belirli tipteki klorlu hidrokarbonlara karşı direnç gelişmesi bazı organofosforlu bileşiklere dirence de neden olabilmektedir.

Pestisitlere karşı direnç giderek artmaktadır. Bununla ilgili olarak dünyada, tüm türleri kapsayan bir araştırma yapılmış [28] ve yıllara göre direnç artışı incelenmiştir (Çizelge 2.4). Bu çalışmada aslında sınırlı sayıda böcek türü incelemeye alınmış olsa da ne kadar büyük boyutta bir direnç geliştiği açıkça görülmektedir. Ülkelerin özel koşulları bu sürecin hızlanmasına neden olabilir.

Çizelge 2.4. Pestisitlere karşı direncin yıllara göre dağılımı

YILLAR	DİRENÇLİ TÜR SAYISI
1938	7
1948	14
1956	69
1970	224
1976	364
1980	428
1984	447

2.1.8. Pestisitlerin kararlılıkları

Bir pestisit uygulandıktan sonra değişik düzeylerde biyolojik ve kimyasal parçalanmaya maruz kalır. Ancak sahip oldukları bazı özellikler sayesinde parçalamaya karşı bir direnç de gösterebilirler. Genel olarak doğal pestisitler, örneğin piretrin güneş ışığında hızla parçalanmaktadır. Bunun yanı sıra birçok sentetik pestisit ise oldukça karardır ve bozunma süreleri uzundur. Bazı pestisitler ise parçalandıklarında ana bileşikten çok daha tehlikeli yan ürünlere dönüşebilmektedir.

Pestisitlerin sudaki çözünürlükleri ve dağılım katsayıları (K_d), onların doğal çevredeki davranışlarının belirlenmesinde önemli bilgiler vermektedir. Dağılım katsayısının değeri, o pestisitın organik bileşiklere kolayca bağlanabileceğini göstermektedir. Dağılım katsayısı değeri 7'den büyük olan bileşikler organik bileşiklere kolayca bağlanarak toprak tabakasında birikebilmektedirler. Buna karşılık dağılım katsayısı 4–7 arasında olan pestisitler ise lipofilik özelliktedir ve yağlı dokularda kolaylıkla birirmektedirler. Biyolojik birikme ile bu kimyasallar besin zincirine taşınırlar ve bu yolla canlıların bu kimyasallardan etkilenmesi kolaylaşır.

İnorganik pestisitler uzun süre kalıcı özellik gösterirler. Örneğin bakırlı fungusitlerin sık kullanılmasıyla topraktaki birikmeler ile ürünlerde zehirlilik, faydalı toprak organizmalarında azalma ve ürün kayıpları ortaya çıkmaktadır [29]. Genelde dağılım katsayısı değeri büyüdükçe biyolojik birikme riski artar. Sudaki çözünürlük arttığında biyolojik birikme riski azalır. Pestisitlerin doğal çevredeki davranışlarının belirlenmesinde, bu iki etkinin yanı sıra ilacın bozunması ile kullanım sıklığı da oldukça önemli iki faktördür.

2.1.9. Pestisitlerin doğal çevreye ve insanlara olan zararlı etkileri

Pestisitlerin insanlara etkileri

Pestisitler toksik (zehirli) yapıları nedeniyle hedef alınan zararlı böcek ve hastalığın dışında doğrudan ve dolaylı yollarla insan ve çevresine olumsuz etkiler

göstermektedir. Pestisitlerle insanların teması; ilaç üretimi, taşıma, depolama, kullanma ve ilaç kalıntısı içeren ürünlerin tüketimi sırasında olmaktadır. Bu etkileşim sonunda pestisit, insan vücuduna ağız, deri ve solunum yoluyla girmektedir. Pestisitlere uzun süre maruz kalınması, çeşitli organ ve sistemlerde farklı etkilere yol açabilir (Çizelge 2.5).

Pestisitlerin insanlara etkisi kendi kimyasal yapısından veya “metabolit” adı verilen parçalanma ürünlerinden ileri gelebilir. Bu maddelerin bir kısmı birikime uğradığı, bir kısmı da birikmediği halde sinir hücrelerinde tahribat yaptığı için çok tehlikeli sonuçlar doğurabilmektedir. Pestisit buharları ile bulaşan havanın solunum yolu ile bünyeye alınması veya ilacın doğrudan cilde teması, bir süre sonra zehir etkilerini göstermektedir. Pestisitler insanları değişik yollarla etkiler.

Doğrudan etkiler

Pestisitlerin doğrudan etkisi, insan vücuduna ilacın solunum, deri ve ağız yolu ile doğrudan girmesi sonucunda olmaktadır. Pestisit bulaşmış besinin yenilmesi veya içilmesi ile toksik (zehirli) etki meydana gelmektedir. Ancak intiharlar hariç bu safhada ölüm az olmakta, alınan pestisitlerin zehirlilik derecesi ve dozuna bağlı olarak zehirlenme belirtileri kısa bir süre sonra başlamaktadır. Pestisitlerin ağızdan alınışı intiharlar dışında ya kaza ile veya küçük çocukların erişebileceği yerlere konulması sonucunda olur. Daha çok da ilacın buharlarının ya da çok ince partiküllerinin solunması veya deri yoluyla penetrasyonu (nüfuz etmesi) sonucu zehirlenme olur. Bu gruptaki zehirlenmelere akut zehirlenme denir. Akut zehirlenme pestisitlerin bir defada alınan tek bir dozunun absorbe edilmesinden sonra ilacın ani zehirlenme yapma potansiyelidir. Bursa’da 1963 yılında parationla ilaçlanmış şeftali yiyen 32 kişiden 7’si aynı gün ölmüştür.

Çizelge 2.5. Pestisitlerin organ ve sistemler üzerindeki etkileri

ORGAN SİSTEMİ	ETKİ
Sinir Sistemi	Beyin dokusunun sertleşmesi, sinir kökü iltihabı, damar gevşemesi, göz küresinin arkasında iltihap, polinevrit vs.
Solunum Sistemi	Kronik soluk borusu iltihabı, bronşiyal astım, akciğer anfizemi, frotik akciğer
Kalp Damar Sistemi	Kronik toksik kalp kası iltihabı, kronik koroner yetmezliği, kas sertleşmesi, kas gevşemesi
Karaciğer	Kronik sarılık, safra kesesi iltihabı, karaciğer iltihabı
Böbrekler	Üre, azot ve kreatin artışı, sıvı madde oluşumunda azalış, düşük temizleme
Mide-Barsak Sistemi	Kronik gastrit, ülser, kronik kolit, hemeroit(Kanamalı) spastik ve polipik formasyonlar, oniki parmak barsağı iltihabı, fazla salgılama veya az asidite, hareket azlığı
Dolaşım Sistemi	Alyuvar azlığı, akyuvar azalışı, monoksit artışı, hemoglobin değişikliği, retikulasit ve lenfositte kriz
Deri	Deri iltihabı, egzama
Gözler	Konjoktivit, göz kapakları iltihabı

İnsanlara öldürücü etkisi olan ilaçların zehirlilik dereceleri LD₅₀ ve LC₅₀ değerleri ile kıyaslanır. LD₅₀ daha önce de bahsedildiği gibi, ağız ve deri yolu ile deneme hayvanlarına uygulandığı zaman, bunların % 50'sini öldüren dozdur ve mg/kg ile ifade edilir. LC₅₀ ise genellikle 4 saatlik süre içinde teneffüs sonrası deneme hayvanlarının %50'sini öldüren derişimdir. Teneffüs edilen havanın her metreküpünde miligram olarak belirtilir.

İkincil zehirli etkiler

Pestisit kalıntıları içeren bitkisel ve hayvansal besin maddelerini yemek suretiyle meydana gelen zehirlenmeler sekonder toksik etkiler olarak bilinmektedir. Bunlara genelde kronik zehirlenme adı da verilmektedir. Kronik zehirlenme belirli bir sürede düşük dozdaki ilacın devamlı olarak alınması ile ortaya çıkar. Pestisit

bulaşmış veya bekleme süresi bitmeden pestisit kalıntısı içeren besinlerin yenmesi ile de kronik zehirlenme meydana gelebilmektedir. Örneğin Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde Hekzaklorobenzen (HCB) pestisiti ile ilaçlanmış tohumluk buğdayı yiyen 3000 kişide porfiria (karayara) hastalığı görülmesi ve % 3-11 oranında ölüm meydana gelmesi, dünya çapında ilgi uyandıran bir zehirlenme olayıdır.

Pestisitlerin üretim ve kullanımları sırasında meydana gelen iş kazaları, ilaçların insan sağlığına karşı olumsuz etkilerini derhal göstermektedir. Örneğin, Hindistan'ın Bhopal kentinde 3 Aralık 1984 tarihinde ABD' ye ait Union Carbide şirketinin bir fabrikasından çevreye yayılan yaklaşık 45 ton metilzosiyanat gazı, civardaki 2500 kişiyi uykularında öldürmüş ve fabrika çevresinde çok geniş bir alanı yaşanmaz hale getirmiştir. Aradan 4 yıl geçtikten sonra bile çevresindeki köylülerden her yıl ortalama 500 kişinin ölmesi tehlikenin boyutlarını göstermesi açısından önemlidir.

Japonya'da yapılan bir araştırmada anne sütündeki pestisit miktarları yerleşim durumuna göre incelenmiştir (Çizelge 2.6). Kentlerde yaşayan kadınların sütlerinde daha fazla Pestisit bulunması bu kadınların köylerde yaşayan hemcinslerine göre daha fazla bitkisel besin daha az hayvansal besin tüketmelerine bağlanmıştır.

Çizelge 2.6. Japonya'da yerleşim yerlerine göre anne sütündeki pestisit miktarları

Pestisit	Yerleşim Yerine Göre Pestisit Miktarı (ppm)	
	Kent	Köy
Hekzaklorobenzen	0,150	0,105
DDT	0,068	0,062
Dieldrin	0,004	0,003

Pestisitlerin toprağa etkileri

Pestisitler doğrudan bitki üzerine, toprağa ve tohumluğa uygulanır. Her nereye uygulanırsa uygulansınlar sonuçta önemli bir bölümü toprakta kalır. Eğer uygulanan pestisit kalıcı ise çevre yönünden çok büyük sakıncalara yol açar. Pestisitler toprakta iki yolla dağılırlar:

1. Çözünerek ve drenaj sularına karışarak sürüklenme yoluyla
2. Mikroorganizmaların kimyasal etkileri sonucunda hidroliz ve yükseltgenmeyle bozulup çözünebilir bileşikler oluşturarak, karbon gazı ve amonyak çıkartıp basit bir mineral yapıya dönüşmek suretiyle.

Toprakta kil ve organik maddeler tarafından emilerek tutunabilen ve aşağıya doğru süzülen su ile hareket edebilen pestisitler buharlaşabilir, toprak organizmaları veya bitkiler tarafından tutunabilir, erozyon ve yağmur suyu ile yüzeyde hareket edebilir, kimyasal, mikrobiyal veya güneş ışığıyla bozunmaya uğrayabilir.

Pestisitlerin arılara etkileri

Pestisitler gereksiz yere kullanılmamalıdır. Pestisit gereksiz yere uygulanması, bitkinin veriminde önemsiz bir artışa neden olurken, döllemeye yardımcı olan arıları öldürmesiyle diğer bitkilerin veriminde çok büyük bir azalmaya sebep olur. İlaç kullanılması gerektiğinde arılara tehlikesi en az olanlar seçilmelidir. Bitki arılar için çekici olan çiçeklenme dönemindeyse bu seçime daha çok özen gösterilmelidir. İlaçların toz formülasyonları yerine granül veya sıvı olanlar kullanılmalıdır. Granüller daha tehlikesizdir. İlaçlama arıların pestisit ile en çok karşılaşacağı zamanda değil de, örneğin çiçeklenmeden önce ya da geceleyin yapılmalıdır. İlaçlamadan önce çevredeki arıcılar haberdar edilmelidir. Kovanlar ilaçlanma olasılığı olan bitkilerden uzakta güvenli bir yer seçilmelidir. İlaç tehlikesi olduğunda, gerekli görülürse arılar kovanda tutulmalıdır. Sıcak havalarda kovanların üst kısmı ıslak çuvala örtülebilir.

Pestisitlerin kuşlara etkileri

İlaçlama yapılan yerlerde gezinen kuşlar pestisitlerden büyük zarar görürler. Zarar ilaçla doğrudan temas şeklinde veya artığı bulunan bitkisel ve hayvansal zehrin yenmesi şeklinde olabilir. Toprakta beslenen kuşlar ilacın bulaştığı toprak kurtlarını, yumuşakçaları ve diğer böcekleri yemek suretiyle pestisit kalıntılarını bünyelerine alırlar. Tarla kuşu ardıç ve karga bu kuşlara örnek olarak gösterilebilir. Bazı kuş türleri de tohumla beslendiklerinden tohum ilaçlamasının bu kuşlara büyük zararı olabilir.

Pestisitler kuşlara akut ve kronik zehirlenme yapar. Bir araştırmaya göre gıdasına 12 ppm endrin katılan civcivlerin 12 hafta sonra % 95 i ölmüştür. Kronik olarak da büyüme ve çoğalma evresinde, değişik organlar ile yumurtada olumsuz etkiler gözlenir. 100 ppm DDT ve DDD ile beslenen güvercinlerde beslenme sırasında kuşların hiç biri ölmezken 10 gün sonra DDT ile beslenenlerde titremeler olmuş, DDD ile beslenenlerde böyle bir etkilenme gözlenmemiştir. Japon bildircinleri üzerinde yapılan bir araştırmada 300 ppm'e kadar DDT alımı yumurta adedine etki etmezken, 700 ppm ile beslenenlerde yumurta elde edilememiş, 500 ppm ile beslenenlerde civciv çıkarma oranı düşmüştür.

Ülkemizde de pestisit uygulamalarından sonra kuş ölümleri görülmüştür. 1963'te heksaklorbenzen içeren kepekli yemleri tüketerek ölen danaburnu zararlısını yiyen pek çok saksaganın öldüğü gözlenmiştir. Yine fare mücadelesinde kullanılan zehirli buğdayların deliklere özenli bir şekilde konulmaması pek çok kuşları öldürmektedir.

Pestisitlerin yararlı böceklere etkileri

Ürünlere zarar veren böcekleri değişik yollarla yok eden böcekler yararlı böcek denir. Asalak (parazit) ve avcı (predatör) böcekler, ya zararlı böceklerle birlikte bulunmakta ya da yaşamları zararlının yaşamlarına bağlı olmaktadır. Bunlar pestisitlere gerçek zararlıdan daha hassas oldukları için çoğunlukla yok olurlar. Bu durum

hem pestisitlerin yararlı böceklerle doğrudan etkisiyle hem de bunların besinini oluşturan zararlıların ortadan kalkmasıyla dolaylı yoldan olabilir. Daha seçici ilaçlar kullanarak, ilaçlanmamış sahalar bırakarak ve belirli aralıklarla ilaçlanan alanın aynı yerlerini ilaçlayarak yararlı böceklerin o çevrede tutunmasına yardımcı olunmalıdır. Asalak ve avcı böceklerin pestisitlere karşı dayanıklı oldukları dönemde ilaçlama yapılması ve pestisitlerin düşük dozda kullanılması, gerek zararlının gerekse doğal düşmanların uygun yoğunlukta bulunması sağlanarak hem şiddetli böcek zararı hem de yararlı böceklerin tümüyle yok olması önlenebilir.

Pestisitlerin çiftlik hayvanlarına etkileri

Çiftlik hayvanları ile evcil hayvanların et, süt ve yumurtalarında pestisit kalıntılarının olması tüketicileri dolaylı yoldan etkiler. Bu nedenle ilaçlama yapılan yerlerdeki çiftlik hayvanları bu sahadan uzaklaştırılmalı ve belirlenen zamandan önce buraya sokulmamalıdır. İlaçlama alanındaki hayvan yem ve su kapları uzaklaştırılmalı veya üzerleri kapatılmalıdır. İlaçlamada çalışan işçiler de temizlenmeden hayvan bakıcılığı ile uğraşmamalıdır.

Evcil hayvanlar çeşitli yollarla pestisit alırlar. Gıdalardaki pestisit kalıntıları hayvanların bağırsaklarında emilir. Bazı pestisitler dışkı ve idrarla vücuttan atılırlar. Bu pestisitlerin kalıntıları hayvanın sütünde, yumurtasında ve etinde çıkabilir. Ankara’ da 1994 yılında 3000 adetlik bir piliç kümesinde 7 günlük civcivlerin 2500 adedinin 2 gün içinde öldüğü görülmüş ve yapılan incelemeler sonucunda karma yeme ilave edilen buğdayda 2,5 ppm düzeyinde aldikarb pestisitinin kalıntısının bulunduğu anlaşılmıştır. Civcivlerde 1 hafta devam eden kronik zehirlenme 7 günün sonunda ölümle sonuçlanmıştır.

2.1.10. Pestisitlerin kullanımı sırasında alınması gereken önlemler

Pestisitler kullanılırken gerek insanlara gerek diğer canlılara verebilecekleri zararlar göz önüne alınmalıdır. Bu aşamada alınacak önlemler şöyle sıralanabilir.

1. İlaçlama aletleri öncelikle kontrol edilerek sızıntı veya bazı kaçakları bulunup bulunmadığı gözden geçirilmelidir.
2. İlaçlamada kullanılacak elbise, eldiven, maske, gözlük gibi teçhizatın sağlam olup olmadığı kontrol edilmelidir.
3. Kullanılacak ilacın etiketi iyice okunmalıdır.
4. İlaç hazırlanırken kesinlikle özel elbise, maske, gözlük ve eldiven kullanılmalı, eldiven giyilmelidir.
5. Boş ilaç kapları vakit geçirilmeden imha edilmelidir.
6. İlaç hazırlamada kullanılan kaplar ayrı olmalıdır.
7. İlaç hazırlama veya kullanımı sırasında hayvanlar uzaklaştırılmalıdır.
8. İlaç hazırlama ve ilaçlama sırasında sigara içilmemeli ve yiyecek yenmemelidir.
9. Hava rüzgarlı ise ilaçlama yapılmamalıdır.
10. Az rüzgarlı havalarda ilaçlama yapılacaksa rüzgar yönü dikkate alınmalıdır.
11. Hortum patlaması, alet deposunun sızdırması gibi arızalarda ilaçlama bırakılıp arıza giderilmeli, eğer vücuda bulaşma olmuş ise vücut bol sabunlu su ile yıkanmalıdır.
12. İlaçlama sırasında bulantı, baş dönmesi gibi zehirlenme belirtileri hissedildiğinde ilaçlama hemen bırakılmalı ve kullanılan pestisit etiketi veya ismi ile birlikte hekime başvurulmalıdır.
13. İlaçlama bittikten sonra alet ve diğer teçhizat sabunlu su ile iyice yıkanmalıdır.
14. Gerek ilaç hazırlanması, gerekse ilaçlama sonrasındaki temizlik sırasında su rasgele dökülmemeli, böylece hayvan ve çocukların zarar görmesi engellenmelidir.
15. İlaçlama sonrası el, yüz gibi özellikle vücudun açık kısımları bol sabunlu su ile yıkanmalıdır.

Bunlar ve benzeri önlemlere gereken titizlik gösterildiğinde ilaçların olumsuzlukları en aza indirilmiş olacağı gibi, zehirlenmelerin de önüne geçilmiş olacaktır.

2.1.11. Pestisitlerin tayin yöntemleri

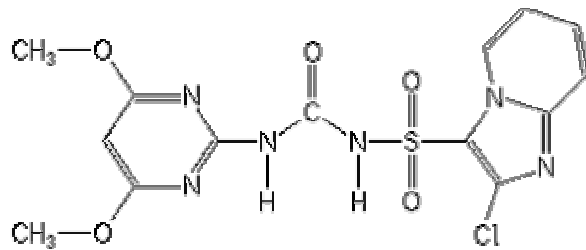
Literatürde pestisitlerin tayiniyle ilgili çeşitli yöntemlerin kullanıldığı bir çok çalışma göze çarpmaktadır. Bunların büyük çoğunluğunu kromatografik yöntemlerin

oluşturduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra polarografi ve UV spektroskopisiyle yapılan çalışmalar da mevcuttur.

Pestisitlerin kromatografik yöntemlerle tayini

Sülfonilüre herbisitleri olan klorsülfüron, metsülfüron-metil, tifensülfüron-metil ve tribenuron-metilin bozunma ürünlerinin topraktaki tayinine yönelik yapılan bir çalışmada sıvı kromatografisi-UV spektroskopisi ve karşılaştırma yöntemi olarak sıvı kromatografisi-kütle spektroskopisi kullanılmıştır [30]. Bu yöntemde bozunma ürünlerinin topraktaki minimum tayin sınırı 10–50 µg/kg aralığında bulunmuştur.

Başka bir sülfonilüre pestisiti olan imazosülfüronun da farklı toprak örneklerindeki bozunması yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemiyle incelenmiştir [31]. Bu çalışmada, toprak örnekleri imazosülfüronun asetonitrildeki çözeltisiyle muamale edilmiş ve metilen klorit ile ekstrakte edilmiştir. Topraktaki geri kazanım %84,3 - %98,8 aralığında bulunmuştur. İmazosülfüronun kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.

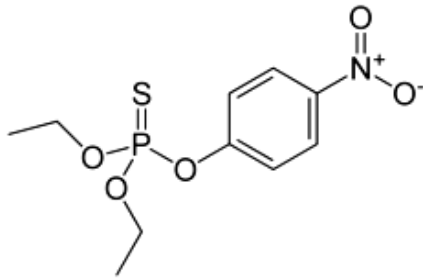


Çözücü ekstraksiyonu ve ters faz sıvı kromatografisi-UV spektroskopisi yöntemlerinin kullanıldığı bir başka çalışmada, kinosülfüron, tifensülfüron-metil, metsülfüron-metil, sülfometuron-metil ve klorsülfüron pestisitlerinin topraktaki tayini yapılmıştır [32]. Bu yöntemde UV spektroskopisi ve kromatografik analizden önce mikrodalga ekstraksiyonu yapılmıştır. Bu işlemde hacimce 90:10 oranında diklormetan-metanol içeren ekstraksiyon çözücüsü kullanılarak toprak örnekleri ekstrakte edilmiştir. Daha sonra ters faz sıvı kromatografisi – UV sistemiyle

topraktaki pestisit miktarı tayin edilmiştir. Tayin edilebilir en küçük derişim 5 µg/kg olarak belirlenmiştir. Topraktaki geri kazanım değerleri %70 - %100, bağıl standart sapma ise %1 - %10 arasındadır.

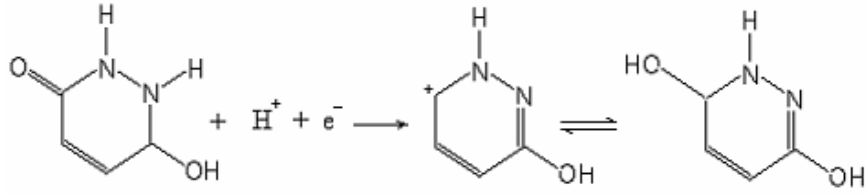
Pestisitlerin voltametrik yöntemlerle tayini

Metil parationun cıva elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve yöntem metil parationun toprakta tayini için uygulanmıştır [33]. Pestisit kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.



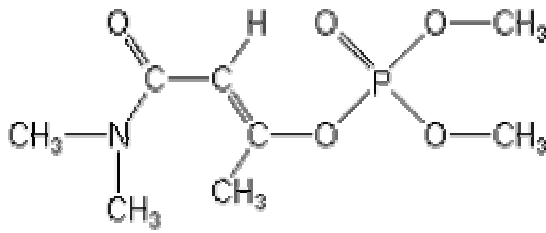
Metil parationun pH'ya bağılı olarak üç indirgenme piki gözlenmiştir. Bunlardan daha katodik bölgede (-0,55 V) gözlenen pik sadece pH>5'te ortaya çıkmakta ve analitik tayin için diğerlerine göre daha keskin bir pik akımı vermektedir. pH 6,75'te suda yapılan tayinlerde gözlenebilme sınırı $1,93 \times 10^{-8}$ M, toprak çözeltilerinde yapılan tayinlerde ise $8,0 \times 10^{-8}$ M'dır.

Bir başka elektrokimyasal çalışmada maleik hidrazin pestisitinin dönüşümlü voltametri (CV) ve diferansiyel puls polarografisi ile tayini yapılmıştır [34]. Cıva elektrot üzerindeki indirgenme tepkimesinin difüzyon kontrollü ve tersinmez olduğu, bir elektron ve bir protonla indirgenmenin gerçekleştiği görülmüştür. İndirgenme reaksiyonu aşağıda verilmektedir.

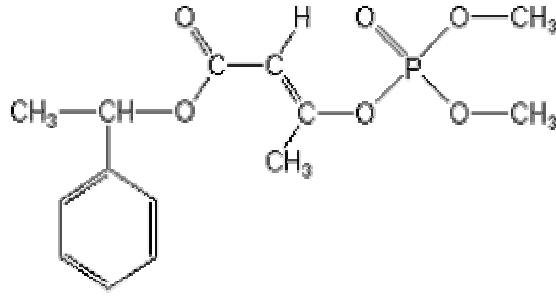


Pik akımının 0,5 – 5,5 mg/L derişim aralığında doğrusal arttığı saptanmıştır. Geliştirilen bu yöntem bazı sebze numunelerinde maleik hidrazinin tayini için uygulanmıştır. Geri kazanım %85, bağıl standart sapma %2 ve gözlenebilme sınırı 0,215 mg bulunmuştur. Yöntemin geçerliliği spektrofotometrik yöntemlerle kıyaslanarak doğrulanmıştır.

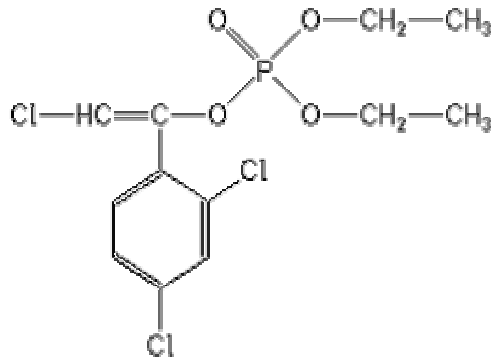
Bazı organofosfor pestisitlerinin de ticari ilaçlarda, tahıl ve toprak numunelerinde diferansiyel puls polarografisiyle tayinleri gerçekleştirilmiştir [35]. Dikrotofos, krotoksifos ve klorfenvinfos gibi organofosfor pestisitlerinin pH 2,0 – 12,0 arasındaki polarografik davranışları belirlenmiş, gözlenebilme sınırları sırasıyla; $1,25 \times 10^{-9}$ M, $1,05 \times 10^{-9}$ M ve $1,0 \times 10^{-9}$ M bulunmuştur. Geliştirilen bu yöntem bazı toprak ve tahıl numunelerine uygulanmıştır. Bu pestisitlerin iki elektron ve iki proton aktarımıyla karbon-karbon çift bağının doymasıyla elektroaktiflik gösterdiği öne sürülmüştür. Aşağıda sırasıyla dikrotofos, krotoksifos ve klorfenvinfosun kimyasal yapıları verilmiştir.



Dikrotofos

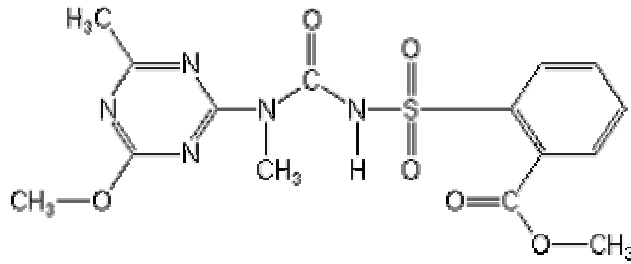


Krotoksifos



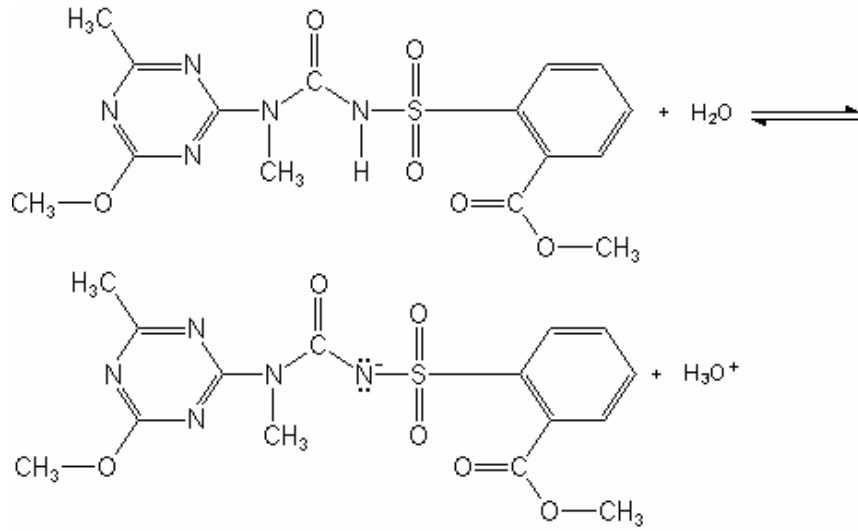
Klorfenvinfos

Tifensülfüron-metille oldukça benzer kimyasal yapıya sahip olan tribenuron-metilin elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir [36]. Bu herbisit de tıpkı tifensülfüron-metil gibi sülfonilüre grubunda yer almaktadır ve kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.

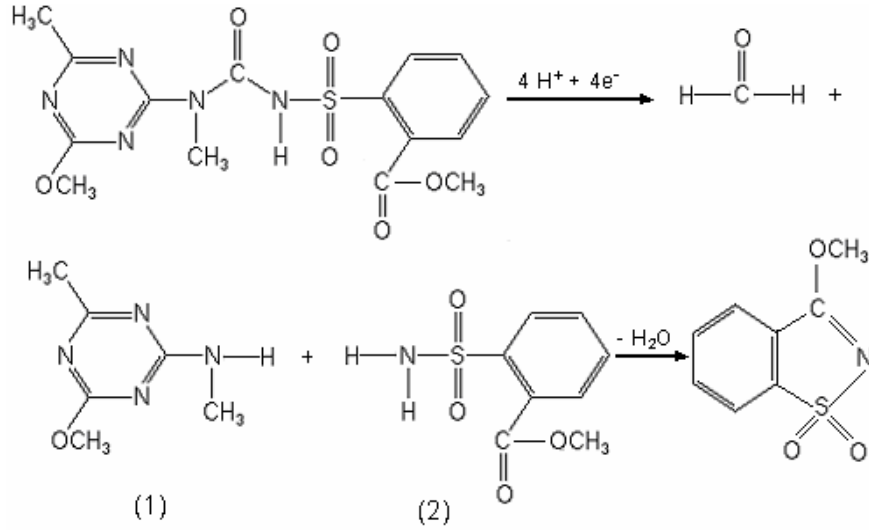


Tribenuron-metil asidik karakterli bir pestisitir. pKa değeri 4,1 olup tifensülfüron-metilin pKa değeriyle (4,0) hemen hemen aynıdır. Bu asidik özelliği sağlayan üre grubunun karboksiliyle SO₂ arasındaki azota bağlı olan hidrojenidir. Molekül su ile

reaksiyonunda bu protonu kaybettiğinden asidik özellik göstermektedir. Bu reaksiyon aşağıda verilmiştir.



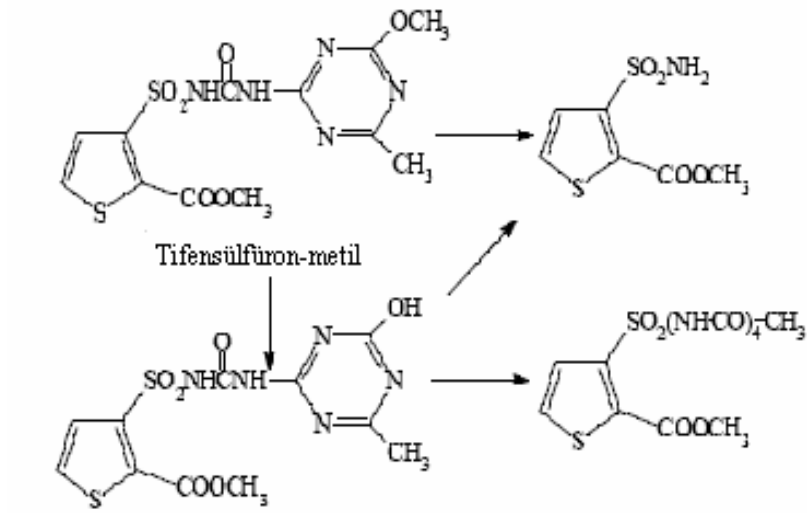
Tribenuron metilin H₂SO₄, asetik asit/asetat tamponu ve fosfat tamponu olmak üzere farklı destek elektrolitlerdeki elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve sırasıyla -1.10 V, -1.30 V ve -1.40 V'ta indirgenme piklerinin olduğu görülmüştür. pH 4,0 asetik asit/asetat tamponunda en yüksek pik akımına sahip indirgenme piki elde edilmiştir. Bu pestisit indirgenmesinin üre grubunun C – N bağı üzerinden olduğu saptanmıştır ve olası indirgenme reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler 2-N-metil amino-4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin (1 no'lu molekül) ve 2-metoksikarbonilbenzensülfonamittir (2 no'lu molekül).



2.1.12. Tifensülfüron-metil herbisitinin genel özellikleri

Tifensülfüron-metil, bitki kök ve yaprakları tarafından emilebilen bir herbisit türüdür [37]. Geniş yaprak oluşumunun kontrolü ve yabancı otlarla mücadelede kullanılmaktadır. Uygulanan miktar 9-60 mg/kg aralığında değişim gösterir. Tifensülfüron-metilin ticari ilacı (Harmony® Ekstra) granül şeklindedir. Tifensülfüron-metilin farklı deney koşullarındaki fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.7’de özetlenmiştir.

Tifensülfüron-metilin farklı pH’lardaki hidroliz kinetiği de incelenmiştir [38]. Bunun sonucunda hidroliz hızının pH’ya önemli derecede bağlı olduğu bulunmuştur (Çizelge 2.8). Tifensülfüron-metilin bazik pH’daki hidrolizinde sülfonilüre köprüsünün açılması ve metoksi grubundaki metilin ayrılmasıyla sonuçlanan yavaş bir dönüşüm söz konusudur. Asidik pH’larda ise tifensülfüron-metilin hidrolizinden aşağıda gösterilen hidroliz ürünleri oluşmaktadır.



Çizelge 2.7. Tifensülfüron-metilin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fiziksel / Kimyasal Özellik	Deneysel Değerler	Saflık
Buhar basıncı	$1,7 \times 10^{-8}$ Pa $1,3 \times 10^{-10}$ mmHg (25°C)	%99,6
Erime noktası	$171.1 \pm 1.2^\circ\text{C}$	%99,7
Sudaki çözünürlüğü	0,223 g/L (pH 5, 25°C) 2,24 g/L (pH 7, 25°C) 8,83 g/L (pH 9, 25°C)	%98,3
Oktanöl / su arasındaki dağılma katsayısı	1,06 g/L (pH 5, 25°C) 0,0222 g/L (pH 7, 25°C) 0,00060 g/L (pH 9, 25°C)	%99,7
Hidroliz yarı ömrü	8,3 saat (pH 4, 45°C) 39 saat (pH 5, 45°C) 250 saat (pH 7, 45°C) 10 saat (pH 9, 45°C)	>%98
Topraktaki yarılanma ömrü	DT ₅₀ : 117 saat (pH 5) DT ₅₀ : 128 saat (pH 7) DT ₅₀ : 129 saat (pH 9)	
İyonlaşma sabiti	pKa= 4,0 (25°C)	

Çizelge 2.8. Tifensülfüron-metilin farklı pH'lardaki hidrolizine ait veriler (28 °C'da ve karanlıkta)

pH	Hidroliz hız sabiti (h^{-1})	Hidroliz yarı ömrü (h)
4	0,0241	28,8
5	0,0025	277,3
9	0,0071	97,6
10	0,1155	6,0

2.2. Elektrokimyasal Yöntemlerin Teorisi

Elektrokimyasal yöntemler çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağına özgüdür. Örneğin; bir seryum (III) ve seryum (IV) karışımında her bir türün derişiminin tayinini mümkün kılar, buna karşılık diğer analitik yöntemlerin çoğu sadece toplam seryum derişimini saptayabilirler. Yani elektroanalitik yöntemler ile türleştirme çalışmaları çok kolay bir şekilde yapılabilir.

Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi, elektrot tepkime hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon, kemisorpsiyon ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok sayıda bilgiler verirler.

Bu bölümde elektrokimyasal analizlerin ya da kinetik çalışmalarının yapıldığı polarografi ve dönüşümlü voltametri metotlarının teorisi yer almaktadır. Ayrıca polarografik yöntemlerin uygulama alanlarından da bahsedilecektir.

2.2.1. Normal polarografi (DC polarografisi)

Polarografi, voltametrinin ilk bulunan ve kullanılan tipidir. 1920'lerin başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir ve bu buluşu nedeniyle 1959 yılında kimyada Nobel ödülü kazanmıştır. Geçmişte normal polarografi; biyolojik ve biyokimyasal önemi olan birçok madde de dahil olmak

üzere çok sayıda inorganik ve organik türün nicel tayininde kullanılıyordu. Ancak 1960'larda spektroskopik yöntemlerin ortaya çıkması bu tekniğin geliştirilmesi zorunluluğunu getirmiştir. Yapılan birkaç temel gelişme sayesinde (puls tekniği gibi) bu yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda arttırılmıştır. Polarografi tekniği ile nitel ve nicel analizlerin yanı sıra, kinetik çalışmalar da yapılabilmektedir. Polarografi tekniği voltametrik metotların özel bir tipidir. Voltametri bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için voltametrde çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre olan mikro elektrotlardır. Polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikro elektrodu olarak damlayan cıva elektrodun kullanılmasıdır.

Polarografide üçlü elektrot sistemi kullanılır.

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

Üçlü elektrot sisteminde; potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanır, akım ise çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülür. Böylece çalışma ile referans elektrot arasında akım ölçülmez. Çünkü referans elektrodun potansiyeli küçük akımlarda sabittir ancak akım arttığında potansiyel sabit kalmaz. Başka bir ifadeyle referans elektrot polarize olmaz. Üçlü elektrot sisteminin kullanılması ile aynı sistemde hem gerilim uygulanabilir hem de oluşan akım ölçülebilir. Cıva mikro elektrotları polarografi ve voltametrde birkaç sebepten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden birincisi; cıvanın hidrojen iyonunun indirgenmesine gösterdiği olağanüstü yüksek aşırı gerilimdir. Bunun sonucunda, termodinamik potansiyeller hidrojen gazı oluşmadan (hidrojen iyonu indirgenmesinden önce) çinko ve kadmiyum gibi metallerin elektrot üzerinde indirgenmesinin mümkün olmadığını göstermesine rağmen, bu iyonlar asidik

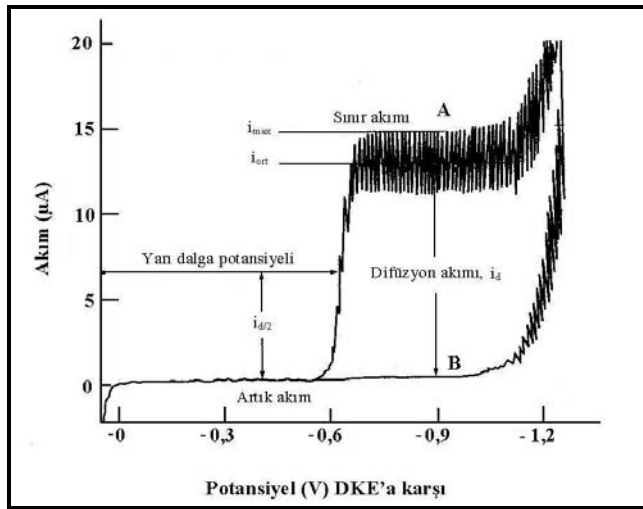
çözültiden bile kolaylıkla elektrot üzerinde hidrojenden önce indirgenebilirler. İkinci üstünlüğü ise, her damla ile yeni bir elektrot yüzeyi oluşturulmasıdır. Dolayısıyla elektrodun davranışı daha önceki durumdan bağımsız olur. Bunun aksine, katı metal elektrotları, adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı son derece düzensiz davranış gösterirler. Damlayan cıva elektrodun üçüncü üstünlüğü ise, herhangi bir potansiyelde, bu potansiyele ister yüksek, isterse düşük potansiyellerden gelinmiş olsun, anında tekrarlanabilir ortalama akımlar oluşturabilmesidir.

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

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

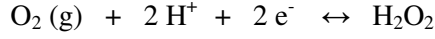
Son olarak, damlayan cıva elektrodun kullanımında kapiler tıkanmasından dolayı sorunlar yaşanabilmektedir. Ayrıca cıva zehirli bir element olduğu için kullanımı sırasında dikkatli olunmalıdır.

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

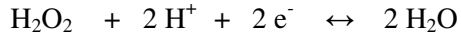


Şekil 2.1. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi

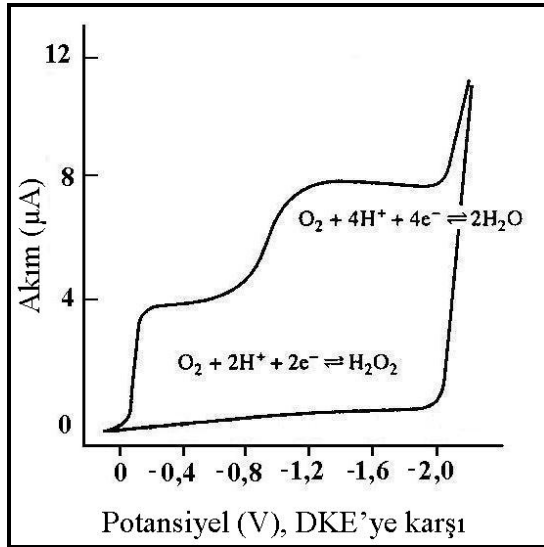
Polarografik çalışmalarda çözünmüş oksijen molekülünün ortamdan azot veya argon gazı geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. Çünkü çözünmüş oksijen molekülü elektroaktiftir ve bir mikro elektrotta kolaylıkla indirgenir. Bu olay iki adımlı bir indirgenmedir. Bunlardan birincisi oksijenin hidrojen peroksit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



İkinci indirgenme ise hidrojen peroksitin suya indirgenmesidir.



Oksijenin hidrojen peroksit'e indirgenmesi $-0,1 \text{ V}$ 'ta ve peroksitin suya indirgenmesi $-0,9 \text{ V}$ 'ta (DKE'ye karşı) gerçekleşir (Şekil 2.2). Eğer çözünmüş oksijen sulu çözeltiden uzaklaştırılmaz ise oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter. Ayrıca hem O_2 hem de bunun birinci indirgenme ürünü olan H_2O_2 incelenen madde veya bunun elektroliz ürünü ile tepkimeye girebilir.



Şekil 2.2. Oksijenin indirgenme polarogramı

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrot polarize olabilen bir elektrottur. Polarografide çalışma elektroduna uygulanan potansiyel negatif yönde artırılırsa elektrottaki indirgenme tepkimesi hızlanır. Genelde çalışma elektrodu katot olarak kullanılır ve indirgenme ile katodik akım (i_k) oluşur. Eğer çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yönde artırılırsa, bu kez elektrot anot olarak davranır ve anodik akım (i_a) oluşur. Çalışma elektrodunun hangi potansiyel

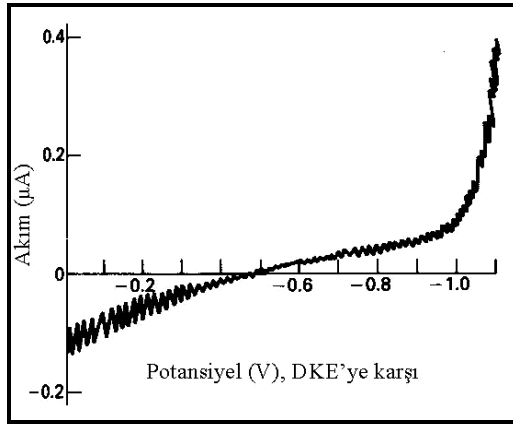
değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrodun türleri belirler. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrot kullanıldığında anodik sınır yaklaşık $+ 0,25 \text{ V}$ 'tur. Çünkü bu potansiyelde elektrot olarak görev yapan cıvanın kendisi yükseltgenmeye başlar. Katodik sınırı ise suyun indirgenmesinden oluşan hidrojen belirler. Eğer ortam asidik ise yaklaşık $-1,50 \text{ V}$ 'ta, bazik ise $-2,30 \text{ V}$ 'ta suyun indirgenerek H_2 gazı oluşturması sonucu şiddetli bir akım oluşur ve bundan daha negatif potansiyellerde indirgenebilen türler polarografi yöntemi ile çalışılmaz.

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

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

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

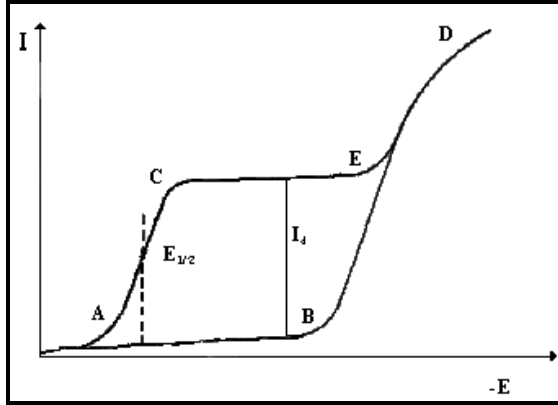
difüzyon ile olduğu için polarografik sınır akımlarına genellikle difüzyon akımları da denir.



Şekil 2.3.HCl çözeltisi için artık akım eğrisi

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

arasındaki farka difüzyon akımı, normal polarografideki S şeklindeki eğriye de polarografik dalga denir



Şekil 2.4. Normal polarografide elde edilen S dalgası

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

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

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

sağlanır. Bunun sonucunda analitin zıt yüklü elektroda göç etme hızı, uygulanan potansiyelden önemli ölçüde bağımsız hale gelir. Yani bütün çaba analiz edilecek maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyon ile gelmesi içindir.

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

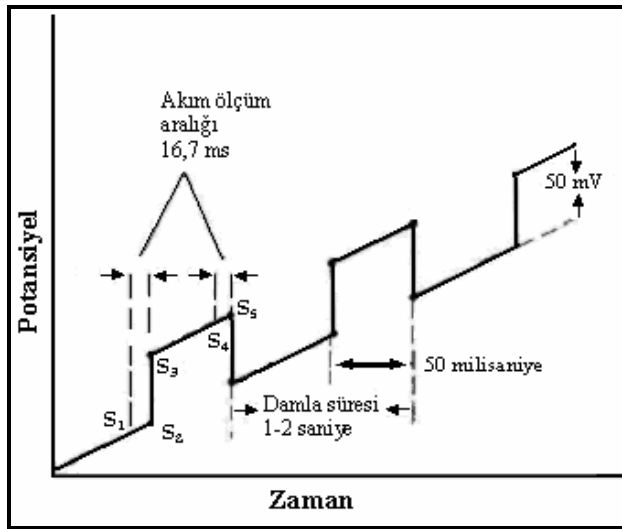
Artık akımın ikinci önemli bileşeni yükleme akımıdır. Yükleme akımı, potansiyel uygulanan cıva damlasının çözeltiye göre yüklü olmasından kaynaklanır. Bu akım pozitif veya negatif olabilir. Yaklaşık -0,4 V'dan daha negatif olan potansiyellerde, dc kaynağından gelen aşırı miktardaki elektronlar, her bir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

2.2.2. Diferansiyel puls polarografisi (DPP)

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

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

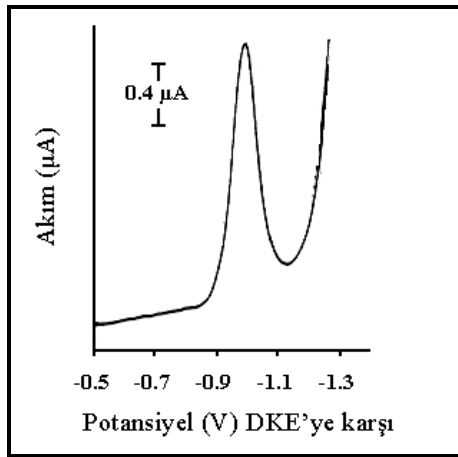
Şekil 2.5 diferansiyel puls polarografi cihazlarında kullanılan uyarma işlemini göstermektedir. Burada her bir damlaya belli genlikte potansiyel pulsuları uygulanarak faradayik akım oranı arttırılmaktadır. Cıva damlasının ömrünün son 50 ms'si içinde 50 mV'luk bir puls uygulanır. Burada damla ile puls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



Şekil 2.5. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali

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

kısımında Δi artarken, plato bölgesinde akımın sabit olması dolayısıyla $\Delta i = 0$ olmasıdır. Şekil 2.6'da bir diferansiyel puls polarogramı görülmektedir. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli, yarı reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık olarak eşittir.



Şekil 2.6. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği

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

büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlık da artar. Diferansiyel puls polarografisi ile 10^{-8} M mertebelerinde madde tayinleri yapılabilmektedir.

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

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

2.2.3. Polarografide nitel analiz

Polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde elde edilen S-dalgasından nitel analiz yapılır. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($I_{d/2}$ ’ye karşılık gelen potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Polarogramlardan ölçülen $E_{1/2}$ değerleri, belirli bir ortamda her elektroaktif madde için nicel bir özellik taşır. Eğer iki ayrı türün $E_{1/2}$ ’leri aynı ortamda aynı ise, yani pikleri çakışıyorsa, destek elektrolit yada pH’nın değiştirilmesiyle veya kompleksleştirici ilavesiyle bu pikler birbirinden ayrılabilir.

Voltametrde akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve Ilkovic tarafından türetilmiştir ve bu eşitlik “Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği” olarak bilinir:

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

Burada;

E : Uygulanan potansiyel (mV)

$E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli (mV)

i : Akım şiddeti (μA)

i_d : Difüzyon akımı (μA)

n : Aktarılan elektron sayısı

F : Faraday sabiti (96500 C/mol)

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

2.2.4. Polarografide nicel analiz

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

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

denklemini türetmiştir.

Burada;

I_d : Difüzyon akımı (μA)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2 / s)

m : Cıva akış hızı (g/s)

t : Bir damlanın kopma süresi (s)

C : İndirgenen maddenin derişimi (mmol/L)

n : Aktarılan elektron sayısı

Belirli bir analit için sabit şartlarda (sıcaklık, cıva akış hızı, damla ömrü) $k = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ olup akım sadece derişime bağılı olur ve derişimle akım arasındaki ilişki aşağıdaki formülde verildiği gibi basitleştirilebilir.

$$I_d = k \cdot C$$

Polarografide nicel analiz için aşağıdaki yöntemler kullanılır;

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

Doğrudan karşılaştırma yöntemi

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

Kalibrasyon grafiği yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin saf hali alınıp bundan bilinen derişimlerde standart çözeltiler hazırlanır. Daha sonra her birinin polarogramı alınır ve difüzyon akımları ölçülür. Derişimlere karşılık gelen difüzyon akımları grafiğe geçirilerek kalibrasyon

doğrusu elde edilir. Bilinmeyen derişimdeki çözeltinin de polarogramı alınarak difüzyon akımı ölçülür ve elde bu akım değerine karşılık gelen derişim kalibrasyon doğrusundan bulunur.

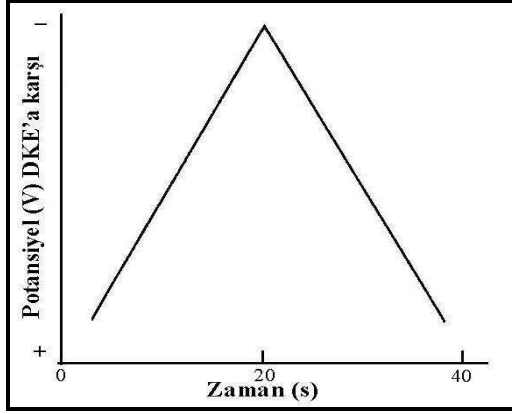
Standart ilave yöntemi

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

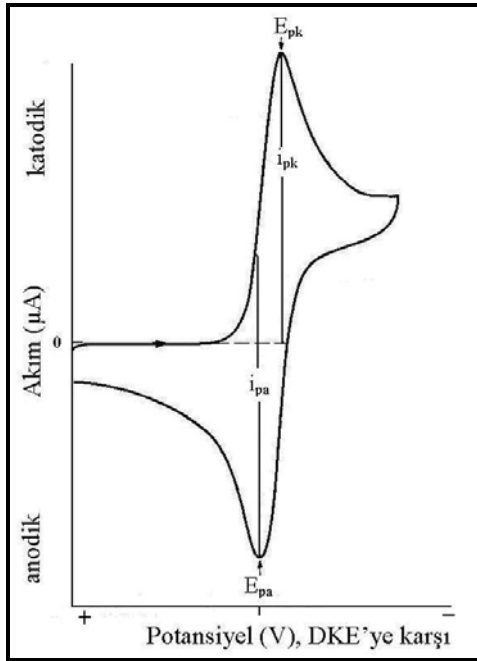
2.2.5. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametrinde çalışma elektroduna uygulanan gerilim taraması belirli yönde (negatif ya da pozitif) belirli bir potansiyel değerine kadar uygulanır ve aynı tarama hızında potansiyel ters çevrilir. Negatif potansiyeller yönündeki tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama ise ters tarama olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametrinde ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de yapılabilir. Şekil 2.7’de dönüşümlü voltametrinde elektroda uygulanan gerilim programı görülmektedir.

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

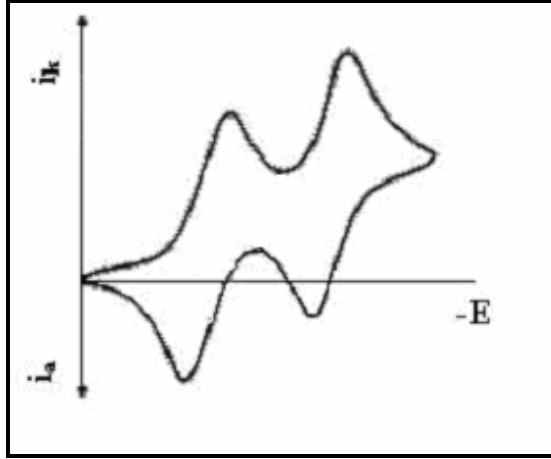


Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametride zaman-potansiyel değişimi



Şekil 2.8. CV ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

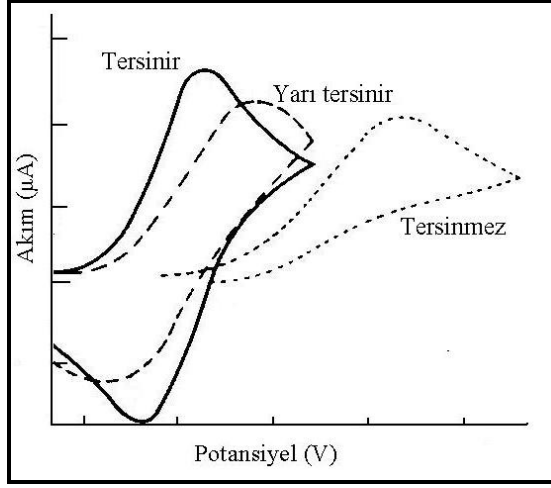
Ortamda iki aşamada indirgenebilen bir elektroaktif madde ya da iki ayrı potansiyelde indirgenen iki farklı elektroaktif madde bulunuyorsa elde edilecek dönüşümlü voltamogram Şekil 2.9'da görüldüğü gibidir.



Şekil 2.9. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin dönüşümlü voltamogramı

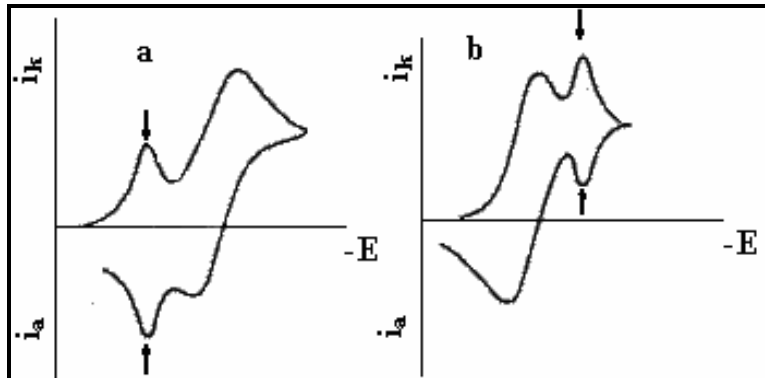
Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutulmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

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



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

Bazı durumlarda bir elektrot tepkimesini izleyen çözelti tepkimesinin ürünleri elektroaktif ise dönüşümlü voltamogramlarda bunlara ait pikler de gözlenir ve böylece elektron aktarımı olayına ait mekanizmanın ayrıntısı ortaya çıkarılır. Yüzeye tutunmuş bir maddenin elektrot tepkimesinde, ölçülen pik akımının değeri uygulanan gerilim tarama hızının karekökü ile değil, tarama hızı ile doğru orantılıdır. Elektrot tepkimesine giren maddenin ve ürünün kuvvetli bir biçimde elektrot yüzeyine tutunduğu durumlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.11’de görülmektedir.



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

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

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

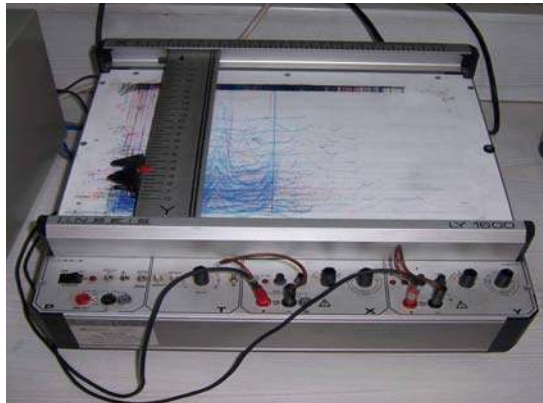
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Polarografi cihazı

Diferansiyel puls polarografi sistemi (DPP) ; polarografi cihazı, kaydedici, Klausek hücresi, damlayan cıva elektrodu ve zaman ayarlı damla düşürücüden oluşmaktadır. Polarografik çalışmalarda PAR model 174A polarografik analizör kullanılmıştır (Resim 3.1). Linseis LY 1600 X-Y yazıcısı ile uygulanan potansiyel sonucu oluşan pik akımları kaydedilmiştir (Resim 3.2).



Resim 3.1. PAR model 174A polarografi cihazı



Resim 3.2. Linseis LY 1600 X-Y yazıcı

Resim 3.3'te analiz çözeltilerinin konduğu polarografi hücresi (Klausek hücresi) görülmektedir.



Resim 3.3. Klausek hücresi

Polarografik çalışmalarda pik akımlarının duyarlılığı, yazıcının Y değerleri değiştirilerek ayarlanabilir. Bu nedenle pik akımları ölçülürken Y değerleri göz önüne alınmalıdır. Çizelge 3.1'de Y'ye karşılık gelen akımlar verilmiştir.

Çizelge 3.1. Y eksenine karşılık gelen akım değerleri*

Y : 5 mV/cm	0,1 μ A/cm
Y : 10 mV/cm	0,2 μ A/cm
Y : 20 mV/cm	0,4 μ A/cm
Y : 50 mV/cm	1,0 μ A/cm

*(X : 0,05 V/cm ; CR : 0,2)

Damlayan cıva elektrot

Diferansiyel puls polarografisi çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrodu ile dönüşümlü voltametri çalışmalarda yer alan asılı cıva damla elektrodunda kullanılan cıva Merck'ten sağlanmıştır. Damlayan cıva elektrot Klausek hücresine yerleştirilir. Damlayan cıva elektrotta damla büyüklüğü, cıva

hazne yüksekliği ve kapiler çapına bağlıdır. Damla hızı zaman ayarlı mekanik bir vurucu ile ayarlanır. Bu şekilde 0,5, 1 ve 2 saniye ömrü olan damlalar oluşturulabilir. Kolon yüksekliği hariç tüm çalışmalarda cıva haznesi sabit bir yükseklikte tutulmuştur. DC çalışmalarında kapiler karakteristiği olarak kabul edilen $m^{2/3} t^{1/6}$ değeri $1,95 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$ olarak hesaplanmıştır. Burada m cıva kütle akış hızı (mg/s), t ise damla ömrüdür (s).

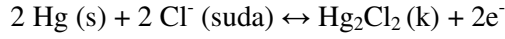
Diferansiyel puls polarografisi ile eser miktarda madde tayini yapıldığı için kullanılan cıvanın oldukça temiz olması gerekmektedir. Cıva temizlenmesinde aşağıda açıklanan yöntem kullanılmıştır.

Cıvanın temizlenmesi; Kirlenen cıva behere alındıktan sonra yaklaşık on dakika boyunca bagetle karıştırılarak, üzerinden çeşme suyu geçirilmiştir. Cıvanın üzerindeki çeşme suyu uzaklaştırıldıktan sonra bir litrelik cam mezüre doldurulmuş ve birkaç kez saf su ile çalkalanmıştır. Platin elek mezürün üst kısmında tutularak, cıva platin elekten geçirilerek ince zerrecikler halinde mezürde bulunan saf sudan geçirilmiştir. Bu işlem beş defa tekrarlanmıştır. Daha sonra 15 M'lık HNO_3 çözeltisi 1:4 oranında (HNO_3 : H_2O) seyreltilerek 3 M'lık HNO_3 çözeltisi (cıva yıkama suyu) hazırlanmıştır. Cıva yıkama suyu bir litrelik mezüre alınmış ve daha sonra yine platin elek mezürün üst kısmında tutularak, cıva platin elekten yıkama suyu içerisine zerrecikler halinde süzölmüştür. Bu işlemde beş kez tekrarlandıktan sonra mezüre saf su konularak aynı işlem tekrarlanmıştır. Asitlik giderilinceye kadar saf sudan geçirme işlemi tekrarlanmıştır. Turnusol kağıdı ile asitliğin giderilip giderilmediği kontrol edilmiştir. Asitliği giderilen cıva süzgeç kağıdı ile iyice kurutulduktan sonra polarogramlar alınarak cıvanın temiz olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Doygun kalomel elektrot

Polarografi çalışmalarında referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılır. Bu elektrodun hazırlanması için; önce temizlenmiş cıva, Klausek hücresinin referans elektrot kısmına konulmuştur. Daha sonra yaklaşık 25 mL saf suda doymuş KCl çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan doymuş KCl çözeltisi referans

hücresi bölmesinde bulunan cıva üzerine eklenmiştir. Burada doymun kalomel olan Hg_2Cl_2 aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşmuştur.



Karşıtl elektrot

Platin tel karşıtl elektrot olarak kullanılmış ve Klausek hücresinde bulunan analit çözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır.

3.1.2. pH metre

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

3.1.3. UV cihazı

Absorpsiyon spektrumları ve absorbanlar UNICAM UV 2-100 cihazı kullanılarak kaydedilmiştir

3.1.4. Kimyasal maddelerin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır (Merck).

Britton-Robinson tampon çözeltisi(B-R tamponu)

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

HCl destek elektrolit çözeltisi

50 mL saf suya yoğunluğu 1,15 g/mL ve %37'lik (m/m) derişik HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek, pH metre yardımı ile pH 1,0 ve 2,0 çözeltileri hazırlanmıştır.

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

Standart tifensülfüron-metil (saflığı % 99,9) duPont (Nambsheim, Fransa) firmasından sağlanmıştır. Tifensülfüron-metilin $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltisi %50 etanol içeren saf suda hazırlanmıştır. 0,0039 g tifensülfüron-metil 10,0 mL'lik ölçülü balona alınıp, 5,0 mL etanolde çözülerek hacim saf su ile 10,0 mL'ye tamamlanmıştır. Tifensülfüron-metil stok çözeltileri günlük olarak taze hazırlanmıştır.

$1,0 \times 10^{-4}$ M tifensülfüron-metil çözeltisi

1 mL stok tifensülfüron-metil çözeltisine 4,5 mL etanol ve 4,5 mL saf su eklenerek hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır.

$1,0 \times 10^{-3}$ M tifensülfüron-metil içeren Harmony ® Ekstra çözeltisi

$1,0 \times 10^{-3}$ M tifensülfüron-metile eşdeğer (0,0775 g) Harmony ® Ekstra (% 50 tifensülfüron-metil + % 25 tribenuron-metil) 100 mL'lik ölçülü balona alınarak 50 mL etanolde çözülüp hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

0,10 M Co(II) çözeltisi

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

0,10 M Ni(II) çözeltisi

2,9079 g nikel(II) nitrat hekzahidrat [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 100 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cd(II) çözeltisi

3,0848 g kadmiyum(II) nitrat tetrahidrat [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], 100 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cr(III) çözeltisi

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

0,10 M Pb(II) çözeltisi

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

0,10 M Mg(II) çözeltisi

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

0,10 M Zn(II) çözeltisi

2,6146 g çinko(II) nitrat tetrahidrat [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cu(II) çözeltisi

3,3168 g bakır(II) nitrat oktahidrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M NO_3^- çözeltisi

0,8499 g sodyum nitrat $[\text{NaNO}_3]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M SO_4^{2-} çözeltisi

1,4204 g sodyum sülfat $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M F^- çözeltisi

0,5809 g potasyum florür $[\text{KF}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cl^- çözeltisi

0,5844 g sodyum klorür $[\text{NaCl}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M I^- çözeltisi

1,4989 g sodyum iyodür $[\text{NaI}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

Cr₂O₇²⁻ çözeltisi

2,9418 g potasyum dikromat [K₂Cr₂O₇], 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar saf su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

1,0x10⁻³ M tribenuron-metil çözeltisi

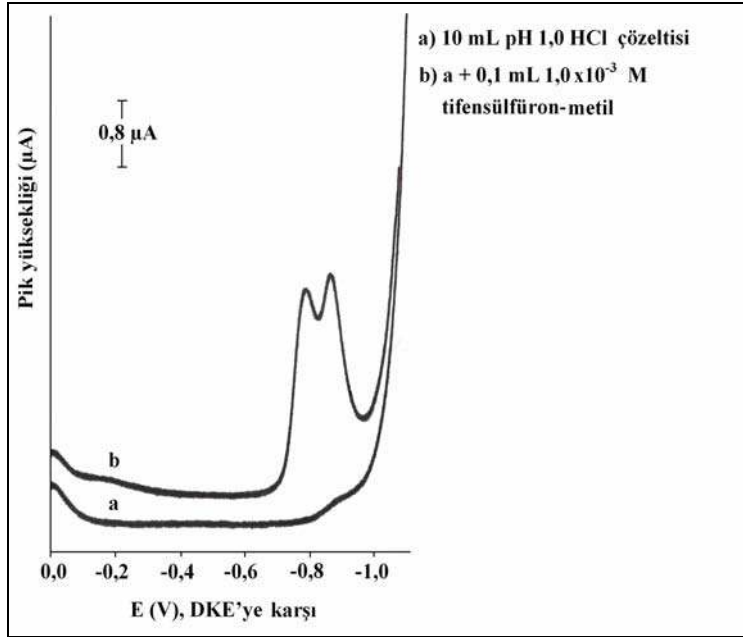
0,0040 g tribenuron-metil katısı tartılıp, 10,0 mL'lik ölçülü balona alındı. 5,0 mL etanolde çözülerek 5,0 mL saf su ile hacim 10,0 mL'ye tamamlandı.

3.2. Polarografik İşlemler

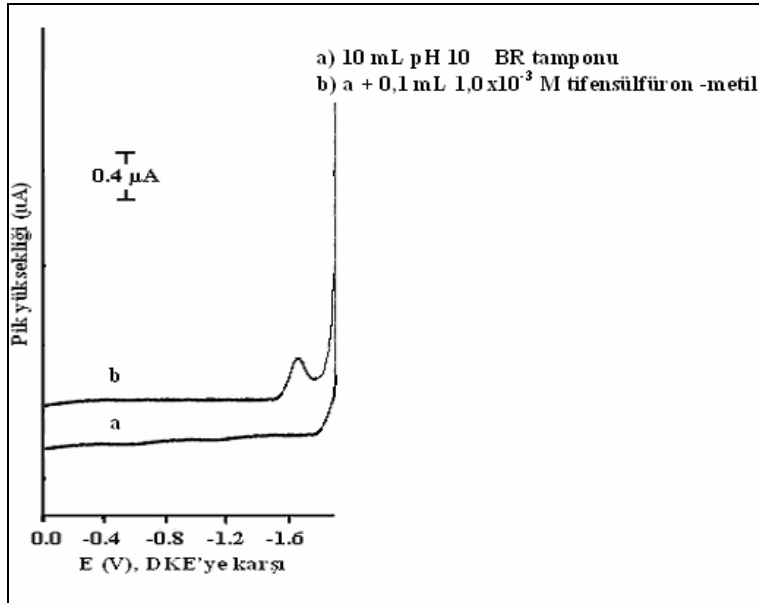
3.2.1. Tifensülfüron-metilin destek elektrolitte tayini için yapılan işlemler

Tifensülfüron-metilin asidik ve bazik ortamlardaki indirgenme özelliklerini belirlemek amacıyla geniş bir pH aralığında polarogramları incelenmiştir. Bunun için ilk olarak B-R tampon çözeltisinden 100'er mL'lik kısımlar alınarak 2 M NaOH ilaveleri ile pH 3,0 ile pH 10,0 arasında değişen tampon çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu tampon çözeltiler aynı zamanda destek elektrolit görevi görmektedir. pH 1,0 ve pH 2,0 çözeltileri ise derişik HCl kullanılarak hazırlanmıştır. Bu şekilde pH 1,0'den başlayarak pH 10,0'a kadar her pH'da tifensülfüron-metilin polarografik davranışları incelenmiştir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de sırasıyla pH 1,0 HCl çözeltisi ve pH 10,0 BR tamponunda tifensülfüron-metilin indirgenme pikleri görülmektedir.

Polarografi hücresine 10,0 ml hacmindeki destek elektrolit çözeltisi konulduktan sonra çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirilmiş ve 0,0 V ile -1,8 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. İlk olarak destek elektrolitin polarogramı kaydedilmiş, daha sonra içerisine 0,1 mL 1,0x10⁻³ M tifensülfüron-metil çözeltisi ilave edilmiştir. Tekrar azot gazı geçirildikten sonra pH 1,0 – pH 10,0 aralığında polarogramlar 0,0 V'tan negatif yönde potansiyel taraması yapılarak kaydedilmiştir.



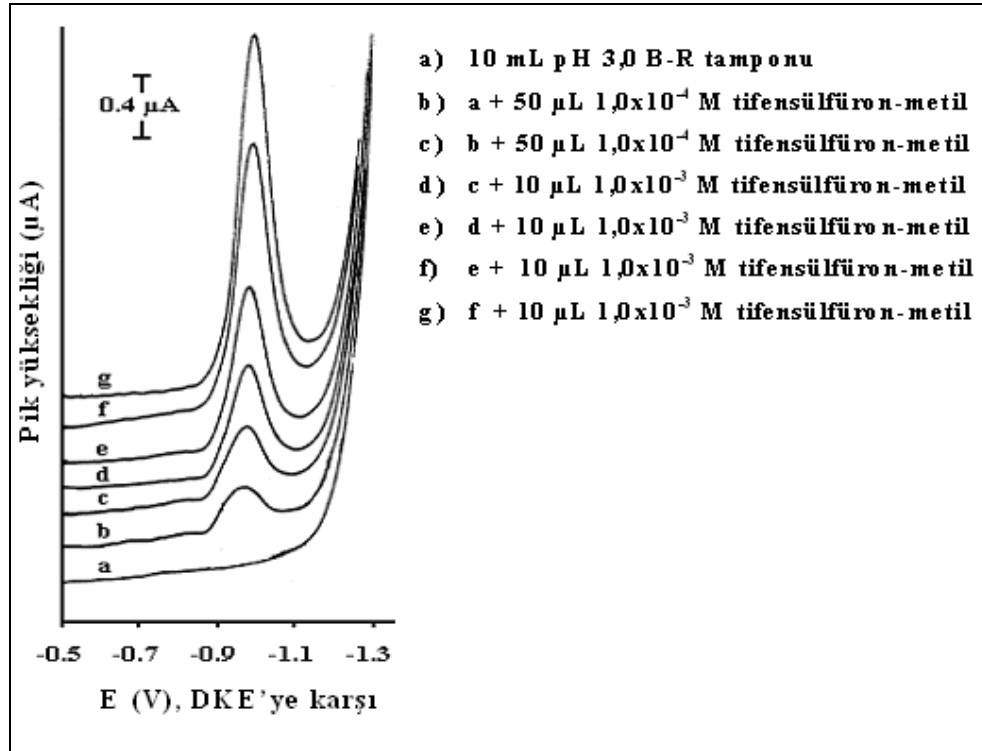
Şekil 3.1. 1×10^{-5} M tifenşülfüron-metilin pH 1,0 HCl çözeltisindeki polarogramı



Şekil 3.2. 1×10^{-5} M tifenşülfüron-metilin pH 10,0 B-R tamponundaki polarogramı

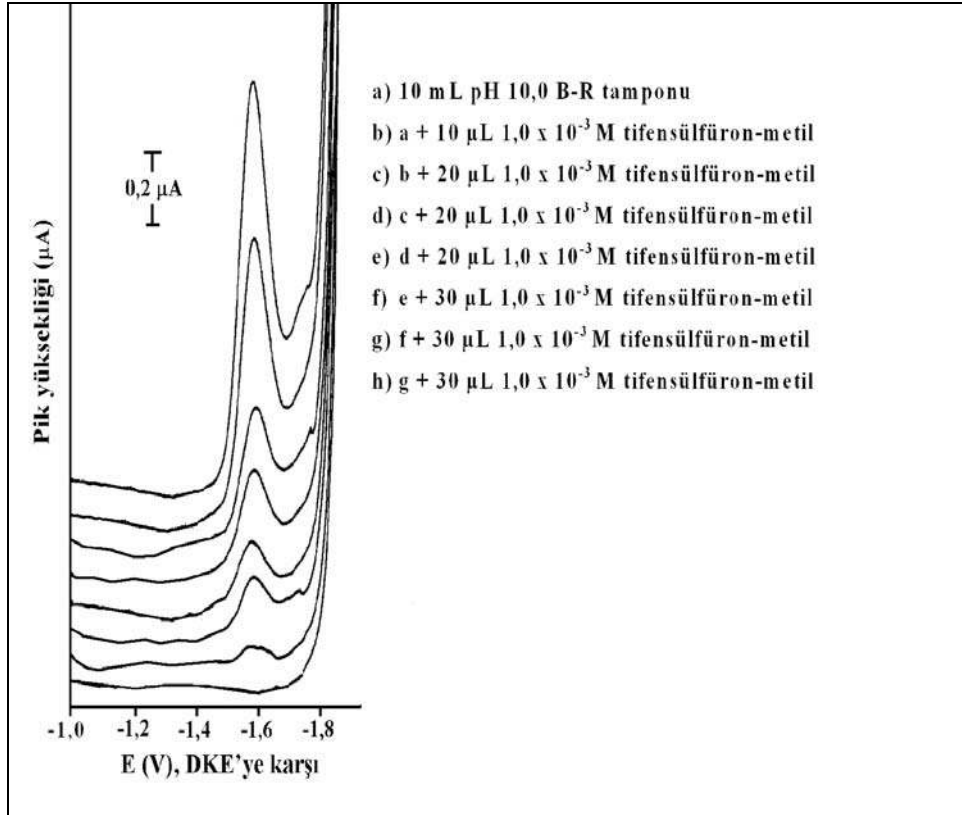
Tifenşülfüron-metilin destek elektrolitte kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için 10,0 mL pH 3,0 B-R tamponu polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle

%99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra -0,2 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra hücreye $1,0 \times 10^{-3}$ M tifensülfüron-metil çözeltisinden bilinen hacimlerde eklenerek, polarogramlar kaydedilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Tifensülfüron-metilin pH 3,0 BR tamponunda tayini (Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s, puls genişliği 50 mV)

Tifensülfüron-metilin pH 10,0 B-R tamponundaki polarografik davranışları da incelenmiştir. Bunun için 10,0 mL pH 10,0 B-R tamponu polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra -1,0 V ile -1,8 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra polarografi hücresine $1,0 \times 10^{-3}$ M tifensülfüron-metil çözeltisinden bilinen hacimlerde eklenerek, polarogramlar kaydedilmiştir (Şekil 3.4).

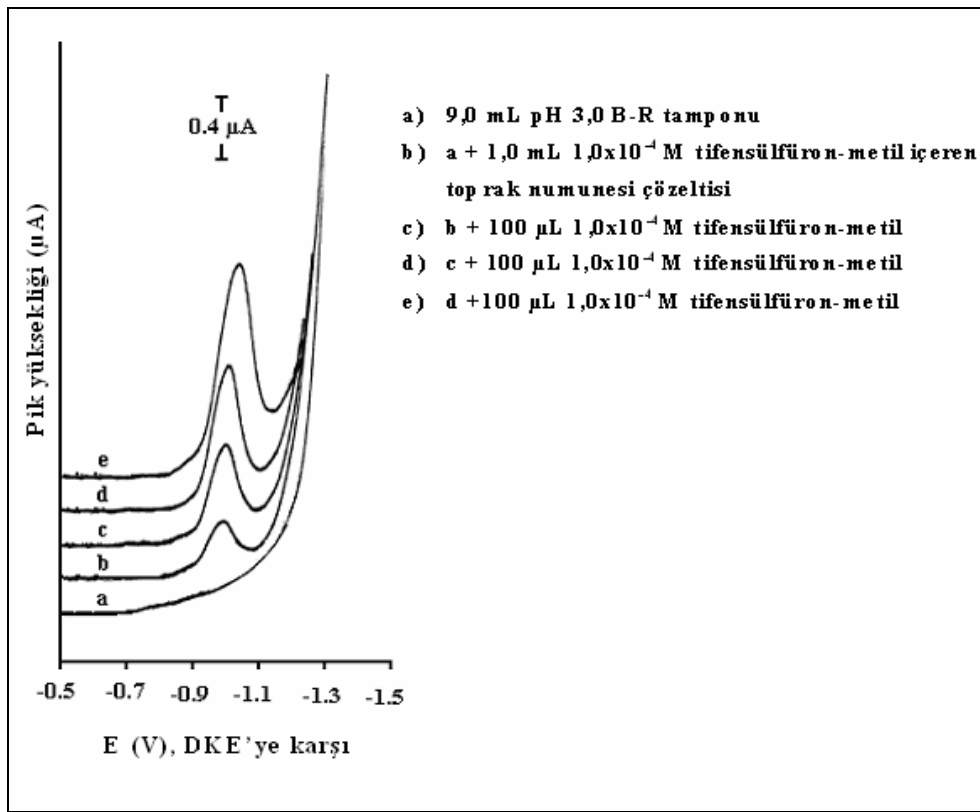


Şekil 3.4. Tifensülfüron-metilin pH 10,0 BR tamponunda tayini (Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s, puls genişliği 50 mV)

3.2.2. Tifensülfüron-metilin toprakta tayini için yapılan işlemler

Oda sıcaklığında kurutulan toprak örneğinden 2,00 g'lık kısımlar 100 mL'lik beherlere alınarak $3,0 \times 10^{-7}$ – $9,0 \times 10^{-5}$ M derişim aralığında tifensülfüron-metil içeren toprak numuneleri hazırlanmıştır. Bunun için 2,00 g toprağa uygun miktarda tifensülfüron-metil çözeltisi eklenerek eşit hacimde etanol ve saf su ilavesiyle toplam hacim 20 mL'ye tamamlanmıştır. Tanık çözeltisi ise 2,00 g toprağa 10 mL etanol ve 10 mL saf su eklenerek hazırlanmıştır. Tifensülfüron-metil ile toprağın yeterince etkileşmesi için örnekler, oda sıcaklığında 2 saat çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra bu örnekler santrifüj tüplerine alınarak 10 dakika süreyle 3000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüjden sonra üstteki çözelti kısmı dekantasyonla alınmıştır.

Tifensülfüron-metilin toprak numunesindeki DPP tayininde ilk olarak polarografi hücresine 9,0 mL pH 3,0 B-R tamponu ve 1,0 mL toprak tanık çözeltisi eklenmiştir. 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra -0,5 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra $1,0 \times 10^{-3}$ M tifensülfüron-metil standart çözeltisinden bilinen hacimlerde standart eklemeler yapılarak toprak numunesinde kalibrasyon grafiği için veriler elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Tifensülfüron-metilin topraktaki tayini (Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s, puls genişliği 50 mV)

Toprak numunesinde tifensülfüron-metilin geri kazanım çalışmaları için, 9,0 mL pH 3,0 BR tamponu ve 1,0 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M tifensülfüron-metil içeren toprak numunesi polarografi hücresine alınmıştır. 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra -0,5 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha

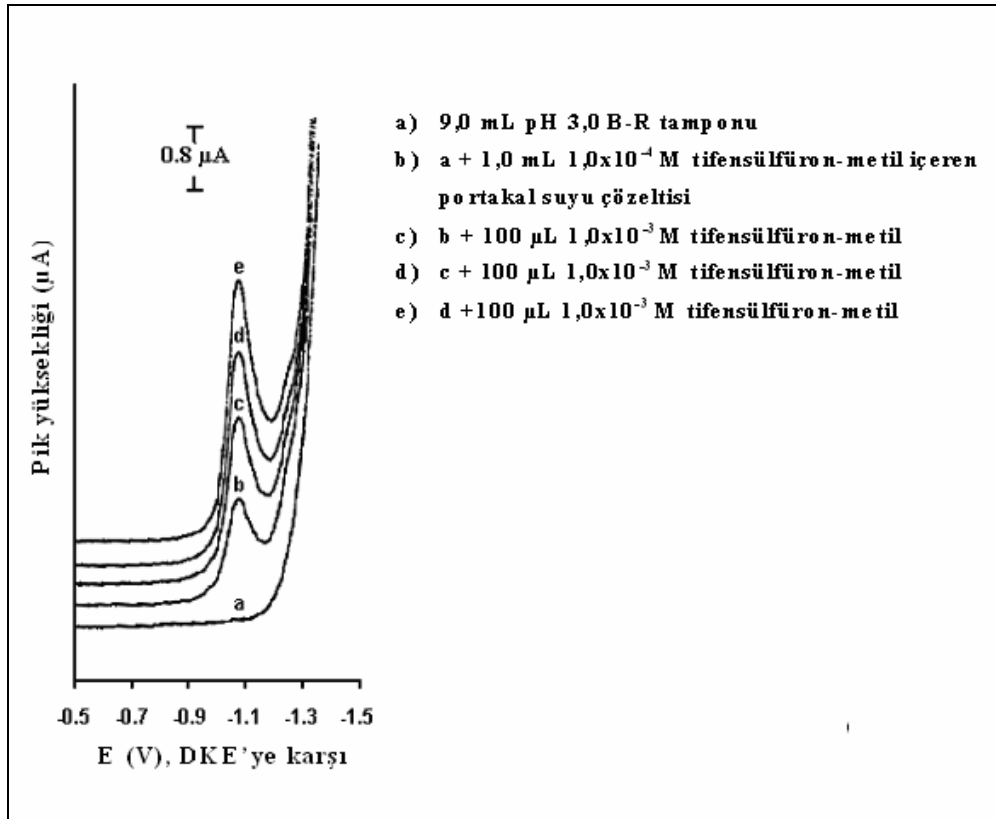
sonra bu çözeltiye triflumizolün $1,0 \times 10^{-3}$ M standart çözeltisinden 0,1 mL'lik ilaveler yapılarak polarogramları kaydedilmiştir (Şekil 3.5).

3.2.3. Tifensülfüron-metilin portakal suyunda tayini için yapılan işlemler

Tifensülfüron-metilin portakal suyundaki tayini için $1,0 \times 10^{-6}$ - $2,0 \times 10^{-5}$ M tifensülfüron-metil içeren portakal suyu numuneleri hazırlanmıştır. Bu amaçla 10 mL portakal suyuna uygun miktarda tifensülfüron-metil eklenerek eşit hacimde etanol ve saf su ilavesiyle toplam hacim 20 mL'ye tamamlanmıştır. Tanık çözeltisi ise 10 mL portakal suyuna 5 mL etanol ve 5 mL saf su eklenerek hazırlanmıştır. Tifensülfüron-metil ile portakal suyunun yeterince etkileşmesi için örnekler, oda sıcaklığında 2 saat çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra bu örnekler santrifüj tüplerine alınarak 10 dakika süreyle 3000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüjden sonra üstteki çözelti kısmı dekantasyonla alınmıştır.

Tifensülfüron-metilin portakal suyu numunesindeki tayini için polarografi hücresine 9,0 mL pH 3,0 B-R tamponu ve 1,0 mL portakal suyu tanık çözeltisi eklenmiştir. 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra -0,5 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra $1,0 \times 10^{-3}$ M tifensülfüron-metil standart çözeltisinden bilinen hacimlerde standart eklemeler yapılarak portakal suyunda kalibrasyon grafiği için veriler elde edilmiştir.

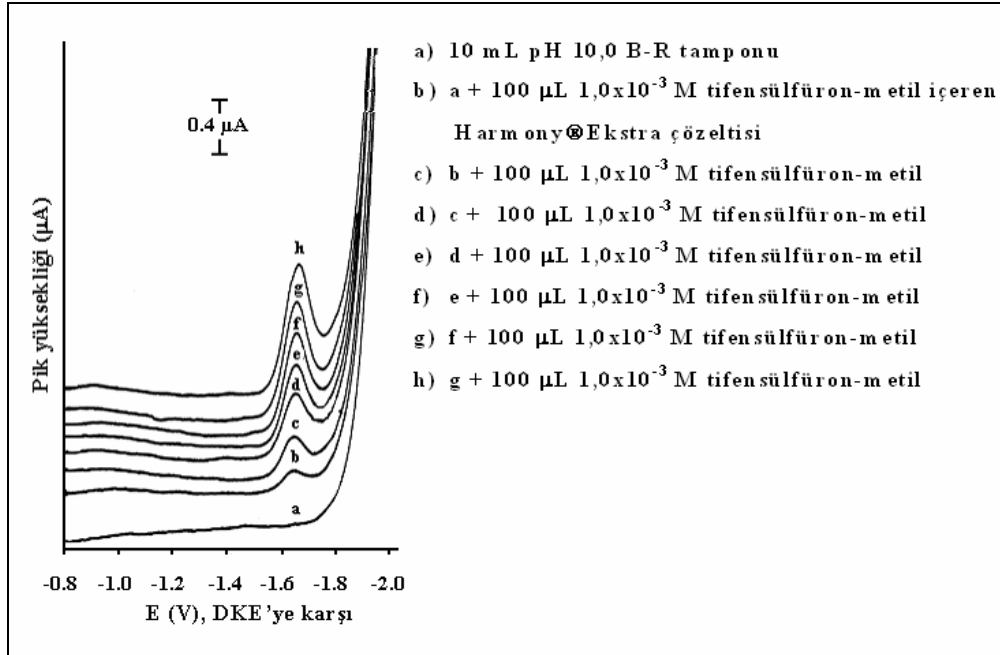
Tifensülfüron-metilin portakal suyu numunesinde geri kazanımını incelemek için 9,0 mL pH 3,0 B-R tamponu ve 1,0 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M tifensülfüron-metil içeren portakal suyu numunesi polarografi hücresine alınmıştır. 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra -0,5 V ile -1,3 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra bu çözeltiye triflumizolün $1,0 \times 10^{-3}$ M standart çözeltisinden 0,1 mL'lik ilaveler yapılarak polarogramları kaydedilmiştir. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak kaydedilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Tifensülfüron-metilin portakal suyundaki tayini (Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s, puls genişliği 50 mV)

3.2.4. Ticari ilacın (Harmony® Ekstra) analizi için yapılan işlemler

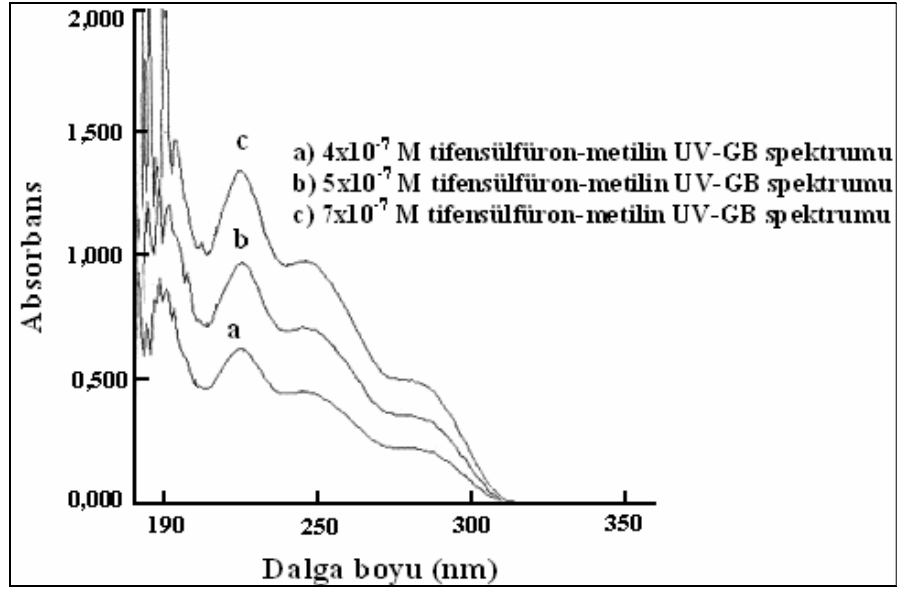
Tifensülfüron-metilin ticari ilaçtaki tayini için, 10,0 mL pH 10,0 B-R tamponu polarografi hücresine alınmış ve 5 dakika süreyle %99,99 saflıkta azot gazı geçirildikten sonra -0,8 V ile -1,9 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Daha sonra bu hücreye 0,1 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M tifensülfüron-metil içeren Harmony® Ekstra çözeltisi eklenmiş ve polarogram tekrar kaydedilmiştir. Harmony® Ekstra içerisindeki tifensülfüron-metilin tayini için $1,0 \times 10^{-3}$ M standart tifensülfüron-metil çözeltisinden 0,1 mL'lik eklemeler yapılarak polarogramları kaydedilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Ticari ilaçtaki tifensülfüron-metilin tayini (Tarama hızı 5 mV/s, akım aralığı 0,2 mA, damla süresi 1 s, puls genişliği 50 mV)

3.3. UV-GB Spektroskopisiyle Yapılan Çalışmalar

Tifensülfüron-metilin polarografik tayininin yanı sıra bu yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla karşılaştırma yöntemi olarak UV-GB spektroskopisi kullanılmıştır. Bunun için öncelikle %50 etanolde 4×10^{-5} M, 5×10^{-5} M, 6×10^{-5} M, 7×10^{-5} M ve 1×10^{-4} M'lık tifensülfüron-metil çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra farklı derişimlerdeki tifensülfüron-metilin spektrumları alınmış ve farklı dalga boylarındaki absorbans değerleri kaydedilmiştir. Yapılan dalga boyu taraması sonucunda en yüksek absorpsiyon pikinin 225 nm'de olduğu ve absorbans değerlerinin, tifensülfüron-metil derişimiyle artış gösterdiği saptanmıştır (Şekil 3.8). En uygun dalga boyu bu şekilde belirlendikten sonra toprakta ve ticari ilaçtaki tifensülfüron-metilin tayini için de bu yöntem uygulanmıştır. Fakat portakal suyu örnekleri için herhangi bir absorbans kaydedilememiştir.



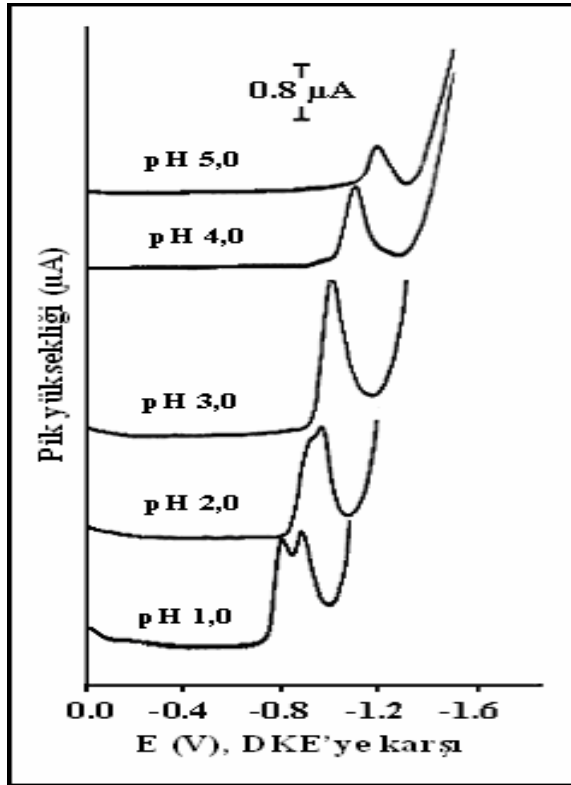
Şekil 3.8. Tifensulfüron-metilin UV-GB spektrumları

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

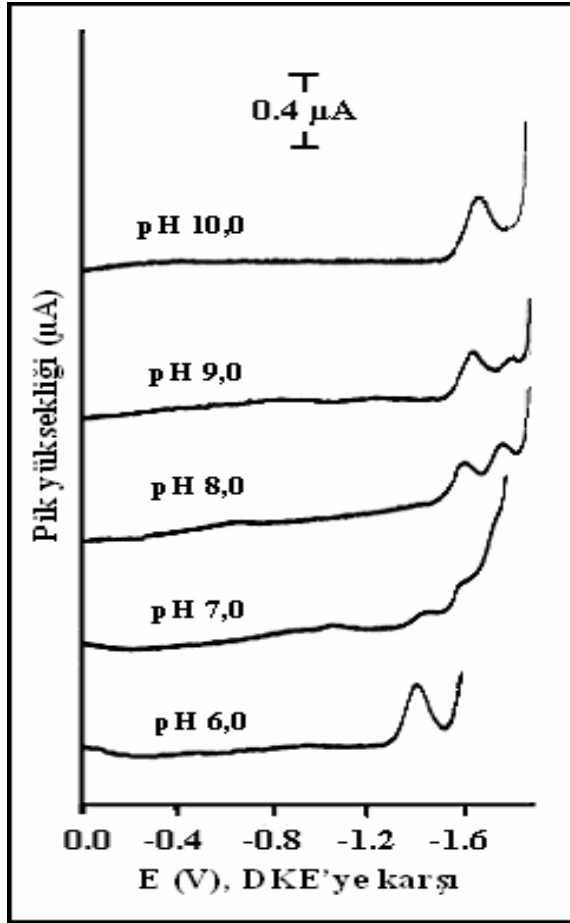
4.1. Tifensülfüron-Metilin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

4.1.1. pH'nın etkisi

Tifensülfüron-metilin pH 1,0 – pH 10,0 aralığında farklı pH'lardaki polarografik davranışları incelenmiştir. Şekil 4.1.'de pH 1,0-5,0 aralığında, Şekil 4.2'de pH 6,0-10,0 aralığında elde edilen polarogramlar görülmektedir.



Şekil 4.1. 1×10^{-5} M tifensülfüron-metilin pH 1,0 – 5,0 aralığındaki DPP polarogramları



Şekil 4.2. 1×10^{-5} M tifenşülfüron-metilin pH 6,0 – pH 10,0 aralığındaki DPP polarogramları

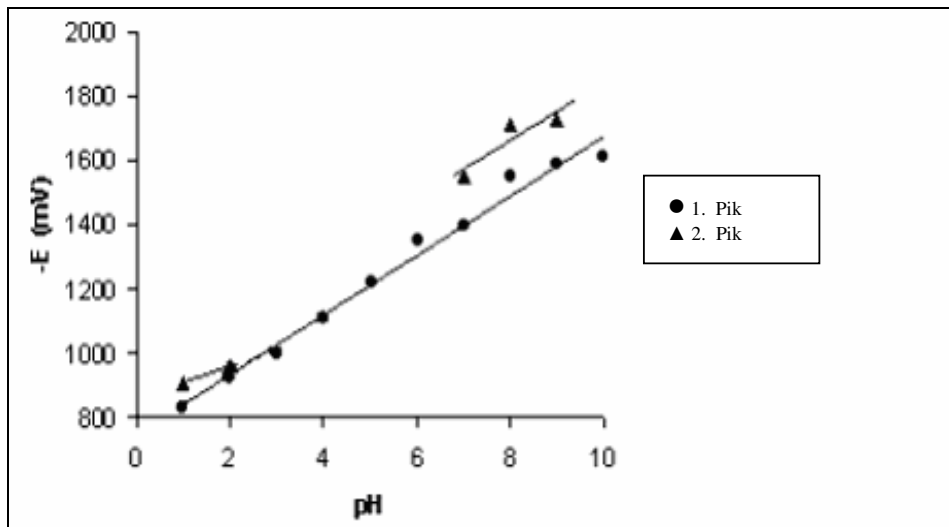
Tifenşülfüron-metilin farklı pH'lardaki bu davranışları incelendiğinde, indirgenmenin pH'ya kuvvetle bağlı olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmalarda $\text{pH} \geq 3,0$ ve $\text{pH} \leq 6,0$ aralığında ve pH 10,0'da tifenşülfüron-metilin tek bir indirgenme pikinin olduğu görülmüştür. pH 3,0 , pH 6,0 ve pH 10,0'daki indirgenme piklerinin potansiyelleri sırasıyla -1010 mV, -1350 mV ve -1610 mV olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra tifenşülfüron-metilin pH 1,0 - 2,0 ve pH 7,0 - 8,0 - 9,0'da ikinci bir indirgenme pikine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu pH'lardaki birinci ve ikinci pik potansiyelleri doygun kalomel elektroda karşı sırasıyla -830 mV, -910 mV (pH 1,0), -920 mV, -960 V (pH 2,0), -1400 mV, -1550 mV (pH 7,0), -1550 mV, -1710 mV (pH 8,0) ve -1590 mV, -1730 mV (pH 9,0) olarak ölçülmüştür. Hem birinci hem de

ikinci pik potansiyelleri, pH artışıyla daha negatif değerlere kaymıştır (Şekil 4.3). pH 1,0 - 10,0 aralığında birinci pikin potansiyelinin pH ile değişimi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

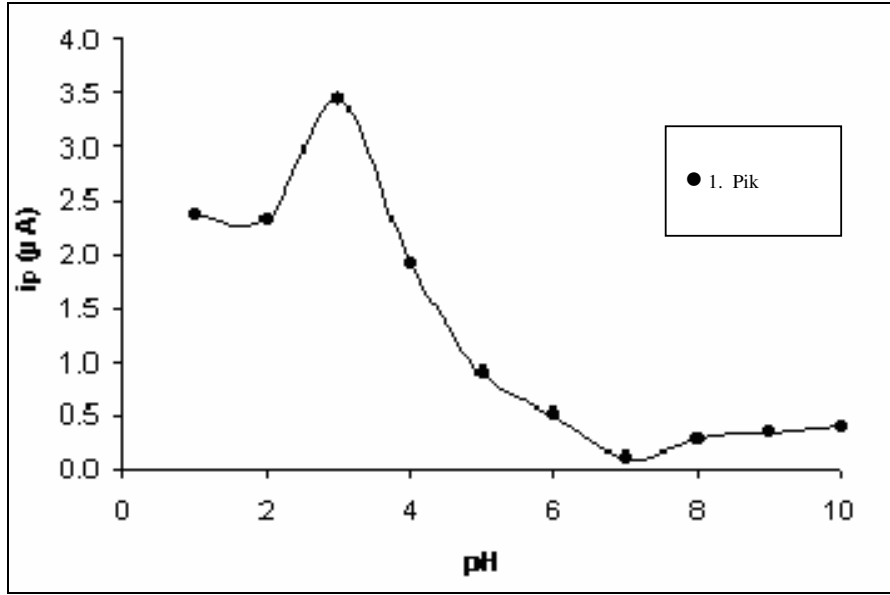
$$E_p \text{ (mV)} = - 93,7 \text{ pH} - 742,7 \quad (\text{pH } 1,0 - 10,0 ; r = 0,993)$$

pH artışıyla indirgenme potansiyelinin daha negatif değerlere kayması ve birim pH'daki kaymanın 93,7 mV olması, tifenşülfüron-metilin cıva elektrot yüzeyindeki indirgenme tepkimesinde H^+ 'nin yer aldığını dolayısıyla indirgenmenin asidik ortamda daha kolay olduğunu göstermektedir.

pH 1,0 – 10,0 aralığında en yüksek pik akımı pH 3,0'te -1010 mV'ta gözlenmiştir. Bu nedenle tifenşülfüron-metilin destek elektrolit, toprak ve portakal suyu örneklerindeki tayini için en uygun pH'nın 3,0 olduğuna karar verilmiştir. Tifenşülfüron-metil için $pK_a = 4,0$ 'tür [39]. Buna bağlı olarak en yüksek pik akımının görüldüğü pH'nın tifenşülfüron-metilin $pK_a \pm 1$ değeriyle uyumlu olduğu görülmektedir. pH 3,0'ten sonra pH 7,0'ye kadar pik akımının belirgin bir şekilde azaldığı ve bu pH'da en düşük değerine ulaştığı gözlenmiştir. Bu noktadan sonra pH 10,0'a doğru gidildikçe pik akımı bir miktar artmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.3. 1×10^{-5} M tifenşülfüron-metilin pik potansiyelleri üzerine pH'nın etkisi



Şekil 4.4. 1×10^{-5} M tifenşülfüron-metilin pik akımları üzerine pH'nın etkisi

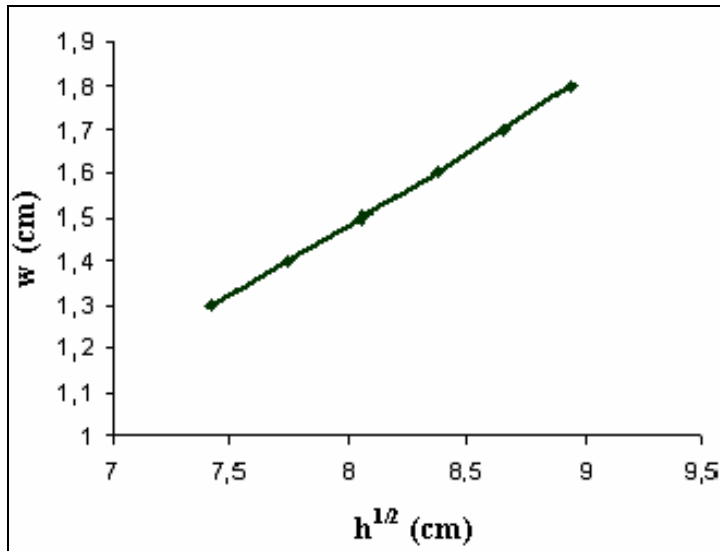
Çizelge 4.1'de tifenşülfüron-metilin değişik pH'lardaki birinci ve ikinci piklerine ait pik akımı ve pik potansiyelleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. 1×10^{-5} M tifenşülfüron-metilin değişik pH'lardaki pik akımları ve pik potansiyelleri

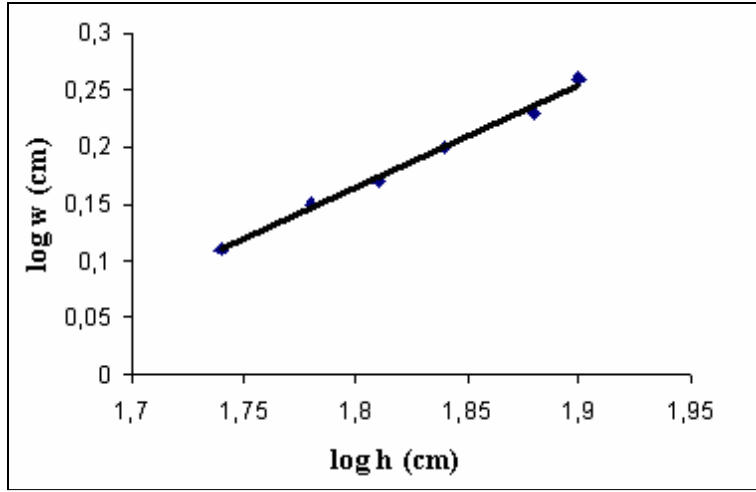
pH	Birinci pik akımı (I_{p1} , μA)	Birinci pik potansiyeli (E_{p1} , mV)	İkinci pik akımı (I_{p2} , μA)	İkinci pik potansiyeli (E_{p2} , mV)
1,0	2,36	-830	2,28	-910
2,0	2,56	-920	2,24	-960
3,0	3,44	-1010	-	-
4,0	1,92	-1110	-	-
5,0	0,88	-1220	-	-
6,0	0,5	-1350	-	-
7,0	0,1	-1400	0,08	-1550
8,0	0,26	-1550	0,22	-1710
9,0	0,34	-1590	0,08	-1730
10,0	0,4	-1610	-	-

4.1.2. Kolon yüksekliğinin etkisi

Kolon yüksekliğinin tifen Sülfüron-metilin DC polarogramları üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla polarografi hücresine 10 mL pH 3,0 B-R tamponu eklenerek 5 mV/s potansiyel tarama hızında DC polarogramı kaydedilmiştir. Daha sonra hücreye 1×10^{-3} M'lık tifen Sülfüron-metil çözeltisinden 0,2 mL ilave edilmiş ve cıva kolonunun yüksekliği 55 cm olacak şekilde ayarlanarak DC polarogramı alınmıştır. Hücredeki aynı çözelti için cıva kolonu yüksekliği 5'er cm artırılarak 80 cm'ye kadar tifen Sülfüron-metilin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. DC polarogramlarından elde edilen sonuçlarda cıva kolonunun yüksekliği arttıkça difüzyon akımının da arttığı görülmüştür. Difüzyon akımının yüksekliği (w), cıva kolonunun yüksekliğinin kareköküne ($h^{1/2}$) karşı grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir grafik elde edilmiştir (Şekil 4.5). Bunun yanı sıra kolon yüksekliğinin logaritmasına karşı ($\log h$), dalga yüksekliğinin logaritması ($\log w$) da grafiğe geçirilmiş ve elde edilen doğrusal grafiğin eğimi 0,90 bulunmuştur (Şekil 4.6). $\log w$ - $\log h$ grafiğinin eğimi 1'e yakın olduğundan tifen Sülfüron-metilin cıva elektrot üzerindeki indirgenme reaksiyonu adsorpsiyon kontrollüdür [40].



Şekil 4.5. Cıva kolon yüksekliğine ($h^{1/2}$) karşı dalga yüksekliği (w) grafiği



Şekil 4.6. Cıva kolon yüksekliğine karşı (log h) dalga yüksekliği (log w) grafiği

4.1.3. Difüzyon katsayısının hesaplanması

Tifensülfüron-metil için difüzyon akım sabiti [$k = 607n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$] ve difüzyon katsayısı D, İlkoviç eşitliğine göre hesaplanmıştır.

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

Bu eşitlikte;

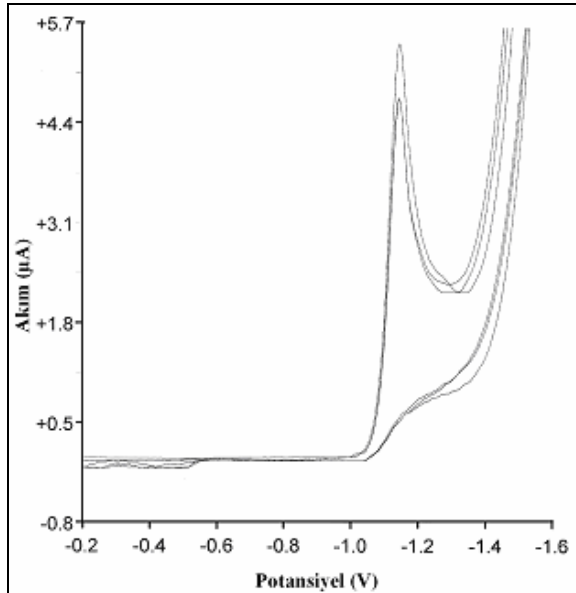
- i_d : Difüzyon akımı (μA)
- n : Aktarılan elektron sayısı (mol,e)
- C : Konsantrasyon (mmol/L)
- D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
- m : Cıvanın akış hızı (mg/s)
- t : Damla ömrü(s)

Difüzyon sabitinin bulunması için ilk olarak m ve t değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla 50 cıva damlası için geçen süre kaydedilmiş ve buradan tek bir cıva damlasının ömrü hesaplanmıştır. Kapiler özellik olarak kabul edilen $m^{2/3} t^{1/6}$ değeri $1,95 mg^{2/3} s^{-1/6}$ olarak bulunmuştur. Difüzyon akımı ise pH 3,0 BR tamponunda elde edilen DC polarogramından hesaplanmıştır. Tüm bu değerler İlkoviç eşitliğinde

yerine konulduğunda D difüzyon katsayısı $5,15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. Yine aynı değerlerle difüzyon akım sabiti değeri 3,40 olarak bulunmuştur [41]. DPP yönteminin duyarlılığı bu değerlerin büyüklüğüyle orantılıdır.

4.1.4. Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları

Tifensülfüron-metilin dönüşümlü voltamogramları, asılı civa damlası elektrodu üzerinde, pH 3,0 B-R tamponunda değişik potansiyel tarama hızlarına karşı incelenmiştir. Bu amaçla $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ tifensülfüron-metil içeren elektrokimyasal hücreden 5 dakika süreyle azot gazı geçirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramların alınması için -0,20 V'dan başlanarak -1,60 V'a kadar önce negatif yönde daha sonrada pozitif yönde potansiyel taraması yapılmıştır. Potansiyel taramaları 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25, 10, 5 mV/s'lik tarama hızlarında yapılmıştır. Tifensülfüron-metilin 100 mV/s potansiyel tarama hızında kaydedilen dönüşümlü voltagramında, negatif yöndeki potansiyel taramasında -1,010 V'da tek bir katodik pik elde edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Tifensülfüron-metilin dönüşümlü voltamogramı

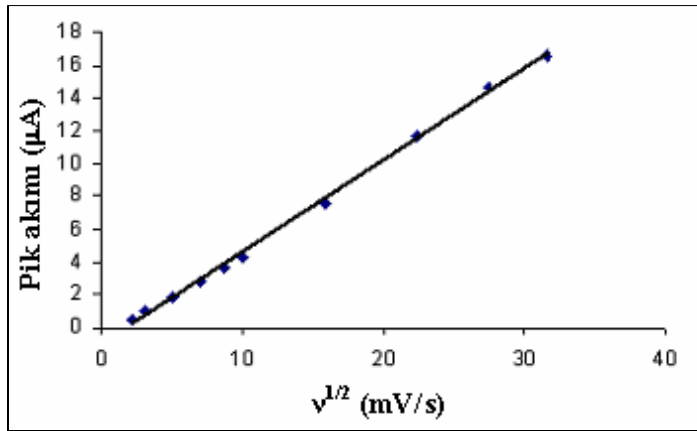
Tifensülfüron-metilin 1000, 750, 500, 250, 100, 75, 50, 25, 10, 5 mV/s tarama hızlarında elde edilen pik akımları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Dönüşümlü voltametri (CV) için tarama hızı ve pik akımı değerleri

Tarama hızı (mV/s)	Pik akımı(μA)
1000	16,65
750	14,68
500	11,65
250	7,60
100	4,327
75	3,647
50	2,791
25	1,776
10	0,9439
5	0,4295

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) karşı, pik akımı (I_p) değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.8), elde edilen doğru denklemi aşağıdaki gibidir.

$$I_p(\mu A) = 0,56 v^{1/2} (mV/s) - 1,06 \quad (r = 0,995)$$



Şekil 4.8. Tarama hızının kareköküne karşı ($v^{1/2}$), pik akımı grafiği

$I_p - v^{1/2}$ grafiğinin doğrusal olması elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir [42]. Ayrıca $\log v$ 'ye karşı $\log I_p$ değerleri de grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikten elde edilen doğrunun denklemi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\log I_p(\mu A) = 0,67 \log v (mV/s) - 0,74 \quad (r = 0,995)$$

$\log I_p - \log v$ doğrusal grafiğinin eğiminin 0,5 civarında olması (0,67) reaksiyonun hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Pozitif yönde yapılan potansiyel taramasında herhangi bir anodik pikin gözlenmemesi, tarama hızı arttıkça pik potansiyelinin daha negatif değerlere kayması, tifensülfüron-metilin indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğunu gösterir [43].

4.1.5. Girişim etkisinin incelenmesi

Tifensülfüron-metil pestisitinin ticari ilacı olan Harmony® Ekstra, aynı zamanda % 25 tribenuron-metil içermektedir. Ticari ilaçtaki tifensülfüron-metilin tayininde tribenuron-metilin de girişim yapabileceği düşünülerek pH 1,0-10,0 aralığında tribenuron metilin polarografik davranışları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda pH 3,0 destek elektrolitinde tribenuron-metil ve tifensülfüron-metilin indirgenme piklerinin %100 örtüştüğü saptanmıştır. Bu durumda pH 3,0'te tifensülfüron-metil tayininin tribenuron-metil bulunan ortamda yapılamayacağı anlaşılmıştır. pH 10,0 B-R tamponunda ise tribenuron-metile ait herhangi bir indirgenme piki görülmemiştir. Bu nedenle Harmony® Ekstra'daki tifensülfüron-metil tayini tribenuron-metile ait bir indirgenme pikinin olmadığı pH 10,0 B-R tamponunda yapılmıştır.

Ayrıca toprakta ya da portakal suyunda bulunabilecek olan elektroaktif ya da elektroinaktif katyonların tifensülfüron-metil tayinine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla her biri 2×10^{-5} M derişiminde Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Mg^{+2} , Ni^{+2} ve Cr^{+3} gibi metal katyonlarının 2×10^{-5} M derişimindeki tifensülfüron-metilin tayinine girişim etkileri incelenmiştir. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cr^{3+} katyonlarının,

tifensülfüron-metilin pik potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde indirgenme pikine sahip oldukları ve bu nedenle girişim yapmadıkları görülmüştür. Mg^{+2} iyonu elektroaktif olmadığından herhangi bir girişim etkisi göstermemiştir. Zn^{+2} katyonunun -0,93 V'taki indirgenme piki ise tifensülfüron-metil tayinini engellemiştir.

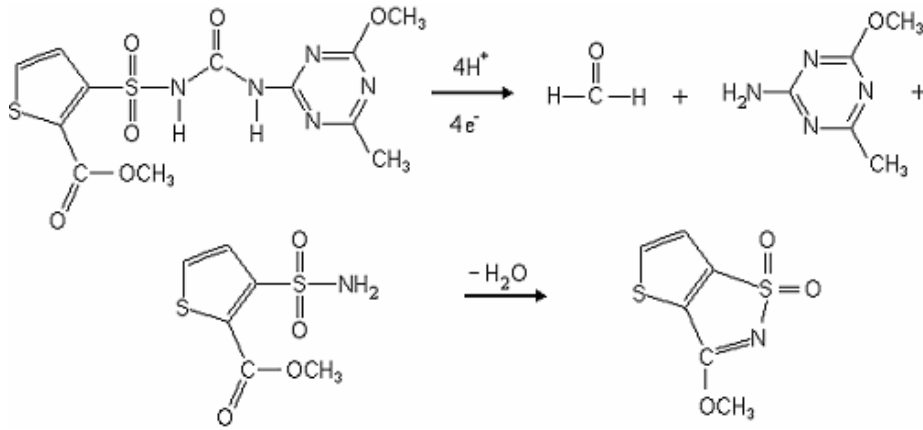
Katyonların yanı sıra 2×10^{-5} M derişimindeki $Cr_2O_7^{-2}$, I^- , SO_4^{-2} , F^- , Cl^- ve NO_3^- anyonlarının 2×10^{-5} M derişimindeki tifensülfüron-metilin tayinine girişim etkisi de incelenmiştir. SO_4^{-2} , F^- , Cl^- ve NO_3^- iyonlarının tifensülfüron-metilin indirgenme piki üzerinde önemli bir etkileri görülmezken $Cr_2O_7^{-2}$ ve I^- anyonları pik yüksekliğinin bir miktar etkilemektedir.

4.1.6. Tifensülfüron-metilin indirgenme mekanizması

Elektrokimyasal özellikleri incelenen tifensülfüron-metil ve tribenuron-metilin her ikisi de sülfonilüre grubu pestisitlerindendir. Girişim etkileri incelenirken pH 3,0'te aynı derişimdeki tifensülfüron-metil ve tribenuron-metilin pik akımlarının aynı olduğu belirlenmiştir. Tribenuron-metil için yapılan kulometrik ölçümlerde molekülün elektroaktifliğinin üre kısmındaki C – N bağından kaynaklandığı [36] ve elektrot üzerindeki indirgenme sonucu $4H^+/4e^-$ ile 2-N-metil amino-4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin ve 2-metoksikarbonilbenzensülfonamid indirgenme ürünlerinin oluştuğu, Bölüm 2.1.11'de anlatılmıştır.

Tribenuron-metilin farklı pH'lardaki polarografik davranışları incelendiğinde pH 1,0 ve pH 2,0'de tek bir indirgenme pikinin olduğu görülmüştür. Tifensülfüron-metil ise bu pH'larda iki indirgenme pikine sahiptir. Asidik ortamda görülen bu ikinci pikin tiyofen grubundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Buna göre tifensülfüron-metil molekülünün, artan pH ile gösterdiği büyük $\Delta E_p/\Delta pH$ değeri, indirgenme reaksiyonunda H^+ 'nin yer aldığını, dönüşümlü voltametri çalışmaları indirgenme reaksiyonunun tersinmez ve ağırlıklı olarak adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Tifensülfüron-metilin tribenuron-metille benzer kimyasal yapısı düşünülerek indirgenme mekanizması aşağıdaki gibi öngörülmüştür.



4.2. Tifensülfüron-metilin Tayini ve Analitik Uygulamaları

4.2.1. Tifensülfüron-metilin destek elektrolitteki tayini

Tifensülfüron-metilin tayini için en yüksek indirgenme piki pH 3,0'de bulunmuştur. Potansiyel tarama hızı 5 mV/s ve puls genliği 50 mV seçilmiştir. -0,5 V ile -1,3 V arasında yapılan potansiyel taraması sonucu -1010 mV'ta tifensülfüron-metile ait tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. pH 3,0 destek elektrolit çözeltisinde tifensülfüron-metil derişimine bağlı olarak pik akımının doğrusal olarak artması, bu pestisitinin tayininin diferansiyel puls polarografisi ile yapılabileceğini göstermektedir. Ayrıca ticari ilaç tayini pH 10,0 B-R tamponunda yapıldığı için bu pH'da tifensülfüron-metilin polarografik davranışları da incelenmiş -1610 mV'ta tek bir indirgenme pikinin olduğu görülmüştür.

Tifensülfüron-metilin pH 3,0 ve pH 10,0 destek elektrolitteki kalibrasyon grafiği için sırasıyla, $2,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-5}$ M ve $9,9 \times 10^{-7} - 1,9 \times 10^{-4}$ M derişim aralığında pik akımının doğrusal arttığı görülmüştür ve bu ilişki aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

$$I_p (\mu A) = 5,15 \times 10^5 C (M) - 0,28 \quad (pH 3,0 ; r = 0,997)$$

$$I_p (\mu A) = 2,39 \times 10^4 C (M) + 0,054 \quad (pH 10,0 ; r = 0,999)$$

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla pH 3,0 için $1,05 \times 10^{-7}$ M ve $3,50 \times 10^{-7}$ M, pH 10,0 için $6,60 \times 10^{-7}$ ve $2,20 \times 10^{-6}$ M' dir. LOD değeri $3 \times S_b/m$ 'ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ 'e göre hesaplanmıştır. Burada, S_b tifenşülfüron-metilin gözlenebilen en küçük pik akımlarının standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Tifenşülfüron-metilin pH 3,0 ve pH 10,0 B-R tamponu, toprak ve portakal suyundaki kalibrasyonuna ait veriler

	pH 3,0 B-R tamponu	pH 10,0 B-R tamponu	Toprak	Portakal suyu
Ölçülen potansiyel (V)	-1,010	-1,590	-1,030	-1,090
Doğrusal aralık (M)	$2,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-7} - 1,9 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-7} - 9,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-5}$
Eğim ($\mu A M^{-1}$)	$5,15 \times 10^5$	$2,39 \times 10^4$	$1,26 \times 10^5$	$1,34 \times 10^5$
Kesim noktası (μA)	-0,28	0,054	0,43	0,098
Korelasyon katsayısı	0,997	0,999	0,998	0,997
Gözlenebilme sınırı (LOD), M	$1,05 \times 10^{-7}$	$6,60 \times 10^{-7}$	$9,37 \times 10^{-8}$	$4,1 \times 10^{-7}$
Tayin sınırı (LOQ), M	$3,50 \times 10^{-7}$	$2,20 \times 10^{-6}$	$3,12 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-6}$
Pik potansiyelinin tekrarlanabilirliği (% B.S.S.)*	0,359	0,62	0,42	0,68
Pik akımının tekrarlanabilirliği (% B.S.S.)*	5,40	5,40	9,50	6,50

*B.S.S. : Beş deney sonucunun ortalaması alınarak hesaplanan bağıl standart sapma değerleridir.

4.2.2. Harmony® Ekstra'daki tifensülfüron-metilin tayini

Ticari ilaçtaki tifensülfüron-metilin tayini pH 10,0 B-R tamponunda yapılmıştır. Bunun için 1×10^{-3} M tifensülfüron-metil içeren ticari ilaç çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltinin 0,1 mL'si, 10 mL pH 10,0 B-R tamponu bulunan polarografi hücresine alınarak, -0,8 V ile -2 V potansiyel aralığında tarama yapılmıştır. Daha sonra 1×10^{-3} M standart tifensülfüron-metilden 0,1 mL'lik eklemeler yapılarak polarogramlar kaydedilmiştir. Harmony® Ekstra ticari ilacının %50 tifensülfüron-metil içerdiği bilinmektedir. Beş deney sonucunun ortalaması alınarak DPP yöntemiyle bu değer % 49,55 ve bağıl standart sapma % 1,47 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.4).

Ticari ilaçtaki tifensülfüron-metilin tayini polarografik yöntemden başka UV yöntemiyle de yapılmış ve beş deney sonucunun ortalaması alınarak ticari ilaçtaki tifensülfüron-metil içeriği % 50,94 ve bağıl standart sapma % 3,63 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.4).

UV spektroskopisinde tifensülfüron-metilin 225, 245 ve 265 nm'de absorpsiyon piklerinin meydana geldiği görülmüştür. En duyarlı absorpsiyon piki 225 nm'dedir ve bu nedenle tifensülfüron-metilin 225 nm dalga boyunda spektroskopik tayini yapılmıştır. 5×10^{-6} – 1×10^{-4} M tifensülfüron-metil derişimi aralığında, absorbansın tifensülfüron-metil derişimi ile doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir ve kalibrasyon grafiği bağıntısı aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.

$$A = 1,67 \times 10^4 C (M) - 0,0163$$

Bu kalibrasyon eşitliğinde ticari ilaç için UV spektroskopisi cihazından okunan absorbans değeri yerine konularak tifensülfüron-metil derişimi bulunmuştur.

Her iki yöntemin doğruluk ve kesinlikleri *t*-testi ve *F*-testi ile karşılaştırıldığında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. % 95 güven seviyesindeki deneysel *t*-testi değeri (1,13), teorik değerden (2,45) daha küçük bulunmuştur. Bu sonuç iki metodun doğrulukları arasında fark olmadığını göstermektedir. % 95 güven seviyesindeki

deneysel F -testi değeri (6,24), teorik değerden (9,12) daha küçük bulunmuştur. Bu da iki metodun kesinlikleri arasında bir fark olmadığını göstermektedir. Bunun yanı sıra polarografik yöntem; düşük tayin sınırı, yüksek duyarlılık ve kolaylık açısından spektroskopik yöntemle göre daha avantajlıdır.

Çizelge 4.4. Tifensülfüron-metilin ticari ilaçtaki (Harmony® Ekstra) tayini

	DPP	UV
Etiketlenen miktar (%)	50,00	50,00
Bulunan miktar (%)	49,55	50,94
B.S.S. (%)*	1,47	3,63
B.H. (%)*	-0,90	+1,88
t -testi	1,13 [2,45]*	
F -testi	6,24 [9,12]*	
Eklenen miktar (mg)	77,48	193,70
Bulunan miktar (mg)	75,79	198,64
Geri kazanım (%)	97,82	102,6
Geri kazanım için B.S.S. (%)*	1,49	2,63
Geri kazanım için B.H. (%)*	-2,18	2,55

*B.S.S. : Bağıl standart sapma, B.H. : Bağıl hata, köşeli parantez içindeki değerler t ve F testinin % 95 güven seviyesindeki teorik değerleridir.

4.2.3. Toprakta tifensülfüron-metilin tayini

Toprak numunesinde tifensülfüron-metilin tayini için yapılan deneysel çalışmalar Bölüm 3.2.2’de açıklanmıştır.

Elde edilen kalibrasyon verilerinden, $3 \times 10^{-7} - 9 \times 10^{-5}$ M aralığında, pik akımının tifensülfüron-metil derişimiyle doğru orantılı olduğu saptanmıştır. Pik akımının tifensülfüron-metil derişimine bağılılığı aşağıdaki eşitlikte verilmektedir.

$$I_p(\mu A) = 1.26 \times 10^5 C (M) + 0.430 \quad (r = 0.997)$$

Kalibrasyon verilerinden gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri sırasıyla $9,37 \times 10^{-8}$ M ve $3,12 \times 10^{-7}$ M olarak bulunmuştur. LOD değeri $3 \times S_b/m$ 'ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ 'e göre hesaplanmıştır. Burada S_b tifensülfüron-metilin gözlenebilen en küçük pik akımının standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Kalibrasyon grafiğinin tüm verileri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Toprağa eklenen tifensülfüron-metil miktarının polarografik tayininde, geri kazanım değeri % 102,8 ve bağıl standart sapma % 4,55 olarak bulunmuştur. Spektroskopik yöntemde ise bu değerler sırasıyla % 109,6 ve % 4,37'dir. Elde edilen toplu sonuçlar Çizelge 4.5'te görülmektedir. Bu değerler beş deney sonucunun ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

4.2.4. Portakal suyunda tifensülfüron-metilin tayini

Bölüm 3.2.3'te anlatıldığı gibi hazırlanan portakal suyu örneklerindeki tifensülfüron-metilin tayini için elde edilen kalibrasyon verilerinden pik akımının, 1×10^{-6} – 2×10^{-5} M aralığında tifensülfüron-metil derişimiyle doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Pik akımı ile tifensülfüron-metil derişimi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$I_p(\mu A) = 1,34 \times 10^5 (M) + 0,098 \quad (r = 0,997)$$

Kalibrasyon çalışması sonucunda elde edilen verilerden gözlenebilme sınırı (LOD) $4,1 \times 10^{-7}$ M, tayin sınırı (LOQ) $1,37 \times 10^{-6}$ M bulunmuştur. LOD değeri $3 \times S_b/m$ 'ye ve LOQ değeri ise $10 \times S_b/m$ 'e göre hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). Burada S_b gözlenebilen en küçük tifensülfüron-metil pik akımının standart sapması, m ise kalibrasyon grafiğinin eğimidir.

Ayrıca hazırlanan portakal suyu numunesine eklenen tifensülfüron-metil miktarının polarografik tayininde, beş deney sonucunun ortalaması alınarak geri kazanım

%101,9 ve bağıl standart sapma % 4,37 bulunmuştur (Çizelge 4.5). Bununla birlikte spektroskopik yöntemle portakal suyunda tifensülfüron-metilin tayini için herhangi bir sonuç elde edilememiştir. Portakalda yoğun olarak bulunan sitrik asit, askorbik asit (C vitamini) gibi bileşenlerin, tifensülfüron-metil için uygun bir spektrum alınmasını engellediği düşünülmüştür.

Çizelge 4.5. Tifensülfüron-metilin toprak ve portakal suyunda, DPP ve UV yöntemleriyle tayini

	DPP		UV	
	Toprak	Portakal Suyu	Toprak	Portakal Suyu
Eklenen miktar (M)	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$5,05 \times 10^{-5}$	T.E.*
Bulunan miktar (M)	$1,08 \times 10^{-5}$	$1,07 \times 10^{-5}$	$5,48 \times 10^{-5}$	T.E.*
Geri kazanım (%)	102,8	101,9	109,6	T.E.*
B.S.S. (%)*	4,55	1,40	4,37	T.E.*
B.H. (%)*	+2,80	+1,90	+9,60	T.E.*

*B.S.S. : Bağıl standart sapma, B.H. : Bağıl hata, T.E. : Tayin edilemedi

5. SONUÇLARIN DERLENMESİ

Literatür araştırması sonucunda tifensülfüron-metilin polarografik tayinine yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada tifensülfüron-metilin elektrokimyasal davranışları incelenmiş, toprak, portakal suyu ve ticari ilaçtaki tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Tifensülfüron-metilin pH 1,0-10,0 arandaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. İndirgenmenin pH artışıyla daha negatif potansiyellerde olduğu görülmüştür. Yani tifensülfüron-metilin indirgenmesinin asidik pH'larda daha kolay olduğu ve indirgenmesinde H^+ 'nin rol oynadığı anlaşılmıştır.
2. Maksimum indirgenme pikinin pH 3,0'te meydana geldiği görülmüştür. Bu nedenle tifensülfüron-metilin polarografik tayini pH 3,0 B-R tamponunda yapılmıştır.
3. DC polarogramlarından yararlanarak kolon yüksekliğinin difüzyon akımı üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçta elektrot reaksiyonunun hem difüzyon hem de adsorpsiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.
4. İlkoviç eşitliği kullanılarak tifensülfüron-metilin difüzyon katsayısı $5,15 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve difüzyon akım sabiti 3,40 olarak hesaplanmıştır.
5. pH 3,0 B-R tamponunda tifensülfüron-metilin kalibrasyonuna ait verilerden pik akımının 2×10^{-7} - 5×10^{-5} M aralığında tifensülfüron-metil derişimiyle doğrusal olarak arttığı belirlenmiştir. Bu doğrusallık pestisit DPP yöntemiyle tayin edilebileceğini göstermiştir.
6. Ticari ilaç tayini pH 10,0 B-R tamponunda yapıldığından bu pH'da tifensülfüron-metilin polarografik davranışları incelenmiş ve pik akımının $9,9 \times 10^{-7}$ - $1,9 \times 10^{-4}$ M derişim aralığında doğrusal artış gösterdiği saptanmıştır.

7. Dönüşümlü voltametrde anodik tarama yönünde tifensülfüron-metilin herhangi bir yükseltgenme pikine rastlanmamıştır. Yani tifensülfüron-metilin indirgenme reaksiyonu tersinmezdir. Tarama hızının kareköküne karşı pik akımlarının grafiği çizilmiş, grafiğin doğrusal olması indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra tarama hızının logaritmasına karşı pik akımlarının logaritma değerleri de grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrusal grafiğin eğiminin 0,5'e yakın olması (0,56) indirgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunun göstergesidir.

8. Tifensülfüron-metilin ticari formülasyonu olan Harmony® Ekstra'nın %50 tifensülfüron-metil içerdiği bilinmektedir. Polarografik tayinde bu değer % 49,55 ± 1,47 olarak hesaplanmıştır. Bu durum yöntemin, ticari ilaçtaki tifensülfüron-metilin tayini için uygun olduğunu göstermektedir.

9. Toprak ve portakal suyunda tifensülfüron-metilin tayini için sırasıyla $3,0 \times 10^{-7}$ - $9,0 \times 10^{-5}$ M ve 1×10^{-6} - 2×10^{-5} M aralığında, pik akımlarının tifensülfüron-metil derişimiyle orantılı olduğu bulunmuştur. Toprakta tifensülfüron-metilin geri kazanımı %102,8, portakal suyunda ise %101,9'dur. Elde edilen bu sonuçlar, geliştirilen yöntemin toprak ve portakal suyunda tifensülfüron-metil herbisitinin tayininde duyarlı olduğunu göstermiştir.

10. DPP yönteminin doğruluğunu incelemek amacıyla UV-GB spektroskopisi yöntemiyle de ticari ilaç ve topraktaki tifensülfüron-metilin tayini yapılmış, elde edilen sonuçlardan iki yöntem arasında çok önemli farkların olmadığı tespit edilmiştir. Ancak UV-GB spektroskopisiyle tifensülfüron-metilin portakal suyundaki tayini yapılamamıştır.

11. Ticari ilaçta bulunan tribenuron-metilin girişim etkisi incelenmiş ve pH 3,0'te tifensülfüron-metil ve tribenuron-metile ait katodik piklerin tamamen örtüştüğü belirlenmiştir. Bu nedenle ticari ilaçtaki tayin, tribenuronun herhangi bir indirgenme pikinin görülmediği pH 10,0 B-R tamponunda yapılmıştır.

12. Bazı anyon ve metal katyonlarının tifen-sülfüron-metil tayininde girişim etkileri incelenmiş, kayda değer bir etkiye ya da herhangi bir metal kompleksi oluşumuna rastlanmamıştır.

KAYNAKLAR

1. Devlet Planlama Teşkilatı, “Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu Tarım İlaçları Alt Komisyonu Raporu”, **DPT**, Ankara, 1-2, 4 (2001).
2. Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., “Pestisitler, Çevre sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:52”, **T.C. Sağlık Bakanlığı**, Ankara, 9-10 (1997).
3. Guthrie, F.E., Perry, J. J., “Introduction to Enviromental Toxicology”, **Elvesier North Holland**, 4-5 (1980).
4. Gal, E., Aires, P., Chamarro, E. , Esplagas, S., “Photochemical degredation of paration in aqueous solution”, **VV Res.**, 16, 7, 911-915(1992).
5. Chau, A. S. U., Afghan, B. K., “Analysis of pesticides in water”, **CRC Pres Inc. Boca Ratton**, Florida, 5-7 (1982).
6. Özmen, Y., “Türkiye’de Tarım İlaçlarının Kullanımı ve Üretimi” , **Ziraat Mühendisleri Odası**, Ankara, 3-5 (2005).
7. Ministry of Agriculturule, “Report of the Sterin Group on Food Surveillance”, **FS Report, London**, 25 (1989).
8. Mol, G. J., Van Dam, C.J., Steijger, O.M., Ruud, “Determination of polar organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography with tandem mass spectrometry: selection of extraction solvent”, **Journal of Choromatorraphy A**, 1015 (1-2): 119-127 (2003).
9. Ballesteros, E., Parrado, M.J., “Continuous solid-phase extraction and gas choramatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters”, **Journal of Choromatorraphy A**, 1029 (1-2):267-273 (2004).
10. Ollis, D.F., Al-Ekabi, H., “Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air”, **Proceedings of the 1st International Conference**, Amsterdam, 280 (1993).
11. Lengrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., “Photochemical processes for water treatment”, **Chem. Rev.**, 93: 671-698 (1993).
12. Fresno, F., Guillard, C., Coronado, J.M., Chovelon, J., Tudela, D., Soria, J., Hermann, J., “Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-doped TiO₂ photocatalysts”, **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, 173 (1): 13-20 (2005).
13. Vulliet, E., Emmelin, C., Chovelon, J., Guillard, C., Hermann, J., “Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂”, **Applied Catalysis B:Environmental**, 38 (2):127-137 (2002).

14. Yan, Q., Li, S.J., Zhan, C.R., Peng, T., “Simultaneous determination of sulfonylurea herbicides residues in soybeans by high performance liquid chromatography-Mass Spectrometry”, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 32 (11): 1436-1440 (2004).
15. Chao, J.B., Liu, J.F., Wen, M.J., Liu, J.M., Cai, Y.Q., Jiang, G.B., “Determination of sulfonylurea herbicides by continuous-flow liquid membrane extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography”, *Journal of Chromatography A*, 955 (2):183-189 (2002).
16. İbrahim, M.S., Al-Magboul, K.M., Kamal, M.M., “Voltammetric determination of the insecticide buprofezin in soil and water”, *Analytica Chimica Acta*, 432 (1): 21-26 (2001).
17. Garrido, E.M., Delerue-Matos, C., Lima, J.L.F.C., Brett, A.M.O., “Electrochemical methods in pesticides control”, *Anal Letters*, 37 (9): 1755-1791 (2004).
18. Olmedo, C., Deban, L., Coca, M., Vega, M., Rosa, F., “Electrochemical study of the herbicide tribenuron”, *Fresenius J Anal Chem*, 357: 962-966 (1997).
19. Ware, G. W., “Fundamentals of pesticides”, 2. cilt, *Thomson Publications*, USA, (1986).
20. Yıldız, M., Gurkan, O., Turgut, C., “Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtığı Çevre Sorunları”, *Ziraat Mühendisleri Odası*, Ankara, 6-8 (2006).
21. Buchel, K. H., Chemistry of Pesticides, A. *Wiley-Interscience Publication*, New York, 351-364 (1983).
22. Akman, Y., Ketenoğlu, O., Evren, H., Kurt, L., Düzenli, S., Çevre Kirliliği-Çevre Biyolojisi, *Palme Yayıncılık*, Ankara, 34-36 (2000).
23. İzmir Tarım İl Müdürlüğü, Bitki Koruma El Kitabı, *Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı İzmir İl Müdürlüğü Yayınları*, İzmir, 26-29 (1997).
24. Sezer, B., “Metal içeren bazı pestisitlerin alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-15 (2002).
25. Delen, N., “Tarımsal Savaşta Kullanılan İlaçların İnsan Sağlığı Açısından Önemleri”, *E.Ü.Z.F. Dergisi*, 16(3):123-125 (1979).
26. WHO, “Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture”, *WHO/UNEP Working Group, Geneva*, 86-92 (1989).

27. US EpA, Pesticide Industry Sales and Usage, *EPA Office*, Washington, 53-57 (1988).
28. Metcalf, R.L., "Insect resistance to insecticides", *Pesticide Science*, 26: 333-358 (1988).
29. Helling, E., "Effects of the fungicide copper oxychloride on the growth and reproduction of *Eisena fetida*", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46, 108-116(2000).
30. Bossi, R., Vejrup, K., Jacobsen, C., S., "Determination of sulfonylurea degradation products in soil by liquid chromatography-ultraviolet detection followed by confirmatory liquid chromatography-tandem mass spectrometry ", *Journal of Chromatography A*, 855: 575-582 (1999).
31. Morrica, P., Fidente, P., Seccia, S., Ventriglia, M., "Degradation of imazosulfuron in different soils-HPLC determination", *Biomedical Chromatography*, 16: 489-494 (2002).
32. Font, N., Hogendoorn, E.A., Baumann, R.A., Zoonen, P., "Microvave assisted solvent extraction and reversed-phase liquid chromatography-UV detection for screening for sulfonylurea herbicides", *Journal of Chromatography A*, 798: 179-186 (1998).
33. Castanho, G.M., Vaz, C.M.P., Machado, A.S., "Electroanalytical procedure for the determination of methylparathion in soil suspensions and its application for sorption studies with Brazilian soils", *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(4): 594-600 (2003).
34. Ni, Y., Qiu, P., Kokot, S., "Study of the voltammetric behaviour of maleic hydrazide and its determination at a hanging mercury drop electrode", *Talanta*, 63(3): 561-565 (2004).
35. Sreedhar, N.Y., Reddy, R.K., Reddy, G.S., Reddy, S.J., "Differential pulse polarographic determination of dicotophos, crotoxyphos and chlorfenvinphos in grains and soils", *Talanta*, 44(10): 1859-1863 (1997).
36. Olmedo, C., Deban, L., Coca, M., Vega, M., Rosa, M., "Electrochemical study of herbicide tribenuron determination in commercial samples", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357: 962-966 (1997).
37. Tomlin, C.D.S., "The Pesticide Manual 11th ed.", *British Crop Protection Council*, England, 1188-1190 (1997).
38. Cambon, J.P., Bastide, J., "Hydrolysis kinetics of thifensulfuron-methyl in aqueous buffer solutions", *J. Agric. Food Chem.*, 44: 333-337 (1996).

39. Beyer, E.M., Duffy, M.J., Hay, J.V., Schlueter, D.D., "Herbicides Chemistry-Degradation and Mode of Action", **Dekker**, New York, 103-107 (1988).
40. Belal F., Abdine H., Zoman N., "Voltammetric determination of nilvadipine in dosage forms and spiked human plasma and urine", **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 26:585-592(2001).
41. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F.J., Analitik Kimya Temelleri 1. cilt, **Bilim Yayıncılık**, Ankara, 482 (1999).
42. Uslu B., Özkan S.A., "Anodic voltammetry of abacavir and its determination in pharmaceuticals and biological fluids", **Electrochimica Acta**, 49:4321-4329 (2004).
43. El-Reis M.A., Sekkina M.M., Wassel A.A., "Polarographic determination of propranolol in pharmaceutical formulation", **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 30:837-842 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERİK, Ebru Zeynep
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.10.1981 Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 566 10 63
Cep telefonu : 0 505 337 98 49
e-mail : ebruzeynep@msn.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2004

İş deneyimi

Tarih	Yer	Görev
Temmuz-Eylül 2003	ASAŞ Ambalaj Baskı San. Tic. A.Ş.	Stajyer
Şubat 2007-	BİL-PLAS Ltd. Şti.	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce, Karacan Dil Eğitimi (2003)

Hobiler

Masa tenisi, Bisiklet, Bilimsel ve teknik dergiler