

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOSFORLU İNSEKTİSİDLERİN KALINTILARININ  
BELİRLENMESİ İÇİN BASİT BİR YÖNTEM  
GELİŞTİRİLMESİ**

Kimyager Aysu YARMAN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR (YTÜ)**

**İSTANBUL, 2007**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOSFORLU İNSEKTİSİDLERİN KALINTILARININ  
BELİRLENMESİ İÇİN BASİT BİR YÖNTEM  
GELİŞTİRİLMESİ**


Kimyager Aysu YARMAN


**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında  
Hazırlanan**

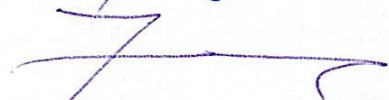
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

  
Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR

  
Prof. Dr. Tazet TOR

  
Doç. Dr. Abdul KOTUNCU

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ .....	iv
ŞEKİL LİSTESİ .....	v
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vi
ÖNSÖZ .....	vii
ÖZET .....	viii
ABSTRACT .....	ix
1 GİRİŞ .....	1
2 PESTİSİDLER .....	2
2.1 Pestisidlerin Sınıflandırılması .....	2
2.2 Pestisidlerin Etki Şekli .....	4
2.3 Pestisidlerin Uygulama Şekli .....	4
3 İNSEKTİSİDLER .....	5
3.1 Anorganik İnsektisidler .....	5
3.2 Organik İnsektisidler .....	5
3.2.1 Sentetik Organik İnsektisidler .....	6
3.2.2 Bitkisel Esaslı İnsektisidler .....	8
4 TÜRKİYE'DE PESTİSİD KULLANIMI VE TÜRLERE GÖRE DAĞILIMI .....	10
5 DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR .....	12
5.1 Fosfat Tayini .....	12
5.2 Pestisid Tayini .....	13
5.3 Pestisidlerin Parçalanması .....	14
6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	16
6.1 Denemelerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aparatlar .....	16
6.2 Çözeltilerin Hazırlanması .....	19
6.3 Standart Fosfat Çözeltisi ile Yapılan Denemeler .....	20
6.3.1 Uygun pH'nın Belirlenmesi .....	20
6.3.2 m-FDA Derişiminin Belirlenmesi .....	20
6.3.3 Absorbansın Zaman ile Değişiminin İncelenmesi .....	21
6.3.4 Oluşan Çökeltinin İncelenmesi .....	21

6.3.5	Molibden Derişiminin Belirlenmesi .....	22
6.3.6	Fosfor Derişimi .....	22
6.3.7	UV-GA Spektrumlarına K�r �zeltelerin Etkisinin İncelenmesi .....	22
6.4	Yöntemin Pestisidlere Uygulanması .....	23
6.4.1	Dimetoat ile Yapılan �alışmalar .....	23
6.4.2	Metil Paration ile Yapılan �alışmalar .....	24
7	SONUÇLAR VE TARTIşMA .....	25
7.1	Uygun pH.....	25
7.2	m-FDA Derişimi .....	28
7.3	Absorbansın Zamanla Değişimi.....	29
7.4	Molibden Derişimi .....	30
7.5	Oluşan �okeltinin İncelenmesi .....	31
7.6	Fosfor Derişimi .....	31
7.7	K�r �zelti.....	32
7.8	Dimetoat .....	32
7.9	Metil Paration.....	34
	KAYNAKLAR .....	36
	�ZGE�Mİş .....	39

## **KISALTIMA LİSTESİ**

m-FDA	m-fenilendiamin
UV-GA	Ultraviyole Görünür Alan
EPA	Enviromental Protection Agency
GC	Gaz kromatografisi
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.3 Sistemik Pestisid .....	4
Şekil 3.2.1.1 Karbaril.....	6
Şekil 3.2.1.2 DDT.....	7
Şekil 3.2.1.3 Paration.....	7
Şekil 3.2.1.4 Fosforlu insektisidlerin kimyasal yapıları .....	7
Şekil 3.2.2 Limonen.....	9
Şekil 5.3.1 Metil parationun sulu sistemlerde parçalanma mekanizması.....	15
Şekil 5.3.2 Dimetoatın havada ve suda parçalanma mekanizması.....	15
Şekil 7.1.1 Fosfor derişimi 3,6 ppm ve mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan çözeltilerin pH ile absorbans değişimi .....	25
Şekil 7.1.2 Fosfor derişimi 3,6 ppm ve mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan örneğin pH=5,0'teki UV-GA spektrumu.....	26
Şekil 7.2 3,6 ppm fosfor içeren çözeltilerde mmol m-FDA/mmol P oranı ile absorbans değişimi .....	28
Şekil 7.3 3,6 ppm fosfor içeren çözeltilerin absorbansının zaman ile değişimi.....	29
Şekil 7.4 3,6 ppm fosfor içeren çözeltilerde mmol Mo/mmol P oranı ile absorbans değişimi .....	30
Şekil 7.6 Fosfor derişimi ile absorbans değişimi.....	31
Şekil 7.8.1 Bazik ortamda hidrojen peroksit varlığında bozundurulmuş dimetoat.....	33
Şekil 7.8.2 Bazik ortamda hidrojen peroksit varlığında bozundurulmuş dimetoatın UV-GA spektrumu .....	33
Şekil 7.9.1 Bazik ortamda hidrojen peroksit varlığında bozundurulmuş metil paration.....	34
Şekil 7.9.2 Bazik ortamda hidrojen peroksit varlığında bozundurulmuş metil parationun UV-GA spektrumu.....	35

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1 Türkiye'de yıllara göre pestisid tüketimi (kg/L) .....	10
Çizelge 4.2 1999-2000'de Türkiye'de en yoğun tüketilmiş insektisidler, akut oral LD <sub>50</sub> değerleri ve insektisid tüketim payları .....	11
Çizelge 5.1 İndirgenme aşaması gerçekleştirilmeden ortofosfat tayini.....	12
Çizelge 6.1.1 Denemelerde kullanılan kimyasal maddeler.....	16
Çizelge 6.1.2 Metil parationun özellikleri .....	17
Çizelge 6.1.3 Dimetoatın özellikleri.....	17
Çizelge 6.1.4 Denemelerde kullanılan aparatlar .....	18
Çizelge 7.1.1 Asidik ortamda m-FDA ile indirgenip sonradan pH'sı ayarlanan fosfor derişimi 3,6 ppm ve mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan örneklerin pH ile absorbans değişimi .....	25
Çizelge 7.1.2 Reaktiflerin pH'sı ayarlanıp m-FDA ile indirgenen, fosfor derişimi 3,6 ppm ve mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan örneklerin pH ile absorbans değişimi .....	27
Çizelge 7.2 3,6 ppm fosfor içeren çözeltilerde mmol m-FDA/mmol P oranı ile absorbans değişimi .....	28
Çizelge 7.3 3,6 ppm fosfor içeren çözeltilerin absorbansının zaman ile değişimi .....	29
Çizelge 7.4 3,6 ppm fosfor içeren çözeltilerde mmol Mo/mmol P oranı ile absorbans değişimi .....	30
Çizelge 7.6 Fosfor derişimi ile absorbans değişimi.....	31
Çizelge 7.7 Eşit derişimde fosfor içeren çözeltilerin farklı körlere karşı ölçülmüş absorbansları .....	32

## **ÖNSÖZ**

Lisans öğrenimimden beri desteğini, bilgisini ve yardımlarını hiçbir zaman benden esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR'a,

Madde ve döküman teminini sağlayan ve ne zaman gitsem benden ilgi ve alakalarını esirgemeyen başta Sayın Şahin ÜRGÜN olmak üzere HEKTAŞ TİCARET T.A.Ş. çalışanlarına,

Uzun çalışma zamanlarımda geç saatlere dek beni bekleyen ve benden desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Arş. Gör. Onur ATAK'a,

Ve bu günlere gelmemi sağlayan, maddi ve en önemlisi manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyip tüm zorlukları göğüslememi sağlayan canım aileme teşekkürü bir borç bilirim.

## ÖZET

Bu çalışmada, meyve ve sebzelerdeki fosforlu pestisid olup olmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için hazır pestisidler kullanılarak uygun bir tanıma yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada öncelikle standart fosfat çözeltileri ve amonyum molibdat kullanılmış, oluşturulan fosfomolibdatı indirgeyerek molibden mavisi elde edilmiştir. Literatürdeki klasik olarak kullanılan indirgenlerin dışında bir indirgen olan m-fenilendiamin denenmiş ve çalışmanın ilk bölümünde bu indirgen ile fosfat tayini yöntemi geliştirilmiştir. İndirgeme işleme için uygun pH 1-1,5; molibden mavisinin oluşumu için uygun pH 5-6 olarak saptanmıştır. Oluşturulan molibden mavisi 705-710 nm'de absorbans verir ve fosfor cinsinden molar absorptivite katsayısı  $2,95 \times 10^{-3} \text{ L/mol} \times \text{cm}$  olarak saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında ise geliştirilen yöntem, dimetoat ve metil paration adlı iki fosforlu pestisidin tayini için uygulanmıştır. Pestisidler amonyum molibdat ile reaksiyon öncesinde bazik ortamda hidrojen peroksit ile bozundurulup fosfata dönüştürüldü. Temel amaç kalitatif tanıma olmakla birlikte kaba bir miktar tayini de yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Fosforlu pestisidler, molibden mavisi, m-fenilendiamin, fosfat

## **ABSTRACT**

The aim of this study was to detect the residues of phosphorus pesticides whether they are in fruits and in vegetables. For this reason, an available detection method was developed by using pesticides standards. At first phosphomolybdate was formed by using standard phosphate solutions and ammonium molybdate and then it was reduced to obtain molybdenum blue. According to the earlier experiments, m-phenylenediamine, which hadn't been used classically as a reductant, was tested and at the first part of this study a phosphate detection method was developed by using this reductant. The optimum pH range was found for the reduction of phosphomolybdate as 1-1,5 and as 5-6 for the formation of molybdenum blue. The maximum absorbance was measured between 705 nm and 710 nm and the molar absorptivity coefficient was calculated in terms of phosphorus as  $2,95 \times 10^{-3} \text{ L/mol} \times \text{cm}$ .

At the second part of this study, developed method was used for the determination of two pesticides, dimethoate and methyl parathion. Before reacting with ammonium molybdate, pesticides were degraded in alkaline conditions with hydrogen peroxide to form phosphate. Although the aim of this study was qualitative determination, a quantitative determination was also achieved approximately.

**Keywords:** Phosphorus pesticides, molybdenum blue, m-phenylenediamine, phosphate

## 1. GİRİŞ

Tarımsal zararlılar, savaşım açısından bakıldığında insan sağlığını doğrudan veya dolaylı olarak tehdit eden, insana yararlı hayvan ve bitkilere zarar veren bitkisel veya hayvansal organizmalardır. Hayvansal zararlılara örnek olarak tavşan, fare, köstebek, çekirge, kuş, tırtıl v.b.; bitkisel zararlılara da mantarlar, bakteriler, daha gelişmiş bitkiler (örneğin hardal) v.b. verilebilir. Bunların yanında pek çok virüs de zararlı olarak tanınır. Sıcak kanlılarda hastalığa neden olan tüm yaratıkları tarımsal zararlılar içerisinde almamakla birlikte sivrisinek, sinek, bit, kene gibi hastalık taşıyıcıları zararlılar arasında sayarız. Çünkü, hastalıkla vücutta mücadele beşeri ilaçlarla yapılırken; hastalığa neden olan virüs ya da mikropları taşıyan ve salgına neden olan taşıyıcılarla mücadele pestisidlerle (biosidlerle) yapılır. Hayvansal zararlılardan en çok türe sahip olan grup böceklerdir. Bu yüzden zararlılarla mücadele denildiğinde akla ilk gelen böceklerle mücadele olmuştur. Bu nedenle de günümüzde insektisidler, zararlılarla mücadelenin hem miktar hem de parasal yönden en önemli pestisid grubunu oluşturur. Bölgesel olarak bakıldığında tarım alanı veya meyve bahçelerinde mantar veya yabancı otlarla savaşım ön plana çıkabilir; fakat genellemede insektisid önde gelir.

İlk başta yalnızca masal ve hurafelere dayanarak bilinçsizce kullanılan ve yarardan çok zarar getiren bazı kimyasal maddeler giderek belirli amaçlara yönelik olarak üretilip kullanılmaya başlanmıştır. Önceleri salgın hastalıklara karşı kullanılan bazı kimyasal maddelerle doğan pestisidler; giderek insana ve evcil hayvanlara zarar veren haşere, mantar ve yabancı otlara karşı kullanılır hale gelmiştir. Doğal olarak bunların gelişimi de kullanım alanlarının yaygınlaşmasına ve pestisidlere duyulan gereksinimin artmasına paralel olarak yürümüştür. Özellikle artan dünya nüfusu ile birlikte zararlılarla savaşım vazgeçilmez olmuştur. Günümüzde biyolojik ve fiziksel savaşım yöntemleri de uygulama alanına girmekle birlikte en yaygın kullanılan savaşım yöntemi kimyasal maddelerle yapılanıdır. Kullanılan maddelerin tümü toksik özellikte olduğundan sıcak kanlılara da zarar verir. Bu nedenle insanların beslendiği bitkisel ve hayvansal ürünler pestisid içermemeli veya çok küçük oranda pestisid içermelidir (Afşar). Bir besin maddesindeki pestisid kalıntısı GC, GC-MS ve HPLC gibi pahalı ve her ortamda bulunmayan aparatlarla yapılmaktadır. Bu durumda da her zaman, her yerde pestisid analizi yapılması olanağı bulunmamaktadır. Basit ve hemen her ortamda uygulanabilecek pestisid varlığının saptanabileceği yöntemlere gereksinim duyulmaktadır. Bu gereksinimi karşılama çalışmalarına katkıda bulunmak için bu çalışmada, yüksek oranda kullanılan bir pestisid grubu olan fosforlu insektisidlerin algılanmasına yönelik bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

## 2. PESTİSİDLER

Pestisid, “Pest” sözcüğünden türetilmiş ve pest’e karşı kullanılan maddelere verilen addır. Seyrek olarak bunun yerine “Biosid” sözcüğü de kullanılabilir. Pest temelde veba hastalığı olmakla beraber buradaki kullanımı zararlı sözcüğünün karşılığıdır (Afşar).

Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act (FIFRA)’a göre pestisidler şu şekilde tanımlanmıştır: İnsektleri, kemirgenleri, nematodları, mantar ya da yabancı otları ya da pest olarak nitelenen bir canlıyı yok etmek, azaltmak ya da onların zararını önlemek için kullanılan madde veya madde karışımları ve de bitki düzenleyici, yaprak dökücü, nem çekici madde veya madde karışımlarıdır [1].

### 2.1 Pestisidlerin Sınıflandırılması

Pestisidleri etki şekillerine göre, formülasyon türüne göre, kimyasal yapılarına göre değişik şekillerde sınıflandırmak mümkündür. Ama en yaygın sınıflandırma şekli kullanıldıkları zararlı türüne göre yapılan sınıflandırmadır. Bu tür sınıflandırmada birtakım farklılıklar bulunmaktadır. Virüs, bakteri ve yabancı ota karşı kullanılan pestisidlerde uyum olmakla birlikte haşere ve sıcak kanlı hayvanlara karşı kullanılan pestisidlerde farklılıklar vardır. Pestisidler için çok genel olarak üç temel sınıf sayılabilir:

- a) Fungusidler: Mantar, bakteri v.b. zararlılara karşı kullanılan maddelere verilen addır.
- b) Herbisidler: Yabancı otlara karşı kullanılan maddelerdir.
- c) İnsektisidler: Zararlı hayvanlara karşı kullanılan kimyasal maddelerdir. Burada insekt sözcüğü tüm zararlı hayvanların karşılığı olamaz. Çünkü bu sözcük “Arthropoda” sınıfına giren; eklemli ve kitinle kaplı bir gövde, bir çift göz, bir çift anten, üç çift ağız parçası ve iki çift kanada sahip olan hayvanların oluşturduğu “insecta” sözcüğünden doğmuştur. Dolayısıyla birçok böcek ve sinek türünü kapsamakla birlikte, yaban tavşanı, tarla faresi, köstebek, solucan, çeşitli kurtlar v.b. hayvanları da kapsamaktadır.

Bazı sınıflandırma sistemlerinde hayvanlar da daha alt gruplarda toplanır. Bu tür sınıflandırmada insektisidler artık tüm hayvanları kapsamamakta ve pestisidler üç yerine daha fazla alt sınıfa ayrılmaktadır . Bu tür sınıflandırmada pestisidin etki ettiği grubun Latince ya da bilimsel adının sonuna *öldüren* anlamına gelen *-sid* son eki getirilerek pestisid türünün adı türetilir. Ancak bazı istisnalar vardır. Repellentler buna örnek olarak verilebilir.

Bu tür sınıflandırmaya göre:

- a) Fungisidler
- b) Herbisidler
- c) Algisidler: Algere (deniz bitkilerine) karşı kullanılan pestisidlere verilen addır.
- d) İnsektisidler
- e) Mitisidler: Akarisid olarak da adlandırılan bu savaşım maddeleri örümcekgillere ve çok bacaklı zararlılara karşı kullanılır. Meyve kurtları ile savaşımında başarılı şekilde uygulanır.
- f) Rodentisidler: Rodentia sınıfına giren, sürekli büyüyen birer çift alt ve üst ön dişleri olan her bir yanda maksimum altta dört, üstte beş dişi bulunan ve alt çeneleri dikey olarak hareket eden memelilere karşı kullanılan maddelerdir. Türkçe'de kemirgenler olarak adlandırılan bu sınıfa örnek olarak fare, sıçan, tavşan ve sincap verilebilir.
- g) Molluskisidler (Mollusisidler): Mollusca (yumuşakça) sınıfına giren salyangoz, midye, istiridye, sümüklü böcek gibi hayvanlarla mücadelede kullanılan maddelere verilen addır.
- h) Nematisidler (Nematosid): Nematoda sınıfına giren peynir kurdu ve benzeri kurtların bulunduğu, kısmen parazit kısmen bağımsız yaşayan zararlılara karşı kullanılan maddelere verilen addır. Ayrıca toprakta, suda ve bitkide bulunan 0,5-2 mm uzunluğunda olan yuvarlak kurtlardır. Çoğu zaman şeffaf ve çok ince olduğundan gözle zor görülürler.
- i) Repellentler: İticiler olarak da bilinen bu sınıftaki maddeler pestleri (örneğin sinekler) ve kuşları kaçırlar.
- j) Atraktanlar: Çekiciler olarak da bilinen bu sınıftaki maddeler pestleri yok edecek sisteme doğru çekerler.
- k) Yaprak Dökücüler: Bitkilerin yapraklarını dökerek etki gösteren maddelerdir.
- l) Sterilantlar: Kurutucular olarak da bilinen bu gruptaki maddeler bitkiler üzerinde kurutucu etki gösterirler.
- m)Ovisidler: Yumurta ile çoğalan zararlıların yumurtalarını yok ederler.
- n) Larvasidler: Zararlıların larvalarını yok ederler.
- o) Bitki gelişimini düzenleyiciler (Afşar; Öztürk, 1990; Güler ve Çobanoğlu, 1997; [1-4]).

## 2.2 Pestisidlerin Etki Şekli

Pestisidler aşağıdaki şekillerde etki gösterirler.

- a) Oral Zehirler (Mide Zehirleri): Etki edebilmeleri için zararlılar tarafından ağız yolu ile alınması gerekir.
- b) Dermal (Kontakt veya Temas) Zehirler: Etkili olabilmeleri için zararlı ile fiziksel bir temas olması gerekir. Kontakt herbisidler sadece uygulanan bitkileri öldürürler. Kontakt insektisidler ise uygulandıklarında direkt zararlıyı öldürebilir ya da zararlı uygulanan yüzeye temas ettiğinde ölebilir.
- c) Solunum Zehirleri (Fumigandlar): Fumigandlar gaz veya sıvı olup uygulandıklarında gaza dönüşen zehirlerdir.

## 2.3 Pestisidlerin Uygulama Şekli

- a) Hastalık görülmeden önce: Zararlılar ortaya çıkmadan önce uygulanır.
- b) Hastalık görüldüğünde: Zararlı görüldüğünde uygulanır. Yarılanma ömrü düşük ve bu nedenle de kalıcı etkisi bulunmayan türlerdir.
- c) Hastalık görüldükten sonra: Kalıcı etkisi uzun süre devam eden ve yarılanma ömrü uzun süre devam eden türlerdir.
- d) Sistemikler: Gövdelere enjeksiyonla veya kökler aracılığı ile emilebilen çözelti şeklinde verilir. Bitki onu bünyesinde barındırır. Herhangi bir zararlı, bitkinin yaprak veya meyvelerini yemeye kalktığında işlevini görür (Afşar).



Şekil 2.3 Sistemik pestisid

### 3. İNSEKTİSİDLER

İnsektisidler pestisidlerin en büyük sınıfını oluştururlar. Haşerelerle mücadelede en etkin silahtırlar. Haşere kontrolünde; öldürücü kimyasal maddeler dışında, çekici, itici, kısırlaştırıcı maddeler ile biyolojik savaşım yönteminde kullanılan bakteriler, virüsler de kullanılır.

Öldürücü etkiye sahip insektisidler ya mide ya solunum (fumigand) ya da deri yolu ile etki gösterirler.

Mide yolu ile etki gösteren insektisidler daha çok çiğneyici ağız yapısına sahip böcekler için kullanılır. Bunun yanında belirli koşullarda emme ya da yalama yolu ile de etki gösterirler.

Kontakt insektisidler daha çok emici ağız yapısına (sivrisinek gibi) sahip zararlılarla savaşımında kullanılır. Bu tür haşerelere karşı mide yolu ile etki gösteren insektisid kullanılamaz. Kontakt insektisidler cilt yolu ile doğrudan kana geçer. Etkisi cilt tarafından adsorplanma hızına bağlıdır.

Solunum yolu ile etki gösteren insektisidler (fumigandlar) gaz şeklindedir. Bu tür insektisidler daha çok kapalı yerlerde uygulanır (Afşar).

Kimyasal yapıları göz önüne alınarak insektisidler, anorganik insektisidler ve organik insektisidler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

#### 3.1. Anorganik İnsektisidler

Karbon içermeyen insektisidlerdir. Bunlara örnek olarak Homer'in Oddisse adlı eserinden de öğrendiğimiz gibi evlerin haşerelerden temizlenmesi için kullanılan kükürt, Çinlilerin bahçelerde böceklerden korunmak üzere kullandığı arsenik bileşikleri, florürler, civa bileşikleri ve hamam böceklerine karşı kullanılan borik asit verilebilir. Anorganik insektisidler genellikle yavaş etki gösterir, ancak kalıntı etkinliğinin fazla olması bir avantaj sağlar (Afşar; Öztürk, 1990; Ware ve Whitacre, 2004; [2, 5]).

#### 3.2. Organik İnsektisidler

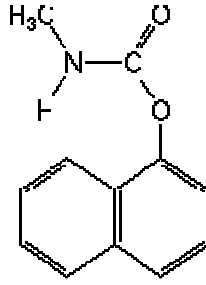
Tüm canlıların yapısında bulunan karbon elementini içeren insektisidlerdir. Bitkisel esaslı (doğal) ve sentetik organik insektisidler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

### 3.2.1.Sentetik Organik İsektisidler

Sentetik organik bileşikler insan yapımıdır. Karbon ve hidrojenin yanında klor, fosfor, azot gibi bir ya da daha çok sayıda heteroelement içerirler. Kimyasal yapıları esas alınarak sınıflandırılırlar.

#### a) Azotlu Bileşikler

- i. Karbamatlar: Karbamatlar karbamik asitten ( $H_2N-COOH$ ) türemişlerdir ve etki şekilleri fosforlu insektisidlere benzer. Kolinesteraz enzimini inhibe ederler. Suda oldukça fazla çözünürler. Toksik etkileri seçicidir. Örneğin; karasinekler üzerinde toksik bir etkiye sahip değildirler, ancak bal arıları için oldukça zehirlidirler. Aldikarp (Aldicarb), karbofuran (carbofuran), karbaril (carbaryl) ve metomil (methomyl) karbamatlara örnektir.



Şekil 3.2.1.1 Karbaril (Sevin)

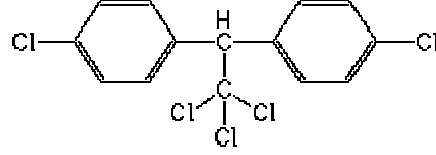
- ii. Dinitrofenoller: Temel dinitrofenol molekülü herbisid, insektisid, fungusid olarak çok geniş bir kullanım aralığına sahiptir. Binakapril (binapacryl) ve dinokap (dinocap) en sık kullanılan dinitrofenollerdi. Ancak yüksek toksisiteleri nedeni ile artık kullanılmamaktadırlar.

#### iii. Tiyosiyanatlar

- b) Halojenli Bileşikler: Sentezleri 1800'lü yıllarda yapılmasına rağmen, insektisid etkileri yirminci yüzyılın ortalarına doğru fark edilmiştir.

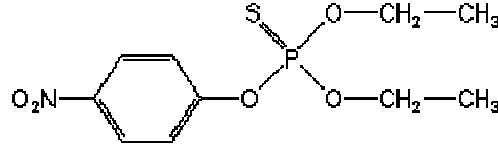
Organoklorlular, karbon, hidrojen ve klor içerirler. Bu insektisidler *klorlu hidrokarbonlar*, *klorlu insektisidler*, *klorlu sentetikler* ve *klorlu organikler* şeklinde de adlandırılırlar. Sentetik organik insektisidlerin ilk ve en çok kullanılan grubudur. Merkezi sinir sistemi zehirleridir ve birçok zararlıya karşı kullanılmışlardır. Çevreye kalıntı etkileri nedeni ile bazıları birtakım sorunlara neden olmuştur. Klorlu insektisidlerin kullanımı EPA tarafından büyük oranda sınırlandırılmıştır. DDT uzun yıllar kullanılan, ancak son yıllarda kullanımı bazı ülkelerde

tamamen yasaklanmış, bazı ülkelerde ise birtakım kısıtlamalar getirilmiş klorlu insektisidlere örnektir. Ayrıca aldirin (aldrin) ve toksafen (toxaphen) günümüzde kullanılmayan; endosülfan (endosulphan) ise günümüzde hâlâ kullanılmakta olan klorlu insektisidlere örneklerdir (Afşar; Ware ve Whitacre, 2004; [2]).



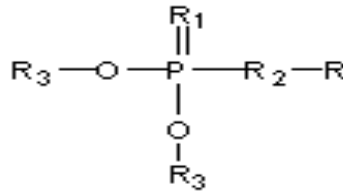
Şekil 3.2.1.2 DDT

c) Fosforlu Bileşikler (Fosfat Asidi Esterleri): Bu insektisidler için kullanılan diğer adlar *organofosfatlar*, *organik fosfatlar*, *fosforlu insektisidler*, *organofosforlu insektisidler* ve *fosforik asid esterleridir*. İlk olarak başarılı şekilde uygulama alanı bulan fosforlu insektisid parationdur. Diazinon, malation (malathion), ve metil paration (methyl parathion) bu grup insektisidlere diğer örneklerdir.



Şekil 3.2.1.3 Paration

Kimyasal yapıları göz önüne alınarak fosforik asit türevleri, fosforotioik asit türevleri, fosforoditioik asit türevleri ve fosfonik asit türevleri olmak üzere dörde ayrılırlar.



Şekil 3.2.1.4 Fosforlu insektisidlerin kimyasal yapıları

R<sub>1</sub>= S ya da O

R<sub>2</sub>= N, S ya da O

R<sub>3</sub>= Metil ya da etil substituentleri

R= Değişik alifatik ve aromatik yapılar

Kimyasal yapıları sinir gazlarına (sarin, soman, tabun) benzediği için etki mekanizmaları da onlara benzer. Kolinesteraz enzimini fosforillendirirler. Fosforillenmiş enzim ise irreversibl olarak inhibe edilir ve artık görevini sürdüremez. Asetilkolin birikimi sonucu normal görevini yapamaz hale gelir. Hiperaktivite, titreme, kriz ve felç üzerinden ölüm meydana gelir. Bu olay tipik P-O zehirlenmesidir. Omurgalılar üzerindeki toksisitesi organoklorlulardan daha fazla olmasına rağmen, organoklorluların kalıntı etkisi sebebi ile yerlerini fosforlu insektisidler almıştır (Afşar; O'Brien, 1967; Hubert ve Worthing, 1976).

### 3.2.2.Bitkisel Esaslı İnektisidler

Bu ürünlerin zehirleri bitkilerden elde edilir. Zehirli ürünler çiçeklerden, yapraklardan, tohumlardan, köklerden ya da bitkilerin başkaca bölümlerinden ekstrakte edilir ve saflaştırıldıktan sonra tek başlarına ya da diğer zehirlerle karıştırılarak kullanılırlar.

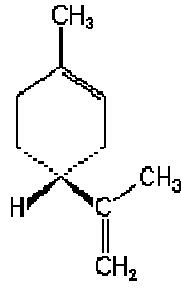
Bitkisel esaslı insektisidler hemen hemen tümü kontakt etkilidir. Sıcak kanlılara etkileri az olduğundan ev haşerelerine karşı kullanılırlar. Stabilliteleri az olduğu için tarım alanında kullanılamazlar.

Piretrum (Pyrethrum), krizantem bitkisinin çiçeğinden elde edilir. Kontakt bir insektisiddir ve zararlıya uygulandığında hemen yanıt verir. Piperonil butoksit gibi maddelerle etkisi daha da artar.

Nikotin tütünden çeşitli yöntemlerle ekstrakte edilir ve insektisid olarak hemen hemen tüm türlere etki eder. Bir alkoloiddir ve önemli psikolojik etkileri vardır. Hem zararlılar hem de memeliler üzerinde oldukça toksik bir etkisi vardır.

Rotenon ya da rotenoidler, *Derris* ve *Lonchocarpus* bitkilerinin köklerinden üretilir. Hem mide zehir etkisi hem de kontakt zehir etkisi vardır. Böceklere karşı çok etkin, bitkilere ise tamamen zararsızdır.

Limonen (limonene) asitli meyve kabuklarından ekstrakte edilir ve evcil hayvanlara zarar veren dış zararlılara (pire, bit v.b.) karşı etkilidir. Sıcak kanlı hayvanlara zarar vermez. Çeşitli insektisid içeren maddeler asitli yağlarda bulunur. Portakal kabuğundaki yağda ağırlıkça %98 limonen bulunmaktadır.



Şekil 3.2.2 Limonen

Bu anlatılanların dışında daha birçok bitkisel kökenli insektisid vardır. Bunlara ek olarak bitkisel kökenli olmamakla birlikte doğal insektisid oluşu nedeni ile hidrokarbon esaslı yağlar sayılabilir.

*Katran yağı*, ham katranın destilasyon ürünüdür. Ahşap korumasında kullanılır. Ayrıca su ile emülsiyon halinde püskürtülerek bitki korumasında kullanılır. %4-5'lik sulu emülsiyon şeklinde kullanılır. Özellikle kış boyunca ağaçlar böceklerden korunur. Katran yağı tipik ovisiddir.

*Mineral yağları*, narenciye bahçelerinde tırtıl ve örümceğe karşı kullanılmaktadır. Sulu emülsiyon şeklinde uygulanır (Afşar; [1, 3-6]).

#### 4.TÜRKİYE'DE PESTİSİD KULLANIMI VE TÜRLERE GÖRE DAĞILIMI

Türkiye’de tarım ilacı (pestisid) tüketimi etkili madde olarak, 1979’a göre 2002 yılında %45,29’luk bir artış göstermiştir. Bu artışa karşın ülkemizde pestisid tüketimi gelişmiş ülkelere göre oldukça düşüktür. Türkiye’de genel olarak az pestisid tüketilmesine karşın, bilinçsiz tüketilen pestisidler çevre ve sağlık açısından önemli riskler taşımaktadır. Pestisid kalıntıları açısından yapılan çalışmalar, gelişmiş ülkelere oranla Türkiye’de oldukça azdır.

Türkiye’de pestisid kullanımını gerçek biçimiyle ortaya koyabilmek için, ülkedeki pestisid tüketim miktarlarının ve tüketilen pestisidlerin niteliklerinin üzerinde durulması gerekmektedir. Ancak bu konu beraberce incelenirse, ülkenin pestisid kullanımı değerlendirilmiş olur.

1979’dan 2002’ye kadar, etki ettikleri canlı gruplarına göre pestisidlerin tüketimleri Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 Türkiye’de yıllara göre pestisid tüketimi (kg veya L)\*

<b>Pestisid Grupları</b>	<b>1979</b>	<b>1987</b>	<b>1994</b>	<b>1996</b>	<b>2002</b>
İnsektisidler	2.287.658	3.303.446	2.064.991	3.027.380	2.250.898
Akarasidler	203.107	240.360	192.279	223.857	296.809
Yağlar	1.594.526	2.147.106	2.147.106	2.871.160	2.248.238
Fugimand ve Nematosisidler	315.665	322.227	530.738	1.076.661	1.559.489
Rodentisid ve Molluskisidler	5.600	2.124	2.509	3.268	1.794
Fungisidler	1.537.315	2.611.960	2.201.406	2.951.191	1.964.292
Herbisidler	2.451.977	3.495.044	3.902.588	3.643.971	3.967.397
<b>TOPLAM</b>	<b>8.395.848</b>	<b>12.112.267</b>	<b>10.871.792</b>	<b>13.797.488</b>	<b>12.198.917</b>

\*Göztaşı ve toz kükürt dahil değildir.

Çizelge 4.1’den de görüldüğü gibi, 1979’da 8.395.84 kg veya L olan tüketim, 2002’de 12.198.917 kg veya L’ye ulaşmıştır. 22 yıllık sürede ekonomik duruma, hastalık ve zararlıların epidemiyası yapmasına göre, tüketim bazı inişler ve çıkışlar göstermekle birlikte, tüketimde %45,29’luk bir artış olmuştur. Eğer ülkemizin 1983-1995 yılları pestisid tüketimi temel alınır, 1983 yılında 12.145.611 kg veya L pestisid tüketilmesine karşın, 1995 yılında

tüketim 11.516.007 kg veya L'ye düşmüştür. Diğer bir deyişle 1983'e oranla 1995'de, yani 12 yıllık periyotta Türkiye'de pestisid tüketimi yaklaşık %5 kadar azalmıştır.

1999-2002 yıllarında Türkiye'de en çok tüketilen beş insektisid ve bu insektisidlerin oral (ağızdan) LD<sub>50</sub> (populasyonun yarısında ölüm meydana getiren doz) değerleri Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2 1999-2000'de Türkiye'de en yoğun tüketilmiş insektisidler, akut oral LD<sub>50</sub> değerleri ve insektisid tüketim payları

İnsektisid	LD <sub>50</sub> değerleri (mg/kg)	Yıllara Göre İnsektisid tüketimindeki Payları (%)			
		1999	2000	2001	2002
Metamidofos (Methamidophos)	13	19,35	17,24	12,99	14,52
Klorpirifos-etil (Chlorpyrifos-ethyl)	135	13,72	14,09	31,94	12,76
Metil Paration	9	10,95	12,97	9,81	10,96
Diklorvos (Dichlorvos) (DDVP)	25	7,72	10,22	8,91	8,08
Endosülfan	18	7,20	-	6,14	-
Karbaril	307	-	5,8	-	-
Azinfos-metil (Azinphos-methyl)	5	-	-	-	7,08
TOPLAM		58,94	60,32	62,79	53,40

Çizelge 4.2'de özetlendiği gibi, 1999-2002 yıllarında yedi etkili madde yıllara göre en çok tüketilen beş insektisid arasına girmiştir. Bu insektisidlerden metamidofos, metil paration, diklorvos, endosülfan ve azinfos-metil çok zehirli; klorpirifos-etil ve karbaril ise zehirli pestisidler grubuna girmektedir. Oral LD<sub>50</sub> değeri 50 mg/kg'a ve dermal LD<sub>50</sub> değeri ise 200 mg/kg'a kadar olanlar akut zehirliliği yüksek pestisidler olarak bilinmektedir (Delen v.d., 2005).

## 5. DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

### 5.1 Fosfat Tayini

Düşük miktardaki fosfor tayini endüstrinin birçok dalında, jeokimyada, biyokimyada, tarımda ve diğer alanlarda çok önemlidir. Ortofosfat tayini kadar toplam fosfor tayini de iyi bir ortofosfat yöntemine bağlıdır. Bu yöntemlerin çoğu asidik ortamda ortofosfatın molibdat ile reaksiyonu sonucunda heteropoli kompleks oluşumuna dayanır. Bu komplekslerde fosfor merkez atomuna molibdat polianyonları koordine olmuştur. Kompleks oluşum aşaması, indirgenme aşaması ve ekstraksiyon aşaması ayrı ayrı düşünülür ve alternatif prosedürlerdir. İndirgenme aşaması olmadan ortofosfatla kompleks oluşumuna dayanan yöntemlere örnekler ve referansları Çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 İndirgenme aşaması gerçekleştirilmeden ortofosfat tayini

<b>Kompleks</b>	<b>Yöntem</b>	<b>Referans</b>
Amonyum fosfomolibdat	Fotometrik	Whatly ve Ferrara (1973)
Amonyum fosfomolibdat	Gravimetrik	Whatly ve Ferrara (1973)
Amonyum fosfomolibdat	Titrimetrik	Furman (1962)
Amonyum fosfomolibdat	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi	Zaugg ve Knox (1966)
Amonyum vanadyum fosfomolibdat	Fotometrik	Wagnet v.d. (1956)
Tungsten fosfomolibdat	Fotometrik	Czensny (1932)
Kinolin fosfomolibdat	Gravimetrik	Wilson (1954)
Magnezyum pirofosfat	Gravimetrik	Pierce v.d. (1959)
Amonyum ortofosfat heksahidrat	Gravimetrik	Pierce v.d. (1959)

Çizelge 5.1’de verilen yöntemlerin çoğu artık suda ortofosfat tayininde kullanılmamaktadır (Babko ve Pilipenko, 1976; Broberg ve Petterson, 1988).

Literatüre bakıldığında ortofosfatın asidik ortamda molibdat ile oluşturduğu kompleksin bir indirgenle reaksiyonuna dayanan molibden mavisi yöntemi olarak adlandırılan yöntemlerde birçok değişik indirgenin kullanıldığı görülmektedir. Bunlara örnek olarak askorbik asit (Ammon ve Hisberg, 1936), kalay (II) klorür (Burton ve Riley, 1956), askorbik asit ve kalay (II) klorür (Murphy ve Riley, 1962), hidrokinon (Fiske ve Subbarow, 1925), 1-amino-2-naftol-4 sülfonik asit (Crouch ve Malmstad, 1967), hidrazin sülfat (Boltz ve Lueck, 1958; Vogel, 1966), malonildihidrazit (Chaube ve Gupta, 1983) verilebilir. Ayrıca metalik Al, Pb,

Mo, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi çeşitli elementler,  $B_2H_6$ ,  $NaBH_4$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $MoCl_5$ , Mohr tuzu, etanol, tiorü ve  $H_2$  indirgenlere diğer örneklerdir (Müller ve Serain, 2000).

Ekstraksiyon aşamasının kullanıldığı yöntemlerin avantajları birtakım girişimlerin önlenmesi ve duyarlılığın artırılabilmesidir. Ekstraksiyon aşaması indirgenmeden önce ya da sonra yapılabilir. Ekstraksiyonda amil alkol, isoamil alkol, butanol, butil asetat gibi çok çeşitli çözücüler kullanılabilir.

Ortofosfat tayini için ayrıca enzimatik yöntemler, fluorometrik yöntemler, alev spektroskopisi, gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, moleküler eleme kromatografisi gibi kromatografik yöntemler, indüktif eşleşmiş plazma (ICP) ve başkaca yöntemler de kullanılmaktadır.

## 5.2 Pestisid Tayini

Gıdada, bitki ve hayvan dokularında v.b. pestisid belirlenmesi ve miktar tayini için çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Anorganik pestisidlerin tayininde eser elementlerin standart tayin yöntemleri kullanılır.

Organik pestisid kalıntı analiz yöntemleri biyolojik yöntemler, spektrofotometrik tayinler ve kromatografik yöntemler olarak üç ana başlık altında toplanabilir. Bunların dışında elektrokimyasal ve radyokimyasal yöntemler de kullanılmaktadır.

Pestisid tayininde kullanılan biyolojik yöntemler bioassay ve enzimatik teknikleri kapsar.

Pestisidlerin spektrofotometrik tayinleri nadiren ince tabaka kromatografisi ve gaz kromatografisi teknikleri kadar duyarlıdır. Spektroskopik yöntemlerin türü, ultraviyole-görünür alan, infrared ve floresans ile fosforesansa dayanmaktadır (Ruzicka ve Abbot, 1973).

Pestisid tayininde kullanılan kromatografik yöntemler ince tabaka kromatografisi (TLC), gaz kromatografisi (GC), süper kritik akışkan kromatografisi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS), sıvı kromatografisi-kütle spektroskopisi (LC-MS) gibi yöntemlerdir (Fodor-Csorbo, 1992).

TLC ile hem kalitatif sonuçlar hem de kantitatif sonuçlar alınabilir. Örneğin AOAC Official Methods of Analysis'te (2000) belirtildiği gibi tetrabromofenolftaleinin etil ester çözeltisi,  $AgNO_3$  ve sitrik asit çözeltisi birlikte kullanıldığında TLC'de fosforlu insektisidlerin belirlenmesinde renklendirici işlevi görür.

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile yapılan bir çalışmaya örnek olarak domateste bulunan altı pestisid kalıntısı için yapılan analiz verilebilir. Bu çalışmada kullanılan pestisidler belirlenmiş ve miktarları saptanmıştır (Melo, 2005).

Başka bir çalışmada, bal örneklerindeki çeşitli pestisid (organoklorlu, organofosforlu, organoazotlu ve piretroid) kalıntılarının tayini için süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve elektron yakalama detektörüne sahip gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır (Rissato v.d., 2004).

### 5.3 Pestisidlerin Parçalanması

Analizi yapılacak olan pestisid çoğu yöntemde, parçalanarak çözeltiliye alınır. Bu amaçla pestisidlerin parçalanmasında değişik çalışma yöntemleri kullanılır.

Bunlardan biri homojen fotokataliz yöntemidir. Homojen fotokatalize örnek olarak fenitrothionun (fenitrothionun) metanollü-sulu sistemde fotoparçalanmasına ait bir çalışma verilebilir (Durand v.d., 1992).

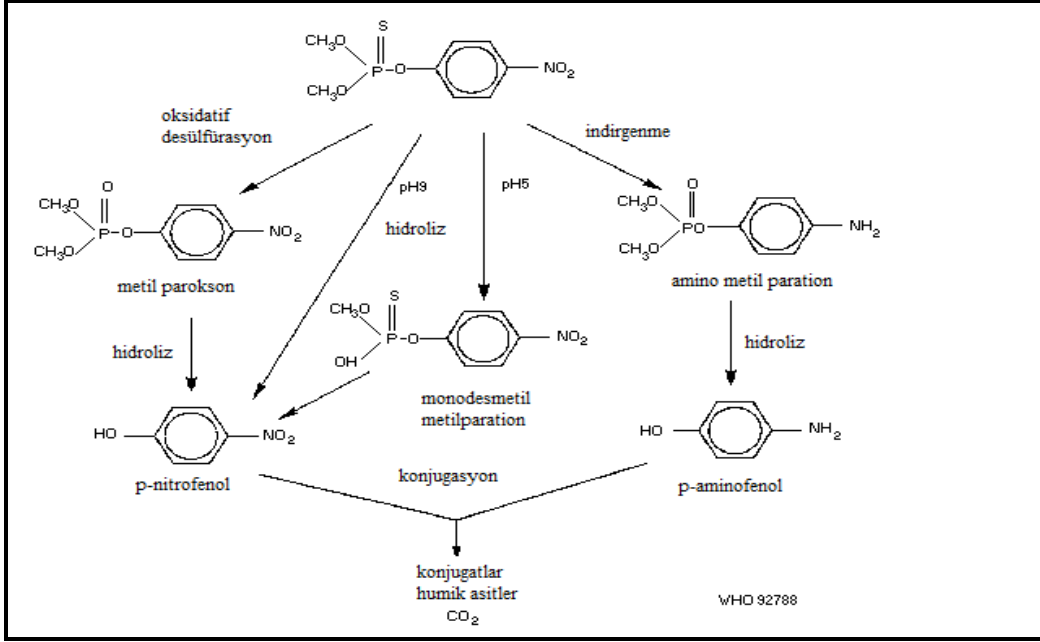
Diğer bir parçalama yöntemi de heterojen fotokataliz yöntemidir. Doong ve Chang (1997) metamidofos, forat (phorate), malation, diazinon ve EPN'nin UV-TiO<sub>2</sub>, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve UV-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile fotooksidasyonlarını incelemiştir.

Başka bir parçalama biçimi de hidrolizdir. Hidroliz işlemi sonunda fosforlu pestisid fosfat asidi ve türevlerine dönüşür. Örneğin yapılan bir çalışmada malationun asidik ortamdaki hidrolizinin çok yavaş; fakat alkali ortamdaki hidrolizinin ise hızlı olduğu bulunmuştur (Wolfe, v.d.,1977).

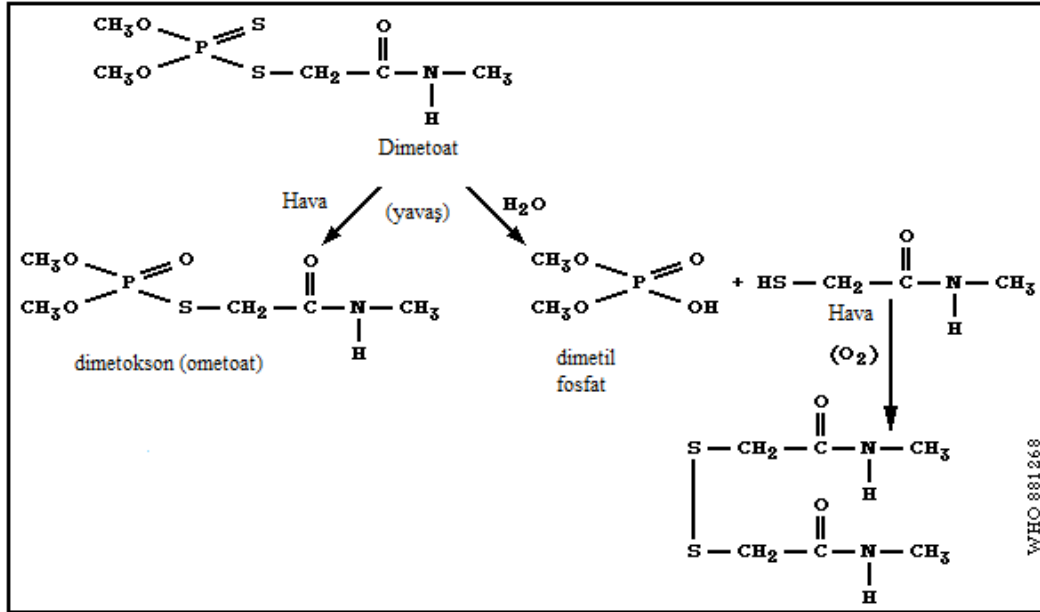
Başka bir hidroliz çalışmasında ise fosforlu pestisidi parçalamak için enzim kullanılmıştır (Landis, 1991).

Fosforlu pestisidlerle yapılan diğer hidroliz çalışmalarında pestisidler, metal iyonları katalizörlüğünde parçalanmıştır (Mortland ve Raman, 1967; Smolen ve Stone, 1997; Zeinali ve Torrents, 1998).

Metil parationun sulu sistemlerde parçalanma mekanizması Şekil 5.3.1'de, dimetoatın havada ve suda parçalanma mekanizması ise Şekil 5.3.2'de görülmektedir [7].



Şekil 5.3.1 Metil parationun sulu sistemlerde parçalanma mekanizması



Şekil 5.3.2 Dimetoatın havada ve suda parçalanma mekanizması

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Denemelerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aparatlar

Denemelerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 6.1.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1.1 Denemelerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Maddeler	Özellikleri
Amonyum heptamolibdat tetrahidrat	Merck, 1.01180.0250, M=1235,86 g/mol
Potasyum dihidrojen fosfat	Merck, 1.04873.1000, M=136,09 g/mol
m-fenilendiamin(1,3-fenilendiamin)	Merck 8.20991.0250, M=106,14 g/mol
Perklorat Asidi	Merck, 1.00518.1000, %60’lık, d=1,53 g/mL
Klorür Asidi	Merck 1.00314.2500, dumanlı, %37’lik, d=1,19 g/mL
Asetik Asit	Riedel de Haën, R10-35, %100’lük, d=1,05g/mL
Sodyum Hidroksit	Merck, 1.06462.1000, M=40,00 g/mol
Etanol	Merck, 1.00983.2500, d=0,79 g/mL
Metil Paration	Teknik, Hektaş Ticaret T.A.Ş.
Dimetoat	Teknik, Hektaş Ticaret T.A.Ş.
Hidrojen Peroksit	Merck, 1.08600.2500, %35’lik, d=1,13 g/mL
pH metrenin kalibrasyonunda kullanılmak üzere pH 4,00 tamponu ve pH 7,00 tamponu	Metrohm
Amonyak	Merck, 1.05422.2500, %25’lik, d=0,91 g/mL
Hipoklorit	Teknik

Çizelge 6.1.2 Metil parationun özellikleri\*

Kimyasal Formül	$C_8H_{10}NO_3PS$
Molekül Tartısı	263,2
Yoğunluk	1,36 g/mL (20 °C/ 4 °C)
Erime Noktası	30-35 °C
Çözünürlük	Suda 55-60 mg/L (20 °C), birçok organik çözücüde çözünür, mineral yağlarında, heksanda çok az çözünür.
Görünüm	Beyaz kristalize katı
Toksisitesi (Sıçanlarda)	Oral LD <sub>50</sub> 6 mg/kg, Dermal LD <sub>50</sub> yaklaşık 45 mg/kg
Kullanım	Pamuk mahsulüne zarar veren bir çeşit kurt, birçok ürüne zarar veren ısırıcı ve emici böcekler

Çizelge 6.1.3 Dimetoatın özellikleri\*

Kimyasal Formül	$C_5H_{12}NO_3PS_2$
Molekül Tartısı	229,2
Yoğunluk	1,28 g/mL (20 °C/ 4 °C)
Erime Noktası	45- 48 °C
Çözünürlük	Kloroform, metilen klorür, benzen, toluen, alkoller, esterler ketonlarda çok çözünür; ksilen, karbon tetraklorür, alifatik hidrokarbonlarda az çözünür
Görünüm	Beyaz kristalize katı
Toksisitesi (Sıçanlarda)	Oral LD <sub>50</sub> 235 mg/kg, Dermal LD <sub>50</sub> 400>mg/kg
Kullanım	Üzüm, limon, portakal, kavun gibi çeşitli sebze ve meyvelere zarar veren çok çeşitli insektler

\*Farm Chemicals Handbook, 1996

Çizelge 6.1.4 Denemelerde kullanılan aparatlar

<b>Aparatlar</b>	<b>Özellikleri</b>
UV-GA Spektrofotometre	ATI Unicam UV2 marka
pH metre	Schott Gerate CG 818 dijital pH metre, WTW marka cam elektrot
Analitik Terazı	Gec Avery VA 304 marka
Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı	AREX, VELP Scientifician marka
Destile Su Cihazı	Elix marka
Otomatik Pipet	Raininn marka, 100 µL-1000 µL
Fırın	Protherm marka
Erime Noktası Tayin Cihazı	Gallenkamp marka
Santrifüj	EBA 20, Hetlich marka

## 6.2 Çözeltilerin Hazırlanması

- % 5'lik amonyum heptamolibdat tetrahidrat çözeltisi: 5,0 g amonyum heptamolibdat tetrahidrat tartılıp çözüldükten sonra, destile su ile 100 mL'ye tamamlandı.
- 0,07 M m-fenilendiamin çözeltisi: 0,736 g m-fenilendiamin 8 mL %60'luk perklorat asidinde çözülüp, destile su ile 100 mL'ye tamamlandı.
- 0,2 mg/mL fosfor içeren potasyum dihidrojen fosfat çözeltisi: Yaklaşık 9 gram potasyum dihidrojen fosfat tartılıp çözüldükten sonra, destile su ile 1 L'ye tamamlandı. Bu çözeltinin fosfor cinsinden derişimi gravimetrik yöntem ile 2 mg/mL olarak saptandı. Hazırlanan bu çözeliden 10 mL alınıp, destile su ile 100 mL'ye tamamlanarak kullanıldı.
- 1,25 M perklorat asidi çözeltisi: Yaklaşık 1,25 M perklorat asidi çözeltisi hazırlamak için; yoğunluğu 1,53 g/mL olan %60'luk perklorat asidinden 13,63 mL alınıp, destile su ile 100 mL'ye tamamlandı.
- 1 M asetik asit çözeltisi: Yaklaşık 1 M asetik asit çözeltisi hazırlamak için; 5,7 mL yoğunluğu 1,05 g/mL olan glassial asetik asit alınıp, destile su ile 100 mL'ye tamamlandı.
- 1 M sodyum hidroksit çözeltisi: Yaklaşık 30 g NaOH tartılıp, bir huni üzerinde destile su ile yıkanarak karbonatından arındırıldıktan sonra 500 mL su içerisinde çözüldü. Bu çözeltinin 1 mL'sinde çözünmüş olarak bulunan NaOH titrimetrik yöntemle saptandı. 100 mL 0,1 M çözelti için gereken hacim, hesaplandıktan sonra pipetle alınarak 100 mL'ye seyreltildi.
- Çeşitli pH'larda tampon çözeltiler: 0,1 M sodyum sodyum sitrat ve yaklaşık 0,1 N klorür asidi kullanılarak pH'ları 1,1; 2,0; 2,5; 3,0 ve 3,4 olan tampon çözeltiler; yaklaşık 1 M asetik asit ve yaklaşık 1 M sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak pH'ları 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 ve 6,0 olan tampon çözeltiler hazırlandı.
- 0,1 N klorür asidi çözeltisi: Yaklaşık 0,1 N klorür asidi çözeltisi hazırlamak için; yoğunluğu 1,19 g/mL olan %37'lik klorür asidinden 9 mL alınıp, destile su ile 1 L'ye tamamlandı.

### 6.3 Standart Fosfat Çözeltisi ile Yapılan Denemeler

Literatürde molibden mavisi yöntemi için sayfa 12 ve 13'te çok değişik indirgenlerin kullanıldığı belirtilmişti. Bu çalışmada ise klasik indirgenlerin dışında bir indirgen olan m-fenilendiamin (m-FDA) kullanıldı. Fosforlu pestisiddeki fosforun fosfata dönüştürüldükten sonra, molibden mavisi oluşturularak analiz yapılması amaçlandı. Bu nedenle önce standart fosfat çözeltisi ile çalışma yapıldı. Bu amaçla asidik ortamda fosfat ve molibdat çözeltileri kullanılarak oluşturulan fosfomolibdat m-FDA ile indirgeni. Öncelikle analiz için uygun pH, süre, molibdat ve m-FDA derişimlerinin belirlenmesi için denemeler yapıldı. Bunun için renk oluşumu hem gözle izlendi hem de reaksiyon sırasında oluşan kahverengi-siyah renkli çökelti santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra örneklerin ultraviyole-görünür alan (UV-GA) spektrofotometresinde 550–800 nm arasında spektrumları alındı.

#### 6.3.1 Uygun pH'nın Belirlenmesi

0,2 mg/mL derişiminde fosfor içeren potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinin 6 mL'sine 3 mL 1,25 M perklorat asidi ve 2,5 mL %5'lik amonyum heptamolibdat tetrahidrat çözeltisi eklenip, son hacim 100 mL'ye tamamlandı. Buradan alınan 7,5'ar mL'lik kısımlar 25 mL'lik beherlere kondu. Her bir behere 0,3 mL 0,07 M m-FDA çözeltisi eklenip fosfomolibdat çözeltisi indirgendikten sonra pH ölçüldü ve 1,68 bulundu. Tüm örneklerin pH'sı sırası ile 1,1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,4; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 ve 6,0'ya ayarlandı ve son hacimler belirtilen pH'lardaki tampon çözeltiler ile 25 mL'ye tamamlandı.

Fosfor derişimi 3,6 ppm ve mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan örneklerin (pH=1,1–6,0) UV-GA spektrofotometresinde 550–800 nm arasında fosfor hariç tüm reaktifleri aynı miktarda içeren kör çözeltilere karşı spektrumları alındı. Gözle bir renk değişimi görülmeyen örneklerde herhangi bir pik de ortaya çıkmadı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7.1'de verilmiştir.

Yukarıdaki deneme tüm reaktiflerin pH'sı önceden ayarlanarak denendi. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7.1'de verilmiştir.

#### 6.3.2 m-FDA Derişiminin Belirlenmesi

Bu denemelerde m-FDA dışındaki tüm reaktif oranları sabit tutulup ölçüm yapıldı. Bu amaçla 0,2 mg/mL fosfor içeren potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinin 6 mL'sine, 3 mL 1,25 M perklorat asidi ve 2,5 mL %5'lik amonyum heptamolibdat tetrahidrat çözeltisi eklenip, son hacim 100 mL'ye tamamlandı. Buradan alınan 7,5'ar mL'lik kısımlar 25 mL'lik beherlere kondu. Üzerlerine 0,07 M m-FDA çözeltisinden sırası ile 0,15 mL, 0,30 mL, 0,45 mL, 0,60

mL ve 0,90 mL eklenip, pH'ları 5,0'e ayarlandı. Her bir örneğin son hacmi pH 5,0 tamponu ile 25 mL'ye tamamlandıktan sonra, tüm örneklerin UV-GA spektrofotometresinde 550–800 nm arasında fosfor hariç tüm reaktifleri aynı miktarda içeren kör çözeltilere karşı spektrumları alındı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7.2'de verilmiştir.

### **6.3.3 Absorbansın Zaman ile Değişiminin İncelenmesi**

Absorbansın zaman içerisinde değişip değişmediğini anlamak için 0,2 mg/mL fosfor içeren potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinin 6 mL'sine, 3 mL 1,25 M perklorat asidi ve 2,5 mL %5'lik amonyum heptamolibdat tetrahidrat çözeltisi eklenip, son hacim 100 mL'ye tamamlandı. Buradan alınan 7,5 mL'lik kısım üzerine 0,6 mL 0,07 M m-FDA çözeltisi eklendi. pH 5,0'e ayarlandıktan sonra, son hacim pH 5,0 tamponu ile 25 mL'ye tamamlandı. Örneğin UV-GA spektrofotometresinde 550–800 nm arasında fosfor hariç tüm reaktifleri aynı miktarda içeren kör çözeltilere karşı 0-60 dakika arasında absorbans değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7.3'te verilmiştir.

### **6.3.4 Oluşan Çökeltinin İncelenmesi**

Fosfomolibdatın indirgenmesi sırasında suda çözünmeyen bir ürün oluştuğu görüldü. Bu ürünün fosfor içerip içermediği araştırıldı. Bu amaçla fazla miktarda reaktif kullanılarak oluşturulan çökelti süzülerek ayrıldı. Destile su ve amonyak çözeltisi ile yıkandı. Süzgeç kağıdı daha önceden sabit tartıma getirilmiş kroze içinde bek alevinde yakıldıktan sonra, 900°C'deki fırında 1 saat tutuldu. Desikatörde soğutulan kroze tartıldı. Sonuçlar Bölüm 7.5'te verilmiştir.

Benzer şekilde tekrarlanan çalışma ile elde edilen çökelti etüvde 100 °C'de kurutulduktan sonra eriyip erimeyeceği kontrol edildi. Gözlemler ve sonuçlar Bölüm 7.5'te verilmiştir.

Diğer yandan oluşan çökeltinin m-FDA çözeltisinin yükseltgenme ürünü olabilme olasılığına karşılık m-FDA çözeltisi göz kararı üç tüpe alındı. Tüplere sıra ile %10'luk (h/h) hidrojen peroksit, derişik hidrojen peroksit ve hipoklorit çözeltileri damlatıldı. Hipoklorit çözeltisi damlatılarak oluşturulan çökelti mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülüp, destile su ile yıkandıktan sonra etüvde, 100 °C'de kurutuldu. Daha sonra oluşan çökeltinin erime noktasına bakıldı. Gözlemler ve sonuçlar Bölüm 7.5'te verilmiştir.

### 6.3.5 Molibden Derişiminin Belirlenmesi

Molibden derişimini belirlemek için 6 adet 100 mL'lik ölçü balonuna 6'şar mL 0,2 mg/mL fosfor içeren potasyum dihidrojen fosfat çözeltisi ve 3'er mL 1,25 M perklorat asidi konulup, üzerlerine %5'lik amonyum heptamolibdat tetrahidrat çözeltisinden sırası ile 0,63 mL, 1,25 mL, 2,5 mL, 5,0 mL, 7,5 mL ve 10,0 mL eklenip, toplam hacim destile su ile 100 mL'ye tamamlandı. Her bir çözeltiden 7,5 mL alınıp, 0,07 M 0,6 mL m-FDA çözeltisi eklendikten sonra, tüm çözeltilerin pH'sı 5,0'e ayarlandı. Son hacim pH 5,0 tamponu ile 25 mL'ye tamamlandıktan sonra, Mo/P mol oranı 4,61'den 72,35'e kadar değişen, 3,6 ppm fosfor içeren bu çözeltilerin UV-GA spektrofotometresinde 550–800 nm arasında fosfor hariç tüm reaktifleri aynı miktarda içeren kör çözeltilere karşı spektrumları alındı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7.4'te verilmiştir.

### 6.3.6 Fosfor Derişimi

Altı adet 50 mL'lik ölçü balonuna 0,2 mg/mL fosfor içeren potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinden sırasıyla 0,31 mL, 0,62 mL, 1,25 mL, 2,5 mL, 3,75 mL ve 5,0 mL konduktan sonra, üzerlerine 1,25 M perklorat asidi çözeltisinden 1,5'ar mL ve %5'lik amonyum heptamolibdat tetrahidrat çözeltisinden 7,5'ar mL konulup, toplam hacimler destile su ile 50 mL'ye tamamlandı. Bunlardan alınan 7,5'ar mL'lik kısımlar 25'er mL'lik beherlere konulup, üzerlerine 0,07 M m-FDA çözeltisinden 0,6'şar mL eklendi. pH 5,0'e ayarlandıktan sonra pH 5,0 tamponu ile toplam hacim 25 mL'ye tamamlandı. Fosfor derişimi 0,38 ppm, 0,76 ppm, 1,53 ppm, 3,06 ppm, 4,59 ppm, 6,12 ppm olan bu çözeltilerin UV-GA spektrofotometresinde 550-800 nm arasında fosfor hariç tüm reaktifleri aynı miktarda içeren kör çözeltilere karşı spektrumları alındı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7.6'da verilmiştir.

### 6.3.7 UV-GA Spektrumlarına Kör Çözeltilerin Etkisinin İncelenmesi

Kör çözeltilerin türünün absorbansa etkisinin olup olmadığını anlamak için 0,2 mg/mL fosfor içeren potasyum dihidrojen fosfat çözeltisine, 3 mL 1,25 M perklorat asidi ve 2,5 mL %5'lik amonyum heptamolibdat tetrahidrat çözeltisi eklenip, son hacim 100 mL'ye tamamlandı. Buradan alınan 7,5 mL'lik kısım üzerine 0,6 mL 0,07 M m-FDA çözeltisi eklendi. pH 5,0'e ayarlandıktan sonra, son hacim pH 5,0 tamponu ile 25 mL'ye tamamlandı. Örneğin, UV-GA spektrofotometresinde 550-800 nm arasında destile suya karşı alınan spektrumu I, fosfor hariç diğer reaktiflerin derişimi ve pH'sı aynı olan kör çözeltilere karşı alınan spektrumu II ve örnekle aynı pH'da olan m-FDA çözeltisine karşı alınan spektrumu III olarak numaralandırıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7.7'de verilmiştir. Ayrıca II ve III numaralı kör

çözeltilerinin UV-GA spektrofotometresinde 550-800 nm arasında destile suya karşı spektrumları alındı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7.7’de verilmiştir.

#### 6.4 Yöntemin Pestisidlere Uygulanması

Uygulanacak pestisid olarak Türkiye’de yaygın olarak kullanılan Metil Paration ve Dimetoat seçilmiştir. Bunlar Hektaş Ticaret T.A.Ş.’de kullanılan standartlar olup, Metil Paration %85’lik aktif madde, Dimetoat ise % 98’lik aktif madde içermektedir.

##### 6.4.1 Dimetoat ile Yapılan Çalışmalar

130,4 mg %98’lik dimetoat tartılıp, etanolde çözüldükten sonra etanol ile 50 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltiden alınan 10 mL’lik kısma 5 mL yaklaşık %10’luk sodyum hidroksit ve 2 mL %35’lik hidrojen peroksit çözeltileri katıldı. Isıtıcıda kaynama noktasına yakın sıcaklığa ısıtıldı. Kuruluğa yakın buharlaşma gerçekleşinceye kadar ısıtılmaya devam edildi. Soğutulduktan sonra derişik perklorat asidiyle asitlendirildi. Peroksit fazlasının bozunması için kısa bir süre kaynatıldı. Soğutulan çözeltilinin pH’sı 4,0-5,0 arasına getirilip, hacmi destile su ile 50 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltiden alınan 7,5 mL’lik kısım üzerine 1,5 mL 1,25 M perklorat asidi ve 7,5 mL %5’lik amonyum heptamolibdat tetrahidrat çözeltisi eklendikten sonra destile su ile 50 mL’ye tamamlandı. Buradan alınan 7,5 mL’lik kısım üzerine 1,0 mL 0,07 M m-FDA çözeltisi eklendikten sonra 1 M sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak pH 5,0 civarına getirildi ve pH’sı 5,0 olan tampon çözelti ile toplam hacim 25 mL’ye tamamlandı. Bu çözeltilinin 708 nm’deki absorbansı 0,199 olarak okundu. UV-GA spektrumu Şekil 7.8.2’de verilmiştir.

Şekil 7.6’daki standart fosfat çözeltisi ile çizilmiş grafikten 0,199 absorbansın karşılığı  $6,24 \times 10^{-5}$  molar olarak saptandı. Absorbansı okunan çözeltideki dimetoat derişimi aşağıdaki şekilde hesaplandı.

Ana çözeltiden alınan 10 mL’deki dimetoat miktarı:

$$\frac{130,4 \times 0,98}{50} \times 10 = 25,56 \text{ mg} \quad (6.4.1.1)$$

olarak bulunur.

Bu dimetoat 50 mL’ye seyreltikten sonra, 7,5 mL alınıp tekrar 50 mL’ye seyreltilmişti. Son çözeltiden alınan 7,5 mL’lik kısım ise gerekli işlemlerden sonra 25 mL’ye seyreltilmişti. Bu durumdaki absorbansı okunan çözeltideki dimetoat derişimi:

$$\frac{25,56 \times 7,5 \times 7,5}{50 \times 50 \times 25} = 0,023 \text{ mg/mL} \quad (6.4.1.2)$$

olarak hesaplanır. Bu da dimetoat çözeltisinin molar derişimine dönüştürüldüğünde:

$$\frac{0,023}{229,2} = 1 \times 10^{-4} \text{ mmol/mL} \quad (6.4.1.3)$$

bulunur. 1 mol dimetoat 1 atom-gram fosfor içerdiğinden bu değer aynı zamanda absorbansı okunan çözeltinin mol/L cinsinden fosfor derişimidir.

#### 6.4.2 Metil Paration ile Yapılan Çalışmalar

382,2 mg %85'lik metil paration tartılıp, etanolde çözüldükten sonra etanol ile 50 mL'ye tamamlandı. Sonra dimetoat için anlatılan işlemlerin aynısı, aynı miktarlarda reaktifler kullanılarak metil paration için de tekrarlandı. Ancak bazik ortamda peroksitle bozundurma işlemi metil paration için iki kez tekrarlandı. Tüm işlemler sonucundaki çözeltinin 708 nm'deki absorbansı 0,312 olarak okundu. UV-GA spektrumu Şekil 7.9.2'de verilmiştir.

Şekil 7.6'daki standart fosfat çözeltisi ile çizilmiş grafikten 0,312 absorbansın karşılığı  $1 \times 10^{-4}$  molar olarak saptandı. Absorbansı okunan çözeltideki metil paration derişimi aşağıdaki şekilde hesaplandı.

Ana çözeltiden alınan 10 mL'deki metil paration miktarı:

$$\frac{382,2 \times 0,85}{50} \times 10 = 64,97 \text{ mg} \quad (6.4.2.1)$$

olarak bulunur.

Bu metil paration 50 mL'ye seyreltikten sonra, 7,5 mL alınıp tekrar 50 mL'ye seyreltilmişti. Son çözeltiden alınan 7,5 mL'lik kısım ise gerekli işlemlerden sonra 25 mL'ye seyreltilmişti. Bu durumdaki absorbansı okunan çözeltideki metil paration derişimi:

$$\frac{64,97 \times 7,5 \times 7,5}{50 \times 50 \times 25} = 0,058 \text{ mg/mL} \quad (6.4.2.2)$$

olarak hesaplanır. Bu da metil paration çözeltisinin molar derişimine dönüştürüldüğünde:

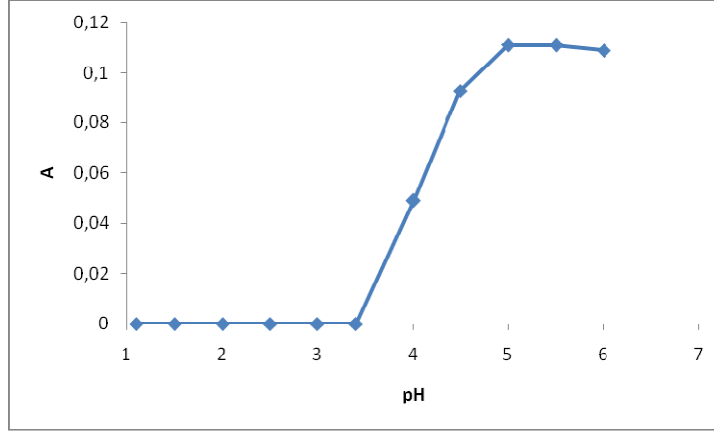
$$\frac{0,058}{263,2} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mmol/mL} \quad (6.4.2.3)$$

olarak bulunur. 1 mol metil paration 1 atom-gram fosfor içerdiğinden bu değer aynı zamanda absorbansı okunan çözeltinin mol/L cinsinden fosfor derişimidir.

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1 Uygun pH

Çeşitli pH'larda yapılan çalışmaya ait veriler Çizelge 7.1.1'de, bu verilerle çizilen grafik Şekil 7.1.1'de görülmektedir.

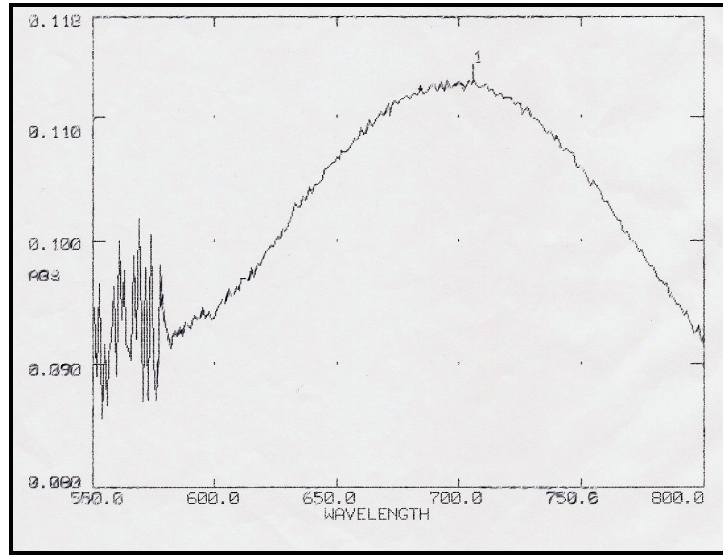


Şekil 7.1.1 Fosfor derişimi 3,6 ppm ve mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan çözeltilerin pH ile absorbands değişimi

Çizelge 7.1.1 Asidik ortamda m-FDA ile indirgenip sonradan pH'sı ayarlanan fosfor derişimi 3,6 ppm ve mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan örneklerin pH ile absorbands değişimi

pH	A	Gözlem
1,1	0	Renksiz
1,5	0	Renksiz
2,0	0	Renksiz
2,5	0	Renksiz
3,0	0	Renksiz
3,4	0	Renksiz
4,0	0,049	Açık Mavi
4,5	0,093	Mavi-Mor
5,0	0,111	Mavi-Mor
5,5	0,111	Mavi-Mor
6,0	0,109	Mavi-Mor

Çizelge ve şekildeki değerler, asidik ortamda indirgeme yapıldıktan sonra pH 5,0-6,0 arasına getirilerek absorbans ölçülmesi ile elde edildi. Grafik ve çizelgeden de görüldüğü gibi pH 3,4 ve altındaki pH'larda molibden mavisi oluşmadığından mavi renk gözlenemedi. Bunun sonucu olarak da çözeltilerin absorbansı 0 oldu. pH 4,0'ten başlayarak mavi renk oluşumu gözlemlendi ve bu çözeltilerde ölçülebilir bir absorbans elde edildi. pH yükseldikçe mavilik koyulaştı ve buna bağlı olarak da absorbansta da artış görüldü. pH 5,0'te absorbans sabit değere erişti. pH 5,0; 5,5 ve 6,0'da yapılan ölçümlerde yaklaşık aynı absorbans değeri okundu. pH 5,0'te yapılan denemeye ait UV-GA spektrumu Şekil 7.1.2'de gösterilmiştir. Daha yüksek pH'larda ise, örneğin pH 8,0'de, çözelti portakal rengine dönüştü. pH yeniden 5,0-6,0 arasına getirildiğinde yeniden mavi renk görüldü.



Şekil 7.1.2 Fosfor derişimi 3,6 ppm, mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan örneğin pH=5,0'teki UV-GA spektrumu

Diğer yandan indirgenme ve absorbans ölçümleri önceden ayarlanmış olan Tablo 7.1.2'deki pH'larda yapılmıştır. Tablodan görülebileceği gibi hiçbir pH'da mavi renk gözlenememiştir. Çünkü yüksek pH'larda yükseltgenme işlemi gerçekleşmemiş, 5,0'ten küçük pH'larda ise indirgenme gerçekleşmesine rağmen molibden mavisi oluşmamıştır.

Çizelge 7.1.2 Reaktiflerin pH'sı ayarlanıp m-FDA ile indirgenen, fosfor derişimi 3,6 ppm ve mmol Mo/mmol P oranı 18,12 olan örneklerin pH ile absorbans değişimi

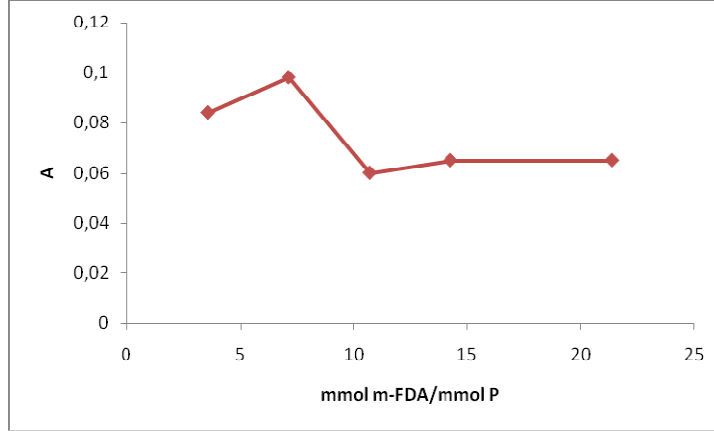
<b>pH</b>	<b>A</b>	<b>Gözlem</b>
1,1	0	Renksiz
1,5	0	Renksiz
2,0	0	Renksiz
2,5	0	Renksiz
3,0	0	Renksiz
3,4	0	Renksiz
4,0	0	Renksiz
4,5	0	Renksiz
5,0	0	Renksiz
5,5	0	Renksiz
6,0	0	Renksiz

İndirgenmenin gerçekleşmemesi, kuvvetli asidik alanda oluşturulan fosfomolibdatın yüksek pH'larda oluşmadığından, oluşmuşsa da yeniden bozunmasından kaynaklandığı söylenebilir. Nitekim kuvvetli asitli ortamda çöktürülen fosfomolibdatın bazlarda çözüldüğü bilinen bir gerçektir.

Bu durumda test için uygun pH'nın 5,0-6,0 arasında olduğuna karar verildi ve bundan sonraki deneyler pH 5,0-6,0 arasında yapıldı.

## 7.2 m-FDA Derişimi

Gerekli m-FDA derişimini belirlemek için yapılan denemeye ait veriler izelge 7.2’de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 7.2’de görülmektedir.



Şekil 7.2 3,6 ppm fosfor içeren çözeltelerde mmol m-FDA/mmol P oranı ile absorbands değişimi

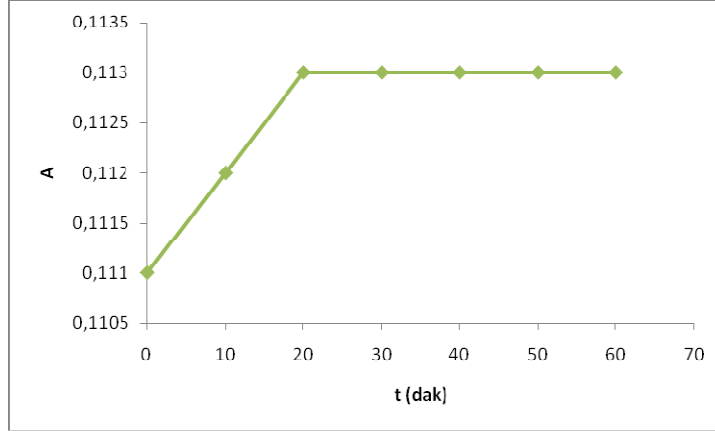
Çizelge 7.2 3,6 ppm fosfor içeren çözeltelerde mmol m-FDA/mmol P oranı ile absorbands değişimi

rnek	mmol m-FDA /mmol P	A
1	3,57	0,084
2	7,14	0,098
3	10,71	0,060
4	14,28	0,065
5	21,42	0,065

Molibdat ve fosfor derişimi sabit tutularak m-FDA derişimi arttırıldıķa önce absorbandsın biraz yükseldiği daha sonra düşerek belirli bir değerde sabit kaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin daha sonra yapılacak çalışmalarda bulunması düşünülmektedir. Ancak bir n fikir olarak; m-FDA’nin yükseltgenme ürününün m-FDA fazlasında kısmen suda çözünür hale gelmesi ve bir tür maskeleyme etkisi göstermesi ileri sürülebilir. Bu durum bol miktarda ve saf yükseltgenme ürünü elde edilip yapısı tayin edildikten sonra araştırılacaktır. Çizelge 7.2’deki değerler incelendiğinde m-FDA/P mmol oranı 10 ve daha büyük olduğunda aynı fosfor ve molibden derişimlerine sahip zeltelerin aynı absorbands değerini verdiği görülecektir. Bu durumda m-FDA fazlasının test üzerinde olumsuz bir etki yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

### 7.3 Absorbansın Zamanla Değişimi

Sürenin absorbans üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan denemeye ait veriler Çizelge 7.3'te ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 7.3'te görülmektedir.



Şekil 7.3 3,6 ppm fosfor içeren çözeltinin absorbansının zaman ile değişimi

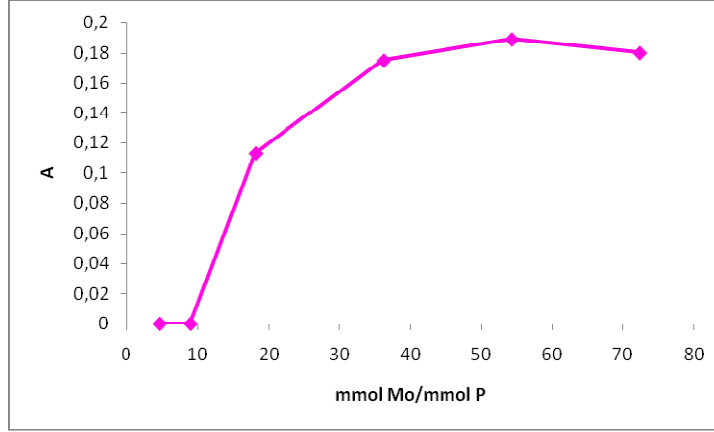
Çizelge 7.3 3,6 ppm fosfor içeren çözeltinin absorbansının zaman ile değişimi

t (dak)	A
0	0,111
10	0,112
20	0,113
30	0,113
40	0,113
50	0,113
60	0,113

Grafikten ve çizelgeden de görüldüğü gibi ilk 60 dakika absorbansta bir değişiklik olmadığı saptandı. Bu durumda molibden mavisi oluşumundan sonra sınırlı bir süre içerisinde absorbans okumanın gerekli olmadığı söylenebilir.

#### 7.4 Molibden Derişimi

Gerekli molibden derişimini belirlemek için yapılan denemeye ait veriler izelge 7.4'te ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 7.4'te görülmektedir.



Şekil 7.4 3,6 ppm fosfor içeren çözeltelerde mmol Mo/mmol P oranı ile absorbands değişimi

Çizelge 7.4 3,6 ppm fosfor içeren çözeltelerde mmol Mo/mmol P oranı ile absorbands değişimi

rnek	mmol Mo /mmol P	A
1	4,61	0
2	8,94	0
3	18,12	0,113
4	36,18	0,175
5	54,27	0,189
6	72,35	0,180

Amonyum fosfomolibdatın  $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$  formülüne sahip olduğu düşünülürse, sitokiyometrik Mo/P mmol oranının 12 olduğu görülecektir. Bu nedenle izelge 7.4'ten görüldüğü gibi daha küçük oranlarda oluşan fosfomolibdat oranı ortama konulan fosfora göre çok az olacak ve bu da gözlenebilir bir renk oluşumunu engelleyecektir. Mo/P mmol oranı sitokiyometrik oranı geçtikten sonra molibden mavisi oluşumu gözlenmektedir. Ancak dönüşümün kantitatif ürünler lehine gerçekleşmesi için başlangıç maddelerinden birinin, analiz halinde reaktifin, derişiminin yüksek olması temel denge kuralıdır. Nitekim Mo/P

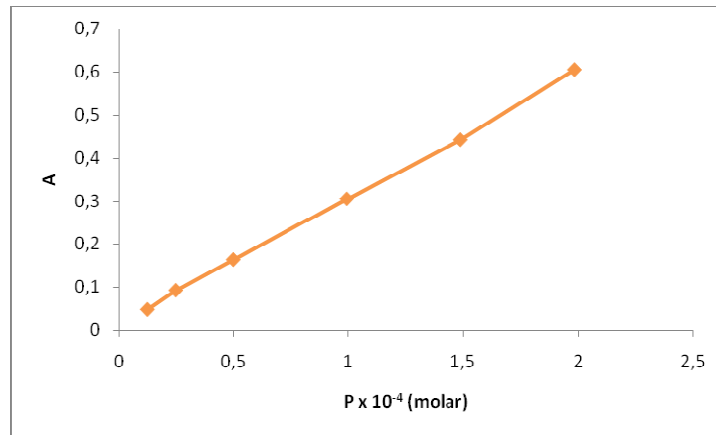
mmol oranı 36 ve daha yüksek olduğunda yaklaşık sabit bir absorbands değeri elde edildiği çizelgeden ve grafikten görülmektedir.

### 7.5 Oluşan Çökeltinin İncelenmesi

Oluşan çökeltinin tamamen eridiği, erime noktasının 103 °C civarında olduğu ve yakıldığında bir kalıntı bırakmadığı gözlemlendi. m-FDA'nin de hipoklorit çözeltisi ile yükseltgenme ürünün erime noktasına bakıldığında, onun da 103 °C civarında olduğu bulundu. Reaksiyon sırasında oluşan çökeltinin organik bir madde olduğu ve m-FDA'nin yükseltgenme ürünü olabileceği sonucuna varıldı.

### 7.6 Fosfor Derişimi

Artan fosfor derişiminin absorbands ile değışimini incelemek için yapılan denemeye veriler Çizelge 7.6'da ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 7.6'da görülmektedir.



Şekil 7.6 Fosfor derişimi ile absorbands değışimi

Çizelge 7.6 Fosfor derişimi ile absorbands değışimi

Örnek	P (molar)	P (ppm)	A
1	1,23 x 10 <sup>-5</sup>	0,38	0,048
2	2,46 x 10 <sup>-5</sup>	0,76	0,092
3	4,95 x 10 <sup>-5</sup>	1,53	0,163
4	9,90 x 10 <sup>-5</sup>	3,06	0,306
5	1,48 x 10 <sup>-4</sup>	4,59	0,443
6	1,98 x 10 <sup>-4</sup>	6,12	0,605

Çizelge 7.6'dan ve Şekil 7.6'daki grafikten görüldüğü gibi fosfor derişimi ile absorbanstaki değişme ölçüm yapılan fosfor derişimlerinde lineer kalmaktadır. Grafiğin denklemi  $y = 2950,50x + 0,015$  şeklinde olup,  $r = 0,9997$  olarak bulunmuştur. Bu durumda bu yöntem kantitatif fosfat analizi için rahatlıkla kullanılabilir. Çalışmanın amacı kantitatif analiz olmadığı için belirli bir fosfor miktarı için çok sayıda analiz yapılarak standart sapma hesaplanmamıştır. Bu nedenle net bir algılama sınırı verilememektedir.

### 7.7 Kör Çözelti

Fosfor, molibden ve m-FDA derişimleri aynı olan çözeltilerin; fosfor hariç tüm reaktifler, m-FDA ve destile suya karşı 706 nm dalgaboyundaki absorbanları ölçüldü. Elde edilen değerler Çizelge 7.7'de verilmiştir.

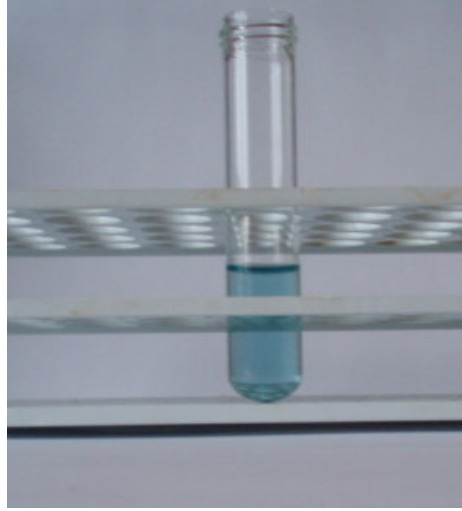
Çizelge 7.7 Eşit derişimde fosfor içeren çözeltilerin farklı körlere karşı ölçülmüş absorbanları

Örnek	A
Reaktif	0,111
m-FDA	0,111
Destile Su	0,111

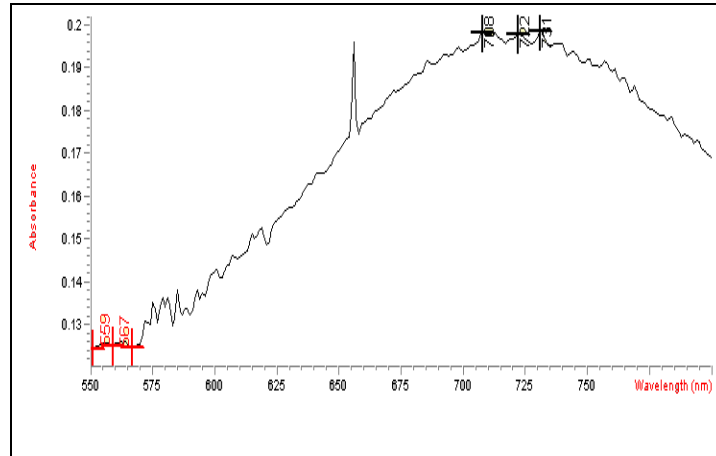
Çizelge 7.7'den görüldüğü gibi örneğin her üç kör çözeltiliye karşı 706 nm dalgaboyunda okunan absorbanları aynıdır. Bu da kör çözelti olarak destile su kullanılmasının herhangi bir sakıncası bulunmadığını gösterir.

### 7.8 Dimetoat

6.4.1'de anlatıldığı gibi %98 saflıktaki 130,4 mg dimetoat/50 mL çözelti kullanılarak spektrofotometrik ölçüm yapılmıştı. Bu ölçüm sonucu dimetoat derişimi  $1 \times 10^{-4}$  molar olarak bulunmuştu. Oysa ki Şekil 7.6'daki grafikten okunan 0,199 absorbanın karşılığı  $6,24 \times 10^{-5}$  mmol/mL'dir. Böylece konulan değer bulunanın yaklaşık 1,6 katı kadar olmuştur. Bunun nedeni de peroksitle bozunmanın tam olarak gerçekleşmemesi olabilir. Temel amaç kantitatif analiz olmadığı için bu rakamsal hata üzerinde durulmamıştır; çünkü absorbanı okunan çözelti gözün çok rahatlıkla fark edebileceği, Şekil 7.8.1'deki fotoğraftan da görüldüğü gibi, mavidir.



Şekil 7.8.1 Bazik ortamda hidrojen peroksit varlığında bozundurulmuş dimetoat



Şekil 7.8.2 Bazik ortamda hidrojen peroksit varlığında bozundurulmuş dimetoatın UV-GA spektrumu

Spektrumdaki küçük zikzaklar süzme işlemi sırasında alta geçen kolloidal taneciklerin, spektrum alıncaya kadar geçen sürede, birleşmesi sonucu oluşan az sayıdaki tanecikten kaynaklanmaktadır.

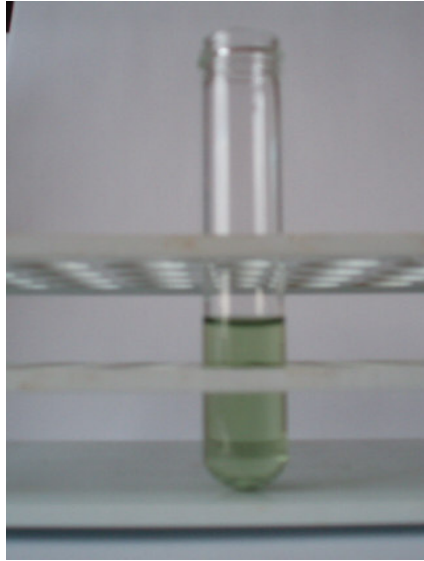
0,01 absorbans birimi gözün rahatlıkla fark ettiği miktar olarak kabul edilirse,

$$\frac{1 \times 10^{-4}}{0,199} \times 0,01 = 5,02 \times 10^{-6} \text{ mmol/mL} \quad (7.8)$$

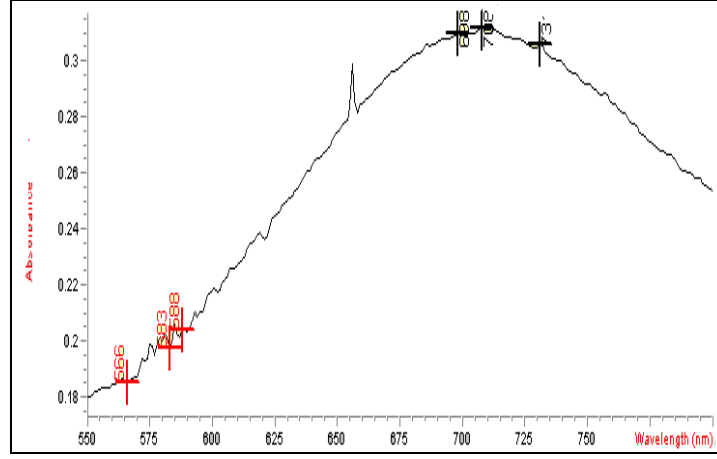
derişiminde dimetoatı algılama olanağı vardır.

### 7.9 Metil Paration

6.4.2'de anlatıldığı gibi %85 saflıktaki 382,2 mg metil paration/50 mL çözelti kullanılarak spektrofotometrik ölçüm yapılmıştı. Bu ölçüm sonucu metil paration derişimi  $2,2 \times 10^{-4}$  molar olarak bulunmuştu. Oysa ki Şekil 7.6'daki grafikten okunan 0,312 absorbansın karşılığı  $1 \times 10^{-4}$  mmol/mL'dir. Böylece bulunan değer konulanın yaklaşık yarısı kadar olmuştur. Bunun nedeni de dimetoat da olduğu gibi peroksitle bozunmanın tam olarak gerçekleşmemesi olabilir. Temel amaç kantitatif analiz olmadığı için bu rakamsal hata üzerinde de durulmamıştır; çünkü absorbansı okunan çözelti gözün çok rahatlıkla fark edebileceği, Şekil 7.9.1'deki fotoğraftan da görüldüğü gibi, yeşildir. Rengin yeşil olmasının nedeninin peroksitle bozunma sonucu oluşan sarı renkli p-nitrofenolden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 7.9.1 Bazik ortamda hidrojen peroksit varlığında bozundurulmuş metil paration



Şekil 7.9.2 Bazik ortamda hidrojen peroksit varlığında bozundurulmuş metil parationun UV-GA spektrumu

Spektrumdaki küçük zikzaklar süzme işlemi sırasında alta geçen koloidal taneciklerin, spektrum alıncaya kadar geçen sürede, birleşmesi sonucu oluşan az sayıdaki tanecikten kaynaklanmaktadır.

0,01 absorbans birimi gözün rahatlıkla fark ettiği miktar olarak kabul edilirse,

$$\frac{2,2 \times 10^{-4}}{0,312} \times 0,01 = 7,05 \times 10^{-6} \text{ mmol/mL} \quad (7.9)$$

derişiminde metil parationu algılama olanağı vardır.

**KAYNAKLAR**

Afşar, H. Pestisid Kimyası Ders Notları

AOAC Official Methods of Analysis, (2000), Chapter 10: 1-2

Ammon, R. ve Hinsberg, K., (1936), "Colorimetrishe Phosphor Arsensäurebestimmung mit Ascorbinsäure", Hoppe239: 207-216-Eyler's,

Babko, K. A. ve Pilipenko, T.A., (1976), Photometric Analysis Methods of Determining Nonmetals, Mir Publisher

Boltz, D.F. ve Lueck, C. H., (1958), Colorimetric determination of nonmetals, Interscience

Broberg, O. Ve Petterson, K., (1988), "Analytical determination of orthophosphate in water", Hydrobiologia, 170: 45-59

Burton, J. D. ve Riley, J. P., (1956), "Determination of soluble phosphate and total phosphorus in sea-water and total phosphorus in marine muds" , Mikrochimica Acta, 1350-1365

Crouch, S. R. ve Gupta, G. K., (1967), "A mechanistic investigation of molybdenum blue method for determination of phosphate", Analytica Chimica Acta, 39: 1084-1089

Delen, N., v.d., (2005), "Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları", Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongre, 3-7 Ocak 2005, Ankara

Doong, R. A. ve Chang, W. H., (1997), "Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide", Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, 107: 239-244

Farm Chemicals Handbook '96, 1996

Fiske, C. H. ve Subbarow, Y., (1925), "The colorimetric determination of phosphorus", Journal of Biological Chemistry, 66: 375-400

Fodor-Csorba, K., (1992), "Chromatographic methods for the determination of pesticides in foods", Journal of Chromatography, 624: 353-367

Landis, W. G., (1991), "Distribution and nature of aquatic organophosphorus acid anhydrases-enzymes for organophosphate detoxification", Reviews in Aquatic Sciences, 5: 267-285

Martin, H. ve Worthing, R. C., (1976), Insecticide and Fungicide Handbook for Crop Protection, Blackwell

Melo F.C. v.d., (2005), "High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH<sub>2</sub> and C<sub>18</sub> extraction materials", Journal of Chromatography A, 1073(1-2): 75-81

Mortland, M. M. ve Raman, K. V., (1967), "Catalytic Hydrolysis of Organic Phosphate Pesticides by Copper (II)", *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 15 (1): 163-167

Murphy, J., Riley, J. P., (1958), "A single-solution method for the determination of soluble phosphate in sea-water", *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 37: 35-40

Murphy, J., Riley, P. J., (1962), "A modified single-solution method for the determination of soluble phosphate in waters", *Analytica Chimica Acta*, 27: 31-36

Müller, A., Serain, C., (2000), "Soluble Molybdenum Blues-"des Pudels Kern" ", *Accounts of Chemical Research*, 33: 2-10

Rissato, R. S. v.d., (2005), "Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection" , *Journal of Chromatography A*, 1048 (2): 153-159

Ruzicka, A. H. J. ve Abbott C. D., (1973). "Pesticide Residue Analysis", *Talanta*, 20: 1261-1286

Smolen, M. J. ve Stone, T. A., (1997), "Divalent Metal Ion-Catalyzed Hydrolysis of Phosphorothionate Ester Pesticides and Their Corresponding Oxonates", *Environmental Science and Technology*, 31: 1664-1673

O'Brien, R. D., (1967), *Insecticides Action and Metabolism*, Academic Press

Öztürk, S. (1990), *Tarım İlaçları*, Hasad Yayıncılık, İstanbul

Wolfe, N. L., v.d., (1977), "Kinetics of chemical degradation of Malathion in water", *Environmental Science and Technology*, 11: 88-93

Vogel, L. A., (1966), *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, Longmans

Zeinali, M. ve Torrents, A., (1998), "Mercury-Promoted Hydrolysis of Parathion-methyl: Effect of Chloride and Hydrated Species", *Environmental Science and Technology*, 32: 2338-2343

**INTERNET KAYNAKLARI**

- [1] <http://www.epa.gov>
- [2] <http://ag.arizona.edu>
- [3] <http://www.pestmanagement.info>
- [4] <http://www.agf.gov.bc.ca>
- [5] <http://www-ididas.iaea.org>
- [6] <http://banglapedia.search.com.bd>
- [7] <http://www.inchem.org>

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 02.07.1983

Doğum yeri İstanbul

Lise 1994-2001 Adnan Menderes Anadolu Lisesi, İstanbul

Lisans 2001-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2005-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

**Çalıştığı kurum**

2006-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi