

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI ETİLEN BİS(DİTİYOKARBAMAT) PESTİSİTLERİNİN
VOLTAMMETRİK TAYİNİ**

DOKTORA TEZİ

Özlem KARAKOÇ

Balıkesir, Ocak-2010

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI ETİLEN BİS(DİTİYOKARBAMAT) PESTİSİTLERİNİN
VOLTAMMETRİK TAYİNİ

DOKTORA TEZİ

Özlem KARAKOÇ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Sınav Tarihi: 07.01.2010

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (Danışman-BAÜ)

Doç. Dr. Zekeriya DURSUN (EÜ)

Doç. Dr. Derya KARA (BAÜ)

Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)

Doç. Dr. Yusuf DİLGİN (ÇOMÜ)

Balıkesir, Ocak-2010

“Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2007/04 Kodlu Proje ile desteklenmiştir. Çalışma Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Her iki birime de teşekkür ederiz.”

ÖZET

BAZI ETİLEN BİS(DİTİYOKARBAMAT) PESTİSİTLERİNİN VOLTAMMETRİK TAYİNİ

Özlem KARAKOÇ
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, 2010

Bu çalışma etilen bisditiyokarbamat pestisiti (EBDC) olarak sınıflandırılan zineb (çinko etilenbisditiyokarbamat) ve nabam (sodyum etilenbisditiyokarbamat) fungusitleri ile bunların bozunma ürünü olan etilen tiyoürenin (ETU) voltammetrik olarak belirlenme koşullarının araştırıldığı üç kısımdan oluşmuştur. Ayrıca bu üç maddenin ikili karışımlarının voltammetrik olarak bir arada tayin edilebilirliği de incelenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında zinebin asılı cıva damla elektrotunda (ACDE) adsorptif katalitik katodik sıyırma voltammetrisi (AKKSV) ile tayinine ilişkin yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemin temeli ACDE yüzeyine adsorplanmış zinebin indirgenmesi ve elektrot yüzeyindeki indirgenme ürününün $K_2S_2O_8$ tarafından tekrar zinebe yükseltgenmesi ile oluşan katalitik etki nedeniyle akımın artmasına dayanmaktadır. Elektrot tepkime mekanizması döngüsel voltammetri ile incelenmiştir. Ayrıca yöntemin çalışma parametreleri tampon sistemin türü; kloroasetik asit-asetat tamponu, pH; 3.0, $K_2S_2O_8$ derişimi; 2 mM, iyon şiddeti; 0.1 M KCl, biriktirme potansiyeli; -100 mV, biriktirme süresi; 60 s ve potansiyel tarama modu; kare dalga olarak optimize edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı 0.028-7.00 μ M, doğru denklemi $I_h=207.72 \times C_z-16.72$, tayin katsayısı (r^2) 0.9963 olarak bulunmuştur. Yöntemin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı kör standart sapması esas alınarak sırasıyla 8.1 ve 28 nM olarak hesaplanmıştır. Yöntem doğruluğu ve tekrarlanabilirliği (% bağıl standart sapma olarak) çeşme suyu matriksinde tekrarlı geri kazanım çalışmaları ile yapılmış ve sırasıyla ortalama % 102.7 ve % 8.75 olarak bulunmuştur. Ayrıca yöntemin domates örneklerinde zineb tayini için uygulama çalışmaları da yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ilk olarak nabamın yalın karbon pasta (YKPE) ve kobalt ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrottaki (CoFS-MKPE) davranışları incelenmiştir. Karbon esaslı elektrotlarda kobalt ftalosiyanın elektrokatalitik etkisi bilinmektedir. Bu nedenle CoFS-MKPE’da nabam tayini pH; 10.0, tampon türü; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, tamponun analitik derişimi; 0.025 M, CoFS yüzdesi; % 3, potansiyel tarama modu; kare dalga ve tarama hızı; 100mV/s olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin iki ayrı doğrusal bölge içerdiği görülmektedir. Birinci bölgenin doğrusal aralığı 0.28-20.00 μM , doğru denklemi $I_h=26.95 \times C_{\text{nabam}} + 9.24$, tayin katsayısı (r^2) 0.9962 olarak bulunmuştur. Yöntemin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı kör standart sapması esas alınarak sırasıyla 84 nM ve 280 nM olarak hesaplanmıştır. Yöntem doğruluğu ve tekrarlanabilirliği (% bağıl standart sapma olarak) içme suyu matriksinde tekrarlı geri kazanım çalışmaları ile yapılmış ve sırasıyla ortalama % 100.5 ve % 3.3 olarak bulunmuştur. Çalışmanın bu kısmında ayrıca CoFS-MKPE’da sinyal vermediği belirlenen zinebin EDTA ile nabama dönüştürülmesi ile belirlenebileceği gösterilmiş ve içme suyu ve domates örneklerinde bu yolla dolaylı zineb tayini gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın son kısmında EBDC pestisitlerin bozunma ürünü olan ETU’nun yalın karbon pasta ve CoFS-MKPE elektrotlardaki davranışları incelenmiş ve ETU’nun CoFS-MKPE ile voltammetrik tayin koşulları belirlenmiştir. Buna göre optimum çalışma parametreleri pH; 7.00, tampon türü; Britton-Robinson tamponu, CoFS yüzdesi; % 2 ve potansiyel tarama modu; diferansiyel puls olarak bulunmuştur. Bu koşullarda ETU tayini için elde edilen kalibrasyon grafiğinin de iki ayrı doğrusal bölge içerdiği görülmektedir. Birinci bölgenin doğrusal aralığı 0.0078-40.000 μM , doğru denklemi $I_h=76.56 \times C_{\text{ETU}} + 164.39$, tayin katsayısı (r^2) 0.9926 olarak bulunmuştur. Yöntemin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı kör standart sapması esas alınarak, sırasıyla 2.33 nM ve 7.76 nM olarak hesaplanmıştır. Yöntem doğruluğu ve tekrarlanabilirliği (% bağıl standart sapma olarak) içme suyu matriksinde tekrarlı geri kazanım çalışmaları ile yapılmış ve sırasıyla ortalama % 101.8 ve % 5.96 olarak bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Pestisit, etilen bisditiyokarbamat pestisitleri, zineb, nabam, Etilen Tiyo Üre, voltammetri, adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi, kobalt ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrot.

ABSTRACT

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF SOME ETHYLENE BIS(DITHIOCARBAMATE) PESTICIDES

Ozlem KARAKOC

**Balikesir University, Science Graduate school,
Chemistry department**

(Doctoral proposal/ thesis advisor: Assoc. Prof. Dr. Nuri NAKIBOGLU)

Balikesir, 2010

This study consists of three parts to be investigated voltammetrically the determination conditions of EBDC pesticides such as zineb, nabam and their metabolite ETU. The voltammetric determination of binary mixtures of these compounds at cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode has been also examined.

In the first part of the study, a new method for the determination of zineb (zinc ethylene-bis- dithiocarbamate) at hanging mercury drop electrode (HMDE) was developed by adsorptive catalytic stripping voltammetry. The method based on the reduction of adsorbed zineb at HMDE following catalytic oxidation by using persulphate as an oxidizing reagent. Cyclic voltammetry was used for investigation of electrode reaction mechanism. The working parameters of the method was optimized and the following results were found: type of buffer and its' concentration; chloroacetic acid-chloroacetate buffer and 0.1 M, pH; 3.0, concentration of $K_2S_2O_8$; 2 mM, ionic strength; 0.1 M KCl, accumulation potential; -100 mV, accumulation time; 60 s and stripping mode; square wave (SW). Linear range, equation of the calibration curve and coefficient of determination was calculated as 0.028-7.00 μ M, $I_p=207.72 \times C_Z - 16.72$ and 0.9963, respectively. Detection limit and quantification limit of the method was found as 8.1 and 28 nM, respectively. Accuracy and repeatability (as percentage of relative standard deviation) of the method was checked in tap water samples with repetitive recovery studies and mean values were found as 102.7 % and 8.75 %, respectively. Besides the method was applied for determination of zineb in tomatoes samples.

At the second part of the study, firstly, the voltammetric behaviors of nabam at bare carbon paste electrode and cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode (CoPc-MCPE) were investigated. Electrocatalytic effect of CoPc was

already known. For this reason, determination conditions of nabam at CoPc-MCPE was optimized and the following results were found: pH 10.0, buffer type; $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, analytical concentration of buffer; 0.025 M, percentage of CoPc; 3%; potential scanning mode; square wave and scan rate; 100 mV/s. It was noted that calibration curve obtained at these conditions have two linear region. Linear range, equation of the calibration curve and coefficient of determination of the first linear region were calculated as 0.28-20.00 μM , $I_h=26.95 \times C_{\text{nabam}} + 9.24$ and 0.9962, respectively. Detection limit and quantification limit of the method was found by taking into account standard deviations of the blank as 84 nM and 280 nM, respectively. Accuracy and repeatability (as percentage of relative standard deviation) of the method was checked in drinking water samples with repetitive recovery studies and mean values were found as 100.5 % and 3.3 %, respectively. Besides, at this part of the study, it was shown that zineb, that doesn't give any signals at CoPc-MCPE, can be determined indirectly by converting zineb to nabam with EDTA and determination of zineb in drinking water and tomatoes samples was performed.

At final part of the study, voltammetric behaviours of ETU, a metabolite of EBDC pesticides, at bare CPE and CoPc-MCPE was investigated and voltammetric determination conditions of ETU was optimized and the following results were found: pH 7.00, buffer type; Britton-Robinson buffer; percentage of CoPc; 2 %, potential scan mode; differential pulse. It was noted that the calibration curve obtained for determination of ETU at these conditions have also two linear regions. Linear range, equation of the calibration curve and coefficient of determination for the first region were calculated as 7.76-40000 nM, $I_h=76.56 \times C_{\text{ETU}} + 164.39$ and 0.9926, respectively. Detection limit and quantification limit of the method were found by taking into account standard deviations of the blank as 2.33 nM and 7.76 nM, respectively. Accuracy and repeatability (as percentage of relative standard deviation) of the method were checked in drinking water samples with repetitive recovery studies and mean values were found as 101.8 % and 5.96 %, respectively.

Key words: Pesticide, Ethylene bis (dithiocarbamate) pesticides, zineb, nabam, ethylene thio urea, voltammetry, adsorptif catalytic stripping voltammetry, cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	xii
SEKİLLER TABLOSU	xiv
TABLO LİSTESİ.....	xviii
ÖNSÖZ	xxi
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Balıkesir İlinde Kullanılan Pestisitler.....	4
1.1.1 Zinebin Özellikleri.....	7
1.1.1.1 Fiziksel Özellikleri	7
1.1.1.2 Doğadaki Dönüşümleri.....	8
1.1.1.2.1 Toprakta ve Yeraltı Sularında Bozunması	8
1.1.1.2.2 Suda bozunması.....	8
1.1.1.2.3 Bitkilerde bozunması.....	8
1.1.1.2.4 Isıl Bozunması	8
1.1.1 Nabamın Özellikleri	10
1.1.1.1 Fiziksel Özellikleri	10
1.1.1.2 Doğadaki Dönüşümleri.....	11
1.1.1.2.1 Toprakta ve Yer Altı Sularında Bozunması	11
1.1.1.2.2 Suda Bozunması	11
1.1.1.2.3 Isıl Bozunması	11
1.1.2 Zineb, Nabam ve ETU'nun Canlılara Etkileri.....	11
1.1.2.1 Zinebin Toksik Etkileri.....	11
1.1.2.2 Nabamın Toksik Etkileri	12

1.2	Pestisit Analizlerinde Gerçekleştirilen Örnek Hazırlama Uygulamaları	13
1.3	Ditiyokarbamat Pestisitlerin Analizi	14
1.3.1	Ditiyokarbamat Pestisitlerin Spektroskopik Yöntemler ile Tayini .	15
1.3.2	EBDC Pestisitlerin Kromatografik Yöntemlerle Tayini	18
1.3.3	EBDC Pestisitlerin Analizinde Spektroskopik ve Kromatografik Yöntemlerin Dezavantajları.....	20
1.3.4	EBDC Pestisitlerin Analizinde Voltammetrik Yöntemler	20
1.4	Voltammetri.....	22
1.4.1	Voltammetrinin Çalışma Prensipleri	24
1.4.2	Voltammetrik Teknikler	25
1.4.2.1	Direkt Voltammetrik Teknikler	26
1.4.2.1.1	Diferansiyel Puls Polarografisi	26
1.4.2.1.2	Kare Dalga Voltammetrisi.....	28
1.4.2.1.3	Döngüsel Voltammetri	29
1.4.2.1.3.1	Döngüsel Voltammetride Mekanizma Aydınlatma.....	30
1.4.2.1.3.2	Döngüsel Voltammetri ile Adsorpsiyonun İncelenmesi.....	33
1.4.2.2	Voltammetrik Sıyırma Teknikleri	34
1.4.2.2.1	Anodik Sıyırma Voltammetrisi	36
1.4.2.2.2	Katodik Sıyırma Voltammetrisi	36
1.4.2.2.3	Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi	36
1.4.3	Voltammetride Kullanılan Çalışma Elektrotları.....	38
1.4.3.1	Cıva Temelli Elektrotlar	38
1.4.3.2	Karbon Pasta Elektrotlar.....	41
1.4.3.2.1.1	Karbon Pasta Elektrotların Gelişimi.....	41
1.4.3.2.1.2	Karbon Pasta Elektrotların Yapımında Kullanılacak Materyallerin Özellikleri	42
1.4.3.2.1.3	Karbon Pasta Elektrotların Yapımı	43
1.4.3.2.1.4	Karbon Pasta Elektrotların Modifikasyonu	45
1.4.3.2.1.5	Karbon Pasta Elektrotların Özellikleri	47
1.4.3.2.1.6	Karbon Pasta Elektrotların Elektrokimyasal Özellikleri	48
1.4.3.2.1.7	Karbon Pasta Elektrotların Karakterizasyonu	49
1.4.3.2.1.7.1	[Fe(CN) ₆] ³⁻ /[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ Sistemi ile Karakterizasyon.....	50

1.4.3.2.1.7.2	Ag ⁺ /Ag Sistemi ile Karakterizasyon	50
1.4.3.2.1.7.3	Q/H ₂ Q Sistemi ile Karakterizasyon.....	50
1.4.3.2.1.8	Karbon Pasta Elektrotların Aktivasyonu	51
1.4.3.2.1.9	Karbon Pasta Elektrotların Yüzeyinde Meydana Gelen Olaylar.....	54
1.4.3.2.1.10	Nicel Analizde Karbon Pasta Elektrotlar Kullanılırken Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar	55
1.5	Voltammetride Kullanılan Katalitik Sistemler.....	56
1.5.1	Birinci Türden Katalitik Sistemler	56
1.5.2	İkinci Türden Katalitik Sistemler	57
1.5.3	Ligand Katalizi	57
1.5.4	Kompozit Katalitik Sistemler	58
1.5.5	Katalitik Hidrojen Dalgaları	58
1.5.6	Çok Yönlü Katalitik Sistemler	58
2	MATERYAL VE YÖNTEM	60
2.1	Kullanılan Cihazlar.....	60
2.2	Zinebin Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Tayini	62
2.2.1	Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler.....	62
2.2.2	Zinebin Asılı Cıva Damla Elektrotta Tayini	62
2.2.2.1	Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	62
2.2.2.2	Yükseltgen Türü ve Derişiminin Belirlenmesi.....	63
2.2.2.3	pH ve Tampon Türünün Etkisi.....	63
2.2.2.4	İyon Şiddetinin Etkisi	64
2.2.2.5	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	64
2.2.2.6	Biriktirme Süresinin Etkisi	64
2.2.2.7	Zinebin Persülfat Varlığında AdKKS SV Tayin Yönteminin Validasyonu ve Uygulamaları	65
2.2.2.7.1	Yöntemin domates örneklerine uygulanması	65
2.3	Nabamın Karbon Pasta Elektrotta Kare Dalga Voltammetrisi ile Tayini.....	65
2.3.1	Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler.....	65
2.3.2	Yalın Karbon Pasta Elektrotun Hazırlanması.....	66
2.3.3	CoFS Modifiye Karbon Pasta Elektrotun Hazırlanması	66
2.3.4	Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	67

2.3.5	CoFS yüzdesinin belirlenmesi.....	67
2.3.6	Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi.....	67
2.3.7	Tamponun Analitik Derişiminin Belirlenmesi.....	68
2.3.8	Girişim Etkisinin Belirlenmesi.....	68
2.3.9	Nabamın Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Kare Dalga Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu.....	68
2.3.10	Zinebin EDTA ile Reaksiyonu Sonucu Nabama Dönüşmesi ile MKPE'ta Tayini.....	69
2.4	ETU'nun Karbon Pasta Elektrotta Voltammetrik Tayini.....	70
2.4.1	Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler.....	70
2.4.2	Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	70
2.4.1	CoFS Yüzdesinin Etkisi.....	70
2.4.2	Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi.....	71
2.4.3	ETU'nun CoFS-MKPE'ta Diferansiyel Puls Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu.....	71
2.5	EBDC Pestisitler ve ETU'nun Birlikte Tayinlerinin Gerçekleştirilmesi.....	72
2.5.1	Zineb ve Nabamın Birlikte Tayininin Gerçekleştirilmesi.....	72
2.5.2	Nabam ve ETU'nun Birlikte Tayini.....	72
3	BULGULAR	73
3.1	Zinebin Adsorptif Katalitik Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Tayini.....	73
3.1.1	Zineb-Persülfat Sisteminin Voltammetrik Özellikleri.....	73
3.1.2	Yükseltgeyici Türü ve Derişiminin Etkisi.....	78
3.1.3	pH ve Tampon Türünün Etkisi.....	81
3.1.4	İyon Şiddetinin Etkisi.....	84
3.1.5	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	86
3.1.5.1	Biriktirme Süresinin Etkisi.....	87
3.1.6	Zinebin Persülfat Varlığında AdKKS SV Tayin Yönteminin Validasyonu ve Uygulamaları.....	89
3.1.6.1	Yöntemin Uygulamaları.....	94
3.2	Nabamın Karbon Pasta Elektrotlarda Voltammetrik Tayini.....	100
3.2.1	Nabamın Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları.....	100

3.2.2	CoFS Oranının Etkisi	106
3.2.2.1	Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi.....	108
3.2.2.2	Tamponun Analitik Derişiminin Etkisi	110
3.2.3	Girişim Etkisinin İncelenmesi	112
3.2.4	Nabamın Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Kare Dalga Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu	114
3.3	ETU'nun Karbon Pasta Elektrotlarda Voltammetrik Analizi	119
3.3.1	ETU'nun Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları	119
3.3.2	CoFS Yüzdesinin Akıma Etkisi.....	122
3.3.3	Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi.....	123
3.3.4	ETU'nun Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Diferansiyel Puls Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu	126
3.4	EBDC Pestisitlerin Birlikte Tayini	130
3.4.1	Nabam ve Zinebin Birlikte Tayini.....	130
3.4.1.1	Nabam ve ETU'nun birlikte tayini	131
4	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	133
4.1	Zinebin Adsorptif Katalitik Katodik Sıyırma Voltammetrisi İle Tayini	133
4.1.1	Zinebin Asılı Cıva Damla elektrotunda Voltammetrik Özellikleri .	133
4.1.2	Yükseltgeyici Türü ve Derişiminin Etkisi.....	136
4.1.3	pH ve Tampon Türünün Etkisi.....	137
4.1.4	İyon Şiddetinin Etkisi	137
4.1.5	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	138
4.1.6	Biriktirme Süresinin Etkisi	138
4.1.7	AdKKSv ile Zinebin Tayini için Elde Edilen Optimum Çalışma Parametreleri.....	139
4.1.8	Zinebin Persülfat Varlığında AdKKSv Tayin Yönteminin Validasyonu ve Uygulamaları	139
4.1.8.1	Yöntemin Domates Örneklerine Uygulamaları.....	141
4.2	Nabamın Karbon Pasta Elektrotlarda Voltammetrik Tayini	142
4.2.1	Nabamın Karbon Pasta Elektrotlardaki Döngüsel Voltammogramları	142

4.2.2	CoFS Oranının Etkisi	143
4.2.3	Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi.....	144
4.2.3.1	Tamponun Analitik Derişiminin Etkisi	144
4.2.4	Girişim Etkisinin Belirlenmesi	145
4.2.5	Nabamın CoFS Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Voltammetrik Tayini için Optimum Çalışma Parametreleri.....	145
4.2.6	Nabamın Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Kare Dalga Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu	146
4.3	ETU'nun Karbon Pasta Elektrotlarda Voltammetrik Analizi	147
4.3.1	ETU'nun Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları	148
4.3.2	CoFS Yüzdesinin Akıma Etkisi.....	149
4.3.3	Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi.....	149
4.3.4	ETU'nun CoFS Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Voltammetrik Tayini için Optimum Çalışma Parametreleri.....	150
4.3.5	ETU'nun Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Diferansiyel Puls Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu	150
4.4	EBDC Pestisitlerin Birlikte Tayini	151
4.4.1	Nabam ve Zinebin Birlikte Tayini.....	151
4.4.2	Nabam ve ETU'nun birlikte tayini	151
5	KAYNAKÇA	155

SEMBOL LİSTESİ

Kısaltma	Açık adı
Ac ⁻	: Asetat
AcCl	: Kloroasetat (CH ₂ ClCOO ⁻)
AcClH	: Kloroasetik asit (CH ₂ ClCOOH)
ACDE	: Asılı Cıva Damla Elektrotu
AcN	: Asetonitril
AdKSV	: Adsorptif Katodik Sıyırma Voltammetrisi
AdKKSv	: Adsorptif Katalitik Katodik Sıyırma Voltammetrisi
AGRESTE	: La Statistique Agricole (Tarım ile ilgili istatistikler) (Fransa)
CoFS	: Kobalt ftalosiyenin
CSL	: Central Science Laboratory (İngiltere)
DC	: Ditiyokarbamat
DOAF	: Department of Agriculture, Food & Rural Development (İrlanda)
dp	: Diferansiyel puls tarama modu
EBDC	: Etilen Bis(Ditiyokarbamat)
EBIS	: Etilenbisizosiyanat
ECPA	: European Crop Protection Association (AB)
EDTA	: Etilendiamintetraasetik asit
EPA	: Environmental Protection Agency (A. B. D.)
ETU	: Etilen Tiyo Üre
EU	: Etilen Üre
EXTOXNET	: Extention Toxicology Network
Ferbam	: Demir(III) dimetilditiyokarbamat

Kısaltma	Açık adı
H ₂ Q	: Hidrokinon
KPE	: Karbon Pasta Elektrot
Maneb	: Mangan etilen bis(ditiyokarbamat)
MKPE	: Modifiye Karbon Pasta Elektrot
Nabam	: Disodyum etilen bis(ditiyokarbamat)
PTU	: Propilen tiyo üre
Q	: Kinon
RASFF	: Rapid Alert System for Food and Feed (EU)
sw	: Kare dalga tarama modu
WHO	: World Health Organization
YKPE	: Yalın Karbon Pasta Elektrot
Zineb	: Çinko etilen bis(ditiyokarbamat)
Ziram	: Çinko dimetil Ditiyakarbamat

SEKİLLER TABLOSU

Şekil 1.1 Pestisitlerin doğadaki dönüşümleri	2
Şekil 1.2 Zinebin kimyasal yapısı	7
Şekil 1.3 Zinebin ısı bozunma mekanizması	9
Şekil 1.4 Nabamın kimyasal yapısı	10
Şekil 1.5 İkili ve üçlü elektrot sistemleri	25
Şekil 1.6 Diferansiyel puls polarografisi tarama programı ve polarogramı.....	27
Şekil 1.7 Faradayik ve kapasitif akımların cıva damlasının büyümesine bağlı olarak değişimi	28
Şekil 1.8 Kare-Dalga voltammetrisi tarama programı ve voltammogramı.....	29
Şekil 1.9 (a) Döngüsel voltammetrideki potansiyel tarama şekli (b) bir döngüsel voltammogram örneği	30
Şekil 1.10 Adsorplanmış bir tür için kuramsal döngüsel voltammogram.....	34
Şekil 1.11 Sıyırma analizinin şematik gösterimi.....	35
Şekil 1.12 Potansiyel taramasının yönü	35
Şekil 1.13 Kare Dalga Adsorptif Katodik Sıyırma Voltammetrisinin şematik gösterimi.....	38
Şekil 1.14 Voltammetride çalışma elektrotlarının genel bir sınıflandırması	39
Şekil 1.15 KPE'ların anodik aktivasyonu.....	52
Şekil 1.16 $N_2H_5^+$ iyonunun, KPE'ta aktivasyon yapılmadan ve yapıldıktan sonra alınan döngüsel voltammogramları	53
Şekil 1.17 (a) anyonlarla (b) katyonlarla iyon çifti oluşturan modifiye edici maddeler kullanıldığında, analitin elektrot yüzeyine tutunması	54
Şekil 1.18 Biriktirme aşamasında (a) adsorpsiyon (b) birleştirici sıvıda çözünme olması durumunda elde edilen voltammogramlar.....	55
Şekil 2.1 Bu çalışmanın yapıldığı cihaz ve sistemden bir görünüm	61
Şekil 2.2 Üçlü elektrot sistemi ve voltammetrik hücre	61
Şekil 3.1 Zinebin persülfatsız ortamda farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltammogramları.....	74

Şekil 3.2 Tarama hızı-pik akımı grafikleri.....	75
Şekil 3.3 Zinebin persülfatsız ortamda ve 2 mM persülfat varlığında alınan voltammogramları	75
Şekil 3.4 Zineb-persülfat sistemine ait farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltammogramlar	76
Şekil 3.5 Tarama hızı-pik akımı grafikleri.....	77
Şekil 3.6 Akım fonksiyonunun tarama hızına bağlı değişimi	77
Şekil 3.7 Persülfat ilave sırasının etkisi	78
Şekil 3.8 Pik yüksekliğine farklı yükseltgenlerin etkisi.....	79
Şekil 3.9 Yükseltgeyici türü ve derişiminin etkisi	81
Şekil 3.10 Pik yüksekliğine pH etkisi	82
Şekil 3.11 Pik yüksekliğinin pH'ye bağlı değişimi.....	83
Şekil 3.12 Pik yüksekliğine tampon sisteminin etkisi.....	83
Şekil 3.13 Pik yüksekliğine iyon şiddetinin etkisi	85
Şekil 3.14 Pik yüksekliğinin iyon şiddetine bağlı değişimi	85
Şekil 3.15 Pik yüksekliğine biriktirme potansiyelinin etkisi	86
Şekil 3.16 Biriktirme potansiyeli-pik yüksekliği eğrisi	87
Şekil 3.17 Pik yüksekliğine biriktirme süresinin etkisi.....	88
Şekil 3.18 Biriktirme süresi-pik yüksekliği grafiği.....	89
Şekil 3.19 Önerilen yöntemin kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar.....	90
Şekil 3.20 Önerilen yöntemle ait kalibrasyon grafikleri	91
Şekil 3.21 Destek elektrolite ait voltammogramlar.....	91
Şekil 3.22 Adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile zineb tayinine ait voltammogramlar	92
Şekil 3.23 Literatürde verilen yöntem ile önerilen yöntemin karşılaştırılması.....	93
Şekil 3.24 Asetonitril ortamında alınan voltammogramlar	95
Şekil 3.25 Asetonitril-su karışımındaki kalibrasyon grafiği	96
Şekil 3.26 Yetiştirilen ve zineb katılmayan örneğe ait voltammogramlar.....	97
Şekil 3.27 Yetiştirilen ve zineb katılan örneğe ait voltammogramlar.....	98
Şekil 3.28 Zineb katılmayan ve katılan örneklerin voltammogramları.....	98
.....	99
Şekil 3.30 Yetiştirilen ve pazardan alınan örneklerin voltammogramlarının karşılaştırılması	100

Şekil 3.31 Nabamın (a) pH 4 (b) pH 7(c) pH 9’da yalın karbon pasta ve CoFS modifiye karbon pasta elektrottaki döngüsel voltammogramları.....	101
Şekil 3.32 Pik yüksekliğine çalışma elektrotunun etkisi.....	103
Şekil 3.33 Pik yüksekliğine tarama modunun etkisi	104
Şekil 3.34 Farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltammogramlar	105
.....	106
Şekil 3.36 Pik yüksekliğine CoFS yüzdesinin etkisi.....	107
Şekil 3.37 Şekil 3.36'daki voltammogramların pik yüksekliklerinin CoFS yüzdesine bağlı değişiminin incelenmesi.....	107
Şekil 3.38 Pik yüksekliğine pH etkisi	108
Şekil 3.39 pH-pik yüksekliği grafiği.....	109
Şekil 3.40 Pik yüksekliğine tampon sisteminin etkisi.....	109
Şekil 3.41 Pik yüksekliğine tampon derişiminin etkisi.....	111
Şekil 3.42 Tamponun analitik derişimi-pik yüksekliği grafiği	112
Şekil 3.43 Ca ²⁺ iyonlarının girişim etkisinin incelenmesi	113
Şekil 3.44 Kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar	115
Şekil 3.45 Kalibrasyon grafiği	116
Şekil 3.46 Destek elektrolite ait voltammogramlar.....	116
Şekil 3.47 Matriks etkisinin incelenmesi.	117
Şekil 3.48 Domates numunesine ait voltammogramlar	119
Şekil 3.49 YKPE ve CoFS-MKPE’ta alınan döngüsel voltammogramlar.....	120
Şekil 3.50 Pik yüksekliğine tarama modunun etkisi	121
Şekil 3.51 Pik yüksekliğine CoFS yüzdesinin etkisi.....	122
Şekil 3.52 CoFS yüzdesi-pik yüksekliği grafiği	123
Şekil 3.53 Pik yüksekliğine pH etkisi	124
Şekil 3.54 pH-pik yüksekliği grafiği.....	125
Şekil 3.55 Pik yüksekliğine tampon sisteminin etkisi.....	125
Şekil 3.56 Kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar	126
Şekil 3.57 Kalibrasyon grafiği	127
Şekil 3.58 Destek elektrolite ait voltammogramlar.....	128
Şekil 3.59 Su örneğine standart katımların gerçekleştirilmesi.....	129
Şekil 3.60 İçme suyu örneklerinde ETU’nun standart katma grafiği.....	129
Şekil 3.61Nabam ve zinebin birlikte analizine ait voltammogramlar.....	130

Şekil 3.62 (a) EDTA yok iken alınan voltammogramlara ait standart katma grafiği	
(b) 0.01 M EDTA varlığında alınan voltammogramlara ait standart katma grafiği	131
Şekil 3.63 Nabam ve ETU'nun birlikte tayini için optimum koşulların belirlenmesi	
.....	131
Şekil 3.64 Nabam ve ETU'nun birlikte tayini	132
Şekil 3.65 Nabam ve ETU'nun birlikte tayini için elde edilen standart katma	
grafikleri.....	132
Şekil 4.1 Zinebin indirgenme tepkimesi	134
Şekil 4.2 Zinebin EDTA ile reaksiyonu	147

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Balıkesir ilinde yetiştirilen ürünlerde kullanılan pestisitler ve türleri	5
Tablo 1.2 Bazı ditiyokarbamat pestisitlerin organik madde ile kompleksinin oluşturularak analiz edildiği spektroskopik yöntemler	16
Tablo 1.3 Metal iyonları ile kompleks oluşumuna dayanan spektrofotometrik yöntemler.....	17
Tablo 1.4 DC pestisitlerin CS ₂ oluşumuna dayanan spektrofotometrik analiz yöntemleri	17
Tablo 1.5 EBDC pestisitlerin kromatografik tayin yöntemleri	19
Tablo 1.6 Voltammetrik olarak aktif fonksiyonel gruplar	23
Tablo 1.7 Cıva elektrodunun değişik ortamlardaki yaklaşık çalışma potansiyel sınırları (DKE'a karşı)	40
Tablo 1.8 KPE'ların çalışma potansiyel aralıkları.....	49
Tablo 3.1 Farklı tarama hızlarında alınan voltammogramlara ait pik akımı değerleri	74
Tablo 3.2 Zineb-persülfat sisteminin farklı tarama hızlarında alınan voltammogramlarına ait pik akımı değerleri.....	76
Tablo 3.3 Farklı yükseltgenler varlığında elde edilen pik yükseklikleri ve meydana gelen katalitik akıma ait artış katsayıları.....	80
Tablo 3.4 Yükseltgeyici derişimlerinin pik yüksekliğine etkisi.....	80
Tablo 3.5 Şekil 3.10'da verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri.....	82
Tablo 3.6 Şekil 3.12'de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri.....	84
Tablo 3.7 Şekil 3.13'de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri.....	85
Tablo 3.8 Şekil 3.15'de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri.....	87
Tablo 3.9 Şekil 3.17'de verilen voltammogramlara ait pik yükseklikleri	88
Tablo 3.10 Şekil 3.19'da verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri.....	90
Tablo 3.11 Şekil 3.21'de verilen voltammogramlara ait pik akımı değerleri	91
Tablo 3.12 Şekil 3.22'de verilen voltammogramlara ait pik yükseklikleri.....	93

Tablo 3.13 Önerilen Yöntemin çeşme suyu örneklerine uygulanması	94
Tablo 3.14 Şekil 3.24’de verilen voltammogramlara ait pik yükseklikleri.....	95
Tablo 3.15 Nabamın 50mVs ⁻¹ tarama hızıyla alınan döngüsel voltammogramlarına ait pik potansiyelleri ve pik yükseklikleri	102
Tablo 3.16 Şekil 3.32’de verilen voltammogramlara ait pik yükseklikleri.....	103
Tablo 3.17 Şekil 3.34’de verilen voltammogramlara ait pik akımı değerleri	105
Tablo 3.18 Modifiye karbon pasta elektrottaki CoFS yüzdesinin değişimine bağlı olarak elde edilen voltammogramların pik yükseklikleri.....	107
Tablo 3.19 Şekil 3.38’de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri...	108
Tablo 3.20 Farklı tamponlarda alınan voltammogramların pik yükseklikleri	110
Tablo 3.21 Tamponun farklı analitik derişiminde alınan voltammogramların pik yükseklikleri.....	111
Tablo 3.22 Nabam’ın CoFS-MKPE’da tayinine girişimci etkisinin incelenmesi....	113
Tablo 3.23 Şekil 3.44’de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri...	115
Tablo 3.24 Şekil 3.46’de verilen voltammogramlara ait pik akımı değerleri	117
Tablo 3.25 Farklı markalardaki içme suyu örneklerinde Nabam tayini.....	118
Tablo 3.26 Farklı markalardaki içme suyu örneklerinde Zineb tayini.....	118
Tablo 3.27 ETU’nun 50mVs ⁻¹ tarama hızıyla alınan döngüsel voltammogramlarına ait pik akımları	120
Tablo 3.28 Şekil 3.50’de verilen voltammogramlardan 10µM ETU’nun voltammogramlarına ait pik yüksekliği değerleri	122
Tablo 3.29 Şekil 3.51’de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri...	123
Tablo 3.30 Farklı pH’lerde alınan voltammogramlarda elde edilen piklerin pik potansiyeli ve pik yüksekliği değerleri	124
Tablo 3.31 pH’si 7.00 olan farklı tamponlarda alınan voltammogramların pik yükseklikleri.....	126
Tablo 3.32 Şekil 3.56’da verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri...	127
Tablo 3.33 Şekil 3.58’de verilen voltammogramlara ait pik akımı, standart sapma, ortalama, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri.....	128
Tablo 3.34 İçme suyu örneklerinde ETU’nun geri kazanım sonuçları	129
Tablo 4.1 Zinebin adsorbif katalitik sıyırma voltammetrisi ile tayini için belirlenen optimum koşullar	139

Tablo 4.2 AdKSV ve AdKKSv tayin yöntemlerinin validasyon parametrelerinin karşılaştırılması	140
Tablo 4.3 Nabamın modifiye karbon pasta elektrotta tayini ile ilgili optimum parametreler.....	145
Tablo 4.4 ETU'nun modifiye karbon pasta elektrotta tayini ile ilgili optimum parametreler.....	150
Tablo 4.5 Literatürde verilen EBDC pestisit analiz yöntemleri.....	152

ÖNSÖZ

Hiçbir başarı yalnız elde edilmiyor aslında. Ben de çalışmam bu hale gelinceye kadar “iyi ki” varlar dediğim öyle çok kişi ve kuruluşun desteğini aldım ki. Onlara olan minnettarlığımı ifade etmek için kelimeler yetmez ama yine de elimden geldiği, dilimin döndüğünce teşekkür etmek istiyorum onlara. Onlar kimler mi?

Çalışmamın bu hale gelebilmesini öncelikle Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezi'nin laboratuvarlarının kapılarını bana açmasına ve Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'nin de ihtiyacım olan maddi desteği vermesine borçluyum. Her iki birimin de yönetici ve çalışanlarına çok teşekkür ediyorum. Zaman zaman ihtiyacım olan bazı kimyasalları temin edebilmemde yardımcı olan Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı'na da müteşekkirim. Ayrıca haftanın belli günlerinde kampüse giderek deneylerimi yapmama izin veren Necatibey Eğitim Fakültesi Dekanlığı ve Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma da ne kadar teşekkür etsem azdır.

Tüm bu kurumların yanında isimlerini anmadan geçemeyeceğim ve “iyi ki varlar” dediğim o kadar çok insanın da desteğini gördüm ki. Bu kişilerin başında danışmanım sayın Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU var elbette. Hocam bu süreçte hep yanımda oldu, çalışmalarımıda işin içinden çıkamadığım her anda bana yol gösterdi, çalışmak için kampüse gidemediğim zamanlarda da beni hep anlayışla karşıladı ve benim için hem bir danışman hem de bir abi oldu her zaman. Ona ne kadar teşekkür etsem azdır. Bu noktada teşekkürün de ötesinde minnet borçlu olduğum bir kişi daha var: Analitik kimya çalışmamın ne kadar titizlik gerektirdiğini görmemde ve voltammetri cihazını kullanmayı öğrenmemde bana yardımcı olan ve hiçbir laboratuvar malzemem olmadan çalışmaya başlayacağım zamanda malzemelerini benimle paylaşan hocam sayın Yard. Doç. Dr. İbrahim ŞAHİN. Tabii her tez izleme döneminde getirdiği önerilerin yanında, katı elektrotlarla çalışmamda yardımlarını esirgemeyen ve ne zaman ihtiyacım olsa İzmir'deki laboratuvarının kapılarını açan hocam sayın Doç. Dr. Zekeriya DURSUN'a ve onun şahsında öğrencileri Buket, Şükriye ve Çağrı'ya da teşekkür borçluyum. Elbette her tez izleme dönemimde çalışmalarımı inceleyip öneriler getirerek çalışmamın bu hale gelmesine katkıda bulunan tez izleme komitemdeki bir diğer hocam sayın Doç. Dr. Derya KARA'ya da çok teşekkür ederim.

Sadece bu kadar mı? Elbette ve “iyi ki” hayır: çalıştığım maddenin organik olması ve benim de kendimi organik kimyada eksik hissetmem, soluğu zaman zaman hocam sayın Yard. Doç. Dr. Erol ASKER'in yanında almama neden oldu ve o hiçbir zaman beni boş çevirmedi. Ona da ne kadar teşekkür etsem azdır. Artık tezimin son dönemlerine gelip, hala bölümdeki tek araştırma görevlisi olmanın yükünden bunaldığım bir anda imdadıma koşan ve çalışmalarımı toparlayabilmem için maddi- manevi desteğini esirgemeyen yeni oda arkadaşım ve iş arkadaşım Arş. Gör. Ayberk BOSTAN'a da uzaydaki yıldız sayısı kadar teşekkür ediyorum.

Bir de hayatım boyunca iyi ki varlar dediğim kişiler her zaman olduğu gibi yine yanımdaydı: arkadaşım, can dostum ve artık hep özlemimi duyduğum kız kardeşim olan Ruhan BENLİKAYA (Ruhum), geç saatlere kadar laboratuvarında çalışmak zorunda kaldığım zamanlarda bile ben gelmeden boğazından yemek geçmeyen, ama her defasında da tatlı tatlı beni azarlamaktan da vazgeçmeyen biricik anneanneciğim Zehra GÜNER, fiziki olarak yanımda olamasalar da telefonda, internette hep yanımda olan ailem ve tabii ki –her ne kadar artık araba aldığım için “abi gel beni al” demesem decanım kuzenim Özcan Abim... Onlara nasıl teşekkür edilir ki... İyi ki varsınız ve iyi ki yanımdasınız...

Özlem KARAKOÇ

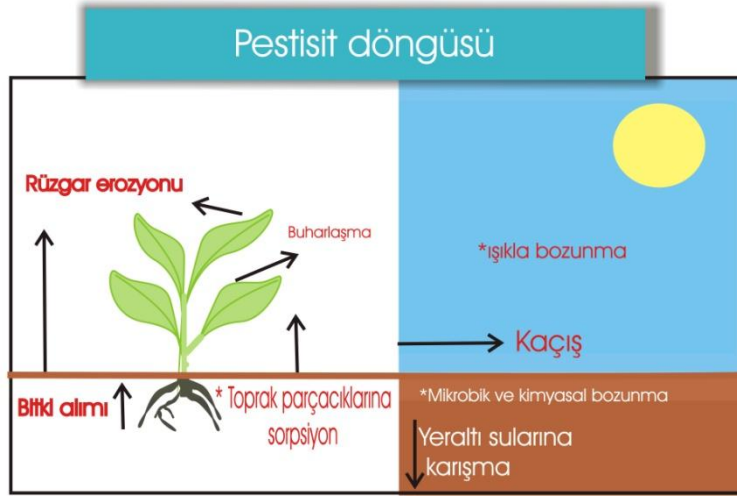
Ocak, 2010

1 GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte tarım ürünlerine duyulan ihtiyaç artmakta [1]; fakat tarım arazileri amaç dışı kullanımlarla (yazlıklar, fabrikalar, otoyollar, yerleşimler v.b.) sürekli olarak azalmaktadır [2]. Tarım ürünlerinin verimli bir şekilde elde edilmesi de her geçen gün çok daha önemli bir hale gelmektedir. Verimliliği etkileyen temel faktörlerden biri, ürünlerin ortaya çıkmasını ve gelişmesini engelleyen çeşitli bitki, hayvan ya da mikroorganizmalardır. Bu zararlıların önlenmesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır ve en çok kullanılan kimyasal yöntemdir [3].

Doğada insan, bitki ya da hayvanlara zarar veren varlıkların etkilerini önleme, yok etme, azaltma ya da bu varlıkları geri püskürtme amacıyla kullanılan kimyasal madde/madde karışımlarına “*pestisit*” adı verilmektedir [4]. Bu tanımlama, günlük yaşamda kullandığımız dezenfektanları, mantar ilaçlarını, balık yemlerini ve böceksavar ilaçları kapsadığı gibi, tarım ürünlerine zarar veren organizmalara karşı kimyasal yöntemde kullanılan maddeleri de kapsamaktadır.

Pestisitler bir bitkiye verildiklerinde sadece o bitki yüzeyinde ya da yapısında kalmazlar. Farklı şekillerde doğaya yayılırlar. Pestisit uçucu bir bileşene sahipse buharlaşarak atmosfere taşınabilir ve rüzgârın da etkisi ile sadece uygulandığı bölgeye değil, çok daha uzak mesafelere taşınabilir. Uçuculuğu düşük bir madde ise toprağa tutunabileceği gibi, suda iyi çözünüyorsa yağmur suyuyla toprağın derinlerine inebilir ve burada yer altı sularına taşınabilir. Ayrıca rüzgâr ile taşınan pestisit, yüzey sularına ve oradan da yer altı sularına taşınabilir (Şekil 1.1) [5].



Şekil 1.1 Pestisitlerin doğadaki dönüşümleri (EXTOXNET web sayfasından uyarlanmıştır [5].)

Bununla birlikte tüm pestisitlerin uzak mesafelere ya da yer altı sularına ulaşacaklarını düşünmek hatalıdır. Pestisitlerin yayılma uzaklıkları onların doğada karşılaştıkları olaylar ile de yakından ilgilidir. Işık ile etkileşimleri, ortamda bulunan çeşitli kimyasal maddelerle ya da mikroorganizmalarla etkileşimleri bazı pestisitlerin bozulmalarına ve zararsız türlerine dönüşmelerine yol açar. Bu da pestisitlerin doğada serbest halde kalma sürelerini kısaltabilir. Çünkü bozunabilen türler çok fazla yol kat etmeye fırsat bulamadan bozunmaya uğrarlar. Ancak bu bozunma süreci her zaman zararsız türlerin oluşması ile sonlanmaz, bazen de çok daha tehlikeli ürünler oluşabilir. Bozunmaya karşı dirençli olan türlerin doğada kalma süreleri daha fazladır ve bu türler doğada çok uzak mesafelerde yol kat edebilir ya da yer altı sularına karışma riskleri daha fazladır. Ayrıca su ile karışabilen pestisitler, toprağın alt katmanlarına doğru ilerledikçe, bozunabilen türler olsalar bile, bozulmalarına neden olan ışık, çeşitli kimyasallar ya da organizmalarla etkileşim olasılıkları düşeceği için daha kalıcı hale gelebilirler.

Pestisitlerin doğadaki kalıcılığını yalnızca uçuculuk ya da suda çözünebilme gibi fiziksel özellikleri belirlememektedir. Pestisit kalıcılığını verildiği ortamdaki toprak ya da suyun özellikleri de etkilemektedir. Örneğin, doğada içerdikleri metal miktarları ve organik maddeler, asitlik düzeyleri farklı olan çok çeşitli topraklar vardır ve pestisitlerin her bir toprakta göstereceği özellikler de farklı olabilmektedir. Başka bir deyişle aynı pestisit bir tür toprakta yer altı sularına karışabilirken, başka bir toprakta karışmayabilir. Benzer şekilde yeryüzündeki suların özelliklerine bağlı

olarak pestisitler farklı özellikler gösterebilirler. Doğanın bu özelliği, pestisitlerin doğada gösterebilecekleri etkileri tahmin etmeyi güçleştirir.

Pestisitlerin kullanıldığı bölgelerde yaşayan çeşitli canlılar da ortamdaki pestisit miktarlarının artmasında aktif rol oynayabilirler. Suda çok iyi çözünen pestisitler suda bulunan bir organizma tarafından alınarak biriktirilebilir ve böylece sudakinden daha fazla miktarda pestisit ortamda bulunur. Eğer bu organizma daha yüksek bir canlı tarafından örneğin bir balık tarafından alınırsa ve bu canlı da o pestisiti biriktirebilme özelliğine sahipse, o zaman pestisit miktarı çok daha fazla artacaktır. Tüm bu süreçler sonunda besin zincirinin en üstünde olan insan bu en yüksek miktarda pestisit içeren besinleri tüketebilir [4]. Ayrıca pestisitler soluma ya da doğrudan cilt ile temas sonucu da insan vücuduna geçebilmektedir [2, 4, 6].

Avrupa ürün koruma birliği (ECPA), pestisitlerin tarımda sadece verimi arttırarak değil, aynı zamanda mantar ve bakterilerin üründe oluşturdukları doğal zehirlerin azalmasına neden olarak da ürünün niteliğinin artmasında büyük yarar sağladıklarını bildirmektedir [7]. Bununla birlikte pestisitler, daha önce ifade edilen yollarla çevreye zarar vermektedirler [4, 8]. Ayrıca pestisitlerin aktif bileşenlerinin insan sağlığına zararlı, zehirli ya da kanserojen etkileri de bulunmaktadır [1, 4, 9]. Bu da pestisit kullanımının sürekli kontrol altında tutulmasını ve çok dikkatli olunmasını gerektirmektedir. Nitekim Dünya Sağlık Örgütü her yıl dünya çapında, pestisitlerden kaynaklanan bir milyon kaza ile zehirlenme olayı ve iki milyon da intihar girişiminin olduğunu bildirmektedir [1].

Gelişmiş ülkelerde pestisit kullanmadan modern anlamda bitkisel ürün yetiştirmenin imkânsız olduğu ancak, pestisit kullanımını sürekli arttırmanın verimi de sürekli arttırmayacağı anlaşılmıştır. Ayrıca pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu, zararlı organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri de kesinlikle göz ardı edilmemelidir [3]. Bütün bu yan etkiler, pestisit kalıntılarının sürekli olarak izlenmesini gerekli kılmaktadır.

Amerika, İngiltere, İrlanda, Fransa ve Kore gibi pek çok ülke bu riskin farkına vararak, pestisit kullanımlarına izin verme ve kalıntıları izleme amacıyla hükümet nezdinde özel birimler kurmuşlardır. Bu birimler her yıl hangi bölgede, hangi pestisitin ne kadar kullanıldığını düzenli olarak izlemektedirler [4, 9, 10, 11].

Ayrıca özellikle Avrupa Birliği (AB) ülkeleri, sadece kendi sınırları içinde üretilen sebze ve meyvelerin üretimindeki pestisitlerin kullanımını denetlememekte, aynı zamanda ithal edilen tarım ürünlerini de denetleyerek piyasaya sunmakta, standartlara uymayan ürünleri ise geri göndermektedirler. Ülkemizde de bu görevi Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'na bağlı olan Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü yerine getirmektedir. Ancak ne yazık ki ülkemizde pestisit kalıntılarının düzenli olarak analizi ve kontrolü, tarım alanlarının çok, buna karşın bu analizleri yerine getirebilecek nitelikteki laboratuvarların ise az olmasından dolayı sağlıklı bir şekilde yürütülememektedir. Nitekim 2005, 2006 ve 2007 yıllarında ülkemizden AB'ne yapılan ihracatlardan 2005 yılında 199, 2006 yılında 254, 2007 yılında ise 293 parti ürün için uyarı alınmıştır. Bu sayılar ile ne yazık ki ülkemiz pestisit kalıntısı nedeniyle ürünleri geri çevrilen ülkeler arasında ilk üç sırada yer almıştır [12]. Ayrıca, 2008 yılı sonuna doğru baş gösteren ekonomik krizin etkileri nedeniyle tekstil ve otomotiv ihracatında azalma görülmesine karşın, yaş sebze ve meyve ihracatında %30'luk bir artışın meydana geldiği, buna karşın yaş sebze ve meyve ihracatındaki en önemli sorunun gıda güvenliğinin sağlanması olduğu ifade edilmektedir [13]. Sonuç olarak, ülkemizde de pestisit kalıntı analizlerinin sağlıklı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi, hem halkımıza daha sağlıklı besinlerin sunulabilmesi hem de tarım ürünleri ile ilgili dış ticaretimizi geliştirebilmemiz açısından büyük önem taşımaktadır.

1.1 Balıkesir İlinde Kullanılan Pestisitler

Marmara Bölgesi'nin batı kesiminde yer alan Balıkesir'in toplam yüzölçümü 1.452.814 ha olup, bu alanın 513.946 ha'nı (%35) ekilebilir araziler oluşturmaktadır. Ayrıca batı Marmara Bölgesindeki sebze ve süs bitkisi yetiştirmede kullanılan arazilerin yarısı Balıkesir'de bulunmaktadır. Bu arazilerde tahıl, baklagiller, pancar, tütün, ayçiçeği, susam ve pirinç gibi bitkilerin yanı sıra, her çeşit sebze ve meyve yetiştirilmektedir [14, 15]. Yetiştirilen tarım ürünleri köylüler tarafından doğrudan halk pazarlarında satılmakta, ayrıca diğer illere/ülkelere pazarlanmaktadır.

Balıkesir’de tarım ilacı satmakla yetkili olan deneyimli ziraat mühendisleri ile görüşülerek, il sınırlarında kullanılan pestisitler ve hangi amaçla kullanıldıkları belirlenmiş ve Tablo 1.1’ de verilmiştir.

Tablo 1.1 Balıkesir ilinde yetiştirilen ürünlerde kullanılan pestisitler ve türleri

Bitki	Kullanılan ilacın	
	Türü	Etkin maddesi
Domates	Herbisit	Metribuzin Haloksifop Metilester
	Fungisit	Maneb Zineb Mankozep Propineb polimerik Metalaksil Kaptan grubu Propamokarb Hidroklorür
	İnsektisit	Sentetik pirotiroitler ¹ Klorprifos-metil, Tebufenprod Endosülfan
Fasulye	Herbisit	Trifluralin Linuron
	Fungisit	Maneb Mankozep Propineb polimerik
	İnsektisit	Dimetoate Diazunon grubu Sentetik pirotiroitler ¹
Patlıcan, Biber	Herbisit	Trifluralin Sentetik pirotiroitler ¹ Metil parathion grubu
Mısır	Herbisit	Acetoklor
	İnsektisit	Sentetik pirotiroitler ¹
Kavun, karpuz	Fungisit	Metilaksil Mankozep Promokarb Penkonazol
Ispanak	Hiç bir şey kullanılmıyor	

¹ *Sentetik pirotiroitler: Delta metrin, cypermetrin, Fenverolite, Lambda cyhalotrin,

Tablo 1.1 incelendiğinde en fazla tarım ilacı kullanıldığı ifade edilen ürünün domates olduğu görülmektedir. Bu ürüne yönelik bu kadar çok tarım ilacı satılıyor olmasının en önemli nedeni ise, şehirde domates salçası üreten fabrikaların bulunması ve ayrıca pazarda bol miktarda satışa sürülüyor olmasıdır [15].

Domates üretiminde kullanılan pestisitlerin etkin maddeleri irdelendiğinde ise en fazla mangan etilen bis(ditiyokarbamat) (maneb), çinko etilen bis(ditiyokarbamat) (zineb), propilen etilen bis(ditiyokarbamat) (propineb) ve mankozep gibi etilen bis ditiyokarbamat (EBDC) pestisitlerin kullanıldığı dikkati çekmektedir. EBDC pestisitler, domateste sıkça görülen erken küf (*alteraria solani*), geç küf (*Phytophthora infestans*) ve antraknoz hastalıklarının tedavisinde ve ayrıca hasat edilmiş, depolanmakta ya da taşınmakta olan ürünlerin bozulmasını önlemek amacıyla geniş spektrumlu fungusit olarak kullanılmaktadır [4, 16]. EBDC'ların yaygın olarak kullanılmasının en önemli nedeni aynı hastalıkların tedavisinde kullanılan diğer ilaçlara nazaran daha ekonomik olmalarıdır [16]. Ancak EBDC pestisit olan maneb ve mankozep ile gerçekleştirilen araştırmalarda manebin hamile farelerde fetusun ve annenin böbreklerinde anomali oluşmasına sebep olduğu, mankozebin ise kötü huylu tümörlerin oluşmasına sebep olduğu belirlenmiştir [17, 18]. Asidik ortamda bozunarak CS₂ ve ısı bozunmaları sonucunda da Etilen tiyo üre (ETU) oluşturmaktadırlar [16, 19, 20]. Farelerde kanserojen etkiye sahip olduğu saptanan ETU [20, 21] pestisit saklanması sırasında bir miktar oluşabilir ve pestisit ile birlikte bitkiye verilebilir [21]. Ancak bu durumda ETU'nun kalıcılığı oldukça düşüktür ve canlı organizmalara zarar vermesine imkân yoktur [22, 23]. Bununla birlikte EBDC'lar yüksek ısıya maruz kaldıklarında ETU'ya dönüşmektedirler. Pek çok besin maddesinde olduğu gibi domatesin de yemeklerde, salça, sos ya da ketçap yapımında yüksek ısıya maruz kaldığı düşünülürse, tükettiğimiz domates içeren besin maddeleri ile birlikte bir miktar ETU'nun bozunmaya fırsat bulamadan vücudumuza girme riski oldukça yüksektir [20, 21, 24]. Bu nedenle EBDC içeren fungusitlerin analizine duyarlı bir yöntem geliştirmek oldukça önemlidir.

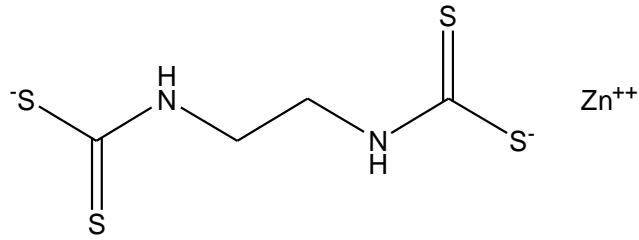
1.1.1 Zinebin Özellikleri

Aspor, chem zineb, devizeb, dipher, dizcon Z, kypzin, lodaco, lonacol, parazate, tiezene, zebtox, ziden ve zinosan gibi isimlerle piyasada bulunan, etkin maddesi çinko etilen bis(ditiyokarbamat) olan ve kısaca zineb olarak adlandırılan bir bileşiktir ve genel kullanım pestisiti olarak kaydedilmiştir [25].

1.1.1.1 Fiziksel Özellikleri

Zineb, çeşitli meyve ve sebzeleri yaprakla ilgili ya da diğer hastalıklardan korumak amacıyla kullanılmaktadır. Islatılabilen tozlar ya da yalnızca toz halinde bulunabilen zineb, disodyum etilen bis(ditiyokarbamat) (nabam) ve çinko sülfatın sprey tankında bir araya getirilmesi ile de oluşturulabilir.

Açık renkli toz ya da kristal halde bulunur. Etilen bis(ditiyokarbamat) birimlerinin çinko ile bağlandığı bir polimerdir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Zinebin kimyasal yapısı

Mol kütlesi, 275,74 g/mol; sudaki çözünürlüğü, 25 °C'de 10 mg/mL olan zineb, karbondisülfürde çözünebilir, piridinde kısmen çözünür ve pek çok organik çözügede çözünmez. Ayrıca 157 °C'da ısıl olarak bozunur.

1.1.1.2 Doğadaki Dönüşümleri

1.1.1.2.1 Toprakta ve Yeraltı Sularında Bozunması

Zineb, toprakta çok düşük bir kalıcılığa sahiptir ve hidrolize uğrar. Hızlı bir şekilde toprak taneciklerine tutunur ve toprağın alt tabakalarına hareket etmez. Bu nedenle de yeraltı sularını kirletme olasılığı yoktur. Tarladaki biyoaktif yarı ömrü 16 gündür. Tarlaya uygulandıktan 4 ay sonra zinebin %99,7'si kaybolur [25].

1.1.1.2.2 Suda bozunması

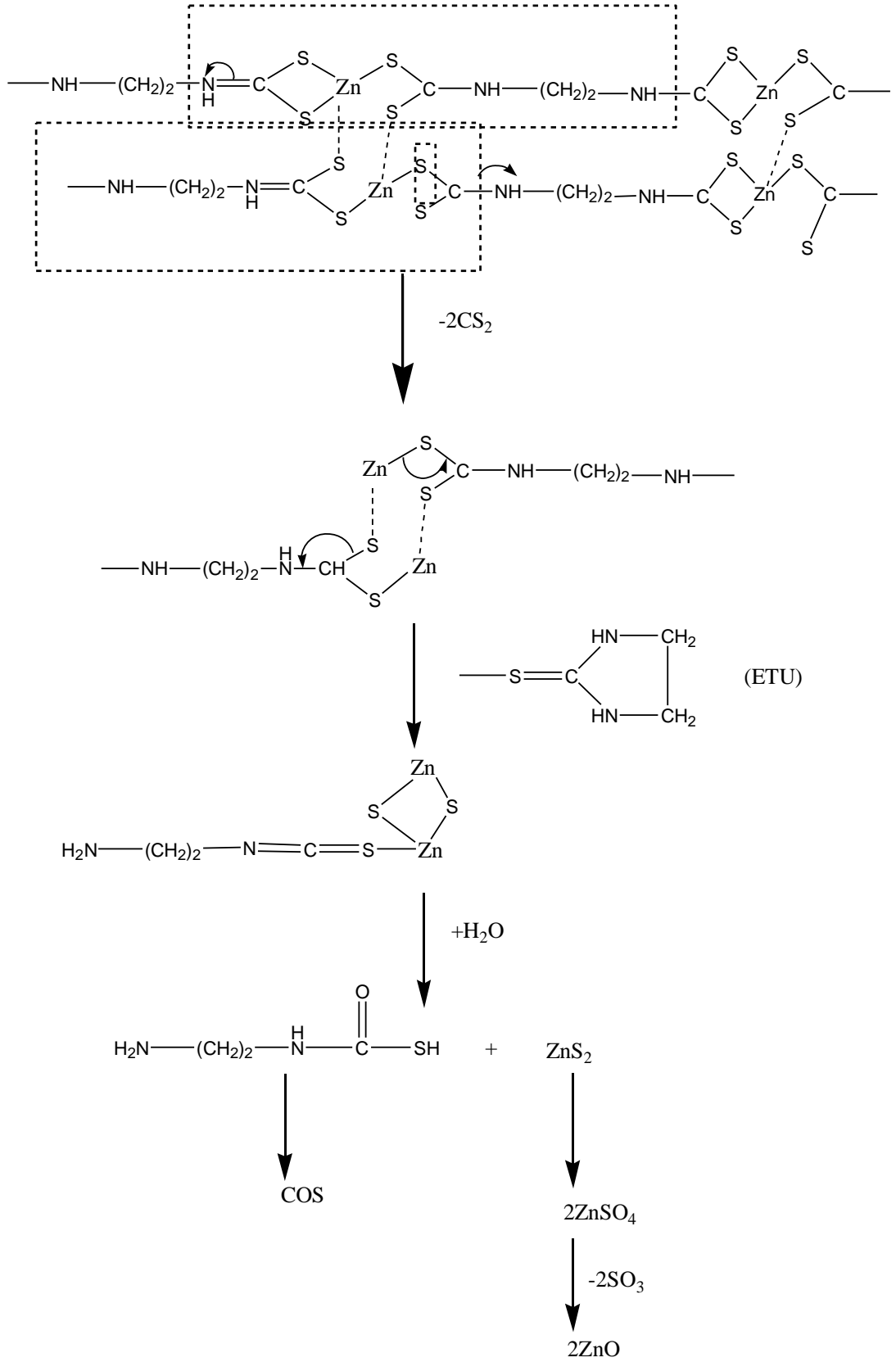
Zineb suda çözünmez. Suda kararsızdır ve hızlı bir şekilde hidrolize uğrayarak ETU'yu ve diğer bileşikleri oluşturur [25].

1.1.1.2.3 Bitkilerde bozunması

Tütün gibi çinkoya duyarlı bitkiler dışındaki bitkiler için zehirli değildir. Nadiren armut bu fungusitten zarar görebilir. Zinebin bitkilerdeki başlıca metaboliti ETU'dur [25].

1.1.1.2.4 Isıl Bozunması

Daha önce de ifade edildiği gibi zineb, erimeden 157 °C'de bozunmaya uğramaktadır. Wang ve ark. (1993) zinebi ısı bozunma mekanizmasını incelemişler ve bozunmanın 4 aşamada meydana geldiğini ifade etmişlerdir [26]. Şekil 1.3'de gösterilen mekanizmaya göre zinebin ısı bozunması sonucunda ETU ve CS₂ oluşmaktadır.



Şekil 1.3 Zinebin ısı bozunma mekanizması (Wang ve ark.'dan (1993) alınmıştır.) [26]

1.1.1 Nabamın Özellikleri

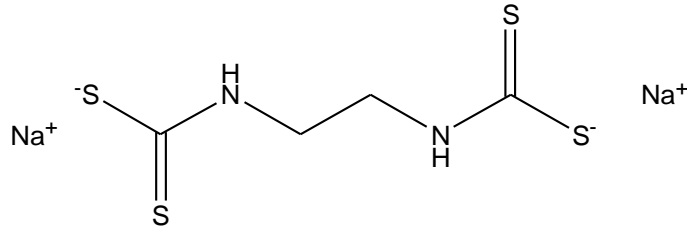
Nabam, su soğutma sistemleri, petrol çıkarmada sondaj cihazındaki dengeyi sağlayıcı sıvı ve enjeksiyon suyu, kâğıt üretimi, petrol depolama tanklarının dibinde bulunan su ve besin işleme süreçlerinde kullanılan su sistemlerinde (şeker fabrikalarında) alg oluşumunu ve su yüzeyinde bakteri ve mantar birikmesini önlemek amacıyla kullanılan bir fungusittir [27].

AMA-9, AMA-30, AMA-31, Alcotreat MOS, Alcotreat LOS, Aquatreat DNM-30, Aquatreat DN-30, Aquatreat DNM-9, Aquatreat DNM-360, Aquatreat DNM-25E, Aquatreat DNM-25L, Aquatreat DNM-80, Amersperse 280 isimleri ile piyasada bulunmaktadır.

1.1.1.1 Fiziksel Özellikleri

Sarı-amber renkli kristallere ve hafif keskin bir kokuya sahip olan bir katıdır (Şekil 1.4). Erimesinden önce bozunmaya uğrar ve uçucu değildir .

Nabam teknik olarak piyasada bulunmamaktadır. Genellikle %30 nabam içeren çözeltiler olarak bulunur. Mol kütlesi 256.30 g/mol, sudaki çözünürlüğü 40 g/mL'dir. Aseton, ksilen ve etil asetatta çözünmez [28].



Şekil 1.4 Nabamın kimyasal yapısı

1.1.1.2 Doğadaki Dönüşümleri

1.1.1.2.1 Toprakta ve Yer Altı Sularında Bozunması

Nabamın ETU dışındaki bozunma ürünleri doğada kalıcı değildirler. Kimyasal ve mikrobik bozunmaya uğrayabilirler. ETU da mikrobik bozunmaya uğrayabilir, ancak hidroliz ve foto-bozunmaya karşı dirençlidir. ETU oksijensiz ortamlarda kalıcıdır, oksijenli ortamda laboratuvar yarı ömrü 2 gün iken oksijensiz ortamda 149 güne çıkmaktadır. Toprağa adsorplanmaz ve suda çok iyi çözünür. Bu nedenle de yer altı ve yüzey sularını kirletme riski oldukça yüksektir [27].

1.1.1.2.2 Suda Bozunması

Nabamın sulu ortamdaki bozunması hidrolitik reaksiyonlarla gerçekleşir ve reaksiyonlar sonunda etilenbisizosiyanat (EBİS) oluşur ve bu maddenin bozunmasıyla da ETU ve etilenüre (EU) oluşur. Sulu ortamlarda gerçekleşen hidrolizde ve fotolizde, pH 9'da ETU miktarı en üst düzeye çıkar ve bu pH ETU'nun en kararlı olduğu pH'dir. Ancak tüm pH'lerde ETU miktarı zamanla artış gösterir [27].

1.1.1.2.3 Isıl Bozunması

Diğer EBDC pestisitler gibi Nabam da ısıl bozunma sonucunda ETU'ya dönüşmektedir [27].

1.1.2 Zineb, Nabam ve ETU'nun Canlılara Etkileri

1.1.2.1 Zinebin Toksik Etkileri

Zinebin zararlı etkilerine yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda, ağız yoluyla alınması durumunda çok az zehirli etkilere sahip olduğu, bir doz alındıktan sonra farelerde tüy dökülmesi, hiperaktivite, kas miktarında azalma gibi etkilerde bulunduğu tespit edilmiştir. Koyunlara iki hafta süreyle aynı miktarda zineb verildiğinde ise 3 hafta sonunda ölümler görülmüştür. Ayrıca ağız yoluyla

alındığında hapşırma, öksürme, burun ya da boğazda kızarıklık gibi alerjik etkiler görülmekte ve hafif şiddette anemi ya da halsizliğe de rastlanılabilmektedir [25].

Zineb ile uzun süre temas edilmesi durumunda ise özellikle tiroit bezinin büyüklüğü ya da kütlesinde artış meydana gelmektedir. Ayrıca böbreklerde patojenik bozukluklar, karaciğer enzimlerinde değişimler gözlenebilmekte ve hamilelerde düşüğe neden olabilmektedir. Uzun süreli temas sonunda deri yanıkları da oluşabilmektedir. Düşük miktarda zineb alımı sonucunda kanserojen etkiler görülmemekle birlikte çok yüksek dozlarının tümör oluşumuna yol açabildiği ve vücuda alındıktan kısa bir süre sonra atıldığı, ancak metabolizmada CS₂ ve ETU'ya dönüştüğü tespit edilmiştir [25]. Zinebin gen mutasyonuna neden olup olmadığının incelendiği bir çalışmada, oral yolla vücuda alındığında yeterince absorplanmadığı ve buna bağlı olarak da mutajenik bir etki göstermediği ifade edilmiştir [29]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) zinebi normal kullanımda zarar vermeyecek pestisit olarak değerlendirmektedir [30].

1.1.2.2 Nabamın Toksik Etkileri

Fareler ile gerçekleştirilen çalışmalarda diğer EBDC pestisitlerde olduğu gibi nabamın da tiroit ve karaciğer rahatsızlıklarına yol açtığı, hamile farelerde fetusun beyin yapısında bozulmalara neden olduğu, böbrek tümörü oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca farelere verilen nabamın ETU şeklinde idrardan atıldığı tespit edilmiştir [28].

EPA tarafından sanayide kullanılmak üzere kaydedilen ve besin maddelerinde kullanılmayan nabamın insan sağlığını nasıl tehdit edebileceği değerlendirilmemiş ve etkilerinin özellikle bozunma ürünü olan ETU'dan kaynaklanacağı ifade edilmiştir. Bununla birlikte nabam şeker endüstrisinde kullanılmaktadır ve suya bu maddenin katılması sırasında işçiler bu maddeye maruz kalabilirler [27]. WHO de nabamı orta derecede zararlı bir pestisit olarak sınıflandırmıştır [30].

Görüldüğü gibi hem zineb hem de nabam insan sağlığına oldukça zarar verebilecek olan maddelerdir. Üstelik bu maddelerin ve genel anlamda tüm EBDC pestisitlerin bozunma ürünleri olan ETU, pestisitlerle birlikte safsızlık olarak

bulunması yanında ısıl etkiler ve metabolik reaksiyonlar sonucunda da canlıların vücuduna geçebilmekte ya da orada oluşabilmektedir. Ayrıca ETU, zinebten çok daha zehirli olan bir maddedir [31]. Bu nedenle de zineb ve nabam ile birlikte ETU'nun duyar bir yöntemle analizi büyük önem taşımaktadır.

1.2 Pestisit Analizlerinde Gerçekleştirilen Örnek Hazırlama Uygulamaları

Lee & Richman (2002) tarım ürünlerinde pestisit analizleri gerçekleştirilirken uygulanan 5 aşama olduğunu ifade etmektedir:

- **Örneğin işlenmesi:** Örneğin, küçük parçalar halinde doğranarak, blender ya da mikser ile homojen hale getirilmesi
- **Ekstraksiyon:** Analitin uygun bir çözücü/çözücü karışımına alınması
- **Saflaştırma (temizleme):** Örnekteki matriks bileşenlerinin uzaklaştırılması ve analitin zenginleştirilmesi
- **Ayırma ve belirleme:** Analitlerin tayin edilecek duruma getirilme ve tayin edilmesi
- **Doğrulama:** Aynı analitin farklı yollarla analiz edilerek sonuçların karşılaştırılması [32].

Farklı yöntemlerle zineb tayininin gerçekleştirildiği makalelerde de bu tipik basamakların genellikle kullanıldığı görülmektedir. Malik & Rao (1998) zineb ve maneb tayini için geliştirdikleri polarografik zineb tayin yöntemini ticari örneklere uygulamışlardır [33]. Bu çalışmada zineb ya da maneb'in ekstraksiyonu sırasında çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır. Zineb ve maneb'in polarografik tayinlerinin yapıldığı başka bir çalışmada da aseton-formamid karışımı çözücü olarak kullanılmıştır [34].

Walash, Belal, Metwally, & Hefnawy (1993) geliştirdikleri spektrofotometrik zineb tayin yönteminde örnek uygulamasını domates örnekleri ile gerçekleştirmişlerdir. Örnek hazırlama aşamasında doğradıkları domates örneklerini yöntem için kullandıkları reaktiflerle birlikte ultrasonik banyoda karıştırarak

homojenize etmişlerdir. Örneklerin kısmını ise buchner hunisi yardımıyla süzmüşlerdir [35]. Kapoor ve arkadaşları (1994) tarafından manebin spektrofotometrik tayinine yönelik gerçekleştirilen bir çalışmada da domates örneklerine maneb püskürtüldükten 15 dk sonra, örnekler doğranarak bir mikserde homojenleştirilmiş, DMSO ile ekstraksiyon işleminin ardından ekstrakt 2 ml kalıncaya kadar buharlaştırılmış, kalan çözücü oda sıcaklığında hava üflenerek uzaklaştırılmıştır [36].

Kolankaya ve arkadaşları (1989) domates bitkisi ve topraktaki maneb ve ETU analizine yönelik çalışmalarında domates bitkisini 100 ml metanol ile yüksek hızda 2 dk. parçalamışlar ve sohlex ekstraksiyonu ile 20 saat ekstrakte etmişlerdir. Örneğin vakum altında süzülmesinden sonra 5 ml 'ye kadar buharlaştırılmış ve kalıntı bütanol-etanol-su (120:33:57) karışımı kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile ayrılmıştır [37]. Sebze örneklerindeki ETU miktarını belirlemeye yönelik başka bir çalışmada da benzer işlemler uygulanmış, çözücü olarak da yine metanol kullanılmıştır. Temizleme aşamasında ise katı faz ekstraksiyonu kullanılmış ve bu aşamada çözücü olarak diklormetan kullanılmıştır. Bu çalışmada örnekteki çözücü 1 ml ye kadar rotary evaporatörde buharlaştırıldıktan sonra çok yavaş N₂ geçişi sağlanarak örnekten çözücünün tamamen uzaklaştırılması sağlanmış. Domates ve domates ürünlerindeki ETU ve PTU analizinde ise ekstraksiyon aşamasında Extrelut 1 kolon, çözücü olarak diklormetan ve metanol karışımı (98:2) kullanılırken temizleme aşamasında C18 katı faz kartuşu ve metanol kullanılmıştır [38].

Lo, Ho, & Hung, (1996) zinebin HPLC ile belirlenmesi ile ilgili çalışmalarında Lichrospher 60 RP kolon ve elüsyon çözeltisi olarak da asetonitril-su (3:2) karışımı kullanmışlardır [39].

1.3 Ditiyokarbamat Pestisitlerin Analizi

EBDC pestisitlerin analizine yönelik ilk çalışmalar, pestisitlerin asidik ortamda hidrolizi sonucu oluşan CS₂'ün belirlenmesine dayanmaktadır. Clarke ve ark. (1951) EBDC pestisitlerden oluşan CS₂'ün iyotla volumetrik titrasyonuna dayanan bir yöntem geliştirmişler ve geliştirdikleri yöntemi patates örneklerine

uygulamışlardır. Araştırmacılar patates örneklerinde geri kazanımlarının % 10-% 20 civarında olduğunu ifade etmişlerdir [40]. Lowen (1951), Clarke ve arkadaşlarının (1951) kullandığı reaksiyonla elde ettiği CS₂'ü bakır-asetat-dietilamin çözeltisinden geçirerek sarı renkli bir çözelti elde etmiş ve bu çözeltideki CS₂ miktarını kolorimetrik olarak tayin etmiştir. Lowen bu yöntemle domates ve çeşitli sebzelerde zineb, ferbam ve ziram analizi gerçekleştirmiş ve domateste zineb geri kazanımını % 75 olarak belirlemiştir [41]. EBDC analizine yönelik daha duyar çalışmalar ise spektroskopik, kromatografik ve voltammetrik yöntemler gibi diğer aletli analiz yöntemler ile gerçekleştirilmiştir.

1.3.1 Ditiyokarbamat Pestisitlerin Spektroskopik Yöntemler ile Tayini

Ditiyokarbamat pestisitlerin spektroskopik yöntemlerle analizinde, ilk etapta pestisit bir kompleksi oluşturulmakta ve sonra tayini gerçekleştirilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde ise, kompleks oluşturma işleminin farklı şekillerde gerçekleştirilebildiği görülmektedir.

Ditiyokarbamat pestisitlerin organik maddelerle kompleks oluşturmalarının sağlandığı çalışmalarda, uygun çözücü varlığında ve pH'de pestisite organik bir madde eklenmekte ve oluşan ürünün spektrumundan yola çıkılarak pestisit derişimi belirlenmeye çalışılmaktadır (Tablo 1.2).

Tablo 1.2 Bazı ditiyokarbamat pestisitlerin organik madde ile kompleksinin oluşturularak analiz edildiği spektroskopik yöntemler

Analit	Organik madde	Çalışma aralığı (µg/mL)	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
Maneb Zineb ETU	2-6 dibromokinon klorimid	2-14 2-25 10-100	Domates Salatalık	89-98	[35]
Maneb Zineb ETU	2-6 diklorokinon klorimid	2-18 2-35 10-120	Domates Salatalık	89-98	[35]
Ziram		0.2-0.6	Buğday Pirinç		
Thiram	Hematoksilin	0.2-3.4	Patates Domates	95-98	[42]
Zineb		0.6-4.8	Lahana Su		
Ziram	Rodamin 6G	0.05-1.0	Patates Lahana Buğday	95.2-98.8	[43]
Ziram	Hidroksiamidin 4-[2- piridilazo)naftol	--	Ticari örnekler Besin maddeleri	--	[44]
Ferbam	Phen, TPB	22.4-372.9 µg	Pirinç Buğday	-	[45]
Ziram Zineb	(1,2'-piridilazo)- 2-naftol	0.2-2.2 0.5-1.98	Tahıl Patates Ticari örnekler	97.5- 100.8	[46]
Ziram Zineb Ferbam	Fenilfluoron	0.2-3.0 0.2-2.7 0.3-10.0	Lahana Patates	- - -	[47]

Spektroskopik olarak tayin edilebilecek bir kompleks oluşturmanın bir diğer yolu da DC pestisitinin yapısındaki metalin bakır ya da molibden gibi başka bir metal ile yer değiştirmesinin sağlanmasıdır (Tablo 1.3). Bu yolla gerçekleştirilen çalışmalarda ditiyokarbamat pestisitlerin asidik ortamda hidrolizi sonucu oluşan CS₂ vasıtasıyla gerçekleştirilen yöntemlere göre daha duyar sonuçlar elde edildiği ifade edilmektedir [48, 49].

Tablo 1.3 Metal iyonları ile kompleks oluşumuna dayanan spektroskopik yöntemler

Analit	Metal iyonu	Çalışma aralığı (mg/L)	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
Thiram	Bakır (II)	0.05-0.16	--	--	[44]
Thiram	Bakır (II)	0.44-13.25	--	--	[48]
Zineb	Sodyum molibdat	2-40	Buğday Pirinç Lahana	97-100	[49]
Thiram	Bakır (II)	--	--	--	[50]

CS₂ oluşumuna dayanan yöntemler ise iki gruba ayrılmaktadır. İlk gruptaki çalışmalarda DC pestisitinin asidik ortamda hidrolizi ile CS₂ elde edilmekte oluşan CS₂ Cu(II) bileşikler gibi bileşiklerle etkileştirilerek renk veren kompleksler oluşturulmaktadır. Diğer gruptaki çalışmalarda ise CS₂ alkolde çözülmüş NaOH ya da KOH ile etkileştirilerek metil ksantat oluşumu sağlanmakta ve bu bileşik üzerinden analiz gerçekleştirilmektedir (Tablo 1.4).

Tablo 1.4 DC pestisitlerin CS₂ oluşumuna dayanan spektrofotometrik tayin yöntemleri

Analit	Reaktif	Çalışma aralığı (µg/mL)	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
Maneb	--	--	Elma Patates	86-99	[44]
Thiram	Pb(CH ₃ COO) ₂ SnCl ₂ KOH	0.14-1.12	Domates	95-100	[51]
Zineb	KIO ₃	0.04-0.32	Su		
Ziram	N- klorosüksinimid,	0.02-0.24	Sebze		
Thiram	Leuko kristal moru	0.02-0.20	Tahıl Biyolojik örnekler--	93-98	[52]
Maneb	Pb(CH ₃ COO) ₂ SnCl ₂ KOH	--	Domates	--	[53]

Bütün bu yöntemlerin yanı sıra Moros ve ark. (2007) mankozebin FTIR ile analizini gerçekleştirmişler ve geliştirdikleri yöntemi HPLC ile kıyaslamışlardır. Geliştirilen yöntemin katı örneklerle uygulanabiliyor olması ve herhangi bir örnek hazırlama basamağı içermiyor olmasını da bir avantaj olarak vurgulamışlardır [54].

1.3.2 EBDC Pestisitlerin Kromatografik Yöntemlerle Tayini

EBDC pestisitlerin kromatografik tayin yöntemleri incelendiğinde, zinebin sıvı kromatografisi ile tayininde önce EDTA ile reaksiyona girerek çözünebilir bir formunun oluşturulduğu ve ardından da metil iyodür ile tepkimeye sokularak metil türevinin oluşturulduğu görülmektedir [39, 55]. EBDC pestisitlerin metaboliti olan ETU ise gaz kromatografik yöntemleri ile tayininde uçucu türevlerine dönüştürülürken sıvı kromatografisinde doğrudan tayin edilebilmektedir. Tablo 1.5'de bazı EBDC pestisitlerin kromatografik tayin yöntemleri özetlenmektedir.

Tablo 1.5 EBDC pestisitlerin kromatografik tayin yöntemleri

Analit	Tayin yöntemi	Reaktif	Hareketli faz	Çalışma aralığı	Örnek	Geri kazanım (%)	Ref.
ETU	HPLC-ED	-	MetOH: H ₂ O	0.3-5.0 ng	Domates Salatalık	84	[38]
Propineb Zineb Maneb Mankozeb	HPLC-MS /HPLC-UV	EDTA, CH ₃ I	Su: AcN	-	Ticari pestisitler	-	[39]
Maneb	LC -MS	EDTA-4Na, (CH ₃ O) ₂ SO ₂	Formik asit: H ₂ O/ Formik asit:metanol	-	Trabzonhurması Armut Çilek Mandalina Salatalık Yeşil salata Lahana Ispanak	71-101	[55]
ETU	LC -MS	-	Formik asit: AcN	0-50 µg/L	İnsan idrarı	97-131	[56]
ETU	LC-ED	-	NaAc:AcH	0.3-50 mg	Domates ürünleri Meyve püreleri	-	[57]
ETU	LC-ED	-	AcN:KH ₂ PO ₄	0.5-100 ng	Kavun ağacı Muz Yer altı suyu	80-112	[58]
Maneb	LC-DAD UV	-	SDS: MetOH:AcN	0.1-5.0 mg/L	Domates	-	[59]
ETU	LC-ED	-	0.025 M fosfat tamponu, 0.02 M asetat tamponu, 0.04 M asetat tamponu	0.4-1500 ng	Bira Şarap Meyve suyu	90-98	[60]
ETU	HPLC-UV	-	etOH: NH ₄ OH (heksanda)	-	Fare idrarı	-	[61]
ETU	LC-DAD UV	-	H ₂ O: AcN	0.012-0.300 mg/kg	Badem	75	[62]
Maneb					Domates Patates Kabak Salatalık	103 94 91 92	
ETU	GC	1 brom bütan	NaCl	-	Domates Patates Kabak Salatalık	96 79 74 103 89	[63]

1.3.3 EBDC Pestisitlerin Analizinde Spektroskopik ve Kromatografik Yöntemlerde Karşılaşılan Sorunlar

Pek çok pestisit türünde olduğu gibi EBDC pestisitlerin tayinlerinde de yaygın bir şekilde kullanılan kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlerin avantajları yanında bazı olumsuz yanları da mevcuttur: öncelikle bu yöntemlerin çoğu zaman alıcıdır, tamamıyla kontrol edilemeyen basamaklar içerirler ve birçoğunu farklı örneklere uygulamak mümkün olamamaktadır [64].

Spektrofotometrik yöntemler, genellikle renkli bileşiklerin oluşumuna dayanmaktadır. Oluşan rengin örnekteki metalin türü ve derişimine bağlı olması ise doğruluğu etkileyebilmektedir [39]. CS₂ oluşumuna dayanan yöntemler ise ditiyokarbamatların ayrı ayrı belirlenmesini mümkün kılmamaktadırlar [65]. Bu yöntemler ditiyokarbamat ligandlarını ayırt edememektedirler, bu nedenle de aminoasitler gibi ditiyokarbamat metabolitlerinin girişim etkisinde bulunma ihtimalleri ortaya çıkmaktadır [46, 66]. Ayrıca EBDC pestisitler ile birlikte fungusit olarak kullanılan bazı bakır tuzları da geri kazanımın düşmesine neden olabilmektedir [65].

HPLC yöntemleri ise hem zehirli hem de pahalı çözücülerin kullanılmasını gerektirmekte [46] ve ayrıca bu yöntemlerle zineb, maneb ve mankozebin ayrı ayrı tayin edilmesi mümkün olmamaktadır [39].

1.3.4 EBDC Pestisitlerin Analizinde Voltammetrik Yöntemler

EBDC pestisitlerinin yapısında -SH gruplarının bulunması, bu pestisitlerin diğer yöntemlere kıyasla çok daha düşük bir maliyete sahip olan, çok daha az örnekle çalışmanın mümkün olduğu ve çok daha duyar tayinlerin gerçekleştirilebildiği, seçicilik ve doğruluklarının iyi olduğu voltammetrik yöntemlerle tayin edilmelerini mümkün kılmaktadır.

Mathew ve arkadaşları (1996) bir dimetil ditiyokarbamat olan Ziramın anodik sıyırma voltammetrisi ile tayinini gerçekleştirmişler ve yöntemi pirinç örneklerine

uygulamışlardır. Yöntemin doğrusal aralığını 10-600 ppb olarak bulurlarken pirinç örneklerindeki ziramın geri kazanımını da %95-99 aralığında bulmuşlardır [67].

Rao ve Verma (1990) zineb ve manebin polarografik olarak tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemin doğrusal aralığı 0.09-0.72 mM olarak verilmiş iken [34], aynı grup tarafından asetonitril-su karışımı kullanılarak gerçekleştirilen başka bir çalışmada doğrusal aralık 0.085-0.75 mM olarak bulunmuştur [33].

Zinebin voltammetrik olarak tayinine dayanan bir çalışmada ise Lin ve arkadaşları (1999) adsorptif sıyırma voltammetrisini kullanarak bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde, zineb pH'si 5.0 olan asetat tamponunda çözülmüş ve voltammogramlar yine pH'si 5.0 olan asetat tamponunda alınmıştır. 10 mL asetat tamponundaki zineb çözeltisinden 10 dk. boyunca argon gazı geçirildikten sonra 400 rpm'de karıştırılarak -300 mV'da biriktirme yapılmış ve biriktirilen madde katodik sıyırma ile elektrottan uzaklaştırılmıştır. Bu yöntemin gözlenebilme sınırı 1 nM, doğrusallık sınırı ise 1µM olarak verilmiştir. Girişim denemelerinde, bakır (II), kurşun (II), kadmiyum (II), demir (II), hemoglobin, sodyum dodesil sülfat, jelâtin, humik asit ve kamforun girişim yaptığı belirlenmiştir [68].

Başka bir EBDC pestisiti olan nabamın kobalt (II) ftalosiyanın (CoFS) modifiye karbon mürekkep elektrotundaki tayininde ise karbon mürekkebine CoFS karıştırılmış ve karışım camsı karbon elektrot üzerine damlatılmıştır. Elektrot açık havada 15 dakika kurutulduktan sonra Nabama ait voltammogramlar alınmıştır. Ölçümler pH'si 9.0 olan 0.1 M fosfat tamponunda ve % 2 CoFS içeren mürekkep elektrotta gerçekleştirilmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı 28.8 nM, doğrusal aralığı ise 2.5-36 µM olarak verilmiştir. Yönteme SDS, kamfor ve humik asidin girişimde bulunduğu belirtilmiş, ayrıca bu yolla ETU ve nabamın birlikte tayininin mümkün olduğu gösterilmiştir [69].

1.4 Voltammetri

1 cm²'den küçük bir alana sahip olan bir çalışma elektrotunun elektrolit çözeltilisine daldırıldığında polarize olduğu koşullarda, elektroda zamanla düzenli olarak değişen bir potansiyelin uygulanmasıyla oluşan akımda meydana gelen değişimin izlendiği yöntem grubuna *voltammetri* adı verilmektedir [70, 71]. Voltammetride akım-potansiyel ilişkilerinin belirlenmesinde kullanılan çalışma elektrotunun yanı sıra, bilinen ve sabit bir potansiyel değeri sağlayan, incelenen çözeltilinin bileşiminden etkilenmeyen, bileşimi değişmeyen ve analiz boyunca polarlanmadan kalabilen bir *karşılaştırma elektrotu* ile hücre direncinden kaynaklanan yanılırları en aza indirmek için çalışma elektrotunun potansiyelini kontrol eden ve metallerden yapılan bir *yardımcı elektrot* kullanılır [71].

Voltammetri ile özellikle potansiyel tarama moduna bağlı olarak oldukça duyar eser element analizleri ve inorganik madde tayinleri gerçekleştirilebildiği gibi elektroaktif fonksiyonel gruplar içeren organik maddelerin tayinleri de gerçekleştirilebilmektedir. Tablo 1.6'da voltammetrik olarak tayini gerçekleştirilebilen elektroaktif fonksiyonel gruplar verilmektedir.

Tablo 1.6 Voltammetrik olarak aktif fonksiyonel gruplar [71]

Katodik dalga	Anodik dalga
Aldehitler-ketonlar	Aminler
-NO	Fenoller
-NO ₂	=P-O
=C=	-SH
=C=S	-NH-CO-N ^H -
=C=N-	-NH-CS-N ^H -
-N=N-N=	-N ^H -H ₂ N
-O-O-	SC-N ^H -R
-S-S-	R ₂ H-C ^H =S
-C-Me	-NH(R) ₂
-C=N	Askorbik asit
-N=S	Dopamin
-SO	Ürik asit
-SO ₂	Epifenin
-SX	
-CX =N-X	
=P-R	

1.4.1 Voltammetrinin Çalışma Prensipleri

Bu yöntemde biri polarlanabilen diğeri polarlanmayan iki elektrot arasına pozitif yönde yada negatif yönde gittikçe artan bir potansiyel uygulanır ve uygulanan her potansiyele karşılık gelen akım ölçülür. $E = f(I)$ veya $I = f(E)$ eğrileri çizilerek akım, potansiyel ve derişim arasındaki ilişki incelenir. Bu ilişkileri gösteren akım–potansiyel eğrilerine *voltammogram* denir [72].

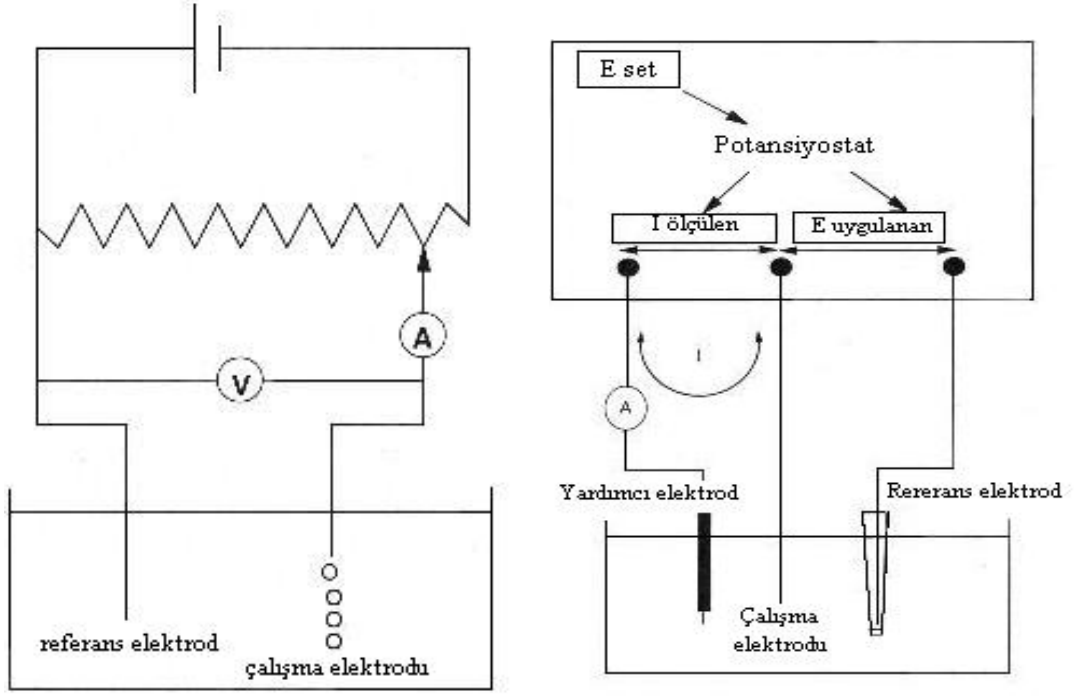
Bir voltammetrik ölçüm cihazının basit şekli Şekil 1.5’de görülmektedir. Bu şekilde çalışma elektrodu ve karşı elektrottan oluşmuş ikili elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde ohmik düşmeden kaynaklanan çalışma elektrodundaki potansiyel değişmesi söz konusudur. Bunu aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz.

Elektrokimyasal hücreler metalik iletkenler gibi yük akışına karşı direnç gösterirler. Bir elektrokimyasal hücrenin direnci (R) ile akımın (I) çarpımı hücrenin ohmik potansiyeli, IR düşüşü veya ohmik düşme olarak adlandırılır. Bu durumda elektrotun (cıva damla elektrotu) potansiyeli

$$E_{\text{gözlener}} = E_{\text{CDE}} + IR \quad \text{olacaktır.}$$

Hücrede I amperlik bir akım elde etmek için termodinamik potansiyelden IR volt kadar daha negatif potansiyel uygulamalıyız.

Ohmik düşme akımın büyük olduğu durumlarda ve organik çözücüler gibi yüksek dirence sahip çözenlerde büyük önem kazanır. Ohmik düşme bir yardımcı elektrot kullanılarak ve damlayan cıva elektrot-çözelti direncini minimuma indirecek şekilde yerleştirilerek ortadan kaldırılabilir. Bu elektrotun kullanılması durumunda damlayan cıva elektrotunun potansiyeli, referans elektroda karşı değerlendirilirken, damlayan cıva elektrotu ile referans elektrot arasına potansiyel farkı uygulanır. Böylece; akım damlayan cıva elektrotu ile yardımcı elektrot arasında geçer ve damlayan cıva elektrotu ile referans elektrot arasında akım geçişi olmaz [71]. Bunun sonucunda ohmik düşmenin etkisi minimuma düşürülmüş olur.



Şekil 1.5 İkili ve üçlü elektrot sistemleri

1.4.2 Voltammetrik Teknikler

Voltammetrik teknikleri direkt teknikler ve sıyırma teknikleri olarak iki grupta toplamak mümkündür. Direkt tarama tekniklerinde elektroaktif tür potansiyel taraması sırasında çalışma elektrotu üzerinde doğrudan elektrolizlenir. Bu tekniklerde yüksek derişimli örneklerde seyreltme her zaman gerekli değildir. Tayin edilecek tür derişimi mg/L düzeyinde veya daha yüksektir. Sıyırma tekniklerinde ise analiz öncesi elektroaktif tür çalışma elektrotunda biriktirilir ve daha sonra sıyırma ile analiz tamamlanır. Derişik örneklerin seyreltilmesi önerilir ve tayin edilecek tür derişimi $\mu\text{g/L}$ düzeyinde veya daha düşüktür.

1.4.2.1 Direkt Voltammetrik Teknikler

Direkt voltammetrik teknikleri,

- ✓ Tast Polarografisi
- ✓ Döngüsel Voltammetri
- ✓ Normal Puls Polarografisi
- ✓ Diferansiyel Puls Polarografisi
- ✓ Kare Dalga Voltammetrisi
- ✓ Krono-amperometri
- ✓ Normal Puls Amperometri

olarak sınıflandırılabilir. Burada diferansiyel puls polarografisi, kare dalga voltammetrisi ve döngüsel voltammetri açıklanacaktır.

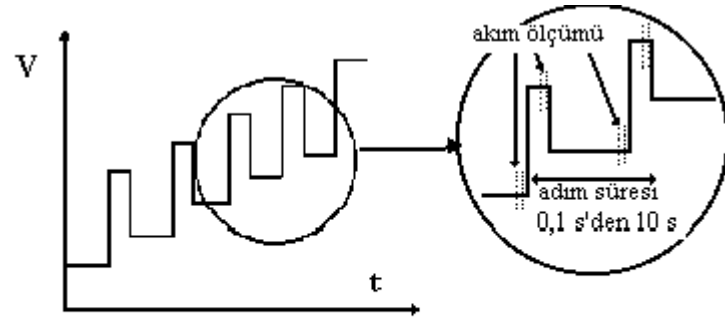
1.4.2.1.1 Diferansiyel Puls Polarografisi

Diferansiyel puls polarografisinde, Şekil 1.6'da görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisi I_1 ve diğeri ise I_2 'dir. Puls başına akımdaki fark (ΔI) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği derişimle doğru orantılıdır. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart elektrot potansiyeline yaklaşık olarak eşittir.

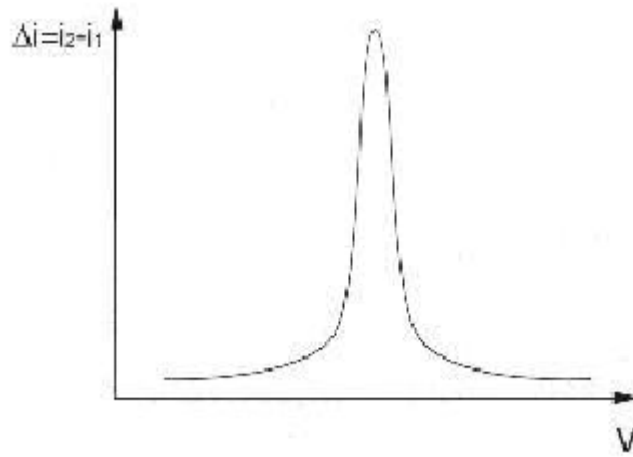
Diferansiyel puls polarografisinde pik maksimumunda ölçülen akım Δ_i ,

$$(\Delta i)_{maks} = \frac{n F A D^{1/2} C}{\pi^{1/2} (t_1 - t_2)}$$

eşitliği ile verilir.

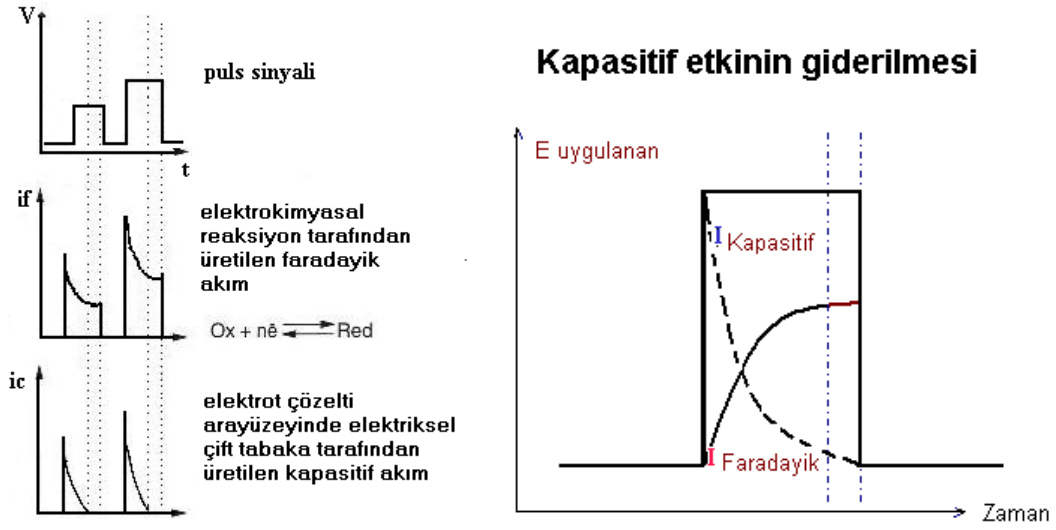


puls süresi < adım süresi



Şekil 1.6 Diferansiyel puls polarografisi tarama programı ve polarogramı

Diferansiyel tip polarogramın bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0.04 ile 0.05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesidir. Hâlbuki klasik ve normal puls polarografisi için, yarı dalga potansiyeli farkı en az 0.2 V olmalıdır. Aksi takdirde dalgalarda iyi bir çözüm elde edilemez. Ancak daha önemlisi, Şekil 1.7'de görüldüğü gibi diferansiyel puls polarografisi, faradayik akımın artması ve faradayik olmayan akımın azalması sebebiyle polarografik yöntemin duyarlılığını artırır. Genellikle diferansiyel puls polarografisinin gözlenebilirlik sınırı klasik polarografinin sınırlarından 100-1000 kat daha düşük olup 10^{-7} – 10^{-8} M arasındadır [73].

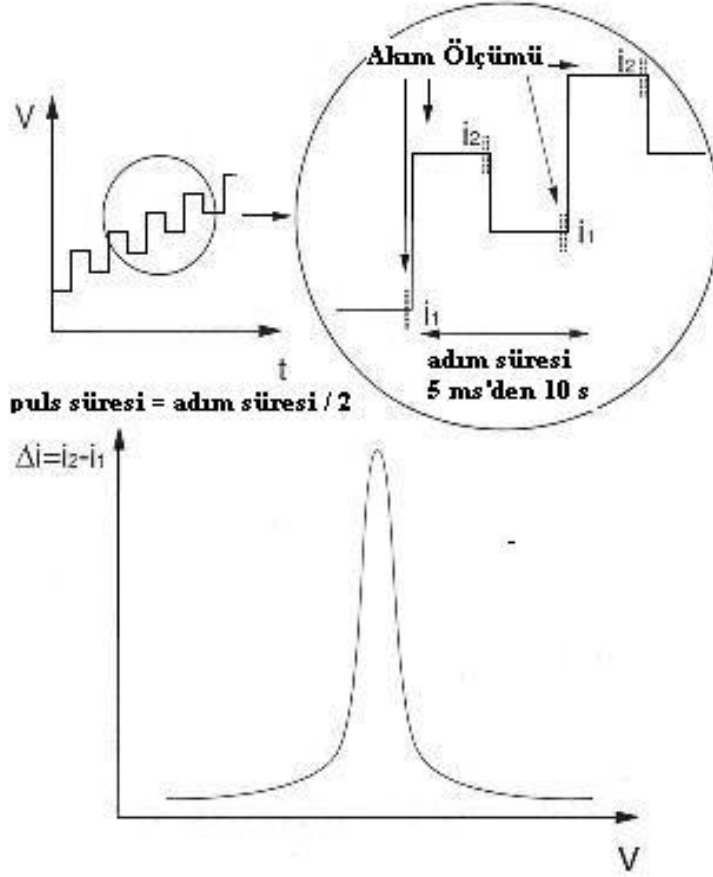


Şekil 1.7 Faradayik ve kapasitif akımların cıva damlasının büyümesine bağlı olarak değişimi

1.4.2.1.2 Kare Dalga Voltammetrisi

Kare dalga voltammetrisinde kullanılan tarama programı Şekil 1.8'deki gibidir. Akım her bir kare dalga pulsunun sonunda ve bir sonraki puls uygulamadan hemen önce ölçülür. Diferansiyel puls polarografisinde olduğu gibi polarogram bir klasik polarogramın birinci türevinin şekline benzer.

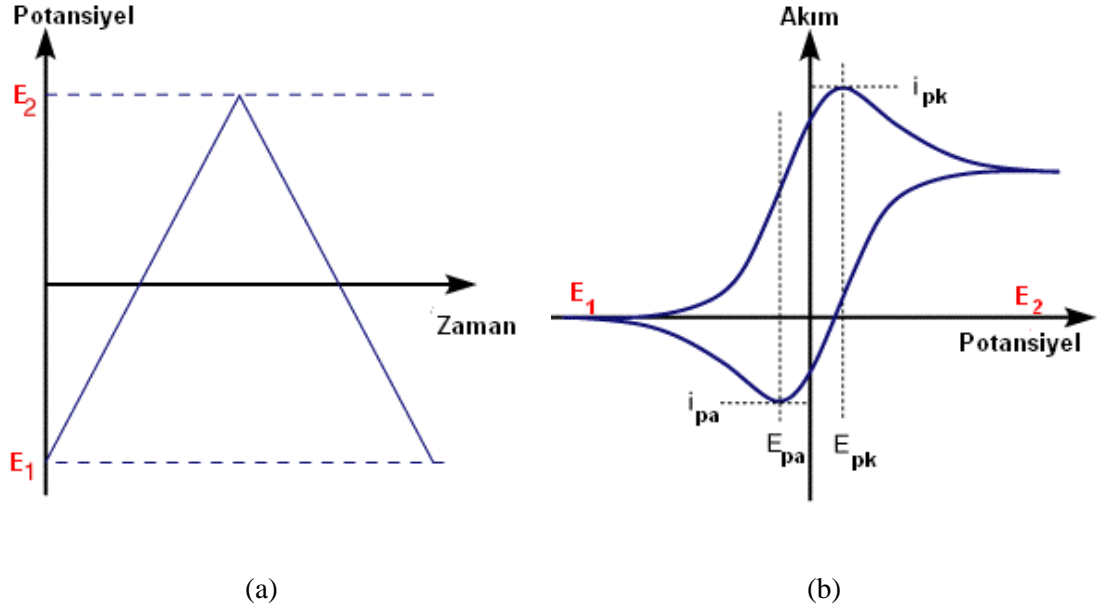
Puls polarografi ve diferansiyel polarografiden farklı olarak tüm tarama kare dalga voltammetrisi sırasında tek bir damla üzerinde elde edilir. Kare dalga voltammetrisinin en önemli avantajı son derece hızlı ve duyarlı bir yöntem olmasıdır [71, 74]. Kare dalga voltammetrisi bir sıvı kromatografisinden alınan bileşiklerin saptanmasında da kullanılabilir [71].



Şekil 1.8 Kare-Dalga voltammetrisi tarama programı ve voltammogramı

1.4.2.1.3 Döngüsel Voltammetri

Döngüsel voltammetride potansiyel E_1 değerinden E_2 değerine kadar belli bir hızda tarandıktan sonra, ara verilmeden tarama yönü tersine çevrilir veya E_2 değerine ya da başka bir E_3 değerine kadar çoğunlukla yine aynı hızda tarama gerçekleştirilir (Şekil 1.9). Bu teknik yardımıyla bir anlamda elektrokimyasal spektrum denilebilecek ve kimyasal proseslerin gerçekleştiği potansiyelleri gösteren bir voltammogram hızlı bir şekilde elde edilir. Bu yolla tarama hızına bağlılıktan yararlanılarak, eşleşmiş homojen tepkimelerin etkisi kolaylıkla aydınlatılabilir ve adsorpsiyon gibi diğer eşlik edebilecek olaylar da tanımlanabilir [75]. Ayrıca ardışık taramalar kaydedilerek ve döngüler arasındaki farklanmalardan yararlanılarak elektrot tepkime mekanizmalarına ilişkin ipuçları elde edilebilir [70].

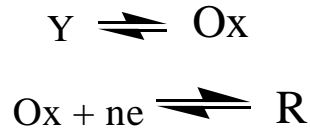


Şekil 1.9 (a) Döngüsel voltammetrideki potansiyel tarama şekli (b) bir döngüsel voltammogram örneği

1.4.2.1.3.1 Döngüsel Voltammetride Mekanizma Aydınlatma

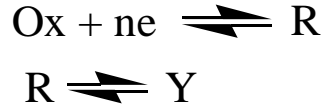
Mekanizma türleri elektrokimyasal (E) ve kimyasal tepkimenin (C) sırası gözetilerek aydınlatılır.

CE mekanizmasına ilişkin tepkimeler,



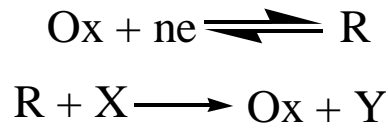
olarak yazılabilir. Kimyasal tepkimenin yavaş ve elektron aktarımının tersinir olduğu koşulda döngüsel pikler tümüyle kinetik denetimli olacaktır. Eğer kimyasal tepkime çok yavaş ise indirgenen tür çok az oluşacağından döngüsel voltammogramda pik gözlenmez. Kimyasal tepkime çok hızlı ise bu kez indirgenen tür çözelti içinde çok hızlı oluşacak ve oluşan türün elektrot yüzeyine difüzyonu tarafından belirlenen büyüklükte tersinir pikler gözlenecektir.

EC mekanizmaları ise önce Ox türünün elektrot yüzeyinde indirgenmesi ve ardından oluşan R türünün kimyasal tepkimeye uğraması basamaklarını içerir.



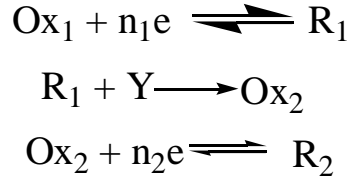
Elektron aktarımı tümüyle tersinmez ise kimyasal tepkimenin voltammograma bir etkisi söz konusu değildir. Elektron aktarımının tersinir ve kimyasal tepkimenin tersinmez olduğu koşul dikkate alındığında tarama hızının voltammograma etkisi büyük olur. Düşük tarama hızlarında elektrokimyasal tepkime ürünü geri tarama sırasında kimyasal tepkimeye uğrar ve elektrot yüzeyindeki derişimi azalır. Çok yavaş tarama hızlarında tersinir pik gözlenmez. Ayrıca katodik pik potansiyelinin de pozitif değerlere kaydığı gözlenir. Bunun nedeni kimyasal tepkime ile oluşan R türünün yüzey derişiminin azalması ve yüzeydeki Nerstian dengenin bozulmasıdır. Tarama hızı arttırıldıkça pik potansiyeli tarama hızındaki her 10 katlık bir artış için 30/n mV daha negatif değerlere kayar. Öte yandan tarama hızındaki artış ile kat edilen potansiyel aralığının zaman skalası daralacak ve oluşan R kimyasal tepkimeye fırsat bulamadan yükseltgenecektir. Böylelikle anodik pik gözlenmeye başlar ve tarama hızı ile pik yüksekliği giderek artar. Anodik pik gözlendikten sonra katodik pik yüksekliğindeki kayma azalır.

Katalitik mekanizma ise Ox türünün R türüne indirgendikten sonra kimyasal bir tepkime ile yeniden Ox türüne dönüşmesi basamaklarını içerir.



Kimyasal tepkimeye giren X türünün derişimi yeterince yüksek tutularak deneme Ox türünün derişimine bağımlı hale getirilir. Elektron aktarımı tersinir olduğu koşulda kimyasal tepkimenin hız sabiti küçük ise bir etkisi gözlenmez ve tersinir bir voltammogram elde edilir. Eğer hız sabiti büyük ise yavaş taramalarda Ox türü kimyasal tepkime ile de oluşacağından katodik pikte artış ve anodik pikte ise azalma gözlenir. Çok yavaş taramalarda ise anodik pik tümüyle kaybolur ve katodik eğri bir plato şeklinde sabitlenir.

ECE mekanizması ise benzer ardıl tepkime basamakları içerir.



Elektron aktarımının tersinir ve kimyasal tepkimenin tersinmez olduğu koşulu dikkate alırsak, kimyasal tepkimenin görece hızı önem kazanacaktır. Eğer kimyasal tepkime kütle aktarımından daha hızlı yürüyorsa bu koşulda n_1+n_2 elektron aktarımına ilişkin pik gözlenir. Yavaş yürüyen kimyasal tepkimeler için ise n_1 elektron aktarımı gerçekleştikten sonra ikinci indirgenme olayı için kimyasal tepkime hızı belirleyecektir. Bu durum tarama hızı artırılarak, daha belirgin biçimde gözlenebilir [70].

Tablo 1.7’de bu mekanizmalara ilişkin tanılama testleri verilmektedir [70].

Tablo 1.7 Mekanizma türlerine göre kimi parametrelerin tarama hızındaki artışla değişimi [70]

Parametre	CE	EC	ECE	Katalitik
$ i_{pik}/v^{1/2} $	azalır	artar	artar	azalır
$ i_{pa}/i_{pk} $	bir	bire yaklaşır	bire yaklaşır	bire yaklaşır
E_{pk}		Salt elektron aktarımına göre daha pozitifdir		
$ i_{pk} $				Öngörülenden büyüktür. v düşük ise sınır değere ulaşır

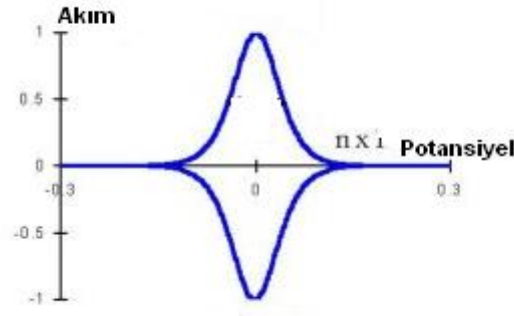
1.4.2.1.3.2 Döngüsel Voltammetri ile Adsorpsiyonun İncelenmesi

Döngüsel voltammetri, adsorpsiyonun söz konusu olduğu tepkimelerin nicel olarak incelenmesinde oldukça kullanışlı bir tekniktir. Adsorpsiyonun işe karıştığı bir tepkimenin ele alınacağı en basit durum, incelenen potansiyel aralığında sadece adsorplanmış Ox ve R türlerinin elektroaktif olduğu durumdur. Bu durum birçok nedenle ortaya çıkar, en çok bilinen biri, adsorplanmış Ox türünün indirgenme potansiyelinin çözünmüş Ox türünün indirgenme potansiyelini oldukça pozitif bir değere kaydırmasıdır. Böyle bir sistemin analizi kütle aktarım etkileri göz ardı edilebileceği için basittir. Eğer elektron aktarımı tersinirse de benzer bir döngüsel voltammogram elde edilecektir. Hem ürün hem de reaktantın ikisinin de çözeltide çözüldüğü koşulda yürüyen bir tepkime için elde edilen voltammogramlar karşılaştırıldığında büyük farklanmalar gözlenir. Pikler keskin ve simetriktir, akım hemen hemen sıfır değerinden bir pik değerine kadar artar ve sonra tekrar sıfır değerine düşer. Pikler arasındaki ayırım az ya da hiç yoktur. Aynı zamanda anodik ve katodik pik yükseklikleri eşittir. Simetrik pik elde edilme nedeni, potansiyel taramaya başlarken elektrot yüzeyinde belli miktarda adsorbe reaktantın olmasıdır. Gerçek I_p , E_p ve pik genişliği değerlerinin tümü içerilen adsorpsiyon izotermi tipine ve Ox ve R türünün bağıl adsorplanma kuvvetlerine bağlıdır. Adsorpsiyonun bir Langmuir izotermiyle açıklanabildiği durum için $E_p^a = E_p^k$ olacaktır ve pik akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$|I_p^k| = \frac{n^2 F^2 \Gamma_0}{4RT} v$$

Buradaki Γ_0 tarama başlamadan önce Ox türünün yüzey aşırısıdır. Örneğin pik akımı tarama hızı ile orantılıdır (kareköküyle değil).

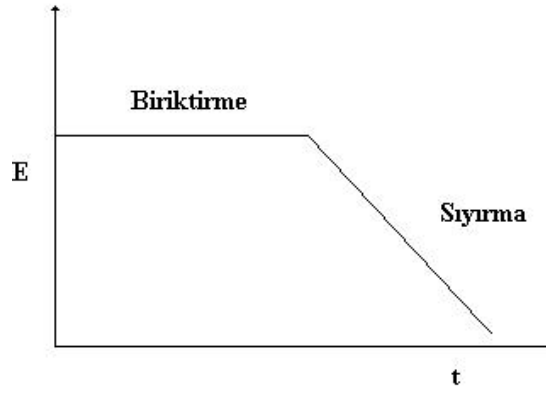
Nerstian olmayan sistemler için döngüsel voltammogramın şekli değişir. Tersinmez durum için, ileri pik simetrik olmayabilir ve geri pik yoktur. Yarı tersinir tepkimeler için ise geri bir pik vardır, ancak her iki pik de asimetriktir ve pik potansiyelleri çakışmaz [75].



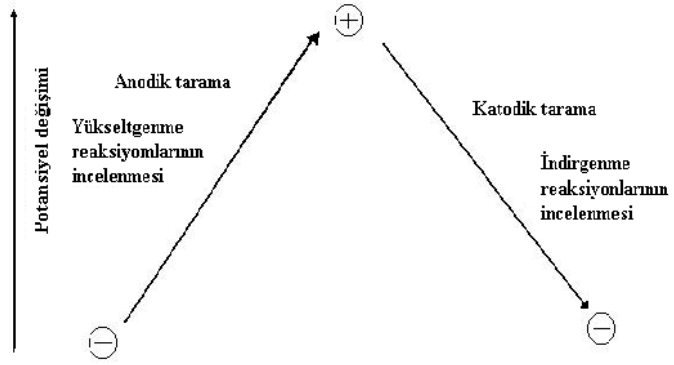
Şekil 1.10 Adsorplanmış bir tür için kuramsal döngüsel voltammogram

1.4.2.2 Voltammetrik Sıyırma Teknikleri

Sıyırma analizi terimi tayin edilen maddenin çalışma elektrotu yüzeyinde biriktirilmesinden sonra bir elektrokimyasal yöntemle bu maddenin doğrudan veya dolaylı olarak tayininin yapıldığı yöntemlerin tümüne verilen genel bir isimdir. Başarılı bir biriktirme adımı ve bilgisayar destekli, gelişmiş ölçüm tekniklerinin kombinasyonu ile duyarlılığın artırılması sıyırma analizi yöntemlerinin eser analizde oldukça önemli teknikler sınıfında yer almasını sağlamıştır. Orijinal sıyırma analizi yöntemi askıda cıva damla elektrodu yüzeyinde amalgam oluşturan metallerin katodik biriktirilmesinden sonra, pozitif yönde potansiyel taraması ile biriktirilen metalin voltammetrik tayini şeklindedir. Bu alanda 1980-1990 yılları arasındaki yenilikler sıyırma analizinin kapsam ve gücünü arttıran değişik önderiştirme yolları ve ileri ölçüm tekniklerinin gelişmesine yol açmıştır. Bunun sonucunda biriktirme ve ölçme (sıyırma) yöntemi açısından birbirinden farklı birçok değişik sıyırma analizi ortaya çıkmıştır. Sıyırma analizi, biriktirme (önderiştirme) ve sıyırma aşaması içeren iki adımlı bir işlemdir. Şekil 1.11 ve Şekil 1.12’ de genel olarak sıyırma analizinin şematik gösterimi ve potansiyel taramasının yönünün nasıl belirleneceği özetlenmiştir. Bu nedenle isimlendirilirken bu iki adımın ne şekilde yapıldığını ifade eden bir isimle birbirlerinden farklılandırılmalıdır [73].



Şekil 1.11 Sıyırma analizinin şematik gösterimi



Şekil 1.12 Potansiyel taramasının yönü

Sıyırma teknikleri,

- Anodik sıyırma voltammetrisi (ASV)
- Katodik sıyırma voltammetrisi (CSV)
- Adsorptif sıyırma voltammetrisi (AdSV)

olarak sınıflandırılmaktadır.

1.4.2.2.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi

Bu yöntemde örnek çözeltisinde bulunan analit uygun negatif potansiyelde (katodik) çalışma elektrotu yüzeyinde biriktirilmesinden sonra (biriktirme adımı), potansiyel pozitif yönde (anodik) taranır. Bu sırada biriktirilen analit tekrar yükseltgenerek çözeltiye geçerken (anodik çözünme) maddenin derişimi ile orantılı akım ölçülür. Tayin edilecek analitin mikroelektrot yüzeyinde biriktirilmesi (önderiştirilmesi) duyarlığın artmasını sağlar. Biriktirme adımında analitin %1' den daha az bir kısmı elektrot yüzeyinde toplanır, sıyırma adımında ise tekrar çözeltiye geçer.

1.4.2.2.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi

Bu yöntemde tayin edilen madde anodik olarak elektrot yüzeyinde biriktirildikten sonra katodik yönde potansiyel taraması sırasında indirgenir ve bu sırada oluşan akım ölçülür. Elektrot materyali ile az çözünür tuz oluşturabilen organik veya inorganik bileşikler varlığında çalışma elektrotuna yeterince pozitif bir potansiyelin uygulanması elektrot yüzeyinde az çözünür bileşiğin ince bir film şeklinde oluşumu ile sonuçlanır. Yöntem cıva ile az çözünür tuz oluşturan halojenürler ve SCN⁻, CN⁻ gibi iyonların tayinine olanak tanıdığından ASV'nin tamamlayıcısıdır. Bunun yanında halojenler ve sülfürler için Ag elektrotlar da kullanılmaktadır. Bu yöntemde de ASV'de olduğu gibi biriktirme aşamasında çözelti karıştırılmalıdır.

1.4.2.2.3 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi

Adsorptif sıyırma voltammetrisinde, analit önce çalışma elektrotu üzerinde adsorpsiyonla biriktirilerek deriştirildikten sonra, yüzeyde toplanan bu tür ya da türlerin voltammetrik ölçümleri yapılabilmektedir. Bunun sonucunda yüzey aktif özellik gösteren pek çok organik madde ve bunlarla kompleks oluşturabilen metal iyonları nanomolar düzeyinde tayin edilebilmektedir.

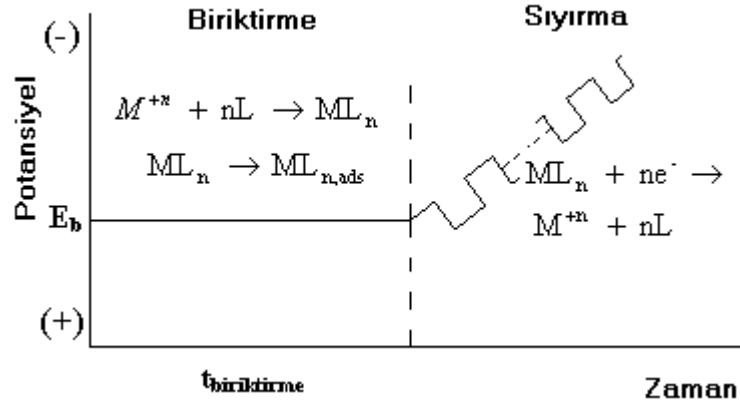
Voltammetride adsorpsiyon genel olarak iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine tutunmasını ifade eder. Bu olay voltammetrik ölçüm sonuçlarını etkiler ve genelde ASV’ de bu olaya bir problem gözüyle bakılarak olmaması istenir. Bununla birlikte son çalışmalar türlerin elektrot yüzeyine kontrollü adsorpsiyonunun bir avantaj olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Örneğin adsorpsiyon kimyasal modifiye elektrot oluşturmada bir yüzey modifikasyon aracı olarak kullanılmaktadır. Adsorptif sıyırma voltammetrisinde kendiliğinden oluşan bir adsorpsiyon işlemi, elektrolizle biriktirilemeyen önemli türlerin eser ölçümlerinde bir önderiştirme adımı olarak kullanılır. Adsorbe olan türlerin voltammetrik yanıtının sonuçları çözeltide yalnız bulunan türlerin sonuçlarından daha büyüktür ve böylelikle duyarlık daha da iyileştirilmiş olur. Örneğin Riboflovin ve Tiyoüre için gözlenebilme sınırı 2×10^{-11} civarındadır. Yüzey aktif bir metal kompleksinin AdKSV ölçümündeki adımlar Şekil 1.13’de gösterilmiştir. AdKSV ile metal tayininde metal iyonu bir kompleksi biçiminde yüzeyde adsorbe edilir. Daha sonra potansiyel katodik yönde taranarak yüzeyde toplanan kompleksin derişimine bağlı indirgenme akımı ölçülür. Elde edilen akım üç olaydan kaynaklanabilir;

- Adsorplanan kompleksdeki metalin indirgenmesi
- Adsorplanan kompleksdeki ligandın indirgenmesi
- Katalitik hidrojen çıkışı

Adsorplanan kompleksdeki metalin indirgenmesi, tayin edilecek elemente özgü olduğundan analitik açıdan önemlidir. Bu şekilde yirmiye yakın element saptanabilmektedir. Metal ile ligand arasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlı olarak serbest metal iyonunun pik potansiyelinde negatif yönde kayma gözlenir.

Adsorplanan kompleksdeki ligandın indirgenmesi durumunda ise bu kez kompleksleşme nedeniyle serbest ligandın pik potansiyeli negatife kayar. Ancak bu tür indirgenmelerde serbest ligand ile kompleksin yarışmalı adsorpsiyonu nedeniyle ASV’ye göre duyarlık azalabilir.

Üçüncü durumda ise yüzeyde adsorplanan kompleksin hidrojen iyonlarının indirgenmesini daha pozitif potansiyellere kaydırarak hidrojenin çıkışını katalizlemesinden yararlanır. Bu yolla sularda formazon kompleksi şeklinde Pt^{2+} 10^{-12} M düzeyinde saptanmıştır.



Şekil 1.13 Kare dalga adsorptif katodik sıyırma Voltammetrisinin şematik gösterimi

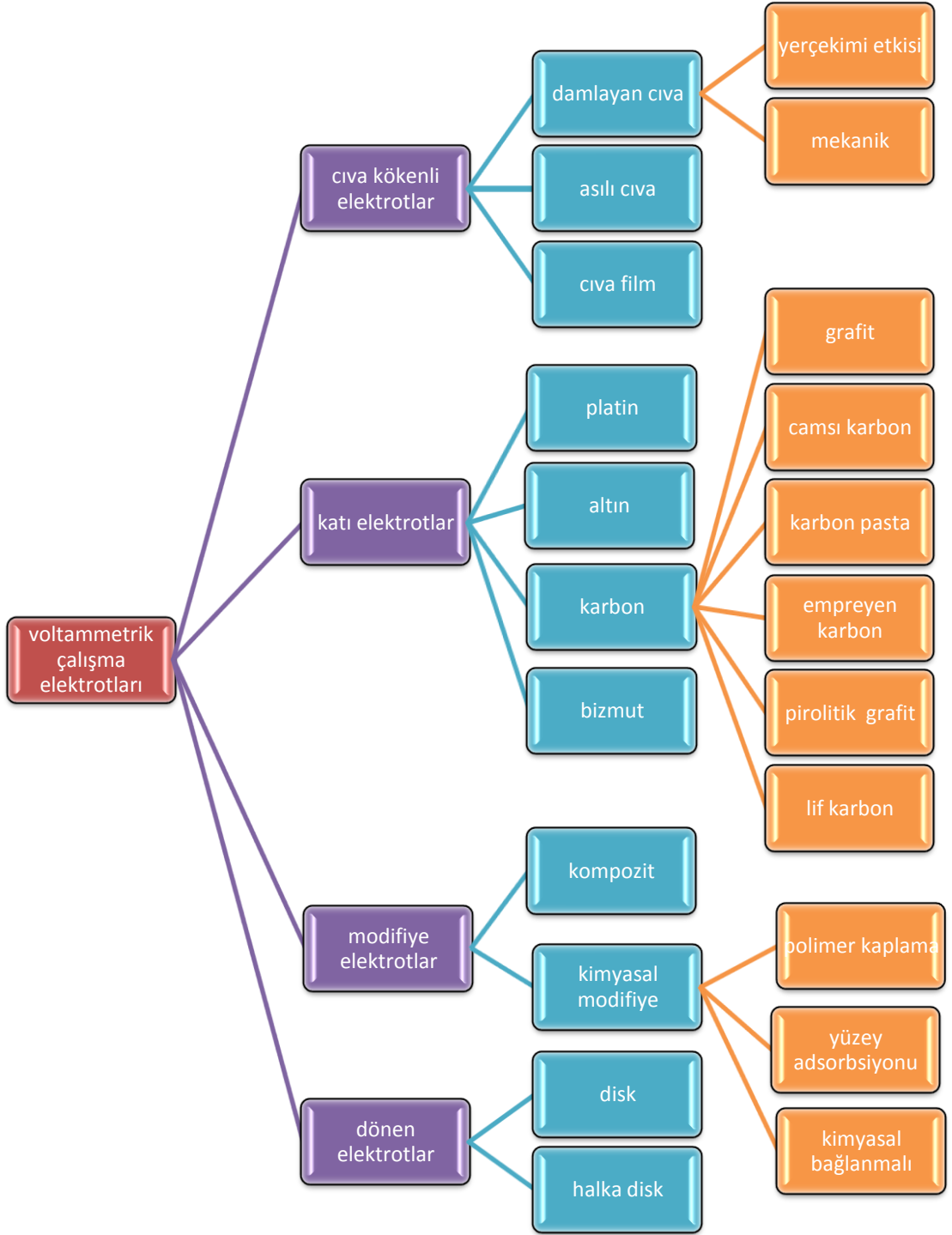
Adsorpsiyonun ve redoks işleminin doğası ile ilgili ön denemeler genellikle kronokulometri veya dönüşümlü voltammetri ve diferansiyel puls voltammetrisi kullanılarak yapılır.

1.4.3 Voltammetride Kullanılan Çalışma Elektrotları

Voltammetride kullanılacak olan elektrotun hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri büyük önem taşımaktadır. Çalışma elektrotunun en temel özelliği polarize olabilmesidir ve bu özelliğe sahip olabilen sınırlı sayıda elektrot bulunmaktadır. Şekil 1.14’de voltammetride kullanılan elektrotlara yönelik Tural ve arkadaşları (2003) tarafından verilen bir sınıflama gösterilmektedir [70].

1.4.3.1 Cıva Temelli Elektrotlar

Şekil 1.14’de gösterilen elektrotlardan en fazla kullanılanı cıva elektrotlardır. Cıva temelli elektrotlarda cıva destek niteliği görebilecek bir elektrot yüzeyinde film olarak kaplandığı gibi, bir kapilerden geçerek voltammetrik hücrede bir damla şeklinde de bulunabilmektedir. Cıva damla elektrotlar da üç ayrı şekilde kullanılabilir.



Şekil 1.14 Voltammetride kullanılan çalışma elektrotlarının genel bir sınıflandırması [70]

Damlayan cıva elektrodu, cıvanın bir hazneden cıvanın sürekli olarak akması ile oluşur ve akım cıva damlasının büyümesinden düşmesine kadar sürekli olarak ölçülür.

Durgun cıva damla elektrodu, cıva haznesine bağlı bir cam kapilerden akan cıva damlasının kapilerin ucunda belli bir süre tutulması ile oluşur ve her cıva damlasında bir ölçüm alınır.

Asılı cıva damla elektrodunda ise cıva damlası kapilerin ucunda tüm voltammogram alınıncaya kadar asılı durur [70, 73].

Cıva elektrotlar;

- ✓ Hidrojenin çıkış aşırı potansiyelinin büyük olması,
- ✓ Oldukça geniş bir katodik çalışma aralığına sahip olması (Tablo 1.8),
- ✓ Yenilenebilen bir yüzeye sahip olması,
- ✓ Metallerle amalgam oluşturabilmesi ve böylece metal iyonlarının önderiştirilebilmesi gibi nedenlerden voltammetride oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler [70].

Tablo 1.8 Cıva elektrodunun değişik ortamlardaki yaklaşık çalışma potansiyel sınırları (DKE'a karşı) [70]

Ortam	Anodik sınır (V)	Katodik sınır (V)
1 M H ₂ SO ₄	+ 0.25	-1.1
1M KNO ₃	+0.4	-1.8
1M KCl	+0.1	-1.8
1M NaOH	-0.1	-2.0
0.1 M R ₄ NCl	+0.1	-2.6

Bütün bu üstünlüklerinin yanında cıva elektrotların anodik çalışma aralığının dar olması ve ayrıca cıvanın oldukça zehirli bir element olması araştırmacıları farklı elektrotları kullanmaya yöneltmiştir.

Cıva elektrotların dışında kullanılan elektrotlardan biri de karbon temelli elektrotlardır. Karbon temelli elektrotların sahip oldukları üstünlükler ise şöyle sıralanabilir:

- ✓ Geniş bir anodik potansiyel aralığına sahiptirler,
- ✓ Elektriksel dirençleri düşüktür,
- ✓ Artık akımları düşüktür,
- ✓ Tekrarlanabilir bir yüzey alanına sahiptirler [70].

1.4.3.2 Karbon Pasta Elektrotlar

Karbon temelli elektrotlar içinde yaygın olarak kullanılan elektrotlardan biri de *karbon pasta elektrotlar*'dır. İlk olarak Adams ve ekibi tarafından cıva damla elektroda benzer bir karbon damla elektrot oluşturmaya çalışırken geliştirilen karbon pasta elektrotlar (KPE), grafit tozu ile elektrolitik özellik göstermeyen organik bir sıvının belli oranlarda karıştırılması ile elde edilirler [76]. Karbon temelli elektrotların sahip oldukları üstünlüklerin yanında bu elektrotlar, hem kimyasal hem de biyolojik materyaller kullanılarak modifiye edilmek suretiyle de kullanılabilirler.

1.4.3.2.1 Karbon Pasta Elektrotların Gelişimi

1958 yılında Adams ve grubu, cıva damla elektrot gibi yüzeyi kolaylıkla yenilenebilen ve üstelik de cıva elektrotun aksine anodik bölgede de analiz yapılabilen bir damlayan karbon elektrot üretmeyi hedeflemişler, bu hedeflerine ulaşamamalarına rağmen karbon pasta elektrotu elde etmişlerdir. Elde edilen bu yeni elektrot ile ilk etapta yalnızca Adams ve grubu çalışmıştır. 1959-1963 yılları arasında araştırmalar daha çok elektrotun kullanılmasında dikkat edilmesi gereken noktalara ve ne tür analizler gerçekleştirilebileceğine odaklanmıştır. Ayrıca bu elektrot kullanılarak bazı organik maddelerin verdikleri elektrot reaksiyonlarının mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır. 1964-65 yıllarında ilk modifikasyon denemeleri yine Adams ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yıllarda iki ayrı modifikasyon denemesi gerçekleştirilmiştir: ilk olarak organik madde birleştirici

sıvı içinde çözülerek elektrot materyaline katılmış ve bu maddenin elektroaktif davranışları incelenmiştir. İkinci modifikasyon denemesinde ise modifiye edici madde bizzat pastanın içine katılmıştır.

1974 yılında birleştirici sıvı olarak elektrolitik bir sıvı kullanılmış ve bu yolla elektrolitte doğrudan çözünebilen inorganik iyonların elektrokimyasal davranışları, yapısal ve morfolojik değişimleri incelenebilmiştir. Bu tür çalışmalar katı hal elektrokimyasının da başlangıcı olmuştur.

1981-1990 yılları arasında karbon pasta elektroda diğer bilim adamlarının da ilgi göstermeye başladığı ve özellikle elektrot modifikasyonuna yöneldiği görülmektedir. Modifikasyon ile ilgili temel taşı sayılabilecek çalışmalardan bir tanesi de dimetilglioksimin metanoldeki çözeltilsinin karbon taneciklerine emdirilmesi ile gerçekleştirilen elektrot modifikasyonudur. Bu çalışma, modifikasyon ile ilgili çalışmalar için bir öncü olmuştur. KPE'lerin ideal mekanik ve elektrokimyasal özellikleri ve elektrot modifikasyonuna giderek artan ilgi, 1988 yılında bu elektrotların enzim biyosensörü olarak kullanılıp kullanılmayacağı sorusunu gündeme getirmiştir. Matuszewski ve Trojanowics karbon pastaya glikoz oksidaz enzimini katarak yeni bir enzim elektrotu geliştirmişler ve bu çalışma karbon pasta enzim biyosensörlerinin oluşturulmasında bir öncü olmuştur. 1991 yılında ise karbon pasta yapımında daha sağlam materyallerin kullanılmaya çalışılması ile birlikte "screen printed" elektrotlar geliştirilmiştir [77].

1.4.3.2.1.2 Karbon Pasta Elektrotların Yapımında Kullanılacak Materyallerin Özellikleri

Gerek yalın karbon pasta elektrot (YKPE), gerekse modifiye karbon pasta elektrot (MKPE) yapımında kullanılacak olan grafitin spektroskopik saflıkta olması, parçacık büyüklüklerinin aynı olması ve düşük soğurma kapasitesine sahip olması gerekirken (Sigradur, RW-B); birleştirici olarak kullanılacak sıvının da;

- Yalıtkan,
- İnert,
- Hidrofobik,
- Uçucu olmayan,
- Topaklanmaya engel olan,
- Organik çözücülere dayanıklı olan bir sıvı olması gerekmektedir [77].

Nujol (mineral yağı ya da parafin yağı olarak da bilinir) bu özelliklere sahip olan ve KPE yapımında en çok kullanılan birleştirici sıvıdır. Nujolün yanı sıra birleştirici olarak organofosfat sıvıların (trikresil fosfat: TCP) [78, 79] ya da silikon yağının [80] veya elektrolitik sıvıların kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Elektrolitik sıvıların kullanıldığı çalışmalar günümüzde katı hal elektrokimyası kapsamında değerlendirilmektedir [77].

1.4.3.2.1.3 Karbon Pasta Elektrotların Yapımı

KPE yapımında grafit tozu ile nujol ya da kullanılacak olan birleştirici sıvı kütlenin her yeri aynı şekilde ıslanmaya kadar agat havanda karıştırılır [76]. Svancara ve Schachl (1999) pek çok kaynakta karıştırma için özellikle agat havanın önerildiğini, porselen havan kullanıldığında porselene adsorplanan materyallerin kirlenmeye neden olabileceğinin ifade edildiğini bildirmektedirler [81]. Karıştırma işleminde ilk olarak grafit tozu ve birleştirici sıvı agat havanda bir cam baget ile karıştırılır, sonra havaneli ile karışım iyice ezilir. Bu işlem birkaç dakika sürmelidir. Pasta hamuru kıvamına gelen karışım bir saat camına alınır ve bu defa ince uçlu bir spatül yardımıyla iyice homojenize edilir. Svancara ve Schachl karışımın tam anlamıyla homojen olmasını sağlamak için bu işlemlerin birkaç kez tekrar edilmesinin iyi olacağını ifade etmektedirler [81]. Bu arada pastada kullanılacak olan grafit/nujol oranı çok önemlidir. Eğer pasta “çok kuru” ya da “çok duru” olursa bu durum elektrot yüzeyinin tekrarlanabilir bir şekilde yenilenmesini engelleyebilir. Bu da doğal olarak ölçümlerin tekrarlanabilirliğini etkiler [81].

İyice homojenize edilen ve içinde oksijen sıkışmadığından emin olunan karbon pasta iki ucu açık 2-10 mm çapında cam [82], PVC [77] ya da teflon [83, 84] gövdeye sıkı bir şekilde doldurulur. Pastanın gövdeye doldurulması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, pastanın içinde hava sıkışmamasıdır. Eğer hava sıkışmış olarak kalırsa içerdiği oksijen oldukça büyük bir artış akım oluşmasına neden olur ve analit sinyalinin görülmesine engel olabilir [70]. Ayrıca taze hazırlanmış pastanın hemen gövdeye doldurulmaması, 12- 24 saat dinlendirilerek son bir homojenizasyon evresi geçirdikten sonra doldurulması önerilmektedir. Taze hazırlanmış pasta oldukça kararsız davranışlar sergileyebilmektedir [81].

Gövdeye sıkı bir şekilde doldurulan karbon pasta yüzeyi, ya temiz ve pürüzsüz bir yüzeyin üzerinde dairesel hareketlerle [85] ya da ıslak bir kurutma kâğıdı [77] kullanılarak pürüzsüz ve parlak bir hale getirilir. Sistem ile elektrot arasındaki elektriksel iletkenlik ise elektroda bir bakır ya da platin tel geçirilmesi ile sağlanır. Eğer bakır tel kullanılıyor ise bakır tel belli aralıklarla çıkarılarak zımparalanır.

Hem yalın hem de modifiye karbon pasta elektrot yapımında genellikle bu yol izlenmektedir. Bununla birlikte bazı çalışmalarda sistem üzerinde ufak tefek değişiklikler yapılmıştır. Svancara ve ark. [78] ile Nalini ve ark. [86] karbon pastanın daha iyi yerleştirilmesini sağlamak amacıyla bir piston içeren gövde kullanırlarken, Almeida ve Gianetti [87] karbon pastayı bir pirinç tel üzerine 70⁰ C' de kaplamışlardır.

Elektrot yüzeyinin yenilenmesi ise, elektrotun ucundaki pastanın sıyrılıp yerine taze pastanın sıkıştırılması ve yine parlatma işleminin uygulanması ile gerçekleştirilir.

Bu şekilde hazırlanan KPE kullanıma hazırdır. Ancak tekrarlanabilirliğin yüksek olması için elektrot materyalinin belli bir süre bekletildikten sonra kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır [88].

1.4.3.2.1.4 Karbon Pasta Elektrotların Modifikasyonu

Voltammetride polarize olabilen elektrotlar kullanılabilmekte ve bu da sınırlı sayıda elektrot kullanılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, kullanılan elektrotlar çeşitli materyallerle modifiye edilerek çalışma koşulları geliştirilmeye çalışılmaktadır [70].

Modifikasyon işlemini gerçekleştirmenin belli başlı nedenleri şöyle sıralanabilir:

- Sıyırma analizlerinde önderiştirme işlemini sağlamak,
- Pastaya immobilize edilmiş moleküller yardımıyla elektrot tepkimelerinin gerçekleşeceği bir ortam hazırlamak,
- Katalitik etkinin gerçekleşmesini sağlamak,
- Elektrotların yüzey özelliklerini değiştirmek [77].

Elektrot modifikasyonuna en uygun materyallerden biri de KPE'lardır. Çünkü diğer katı elektrotların modifikasyonları oldukça zahmetli iken, MKPE'lar çok kolay bir şekilde hazırlanabilmektedir [77]. MKPE yapımının yalın karbon pasta yapımından temelde çok büyük bir farkı bulunmamaktadır. Grafit ve birleştiricinin yanı sıra modifikasyon materyali belli bir oranda (%10-%30) karışıma eklenir ve YKPE yapımındaki işlemler aynen uygulanır.

Modifikasyon materyali değişik şekillerde karışıma eklenebilir:

- Doğrudan birleştirici sıvı içinde çözünebilir [80, 85, 88],
- Doğrudan grafit-nujol karışımına eklenebilir [77],
- Grafit, birleştirici sıvı ve modifikasyon materyali uygun bir çözücüde karıştırılıp, çözücü buharlaştırılabilir [86, 89],
- KPE hazırlandıktan sonra çözelti ortamında modifikasyon materyali karbon pasta yüzeyine kaplanabilir [90].

Karışıma eklenecek olan modifikasyon materyalinin miktarı maddenin özelliğine ve pastada yeterince aktif yüzey oluşturma kapasitesine bağlıdır [77].

Modifikasyon işleminde çok değişik maddeler kullanılabilir. Svancara ve ark. modifikasyon materyallerini şu şekilde sınıflandırmaktadırlar [77]:

▪ **Kimyasal bileşikler ve analitik reaktifler:** Bu gruptaki maddeler genellikle analitin elektroda seçimli olarak adsorplanmasını ve böylece önderiştirmenin gerçekleştirilmesini sağlamak, YKPE’ta yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin kinetiğinin yavaş olması ve aşırı potansiyelin fazla olması durumunda tepkimenin gerçekleşmesi için bir ortam sağlamak gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Bu grupta kullanılan bileşiklere asetilferrosen [80], rutenyum (III) difenil ditiyokarbamat [86], dimetilglioksim [91] gibi çeşitli bileşik ya da reaktifler örnek olarak verilebilir.

▪ **İyon değiştiriciler:** İyon çifti oluşturarak önderiştirme işlemini gerçekleştirmek için kullanılmaktadırlar. Amberlit [83], katyon değiştirici reçineler [92], CTAB [93] bu gruptaki maddelere örnek olarak verilebilir.

▪ **Kil mineralleri ya da zeolitler:** İyon değiştirici özelliği olan ya da belli büyüklükteki iyonları hapsedebilen bir iyon tuzağı oluşturma özelliği gösteren maddelerdir. Hidratize aluminasilikat grupları içerirler. Zeolitler ayrıca adsorbant özellik gösterebildikleri gibi katalitik etkinin oluşmasını da sağlayabilmektedirler. Montmorilonit, vermiküllit [77], sepiyolit [94] kil modifiye karbon pasta yapımında kullanılan bazı zeolit ve killerdir.

▪ **Humik maddeler:** Humik asit ve türevleri moleküllerinin büyük hacimlere sahip olması nedeniyle oldukça etkili birer iyon değiştiricidirler. Ayrıca bu gruptaki maddeler soy gazların belirlenmesinde kullanılırlar. Sodyum humat [88] ve humik asit [85, 95] bu gruptaki maddelere örnek verilebilir.

▪ **Silika ve silika içeren maddeler:** Anorganik filmlerin ya da organik fonksiyonel grupların immobilize edildiği silika içeren KPE’lar özellikle önderiştirmenin gerçekleştirilmesine ya da katalitik etkinin oluşmasına imkân tanımaktadır [77]. Silika MKPE’ların kullanıldığı pestisit analizi çalışmaları da bulunmaktadır [96].

- **Biyolojik materyaller:** Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda KPE'lar bakteriler gibi canlılarla ya da canlılardan elde edilen kimyasallarla modifiye edilmektedir. Poli(o-aminophenol) [90]; asetilkolinesteraz [97], algler ve kitin [77] bu tür elektrotlarda kullanılan malzemelerden birkaçıdır.

Bütün bu maddelerin dışında C18 [89] ve yüzey aktif maddelerin [98] kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır.

1.4.3.2.1.5 Karbon Pasta Elektrotların Özellikleri

KPE'ların sahip oldukları fizikokimyasal özellikleri şu şekilde sıralamak mümkündür:

- **Heterojendirler.** KPE'ların yapısını aydınlatmak için pastaların taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak çeşitli görüntüleri alınmıştır. Bu görüntülerde karbon pastanın karbon taneciklerinin etrafını birleştirici sıvının sardığı düzgün yapılar olmadıkları, aksine karbon taneciklerini birbirine degebildikleri ve birleştirici sıvının karbon taneciklerinin üzerini ince bir film halinde kapladığı bir yapı olduğu görülmektedir [77, 78].

- **Lipofiliktirler.** Birleştirici sıvının suda çözünmeyen bir sıvı olması nedeniyle KPE'ların lipofilik özellik göstermeleri son derece doğaldır. Ancak bu özellik sayesinde organik maddelerin bu elektrottaki reaksiyon kinetikleri farklılık göstermektedir. Birleştirici sıvının hidrofobik karakteri, organik maddedeki hidrofilik grupların elektroda gelmesine engel olur. Ayrıca grafitin özellikleri ve grafit/birleştirici sıvı oranı da reaksiyon kinetiğini etkileyebilecek diğer faktörlerdir [77].

- **Düşük omik dirence sahiptirler.** KPE'ların omik direncinin düşük, dolayısıyla iletkenliğinin yüksek olması doğrudan sinyal/gürültü oranının da büyük olmasını sağlar. Bu da zemin akımının düşük olması demektir. Ancak alınan ölçümlerde zemin akımı büyük çıkıyorsa ya da birden artmışsa bu durumda elektrotun omik direncinin arttığı anlamına gelir. Bunun başlıca iki nedeni olabilir:

- ✓ Elektrot gövdesinin direncinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu kabul edilirse, bu durumda direncin en önemli kaynağı pastadır. Kullanılan grafit ya da sıvı uygun seçilmemiş demektir ve pasta yenilenmelidir.
- ✓ İkinci bir faktör de pastanın yeterince homojenize edilmemiş olmasıdır. Bu durumda da elektrot yenilenmelidir [81].
 - **Organik çözeltilerde dayanıksızdırlar.** Sudan başka çözücüler kullanıldığında birleştirici sıvı ile çözücü arasında bir etkileşim olabilir. Bu da elektrot reaksiyonlarını etkileyebileceği gibi, elektrot yüzeyinin daha sık yenilenmesini gerektirebilir.
 - **Yaşlanma etkisi mevcut olabilmektedir.** Bu konuda çok fazla çalışma olmamakla birlikte özellikle organofosfat sıvıların kullanıldığı elektrotların ömrünün birkaç hafta ile sınırlı olduğu bildirilmektedir [77].

1.4.3.2.1.6 Karbon Pasta Elektrotların Elektrokimyasal Özellikleri

Voltammetride en önemli parametrelerden biri de hiç kuşkusuz kullanılan çalışma elektrotunun çalışma aralığı ve zemin akımıdır. Bu nedenle KPE'lerle çalışılırken çalışma potansiyel aralığını belirlemek büyük önem taşımaktadır. KPE'lerin çalışma potansiyel aralıkları ortama göre değişiklik göstermektedir. Tablo 1.9' da KPE'lar için literatürde verilen bazı çalışma aralıkları görülmektedir. Ancak birleştirici sıvının değiştirilmesi gibi bazı özel durumlar ve modifikasyonla bu aralıkların genişletilmesinin mümkün olduğu da unutulmamalıdır.

Zemin akımı ile ilgili olarak yukarıdaki tablodakilere benzer bilgiler vermek mümkün olmamaktadır. Svancara ve ark. [78] zemin akımının ölçüm türüne ve karbon pastanın bileşimine bağlı olarak değişiklikler gösterdiğini ifade etmektedir. Zemin akımı yüksek, buna karşın uygulanması gereken aşırı potansiyel düşük ise bu durum, KPE' un salınmaya başlayan hidrojenin artık akımından etkilendiğini gösterir. Ayrıca, karbon tanecikleri üzerine tutunan elektroaktif türler de zemin akımının artmasına neden olmaktadır ve yapılan çalışmalar adsorpsiyon kapasitesi düşük grafit tozu kullanıldığında zemin akımının da düştüğünü göstermektedir [78].

Tablo 1.9 KPE'lerin çalışma potansiyel aralıkları

Ortam	Anodik sınıır /V	Katodik sınıır/V	Kaynak
1 M KCl	+1.10	-1.10	[70]
1 M HCl	+1.02	-0.9	[70]
Asetat Tamponu pH 4.7	+1.27		[70]
0.1 M H₂SO₄	+1.30		[70]
1 M NaOH		-1.4	[70]
1 M NaClO₄		-1.1	[70]
NH₄⁺/NH₃		-1.2	[70]
NH₄⁺/NH₃ (birleştirici sıvı TCP)	+2	-2	[77]
Asidik ortam [Ag/AgCl elektroda karşı)	+1.50	-1.0	[78]
Nötr ortam	+1.40	-1.30	[78]
Bazik ortam	+1.2	-1.2	[78]

Zemin akımının yüksek olmasının bir diğer nedeni de pastanın içine hapsolmuş olan oksijen gazıdır. Bu nedenle pastanın iyice homojenize edilmesi büyük önem taşımaktadır. Ancak Svancara ve ark. yüksek saflıkta grafit tozu ve nujol ve silikon yağı kullanıldığında, katodik voltammetride -0.5 V'dan daha negatif potansiyelerde (Ag/AgCl elektroda karşı) çalışıldığında bu etkiden kurtulmanın tam anlamıyla mümkün olmadığını, lipofilik ester içeren KPE'lar kullanıldığında ise hem hidrojen aşırı potansiyelinden hem de oksijenden kaynaklanan etkilerin minimuma inerek zemin akımının düştüğünü ve çok daha negatif bölgelerde çalışmanın mümkün olabildiğini ifade etmektedirler [77, 81].

1.4.3.2.1.7 Karbon Pasta Elektrotların Karakterizasyonu

KPE'lerin karakterizasyonu için genellikle elektrokimyasal davranışları çok iyi bilinen bir redoks çiftinin KPE'teki döngüsel voltammogramlarından yararlanılmaktadır. Bu amaçla kullanılacak en uygun redoks çiftleri;

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- Ag^+/Ag
- Kinon/hidrokinon ($\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$)'dur.

1.4.3.2.1.7.1 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Sistemi ile Karakterizasyon

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ redoks çifti ile karakterizasyon yapılması durumunda, $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$ M derişim aralığındaki $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ çözeltisinin 1 M KCl 'deki döngüsel voltammogramı alınır. Bu sistem tersinir bir elektrokimyasal tepkime vermektedir ve döngüsel voltammogramda anodik ve katodik pik yükseklikleri arasındaki fark 0.059 V olmalıdır. Eğer daha yüksek bir fark çıkıyorsa, tepkime tersinirlikten uzaklaşmaktadır ve bu da muhtemelen birleştirici sıvıdan kaynaklanmaktadır. Birleştirici sıvının miktarının azaltılması ya da yeni bir birleştirici sıvı kullanılması ile bu problem çözülebilir [81].

1.4.3.2.1.7.2 Ag^+/Ag Sistemi ile Karakterizasyon

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sistemine benzer şekilde Ag^+/Ag redoks çifti kullanılarak da aynı işlemler gerçekleştirilebilir. Ancak burada KCl çözeltisi yerine KNO_3 çözeltisi ya da asetat tamponu kullanılmalıdır. Özellikle anodik sıyırma voltammetrisinde bu testin daha kullanışlı olabileceği bildirilmektedir [81].

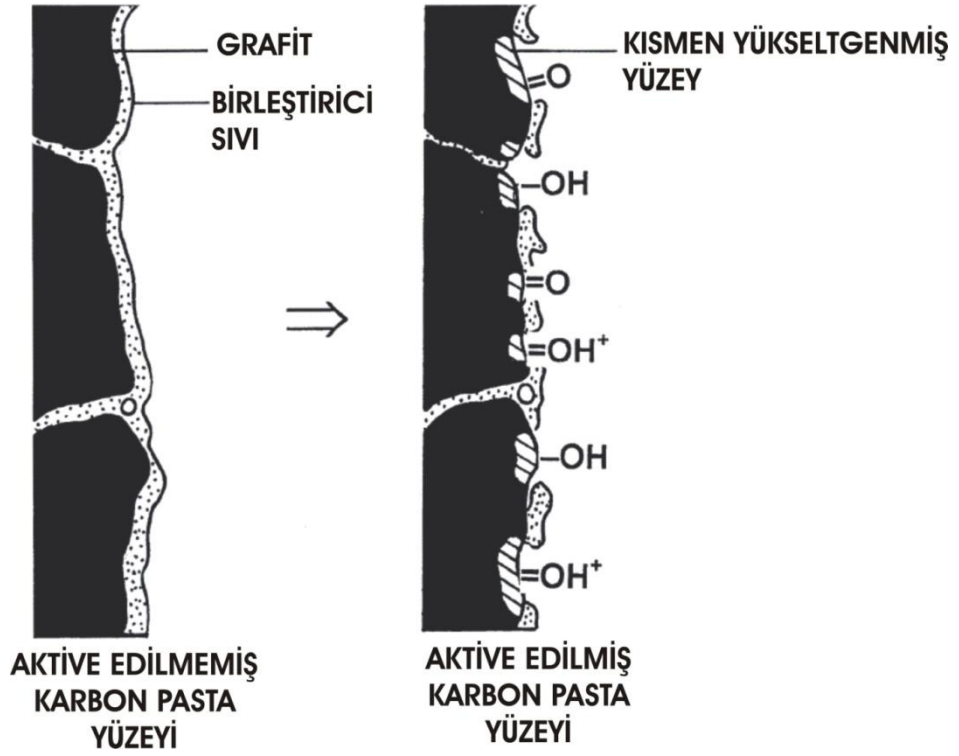
1.4.3.2.1.7.3 $\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}$ Sistemi ile Karakterizasyon

Bu sistem KPE' da tersinmez bir reaksiyon vermektedir. Döngüsel voltammogramlar, 2-10 pH aralığındaki bir tampon içerisinde ve $1-10 \times 10^{-4}$ M derişim aralığındaki H_2Q çözeltisi kullanılarak alınmalıdır.

1.4.3.2.1.8 Karbon Pasta Elektrotların Aktivasyonu

KPE'lerin yapısındaki lipofilik bileşen elektrodun hidrofobik özellik göstermesine neden olmaktadır. Bu durumda incelenen molekülün sinyali tersinir olmayacağı gibi sinyalin görüldüğü potansiyelde kaymalar olması ya da sinyalin zemin akımı içerisinde kaybolması söz konusu olabilmektedir. Sonuç olarak analit sinyalini görmek mümkün olmayabilmektedir. Bu problemin önüne geçebilmek için karbon pasta elektrotlar ile analiz gerçekleştirilmeden önce genellikle ya uç bir potansiyelde biriktirme ile ya da belli bir potansiyel aralığında döngüsel voltammogram alınarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Aktivasyonun analizdeki rolünü açıklayan iki temel yaklaşım bulunmaktadır: *zar modeli* ve *oyuk modeli*.

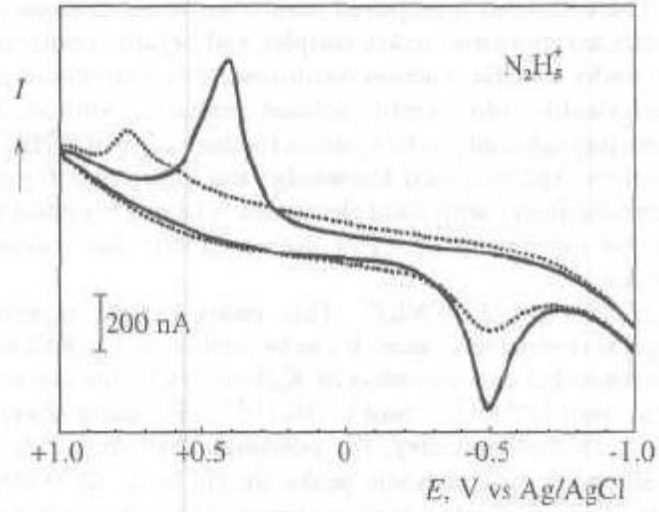
Zar modeline göre, pastada birleştirici sıvı grafit yüzeyini ince bir zar şeklinde kaplar (Şekil 1.15). Bu durumda elektrot yüzeyinde elektroaktif türlerin ya da sulu çözümlerde bulunan maddelerin gelebileceği bir yüzey bulunmamaktadır. Anodik aktivasyon gerçekleştirildiğinde ise yüzeyde çözelti ile temas halinde bulunan grafit taneciklerinin bazılarında kısmi bir yükseltgenme meydana gelir ve böylece oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşur ve aynı anda hidratize olurlar. Bu gruplar hidrofobik olan birleştirici sıvı moleküllerini iterler ve böylece çözümlerdeki maddelerin elektrot yüzeyine gelmeleri ve burada bir reaksiyon vermeleri kolaylaşır. Bu durumda özellikle reaksiyon kinetiği uygun olmayan organik maddelerin reaksiyon vermeleri kolaylaştığı gibi, elektrot duyarlılığı da artar [77].



Şekil 1.15 KPE'ların anodik aktivasyonu [77]

Katodik aktivasyon, anodik aktivasyon kadar yaygın olan bir uygulama değildir. Ancak Svancara ve ark. katodik aktivasyonun gerçekleştirildiği çalışmalarda zemin akımında düşmelerin meydana geldiğini ifade etmektedirler [77].

Oyuk modelinde ise grafit yüzeyini kaplayan birleştirici sıvıda belli büyüklükte yük ve kütle transferini sağlayan oyukların olduğu kabul edilmektedir. Aktivasyon gerçekleştirildiğinde, bu oyukların çapının değiştiği ve elektroaktif türlerin rahatlıkla grafit yüzeyine gelerek reaksiyon verdiği ifade edilmektedir. Ancak bu model oldukça sınırlıdır ve sadece büyük hidrofilik grupların varlığında uygulanabilmektedir. Hidrofobik grupların çok olması ya da büyük olması durumunda ise bu oyuklara hidrofobik gruplar girecektir [77].



Şekil 1.16 $N_2H_5^+$ iyonunun, KPE'ta aktivasyon yapılmadan ve yapıldıktan sonra alınan döngüsel voltammogramları (noktalı çizgiler aktivasyon yapılmadan alınan voltammogramı, düz çizgi ise yapıldıktan sonra alınan voltammogramı vermektedir.)

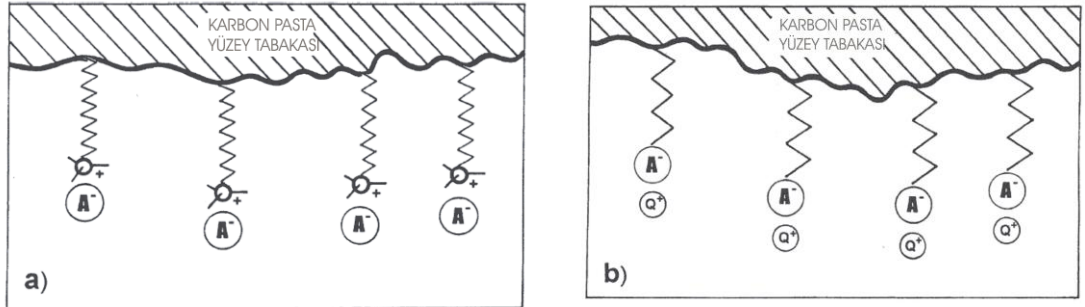
Svancara ve ark. (1999) aktivasyon işleminin sinyal kalitesine etkisini göstermek amacıyla hidrazinyum iyonunun KPE'ta aktivasyon yapılmadan ve yaptıktan sonra alınan voltammogramlarını vermişlerdir (Şekil 1.16). Bu voltammogramlar incelendiğinde, aktivasyon yapılmadan önce tersinmez olan ve nispeten yüksek bir zemine sahip olan sinyalin potansiyelinde, elektrotun +1.75 V'da 5 dk. bekletilmesinden sonra anodik pikte bir kayma gözlemlendiği ve zeminde de bir düşme meydana geldiği görülmektedir [81].

Svancara ve ark. (1999), aktivasyon işleminin yapılmasında optimizasyonun çok önemli olduğunu, biriktirme potansiyeli ve süresinin mutlaka optimize edilmesi gerektiğini, aksi takdirde sinyalde iyileşme yerine elektrot yüzeyinin büyük oranda değişmesi sonucunda artık akımda büyük bir artışın meydana gelebileceğini ifade etmektedirler [81].

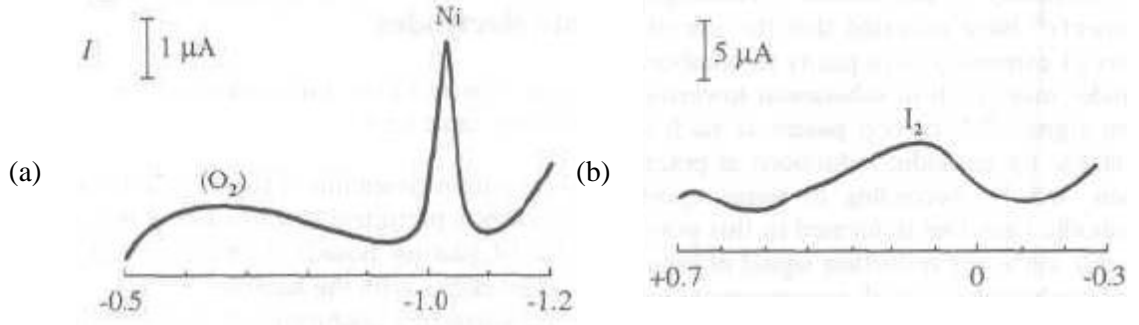
1.4.3.2.1.9 Karbon Pasta Elektrotların Yüzeyinde Meydana Gelen Olaylar

Elektrokimyasal yöntemlerde analizin gerçekleştirilebilmesi için önkoşul, elektrot yüzeyinde yük transferinin gerçekleşmesini sağlayabilecek elektroaktif bir bileşenin olmasıdır. Ancak KPE'lerde durum bundan biraz farklıdır. Çünkü elektrot yüzeyinde elektroaktif olmayan bir tabaka bulunmaktadır. Bu tabaka KPE'lerin kendine has bir özelliğe sahip olmasını sağlamaktadır: elektrolit olmayan birleştirici sıvı, analitin elektrot yüzeyine adsorbe olmak ya da çözünmek suretiyle ekstrakte olmasını sağlayabilmektedir. Ekstraksiyonda dağılım oranı, pastanın birleşimine bağlı olduğu kadar, pH gibi çözelti parametrelerinin ayarlanmasına da bağlıdır.

Elektrot yüzeyinde önderiştirme işleminin gerçekleştirilmesi, yalnızca birleştirici sıvı ile etkileşim sonucu meydana gelmemektedir. Aynı zamanda modifikasyonda kullanılan materyaller de ekstraksiyonun gerçekleşmesini sağlayabilmektedir. Bu durumda analit yüzeydeki modifikasyon materyaline adsorplanabilir. Eğer kullanılan modifikasyon materyali iyon çifti oluşturma özelliğine sahipse, analit ile iyon çifti oluşturmak suretiyle de önderiştirme gerçekleştirilebilir. Bu durumda iyon çifti oluşturma özelliğine sahip olan modifikasyon materyalinin elektrot yüzeyindeki aktif uçları ile uygun pozitif ya da negatif yüklü analit arasında bir etkileşim meydana gelir ve analit elektrot yüzeyine tutunur. Böylece önderiştirme işlemi gerçekleştirilmiş olur (Şekil 1.17) [77].



Şekil 1.17 (a) anyonlarla (b) katyonlarla iyon çifti oluşturan modifiye edici maddeler kullanıldığında, analitin elektrot yüzeyine tutunması (Svancara ve ark. (2001)'dan alınmıştır. [77])



Şekil 1.18 Biriktirme aşamasında (a) adsorpsiyon (b) birleştirici sıvıda çözünme olması durumunda elde edilen voltammogramlar

Bir elektrotta önderiştirmenin adsorpsiyonla mı yoksa birleştirici sıvının içinde çözünmek suretiyle mi gerçekleştiğini, voltammogramlar aracılığıyla anlamak mümkün olabilmektedir. Svancara ve ark. (1999) elde edilen pikin yayvan olması durumunda çözünmenin, daha belirgin bir pik elde edildiğinde ise adsorpsiyonun meydana geldiğini ifade etmektedirler (Şekil 1.18).

1.4.3.2.1.10 Nicel Analizde Karbon Pasta Elektrotlar Kullanılırken Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar

KPE'lar nicel analizde kullanıldığında, yaklaşık \pm % 5 bağıl hata ile tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilmektedir. Ancak sonuçların tekrarlanabilirliği elektrotun sağlıklı bir şekilde kullanılmasına bağlıdır. Bu nedenle, elektrotlar kullanılırken şu noktalara dikkat edilmelidir:

- Yüzey belli aralıklarla yenilenmelidir. Bu amaçla yüzey, ıslak bir süzgeç kâğıdı ile sıyırılarak alınabilir. Daha yaygın olan bir yüzey temizleme yolu ise, elektrot yüzeyindeki pasta tabakası alındıktan sonra, yeni bir pasta tabakasının yüzeye sürülmesi ve yüzeyin parlatılmasıdır. Bu yol özellikle birleştirici sıvıya analitin ekstrakte olduğu sıyırma analizlerinde her ölçümden önce tekrarlanmalıdır.

- Bazı durumlarda elektrot yüzeyinin her ölçümden önce yenilenmesi hem pratik değildir hem de gerekli değildir. Bu durumda elektrot destek çözeltisinde belli bir süre bekletilerek koşullandırılabilir. Böyle bir durumda elektrot yüzey yenilenmeden daha fazla ölçümde kullanılabilir.

▪ Elektrot kullanılmadığı durumlarda, ucu saf suya batırılmış olarak bekletilmelidir. Böylelikle karbon pastanın nem kapması önlenmiş olur. Ancak elektrot kullanılacağı zaman yüzey mutlaka yenilenmelidir. Çünkü elektrot yüzeyi bir miktar su absorplayabilir ve bu da zemin akımının yükselmesine neden olur [81].

1.5 Voltammetride Kullanılan Katalitik Sistemler

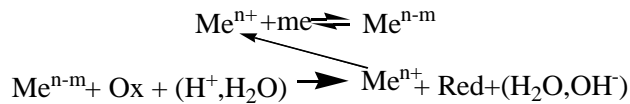
Voltammetrik tayinlerin duyarlılığı faradayik akım olarak adlandırılan ve elektrot tepkimesinden kaynaklanan akımın gürültü akımına oranı ile doğru orantılıdır. Bu akım ne denli büyük olursa geliştirilen tayin yönteminin duyarlılığı da o kadar iyi olacaktır [99, 100]. Bu oranı büyütmenin ise iki yolu vardır:

- ✓ Analitin belli bir süre elektrot yüzeyinde biriktirilmesi ve sonra potansiyel taramasının gerçekleştirilmesi,
- ✓ Katalitik sistemlerin kullanılması [99]

Katalitik sistemler elektrot tepkimesinin, uygun bir reaktif varlığında defalarca tekrarlanması suretiyle faradayik akımın artması temeline dayanmaktadır [97]. Katalitik sistemlerin sıyırma teknikleri ile kullanılması sonucunda duyarlık 10^{-12} M mertebesine kadar düşebilmektedir [99]. Bobrowski ve Zarebski (2000), katalitik sistemleri altı başlık altında toplamıştır [100].

1.5.1 Birinci Türden Katalitik Sistemler

Bu sistemlerde elektrot yüzeyinde indirgenen analit bir yükseltgen varlığında tekrar yükseltgenir ve çözeltiye difüzyonla fırsat bulamadan tekrar indirgenir. Böylece difüzyon akımının yanı sıra bu indirgenme-yükseltgenme döngüsünden dolayı ölçülen akımda önemli bir artış meydana gelir. Bu sistemler için meydana gelen olayları aşağıdaki reaksiyon mekanizması ile göstermek mümkündür.

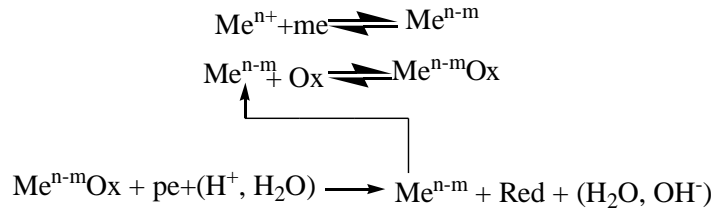


Bir yükseltgenin birinci türden bir katalitik oluşturabilmesi için aşağıdaki koşulların sağlanması gerekir:

- Yükseltgen, çalışılan potansiyel aralığında bir akım oluşturmayacak kadar yavaş indirgenmelidir,
- Yükseltgenin indirgenme ürünü elektroaktif bir tür olmamalıdır ve son olarak,
- Katalitik reaksiyonun hızı yeterince büyük olmalıdır.

1.5.2 İkinci Türden Katalitik Sistemler

Bu sistemlerde analit yükseltgenle ilk olarak bir ara ürün oluşturur. Oluşan bu ara ürün tekrar indirgenir ve bunun sonucunda analitin yükseltgenme ürünü, yükseltgenin de indirgenme ürünü oluşur. İkinci türden katalitik sistemlere ait reaksiyon mekanizması ise şöyledir:



Bu sistemlerde meydana gelen akım, elektroaktif olmayan yükseltgenin indirgenmesini katalizleyen iyonun derişimi ile doğru orantılıdır. Ayrıca ilk basamak gerçekleşmeden metal iyonunun yükseltgenle birleştiği sistemler de olabilmektedir.

1.5.3 Ligand Katalizi

Ligand katalizine dayanan sistemlerde de analit voltammetrik olarak aktif olan ya da olmayan bir ligand ile kompleks oluşturmakta ve oluşan kompleksin indirgenmesi sonucunda ise tekrar metal iyonu elde edilmektedir.

1.5.4 Kompozit Katalitik Sistemler

Bu sistemler daha önce açıklanan sistemlerin bir ya da daha fazlasını içeren sistemlerdir.

1.5.5 Katalitik Hidrojen Dalgaları

Hidrojen çıkışına neden olan aşırı potansiyelin daha düşük değerlere kaymasını ve böylece oldukça yüksek bir akımın elde edilmesine dayanır. Kimi durumlarda hidrojen gazının çıkışı elektrot yüzeyinde gözlenebilir [99].

1.5.6 Çok Yönlü Katalitik Sistemler

Şu ana kadar açıklanan tüm sistemlerde katalitik etki elektrot yüzeyinde meydana gelmekteydi. Bu sistemlerde ise ortama katılan yükseltgen çözeltide elektroaktif bir türün oluşmasını sağlamakta ve oluşan bu tür oldukça iyi sinyaller vermektedir.

Etilen bis(ditiyokarbamat) pestisitleri ile bunların bozunma ürünü olan ETU'nun analizi için spektrofotometrik [42-54] ve kromatografik [55-66] pek çok tayin yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin çoğu zaman alıcıdır ya da pahalıdır ve dolaylı yoldan tayin gerektirirler. Dolayısıyla seçicilik ve duyarlılıkları da düşüktür. Bu yöntemlerin yanı sıra zineb ve nabamın elektroanalitik yöntemlerle tayinleri de mevcuttur [33, 34, 67-69]. Fakat tüm bu yöntemlerin duyarlılıkları düşüktür. Öte yandan Lin ve ark. (1999) zineb tayini için duyarlı bir yöntem geliştirmişlerdir. Çalışmada zinebin elektroanalitik özellikleri ve adsorpsiyon davranışı iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Bakır (II), kurşun (II), kadmiyum (II), demir (II), hemoglobin, sodyumdodesilsülfat, jelâtin, humik asit ve kamforun zineb tayinine girişimde bulunduğu belirlenmiştir [69]. Bununla birlikte yöntem gerçek örneklerle uygulanmamıştır. Ayrıca zinebin asılı cıva damla elektrotundaki katalitik etkisine yönelik herhangi bir çalışmaya da rastlanmamıştır. Buna ek olarak bu pestisitlerin bozunma ürünü olan ETU'nun kromatografik yöntemlerle tayininde elektrokimyasal

dedektörler kullanılmakla birlikte özellikle ETU'nun karbon esaslı elektrotlarda tayinine yönelik bir çalışma görülmemiştir. Bu çalışmada birer etilen bis(ditiyokarbamat) pestisiti olan zineb ve nabam ile bunların bozunma ürünü olan ETU'nun voltammetrik tayinine yönelik yeni ve daha duyar yöntemler geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2 MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Cihazlar

Voltammetrik ölçümler Trace Master 5 yazılımı ile kontrol edilen Radiometer Pol 150 polarografik analizör ve MDE 150 polarografik standı kullanılarak yapıldı (Şekil 2.1). Ölçümlerde çalışma elektrotu olarak altı kez distillenmiş cıvadan (Radiometer-Copenhagen) oluşan asılı cıva damla elektrotu, referans elektrot olarak doygun KCl ceketli Ag/AgCl elektrotu ve yardımcı elektrot olarak platin tel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı (Şekil 2.2).

pH ölçümleri, Orion 920 A model pH metre ve Orion-Ross kombine cam elektrotu ile yapıldı. Ölçüm öncesi cihaz, Orion standart pH tamponları kullanılarak iki noktadan kalibre edildi.

Tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanıldı ve tartım öncesi standart kütlelerle kalibrasyonu yapıldı.

Örnek uygulamalarında katı faz ekstraksiyon işlemi Alltech Maxi-clean SPE C18 kartuş (300 mg) kullanıldı.

Örnek uygulamaları sırasında çözücü uzaklaştırma işlemi için Heidolph vv2000 model vakum altında buharlaştırma cihazı kullanıldı.

Tüm reaktif ve çözeltiler 18.2 M Ω dirence sahip deiyonize su ile hazırlandı.

Kullanılan tüm cam malzemeler 1:1 HNO₃ çözeltisinde en az 1 gece bekletildikten sonra bol su ile yıkandı ve deiyonize su ile durulanarak kurutuldu.

Çözeltilerin aktarılması ve örneklerin alınması Biohit Proline marka otomatik mikro pipet ve onunla uyumlu tek kullanımlık uçlar ile yapıldı.



Şekil 2.1 Bu çalışmanın yapıldığı cihaz ve sistemden bir görünüm [1) MDE 150 polarografik standı Radiometer, 2) Pol 150 polarografik analizör Radiometer, 3) otomatik pipetler, 4) bilgisayar]



Şekil 2.2 Üçlü elektrot sistemi ve voltammetrik hücre

2.2 Zinebin Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Tayini

2.2.1 Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler

0.2 mM zineb, (Riedel de Haen) pH'si 5.00 olan 20 mL 0.05 M asetat tamponunda çözülmesiyle hazırlandı.

Asetat tamponu 0.05 M sodyum asetat (Merck) çözeltisine eşdeğerinden az HCl (Merck) katılarak hazırlandı ve 1 M NaOH (Merck) çözeltisi ile pH'si ayarlandı.

Kullanılan diğer reaktifler (KClO₃, KBrO₃, K₂S₂O₈ vb.) analitik saflıktadır.

pH denemeleri için Britton Robinson (BR) tamponu kullanıldı. Bunun için 0.04 M asetik asit, fosforik asit ve borik asit çözeltileri karıştırıldı.

Tampon denemelerinde kullanılan kloroasetik asit/kloroasetat ve fosfat tamponları da son derişimi 0.01 M olacak şekilde 0.5 M'lık stok çözeltilerden hazırlandı. Stok çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki reaktifler kullanıldı.

2.2.2 Zinebin Asılı Cıva Damla Elektrotta Tayini

9.950 mL tampon çözelti voltammetrik hücreye alındı ve üzerine 50 µL 0.2 mM zineb çözeltisi katıldı. 5 dakika azot gazı geçirildikten sonra 80 s -200 mV biriktirme potansiyelinde 400 rpm hızda karıştırılarak asılı cıva damla elektrot yüzeyine biriktirildi ve 5 s bekleme süresinden sonra kare dalga modunda ve 25 mV/s tarama hızında voltammogram alındı.

2.2.2.1 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

1 ve 3 µM zineb varlığında, K₂S₂O₈ yok iken, 0.1 mM K₂S₂O₈ ve 1 mM K₂S₂O₈ varlığında, farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alındı. Pik akımları (I_{pik}) tarama hızına ve tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı grafiğe geçirildi.

Ayrıca, 9.850 mL tampon, 0.1 M 100 µL yükseltgen ve 50 µL zineb çözeltisi voltammetrik hücreye aktarıldı. 5 dakika azot gazı geçirdikten sonra, 400 rpm karıştırma hızında, -200 mV'da 80 s biriktirme işlemi gerçekleştirildi.

2.2.2.2 Yükseltgen Türü ve Derişiminin Belirlenmesi

1 µM zinebin yükseltgen yok iken ve 1mM K₂S₂O₈, KBrO₃ ya da KClO₃ ve 0.01 mM NaIO₄ varlığında elde edilen pik yükseklikleri kıyaslandı. Ortamın pH'si 0.04 M asetat/fosfat karışımı kullanılarak 4.5'e ayarlandı.

Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_b) -200 mV, biriktirme süresi (t_b) 80s ve kare dalga tarama modunda tarama hızı (v_t) 25 mV/s kullanıldı. Biriktirme sırasında karıştırma hızı 400 rpm olarak ayarlandı.

Yükseltgen derişiminin belirlenmesine yönelik denemelerde, voltammetrik hücreye 1 µM zineb alınarak ortamın pH'si asetat/fosfat karışımı kullanılarak 4.5'e ayarlandı. Bu karışıma derişimi sırasıyla 0.1, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 mM olacak şekilde K₂S₂O₈ eklendi. -200mV biriktirme potansiyelinde 80 s 400 rpm hızda karıştırılarak biriktirme yapıldı ve kare dalga tarama modunda 25 mV/s tarama hızıyla ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik yükseklikleri ölçüldü. K₂S₂O₈ derişimi-pik yüksekliği eğrisi çizilerek K₂S₂O₈ derişiminin etkisi belirlendi.

2.2.2.3 pH ve Tampon Türünün Etkisi

Voltammetrik hücreye 1 µM zineb, 2 mM K₂S₂O₈ alındı ve asetat/fosfat karışımı ile ortamın pH'si sırasıyla 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0 yapıldı. -200mV biriktirme potansiyelinde 80 s 400 rpm hızda karıştırılarak biriktirme yapıldı ve kare dalga tarama modunda 25 mV/s tarama hızıyla ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik yükseklikleri ölçüldü.

1 µM zinebin farklı tampon çifti oluşturan çözeltilerde, pH 3.00 olacak şekilde voltammetrik davranışları incelendi. Bunun için fosforik asit, asetik asit ve asetat karışımı ile asetat; fosfat ve kloroasetat tamponları hazırlandı. Analitik derişimi 0.01 M olacak şekilde tampon çözeltisi, 1 µM zineb, 0.5 M KCl ve 2.0 mM K₂S₂O₈ voltammetrik hücreye alındı. -100mV biriktirme potansiyelinde 80 s 400

rpm hızda karıştırılarak biriktirme yapıldı ve kare dalga tarama modunda 25 mV/s tarama hızıyla ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik yükseklikleri kıyaslandı.

2.2.2.4 İyon Şiddetinin Etkisi

pH 3.00'de 1 μ M zineb, 2.0 mM $K_2S_2O_8$ ve 0.05 M $AcClH/AcCl^-$ tamponu ile birlikte voltammetrik hücrede derişimi sırasıyla 0.05, 0.1, 0.25, 0.50 ve 0.75 M olacak şekilde 1M KCl çözeltisi alındı. 100 mV'da 400 rpm hızda karıştırılarak 80 s süreyle biriktirme yapıldı. Sıyırma işlemi kare dalga tarama modunda, 25 mV/s tarama hızına gerçekleştirildi. Elde edilen voltammogramların pik yükseklikleri ölçülerek iyon şiddeti-pik yüksekliği eğrisi çizildi.

2.2.2.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

-50, -100, -150, -200, -250 ve -300 mV biriktirme potansiyellerinde, pH 4.5'de asetat-fosfat karışımında 2 mM $K_2S_2O_8$ varlığında voltammogramlar alınarak pik yükseklikleri ölçüldü. Biriktirme potansiyeli-pik yüksekliği eğrisi çizilerek duyarlığın en iyi sağlandığı biriktirme potansiyeli belirlendi.

2.2.2.6 Biriktirme Süresinin Etkisi

Voltammetrik hücreye 1 μ M zineb, 2 mM $K_2S_2O_8$, 0.10 M KCl ve 0.05 M pH 3.00 $AcClH/AcCl^-$ tamponu alındı. -100 mV'da ve 400 rpm karıştırma hızında 10, 30, 60, 90, 120 ve 200 s sürelerde biriktirme yapılarak voltammogramlar alındı. Pik yükseklikleri ölçülerek biriktirme süresi- pik yüksekliği grafiği çizildi.

2.2.2.7 Zinebin Persülfat Varlığında AdKKSv Tayin Yönteminin Validasyonu ve Uygulamaları

Yöntemin gözlenebilme sınırı 5 bağımsız kör çözeltisinin voltammogramlarının standart sapmasının 3 katı, tayin sınırı ise 10 katı esas alınarak hesaplandı. Yöntemin doğrusal aralığı, tayin sınırı ile optimum koşullarda çizilen kalibrasyon grafiğinin doğrusallıktan sapma noktası esas alınarak bulundu. Yöntem doğruluğu çeşme suyu matriksinde, 3 farklı derişim bölgesinde geri kazanım çalışmaları ile tekrarlanabilirliği ise bu derişim bölgelerindeki her biri 3'er tekrar olmak üzere yüzde bağıl standart sapma şeklinde belirlendi.

2.2.2.7.1 Yöntemin domates örneklerine uygulanması

Yöntem herhangi bir pestisit içermeyen özel ortamda yetiştirilen domates örneği ve piyasadan alınan domates örneklerine uygulandı. Bu amaçla genel olarak yaklaşık 10 g domates örneği alınarak küçük parçalara bölündü. Blender'de iyice parçaladıktan sonra üzerine 3.12 mL 0.2 mM zineb çözeltisi ve 5 mL AcN:H₂O (4:1) karışımı eklendi. Ultrasonik banyoda homojenize edildikten sonra vakum altında süzöldü. Süzöntü 5 kez 1 mL AcN:H₂O (4:1) karışımıyla yıkandı. Son hacim AcN:H₂O (4:1) karışımıyla 25 mL'ye tamamlandı. C18 katı faz kartuşu 5 mL AcN ve 5mL saf su kullanılarak koşullandırıldı. Elde edilen çözelti C18 katı faz kartuşundan geçirildi. Bu işlemlerden sonra optimum koşullarda voltammogramlar alındı.

2.3 Nabamın Karbon Pasta Elektrotta Kare Dalga Voltammetrisi ile Tayini

2.3.1 Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler

2 mM nabam, 5.1 mg nabamın (Riedel de Haen) pH'si 9.00 olan 10 mL 0.1 M fosfat çözeltisinde çözülmesiyle hazırlandı.

Fosfat çözeltisi 0.76 M H₃PO₄ (Merck) çözeltisine eşdeğerinden az NaOH (Merck) katılarak hazırlandı ve 4 M NaOH (Merck) çözeltisi ile pH'si ayarlandı.

pH denemeleri için BR tamponu kullanıldı. Bunun için derişimi 0.04 M olacak şekilde H_3PO_4 , CH_3COOH ve H_3BO_3 çözeltileri karıştırıldı.

Tampon denemelerinde kullanılan amonyak ve borat tamponları da son derişimi 0.05 M olacak şekilde 0.5 M'lık stok çözeltilerden hazırlandı. Stok çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki reaktifler kullanıldı.

2.3.2 Yalın Karbon Pasta Elektrotun Hazırlanması

1.44 g karbon (Sigma-Aldrich-350 mesh) ve 0.56 g nujol saat camında karıştırıldı. Agat havanda homojen bir karışım haline getirildi ve tekrar saat camına alındı. Karışım arada hiç boşluk kalmayacak şekilde bir spatülün arka kısmı ile bastırılarak pasta kıvamına getirildi. Bir ucu 2, diğer ucu 3 mm olan bir cam tüpe bu pasta arada hiç boşluk kalmayacak şekilde dolduruldu. İletkenlik bu elektroda bir gümüş tel batırılması ile sağlandı. Elektrot yüzeyi uçtaki pastanın bir spatül yardımıyla çıkarılıp yeni pasta sürülmesi suretiyle yenilendi. Düz, pürüzsüz ve temiz bir yüzeyde elektrot yüzeyi dairesel hareketlerle döndürülerek parlatıldı.

Elektrot, voltammetrik hücreye 9 mL 0.1 M KNO_3 ve 1 mL $5 \times 10^{-2} M$ $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltilerinden alınması ve (-1)-(+1) V aralığında döngüsel voltammogram alınması suretiyle test edildi.

2.3.3 CoFS Modifiye Karbon Pasta Elektrotun Hazırlanması

0.0690 g karbon ile 0.0030 g CoFS agat havanda homojen bir karışım oluşturuldu. 0.0280 g nujol eklenerek YKPE yapımındaki işlemler tekrarlandı. YKPE'un ucundaki pastanın bir spatül ucuyla kazınması ve yerine hazırlanan MKP'nın sürülmesi ile elektrot oluşturuldu. Yüzey düz bir zeminde dairesel hareketlerle parlatıldı.

2.3.4 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

2 mL 2 mM nabam, 1 mL 0.4 M BR tamponu (pH 4.7 ve 10'da) ve 7 mL saf su eklendi. 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızlarında YKPE ve MKPE'da ayrı ayrı d6ng6sel voltammogramlar alındı.

Ayrıca 0.4 M BR tamponu (pH 4, 7 ve 9'da) alındı ve hacim saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. 6ç pH için de MKPE'da dp modunda, 10 mV/s tarama hızında ve sw modunda, 25 mV/s tarama hızında potansiyel taraması yapılarak voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramların pik y6kseklikleri karşılaştırıldı.

2.3.5 CoFS y6zdesinin belirlenmesi

% 1-7 aralığında CoFS içeren MKP'lar karışımdaki karbon y6zdesi ve CoFS y6zdesi değiştirilip, nujol y6zdesi sabit tutularak, MKPE yapımında anlatıldığı Şekilde hazırlandı. 20 6M nabam ve pH'si 10.00 olan 0.04 M BR tamponu içeren 6zeltinin voltammogramları bu MKPE'lar kullanılarak alındı. Elde edilen voltammogramların pik y6kseklikleri 6l6lerek CoFS y6zdesine karşı grafiğe geçirildi.

2.3.6 Ortam pH'si ve Tampon T6r6n6n Etkisi

Voltammetrik h6creye 100 6L 2 mM nabam ve pH'si 2-11 aralığında değişen 1 ml tampon ve 8.9 mL saf su voltammetrik h6creye alındı, sw tarama modunda ve 25 mV/s tarama hızında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik y6kseklikleri 6l6ld6. pH- pik y6ksekliği eğrisi çizilerek pH'nin etkisi belirlendi.

Tampon t6r6 denemelerinde pH'si 10.00 olan BR, amonyak tamponları ile fosfat karışımı hazırlandı. Analitik derişimi 0.05 M olacak Şekilde tampon 6zeltisi, 5 6M nabam, voltammetrik h6creye alındı. Kare dalga tarama modunda 25 mV/s tarama hızıyla ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik y6kseklikleri kıyaslandı.

2.3.7 Tamponun Analitik Derişiminin Belirlenmesi

25µL 2mM nabam ve voltammetrik hücrede derişimi 0.01, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100 ve 0.125 M derişime sahip olacak şekilde 0.5 M amonyak tamponu alındı. Hacim saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. Kare dalga modunda ve 25 mV/s tarama hızında voltammogramlar alınarak pik yükseklikleri kıyaslandı.

2.3.8 Girişim Etkisinin Belirlenmesi

Destek elektrolitin (0.025 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) voltammogramı alındıktan sonra 10 µL 1 mM Nabam çözeltisi eklenerek tekrar voltammogram alındı. Son olarak voltammetrik hücrede öncelikle 1000 ppm olacak şekilde Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Mn^{2+} ve Zn^{2+} çözeltisi eklendi ve elde edilen voltammogramın pik akımı nabamın iyon içermeyen ortamdaki voltammogramı ile karşılaştırıldı. İyonun girişimde bulunması durumunda iyon derişimi sırasıyla 500, 250, 125, 100 ve 50 ppm'e indirilerek iyonun hangi derişimden itibaren girişimde bulunduğu belirlendi.

2.3.9 Nabamın Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Kare Dalga Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu

Yöntemin gözlenebilme sınırı 5 bağımsız kör çözeltisinin standart sapmasının 3 katı, tayin sınırı 10 katı esas alınarak hesaplandı. Yöntemin doğrusal aralığı, tayin sınırı-doğrusallıktan sapma noktası esas alınarak bulundu. Yöntem doğruluğu içme suyu matriksinde, 3 farklı derişim bölgesinde geri kazanım çalışmaları ile tekrarlanabilirliği ise bu derişim bölgelerindeki her biri 3'er tekrar olmak üzere yüzde bağıl standart sapma şeklinde belirlendi.

Kalibrasyon için 2.6 mg nabam bir miktar pH'si 9.00 olan fosfat çözeltisinde çözüldü ve balon jojede hacim 10.00 mL'ye tamamlandı.

İçme suyu örnekleri hazırlanırken de 5 mL içme suyu örneğine 1.3 mg nabam katılarak üç tekrar numunesi hazırlandı. Voltammetrik hücrede Nabam derişimi tayin sınırına yakın, kalibrasyon grafiğinin tam orta noktasında ve doğrusallık

sınırına yakın olacak şekilde üç ayrı derişim değeri belirlendi ve bu derişimlerin her biri için üç ayrı ölçüm alındı.

2.3.10 Zinebin EDTA ile Reaksiyonu Sonucu Nabama Dönüşmesi ile MKPE'ta Tayini

1.1 mg zineb 19 mL pH 9.00 fosfat çözeltisinin çözüldü ve üzerine 1 mL 0.1 M EDTA çözeltisi eklendi. Çözelti 1.5 saat karıştırıldı. Hazırlanan bu çözelti ile kalibrasyon grafiğı çizildi.

Örnek uygulamaları ilk olarak 2 farklı marka su örneğı ile gerçekleştirildi. Su örnekleri ile çalışılırken, 14 mL örneğıe 1.1 mg zineb, 5 mL pH 9.00 fosfat çözeltisi ve 1 mL EDTA çözeltisi eklendi ve örnek 1.5 saat karıştırıldı.

Yöntemin doğal örneklere uygulanması ise domates kullanılarak gerçekleştirildi. Bu aşamada 5.5 mg zineb 20 mL pH 5.00 asetat tamponunda çözüldü ve püskürtmeli şişeye aktarıldı. Şişenin her püskürtmede ne kadar sıvı saldığı belirlendi.

Domates numuneleri ile çalışılırken, özel ortamda yetiştirilen ve pestisit içermediğinden emin olunan domatesler kullanıldı. Domates örneğı 250 mL'lik bir beherin içine alındı ve üzerine 30 kez 0.2 mM zineb çözeltisi püskürtüldü. Örnek yaklaşık 2 saat kurumaya bırakıldı. Domates yüzeyindeki tüm çözelti buharlaştıktan sonra 10 mL pH'si 10.00 olan amonyak tamponunda çözülmüş 0.1 M EDTA çözeltisi ve 90 mL metanol eklendi ve zinebin EDTA ile reaksiyona girerek çözülmesi sağlandı. Bu amaçla karışım 1 saat bekletildi ve sonra tüm çözücü buharlaşana dek vakum altında buharlaştırıldı. Elde edilen katı bir gece bekletilerek kalan çözücünün de uzaklaşması sağlandı.

2.4 ETU'nun Karbon Pasta Elektrotta Voltammetrik Tayini

2.4.1 Kullanılan Reaktifler ve Çözeltiler

ETU, 2.0 mg ETU'nun (Acros) 10 mL saf suda çözülmesiyle hazırlandı.

pH denemeleri için BR tamponu kullanıldı. Bunun için derişimleri 0.04 M olacak şekilde fosforik asit, asetik asit ve borik asit çözeltileri karıştırıldı.

Tampon denemelerinde kullanılan $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ ve HEPES tamponları da son derişimi 0,05 M olacak şekilde 0.5 M'lık stok çözeltilerden hazırlandı. Stok çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki reaktifler kullanıldı.

YKPE ve MKPE sırasıyla kesim 2.3.2 ve 2.3.3'de anlatıldığı şekilde hazırlandı. Ancak MKPE destek elektrolitte +1 V'da 120 dakika bekletilip, ardından +1/-1 V aralığında sabit zemin akımı elde edilene kadar döngüsel voltammogramı alınarak koşullandırıldı.

2.4.2 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

5 mM, 200 μ L ETU, 1 mL BR tamponu (pH 4.7 ve 10'da) voltammetrik hücreye aktarıldı ve hacim saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızlarında YKPE ve MKPE'da ayrı ayrı döngüsel voltammogramlar alındı.

Tarama modunun belirlenmesi sırasında, 100 μ L 2 mM ETU, 1 mL BR tamponu (pH 4, 7 ve 9'da) alındı ve hacim saf su ile 10.0 mL'ye tamamlandı. Üç pH için de MKPE'da dp modunda 10 mV/s tarama hızında ve sw modunda 25 mV/s tarama hızında potansiyel taraması yapılarak voltammogramlar alındı.

2.4.1 CoFS Yüzdesinin Etkisi

%1-7 aralığında CoFS içeren MKP'lar karışımdaki karbon yüzdesi ve CoFS yüzdesi değiştirilip, nujol yüzdesi sabit tutularak, MKPE yapımında anlatıldığı şekilde MKP'lar oluşturuldu. MKPE yapımı kısmında anlatıldığı gibi elektrot hazırlandı. 5 μ M nabam ve pH'si 10.00 olan 0.04 M BR tamponu içeren çözeltinin

voltammogramları bu MKPE'lar kullanılarak alındı. Elde edilen voltammogramların pik yükseklikleri ölçülerek CoFS yüzdesine karşı grafiğe geçirildi.

2.4.2 Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi

Voltammetrik hücreye 50 μ L 2 mM ETU, pH'si 2-11 aralığında değişen 1 mL BR tamponu alındı ve hacim saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. dp tarama modunda ve 10 mV/s tarama hızında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik yükseklikleri ölçüldü. pH-pik yüksekliği eğrisi çizilerek pH'nin etkisi belirlendi.

Tampon sisteminin etkisi incelenirken, pH'si 7.00 olan BR, HEPES ve fosfat tamponları hazırlandı. Analitik derişimi 0.05 M olacak şekilde tampon çözeltisi, 25 μ L 2mM ETU voltammetrik hücreye alındı ve hacim 10 mL'ye saf su ile tamamlandı. Diferansiyel puls tarama modunda 10 mV/s tarama hızında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik yükseklikleri kıyaslandı.

2.4.3 ETU'nun CoFS-MKPE'ta Diferansiyel Puls Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu

Yöntemin gözlenebilme sınırı 5 bağımsız kör çözeltisinin (BR tamponu) standart sapmasının 3 katı, tayin sınırı 10 katı esas alınarak hesaplandı. Yöntemin doğrusal aralığı, tayin sınırı-doğrusallıktan sapma noktası esas alınarak bulundu. Yöntem doğruluğu içme suyu matriksinde, standart katma ile geri kazanım çalışmaları ile tekrarlanabilirliği ise yüzde bağıl standart sapma şeklinde belirlendi.

Kalibrasyon için 2.0 mg nabam bir miktar saf suda çözüldü ve balon jovede hacim 10.00 mL'ye tamamlandı.

İçme suyu örnekleri 10 mL içme suyu örneğine 2.0 mg ETU katılarak voltammetrik hücrede ETU derişimi tayin sınırına yakın alınarak standart katma ile geri kazanım hesaplamaları yapıldı.

2.5 EBDC Pesticitler ve ETU'nun Birlikte Tayinlerinin Gerçekleştirilmesi

2.5.1 Zineb ve Nabamın Birlikte Tayininin Gerçekleştirilmesi

0.40 mM Nabam ve 0.40 mM Zineb içeren çözelti 10 mL saf suda hazırlandı. Çözeltiden 250 µL alınıp hacmi 50 mL'ye seyreltildi. Elde edilen çözeltiden 5 mL voltammetrik hücreye alındı ve hacim 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (pH 10.0) tamponu kullanılarak 10 mL'ye tamamlandı. Kare dalga tarama modunda ve 25 mV/s tarama hızında voltammogramlar alındı. Ardından voltammetrik hücreye derişimi sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 µM olacak şekilde nabam-zineb karışımı eklendi ve tekrar voltammogramlar alındı.

2 µM zineb içeren çözeltiden 5 mL voltammetrik hücreye alındıktan sonra 0.1 M EDTA çözeltisinden 250 µL eklendi ve hacim 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (pH 10.0) tamponu kullanılarak 10 mL'ye tamamlandı. Kare dalga tarama modunda ve 25 mV/s tarama hızında, %2 CoFS içeren MKPE kullanılarak voltammogram alındı. Ardından voltammetrik hücreye derişimi sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 µM olacak şekilde nabam-zineb karışımı eklendi ve tekrar voltammogramlar alındı.

2.5.2 Nabam ve ETU'nun Birlikte Tayini

1 mM nabam ve 2 mM ETU içeren çözelti 10 mL saf suda hazırlandı. Bu çözeltiden 100 µL alınıp hacim 50 mL'ye seyreltildi. Elde edilen çözeltiden 5 mL alındı ve hacim 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (pH 10.0) tamponu kullanılarak 10 mL'ye tamamlandı. Diferansiyel puls tarama modunda, 10 mV/s tarama hızında ve % 3 CoFS içeren MKPE'ta voltammogram alındı. Ardından voltammetrik hücreye derişimi sırasıyla 5, 10, 15 ve 20 µM olacak şekilde nabam-zineb karışımı eklendi ve tekrar voltammogramlar alındı.

3 BULGULAR

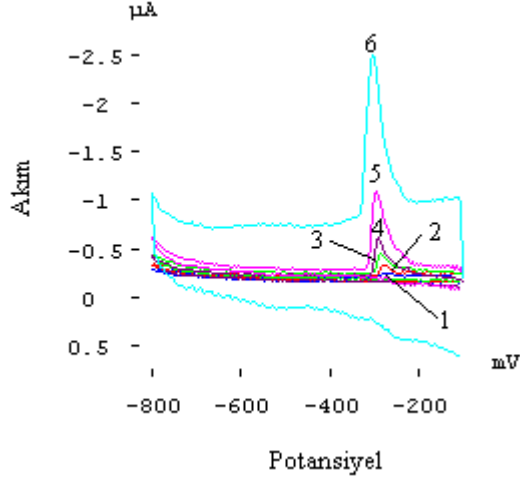
3.1 Zinebin Adsorptif Katalitik Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Tayini

3.1.1 Zineb-Persülfat Sisteminin Voltammetrik Özellikleri

Zinebin asılı cıva damla elektrotunda adsorpsiyon özelliklerini incelemek için farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu voltammogramlarda zinebe ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.1'de ve pik yüksekliği-tarama hızı eğrisi ise Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu voltammogramlarda -290 mV'da katodik bir pik görülmektedir. Burada pik akımı tarama hızına bağlı olarak doğrusal bir değişim göstermiştir.

Katalitik etkinin varlığını adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile incelemek amacıyla 0.04 M asetat-fosfat tamponunda (pH 3.00) 1 μ M zinebin persülfatsız ve 2 mM persülfat varlığında voltammogramları alınmış ve Şekil 3.3'de verilmiştir. Persülfat içermeyen ortamda zineb -269 mV'da 93.6 nA'lık bir pik verirken, 2 mM persülfat varlığında -296.5 mV'da 616 nA'lık bir akım vermiştir.

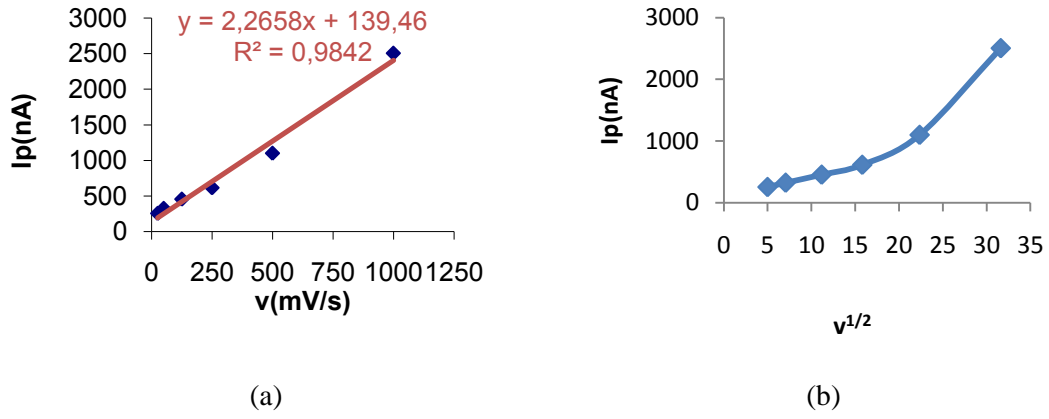
Zineb-persülfat sisteminin ACDE'ndeki voltammetrik davranışını incelemek için, 0.05 M kloroasetik asit-kloroasetat tamponunda (pH 3.00), 25, 50, 125, 250, 500 ve 1000 mVs^{-1} tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bu voltammogramlardaki zinebe ait pik akımı değerleri ve elde edilen tarama hızı-pik yüksekliği grafikleri ise sırasıyla Tablo 3.2 ve Şekil 3.5'de verilmiştir. Persülfat varlığında pik akımı tarama hızı ile doğrusal bir değişim göstermiştir. Ayrıca, katalitik etkinin varlığının saptanması için bu voltammogramlardaki pik akımlarının (I_p) tarama hızının kareköküne ($v^{1/2}$) oranının tarama hızına karşı grafiği Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Bu grafikte akım fonksiyonu tarama hızının kareköküne bağlı olarak azalma göstermiştir.



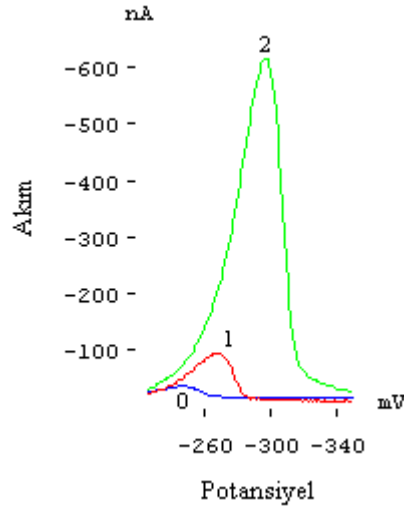
Şekil 3.1 Zinebin persülfatsız ortamda farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltammogramları [(1) 25 mV/s; (2) 50mV/s; (3) 125 mV/s; (4) 250 mV/s; (5) 500 mV/s; (6) 1000 mV/s] (Çalışma koşulları: 1.0 μ M zineb, 0.05 M AcClH/AcCl⁻ (pH=3.0), 0,10 M KCl, biriktirme potansiyeli: -100mV, biriktirme süresi 60s, durulma süresi: 5s)

Tablo 3.1 Farklı tarama hızlarında alınan voltammogramlara ait pik akımı değerleri

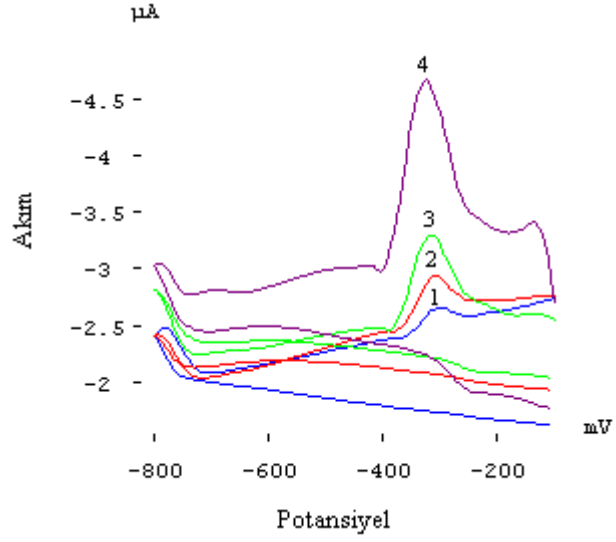
Tarama hızı (v, mVs ⁻¹)	Pik akımı (I _p , nA)
25	255
50	325
125	455
250	615
500	1100
1000	2505



Şekil 3.2 Tarama hızı-pik akımı grafikleri (a) pik akımının tarama hızına bağımlılığı (b) pik akımının tarama hızının kareköküne bağımlılığı



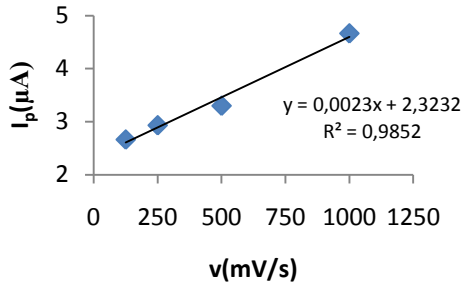
Şekil 3.3 Zinebin persülfatsız ortamda ve 2 mM persülfat varlığında alınan voltammogramları [(0) Zemin akımı ($0.04 M Ac^- / PO_3^{3-}$); (1) $1 \mu M$ zineb; (2) $1 \mu M$ zineb + $2 mM K_2S_2O_8$] (Çalışma koşulları: pH 3.00, biriktirme potansiyeli: -100 mV, biriktirme süresi: 80 s, durulma süresi: 5s)



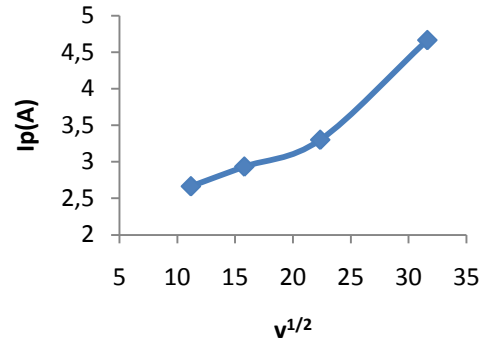
Şekil 3.4 Zineb-persülfat sistemine ait farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltammogramlar [(1) 125 mV/s; (2) 250 mV/s; (3) 500 mV/s; (4) 1000 mV/s] (çalışma koşulları: 3 μ M zineb, 0.5 mM $K_2S_2O_8$, iyon şiddeti: 0.1 M KCl, tampon: 0.05 M AcClH/AcCl⁻ (pH =3.0), biriktirme potansiyeli: -100 mV, biriktirme süresi: 60s, durulma süresi: 5 s)

Tablo 3.2 Zineb-persülfat sisteminin farklı tarama hızlarında alınan voltammogramlarına ait pik akımı değerleri

Tarama hızı (v,mV/s)	Pik akımı (I_p , μ A)
125	2.665
250	2.934
500	3.301
1000	4.665



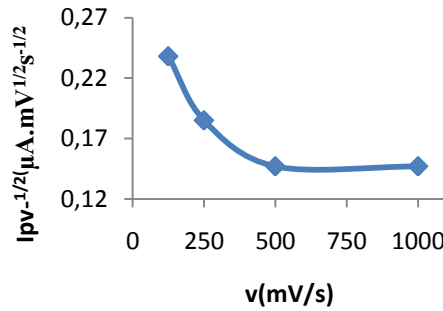
(a)



(b)

Şekil 3.5 Tarama hızı-pik akımı grafikleri (a) Pik akımının tarama hızına bağımlılığı (b) Pik akımının karekökünün tarama hızına bağımlılığı.

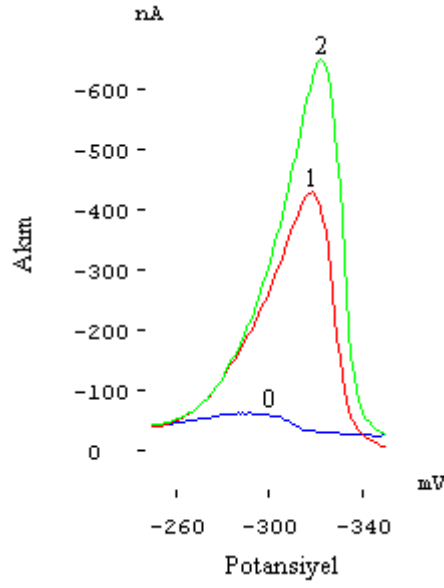
Farklı tarama hızlarında alınan voltammogramlardan 1000 mV/s'de alınan voltammogramda en büyük pik akımı elde edilmiştir. Ayrıca tarama hızı pik akımı ile doğrusal bir ilişki göstermiştir.



Şekil 3.6 Akım fonksiyonunun tarama hızına bağlı değişimi

Akım fonksiyonu ise tarama hızına bağlı olarak azalma göstermiştir.

Buna ek olarak persülfat ilave sırasının da pik akımına etkisini incelemek amacıyla 0.05 M kloroasetat tamponunda (pH=3.0) 1.0 μM zineb çözeltisinin persülfatsız, voltammetrik hücreye zineb eklenmeden önce persülfat ilavesi ve zineb eklendikten sonra-biriktirme öncesi persülfat ilavesi yapılması durumunda elde edilen voltammogramlar Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

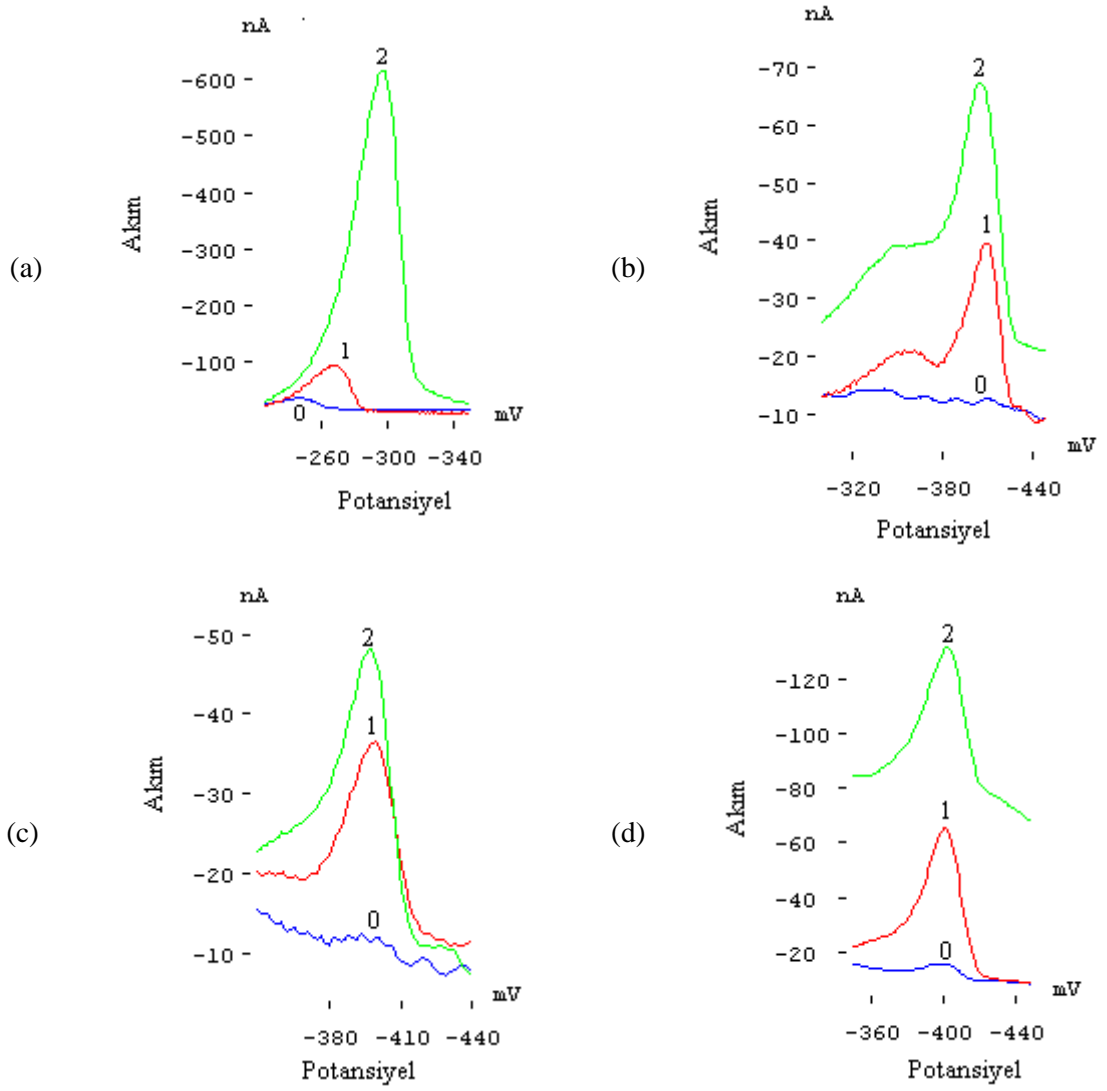


Şekil 3.7 Persülfat ilave sırasının etkisi [(0) $1 \mu\text{M}$ zineb + 0.05M AcClH/AcCl ($\text{pH}=3.0$) + 0.1 M KCl, (1) $1 \mu\text{M}$ zineb + 0.05M AcClH/AcCl ($\text{pH}=3.0$) + 0.1 M KCl + 2mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (zineb eklenmeden önce), (2) $1 \mu\text{M}$ zineb + 0.05M AcClH/AcCl ($\text{pH}=3.0$) + 0.1 M KCl + 2mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (zineb eklendikten sonra-biriktirme öncesi)]

Şekil 3.7'deki voltammogramlarda persülfat biriktirme aşamasından hemen önce ilave edildiğinde daha yüksek bir pik elde edilmektedir.

3.1.2 Yükseltgeyici Türü ve Derişiminin Etkisi

Zinebin ACDE'nda adsorptif katodik indirgenmesine katalitik etki yapabilecek yükseltgenlerden bromat, klorat, periyodat ve persülfatın etkileri, $1 \mu\text{M}$ zineb varlığında, 0.04 M asetat-fosfat tamponunda ($\text{pH}=4.5$) incelenmiş ve Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri ile hesaplanan artış katsayıları ise Tablo 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.8 Pik yüksekliğine farklı yükseltgenlerin etkisi [(0) zemin akımı, (1) yükseltgen yok iken, (2) yükseltgen varlığında] (a) 1 mM $K_2S_2O_8$ (b) 1 mM $KBrO_3$ (c) 1 mM $KClO_3$ (d) 0.01 mM $NaIO_4$ (çalışma koşulları: 1.0 μ M zineb, tampon sistemi: 0.04 M Ac^-/PO_4^{3-} (pH= 4.5), biriktirme potansiyeli : -200 mV, biriktirme süresi: 80 s, durulma süresi: 5 s, tarama modu: sw, tarama hızı: 25 mV/s)

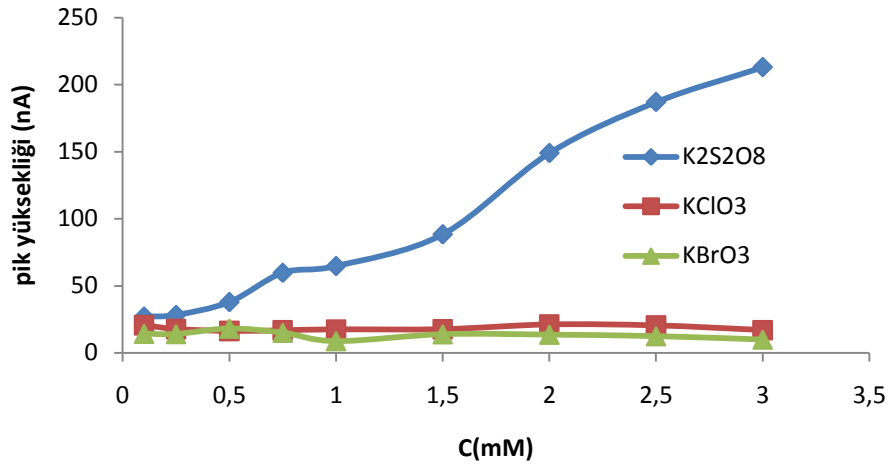
Tablo 3.3 Farklı yükseltgenler varlığında elde edilen pik yükseklikleri ve meydana gelen katalitik akıma ait artış katsayıları (a)

Yükseltgen	Derişim (mM)	Pik yüksekliği (nA)	a
K₂S₂O₈	0	72.771	7.998
	1	582.000	
KBrO₃	0	25.412	1,502
	1	38.164	
KClO₃	0	15.972	2.032
	1	32.464	
NaIO₄	0	48,155	1,185
	1	57.056	

Bromat, klorat ve persülfatın artan derişimlerde (0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0 mM) pik yüksekliğine etkisini belirlemek amacıyla 1 µM zineb varlığında, 0.04 M asetat-fosfat tamponunda (pH = 4.5) voltammogramlar alınmış ve elde edilen pik yüksekliği değerleri Tablo 3.4’de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak çizilen yükseltgeyici derişimi-pik yüksekliği grafikleri bir arada Şekil 3.9’da gösterilmiştir.

Tablo 3.4 Yükseltgeyici derişimlerinin pik yüksekliğine etkisi

Derişim (mM)	Pik yüksekliği (nA)		
	K₂S₂O₈	KClO₃	KBrO₃
0.1	27.048	20.677	14.364
0.25	28.286	17.774	14.142
0.5	37.922	16.339	18.169
0.75	59.722	16.845	15.120
1	64.762	17.518	8.875
1.5	88.393	17.64	13.989
2	149	21.181	13.662
2.5	187	20.457	12.543
3	213	17.013	10.044

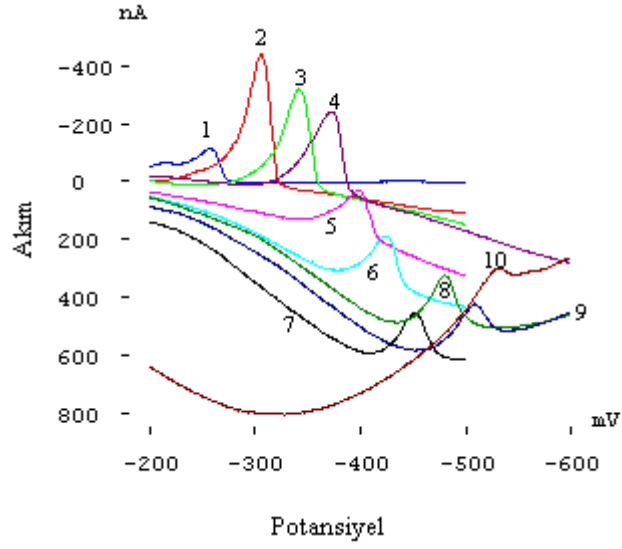


Şekil 3.9 Yükseltgeyici türü ve derişiminin etkisi

Tüm bu voltammogram ve grafiklere göre 2 mM $K_2S_2O_8$ ile çalışmanın uygun olacağına karar verilmiştir.

3.1.3 pH ve Tampon Türünün Etkisi

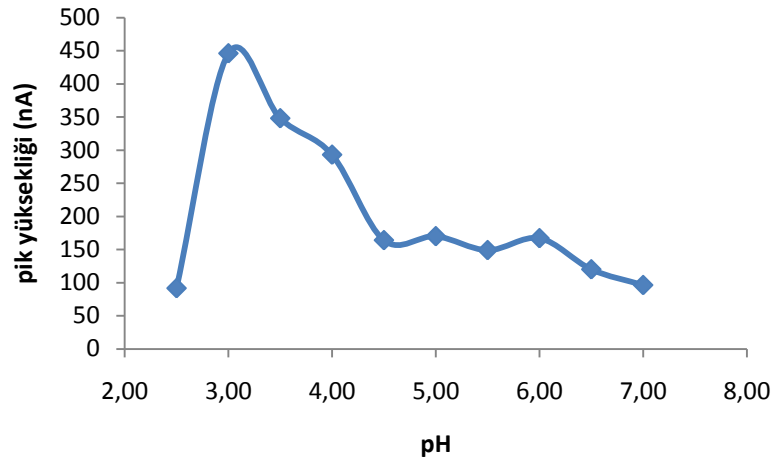
Zineb-persülfat katalitik sisteminin pik yüksekliğine pH'nin etkisini belirlemek amacıyla, 1 μ M zineb ve 2 mM persülfat varlığında pH 2.5- 7.0 aralığında 0.04 M asetat-fosfat tamponunda voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.10'da verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.5'de, pH-pik yüksekliği grafiği ise Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Pik yüksekliğine pH etkisi [(1) pH 2.5, (2) pH 3.0, (3) pH 3.5, (4) pH 4.0; (5) pH 4.5, (6) pH 5.0, (7) pH 5.5, (8) pH 6.0, (9) pH 6.5, (10) pH 7.0] (çalışma koşulları: 1.0 μ M zineb, 2 mM $K_2S_2O_8$, Biriktirme potansiyeli: -200 mV, tampon: 0.04 M Ac^-/PO_3^{3-} , biriktirme süresi: 80 s, durulma süresi: 5 s)

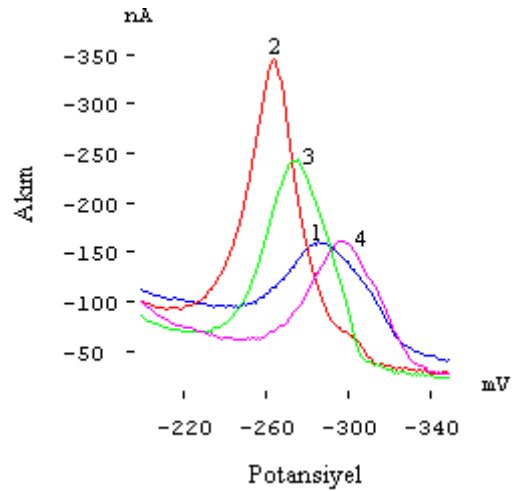
Tablo 3.5 Şekil 3.10’da verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

pH	Pik yüksekliği (nA)
2,50	91,544
3,00	446
3,50	348
4,00	293
4,50	164
5,00	170
5,50	149
6,00	167
6,50	120
7,00	96,25



Şekil 3.11 Pik yüksekliğinin pH'ye bağlı değişimi

Ayrıca tampon türünün pik yüksekliğine etkisini belirlemek için pH 3.0'de asetat-fosfat, kloroasetik asit-kloroasetat, fosforik asit-dihidrojen fosfat ve asetik asit-asetat tamponlarında, 1 μ M zineb ve 2 mM persülfat varlığında voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Bu voltammogramlardaki zinebe ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.12 Pik yüksekliğine tampon sisteminin etkisi [(1) Ac^-/PO_4^{3-} , (2) $AcClH/AcCl$, (3) $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, (4) AcH/Ac^-] (Çalışma koşulları: 1.0 μ M zineb, 2.0 mM $K_2S_2O_8$, 0.5 M KCl, biriktirme süresi: 80 s, biriktirme potansiyeli: -100 mV, pH: 3.0, bekleme süresi: 5 s)

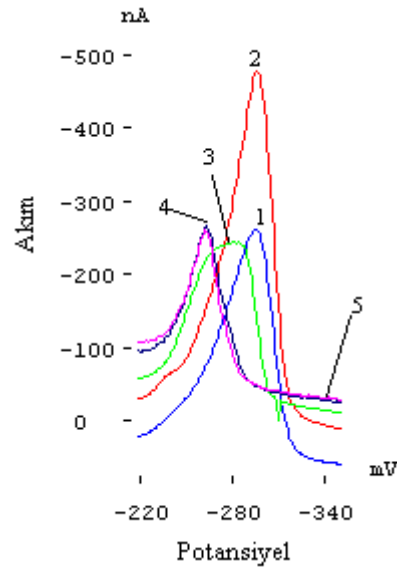
Tablo 3.6 Şekil 3.12’de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

Tampon sistemi	Pik yüksekliği (nA)
Ac/PO ₄ ³⁻	86.417
AcClH/AcCl ⁻	282.000
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	193.000
AcH/Ac ⁻	115.000

Sonuç olarak en yüksek pikler, pH’si 3.0 olan kloroasetik asit/kloroasetat tamponunda elde edilmiştir.

3.1.4 İyon Şiddetinin Etkisi

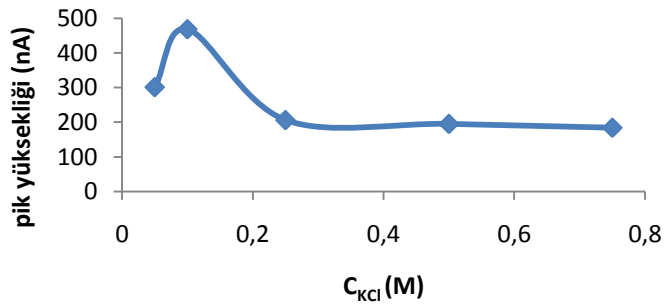
Zineb-persülfat katalitik sisteminin pik yüksekliğine iyon şiddetinin etkisini incelemek amacıyla, 1 µM zineb ve 2 mM persülfat varlığında ve 0.05, 0.1, 0.25, 0.50, 0.75 M KCl varlığında voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.13’de gösterilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.7’de ve bu değerler kullanılarak çizilen iyon şiddeti-pik yüksekliği grafiği ise Şekil 3.14’de verilmiştir. Buna göre potasyum klorür derişimi 0.05 M’den 0.1 M’a arttırıldığında pik yüksekliği maksimum değere ulaşmış ve daha sonra 0.25 M’a çıkarıldığında azalmış ve artan derişimlerde sabit kalmıştır.



Şekil 3.13 Pik yüksekliğine iyon şiddetinin etkisi [(1) 0.05 M, (2) 0.1 M, (3) 0.25 M, (4) 0.75 M KCl] (çalışma koşulları: 1.0 μ M zineb, 2.0 mM $K_2S_2O_8$, 0.05 M AcClH/AcCl⁻ (pH=3.0), biriktirme potansiyeli: -100 mV, biriktirme süresi: 80 s, durulma süresi: 5 s)

Tablo 3.7 Şekil 3.13’de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

C_{KCl} (M)	Pik yüksekliği (nA)
0,05	301
0,1	468
0,25	206
0,5	195
0,75	184

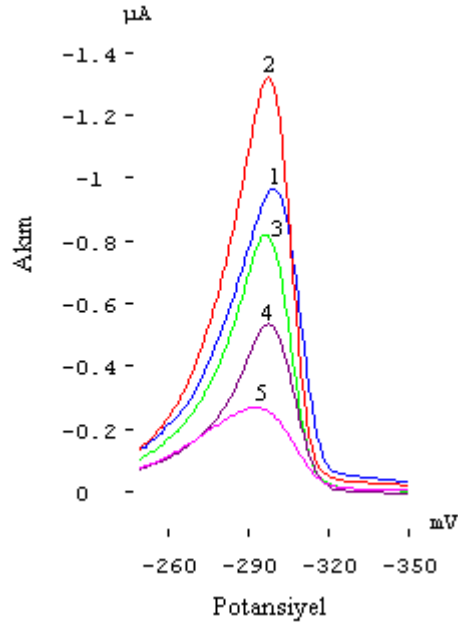


Şekil 3.14 Pik yüksekliğinin iyon şiddetine bağlı değişimi

Buna göre 0.1 M KCl varlığında en yüksek pikler elde edilmektedir.

3.1.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

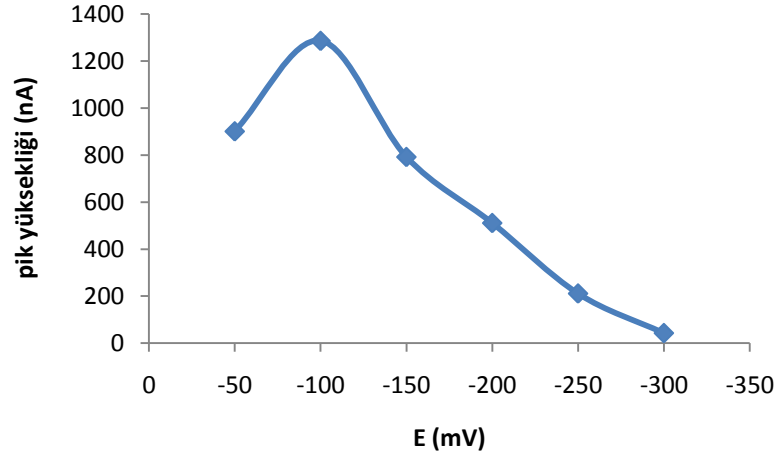
Zineb-persülfat katalitik sisteminin pik yüksekliğine biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek amacıyla, 1 μM zineb ve 2 mM persülfat varlığında ve -50, -100, -150, -200 ve -250 mV biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.15’de gösterilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.8’de ve bu değerler kullanılarak çizilen biriktirme potansiyeli-pik yüksekliği grafiği ise Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.15 Pik yüksekliğine biriktirme potansiyelinin etkisi [(1) -50 mV, (2) -100 mV, (3) -150 mV, (4) -200 mV, (5) -250 mV] (çalışma koşulları: 1.0 μM zineb, 2.0 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.04 M $\text{Ac}^-/\text{PO}_3^{3-}$ (pH=3.0), biriktirme süresi: 80 s, durulma süresi: 5 s)

Tablo 3.8 Şekil 3.15’de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

E(mV)	Pik yüksekliği (nA)
-50	901
-100	1286
-150	792
-200	511
-250	211

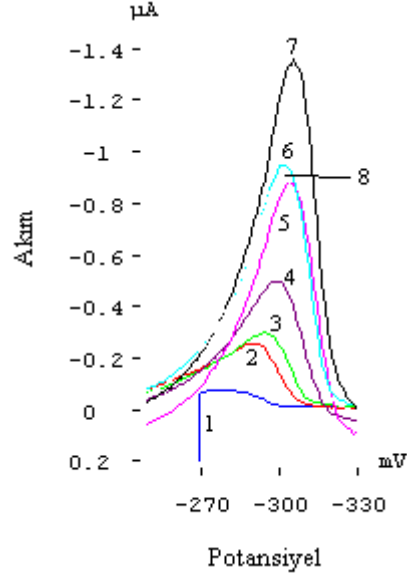


Şekil 3.16 Biriktirme potansiyeli-pik yüksekliği eğrisi

Elde edilen verilere göre -100 mV’da en yüksek pikler elde edilmektedir.

3.1.5.1 Biriktirme Süresinin Etkisi

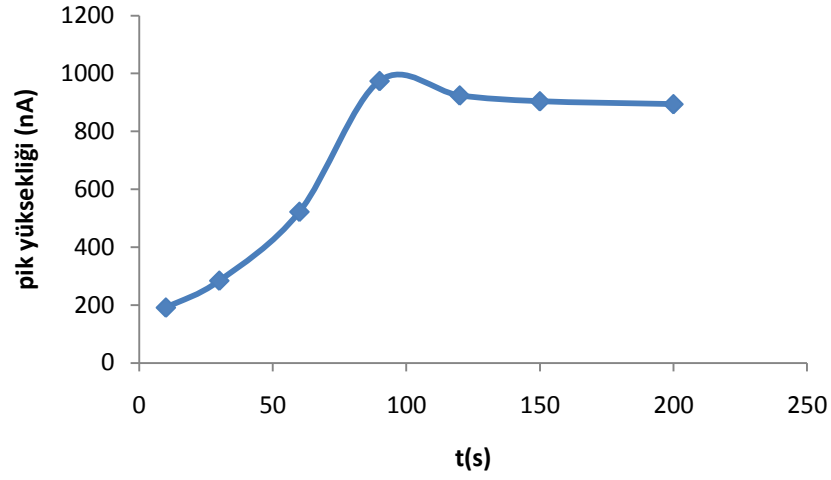
Zineb-persülfat katalitik sisteminin pik yüksekliğine biriktirme süresinin etkisini belirlemek için 1 μ M zineb ve 2 mM persülfat varlığında ve 0, 10, 30, 60, 90, 120, 150 ve 200 s biriktirme sürelerinde voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.9 ve biriktirme süresi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.17 Pik yüksekliğine biriktirme süresinin etkisi [(1) 0 s, (2) 10 s, (3) 30 s, (4) 60 s, (5) 90 s, (6) 120 s, (7) 150 s, (8) 200 s] (Çalışma koşulları: 1.0 μM zineb, 2.0 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.10M KCl, 0.05 M $\text{AcClH}/\text{AcCl}^-$ (pH =3.0), biriktirme potansiyeli: -100 mV, durulma süresi: 5 s)

Tablo 3.9 Şekil 3.17’de verilen voltammogramlara ait pik yükseklikleri

t(s)	Pik yüksekliği (nA)
0	0
10	191
30	284
60	522
90	974
120	924
150	904
200	894

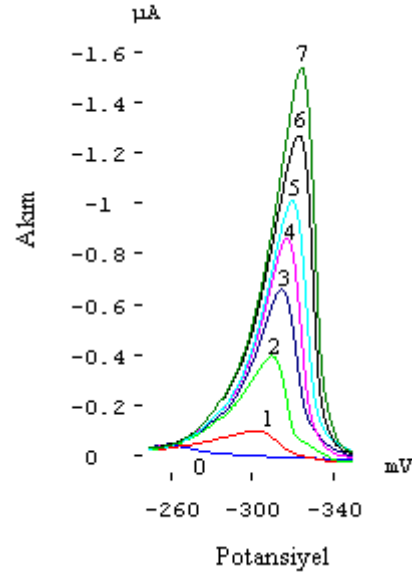


Şekil 3.18 Biriktirme süresi-pik yüksekliği grafiği

Buna göre 90 s biriktirme süresinde en yüksek pikler elde edilmektedir.

3.1.6 Zinebin Persülfat Varlığında AdKKS SV Tayin Yönteminin Validasyonu ve Uygulamaları

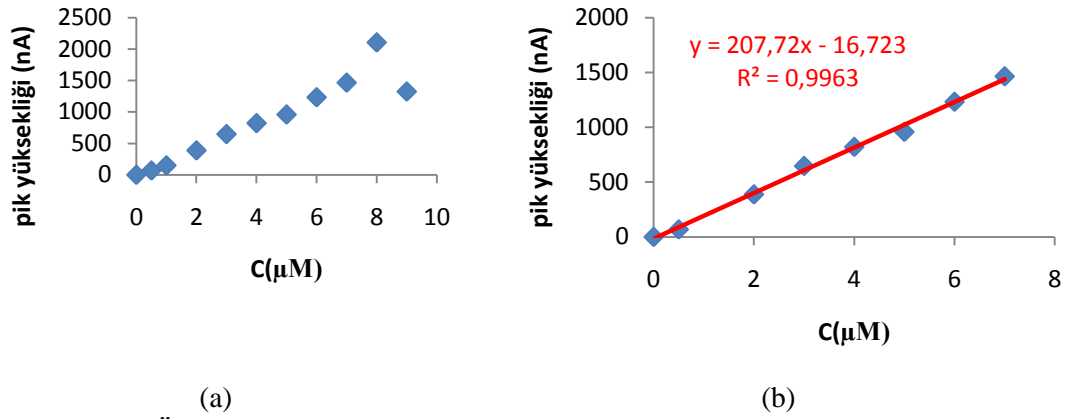
Zineb-persülfat katalitik sisteminde pik yüksekliğini etkileyen optimum parametreler belirlendikten sonra, bu koşullarda yöntemin validasyonu yapılmıştır. Bunun için kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.19’da verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.10’da, kalibrasyon grafiği Şekil 3.20’ de gösterilmiştir. Ayrıca 5 bağımsız kör çözeltilisinin (0.05 M kloroasetat tamponu, 2 mM persülfat ve 0.1 M potasyum klorür) voltammogramları Şekil 3.21’de ve ölçülen akım değerleri Tablo 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.19 Önerilen yöntemin kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar [(0) $0.05\text{ M AcClH/AcCl}^- + 2\text{ mM K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ M KCl}$, (1) $0.05\text{ M AcClH/AcCl}^- + 2\text{ mM K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ M KCl} + 1\text{ }\mu\text{M zineb}$, (2) $0.05\text{ M AcClH/AcCl}^- + 2\text{ mM K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ M KCl} + 2\text{ }\mu\text{M zineb}$, (3) $0.05\text{ M AcClH/AcCl}^- + 2\text{ mM K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ M KCl} + 3\text{ }\mu\text{M zineb}$, (4) $0.05\text{ M AcClH/AcCl}^- + 2\text{ mM K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ M KCl} + 4\text{ }\mu\text{M zineb}$, (5) $0.05\text{ M AcClH/AcCl}^- + 2\text{ mM K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ M KCl} + 5\text{ }\mu\text{M zineb}$, (6) $0.05\text{ M AcClH/AcCl}^- + 2\text{ mM K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ M KCl} + 6\text{ }\mu\text{M zineb}$, (7) $0.05\text{ M AcClH/AcCl}^- + 2\text{ mM K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.1\text{ M KCl} + 7\text{ }\mu\text{M zineb}$] (çalışma koşulları: pH = 3.0, biriktirme potansiyeli: -100 mV, biriktirme süresi: 60 s, durulma süresi: 5 s, tarama hızı: 25 mV/s)

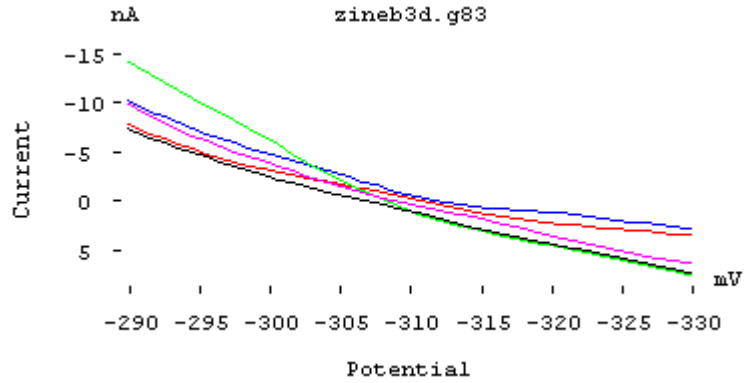
Tablo 3.10 Şekil 3.19’da verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

$C_{\text{zineb}}(\mu\text{M})$	Pik yüksekliği (nA)
0	0
0.5	68
1.0	102
2.0	388
3.0	647
4.0	821
5.0	958
6.0	1232
7.0	1464



Şekil 3.20 Önerilen yöntemle ait kalibrasyon grafikleri (a) Doğrusallık sınırının belirlenmesi (b) Kalibrasyon grafiği

Elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi $I_h = 207.72 \cdot C_z - 16.72$, tayin katsayısı, r^2 , 0.9963 olarak hesaplanmıştır. Buna göre yöntemin doğrusallık sınırı $7 \mu\text{M}$ olarak saptanmıştır.



Şekil 3.21 Kör çözeltiye ait voltammogramlar (çalışma koşulları: 0.05 M AcClH/AcCl (pH=3.0), 2.0 mM $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.1 M KCl , biriktirme potansiyeli: -100 mV, biriktirme süresi: 60 s, durulma süresi: 5 s, tarama hızı: 25 mV/s)

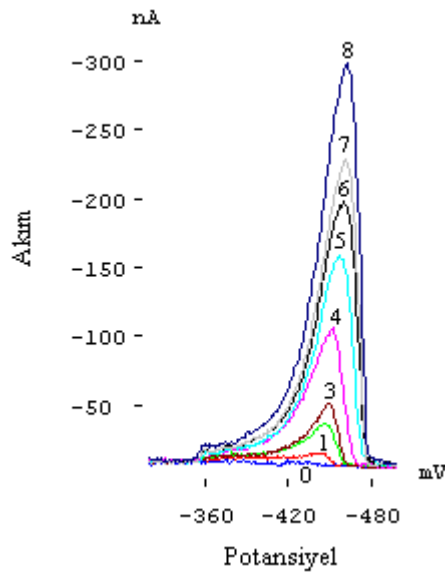
Tablo 3.11 Şekil 3.21’de verilen voltammogramlara ait pik akımı değerleri

Deneme	I_p (nA)	S	I_{ort} (nA)	GS (nM)	TS(nM)
1	0.347	0.56	0.69	8.1	27.0
2	0.060				
3	1.290				
4	0.473				
5	1.262				

S: standart sapma; **GS:** gözlenebilme sınırı, **TS:** tayin sınırı

Beş bağımsız kör çözeltisinin pik akımlarının ortalaması 0.69 nA ve standart sapması 0.56 nA olarak ve gözlenebilir sınırları bu standart sapmanın 3 katı, tayin sınırı ise 10 katı esas alınarak sırasıyla 8.1 ve 27.0 nM olarak hesaplanmıştır. Buna göre, yöntemin doğrusal aralığı 0.028- 7.00 µM olarak belirlenmiştir.

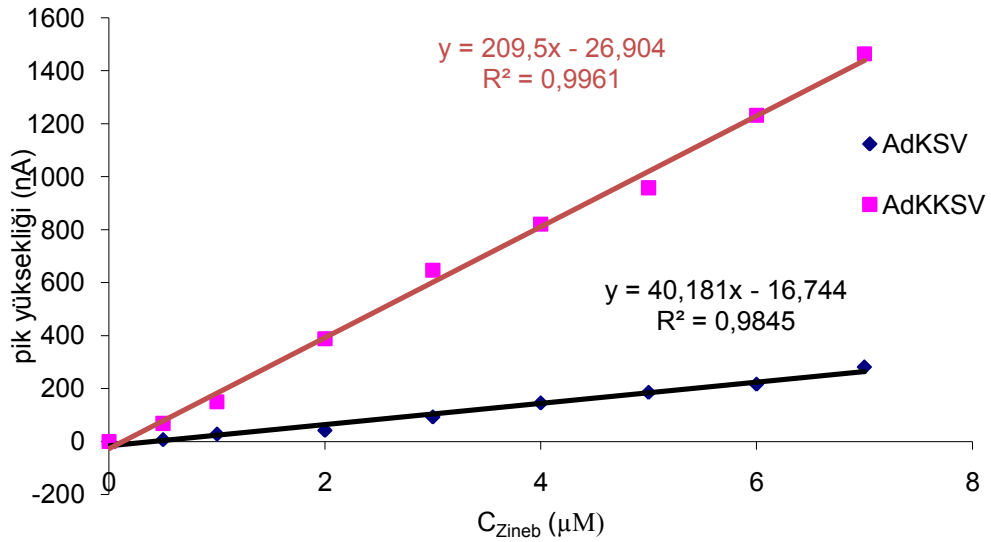
Ayrıca bizim laboratuvar koşullarımızda literatürde verilen zinebin adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile tayin yöntemi için kalibrasyon grafiği oluşturulmuş, elde edilen voltammogramlar Şekil 3.22’de ve pik yüksekliği değerleri Tablo 3.12’de verilmiştir. Bu metodun da validasyon parametreleri yukarıda açıklandığı gibi değerlendirilmiş ve iki metodun kalibrasyon grafikleri bir arada Şekil 3.23’de gösterilmiştir.



Şekil 3.22 Adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile zinebin tayinine ait voltammogramlar [(0) 0.05 M AcH/Ac⁻, (1) 0.05 M AcH/Ac⁻ + 0.5 µM zinebin, (2) 0.05 M AcH/Ac⁻ + 1 µM zinebin, (3) 0.05 M AcH/Ac⁻ + 2 µM zinebin, (4) 0.05 M AcH/Ac⁻ + 3 µM zinebin, (5) 0.05 M AcH/Ac⁻ + 4 µM zinebin, (6) 0.05 M AcH/Ac⁻ + 5 µM zinebin, (7) 0.05 M AcH/Ac⁻ + 6 µM zinebin, (8) 0.05 M AcH/Ac⁻ + 7 µM zinebin] (Çalışma koşulları: pH =5.0, Biriktirme potansiyeli: -100 mV, biriktirme süresi: 60 s, durulma süresi: 5 s, tarama hızı: 25mV/s)

Tablo 3.12 Şekil 3.22’de verilen voltammogramlara ait pik yükseklikleri

$C_{zineb}(\mu\text{M})$	Pik Yüksekliği (nA)
0.0	0.000
0.5	6.338
1.0	27.409
2.0	41.55
3.0	92.162
4.0	145.000
5.0	185.000
6.0	216.000
7.0	281.000



Şekil 3.23 Literatürde verilen yöntem ile önerilen yöntemin karşılaştırılması

Kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi $I_h = 40.181 \cdot C_z - 16.744$, tayin katsayısı, r^2 , 0.9845 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğrusallık sınırı $7 \mu\text{M}$ olarak saptanmıştır. Beş bağımsız kör çözeltisinin pik akımlarının ortalaması -8.21 nA ve standart sapması 0.29 nA olarak ve gözlenebilirlik sınırı bu standart sapmanın 3 katı, tayin sınırı ise 10 katı esas alınarak sırasıyla 22 nM ve 73 nM olarak hesaplanmıştır. Buna göre, yöntemin doğrusal aralığı $0.073 - 7.00 \mu\text{M}$ olarak belirlenmiştir.

3.1.6.1 Yöntemin Uygulamaları

Zinebin persülfat varlığında AdKKSv ile tayin metodu çeşme suyu ve domates numunelerine uygulanmıştır.

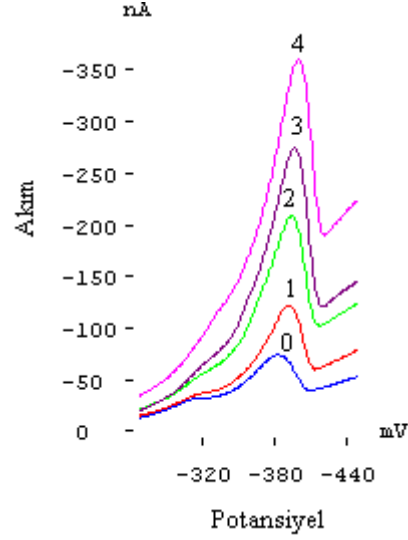
Çeşme suyu numunelerindeki uygulamada doğrusal aralıktaki üç ayrı derişim bölgesinde geri kazanım çalışması yapılmış ve bulunan sonuçlar Tablo 3.13'de gösterilmiştir.

Tablo 3.13 Önerilen yöntemin çeşme suyu örneklerine uygulanması

Örnekler	Eklenen (μM zineb)	Bulunan (μM zineb)	Geri Kazanım (%R)
ÇS1	0.7	0.72\pm0.11	103
ÇS2	2.5	2.81\pm0.10	112
ÇS3	4.5	4.17\pm0.31	93

Buna göre. çeşme suyu numuneleri için ortalama geri kazanım %102.7 olarak bulunmuştur.

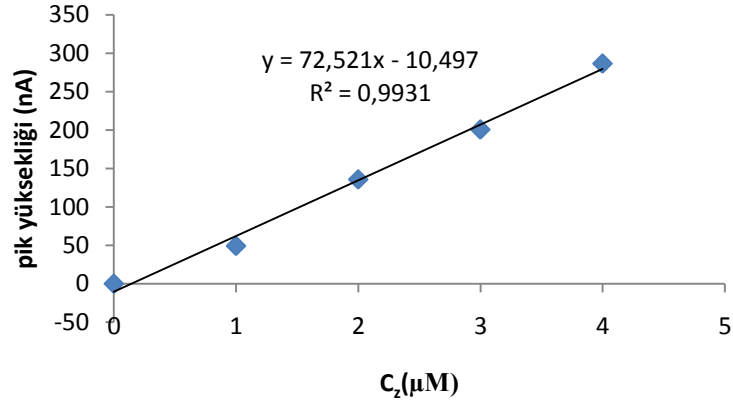
Domates örneklerinin ekstraksiyon işlemi asetonitril-su karışımında gerçekleştirilmiştir. Asetonitril- su (4:1) karışımında hazırlanan zineb çözeltilerinin voltammogramları alınmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.24'de gösterilmiştir. Buna göre zinebe ait pik -395 mV'da görülmektedir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.23'de, kalibrasyon grafiği ise Şekil 3.25'de verilmiştir.



Şekil 3.24 Asetonitril ortamında alınan voltammogramlar [(0) 0.05 M AcClH/AcCl⁻ +2 mM K₂S₂O₈ + AcN:H₂O (4:1), (1) 0.05 M AcH/Ac⁻ +2 mM K₂S₂O₈ + AcN:H₂O (4:1)+ 1.0 µM zineb, (2) 0.05 M AcH/Ac⁻+2 mM K₂S₂O₈ + AcN:H₂O (4:1)+ 2.0 µM zineb, (3) 0.05 M AcH/Ac⁻ +2 mM K₂S₂O₈ + AcN:H₂O (4:1)+ 3.0 µM zineb, (4) 0.05 M AcH/Ac⁻ +2 mM K₂S₂O₈ + AcN:H₂O (4:1)+ 4.0 µM zineb] (Çalışma koşulları: pH =3.0, Biriktirme potansiyeli: -100 mV, Biriktirme süresi: 60 s, durulma süresi: 5 s, tarama hızı: 25 mV/s)

Tablo 3.14 Şekil 3.24’de verilen voltammogramlara ait pik yükseklikleri

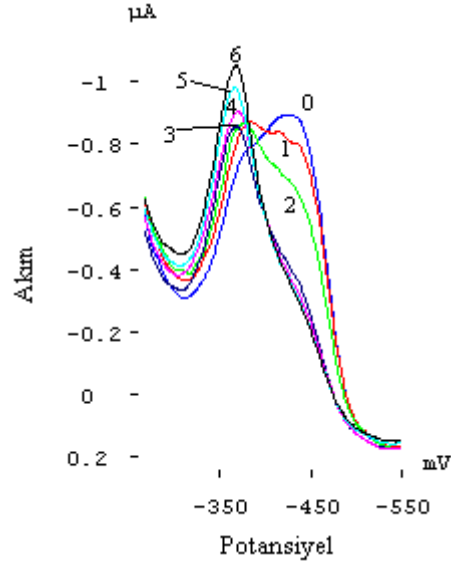
C _z (µM)	Pik yüksekliği (nA)
0	0
1	49.24
2	135.838
3	200.848
4	286.801



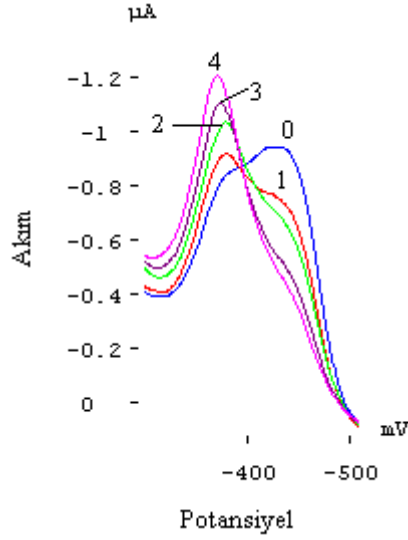
Şekil 3.25 Asetonitril-su karışımındaki kalibrasyon grafiği

Buna göre asetonitril ortamında zineb -392 mV'da bir pik vermektedir.

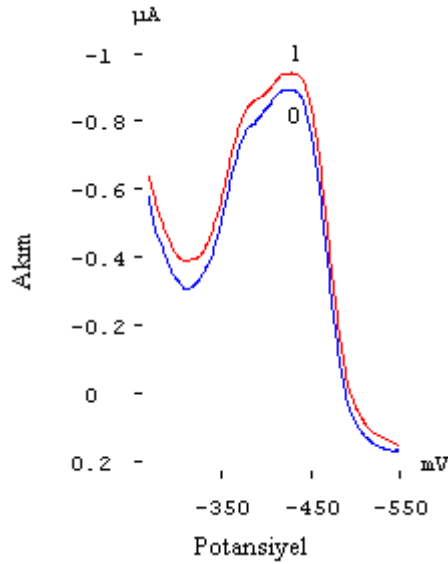
Pestisit içermediğinden emin olmak amacıyla özel ortamda yetiştirilen domates örnekleri ile piyasadan alınan domates örnekleri yöntem kısmında anlatıldığı şekilde hazırlanmış ve zineb katılmayan ve zineb katılarak zenginleştirilen örneklerin voltammogramları alınmış ve sırasıyla Şekil 3.26 ve Şekil 3.27'de gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 3.28'de zineb katılan ve katılmaya örneklerin voltammogramlarının kıyaslamalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.26 Yetiştirilen ve zineb katılmayan örneğe ait voltammogramlar [(0) 0.05 M $AcClH/AcCl$ + $AcN:H_2O(4:1)$ + 2 mM $K_2S_2O_8$ + domates örneği, (1) 0.05 M $AcClH/AcCl$ + $AcN:H_2O(4:1)$ + 2 mM $K_2S_2O_8$ + domates örneği + 0.5 μM zineb, (2) 0.05 M $AcClH/AcCl$ + $AcN:H_2O(4:1)$ + 2 mM $K_2S_2O_8$ + domates örneği + 1.0 μM zineb, (3) 0.05 M $AcClH/AcCl$ + $AcN:H_2O(4:1)$ + 2 mM $K_2S_2O_8$ + domates örneği + 1.5 μM zineb, (4) 0.05 M $AcClH/AcCl$ + $AcN:H_2O(4:1)$ + 2 mM $K_2S_2O_8$ + domates örneği + 2.0 μM zineb, (5) 0.05 M $AcClH/AcCl$ + $AcN:H_2O(4:1)$ + 2 mM $K_2S_2O_8$ + domates örneği + 2.5 μM zineb, (6) 0.05 M $AcClH/AcCl$ + $AcN:H_2O(4:1)$ + 2 mM $K_2S_2O_8$ + domates örneği + 3.0 μM zineb] (çalışma koşulları: pH=3.0, biriktirme potansiyeli: -100 mV, biriktirme süresi: 60 s, durulma süresi: 5 s, tarama hızı: 25 mV/s)



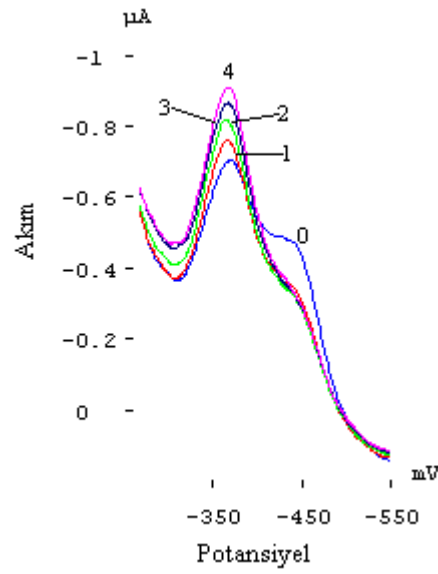
Şekil 3.27 Yetiştirilen ve zineb katılan örneğe ait voltammogramlar [(0) 0.05 M $AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8 + domates \text{ örneği}$, (1) 0.05 M $AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8 + domates \text{ örneği} + 0.5 \mu M zineb$, (2) 0.05 M $AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8 + domates \text{ örneği} + 1.0 \mu M zineb$, (3) 0.05 M $AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8 + domates \text{ örneği} + 2.0 \mu M zineb$, (4) 0.05 M $AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8 + domates \text{ örneği} + 3.0 \mu M zineb$] (çalışma koşulları: pH= 3.0, biriktirme potansiyeli: -100 mV, biriktirme süresi: 60 s, durulma süresi: 5 s, tarama hızı: 25 mV/s)



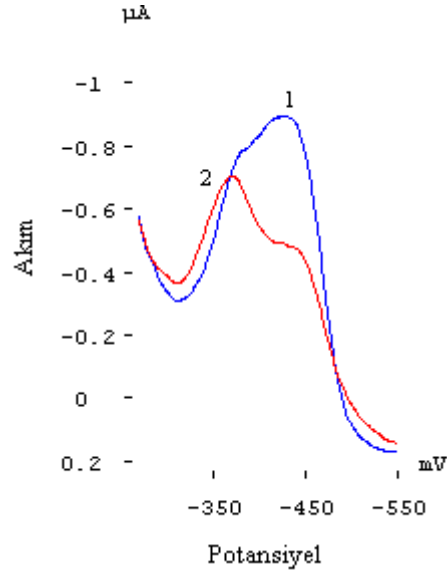
Şekil 3.28 Zineb katılmayan ve katılan örneklerin voltammogramları [(0) zineb içermeyen örnek, (1) 2 μM zineb içeren örnek] (çalışma koşulları Şekil 3.26 ve Şekil 3.27 ile aynıdır)

Domates örneklerinin voltammogramlarında -430 mV bir pik görülmekte ve zinebe ait pik de -370 mV'da bulunmaktadır. Domates örneğine ait olan pikin yüksekliği artan zinebe derişimi ile birlikte giderek azalmaktadır.

Aynı çalışma pazardan alınan domates örnekleri ile de tekrarlanmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.29'da gösterilmiştir. Yetiştirilen ve pazardan alınan domates örneklerinin voltammogramlarının kıyaslaması ise Şekil 3.30'da verilmiştir.



Şekil 3.29 Pazardan alınan ve zinebe katılmayan örneğe ait voltammogramlar [(0) $0.05 M AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8$ +pazardan alınan domates örneği, (1) $0.05 M AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8$ +pazardan alınan domates örneği + $0.5 \mu M$ zinebe, (2) $0.05 M AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8$ +pazardan alınan domates örneği + $1.0 \mu M$ zinebe, (3) $0.05 M AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8$ +pazardan alınan domates örneği + $1.5 \mu M$ zinebe, (4) $0.05 M AcClH/AcCl + AcN:H_2O(4:1) + 2 mM K_2S_2O_8$ +pazardan alınan domates örneği + $2.0 \mu M$ zinebe] (çalışma koşulları: pH = 3.0, biriktirme potansiyeli: -100 mV, Biriktirme süresi: 60 s, durulma süresi: 5 s, tarama hızı: 25 mV/s)

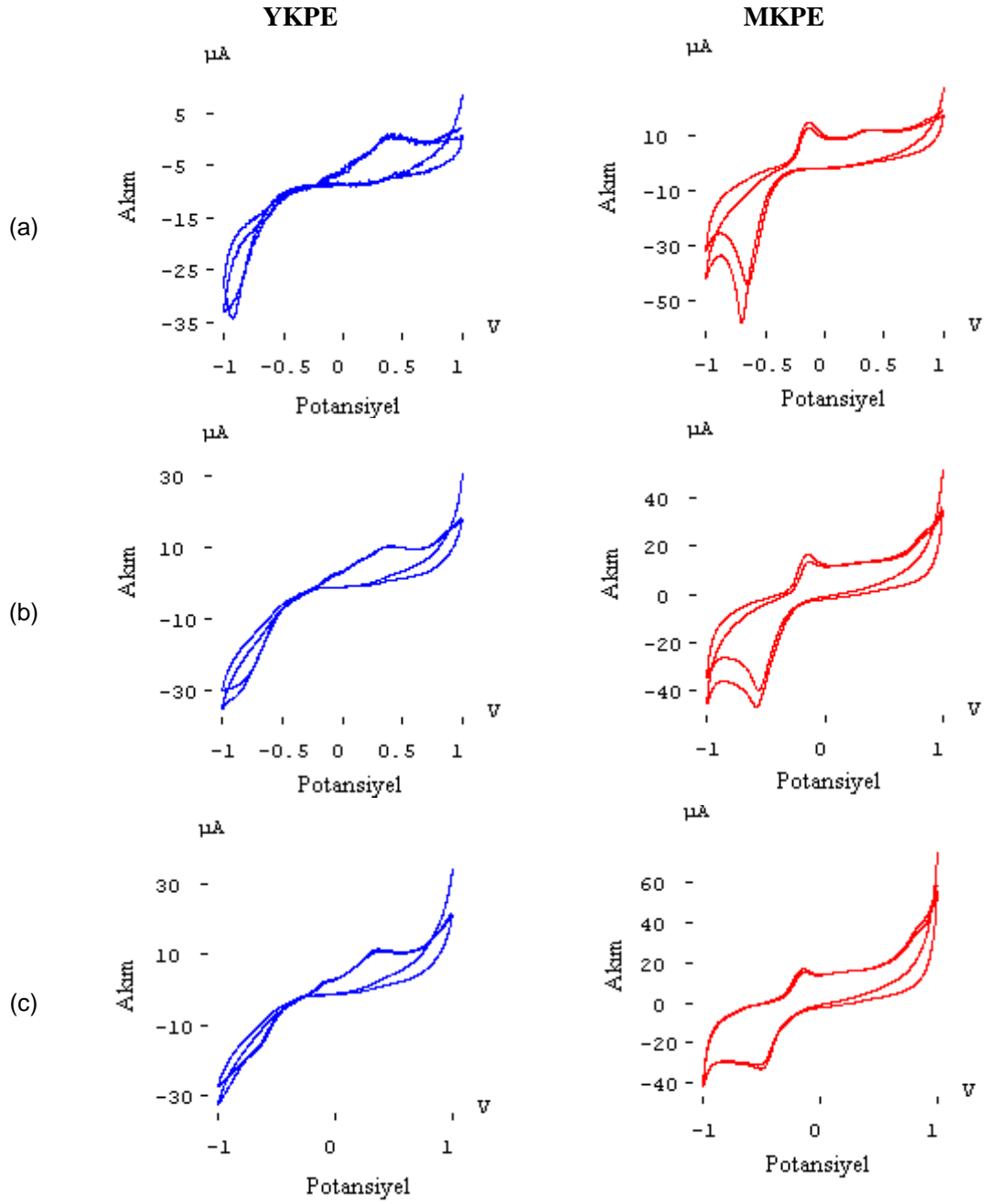


Şekil 3.30 Yetiştirilen ve pazardan alınan örneklerin voltammogramlarının karşılaştırılması [(1) Yetiştirilen Domates örneği, (2) Pazardan Alınan domates örneği] (çalışma koşulları Şekil 3.26 ve Şekil 3.29 ile aynıdır)

3.2 Nabamın Karbon Pasta Elektrotlarda Voltammetrik Tayini

3.2.1 Nabamın Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları

Nabamın karbon pasta elektrottaki voltammetrik davranışlarını incelemek amacıyla 0.4 mM nabamın 0.04 M BR tamponunda, pH 4, 7 ve 9'da, 50 mV/s tarama hızında, yalın karbon pasta ve % 2 CoFS içeren modifiye karbon pasta elektrotta döngüsel voltammogramları alınmış ve Şekil 3.31'de verilmiştir. Bu voltammogramlar için ölçülen pik potansiyelleri ve pik akımları ise Tablo 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.31 Nabamın (a) pH 4 (b) pH 7(c) pH 9’da yalın karbon pasta ve CoFS modifiye karbon pasta elektrottaki dögüsel voltammogramları (çalışma koşulları: 0.4 mM nabam, tampon sistemi: 0.04 M BR, tarama hızı: 50 mV/s, elektrot: % 2 CoFS-MKPE)

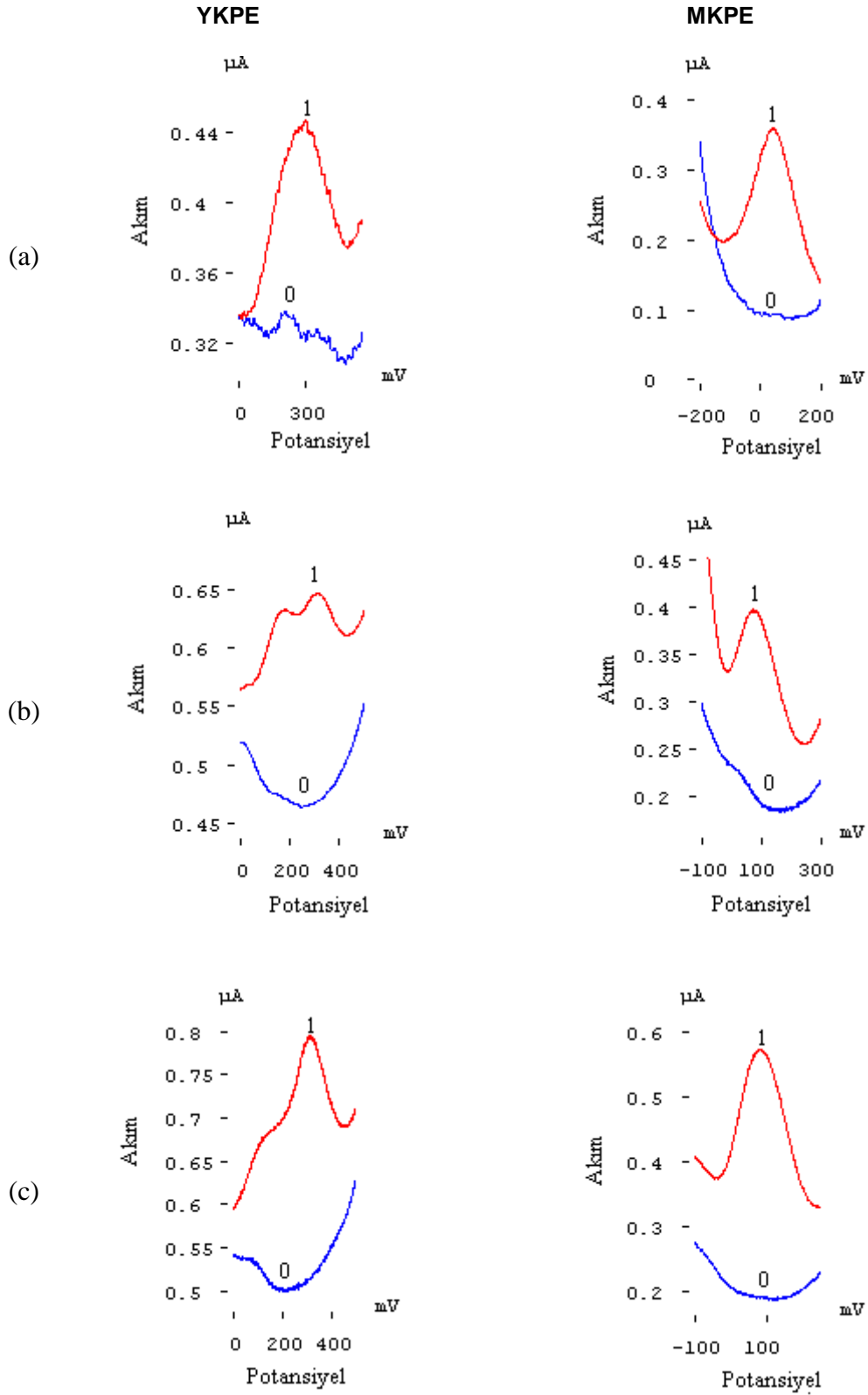
Tablo 3.15 Nabamın döngüsel voltammogramlarına ait pik potansiyeli ve pik yüksekliği değerleri

pH	YKPE		MKPE			
	E_p (mV)	I_h (μ A)	E_{pa} (mV)	I_{na} (μ A)	E_{pk} (mV)	I_{hk} (μ A)
4	396	3.791	147	10.347	-648	45.350
7	406	3.665	140	8.711	-555	23.550
9	380	3.964	164	8.503	-514	16.050

YKPE’ta alınan döngüsel voltammogramlarda 380-406 mV arasında anodik bir pik gözlenirken, MKPE’ta 140-164 mV potansiyelleri arasında bir anodik pik ve -514/-648 mV potansiyelleri arasında bir katodik pik gözlenmektedir.

Hangi çalışma elektrotunun daha duyar sonuçlar vereceğini belirlemek için, 20 μ M nabam için 0.04M BR tamponunda, pH 4, 7 ve 9’da, sw tarama modunda voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.32’de; gösterilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri ise Tablo 3.16’da verilmiştir.

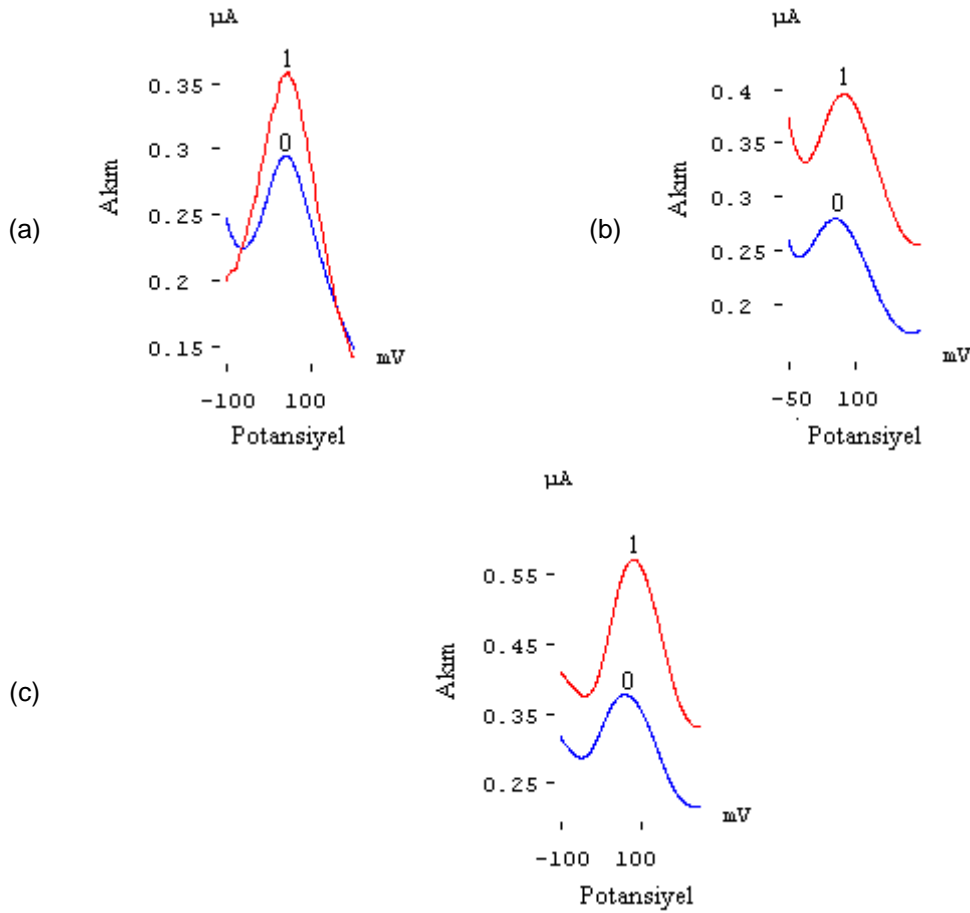
Tarama modunun etkisini belirlemek için CoFS-MKPE’ta, 0.04 M BR tamponunda ve pH 4, 7 ve 9’da, sw ve dp modlarında voltammogramlar alınmış ve üst üste karşılaştırılarak verilmiştir (Şekil 3.33).



Şekil 3.32 Pik yüksekliğine çalışma elektrotunun etkisi (a) pH 4.00, (b) pH 7.00 ve (c) pH 9.00'daki voltammogramlar [(0) 0.04 M BR, (1) 0.04 M BR +20 μM nabam] (Çalışma koşulları: Tarama modu: sw, tarama hızı: 25 mV/s)

Tablo 3.16 Şekil 3.32’de verilen voltammogramlara ait pik yükseklikleri

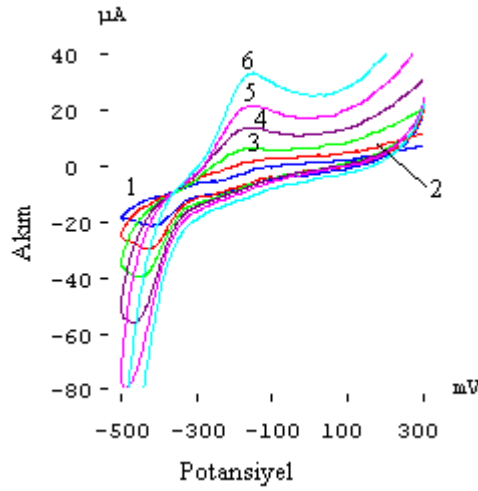
pH	YKPE		MKPE	
	E_p (mV)	Pik yüksekliği (nA)	E_p (mV)	Pik yüksekliği (nA)
4	300	88.604	41.5	192
7	315	25.939	72.5	91.727
9	322	108	81.5	218



Şekil 3.33 Pik yüksekliğine tarama modunun etkisi [(1) *dp tarama modu* (2) *kare dalga tarama modu*] (a) pH 4.0, (b) pH 7.0 (c) pH 9.0’da alınan voltammogramlar (çalışma koşulları Şekil 3.32 ile aynıdır).

Şekil 3.32 ve Şekil 3.33’deki voltammogramlar incelendiğinde MKPE’ta ve sw tarama modunda en yüksek pikler elde edildiği görülmüştür.

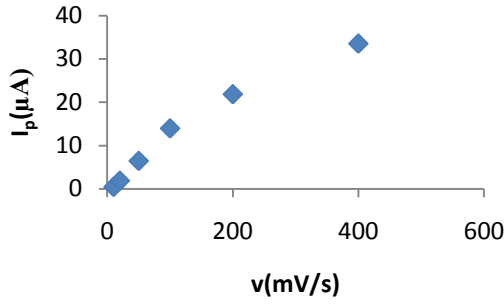
Nabamın modifiye karbon pasta elektrottaki voltammetrik davranışlarını incelemek amacıyla 0.4 mM nabamın 0.025 M amonyak tamponunda (pH = 10.0) ve farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramları alınmış ve Şekil 3.34’de verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik akımı değerleri Tablo 3.17’de, pik akımlarının tarama hızı ile değişimini gösteren grafikler ise Şekil 3.35’de gösterilmiştir.



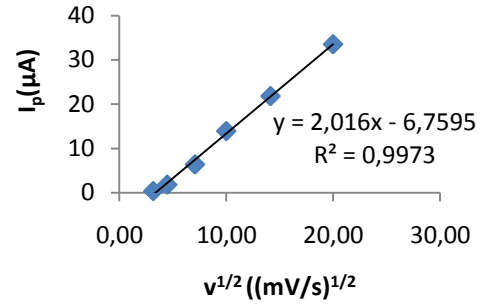
Şekil 3.34 Farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltammogramlar [(1)10 mV/s, (2) 20 mV/s, (3) 50 mV/s, (4) 100mV/s, (5)200 mV/s, (6)400 mV/s] (Çalışma koşulları: 1 mM nabam, 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (pH =10), elektrot: % 3 CoFS, adım genliği: 2 mV)

Tablo 3.17 Şekil 3.34’de verilen voltammogramlara ait pik akımı değerleri

v(mV/s)	$I_p(\mu\text{A})$
10	0.424
20	1.865
50	6.437
100	13.957
200	21.852
400	33.545



(a)



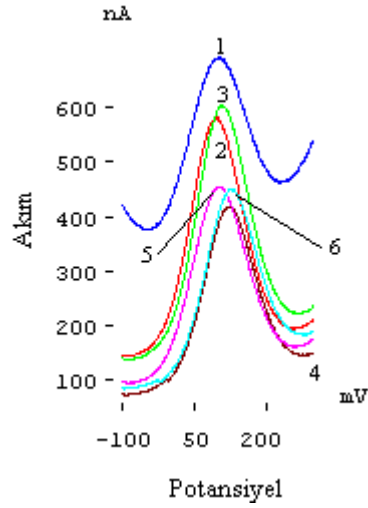
(b)

Şekil 3.35 Tablo 3.17’de verilen değerlere ait tarama hızı-pik akımı grafikleri (a) pik akımının tarama hızına bağımlılığı (b) pik akımının tarama hızının kareköküne bağımlılığı

Şekil 3.35’e göre nabamın döngüsel voltammogramlarının pik akımları tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak artmaktadır.

3.2.2 CoFS Oranının Etkisi

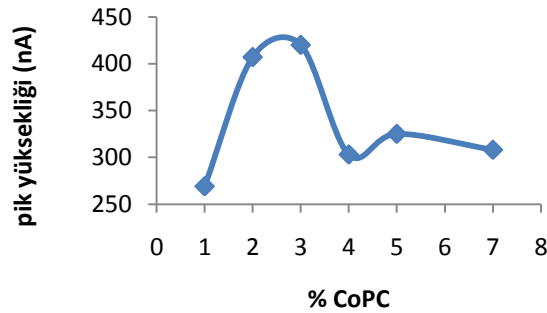
MKPE’teki CoFS oranını belirlemek amacıyla % 1, % 2, % 3, % 4, % 5 ve % 7 CoFS içeren karbon pastalar hazırlanmıştır. Bu pastalar kullanılarak hazırlanan elektrotlarda 20μM nabamın 0.04 M BR tamponunda (pH=10.0) voltammogramları alınmış ve Şekil 3.36’da verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.18’de, pik yüksekliği-CoFS yüzdesi arasında çizilen grafik ise Şekil 3.37’de gösterilmiştir.



Şekil 3.36 Pik yüksekliğine CoFS yüzdesinin etkisi [(1) % 1 CoFS, (2) % 2 CoFS, (3) % 3 CoFS, (4) % 4 CoFS, (5) % 5 CoFS, (6) % 7 CoFS]. (çalışma koşulları 20 μ M nabam, 0.04M BR (pH=10.0), tarama modu: sw, tarama hızı: 25 mV/s)

Tablo 3.18 Modifiye elektrottaki CoFS yüzdesinin değişimine bağlı olarak elde edilen voltammogramların pik yükseklikleri

%CoFS	Pik yüksekliği (nA)
1	263
2	409
3	420
4	295
5	323
7	304

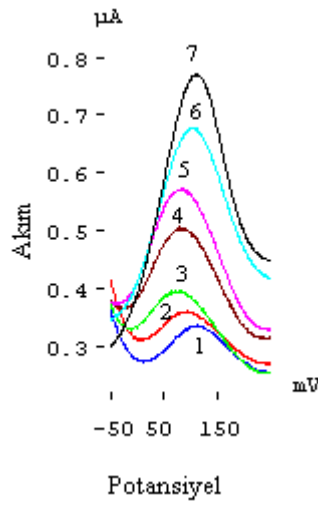


Şekil 3.37 Şekil 3.36'daki voltammogramların pik yüksekliklerinin CoFS yüzdesine bağlı değişiminin incelenmesi

Buna göre %3 CoFS içeren MKPE kullanıldığında en yüksek pikler elde edilmektedir.

3.2.2.1 Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi

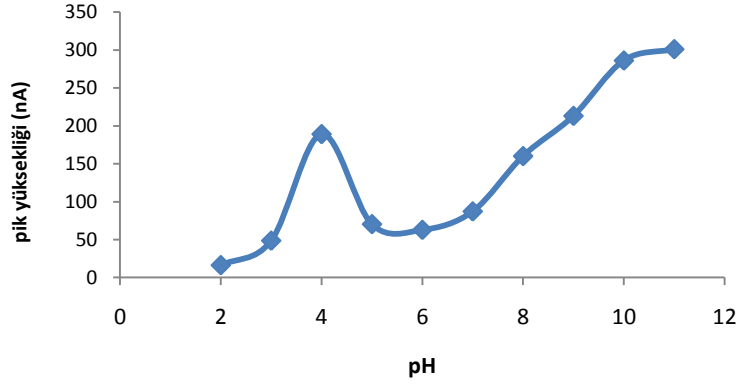
Voltammetrik hücredeki pH'nin nabamın voltammetrik analizine etkisini belirlemek amacıyla, 20 μM nabamın pH'si 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 ve 11.0 olan 0.04 M BR tamponlarında voltammogramları alınmış ve ölçülebilen pik yükseklikleri için elde edilen voltammogramlar Şekil 3.38'de verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.19, bu değerlerin pH'ye bağlı değişimini gösteren grafik ise Şekil 3.39'da gösterilmiştir.



Şekil 3.38 Pik yüksekliğine pH etkisi [(1) pH 5.0, (2) pH 6.0, (3) pH 7.0, (4) pH 8.0, (5) pH 9.0, (6) pH 10.0, (7) pH 11.0] (çalışma koşulları: 20 μM nabam, tampon sistemi: 0.04 M BR, Elektrot: % 3 CoFS-MKPE, tarama modu: sw, tarama hızı: 25mV/s)

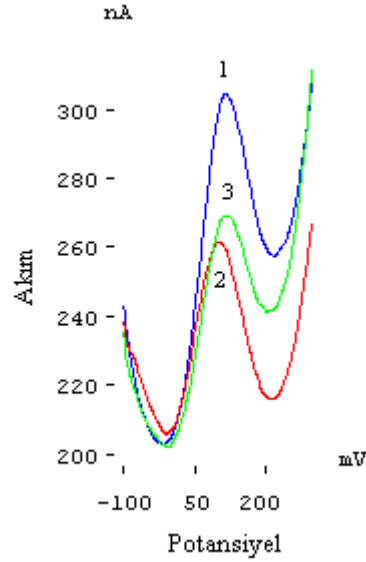
Tablo 3.19 Şekil 3.38'de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

pH	E_{pik} (mV)	h (nA)
2	313.5	16.173
3	73.480	48.49
4	45.5	189
5	113.5	70.247
6	96.5	62.723
7	81.5	87.052
8	85.5	160
9	84.5	213
10	102.5	286
11	112.5	301



Şekil 3.39 pH-pik yüksekliği grafiği

Ayrıca tampon türünün pik yüksekliğine etkisini belirlemek için 5 μM nabamın pH 10.0'da amonyum/amonyak, borat ve BR tamponlarındaki voltammogramları alınmış ve Şekil 3.40'da gösterilmiştir. Bu voltammogramlardaki nabama ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.40 Pik yüksekliğine tampon sisteminin etkisi [(1) amonyak tamponu, (2) borat tamponu, (3) Britton Robinson tamponu) (Çalışma Koşulları: 5 μM nabam, Elektrot: %3 CoFS-MKPE, pH=10.0, tarama modu: sw, tarama hızı: 25 mV/s)

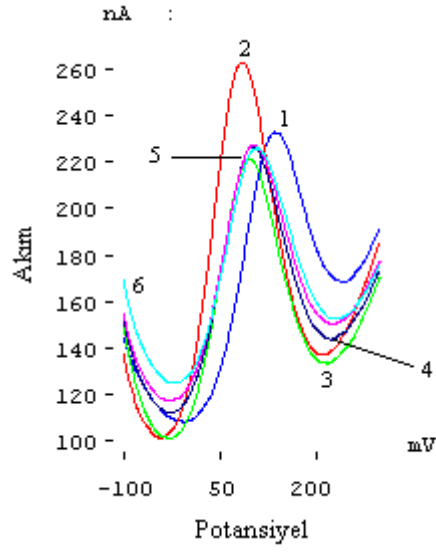
Tablo 3.20 Farklı tamponlarda alınan voltammogramların pik yükseklikleri

Tampon türü	Pik yüksekliği (nA)
BR	53.000
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	71.802
$\text{HBO}_3^{2-}/\text{BO}_3^{3-}$	50.647

Buna göre, en yüksek pikler pH 10.0'da ve $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponunda elde edilmiştir.

3.2.2.2 Tamponun Analitik Derişiminin Etkisi

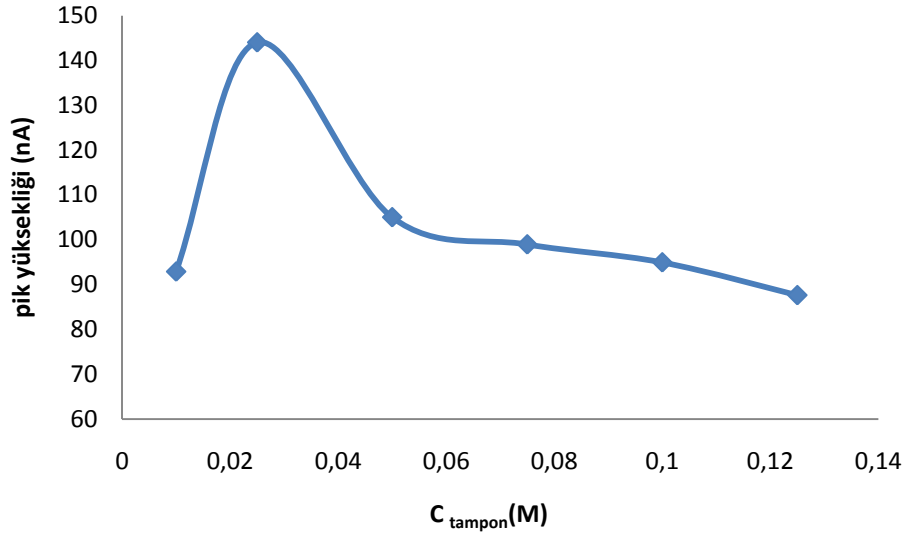
Tamponun analitik derişiminin pik yüksekliğine etkisini belirlemek için 5 μM nabamın 0.01, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100 ve 0.125 M amonyak tamponunda voltammogramları alınmış ve Şekil 3.41'de gösterilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.21'de, tampon derişimi-pik yüksekliği grafiği ise Şekil 3.42'de verilmiştir.



Şekil 3.41 Pik yüksekliğine tampon derişiminin etkisi [(1) 0.01 M, (2) 0.025 M, (3) 0.050 M (4) 0.075 M, (5) 0.100 M (6) 0.125 M NH_4^+/NH_3] (Çalışma Koşulları: 5 μ M nabam, modifiye edici madde: % 3 CoFS, pH= 10.0, tarama modu: sw, tarama hızı: 25 mV/s)

Tablo 3.21 Tamponun farklı analitik derişimlerinde alınan voltammogramların pik yükseklikleri

Tamponun analitik derişimi (M)	Pik yüksekliği (nA)
0.01	92.877
0.025	144
0.050	105
0.075	98.941
0.100	94.935
0.125	87.616



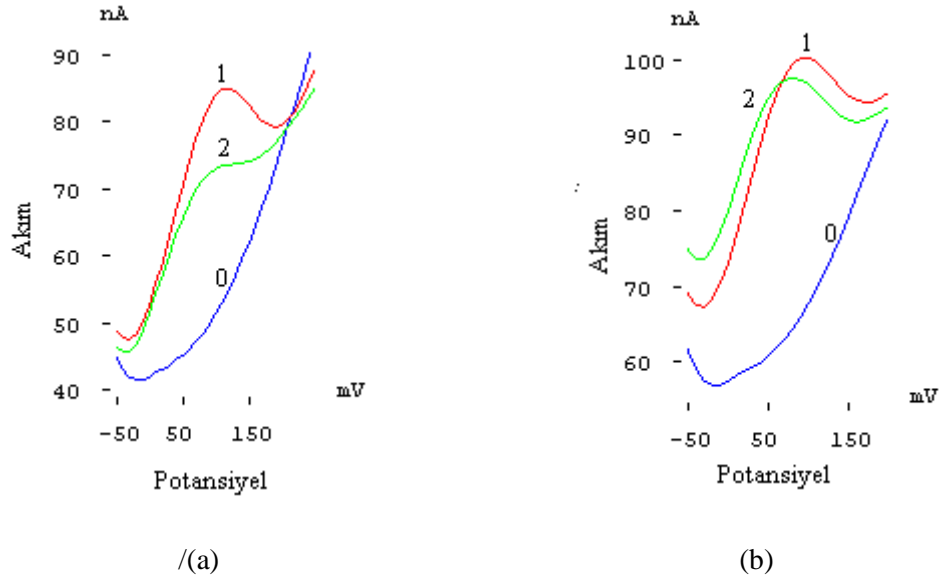
Şekil 3.42 Tamponun analitik derişimi-pik yüksekliği grafiği

Buna göre, 0.025 M NH_4^+/NH_3 tamponu derişiminde en yüksek pikler elde edilmiştir.

3.2.3 Girişim Etkisinin İncelenmesi

Nabamın CoFS modifiye karbon pasta elektrotta tayinine girişim etkisini incelemek amacıyla 1 μM nabamın 0.025 M amonyum/amonyak tamponunda (pH = 10.0) voltammogramları alındıktan sonra voltammetrik hücrede derişimi 1000 ppm olacak şekilde Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Mn^{2+} ve Zn^{2+} eklenmiş ve tekrar voltammogramı alınmıştır (Şekil 3.43).

Alınan iki voltammogramın pik akımları arasında % 5'den büyük bir fark var ise iyonun girişim yaptığı kabul edilmiş ve girişimci derişimi düşürülerek aynı denemeye girişimin meydana gelmediği derişime kadar devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.22'de verilmiştir



Şekil 3.43 Ca^{2+} iyonlarının girişim etkisinin incelenmesi (a) 1000 ppm Ca^{2+} içeren çözelti için girişim denemesi [(0) $0.025M NH_4^+ /NH_3$, (1) $0.025M NH_4^+ /NH_3+1 \mu M$ nabam, (2) $0.025M NH_4^+ /NH_3+ 1000ppm Ca^{2+}$] (b) 250 ppm Ca^{2+} içeren çözelti için girişim denemesi [(0) $0.025M NH_4^+ /NH_3$, (1) $0.025M NH_4^+ /NH_3+1 \mu M$ nabam, (2) $0.025M NH_4^+ /NH_3+ 250ppm Ca^{2+}$] (çalışma koşulları: pH=10.0, elektrot % 3 CoFS-MKPE, tarama modu: sw, tarama hızı: 100mV/s)

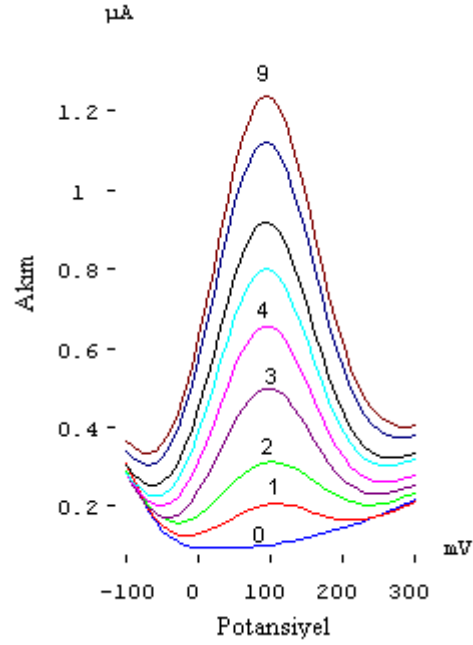
Tablo 3.22 Nabamın CoFS-MKPE’da tayinine girişimci etkisinin incelenmesi

İyon	İyon derişimi (ppm)	$I_{p(nabam)}$ (nA)	$I_{p(nabam+iyon)}$ (nA)	% bağıl hata	Varılan sonuç
Ca^{2+}	1000	32.745	22.951	29.909	girişim var
	500	34.090	26.806	21.367	girişim var
	250	34.973	34.611	1.035	girişim yok
K^+	1000	37.489	30.793	17.861	girişim var
	500	31.404	29.167	7.1236	girişim var
	250	33.151	30.535	7.891	girişim var
	125	31.764	30.196	4.936	girişim yok
Na^+	1000	42.544	33.639	20.931	girişim var
	500	32.051	31.991	0.187	girişim yok
Mg^{2+}	1000	41.148	33.279	19.124	girişim var
	500	45.950	39.395	14.266	girişim var
	250	43.548	40.339	7.369	girişim var
	125	40.576	35.272	13.072	girişim var
	100	39.405	37.068	5.931	girişim var
	50	30.262	29.579	2.257	girişim yok
Mn^{2+}	Reaksiyon veriyor-girişim var				
Zn^{2+}	Reaksiyon veriyor-girişim var				

Tablo 3.22'ye göre 500 ppm ve üzeri derişimlerde Ca^{2+} , 250 ppm ve üzeri derişimlerde K^+ , 1000 ppm ve üzeri derişimlerde Na^+ , 100 ppm ve üzeri derişimlerde Mg^{2+} girişim etkisinde bulunmakta ve mangan ve çinko ise nabam ile reaksiyon vererek maneb ve zinebi oluşturmaktadır.

3.2.4 Nabamın Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Kare Dalga Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu

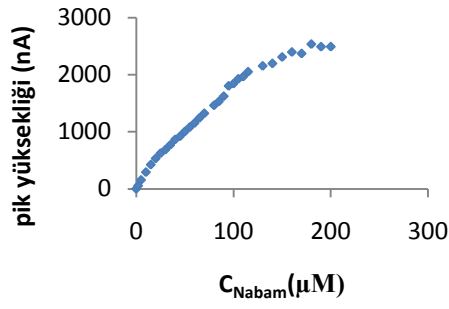
Nabamın CoFS modifiye karbon pasta elektrotta kare dalga voltammetrisi ile tayininde pik yüksekliğini etkileyen optimum parametreler belirlendikten sonra bu koşullarda yöntemin validasyonu yapılmıştır. Bunun için kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.44'de verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.23'de, kalibrasyon grafiği Şekil 3.45'de gösterilmiştir. Ayrıca 5 bağımsız kör çözeltisinin (0.025 M amonyak tamponu) voltammogramları Şekil 3.46'da ve ölçülen akım değerleri Tablo 3.24'de verilmiştir.



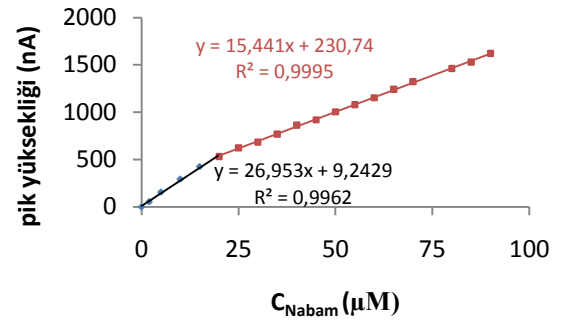
Şekil 3.44 Kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar [(0) $0.025M NH_4^+/NH_3$, (1) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 2 \mu M$ nabam, (2) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 5 \mu M$ nabam, (3) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 10 \mu M$ nabam, (4) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 15 \mu M$ nabam, (5) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 20 \mu M$ nabam, (6) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 25 \mu M$ nabam (7) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 30 \mu M$ nabam, (8) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 35 \mu M$ nabam, (9) $0.025M NH_4^+/NH_3 + 40 \mu M$ nabam] (çalışma koşulları: pH=10.0, elektrot: % 3 CoFS-MKPE, tarama modu: sw, tarama hızı: 100 mV/s)

Tablo 3.23 Şekil 3.44’de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

C(μM)	h(nA)
0	0
2	56
5	155
10	295
15	427
20	535
25	633
30	691
35	782
40	872



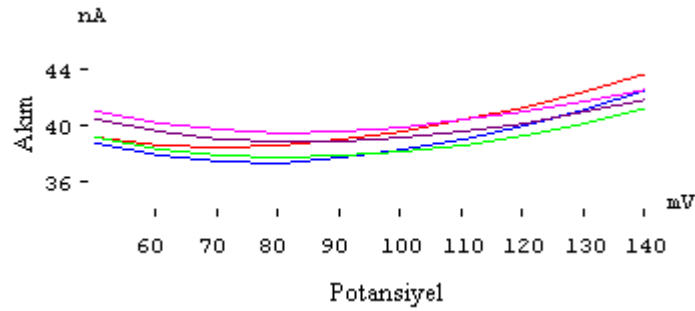
(a)



(b)

Şekil 3.45 Kalibrasyon grafiği (a) tüm veriler kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiği (b) kalibrasyon grafiğinin doğrusal bölgeleri

Elde edilen kalibrasyon grafiğinin iki doğrusal aralık içerdiği görülmüştür. İlk doğrusal aralığın doğru denklemi $I_h = 26,95 \cdot C_n + 9,24$, tayin katsayısı, r^2 , 0,9962 olarak hesaplanmıştır. Buna göre yöntemin doğrusallık sınırı 20 μM olarak saptanmıştır.



Şekil 3.46 Destek elektrolite ait voltammogramlar (çalışma koşulları: tampon: 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (pH=10.0), modifiye edici madde: % 3 CoFS, tarama modu: sw, tarama hızı: 100mV/s)

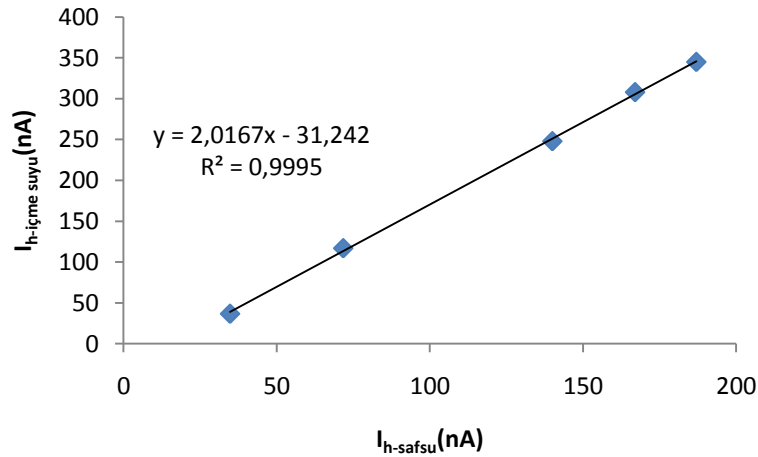
Tablo 3.24 Şekil 3.46’da verilen voltammogramlara ait pik akımı değerleri

deneme	I_p (nA)	I_{port}	s	GS (μ M)	TS (μ M)
1	38.253	38.812	0.7473	0.084	0.28
2	38.628				
3	38.095				
4	39.147				
5	39.935				

S: standart sapma; **GS:** gözlenebilme sınırı, **TS:** tayin sınırı

Beş bağımsız kör çözeltisinin pik akımlarının ortalaması 38.812 nA ve standart sapması 0.74 nA olarak ve gözlenebilme sınırı bu standart sapmanın 3 katı, tayin sınırı ise 10 katı esas alınarak sırasıyla 0.084 ve 0.28 μ M olarak hesaplanmıştır. Buna göre, yöntemin doğrusal aralığı 0.084- 20.000 μ M olarak belirlenmiştir.

Nabamın CoFS- MKPE’ta kare dalga voltammetrisi ise tayin yöntemi içme suyu örneklerine uygulanmıştır. Yöntemin uygulanmasında matriks etkisinin olup olmadığını belirlemek amacıyla saf su ve içme suyu örneklerinde nabam çözeltileri hazırlanmış ve 2, 5, 10, 15 ve 20 μ M derişimlerde voltammogramları alınarak elde edilen pik yükseklikleri değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.47).



Şekil 3.47 Matriks etkisinin incelenmesi.

Buna göre tayin katsayısı 0.9995 olan bir doğru elde edilmiştir.

İçme suyu numunelerindeki uygulamada doğrusal aralıktaki üç ayrı derişim bölgesinde geri kazanım çalışması yapılmış ve bulunan sonuçlar Tablo 3.25’de gösterilmiştir.

Tablo 3.25 Farklı markalardaki içme suyu örneklerinde nabam tayini

Örnek	Eklenen (mg)	Bulunan(mg) ^a (±s)	%Geri kazanım	%RSD
İS-1	1.20	1.16 (±0.07)	96.67	6.03
		1.14 (±0.02)	95.00	1.75
		1.19 (±0.04)	99.17	3.51
İS-2	1.40	1.42 (±0.03)	101.43	2.04
		1.47(±0.06)	105.00	4.08
		1.54 (±0.02)	110.00	1.30
İS-3	1.30	1.36 (±0.06)	104.61	4.41
		1.41 (±0.04)	100.71	2.84
		1.29 (±0.05)	92.14	3.88

^a Üç bağımsız tekrarın ortalaması

Buna göre nabamın örnek uygulaması için ortalama geri kazanım %100.52, görel standart sapma ise 3.32 bulunmuştur.

Literatürde zinebin EDTA ile reaksiyonu sonucu nabama dönüştürüldüğü ve bu yolla tayin edildiği bildirilmiştir. Buradan yola çıkarak içme suyu örneklerine zineb katılmış ve EDTA ile reaksiyona sokulup nabama dönüşmesi sağlanarak CoFS-MKPE’da dolaylı zineb tayini gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.26’da verilmiştir.

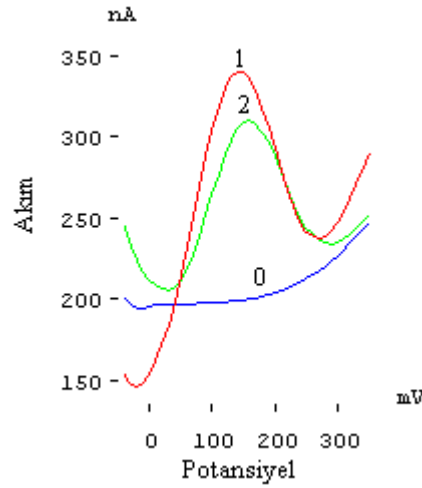
Tablo 3.26 Farklı markalardaki içme suyu örneklerinde zineb tayini

Örnek	Eklenen /mg	Bulunan /mg ^a (±s)	%Geri Kazanım	%RSD
İS-1	1.10	1.06 (±0.02)	96.36	1.89
		1.34(±0.06)	121.82	4.48
		1.22 (±0.06)	110.91	4.92
İS-2	1.10	0.99 (±0.07)	90.00	7.07
		1.26 (±0.02)	114.54	1.59
		1.17(±0.02)	106.36	1.71
İS-3	1.10	1.21 (±0.04)	110	3.30
		1.29 (±0.02)	117.27	3.17
		1.26 (±0.03)	114.54	2.38

^a Üç bağımsız tekrarın ortalaması

Zineb uygulaması için geri kazanım %109.09, görelî standart sapma ise 3.39 olarak bulunmuştur.

Pestisit içermediğinden emin olmak amacıyla özel ortamda yetiştirilen domates örnekleri yöntem kısmında anlatıldığı şekilde hazırlanmış ve nabam katılarak zenginleştirilen örneklerin voltammogramları alınmış ve Şekil 3.48’de gösterilmiştir.

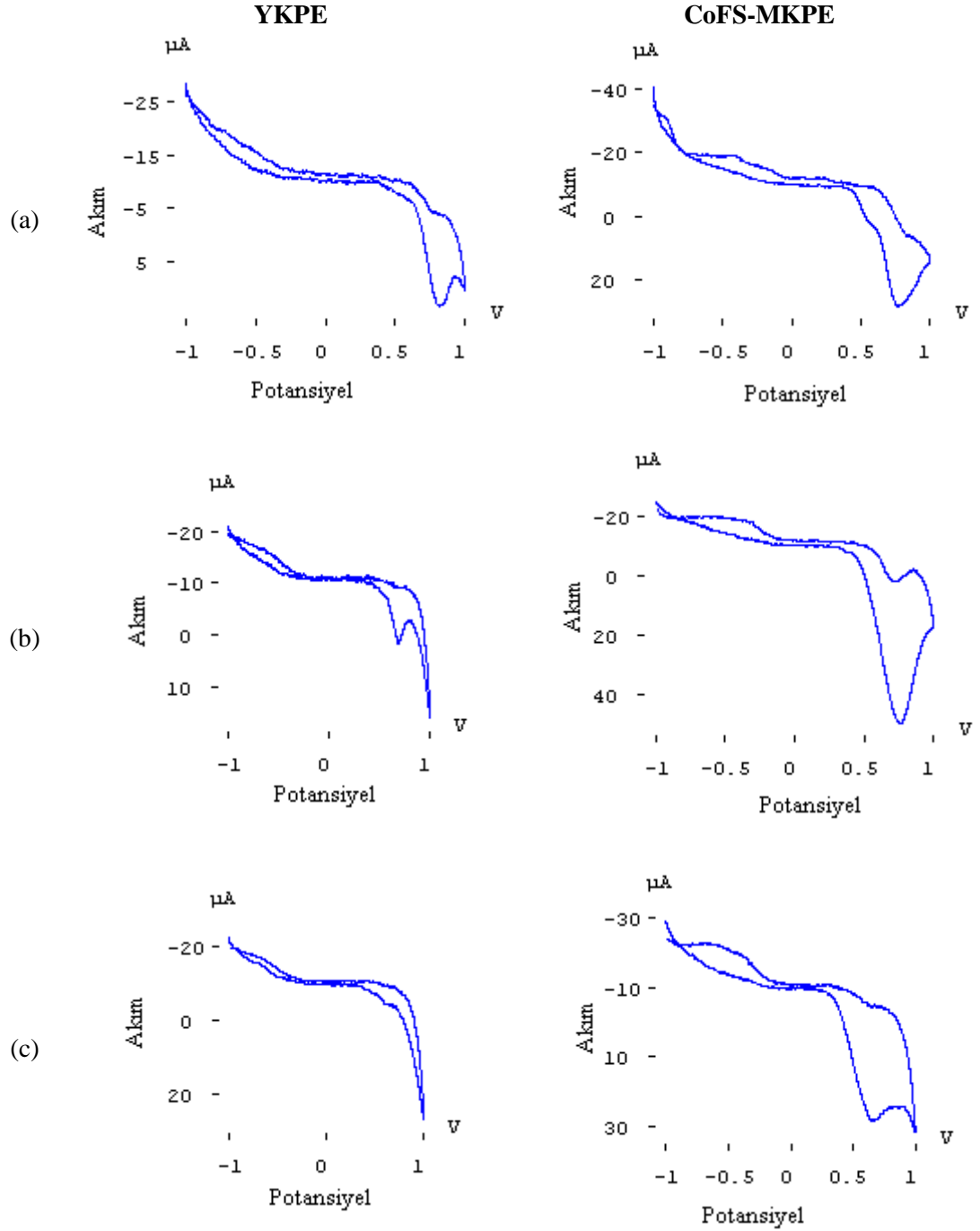


Şekil 3.48 Domates numunesine ait voltammogramlar [(0) 0.025 M NH_4^+ / NH_3 ($pH=10.0$)), (1) 0.025 M NH_4^+ / NH_3 + 15 μM standart zineb çözeltisi (2) 0.025 M NH_4^+ / NH_3 + domates numunesi]

3.3 ETU’nun Karbon Pasta Elektrotlarda Voltammetrik Analizi

3.3.1 ETU’nun Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları

ETU’nun karbon pasta elektrottaki voltammetrik davranışlarını incelemek amacıyla 1 mM ETU’nun 0.04 M BR tamponunda, pH 4.0, 7.0 ve 9.0’da 50 mV/s tarama hızında, yalın karbon pasta ve CoFS modifiye karbon pasta elektrotta döngüsel voltammogramları alınmış ve Şekil 3.49’da verilmiştir. Bu voltammogramlar için ölçülen pik yükseklikleri ise Tablo 3.27’de gösterilmiştir.



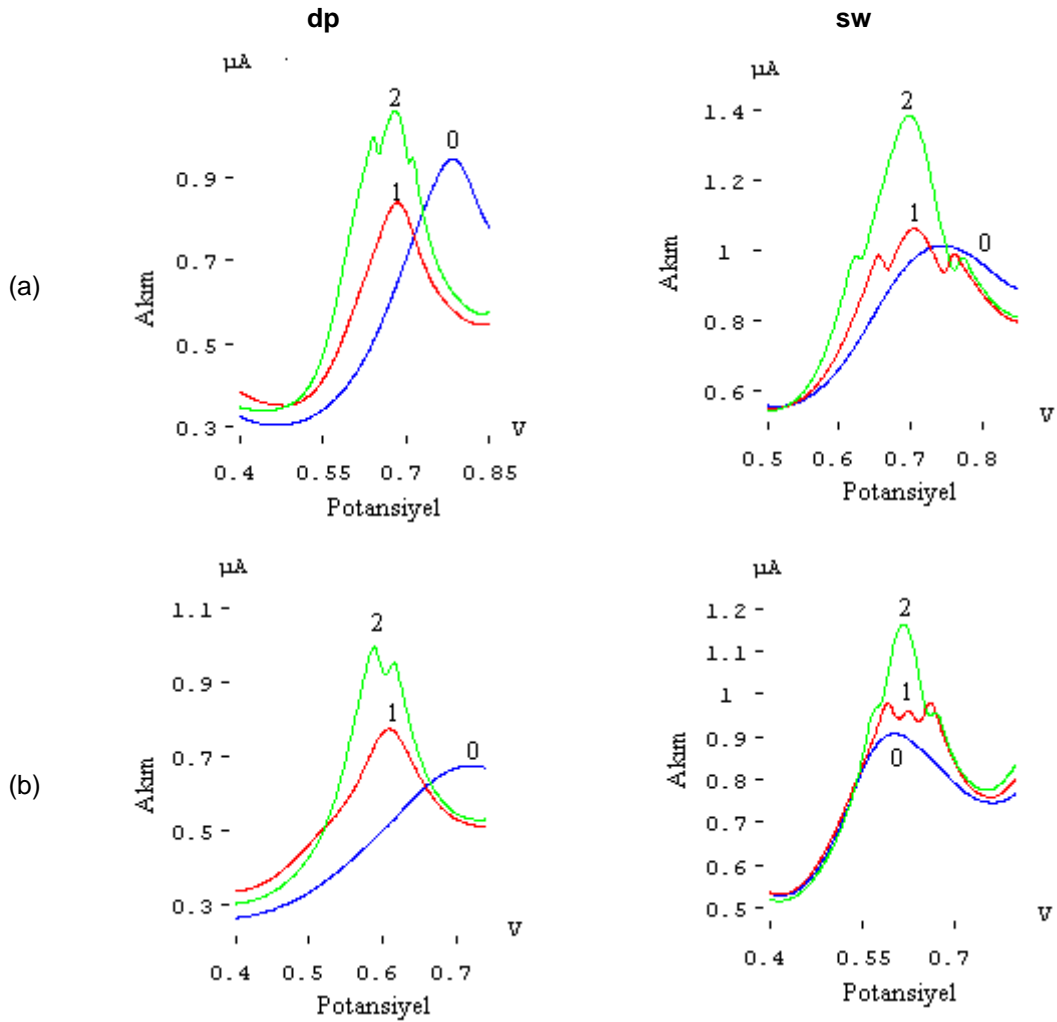
Şekil 3.49 YKPE ve CoFS-MKPE’ta alınan döngüsel voltammogramlar (a) pH 4.0 (b) pH 7.0 (c) pH 9.0 (çalışma koşulları: 1 mM ETU, tampon sistemi: 0.04 M BR, tarama hızı: 50 mV/s)

Tablo 3.27 ETU’nun 50mV/s tarama hızıyla alınan döngüsel voltammogramlarına ait pik yükseklikleri

pH	YKPE		MKPE	
	E_p (mV)	I_h (μ A)	E_p (mV)	I_h (μ A)
4	821	10.83	768	20.08
7	676	6.65	754	42.20
9	621	0.60	647	17.512

Şekil 3.49'daki voltammogramlarda CoFS-MKPE'ta ve pH 7.0'de pik potansiyeli 754 mV ve pik yüksekliği 42.20 nA olan bir pikin elde edildiği gözlenmiştir.

Diferansiyel puls ya da kare dalga tarama modlarından hangisi ile çalışmanın daha duyar sonuçlar vereceğini belirlemek amacıyla 10 μM ETU'nun pH 7.0 ve 9.0'da alınan voltammogramları karşılaştırılmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.50'de verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri ise Tablo 3.28'de görülmektedir.



Şekil 3.50 Pik yüksekliğine tarama modunun etkisi (a) pH 7.0 (b) pH 9.00'da alınan voltammogramlar [(0) 0.04 M BR, (1) 0.04 M BR + 10 μM ETU, (2) 0.04 M BR + 20 μM ETU] (çalışma koşulları: tarama hızı: dp:10mV/s, sw: 25 mV/s, elektrot: % 3 CoFS-MKPE).

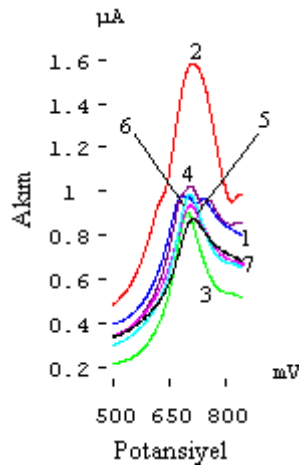
Tablo 3.28 Şekil 3.50’de verilen voltammogramlardan 10µM ETU’nun voltammogramlarına ait pik yüksekliği değerleri

pH	Pik yüksekliği (nA)	
	dp	sw
7.0	379	367
9.0	327	288

Elde edilen voltammogramlar incelendiğinde dp modu ile çalışmanın uygun olacağına karar verilmiştir.

3.3.2 CoFS Yüzdesinin Akıma Etkisi

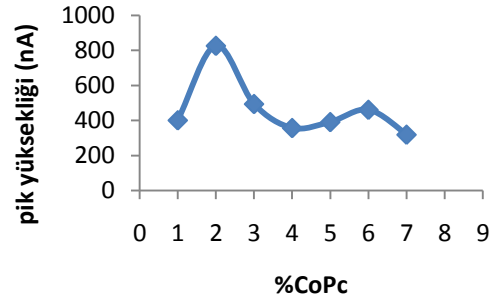
MKPE’teki CoFS oranını belirlemek amacıyla % 1, % 2, % 3, % 4, % 5, % 6 ve % 7 CoFS içeren karbon pastalar hazırlanmıştır. Bu pastalar kullanılarak hazırlanan elektrotlarda 10 µM ETU’nun 0.04 M BR tamponunda (pH=10.0) voltammogramları alınmış ve Şekil 3.51’de verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.29’da, pik yüksekliği-CoFS yüzdesi arasında çizilen grafik ise Şekil 3.52’de gösterilmiştir.



Şekil 3.51 Pik yüksekliğine CoFS yüzdesinin etkisi [(1) % 1 CoFS, (2) % 2 CoFS, (3) % 3 CoFS, (4) % 4 CoFS, (5) % 5 CoFS, (6) % 7 CoFS]. (çalışma koşulları: 10 µM ETU, tampon sistemi: 0.04 M BR, pH = 7.00, tarama modu: dp, tarama hızı: 10 mV/s)

Tablo 3.29 Şekil 3.51’de verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

% CoFS	Pik yüksekliği (nA)
1	401
2	826
3	494
4	357
5	391
6	461
7	319

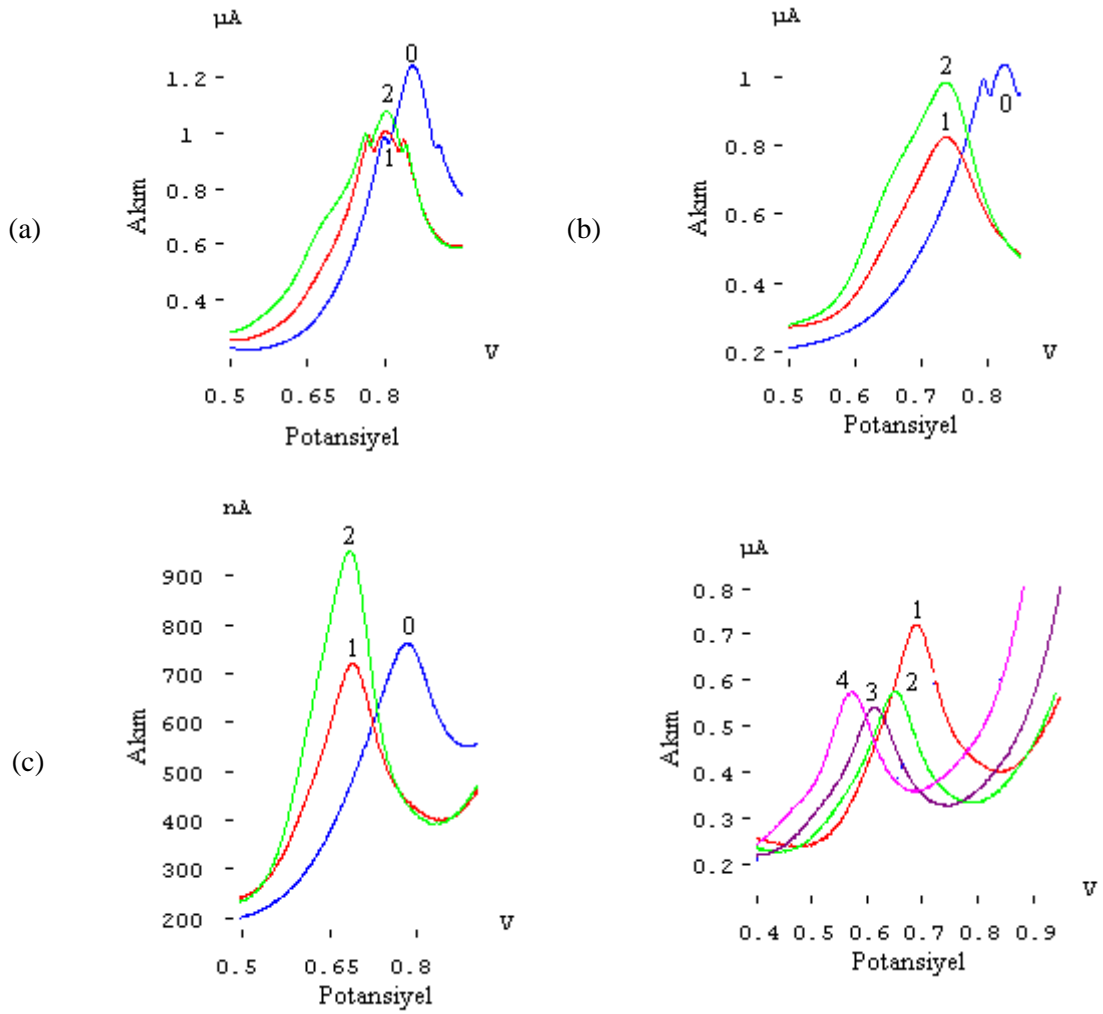


Şekil 3.52 CoFS yüzdesi-pik yüksekliği grafiği

Buna göre % 2 CoFS içeren MKPE kullanıldığında en yüksek pikler elde edilmiştir.

3.3.3 Ortam pH’si ve Tampon Türünün Etkisi

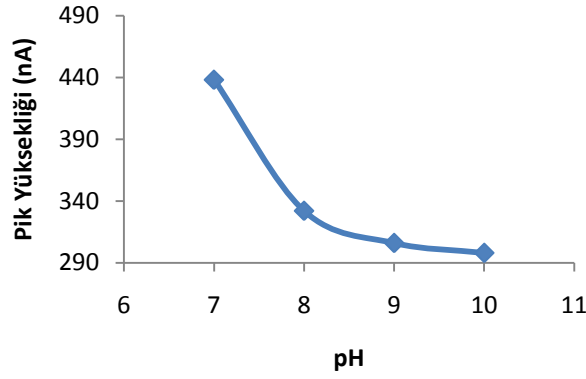
Voltammetrik hücredeki pH’nin ETU’nun voltammetrik analizine etkisini belirlemek amacıyla, 10 μ M ETU ’nun, pH’si 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 ve 10.0 olan 0.04 M BR tamponlarında voltammogramları alınmış ve Şekil 3.53’de verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.31, bu değerlerin pH’ye bağlı değişimini gösteren grafik ise Şekil 3.54’de gösterilmiştir.



Şekil 3.53 Pik yüksekliğine pH etkisi (a) pH 2.0’de alınan voltammogramlar [(0) 0.04 M BR, (1) 0.04 M BR + 10 μ M ETU (2) 0.04 M BR +20 μ M ETU] (b) pH 5.0’de alınan voltammogramlar [(0) 0.04 M BR (1) 0.04 M BR + 10 μ M ETU (2) 0.04 M BR +20 μ M ETU] (c) pH 6.0’da alınan voltammogramlar [(0) 0.04 M BR (1) 0.04 M BR + 10 μ M ETU (2) 0.04 M BR +20 μ M ETU] (d) pH 7.0 ve sonrasında 10 μ M ETU için alınan voltammogramlar [(1) pH 7.0, (2) pH 8.0, (3) pH 9.0, (4) pH 10.00] (çalışma koşulları: tarama modu: dp, tarama hızı: 10mV/s, elektrot: % 3 CoFS-MKPE)

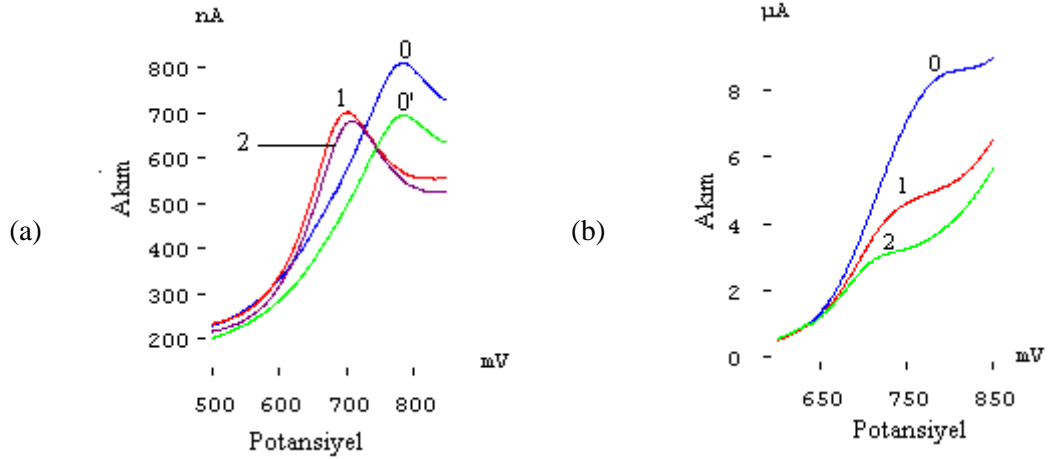
Tablo 3.30 Farklı pH’lerde alınan voltammogramlarda elde edilen piklerin pik potansiyeli ve pik yüksekliği değerleri

pH	$E_{pik}(mV)$	Pik yüksekliği (nA)
6	738	446
7	685	438
8	648	332
9	610	306
10	573	298



Şekil 3.54 pH-pik yüksekliği grafiği

Ayrıca tampon türünün pik yüksekliğine etkisini belirlemek için pH 7.0'da fosfat, BR ve HEPES tamponlarında, 5 μM ETU'nun voltammogramları alınmış ve fosfat ve BR tamponlarındaki voltammogramlar Şekil 3.55-a'da, HEPES tamponundaki voltammogramlar ise Şekil 3.55-b'de gösterilmiştir. Bu voltammogramlardaki ETU'ya ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3.55 Pik yüksekliğine tampon sisteminin etkisi (a) BR ve fosfat tamponlarında alınan voltammogramlar [(0) 0.04M BR, (0') 0.05M $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, (1) 0.04M BR + 5 μM ETU, (2) 0.05M $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ + 5 μM ETU] (b) HEPES tamponunda alınan voltammogramlar [(0) 0.05 M HEPES, (1) 0.05 M HEPES + 5 μM ETU, (2) 0.05 M HEPES + 10 μM ETU]

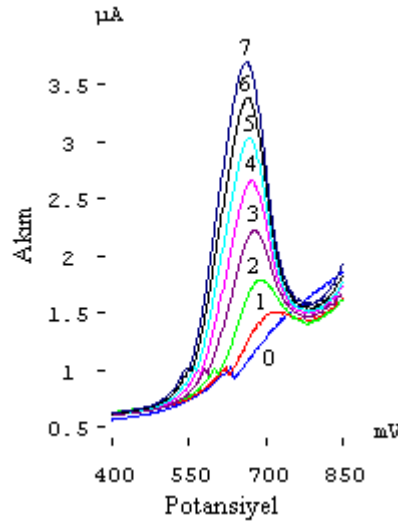
Tablo 3.31 pH'si 7.0 olan farklı tamponlarda alınan voltammogramların pik yükseklikleri

Tampon	Pik yüksekliği (nA)
BR	284
Fosfat	274
Hepes	-

Buna göre pH'si 7.0 olan BR tamponu ile çalışmaya karar verilmiştir.

3.3.4 ETU'nun Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Diferansiyel Puls Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu

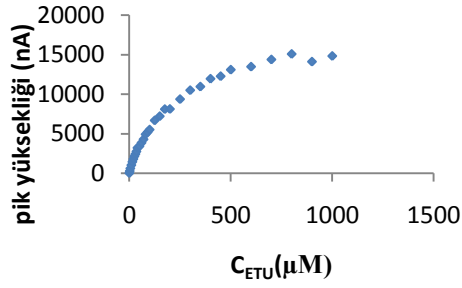
ETU'nun CoFS modifiye karbon pasta elektrotta diferansiyel puls voltammetrisi ile tayininde pik yüksekliğini etkileyen optimum parametreler belirlendikten sonra bu koşullarda yöntemin validasyonu yapılmıştır. Bunun için kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.56'da verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri Tablo 3.32'de, kalibrasyon grafiği Şekil 3.57'de gösterilmiştir. Ayrıca 5 bağımsız kör çözeltisinin (BR tamponu) voltammogramları Şekil 3.58'de ve ölçülen akım değerleri Tablo 3.32'de verilmiştir.



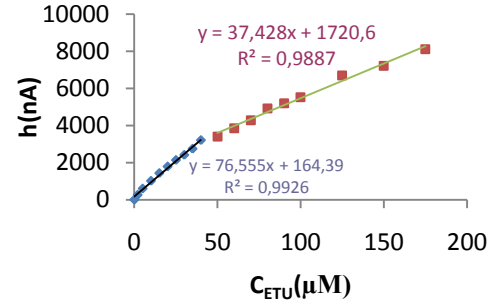
Şekil 3.56 Kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar [(0) BR tamponu, (1) BR tamponu + 2 μ M ETU, (2) BR tamponu + 5 μ M ETU, (3) BR tamponu 0+10 μ M ETU, (4) BR tamponu + 15 μ M ETU, (5) BR tamponu + 20 μ M ETU, (6) BR tamponu + 25 μ M ETU, (7) BR tamponu + 30 μ M ETU] (çalışma koşulları: pH=7.0, elektrot: % 2 CoFS-MKPE, tarama modu: dp, tarama hızı: 20 mV/s)

Tablo 3.32 Şekil 3.56’da verilen voltammogramlara ait pik yüksekliği değerleri

C_{ETU} (μM)	Pik Yüksekliği (nA)
0	0
2	259
5	598
10	1013
15	1429
20	1785
25	2135
30	2410



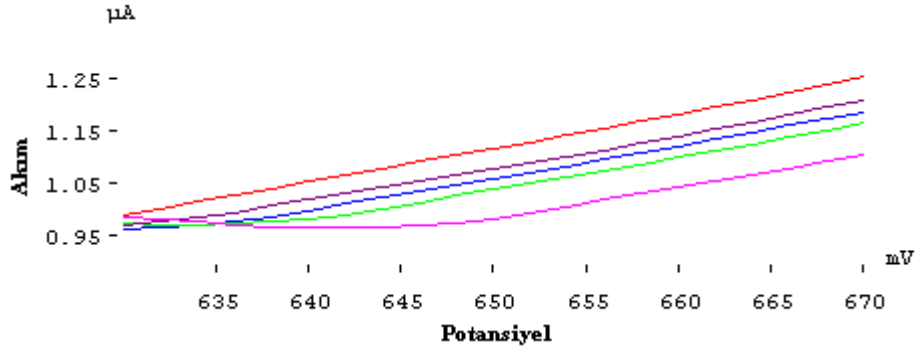
(a)



(b)

Şekil 3.57 Kalibrasyon grafiği (a) tüm veriler kullanılarak çizilen kalibrasyon grafiği (b) kalibrasyon grafiğinin doğrusal bölgeleri

Elde edilen kalibrasyon grafiğinin iki doğrusal aralık içerdiği görülmüştür. İlk doğrusal aralığın doğru denklemi $I_h = 76,56 \cdot C_{ETU} + 164,39$, tayin katsayısı, r^2 , 0,9926 olarak hesaplanmıştır. Buna göre yöntemin doğrusallık sınırı 40 μM olarak saptanmıştır.



Şekil 3.58 Destek elektrolite ait voltammogramlar (çalışma koşulları: tampon: BR (pH:7.0), modifiye edici madde: % 2 CoFS, tarama modu: dp, tarama hızı: 20mV/s)

Tablo 3.33 Şekil 3.58’de verilen voltammogramlara ait pik akımı, standart sapma, ortalama, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı değerleri

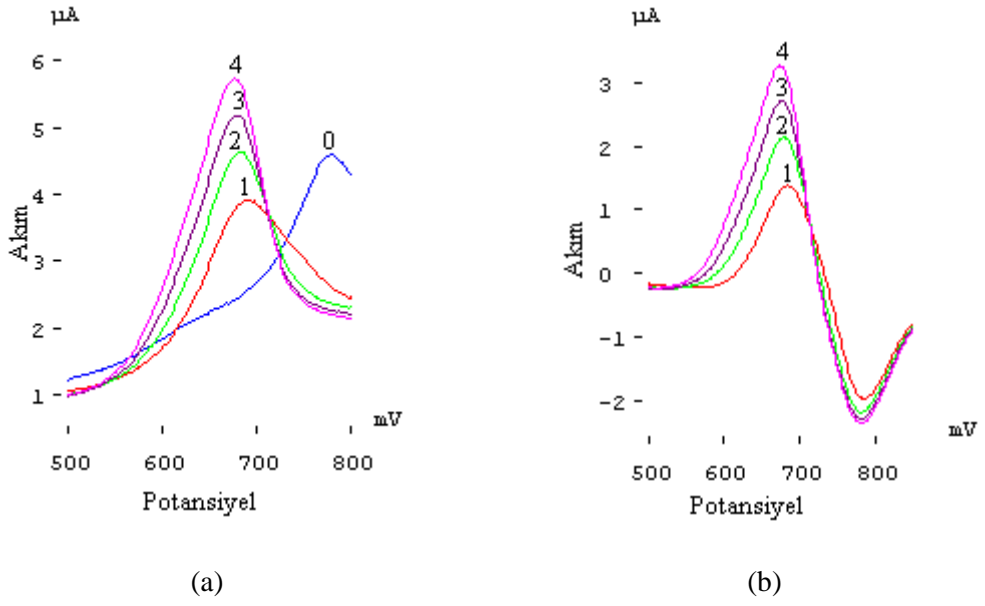
Deneme	I_p (μA)	S	I_{port}	GS(nM)	TS(nM)
1	1.139	0.0595	1.225	2.33	7.76
2	1.207				
3	1.226				
4	1.251				
5	1.301				

S: standart sapma; **GS:** gözlenebilme sınırı, **TS:** tayin sınırı

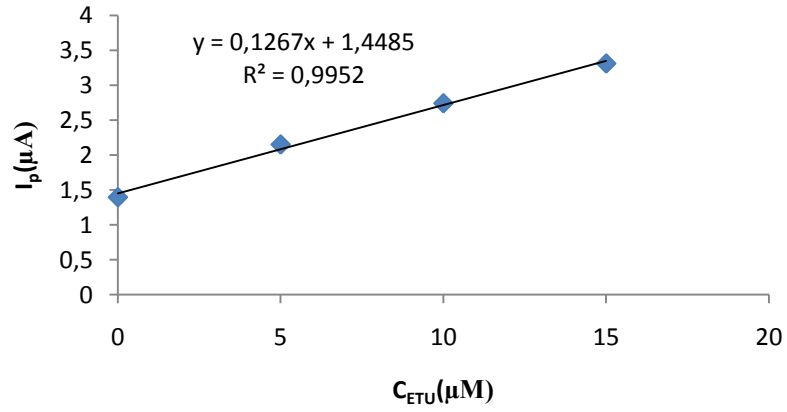
Beş bağımsız kör çözeltisinin pik akımlarının ortalaması 1.22 μA ve standart sapması 2.33 μA olarak ve gözlenebilme sınırı bu standart sapmanın 3 katı, tayin sınırı ise 10 katı esas alınarak sırasıyla 2.33 ve 7.76 nM olarak hesaplanmıştır. Buna göre, yöntemin doğrusal aralığı 0.0078- 40.000 μM olarak belirlenmiştir.

ETU'nun CoFS modifiye karbon pasta elektrotta kare dalga voltammetrisi ile tayin yöntemi içme suyu örneklerine uygulanmıştır.

Yöntem içme suyu örneklerine standart katma ile uygulanmış, elde edilen voltammogramlar ve standart katma grafiği sırasıyla Şekil 3.59 ve Şekil 3.60'da gösterilmiştir. Elde edilen geri kazanım ve bağıl standart sapma değerleri ise Tablo 3.34'de verilmiştir.



Şekil 3.59 Su örneğine standart katımların gerçekleştirilmesi (a) kör düzeltmesi yapılmamış voltammogramlar [(0) BR, (1) BR+su örneği, (2) BR+su örneği+5 μ M ETU, (3) BR+su örneği+10 μ M ETU (4) BR+su örneği+15 μ M ETU] (b) kör düzeltmesi yapılmış voltammogramlar



Şekil 3.60 İçme suyu örneklerinde ETU'nun standart katma grafiği

Tablo 3.34 İçme suyu örneklerinde ETU'nun geri kazanım sonuçları

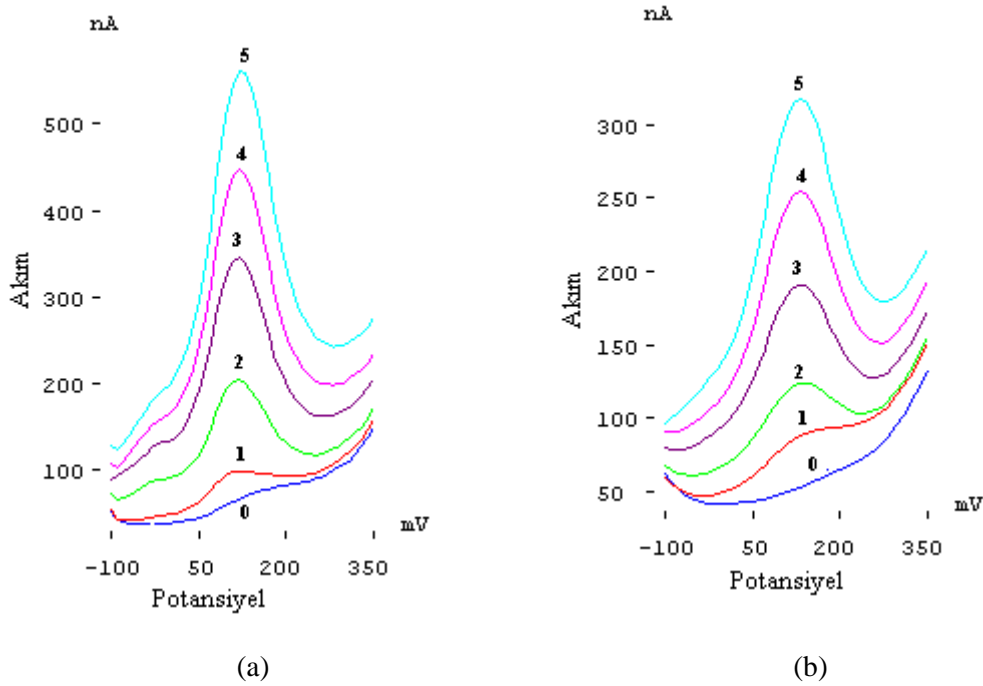
İçme suyu örneği	Eklene (µM)	Bulunan (µM)	Ortalama	S	% Geri kazanım	%RSD
1	10	10.49	10.18	0.61	101.80	5.96
2		10.57				
3		9.48				

Buna göre ETU'nun CoFS-MKPE'ta diferansiyel puls voltammetrisi ile tayin yöntemi içme suyu örneklerine uygulandığında % 101.80 geri kazanım ve % 5.96 görece standart sapma elde edilmiştir.

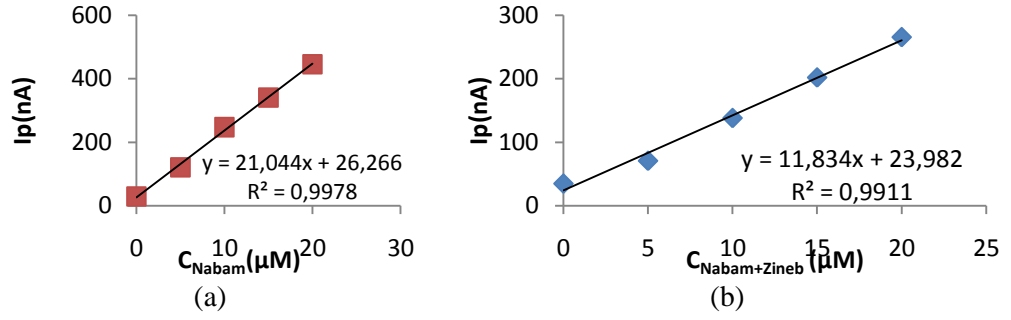
3.4 EBDC Pestisitlerin Birlikte Tayini

3.4.1 Nabam ve Zinebin Birlikte Tayini

Nabam ve zinebin birlikte tayinini gerçekleştirmek için 1 μM nabam ve 1 μM zinebin içeren çözeltinin optimum koşullarda, ortamda EDTA yok iken ve EDTA varlığında voltammogramları alınmış ve Şekil 3.61'de gösterilmiştir. Bu voltammogramlardan elde edilen standart katma grafikleri ise Şekil 3.62'de verilmiştir.



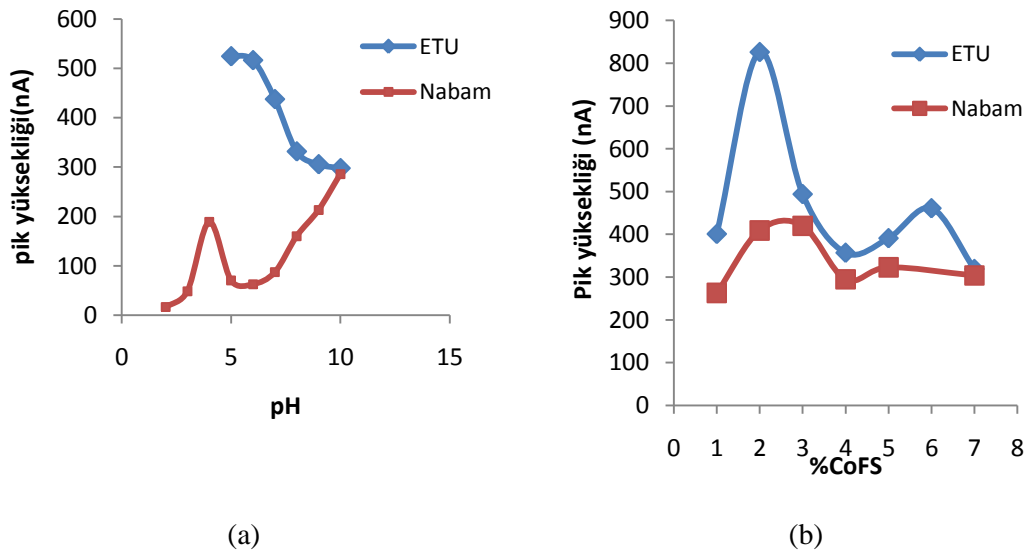
Şekil 3.61 Nabam ve zinebin birlikte analizine ait voltammogramlar (a) EDTA katılmadan alınan voltammogramlar [(0) 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, (1) 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3+1\mu\text{M}$ (nabam+zineb), (2) 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3+1\mu\text{M}$ (nabam+zineb) + 5 μM (nabam+zineb), (3) 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3+1\mu\text{M}$ (nabam+zineb) + 10 μM (nabam+zineb), (4) 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3+1\mu\text{M}$ (nabam+zineb) + 15 μM (nabam+zineb), (5) 0.025 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3+1\mu\text{M}$ (nabam+zineb) + 20 μM (nabam+zineb)]; (b) EDTA varlığında alınan voltammogramlar (çalışma koşulları: (pH= 10.0, tarama modu: sw, tarama hızı: 100 mV/s)



Şekil 3.62 (a) EDTA yok iken alınan voltammogramlara ait standart katma grafiği
(b) 0.01 M EDTA varlığında alınan voltammogramlara ait standart katma grafiği

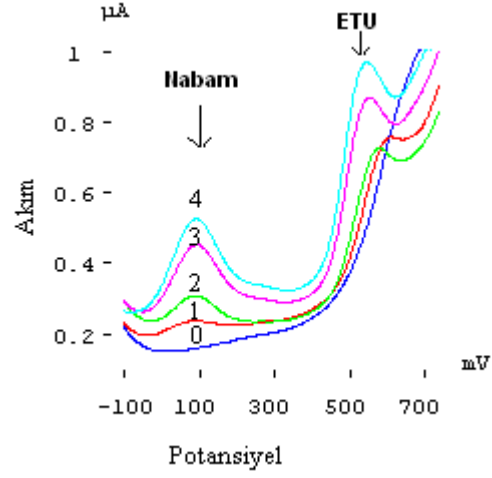
3.4.1.1 Nabam ve ETU'nun Birlikte Tayini

Nabam ve ETU'nun birlikte tayinini gerçekleştirmek için 2 μM nabam ve 2 μM ETU içeren çözeltinin tayin koşullarını belirlemek için nabam ve ETU için elde edilen pH-pik yüksekliği ve CoFS yüzdesi-pik yüksekliği grafikleri karşılaştırılmış ve Şekil 3.63'de verilmiştir. Bu grafiklerden yola çıkılarak belirlenen koşullarda alınan voltammogramları ise Şekil 3.64'de gösterilmiştir.

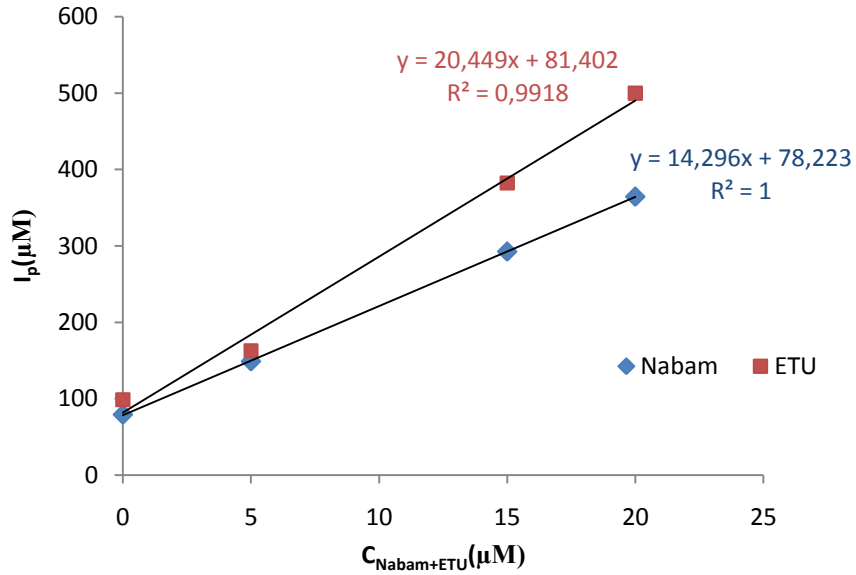


Şekil 3.63 Nabam ve ETU'nun birlikte tayini için optimum koşulların belirlenmesi
(a) ortam pH'sinin belirlenmesi, (b) CoFS yüzdesinin belirlenmesi

Şekil 3.63'de nabam ve ETU'nun birlikte tayini için pH 10.0'da ve % 2 CoFS-MKPE ile çalışmanın uygun olacağı görülmektedir.



Şekil 3.64 Nabam ve ETU'nun birlikte tayini [(0) $0.025 M NH_4^+/NH_3$ ($pH=10.0$), (1) $0.025 M NH_4^+/NH_3$ + su örneği, (2) $0.025 M NH_4^+/NH_3$ + su örneği + $5 \mu M$ (nabam + ETU), (3) $0.025 M NH_4^+/NH_3$ + su örneği + $10 \mu M$ (nabam + ETU), (4) $0.025 M NH_4^+/NH_3$ + su örneği + $15 \mu M$ (nabam + ETU)] (çalışma koşulları: tarama modu: dp, tarama hızı: $10 mV/s$, elektrot: % 2 CoFS-MKPE)



Şekil 3.65 Nabam ve ETU'nun birlikte tayini için elde edilen standart katma grafikleri

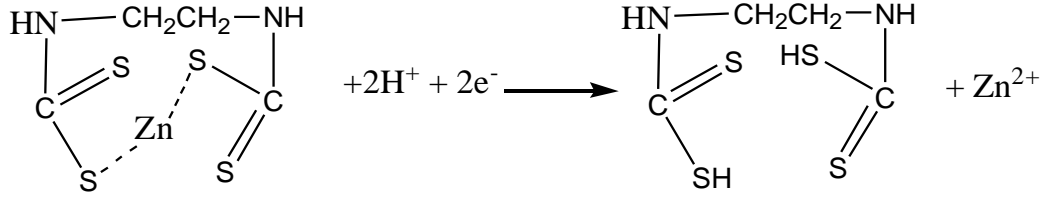
4 TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada etilen bis(ditiyokarbamat) pestisitlerinden zineb ve nabam ile bunların bozunma ürünü olan ETU'nun voltammetrik tayinleri incelenmiştir. Bunlardan zineb tayini için, literatürde var olan asılı cıva damla elektrotunda adsorptif katodik sıyırma voltammetrik yönteminin çalışma parametreleri (pH, tampon türü ve derişimi, iyon şiddeti, biriktirme potansiyeli) değiştirilerek ve persülfatın katalitik etkisi eklenerek yeni ve daha duyar bir yöntem geliştirilmiştir. Nabam ve ETU tayini için ise yalın ve kobalt ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrotlarında sırasıyla kare dalga ve diferansiyel puls voltammetrisi ile tayin koşulları optimize edilmiş ve validasyonu yapılmıştır. Bunlardan nabam tayin yöntemi içme suyu ve domates örneklerine, ETU tayin yöntemi ise içme suyu örneklerine uygulanmıştır.

4.1 Zinebin Adsorptif Katalitik Katodik Sıyırma Voltammetrisi İle Tayini

4.1.1 Zinebin Asılı Cıva Damla elektrotunda Voltammetrik Özellikleri

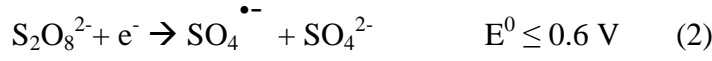
Zinebin asılı cıva damla elektrotunda asidik ortamda iki elektronlu indirgenme tepkimesi verdiği bilinmektedir (Şekil 4.1). Zinebin voltammetrik davranışını incelemek amacıyla alınan döngüsel voltammogramlardan (Şekil 3.1) elektrot tepkimesinin tersinmez olduğu görülmektedir. Farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltammogramlardaki pik akımı değerlerinin tarama hızına karşı grafiğinin ($I_p = f(v)$) (Şekil 3.2-a) doğrusal olması ($r^2= 0.9842$) Zinebin elektrot tepkimesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Zineb için bu özellikler literatürde de verilmiştir [68].



Şekil 4.1 Zinebin indirgenme tepkimesi

Diğer taraftan elektrot yüzeyine adsorplanmış zinebin indirgenmesinin persülfat tarafından katalizlendiği gözlenmiştir (Şekil 3.3). Buna göre persülfatsız ortamda -268 mV'da elde edilen indirgenme piki, ortama persülfat ilave edildiğinde -298 mV'da çok daha yüksek bir pik olarak görülmektedir. Pik potansiyelinde çok önemli bir değişim yok iken pikteki bu önemli artış, persülfat varlığında bir katalitik etki meydana geldiğini açıkça göstermektedir. Bu etkinin araştırılması için farklı tarama hızlarında zineb-persülfat sisteminin döngüsel voltammogramları alınmıştır (Şekil 3.4). Persülfat varlığında farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltammogramlardaki akım değerleri tarama hızına karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.5) persülfatsız ortamdakine benzer şekilde $I_{\text{pik}}-v$ grafiğinin doğrusal olması ($r^2 = 0.9852$) elektrot tepkimesinin persülfat varlığında da adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan akım fonksiyonunun ($I_{\text{pik}}/v^{1/2}$) tarama hızına karşı (v) grafiğindeki (Şekil 3.6) azalma katalitik etkinin tipik göstergesidir. Buna ek olarak pik potansiyelinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Tüm bu veriler persülfat varlığında bu tür sistemler için elde edilen polarografik katalitik akımı işaret etmektedir [101-103]. Ayrıca pik akımına persülfatın eklenme sırasının da etkili olduğu gözlenmiş ve persülfatın zinebden sonra ilave edildiği durumda daha yüksek pik akımı elde edilmiştir (Şekil 3.7).

Literatürde vitamin P, benzil alkol ve lincomisin gibi organik maddelerin persülfat varlığında oluşturdukları katalitik akımlar ve mekanizmaları açıklanmıştır. Bu çalışmalarda söz konusu organik maddelerin persülfat varlığındaki katalitik akımları -1.4 V ve daha negatif potansiyelerde oluşmaktadır. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve $\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^{2-}$ sistemleri için indirgenme tepkimeleri ve standart elektrot potansiyelleri;



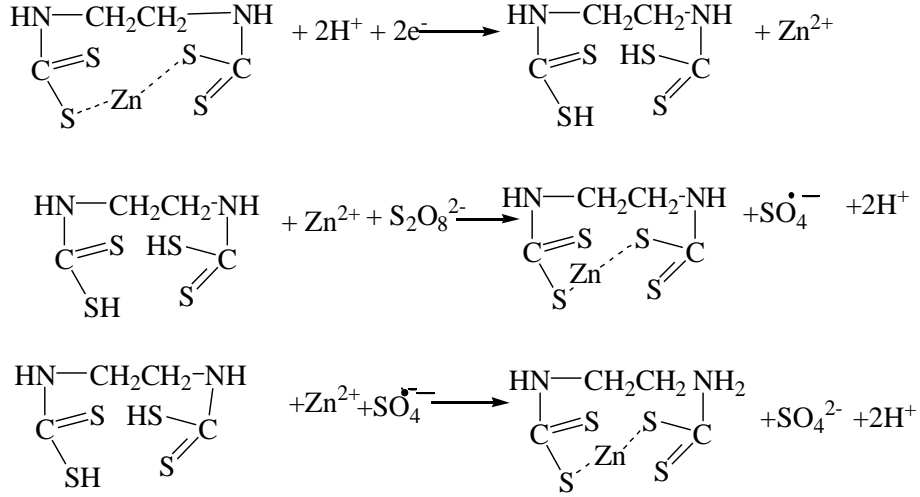
Buna göre negatif yönde potansiyel taraması yapılırken önce (2) tepkimesi gereğince ortamdaki $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ indirgenerek $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali oluşmakta ve daha sonra ilgili organik madde bu radikal ile tepkimeye girerek elektroaktif olan organik radikal ara ürünü oluşturmaktadır. Bu radikal ara ürün hem $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ hem de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ile yükseltgenerek başlangıçtaki organik maddeye dönüşmektedir. Sonuç olarak yeterince negatif bir potansiyelde elde edilen katalitik akımın başlatıcısı elektrot tepkimesi ile oluşan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalidir. Oysa zineb $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 'siz ve $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 'li ortamda da yaklaşık -0.3 V civarında indirgenmektedir. Yani bizim koşullarımızda yukarıda gösterilen (2) tepkimesinin gerçekleşmesi ve $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikalinin oluşması mümkün değildir. Diğer taraftan elektrot tepkimesine paralel reaksiyonlarla ilgili genel mekanizma literatürde aşağıdaki gibi verilmiştir [104].



Burada A elektroaktif organik madde, B elektrot tepkimesi sonrası oluşan ürün, X ise çalışılan potansiyel aralığında elektroaktif olmayan bir yükseltgendir.

O zaman gözlenen katalitik etkinin başlangıcını doğrudan $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ yapmaktadır. Asılı cıva damla elektrotunda adsorplanmış zineb 2H^+ ve 2e^- 'li olmak üzere tek adımda indirgenmektedir. Bu sırada elektrot yüzeyindeki zinebin indirgenme ürünü ile buluşan elektrot yüzeyine difüzyonla $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Yine literatürde $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 'in organik maddelerle tepkimesi

sonucunda $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali oluştuğu bildirilmektedir [103]. Tüm bu bilgiler birleştirildiğinde mekanizmanın aşağıdaki gibi olabileceği düşünülebilir.



4.1.2 Yükseltgeyici Türü ve Derişiminin Etkisi

Zinebin ACDE'nda adsorptif katodik indirgenmesine katalitik etki yapabilecek yükseltgenlerden bromat, klorat, iyodat ve persülfatın etkileri 1 μM zineb varlığında, 0.04 M asetat-fosfat tamponunda (pH=4.5) incelenmiştir (Şekil 3.8 ve Tablo 3.3). Elde edilen voltammogramlar ve akım değerleri incelendiğinde, iyodatın pik yüksekliğine kayda değer bir etki yapmadığı, bromat ve klorat varlığında pik yüksekliğinin bir miktar arttığı (1.5-2 kat), ancak pik yüksekliğindeki en büyük artışın (yaklaşık 8 kat) persülfat varlığında olduğu görülmektedir. Buna ek olarak katalitik etki gösteren yükseltgenlerin (bromat, klorat ve persülfat) derişimlerinin pik yüksekliğine etkisi de incelenmiş (Tablo 3.4, Şekil 3.9) bromat ve klorat derişiminin artırılmasıyla pik yüksekliğinde önemli bir değişme olmazken, persülfat derişimi arttıkça pik yüksekliğinin de arttığı saptanmıştır. Ancak 2 mM'dan daha yüksek persülfat derişimlerinde zeminde pozitif akım değerlerine varan bir düşme ve bazı durumlarda ise pikin kaybolduğu görülmüştür. Bunun nedeni aşırı persülfat varlığında cıvanın yükseltgenmesine bağlanmıştır. Sonuçta yükseltgeyici olarak 2 mM persülfat kullanılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

4.1.3 pH ve Tampon Türünün Etkisi

Zineb-persülfat katalitik sisteminin pik yüksekliğine pH'nin etkisi 1 μM zineb ve 2 mM persülfat varlığında pH 2.5- 7.0 aralığında 0.04 M asetat-fosfat tamponunda incelenmiştir (Şekil 3.10). pH 2.5'dan 3'e çıkarıldığında pik yüksekliği hızla artmış, bu pH'de maksimum yaptıktan sonra pH 4.5'a kadar giderek azalmış ve bu pH'den sonra hemen hemen sabit kalmıştır (Tablo 3.5, Şekil 3.11). pH'nin artmasıyla pik potansiyelinin negatife doğru kaydığı, zeminin ise pozitif akım değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Gerek pH 3.0'de maksimum yapması ve daha sonra azalması, gerekse artan pH'lerde pik potansiyelinin negatife kayması tepkimenin pH bağımlı olduğunu yani proton iyonunun elektrot tepkimesinde yer aldığını göstermektedir. Bu nedenle pik yüksekliğinin maksimum olduğu pH 3.0 değeri optimum çalışma pH'si olarak alınmıştır. Oysa literatürde zinebin AdKSV ile tayini için optimum pH değeri 4.5 olarak verilmiştir [68].

Ayrıca tampon türünün pik yüksekliğine etkisini belirlemek için pH 3.0'de asetat fosfat karışımı, kloroasetik asit-kloro asetat, fosforik asit-dihidrojen fosfat ve asetik asit-asetat tamponlarında alınan voltammogramlar ve elde edilen pik yüksekliği değerlerinden (Şekil 3.12 ve Tablo 3.6) en uygun tampon sisteminin kloroasetik asit-asetat tamponu olduğu saptanmıştır. Pik yüksekliği büyüklüğü açısından ikinci sırada fosforik asit-dihidrojen fosfat tamponu yer alırken, diğer iki tampon sisteminde pik yüksekliği açısından anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Bu tampon sistemlerinin pK_a değerlerine bakıldığında ($pK_a=2.87$) pH 3.0 için kloroasetat tamponunun tampon kapasitesinin en iyi olduğu ve bu nedenle en yüksek akım değerinin bu tampon sisteminde elde edilmesinin doğal olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle tampon sistemi olarak kloroasetik asit-asetat seçilmiştir.

4.1.4 İyon Şiddetinin Etkisi

Zineb-persülfat katalitik sisteminin pik yüksekliğine iyon şiddetinin etkisini incelemek amacıyla inert elektrolit olarak potasyum klorür kullanılmış ve 1 μM zineb ve 2 mM persülfat varlığında farklı derişimlerdeki (0.05-0.75 M aralığında) potasyum klorürün pik yüksekliğine etkisi incelenmiştir (Şekil 3.13, Tablo 3.7, Şekil 3.14). Buna göre potasyum klorür derişimi 0.05 M'dan 0.1 M'a arttırıldığında pik

yüksekliği maksimum değere ulaşmış ve daha sonra 0.25 M'a çıkarıldığında azalmış ve artan derişimlerde sabit kalmıştır. Bu nedenle optimum potasyum klorür derişimi 0.1 M olarak belirlenmiştir.

4.1.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Zineb-persülfat katalitik sisteminin pik yüksekliğine biriktirme potansiyelinin etkisini belirlemek için 1 µM zineb ve 2 mM persülfat varlığında ve farklı biriktirme potansiyellerindeki (-50, -100, -150, -200 ve -250 mV) voltammogramları (Şekil 3.15) ve pik yükseklikleri incelendiğinde), pik yüksekliğinin -50 mV'dan -100 mV'a değiştirildiğinde arttığı ve daha negatif potansiyellere doğru giderek azaldığı, ayrıca pik potansiyelinde önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür (Tablo 3.8, Şekil 3.16). Buradan pik yüksekliğinin maksimum olduğu biriktirme potansiyeli olarak -100 mV seçilmiştir.

4.1.6 Biriktirme Süresinin Etkisi

Zineb ACDE yüzeyine adsorplandığından biriktirme süresi de önemli bir parametredir. Bu nedenle zineb-persülfat katalitik sisteminin pik yüksekliğine biriktirme süresinin etkisini belirlemek için 1 µM zineb ve 2 mM persülfat varlığında ve 0, 10, 30, 60, 90, 120, 150 ve 200 s biriktirme sürelerinde alınan voltammogramlara göre (Şekil 3.17) çizilen pik yüksekliği-biriktirme süresi grafiğinde (Şekil 3.18) pik yüksekliği 90 s değerine kadar artmış ve daha uzun sürelerde elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşması nedeniyle sabit kalmıştır. Bu grafiğin belirli bir değerden sonra sabit kalması nedeniyle elektrot tepkimesinin tipik bir adsorpsiyon kontrollü elektrot tepkimesi özelliği gösterdiği söylenebilir.

4.1.7 AdKKSv ile Zineb Tayini için Elde Edilen Optimum Çalışma Parametreleri

AdKKSv ile zineb tayini için elde edilen optimum çalışma parametreleri literatürde verilen AdKSV ile zineb tayini yönteminin [68] çalışma parametreleri ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1’de verilmiştir. Buna göre, bu çalışmada geliştirilen AdKKSv yöntemi literatürdeki AdKSV yönteminden katalitik etkinin yanında, pH, tampon sistemi, biriktirme potansiyeli ve iyon şiddeti gibi çalışma parametreleri yönünden farklılık göstermektedir.

Tablo 4.1 Zinebin adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile tayini için belirlenen optimum koşullar

PARAMETRE	AdKSV	AdKKSv
<i>TARAMA MODU</i>	Kare dalga	Kare dalga
<i>ELEKTROT</i>	Asılı cıva damla elektrot	Asılı cıva damla elektrot
<i>KARIŞTIRMA HIZI</i>	400 rpm	400 rpm
<i>N₂ GEÇİRME SÜRESİ</i>	600 s	600 s
<i>BİRİKTİRME POTANSİYELİ</i>	-300 mV	-100 mV
<i>BİRİKTİRME SÜRESİ</i>	60 s	60 s
<i>BEKLEME SÜRESİ</i>	5 s	5 s
<i>PİK POTANSİYELİ</i>	-457 Mv	-328 Mv
<i>TARAMA HIZI</i>	25 mV/s	25 mV/s
<i>TAMPON SİSTEMİ</i>	AcH/Ac	AcClH/AcCl ⁻
<i>pH</i>	5.00	3.00
<i>İYON ŞİDDETİ</i>	-	0.1 MKCl

4.1.8 Zinebin Persülfat Varlığında AdKKSv Tayin Yönteminin Validasyonu ve Uygulamaları

Yöntem validasyonu için Tablo 4.1’de elde edilen optimum koşullarda kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 3.19, Şekil 3.20). Kalibrasyon grafiğinin doğrusallık sınırı 7 µM olarak saptanmıştır. Yöntemin doğrusal aralığı 0.028- 7.00 µM olarak belirlenmiş, doğru denklemi $I_h = 207.72C_z - 16.72$, tayin katsayısı, r^2 , 0.9963 olarak bulunmuştur (Şekil 3.20-b). Ayrıca beş bağımsız kör çözeltisinin

voltammogramları alınarak (Şekil 3.21) pik akımlarının ortalaması 0.69 nA ve standart sapması 0.56 olarak hesaplanmış ve gözlenebilme sınırı bu standart sapmanın 3 katı, tayin sınırı ise 10 katı esas alınarak sırasıyla 8.1 ve 27.0 nM olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.11).

Yöntem doğruluğu çeşme suyu matriksinde, 3 farklı derişim bölgesinde geri kazanım çalışmaları ile incelenmiş ve ortalama geri kazanım %102.7 olarak bulunmuştur (Tablo 3.13). Bu değer doğruluk için genel olarak kabul edilen %95- %105 aralığında yer almaktadır. Tekrarlanabilirliği ise bu derişim bölgelerindeki her biri 3'er tekrar olmak üzere yüzde bağıl standart sapma şeklinde belirlenmiş ve ortalama % 8.75 olarak hesaplanmıştır. Bu değer de kesinlik için sınır olarak kabul edilen maksimum % 10 bağıl standart sapma değerinin altındadır.

Literatürde verilen AdKSV ile zineb tayin yönteminin çalışma parametrelerinde ve bizim laboratuvar koşullarımızda elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi $I_h = 40.397C_z - 17.985$, tayin katsayısı, r^2 , 0.9832, gözlenebilme sınırı 0.022 μM ve tayin sınırı 0.073 μM olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.23). Buna göre, katalitik etki sayesinde kalibrasyon duyarlığında 5 katlık, gözlenebilme sınırında yaklaşık 3 katlık ve tayin sınırında ise 2.6 katlık bir artış sağlanmıştır (Tablo 4.2).

Tablo 4.2 AdKSV ve AdKKSv tayin yöntemlerinin validasyon parametrelerinin karşılaştırılması

	AdKSV	AdKKSv
GÖZLENEBİLME SINIRI	22.0 nM	8.1 nM
TAYİN SINIRI	73.0 nM	28 nM
DOĞRUSAL ARALIK	0.073-7 μM	0.028-7 μM
KALİBRASYON DENKLEMİ	$I_h = 40.397C_z - 17.985$	$I_h = 207.72C_z - 16.72$
TAYİN KATSAYISI	0.9832	0.9963

4.1.8.1 Yöntemin Domates Örneklerine Uygulamaları

Organik matrikslerdeki zineb çoğunlukla asetonitril-su (4:1) karışımı ile ekstrakte edildiğinden domates örneklerindeki zineb tayini için de bu çözgen sistemi kullanılmıştır. Bu amaçla zineb standart çözeltileri asetonitril-su karışımı ile hazırlanmış ve voltammogramları alınarak bu ortamdaki kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 3.24, Şekil 3.25). Asetonitril-su ortamında zinebe ait pik potansiyelinin negatife kaydığı (-300 mV'dan -395 mV'a) gözlenmiştir. Ayrıca doğrusal aralık sınırı 4 μM 'a düşmüştür.

Zineb katılmayan ve zineb katılarak zenginleştirilen domates örneklerinin voltammogramları incelendiğinde (Şekil 3.26 ve Şekil 3.27), domates matriksinden gelen ve zinebe ait olmayan -340 mV ile -500 mV arasında -428 mV'da bir pik görülmektedir. Bu çözeltilerin üzerine standart katma ile zineb eklendiğinde -395 mV'da beklenen zineb sinyalleri belirginleşmektedir ve -428 mV'daki matriksten gelen pik zineb ilaveleri ile giderek azalmaktadır. Bu davranış zinebin elektrot yüzeyinde matriks bileşenlerinden daha öncelikli olarak adsorplandığını göstermektedir. Ancak matriksten gelen pikin bu domates örneğinde zineb tayinini zorlaştırdığı ve uygun bir şekilde uzaklaştırılması gerektiği anlaşılmaktadır.

Aynı çalışma piyasadan alınan domates örnekleri için tekrarlandığında örnekte matriksten gelen -428 mV'daki sinyal omuz şeklinde ortaya çıkmakta ve numunede zineb varlığı görülmektedir. Bu denemeden domates numunesindeki zineb miktarı standart katma grafiğinden 6.20 μM olarak bulunmuştur. Buradan bu yöntemle domates örneklerinde nitel ve nicel olarak zineb varlığının saptanabileceği anlaşılmaktadır.

Aynı miktarda tartılan ve aynı örnek hazırlama işlemleri yapılan özel ortamda yetiştirilmiş ve pazardan alınan örneklerin voltammogramları karşılaştırıldığında (Şekil 3.30) matriks bileşeninin miktarının domates türüne göre değiştiği ve zineb varlığında buna ait pik akımının azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak geliştirilen AdKKSv yönteminin asetonitril-su ortamında domates örneklerinde zinebin nitel tayini için kullanılabilmesi, ancak nicel tayini için örnek hazırlama basamağının daha detaylı çalışılması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu yöntemle ilgili uygulama çalışmalarımız bu yönde ve daha farklı örneklerde uygulanabilirliği üzerine olacaktır.

4.2 Nabamın Karbon Pasta Elektrotlarda Voltammetrik Tayini

Çalışmanın bu aşamasında başka bir EBDC pestisit olan nabamın yalın karbon pasta ve kobalt (II) ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrotlardaki tayini incelenmiştir. Bunun için ilk olarak nabamın yalın karbon pasta elektrot ve modifiye karbon pasta elektrotlardaki voltammetrik davranışları incelenmiş ve ardından CoFS modifiye karbon pasta elektrotta tayini için pH, tampon türü, tamponun analitik derişimi gibi çözelti parametreleri ile elektrotun hazırlanmasında kullanılacak CoFS yüzdesi belirlenmiştir. İçme suyu örneklerinde nabam tayini gerçekleştirilerek yöntemin doğruluk ve tekrarlanabilirliği test edilmiştir. Bu kısımda son olarak karbon temelli elektrotlarda tayini yapılamayan zinebin EDTA ile reaksiyonu sonucu nabama dönüştürülmesi ile dolaylı tayini gerçekleştirilmiştir. Zinebin dolaylı tayin yöntemi de içme suyu ve domates örneklerine uygulanmıştır.

4.2.1 Nabamın Karbon Pasta Elektrotlardaki Döngüsel Voltammogramları

Nabamın karbon pasta elektrottaki voltammetrik davranışlarını incelemek amacıyla 0.4 mM nabamın 0.04 M BR tamponunda, pH 4, 7 ve 9'da 50 mV/s tarama hızında, YKPE'daki voltammogramları incelendiğinde, 400 mV dolaylarında tersinmez bir anodik pik gözlenmektedir. Artan pH'ler ile pik potansiyelinde önemli bir değişim yoktur. Aynı koşullarda ve aynı derişimdeki nabamın % 2 CoFS içeren modifiye karbon pasta elektrotta döngüsel voltammogramları alındığında ise anodik pikin yaklaşık 150 mV dolaylarına kaydığı saptanmıştır. Ayrıca -600 mV civarlarında ve elektrot materyalinden kaynaklandığı düşünölen bir katodik pik gözlenmiştir (Şekil 3.31, Tablo 3.15). Bu pik artan pH'lerde giderek azalmakta ve pozitif kaymaktadır.

YKPE ve CoFS-MKPE'larda üç farklı pH bölgesinde 20 µM nabamın kare dalga voltammogramları incelendiğinde (Şekil 3.32) genel olarak CoFS-MKPE'ta daha düşük bir zemin ve daha düzgün pikler elde edildiği görölmektedir. Bu arada pH arttıkça her iki elektrotta da pik potansiyelinde pozitif kayma gözlenirken, en

yüksek pik yüksekliği değerleri pH 9.00'da elde edilmiştir. Tarama modunun pik yüksekliğine etkisi farklı pH'lerde incelendiğinde (Şekil 3.33), tüm pH'lerde kare dalga modunda daha büyük akım değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle ve daha hızlı olması nedeniyle potansiyel tarama modu olarak kare dalga ve çalışma elektrotu olarak da CoFS-MKPE tercih edilmiştir.

Nabamın CoFS-MKPE'teki voltammetrik davranışlarını incelemek amacıyla 1 mM nabamın 0.025 M amonyak tamponunda (pH = 10.0) ve farklı tarama hızlarında alınan voltammogramları değerlendirildiğinde ise elde edilen pik akımı değerlerinin tarama hızının karekökü ile doğru orantılı bir değişim gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.35). Bu da elektrot yüzeyinde meydana gelen olayların difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.2.2 CoFS Oranının Etkisi

MKPE'teki CoFS oranını belirlemek amacıyla % 1, % 2, % 3, % 4, % 5, % 6 ve % 7 CoFS içeren karbon pastalar kullanılarak hazırlanan elektrotlarda 20µM nabamın 0.04M BR tamponunda (pH=10.0) voltammogramları ve elde edilen pik yüksekliği değerleri incelendiğinde (Şekil 3.36, Tablo 3.18 ve Şekil 3.37), CoFS yüzdesinin % 1'den % 3'e kadar artırılmasıyla pik yüksekliği artmış, % 4'de hızla düşmüş ve daha sonraki artışlarda da sabit kalmıştır. Bu sonuçlara göre pik yüksekliğinin büyük olabilmesi için kobalt (II) ftalosiyanın yüzdesi % 2 ile % 3 arasında olmalıdır. Bu çalışmada pik yüksekliğinin en büyük olduğu % 3 değeri tercih edilmiştir.

4.2.3 Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi

Voltammetrik hücredeki pH'nin nabamın voltammetrik analizine etkisini belirlemek amacıyla, 20 μ M nabamın pH'si 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 ve 11.0 olan 0.04 M BR tamponlarında alınan voltammogramlar incelendiğinde (Şekil 3.38), pH 2.0'den itibaren pik yüksekliği artmakta, pH 4.0'de bir maksimum yaptıktan sonra pH 5.0-7.0 arasında hemen hemen sabit kalmakta ve pH 7.0'den sonraki pH değerlerinde artmaya devam etmektedir ve pH 10.0 -11.0 seviyesinde ise hemen hemen sabit kalmaktadır (Tablo 3.19, Şekil 3.39). Buna göre çalışma pH'si pH 10.0 olarak belirlenmiştir. Ayrıca pik potansiyeli pH 2.0'den itibaren pH 4.0' e kadar negatife kaymakta, 4.0'den 5.0'e geçişte bir artış gösterdikten sonra tekrar negatife kaymakta ve 7 ile 9.0 arasında hemen hemen sabit kalmaktadır. Pik potansiyelindeki bu değişimler çok anlamlı ve sonuç çıkarılabilecek değişimler olarak görülmemektedir.

Tampon türünün pik yüksekliğine etkisini belirlemek için 5 μ M nabamın pH 10.0'da amonyum/amonyak, borat ve BR tamponlarındaki voltammogramları ve elde edilen pik yükseklikleri incelendiğinde (Şekil 3.40, Tablo 3.20) BR ve borat tamponlarında pik yüksekliği değerleri hemen hemen aynı iken, amonyum/amonyak tamponunda pik yüksekliğinin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle tampon türü olarak pH 10.0 olan amonyum/amonyak sistemi seçilmiştir.

4.2.3.1 Tamponun Analitik Derişiminin Etkisi

Tampon türü amonyum/amonyak olarak belirlendikten sonra tamponun analitik derişiminin pik yüksekliğine etkisi 5 μ M nabam varlığında 0.01, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100 ve 0.125 M derişimler için incelenmiştir (Şekil 3.41). Buna göre pik yüksekliği tampon derişimi arttıkça artmış, 0.025 M'da maksimum yaptıktan sonra giderek azalmıştır, (Tablo 3.21 ve Şekil 3.42). Bu nedenle tamponun analitik derişimi olarak 0.025 M seçilmiştir.

4.2.4 Girişim Etkisinin Belirlenmesi

Nabamın CoFS-MKPE’te tayinine girişim etkisini incelemek amacıyla 1 µM nabamın 0.025 M amonyum/amonyak tamponunda (pH = 10.0) voltammogramları alındıktan sonra Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Mn^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının girişimleri incelenmiştir. Alınan iki voltammogramın pik akımlarında % 5 farklanma sınır olarak alınmış ve ilgili iyonun girişim yaptığı kabul edilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar (Tablo 3.22) incelendiğinde 250 ppm’e kadar kalsiyumun, 125 ppm’e kadar potasyumun, 500 ppm’e kadar sodyumun, 50 ppm’e kadar magnezyumun girişim yapmadığı görülmektedir. Mangan ve çinko ise etilen bis(ditiyokarbamat) grubu ile tepkimeye girmesi nedeniyle (maneb ve zineb oluşturur) girişim yapmaktadır.

4.2.5 Nabamın CoFS Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Voltammetrik Tayini için Optimum Çalışma Parametreleri

Nabamın CoFS modifiye karbon pasta elektrotta tayini için belirlenen optimum koşullar Tablo 4.3’de verilmiştir. Yöntemin validasyonu ve örnek uygulamaları burada verilen değerlere göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.3 Nabamın modifiye karbon pasta elektrotta tayini ile ilgili optimum parametreler

Parametre	Değer
Elektrot	Modifiye karbon pasta elektrot
Modifiye edici madde	Kobalt (II) ftalosiyanın
Modifiye edici madde oranı	%3
Tarama modu	Kare dalga
pH	10.00
Tampon sistemi	NH_4^+ / NH_3
Tamponun analitik derişimi	0.025 M
Tarama hızı	100 mVs ⁻¹
Adım genliği	10 mV

4.2.6 Nabamın Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Kare Dalga Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu

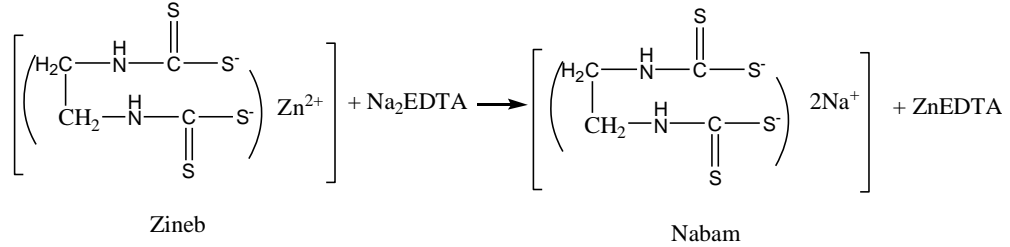
Nabamın CoFS modifiye karbon pasta elektrotta kare dalga voltammetrisi ile tayininde pik yüksekliğini etkileyen optimum parametreler belirlendikten sonra bu koşullarda yöntemin validasyonu yapılmıştır. Bunun için elde edilen kalibrasyon grafiğinin iki ayrı doğrusal bölge içerdiği görülmüştür (Şekil 3.45). Bu durum CoFS'nin elektrokatalitik etkisini de açıkça göstermektedir. Birinci bölgenin doğru denklemi ve tayin katsayısı sırasıyla $I_h=26.95 \times C_{\text{nabam}} + 9.24$ ve 0.9962 olarak bulunmuştur. Kör standart sapması 0.7473 olarak hesaplanmış ve buna bağlı olarak gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 0.084 ve 0.28 μM olarak saptanmıştır (Tablo 3.24). Bu bölgenin doğrusal aralığı 0.28-20 μM 'dır. İkinci bölgenin doğru denklemi ve tayin katsayısı sırasıyla $I_h=15.44 \times C_{\text{nabam}} + 230.74$ ve 0.9995 olarak bulunmuştur.

Yöntemin içme suyu örneklerine uygulanmasında matriks etkinin olup olmadığını belirlemek amacıyla saf su ve içme suyu örneklerinde nabam çözeltileri hazırlanmış ve 2, 5, 10, 15 ve 20 μM 'lık derişimler için alınan voltammogramlarından elde edilen pik yükseklikleri değerleri grafiğe geçirildiğinde, $I_{h-\text{içme suyu}} = 2.0167 * I_{h-\text{saf su}} - 31.242$ eşitliği ile verilen ve regresyon katsayısı 0.9995 olan bir doğru elde edilmiştir (Şekil 3.47). Bu durum yöntemin içme suyu örneklerine uygulanmasında matriks etkisinin olmadığını ve örnek uygulamasının dış kalibrasyon yöntemi ile de gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği içme suyu örneklerine nabam katılarak geri kazanım çalışmaları ve elde edilen sonuçların bağıl standart sapması hesaplanarak ortaya konulmuştur. Bu amaçla oluşturulan Tablo 3.25 incelendiğinde geri kazanımların ortalama % 100.52 ve bağıl standart sapmanın ortalama % 3.31, olduğu görülmektedir. Her iki değer de genel olarak kabul edilebilir doğruluk (% 95-105) ve kesinlik (% RSD < % 10) sınırları içerisindedir.

Zineb EDTA ile aşağıdaki reaksiyon sonucu nabama dönüşmektedir. Bu nedenle zineb içeren örnekler CoFS-MKPE'ta nabama dönüştürülerek tayin edilebilir. Buradan yola çıkarak zineb içermediği bilinen içme suyu örneklerine zineb katılmış ve EDTA ile reaksiyona sokulup nabama dönüşmesi sağlanarak

CoFS-MKPE’ta dolaylı zineb tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar (Tablo 3.26) incelendiğinde ortalama geri kazanımın % 109.09 ve ortalama yüzde bağlı standart sapmaların ise % 3.39 olduğu ve yöntemin zineb tayini için kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikte olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2 Zinebin EDTA ile reaksiyonu [55]

İçme sularına benzer şekilde yöntemin domates örneklerindeki zineb tayinine uygulaması için zineb içermediği bilinen ve özel ortamda yetiştirilmiş domates örneklerine püskürtme yoluyla zineb konmuş ve örnekler parçalanmadan yüzeydeki zineb kalıntıları EDTA ile yıkanarak alınmış ve bu az miktardaki hacim üzerine metanol ilave edilerek tekrar örnekleri için çoğaltılmıştır. Her bir tekrar örneği alındıktan sonra metanol içeriği rotary evaporatörde uzaklaştırılmış ve elde edilen ve fiziksel olarak aynen nabama benzeyen kalıntı analiz için kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltinin voltammogramı incelendiğinde (Şekil 3.48) kör için herhangi bir sinyal gözlenmez iken 200 mV’da bir pik görülmüş ve zinebin başarılı bir şekilde nabama dönüştürüldüğü anlaşılmıştır. Zineb domates numunelerine püskürtme yoluyla eklendiğinden burada sağlıklı bir geri kazanım hesaplaması yapılamayacağı açıktır. Ancak zineb içeren bir domates örneğindeki zineb miktarının bu yolla tayin edilebileceği görülmektedir.

4.3 ETU’nun Karbon Pasta Elektrotlarda Voltammetrik Analizi

Etilen bis(ditiyokarbamat) pestisitleri ortam koşulları (sıcaklık ve pH) ve zamana bağlı olarak bozunmakta ve ETU’ya dönüşmektedir. Bu nedenle doğal örneklerde ETU tayini de etilen bis (ditiyokarbamat) kalıntılarının izlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla karbon pasta elektrotlarda ETU’nun voltammetrik incelemesi yapılmış ve ETU’nun CoFS-MKPE’ta voltammetrik

tayininin gerçekleştirilmesi için pH, tampon türü gibi çözelti parametreleri ile elektrottaki CoFS yüzdesi belirlenmiştir.

4.3.1 ETU'nun Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları

ETU'nun YKPE ve CoFS-MKPE'lardaki voltammetrik davranışları 1 mM ETU içeren BR tamponunda ve pH 4, 7 ve 9 olan ortamlarda ve 50 mV/s tarama hızında incelenmiştir. Elde edilen voltammogramlar ve bunlara ait pik akımları incelendiğinde (şekil 3.49, Tablo 3.27), her iki elektrotta da ETU'nun pH'ye bağlı olarak ortalama 750 mV civarlarında, tersinmez anodik bir pik verdiği ve genel olarak CoFS-MKPE'da pik ykseliklerinin daha büyük olduğu görülmektedir. YKPE'da pH arttıka pik akımının önemli miktarda dştği, CoFS-MKPE'da ise pH 4.0'den 7.0'ye yaklaşık iki katlık bir artış gösterdiği, 7.0'den sonra azaldığı saptanmıştır. Ayrıca her iki elektrotta da pH arttıka pik potansiyelleri negatife doğru kaymaktadır. Tüm bu sonuçlardan CoFS-MKPE'da çalışmanın daha uygun olacağı, ETU'nun yükseltgenmesinin pH bağımlı olduğu ve bu elektrotta nötrale yakın bir pH'nin uygun olacağı anlaşılmaktadır.

Potansiyel tarama modunun pik akımı ve piklerin ayrılmasına etki edebileceği bilinmektedir. Bu nedenle tarama modunun etkisi diferansiyel puls ve kare dalga modları için incelenmiştir (şekil 3.50, Tablo 3.28). pH 7.00 ve 9.00'da kr zelteleri ve ETU'nun (10 ve 20 μ M) voltammogramları karşılaştırılmal olarak incelendiğinde tüm çalışmalarda kr için yaklaşık 700 mV civarında bir pik elde edilmekte ve bu pik ile ETU'nun piki çakışmaktadır. Potansiyel tarama modu kare dalga olduğunda bu iki pik hemen hemen st üste gelirken, diferansiyel puls modunda ayırmanın daha iyi olduğu görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda diferansiyel puls modu kullanılmıştır.

4.3.2 CoFS Yüzdesinin Akıma Etkisi

MKPE'teki CoFS oranının belirlenmesi amacıyla farklı CoFS yüzdelerindeki pastalarla hazırlanan elektrotlar kullanılarak 10 μ M ETU'nun BR tamponunda (pH=7.0) alınan voltammogramları (Şekil 3.51) incelendiğinde pik yüksekliğinin % 2 CoFS içeren elektrotta en yüksek değere ulaştığı bu değerden sonra artan yüzdelerde azaldığı saptanmıştır (Tablo 3.29, Şekil 3.52). Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar için pastadaki CoFS oranı % 2 olarak alınmıştır.

4.3.3 Ortam pH'si ve Tampon Türünün Etkisi

CoFS-MKPE'unda ETU'nun pik yüksekliğine pH'nin etkisi 10 μ M ETU'nun, 0.04 M BR tamponlarında (pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 ve 10.0) elde edilen voltammogramları (Şekil 3.53) ve bunlara ait pik yükseklikleri (Tablo 3.31) incelendiğinde, pH 2.0-5.0 aralığında ETU derişimine bağlı bir değişimin meydana gelmediği, pH 5.0'den itibaren pH arttıkça pik yüksekliğinin azaldığı ve daha yüksek pH'lerde neredeyse değişmediği gözlenmektedir (Şekil 3.54). Ancak pH 7.0'den daha düşük olduğu durumlarda pik yüksekliği değerlerinin daha büyük olmasına rağmen kör çözeltide her seferinde gözlenen pik ile üst üste çakışmaktadır. Bu nedenle seçiciliğin ve duyarlığın iyileşmesi açısından çalışma pH'si olarak 7.0 tercih edilmiştir. Ayrıca tampon türünün etkisini belirlemek amacıyla pH 7.0'de tampon özelliği gösterebilen sistemlerden fosfat, BR ve HEPES tamponlarında 5 μ M ETU'nun voltammogramları incelenmiştir (Şekil 3.55). Bu üç tampondan HEPES için ETU'ya ait anlamlı ve iyi tanımlanmış bir pik elde edilemez iken fosfat ve BR tamponları için hemen hemen aynı pikler elde edilmiştir. Bunlardan nabam ve ETU'nun bir arada tayini sırasında pH seçimini kolaylaştırması açısından BR tamponu tercih edilmiştir.

4.3.4 ETU'nun CoFS Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Voltammetrik Tayini için Optimum Çalışma Parametreleri

ETU'nun CoFS-MKPE'ta tayini için belirlenen optimum koşullar Tablo 4.4'de verilmiştir. Yöntemin validasyonu ve örnek uygulamaları burada verilen değerlere göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.4 ETU'nun modifiye karbon pasta elektrotta tayini ile ilgili optimum parametreler

Parametre	Değer
Elektrot	Modifiye karbon pasta elektrot
Modifiye edici madde	Kobalt (II) ftalosiyanın
Modifiye edici madde oranı	% 2
Tarama modu	Diferansiyel puls
pH	7.00
Tampon sistemi	BR
Tarama hızı	20 mVs ⁻¹

4.3.5 ETU'nun Modifiye Karbon Pasta Elektrotta Diferansiyel Puls Voltammetrisi ile Tayin Yönteminin Validasyonu

ETU'nun CoFS-MKPE'ta diferansiyel puls voltammetrisi ile tayininde pik yüksekliğini etkileyen optimum parametrelerde (Tablo 4.4) yöntemin validasyonu yapılmıştır. Bunun için kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve iki ayrı doğrusal bölge içerdiği görülmüştür (Şekil 3.57). Birinci bölgenin doğru denklemi ve tayin katsayısı sırasıyla $I_h=76.56 \times C_{ETU} + 164.39$ ve 0.9926 olarak bulunmuştur. Kör standart sapması 0.0595 olarak bulunmuş ve buna bağlı olarak gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 2.33 ve 7.76 nM olarak hesaplanmıştır. Birinci bölgenin doğrusal aralığı 0.0078-40 μ M'dır. İkinci bölgenin doğru denklemi ve tayin katsayısı sırasıyla $I_h=37.43 \times C_{ETU} + 1720.6$ ve 0.9887 olarak bulunmuştur.

Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği içme suyu örneklerine ETU katılarak geri kazanım çalışmaları ve elde edilen sonuçların bağıl standart sapması hesaplanarak ortaya konulmuştur (Şekil 3.59, Şekil 3.60). Bu amaçla oluşturulan Tablo 3.34 incelendiğinde geri kazanımların ortalama % 101.80 ve bağıl standart sapmanın ortalama % 5.96, olduğu görülmektedir. Her iki değer de genel olarak

kabul edilebilir doğruluk (%95-105) ve kesinlik (% RSD <%10) sınırları içerisinde.

4.4 EBDC Pestisitlerin Birlikte Tayini

4.4.1 Nabam ve Zinebin Birlikte Tayini

Nabam ve zinebin birlikte tayinini gerçekleştirmek için 1 µM nabam ve 1 µM zinebin içeren çözeltinin optimum koşullarda, ortamda EDTA yok iken ve EDTA varlığında alınan voltammogramları incelendiğinde (Şekil 3.61) EDTA yok iken Nabam sinyaline rastlanırken, EDTA varlığında aşırı EDTA'nın elektrot yüzeyini bloke etmesi nedeniyle nabam pikinde bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu nedenle EDTA katımının daha dikkatli yapılması ve EDTA miktarının optimize edilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

4.4.2 Nabam ve ETU'nun Birlikte Tayini

Nabam ve ETU'nun birlikte tayinini gerçekleştirmek için gerekli koşulları belirlemek amacıyla nabam ve ETU için elde edilen pH-pik yüksekliği ve CoFS yüzdesi-pik yüksekliği grafikleri çakıştırılmıştır (Şekil 3.63). pH 5.0'de ETU için maksimum pik yüksekliği elde edilirken, bu değerde nabam için minimum pik yüksekliği elde edildiği ve pH 10.0'da iki maddenin pik yüksekliklerinin birbirine çok yakın değerlere sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.63-a). CoFS yüzdesi-pik yüksekliği grafikleri karşılaştırıldığında ise (Şekil 3.63-b) % 2 CoFS içeren MKPE'da her iki maddenin de maksimum pik yüksekliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle nabam ve ETU'nun birlikte tayininde pH 10.0'da ve % 2 CoFS içeren MKPE'ta çalışmanın uygun olacağına karar verilmiştir.

Eşit derişimde (4µM) nabam ve ETU içeren çözeltinin voltammogramı incelendiğinde 84 mV'da nabama ve 560 mV'da da ETU'ya ait bir pik görülmektedir. Bu voltammogramlara ait standart katma grafiğinden nabam ve ETU için geri kazanım değerleri nabam için % 136.79, ETU için ise % 121.10 olarak hesaplanmıştır.

EBDC pestisitlerinden zineb ve nabamın ve ETU'nun literatürde var olan tayin yöntemleri karşılaştırmalı olarak

Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5 Literatürde verilen EBDC pestisit analiz yöntemleri

Analit	Tayin yöntemi	Reaktif/Ortam	Örnek	GS	TS	DA	Ref.
Zineb	Spektrofotometrik	Hematoksin	Buğday Pirinç Patates Domates Lahana Su			0.6-4.8 µg/mL	[42]
Zineb	Spektrofotometrik	2-6 dibromokinon klorimid	Domates Salatalık			2-25 µg/mL	[35]
Zineb	spektrofotometrik	Fenilfluoron	Lahana Patates			0.2-2.7 mg/kg (0.2-2.7 µg/mL)	[47]
Zineb	spektrofotometrik	Sodyum molibdat	Buğday Pirinç Lahana	0.006 µg/mL	2 µg/mL	2-40 µg/mL	[49]
Zineb	spektrofotometrik	KIO ₃ N- klorosüksinimid, Leuko kristal moru	Su Sebze Tahıl Biyolojik örnekler	-	-	0.04- 0.32 ppm (0.04- 0.32 µg/mL)	[52]
Zineb	spektrofotometrik	(1,2'- piridilazo)-2- naftol	-	0.125 ppm (0.125 µg/mL)	-	0.5-1.98 µg/mL	[46]
Zineb	Polarografik	-	-		0.09 mM (24.82 µg/mL)	0.09- 0.72 mM (24.82- 198.54 µg/mL)	[34]
Zineb	Polarografik	-	-		0.085 mM	0.09- 0.72	[33]

Analit	Tayin yöntemi	Reaktif/Ortam	Örnek	GS	TS	DA	Ref.
					(23.44 µg/mL)	mM (23.44-198.54 µg/mL)	
Zineb	Voltammetrik (AdSV)	AcH/Ac ⁻ (pH=5.0)	-	1 nM (0.00028 µg/mL)	-	1 µM (0.276 µg/mL)	[68]
Zineb	Voltammetrik (AdKKSv)	AcClH/AcCl ⁻ (pH=3.00) K ₂ S ₂ O ₈	Çeşme suyu Domates	8.1 nM (0.0022 µg/mL)	28 nM (0.0077 µg/mL)	0.028-7.00 µM (0.0077-1.93 µg/mL)	Bu çalışmada
Nabam	Voltammetrik CoFS-modifiye karbon mürekkep elektrot	Fosfat tamponu (pH=9.0)	Çeşme suyu sulama suyu	28.8 nM (0.0074 µg/mL)	2.5 µM (0.641 µg/mL)	2.5-36 µM (0.641-9.23 µg/mL)	[69]
Nabam	Voltammetrik CoFS-modifiye karbon pasta elektrot	Amonyak tamponu (pH=10.0)	İçme suyu Domateste dolaylı Zineb tayini	84 nM (0.022 µg/mL)	280 nM (0.072 µg/mL)	0.28-20.00 µM (0.072-5.13 µg/mL)	Bu çalışmada
ETU	Spektrofotometrik	2-6 dibromokinon klorimid	Domates Salatalık			10-100 µg/mL	[35]
ETU				0.5 µg/L	1.5 µg/L	0-50 µg/L	[56]
ETU	LC-ED	-	Domates ürünleri Meyve püreleri	-	3 µg/kg (0.003 µg/mL)		[57]
ETU	LC-ED	-	Kavun ağacı Muz Yer altı suyu	5 ppb (0.005 µg/mL)	-	5-1000 ppb (0.005-1 µg/mL)	[58]
ETU	LC-DAD UV	-	Domates	-	0.04 mg/kg (0.04 µg/mL)	0.025-5 mg/L (0.025-5 µg/mL)	[59]
ETU	LC-ED	-	Bira Şarap Meyve suyu	0.4 ng	-	0.4-1500 ng	[60]
ETU	HPLC-UV	-	Fare idrarı	1 ng	-	--	[61]

Analit	Tayin yöntemi	Reaktif/Ortam	Örnek	GS	TS	DA	Ref.
ETU	LC-DAD UV	-	Badem		0.05 mg/kg (0.05µg/ mL)	0.012- 0.300 mg/kg (0.012- 0.300 µg/mL)	[62]
ETU	HPLC-ED	-	Domates Salatalık	0.3 ng	0.01ppm (0.01 µg/mL)	0.3-5.0 ng	[38]
ETU	DP Voltammetri (CoFS- MKPE)	Britton- Robinson tamponu (pH =7.0)	İçme suyu	2.33 nM (2.38×10^{-4} µg/mL)	7.76 nM (0.0008 µg/mL)	7.76- 40000 nM (0.0008 -4.086 µg/mL)	Bu çalış mada

Sonuç olarak bu çalışmada zinebin persülfat varlığında AdKKSv ile tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiş, koşulları optimize edilmiş ve doğal örneklerle uygulanabilirliği ortaya konmuştur. Diğer taraftan her ne kadar CoFS'nin karbon esaslı elektrotlarda organik maddelerin tayininde elektrokatalitik etkisi biliniyor olsa da (CoFS-modifiye karbon mürekkep ve CoFS-MKPE) nabam ve ETU için değişik örneklerde çok fazla uygulaması yoktur. Bununla birlikte bu çalışmada domates ve içme suyu örneklerinde zinebin EDTA ile nabama dönüştürülerek dolaylı yoldan tayin edilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca zineb-nabam, ve nabam- ETU ikili karışımları için tayin koşulları da belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalar bu yöntemlerin farklı matrislerdeki uygulamaları üzerine olacaktır.

5 KAYNAKÇA

[1] Ni, Y., Qiu, P. ve Kokot, S."Simultaneous determination of three organophosphorus pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics." *Analytica Chimica Acta*, (2004), 516, 7–17.

[2] Kozak, B. "Pestisit kullanımı ve sorunları". www.tarim.gen.tr. [Alıntı Tarihi: 26 02 2009.]

[3] Delen, N.; Durmuşoğlu, E.; Güncan, A.; Güngör, N.; Turgut, C.; Burçak, A. "Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı Ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları" Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre, Ankara, (2005).

[4] EPA.(2005). <http://www.epa.gov/pesticides/> .

[5] Extoxnet. "Movement of pesticides in the environment". [Alıntı Tarihi: 06. 06. 2009.] <http://extoxnet.orst.edu/tibs/movement.htm>.

[6] Entry and fate of chemicals in Humans. [Alıntı Tarihi: 06. 06.2009] <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/TIB/entry.html>.

[7] ECPA. <http://www.ecpa.be/website/page.asp?mi=2>.

[8] Yıldız, M., et al. "Tarımsal savaşımında kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları" Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre , Ankara, (2005).

[9] Chun, O. K. ve Kang, H. G. "Estimation of risks of pesticide exposure, by food intake, to Koreans". *Food and Chemical Toxicology*, (2003),41, 1063-1076.

[10] CSL (2006). <http://www.csl.gov.uk/science/organ/pvm/puskm/pusg.cfm>.

[11]DOAF.2006.<http://www.agriculture.gov.ie/publicat/pesticides/PESTICID.PDF>.

- [12] RASFF (2006).
http://ec.europa.eu/comm/food/food/rapidalert/resources/publications_en.htm.
- [13] Uludağ İhracatçı Birlikleri. [Alıntı Tarihi: 16. 04. 2009.]
http://www.uib.org.tr/haber_v1/devami1.asp?id=310.
- [14] Balıkesir Tarım İl Müdürlüğü [Alıntı Tarihi: 16 04 2009]
<http://www.balikesirtarim.gov.tr/www/calismaraporlari.asp>.
- [15] Tarım Bakanlığı. [Alıntı Tarihi: 16 04 2009.]
http://www.tarim.gov.tr/Files/Files/master_plan/tr2_batimarmara_masterplani.pdf.
- [16] Ripley, B. D. ve Cox, D. F. “Residues of ethylenebis(dithiocarbamate) and ethylenethiourea in treated tomatoes and commercial tomato products.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (1978), 26, 1137-1143.
- [17] Guven, K.; Deveci, E.; Akba, O.; A., Onen; Pomerai, D.”The accumulation and histological effects of organometallic fungicides Propineb and Maneb in the kidneys of fetus and female rats during pregnancy.” *Toxicology Letters*, (1998), 99, 91–98.
- [18] Belpoggi, F.; Soffritti, M., Guariono, M.; Lambertini, L., Cevolani, D.; Malton, C. “Results of Long-Term Experimental Studies on the Carcinogenicity of Ethylene-bis-Dithiocarbamate (Mancozeb) in Rats. Annals” *New York Academy of Sciences*, (2002), 982, 123–136.
- [19] Humeres, E., Debacher, N. A. ve Sierra, M.M. de S “Mechanisms of acid decomposition of dithiocarbamates. 2. efficiency of the intramolecular general acid catalysis”. *Journal of Organic Chemistry*, (1999), 64, 1807-1813.
- [20] Marshall, W. D. ve Jarvis, W.R.”Procedures for the removal of field residues of ethylenebis(dithiocarbamate) (EBDC) fungicide and ethylenethiourea (ETU) from tomatoes prior to processing into juice.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (1979), 4, 27, 766-769.

[21] Nash, R. G. "Uptake of ethylenebis(dithiocarbamate) fungicides and ethylenethiourea by soybeans". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (1976), 596-601.

[22] Rhodes, R. C. "Studies with manganese [¹⁴C] ethylenebis(dithiocarbamate) ([¹⁴C]maneb) fungicide and [¹⁴C] ethylenethiourea ([¹⁴C]ETU) in plants, soil, and water". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (1977), 25, 528-533.

[23] Knio, K. M., Dagher, S. ve A., Saad. "The fate and persistence of zineb, maneb, and ethylenethiourea on fresh and processed tomatoes". *Food Additives & Contaminants*, (2000), 17, 393 - 398.

[24] D., Marshall W. "Thermal decomposition of ethylenebis(dithiocarbamate) fungicides to ethylenethiourea in aqueous media" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (1977), 25, s. 357-361.

[25] Exttoxnet. Exttoxnet-PIP zineb. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 06. 06. 2009.] <http://exttoxnet.orst.edu/pips/zineb.htm>.

[26] Wang, G-J.; Yin, C-M.; Wang, Y.; Kong, Y-H.; Wang, G-H.; Wu, C-Y.; Zhang, L-F.; Liu, Z-R. "The thermal behaviour of ethylene-bis dithiocarbamates maneb, zineb and mancozeb. Part 1. The mechanism of the thermal decomposition" . *Thermochimica Acta*, (1993), 220, 213-227.

[27] EPA. EPA R.E.D. Facts. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 07. 06. 2009.] <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/factsheets/0641fact.pdf>.

[28] Nabam. [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 07. 06. 2009.] <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/479.htm>.

[29] Osaba, L.; Rey, M. J.; Aguirre, A.; Alonso, A.; Graf, U."Evaluation of genotoxicity of captan, maneb and zineb in the wing spot test of *Drosophila melanogaster*: role of nitrosation" *Mutation Research*, Cilt 518, s. 95–106.

[30] WHO. The who recommended classification of pesticides by hazard. [Alıntı Tarihi: 07. 06. 2009] http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_rev_3.pdf.

[31] Jacobsen, O. S. ve Bossi, R. "Degradation of ethylenethiourea (ETU) in oxic and anoxic sandy aquifers". *FEMS Microbiology Reviews*, (1997),20, 539-544.

[32] Lee, S. M. ve Richman, S. J. "Pesticide residue procedures for raw agricultural commodities: an international view". *Pesticides in Agriculture and Environment*. Markel and Dekker, New York, (2002), 178.

[33] Malik, A. K. ve Rao, A. L. J. "Polarographic determination of zineb and maneb". *Journal of Indian Chemical Society*, (1998), 75, 491-492.

[34] Rao, A. L. J. ve Verma, N. "Polarographic determination of zineb and maneb pesticides" *Bulletin of Electrochemistry*, (1990), 6 (4), 439-441.

[35] Walash, M. I.; Belal, F.; Metwally, M. E.; Hefnawy, M. M. "Spectrophotometric determination of maneb, zineb and their decomposition products in some vegetables and its application to kinetic studies after greenhouse treatment" *Food Chemistry*, (1993), 47, 411-416.

[36] Kapoor, J.; Kumar, A.; Gupta, U.; Rao, A. L. J. "Spectrophotometric determination of maneb by ternary complex formation with PAR and CTAB" *Talanta*, (1994), 41 (12), 2061-2065.

[37] Kolankaya, D.; Ögüç, A.; Ayaş, Z.; Akay, M. T. "Manganese ethylenebis dithiocarbamate (maneb) and ethylenethiourea (ETU) residues in different parts of tomatoes plant and soil" *Food Chemistry*, (1989), 181-186.

[38] Maruyama, M. "Residue analysis of ethylenethiourea in vegetables by high performance liquid chromatography wit amperometric dedection" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, (1994), 348, 324-326.

[39] Lo, C-C., Ho, M-H. ve Hung, M-D. "Use of high performance liquid chromatographic and atomic absorption methods to distinguish propineb, zineb, maneb and mancozeb fungicides" *Journal of Agricultural Food Chemistry*, (1996), 44, 2720-2723.

[40] Clarke, D. G.; Baum, H.; Stanley, E. I.; Hester, W. F. "Determination of dithiocarbamates" *Analytical Chemistry*, (1951), 23, 1842-1846.

[41] Lowen, W. K. "Determination of Dithiocarbamate Residues on Food Crops" *Analytical Chemistry*, (1951), 23, 1846-1850.

[42] Sastry, C. S. P.; Satyanarayana, P.; Rao, A. R. M.; Singh, N. R. "Spectrophotometric determination of thiram, ziram and zineb in formulations, water, grains and vegetables using oxidised hematoxylin" *Journal of Food Science and Technology*, (1988), 25, 377-378.

[43] Mathew, L.; Rao, P.; Iyer, C. S. P.; Damodaran, A. D. "Spectrophotometric determination of ziram (dithiocarbamate fungicide) by thiocyanate and rodamine 6 G method" *Talanta*, (1995), 42, 41-43.

[44] Malik, A. K. ve Faubel, W. "Methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: a review", *Pesticide Science*, (1999), 55, 965-970.

[45] Malik, A. K. ve Rao, A. L. J. "Spectrophotometric determination of iron(III) dimethyldithiocarbamate (ferbam)" *Talanta*, (1997), 44, 177-183.

[46] Malik A. K. Sharma, V., Sharma, V. Rao, A. L. J. K "Column Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Ziram and Zineb in Commercial Samples and Foodstuffs Using (1,2'-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)-Naphthalene as Adsorbate". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (2004), 52, 7763-7767

[47] Malik, A. K., Kapoor, J. ve Rao, A. L. J."Simple and sensitive spectrophotometric determination of ziram, zineb and ferbam in commercial samples and foodstuffs using phenylfluorone" *Journal of Environmental Monitoring*, (2000), 2, 367-371.

[48] Malik, A. K.; Kaul, K. N.; Lark, B. S.; Rao, A. L. J. "Simple and sensitive spectrophotometric determination of tetramethylthiuram disulphide (Thiram)" *Pesticide Science*, (1998), 53, 104-106.

[49] Kaur, M.; Kaur, V.; Malik, A. K.; Verma, N.; Singh, B.; Rao, A. L. J. "Development of a derivative spectrophotometric method for the determination of fungicide zinc ethylenebisdithiocarbamate using sodium molybdate" *Journal of Brazilian Chemical Society*, (2009), 20, 993-998.

[50] Sharma, V. K., Aulakh, J. S. ve Malik, A. K. "Thiram: degradation, applications and analytical methods" *Journal of Environmental Monitoring*, (2003), 5, 717-723.

[51] Schwack, W. ve Nyanzi, S. "Second-Derivative UV Spectrometric microdetermination of dithiocarbamate residues as methyl xanthate" *Journal of AOAC International*, (1995), 78, 458-462.

[52] Kesari, R. ve Gupta, V. K. "A sensitive spectrophotometric method for the determination of dithiocarbamate fungicide and its application in environmental samples" *Talanta*, (1998), 45, 1097-1102.

[53] Dias, M. C.; de Queiroz, M. E. L. R.; Reis, E. L.; Neves, A. A.; de Oliveira, T. T.; Nagem, T. J. "Determination of Maneb residues in tomatoes, by spectrophotometric method of acid hydrolysis, through multivariate calibration" *Analytical Letters*, (2000), 33, 1857-1868.

[54] Moros, J.; Armenta, S.; Garrigues, S.; de la Guardia, M. "Comparison of two vibrational procedures for the direct determination of mancozeb in agrochemicals" *Talanta*, (2007), 72, 72-79.

[55] Hayama, T. ve Takada, M. "Simple and rapid method for the determination of ethylenebisdithiocarbamate fungicides in fruits and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometry". *Annali Bioanalytical Chemistry*, (2008), 392, 969-976.

[56] Sottani, C., et al "Analytical method for the quantitative determination of urinary ethylenethiourea by liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry" *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, (2003), 17, 2253-2259.

[57] Bolzoni, L., Sannino, A. ve Bandini, M. “Determination of ethylenethiourea and propylenethiourea in tomato products and in fruit purees” *Food Chemistry*, (1993), 47, 299-302.

[58] Doerge, D. R. ve Yee, A. B. K. “Liquid chromatographic determination of ethylenethiourea using pulsed amperometric detection”, *Journal of Chromatography*, (1991), 586, 158-160.

[59] Garcinuno, R. M., Fernandez-Hernando, P. ve Camara, C. “Simultaneous determination of maneb and its main metabolites in tomatoes by liquid chromatography using diode array ultraviolet absorbance detection”. *Journal of Chromatography A*, (2004), 1043, 225-229.

[60]. Wang, H., Pacakova, V. ve Stulik, K. “Determination of ethylenethiourea in beverages without sample pretreatment using high-performance liquid chromatography and amperometric detection on a copper electrode” *Journal of Chromatography*, (1988), 457, 398-402.

[61] Lawrance, J. F.; Iverson, F.; Hanekamp, H. B.; Bos, P.; Frei, R. W. “Liquid chromatography with UV absorbance and polarographic detection of ethylenethiourea and related sulfur compounds” *Journal of Chromatography*, (1981), 212, 245-250.

[62] Garcinuno, R. M.; Ramos, L.; Fernandez-Hernando, P.; Camera, C. “Optimization of a matrix solid-phase dispersion method with subsequent clean-up for the determination of ethylenebisdithiocarbamate residues in almond samples” *Journal of Chromatography A*, (2004), 1041, 35-41.

[63] Pease, H. L. ve Holt, R. F. 3, “Manganese ethylene (bisdithiocarbamate) (maneb)/ethylenethiourea (ETU) residue studies on five crops treated with ethylenebis(dithiocarbamate) (EBDC) fungicides” *Journal of Agricultural Food Chemistry*, (1977), 25, 561-567.

[64] Vryzas, Z., Papadakis, E. N. ve Papadopoulou-Mourkidou, E. "Micro-wave-assisted extraction (MAE)-acid hydrolysis of dithiocarbamates for trace analysis in tobacco and peaches" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (2002), 50(8), 2220-2226.

[65] Gustafsson, K. H. ve Thompson, R. A. "High-pressure liquid chromatographic determination of fungicidal dithiocarbamates". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (1981), 29 (4), 729,732.

[66] Weissmahr, K. W., Houghton, C. L. ve Sedlak, D. L. "Analysis of the dithiocarbamate fungicides ziram, maneb and zineb and the flotation agent ethylxanthogenate by ion-pair reversed-phase HPLC" *Analytical Chemistry*, (1998), 70 (22), 4800-4804.

[67] Mathew, L.; Reddy, M. L. P.; Rao, T. P.; Iyer, C. S. P.; Damodaran, A. D. "Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of Ziram (a dithiocarbamate fungicide)". *Talanta*, (1996), 43, 73-76.

[68] Lin, M. S.; Jan, B. I.; Leu, H-J.; Lin, J. S. "Trace measurement of dithiocarbamate based pesticide by adsorptive stripping voltammetry" *Analytica Chimica Acta*, (1999), 388, 111-117.

[69] Lin, M. S. ve Wang, J. S. "Determination of an ethylene bisdithiocarbamate based pesticide (nabam) by cobalt phthalocyanine modified carbon ink electrode" *Electroanalysis*, (2004), 16(11), 904-909.

[70] Tural, H., Gökçel, İ. ve Ertaş, F. N. *Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler*. Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, (2003).

[71] Yenigül, B. ve Ertaş, F. N. *Elektrometrik Yöntemlerde temel kavramlar*. [Editör] Henden,E.; Gökçel, İ. ve Ertaş, F. N. *Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II*. Ege Üniversitesi, İzmir, (2002).

[72] P.Zuman. "Polarography in solution of some problems in organic chemistry: recent applications" *Microchemical Journal*, (2002), 72, 241–250.

[73] Nakiboğlu, N. "Voltammetri ve polarografi ders notları" (2003).

[74] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., “Enstrümental analiz yöntemleri” Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, (1997), 17, 331-372.

[75] Tural, H.; Toscalı, D.; Ertaş, F. N. “Hızlı taramalı ve döngüsel voltammetri teknikleri” [Editör] Henden, E.; Gökçel, İ. ve Ertaş, F. N. Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II. Ege Üniversitesi, İzmir, (2002).

[76] Adams, R. N. “Carbon Paste Electrodes”. *Analytical Chemistry*, (1958), 30 (9), 1576.

[77]. Svancara, I.; Vytras, K.; Barek, J.; Zima, J. “Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, (2001), 31 (4), 311-345.

[78] Svancara, I.; Hvizdalova, M.; Vytras, K.; Kalcher, K.; Novotny, R. “A microscopic study on carbon paste electrodes” *Electroanalysis*, (1996), 8 (1), 61-65.

[79] Svancara, I.; Pravda, M.; Hvizdalova, M.; Vytras, K.; Kalcher, K. “Voltammetric investigations on carbon paste electrodes as support for mercury films” *Electroanalysis*, (1994), 6 (8), 663-671.

[80] Ojani, R., Raoof, J-B. ve Norouzi, B. “Acetylferrocene Modified carbon paste electrode; A sensor for electrocatalytic determination of hydrazine”. *Electroanalysis*, (2008), 20 (12), 1378-1382.

[81] Svancara, I. ve Schachl, K. “Testing of unmodified carbon paste electrodes”. *Chemice Listy*, (1999), 93 (8), 490-499.

[82] Wang, C.; Zhang, H.; Sun, Y.; Li, H. “Electrochemical behavior and determination of gold at chemically modified carbon paste electrode by the ethylenediamine fixed humic acid preparation” *Analytica Chimica Acta*, (1998), 361 (1-2), 133-139.

[83] Viana, M. M. O.; da Silva, M. P.; Agraz, R.; Procopio, J. R.; Sevilla, M. T.; Hernandez, L. “Comparision of two kinetic approaches for copper speciation using ion-exchange columns and ion exchange modified carbon paste electrodes” *Analytica Chimica Acta*, (1999), 382 (1-2), 179-188.

[84] Xu, G. ve Dong, S. “Electrochemiluminescence of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system in purely aqueous solution at carbon paste electrode” *Electroanalysis*, (2000), 12 (8), 583-587.

[85] Wang, C., Zhu, B. ve Li, H. Theoretical analysis and determination of the heterogenous stability constant of copper (II)-humic acids complex at chemically modified carbon paste electrode”. *Electroanalysis*, (1999), 11 (3), 183-187.

[86] Nalini, B. ve Narayanan, S. S. “Electrocatalytic oxidation of sulfhydryl compounds at Ruthenium (III) diphenyldithiocarbamate modified carbon paste electrode” *Electroanalysis*, (1998), 10 (11), 779-783.

[87] Almeida, C. M. V. B. ve Gianetti, B. F. “A new and practical carbon paste electrode for insoluble and ground samples”. *Electrochemistry Communication*, (2002), 4 (12), 985-988.

[88] Sun, Q.; Wang, C.; Li, L.; Li, H. “Preconcentration and voltammetric determination of palladium (II) at sodium humate modified carbon paste electrodes” *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, (1999), 363 (1), 114-117.

[89] Faller, C., Meyer, A. ve Henze, G. “Voltammetric determination of Ionoxyl and 2-methyl-3-nitroaniline using C18 modified carbon paste electrodes” *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, (1996), 356, 279-283.

[90] Lobo, M. J.; Miranda, A. J.; Lopez-Fonseca, J. M.; Tunon, P. “Electrocatalytic dedection of nicotinamide coenzymes by poly(o-aminophenol)-and poly(o-phenylenediamine)-modified carbon paste electrodes” *Analytica Chimica Acta*, (1996), 325 (1-2), 33-42.

[91] Zhang, Z-Q.; Liu, H.; Zhang, H.; Li, Y-F. “Simultaneous cathodic stripping voltammetric determination of mercury, cobalt, nickel and palladium by mixed binder carbon paste electrode containing dimethylglyoxime” *Analytica Chimica Acta*, (1996), 333, 119-24.

[92] Perlado, J. C.; Zapardiel, A.; Bermejo, E.; Perez, J. A.; Hernandez, L. "Determination of phenylphrine with a modified carbon paste electrode" *Analytica Chimica Acta*, (1995), 305, 83-90.

[93] Stadlober, M.; Kalcher, K.; Raber, G.; Neuhold, C. "Anodic stripping voltammetric determination of titanium (IV) using a carbon paste electrode modified with cetyltrimethylammonium bromide" *Talanta*, (1996), 43 (11), 1915-1924.

[94] Hernandez, P.; Vicente, J.; Gonzalez, M.; Hernandez, L. "Voltammetric determination of linuron at a carbon paste electrode modified with sepiolite" *Talanta*, (1990), 37 (8), 789-794.

[95] Wang, C. ve Li, H. "Voltammetric behavior of mercury (I,II) ions at an amide-functionalized humic acids modified carbon paste electrode" *Electroanalysis*, (1998), 10 (1), 44-49.

[96] Arranz, A.; Villalba, M. F.; de Betono, S. Fdez.; Moreda, J. M.; Arranz, J. F. "Anodic voltammetric assay of the herbicide metamitron on a carbon paste electrode" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, (1997), 357, 768-772.

[97] Nunes, G. S.; Barcelo, D.; Grabaric, B. S.; Diaz-cruz, J. M.; Ribeiro, M. L. "Evaluation of a highly sensitive amperometric biosensor with low cholinesterase charge immobilized on a chemically modified carbon paste electrode for trace determination of carbamates in fruit, vegetable and water samples" *Analytica Chimica Acta*, (1999), 399 (1-2), 37-49.

[98] Posac, J. R.; Vazques, M. D.; Tascon, M. L.; Acuna, J. A.; de la Fuente, C.; Velasco, E.; Sanchez-Batanero, P. "Determination of aceclofenac using adsorptive stripping voltammetric techniques on conventional and surfactant chemically modified carbon paste electrodes" *Talanta*, (1995), 42 (2), 293-304.

[99] Somer, G. "Katalitik akımların eser element analizinde kullanımı". Editör] Henden, E.; Gökçel, İ. ve Ertaş, F. N. Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II. Ege Üniversitesi, İzmir, (2002).

[100] Bobrowski, A. ve Zarebski, J. “Catalytic Systems in Adsorptive Stripping Voltammetry” *Electroanalysis*, (2000), 12 (15), 1177-1186.

[101] Li, N.; Song, J.; Guo, W.; Xu, M. “Study and application of parallel catalytic hydrogen wave of lincomycin in the presence of persulphate” *Microchemical Journal*, (2004), 77, 23-28.

[102] Song, Junfeng, Fu, Huafeng ve Guo, Wei. “Determination of benzyl alcohol based on the polarographic catalytic wave of the oxidation product of benzyl alcohol in the presence of peroxydisulfate” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2001), 511, 31-38.

[103] Song, Junfeng, He, Ping ve Guo, Wei. “Study on the polarographic catalytic wave of vitamin P in the presence of persulfate and its application” *Analytical Biochemistry*, (2002), 304, 212-219.

[104] Heyrovski, J. ve Küta, J. “Principles of polarography” Academic press, New York, (1966), s. 380.