

**Tiyosiyanat Bellekli Polimer Sistemlerinin Hazırlanması**

**Elif Özalp**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Ağustos - 2007**

**Preparation Of Thiocyanate-Imprinted Polymer Systems**

**Elif Özalp**

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

**Department of Chemistry**

**August - 2007**

**Tiyosiyanat Bellekli Polimer Sistemlerinin Hazırlanması**

**Elif Özalp**

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Analitik Kimya Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Erol Açıkkalp  
Dr. Ebru Birlik Özkütük**

**Ağustos - 2007**

Elif Özalp' in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Tiyosiyanat Bellekli Polimer Sistemlerinin Hazırlanması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP (I.Danışman)

Üye : Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK (II.Danışman)

Üye : Prof.Dr.Tevfik GEDİKBEY

Üye : Yrd.Doç.Dr. Sibel (TUNALI) AKAR

Üye : Yrd.Doç.Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı, tiosiyanat iyonlarını tanıyan belleklere sahip, polimerik tiosiyanat baskılı yeni katı destekler geliştirerek, bu katı desteklerle sulu ortamlardan tiosiyanat iyonlarının seçici uzaklaştırılmasıdır. Bu çalışmanın ilk aşaması olan üç katı desteğin sentez aşamasında; kitosan-çinko(II) ve N-(2-aminoetil)3-aminopropilmetoksisilan-çinko(II) metat-şelat monomerleri hazırlanmış ve baskı iyonu olan tiosiyanat ile etkileştirilerek, uygun çapraz bağlayıcı ile polimerleştirilmiştir. Polimerik yapılardan tiosiyanat baskı iyonu, 0,1mol/L formaldehitte uzaklaştırılmıştır ve tiosiyanat iyonunu tanıyan üç farklı katı destek elde edilmiştir. Bu katı destekler;

MIP-1 [kitosan-çinko(II)-tiosiyanat],

MIP-2 [kitosan-çinko(II)-N-(2-aminoetil)3-aminopropilmetoksisilan-tiosiyanat],

MIP-3 [N-(2-aminoetil)3-aminopropilmetoksisilan-çinko(II)-tiosiyanat]'dir.

İkinci aşamada; tiosiyanat baskılı polimerik yapılar infraret spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve bu baskılı polimerlerin tiosiyanat iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliği, adsorpsiyon izotermeleri, seçicilikleri de araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Moleküler baskılanmış polimerler, iyon baskılanmış polimerler, katı faz ekstraksiyonu, tiosiyanat

## SUMMARY

The aim of this study is the investigation of developing new solid polymeric sorbent materials which have thiocyanate ion template recognizing thiocyanate ions, introducing the ability of selectivity properties of these thiocyanate templates. In the first step of this study which is formed by the synthesis of three different sorbent materials, chitosan-zinc(II) and N-(2-aminoethyl)3-aminopropyltrimethoxysilane-zinc(II) metal-chelate monomers have been prepared and then reacted with thiocyanate ions. By using synthesized preorganization complex have been polymerized. After that, the solid thiocyanate ions have leached from these structures using 0,1mol/L formaldehyde and three sorbent materials which have binding sites selective to thiocyanate ions have been obtained. These solid matrix are

MIP-1 (chitosan- zinc (II)- thiocyanate),

MIP-2 (chitosan- zinc(II) - N-(2-aminoethyl)3-aminopropyltrimethoxysilane - thiocyanate),

MIP-3 (N-(2-aminoethyl)3-aminopropyltrimethoxysilane - zinc(II) - thiocyanate)

In the second step, the structure of these sorbent materials have been characterized by infrared spectrometry and the usabilities of these sorbent materials in thiocyanate ions adsorption-desorption studies have been investigated comparing the adsorption isotherms and their selectivity.

Keywords: Molecular imprinted polymer, ion imprinted polymer, solid phase extraction, thiocyanate

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans çalışmalarımda, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımda, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanlarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP ve Sayın Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK'e teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>4</b>
2.1. Tiyosiyanat İyonu .....	4
2.1.1. Tiyosiyanat iyonu ve özellikleri .....	4
2.1.2. Tiyosiyanatın belirlenmesi ve uzaklaştırılması .....	7
2.2. Katı Faz Ekstraksiyonum .....	10
2.3. Moleküler Baskılama .....	14
2.3.1. Moleküler baskılama ve tarihçesi .....	14
2.3.2. Moleküler baskılama prensibi ve tekniği .....	15
2.3.3. İyon baskılama .....	16
2.4. Moleküler Baskılama Birimleri .....	19
2.4.1. Baskı molekül .....	19
2.4.2. Fonksiyonel monomerler .....	19
2.4.3. Çapraz bağlayıcı .....	20
2.4.4. Çözücü .....	20
2.4.5. Başlatıcı .....	21
2.5. Moleküler Baskılama Çeşitleri .....	21
2.5.1. Kovalent bağlanma .....	21
2.5.2. Non-kovalent bağlanma .....	22
2.5.3. Kovalent bağlanma ile non-kovalent bağlanmanın avantajları ve dezavantajları .....	23
2.6. Polimerik Sorbente Adsorplanan Metal İyonu Miktarı Tayini .....	24



## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

2.7. Işın (Elektromagnetik Dalga) .....	24
2.7.1. Işının dalga karakteri .....	24
2.7.2. Işının tanecik karakteri .....	26
2.7.3. Elektromagnetik spektrum .....	26
2.7.4. Işının absorplanması .....	27
2.7.5. Absorpsiyon spektrumları .....	28
<u>2.7.5.1. Atomik absorpsiyon</u> .....	29
<u>2.7.5.2. Moleküler absorpsiyon</u> .....	29
2.8. Infraret Absorpsiyonu .....	31
2.9. Ultraviyole ve Görünür Işınlardan Absorpsiyonu .....	31
2.9.1. Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometreleri .....	32
<u>2.9.1.1. Işık kaynakları</u> .....	33
<u>2.9.1.2. Monokromatörler</u> .....	33
<u>2.9.1.3. Dedektörler</u> .....	33
2.9.2. Tek ışık yollu spektrofotometreler .....	33
2.9.3. Çift ışık yollu spektrofotometreler .....	34
2.9.4. Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrofotometri uygulamaları .....	35
2.10. Lambert Beer Kanunu .....	36
2.10.1. Lambert Beer Kanunu'nun karışımlara uygulanması .....	37
2.10.2. Lambert Beer Kanunu'ndan sapmanın nedenleri .....	37
<b>3. MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>39</b>
3.1. Materyal .....	39
3.1.1. Kullanılan kimyasallar .....	39
3.1.2. Kullanılan cihazlar .....	39
3.2. Metod .....	39
3.2.1. SCN <sup>-</sup> baskılı polimerik malzemelerin hazırlanması .....	39
<u>3.2.1.1. MIP-1 nolu SCN<sup>-</sup> baskılı polimerik malzemenin             hazırlanması (Kitosan-Zn(II)-SCN)</u> .....	39
<u>3.2.1.2. MIP-2 nolu SCN<sup>-</sup> baskılı polimerik malzemenin             hazırlanması (Kitosan-Zn(II)-AAPTS-SCN)</u> .....	40
<u>3.2.1.3. MIP-3 nolu SCN<sup>-</sup> baskılı polimerik malzemenin             hazırlanması (AAPTS-Zn(II)-SCN)</u> .....	41
3.2.2. SCN <sup>-</sup> baskılı polimerik malzemelerin karakterizasyonu .....	41
<u>3.2.2.1. FTIR analizi</u> .....	41
3.2.3. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları .....	42
<u>3.2.3.1. Adsorpsiyon</u> .....	42

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

3.2.3.2. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik .....	45
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR .....</b>	<b>46</b>
4.1. SCN <sup>-</sup> Baskılı Polimerik Malzemenin Karakterizasyonu .....	46
4.1.1. FTIR analizi .....	46
4.2. SCN <sup>-</sup> Baskılı Polimerik Malzemelerle Adsorpsiyon Çalışmaları .....	48
4.2.1. Sulu çözeltiden SCN <sup>-</sup> adsorpsiyonu .....	48
4.2.1.1. Adsorpsiyon denge zamanı .....	48
4.2.1.2. Adsorpsiyon kapasitesi .....	49
4.2.1.3. Adsorpsiyon izotermi .....	50
4.2.1.4. Adsorpsiyon kinetikleri modeli .....	55
4.2.1.5. pH etkisi .....	58
4.2.2. Farklı anyon karışımlarla adsorpsiyon çalışmaları .....	59
4.3. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik .....	61
<b>5. SONUÇ, TARTIŞMA VE YORUM .....</b>	<b>63</b>
<b>6. KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>66</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentler .....	12
2.2 Moleküler baskılama tekniğinin şematik gösterimi .....	16
2.3 İyon baskılama tekniğinin oluşumunun gösterimi .....	17
2.4 Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü .....	22
2.5 Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü .....	23
2.6 Elektromagnetik spektrumda bölgeler .....	26
2.7 $P_0$ başlangıç gücündeki bir ışının gücünün, litrede c mol absorplayıcı madde içeren b cm ışın yoluna sahip bir çözelti tarafından azaltılması. $P < P_0$ .....	28
2.8 Absorbsiyon, ışımaz durulma ve floresans esnasında molekülde meydana gelen enerji değişimlerini gösteren enerji seviyeleri diyagramı .....	30
2.9 Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri .....	32
2.10 $P_0$ şiddetindeki gelen ışının, C mol / L absorplayıcı tür içeren çözeltide b cm yol aldıktan sonra şiddetinin azalması ( $P < P_0$ ) .....	37
4.1. MIP-1 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu.....	46
4.2. MIP-2 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu.....	47
4.3. MIP-3 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu.....	48
4.4. MIP-1, MIP-2, MIP-3 polimerleri için SCN <sup>-</sup> adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği .....	49
4.5. MIP-1, MIP-2, MIP-3 polimerleri için SCN <sup>-</sup> adsorpsiyonunun derişimle değişim grafiği .....	50
4.6. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3'ün Langmuir Adsorpsiyon İzotermi. pH:3, T:25°C: a)MIP-1, b) MIP-2, c) MIP-3 .....	52
4.7. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3'ün Freundlich Adsorpsiyon İzotermi. pH:3, T:25°C: a) MIP-1, b) MIP-2, c) MIP-3 .....	54
4.8. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 adsorbantı için deneysel verilerin 1° kinetik dizisi: a) MIP-1, b) MIP-2, c) MIP-3 .....	56
4.9. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 adsorbantı için deneysel verilerin 2° kinetik dizisi: a) MIP-1, b) MIP-2, c) MIP-3 .....	57
4.10. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 polimerleri için SCN <sup>-</sup> adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği .....	59
4.11. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 için adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği .....	63

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.1. Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon Modelleri için izoterm sabitleri .....	53
4.2. Tiyosiyanat baskılı polimerler için 1° ve 2° kinetik dizi sabitleri .....	58
4.3. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 seçiciliğine baskılamanın etkisi: a) $SCN^- / F^-$ , b) $SCN^- / PO_4^{3-}$ , c) $SCN^- / Cl^-$ , d) $SCN^- / SO_4^{2-}$ .....	60

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
>	Büyük
≥	Büyükeşit
°	Derece
%	Yüzde
<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
Ag/AgSCN	Gümüş/Gümüş tiyosiyanat
AgNO <sub>3</sub>	Gümüş nitrat
BaCl <sub>2</sub>	Baryum klorür
cm	Santimetre
Co(II)	2 değerli kobalt elementi
CO <sub>2</sub>	Karbon dioksit
Cr(III)	3 değerli krom elementi
Cr(VI)	6 değerli krom elementi
Cu	Bakır elementi
dak	Dakika
et al.	Ve diğerleri
FTIR/IR	Infraret
g	Gram
H <sup>+</sup>	Hidrojen iyonu
H <sub>2</sub> O	Su
HCl	Hidroklorik asit
j	Joul
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Potasyum kromat
KSCN	Potasyum tiyosiyanat
L	Litre
ln	e tabanında logaritma

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)****Kısaltmalar Açıklama**

log	Logaritma
M	Molarite
mg	Miligram
mg	Miligram
MIP-1	1. nolu baskılı polimer
MIP-2	2. nolu baskılı polimer
MIP-3	3. nolu baskılı polimer
mL	Mililitre
mmol	Milimol
mV	Milivolt
N	Normalite
NaCl	Sodyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
O <sub>2</sub>	Oksijen
OH <sup>-</sup>	Hidroksil iyonu
ppm	Milyonda kısım
s	Saniye
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sülfat iyonu
TiO <sub>2</sub>	Titanyum oksit
UV	Ultraviyole
vb.	Ve benzeri
vd.	Ve diğerleri
ZrO <sub>2</sub>	Zirkonyum oksit
µg	Mikrogram
µmol	Mikromol

## 1. GİRİŞ

Tiyosiyanat ( $\text{SCN}^-$ ), eşsiz fizikokimyasal özelliğe sahip bir yapıdır. Serbest siyanitin sülfürle reaksiyonu tarafından oluşturulan tiyosiyanatın çevredeki başlıca kaynağı, madenlerden çıkarılan atık sulardır (Beekhuis, 1984; Hughes, 1975). Tiyosiyanat, endüstrinin değişik dallarında geniş olarak kullanılır. Örneğin üretimde, fotoğrafçılıkta, metal ayırmalarında ve elektrokaplamalarda, ziraatte, tekstilde, korozyon önlemede..... (Beekhuis, 1975; Jeong, et al., 2006).

Tiyosiyanat, memelilerin dokularında ve vücut sıvılarında bulunur (Yang, et al., 2007; Denson, et al., 1967). Aynı zamanda endüstriyel atık sularda, pestisit kalıntılarında ve organizma metabolitlerinde de vardır. Eğer gerçek tiyosiyanat vücutta normalden biraz yüksekse protein diyalizini etkileyecektir ve komaya neden olabilir. Bu yüzden düşük düzeyli tiyosiyanat saptanması biyolojik olarak özellikle yiyeceklerde ve su örneklerinde önemlidir (Yang, et al., 2007; Andres et al., 1991).

Tiyosiyanatın zararlı etkilerini önlemek için en yaygın kullanılan yöntemler; adsorpsiyon, hipoklorit ekleme v.b. dir. Bu konuda Namasivayam ve arkadaşları, tarımsal katı atıklarla çalışmışlar ve  $\text{ZnCl}_2$  (çinko klorür) ile aktifleştirilmiş karbondaki tiyosiyanat adsorpsiyonunun kinetik incelemesini gerçekleştirmişlerdir (Namasivayam and Sangeetha, 2005).

Adsorpsiyon işlemlerinde katı faz sorbentleri de kullanılmaktadır. Katı faz sorbentlerine örnek olarak; naftalin, silika, silika-jel, cam küreler, selüloz, poliüretan sünger, moleküler baskılı polimerler verilebilir (Rao et al., 2004). Katı faz ekstraksiyonu, seçilen analitin ayrımı için bir örnek hazırlama tekniğidir (Poole, 2003).

Katı faz ekstraksiyonun, sıvı kromatografi, kapiler elektroforez ve kapiler elektrokromatografi gibi analitik tekniklerde moleküler baskılama tekniğinin kullanımına yönelik çalışmalar sürekli artmaktadır (Andersson, 2000; Haupt, 2001).

Moleküler baskılanmış polimerler farmakolojik, analitik ve biyolojik seçici molekülleri tanıma alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır (Zhong et al., 2001).

Moleküler baskılamada, hedef molekül çevresi ile etkileşen bir kalıp gibi davranır, monomerler hedef molekül çevresinde düzenlenir ve çapraz bağlanır, kalıp benzeri bir yuva oluşturmak üzere birlikte polimerleşirler. Polimerizasyondan sonra hedef molekül uzaklaştırılır ve bağlanma bölgeleri hedef moleküle büyüklük, şekil ve fonksiyonel grupların yerleşimi olarak tamamlayıcıdır. Böylece esas olarak yuva, molekülü seçici olarak tekrar bağlayabilen polimer üzerine bir moleküler 'bellek' baskılanmış olur (Diltemiz, 2006).

Moleküler baskılama işleminde, hedef molekül olarak bir anyon da seçilerek iyon baskılama yapılabilir. Literatürde sayısı çok az olmakla birlikte şöyle örnekler verebiliriz;

Fujiwara ve arkadaşları bir çalışmalarında yoğunlaştırılmış fosfat baskılı yapılar üzerinde çalışmışlardır. Yoğunlaştırılmış fosfat baskılı reçineler, yüzey baskılama polimerizasyon metodu ile hazırlanmıştır. Oleylamin, fonksiyonel yüzey aktif madde, oleylalkol ko-yüzey aktif madde, divinilbenzen, matriks formulu monomer ve tripolifosfat, pirofosfat ve fosfat yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Yaptıkları çalışma sonunda, pH 2,5-3'ün uygun olduğunu belirtmişlerdir (Fujiwara et al., 2000).

Fujiwara ve arkadaşları yüzey baskılama polimerizasyon yöntemi ile demir-siyanit anyon baskılı mikroküreler hazırlamışlardır. Demir-siyanit baskılı mikrokürelerin baskısız mikrokürelerden 200 kat daha seçici olduğunu tespit etmişlerdir (Fujiwara et al., 2003).

Say ve arkadaşlarının çalışmasında, siyanit baskılı polimerik mikroküreler ile siyanitin paketlenmiş kolonla seçici ayrılması ve deriştirilmesi incelenmiştir. Çalışmalarında, nikel(II)-metakrilohistidin dihidrat kompleks monomeri sentezlemiş ve sonra KCN (potasyum siyanür) ile reaksiyona sokmuşlardır. Polimerizasyon sonrası; CN<sup>-</sup> (siyanür) iyonu, metakrilohistidin-Ni(II)-CN<sup>-</sup> polimerinden uzaklaştırmışlar ve mikrotanecikleri, CN<sup>-</sup> iyon baskılı metal-şelat polimeri haline getirmişlerdir. CN<sup>-</sup> baskılı metal-şelat polimerinin adsorpsiyon kapasitesinin dikkate değer kaybı olmaksızın birkaç defa kullanılabilirliğini incelemişlerdir. CN<sup>-</sup> baskılı mikrotaneciklerin adsorpsiyon kapasitesini, baskısız mikrotanecikler ile



karşılaştırdıklarında,  $CN^-$  baskılı mikrotaneciklerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermişlerdir (Say vd., 2004).

Bu çalışmadaki amacımız, tiyosiyanat iyonları ile spesifik olarak etkileşebilecek seçici yuvalara sahip yüksek ısısal ve mekanik dayanıklılığı olan sorbent sentezleyerek, bu sorbentle istenmeyen tiyosiyanat iyonlarının seçici uzaklaştırılmasının sağlanmasıdır. Bu amaçla çalışmada, tiyosiyanat baskılı polimer FTIR ile karakterize edilmiş ve daha sonra polimerik sorbente adsorpsiyon deneyleri uygulanarak, adsorpsiyon kapasiteleri, anyonun başlangıç derişimleri ve ortamın pH'ı incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde yapılan ön deneyler ile denge süresi belirlenmiş ve bu sürenin sonunda mikrokürelere adsorplanan metal iyonu derişimleri ultraviyole spektroskopisi ile belirlenmiştir. Çalışmanın sonunda, adsorplanan anyonun polimerik yapıdan desorpsiyon koşulları ve polimerik yapının tekrar kullanımını da incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Tiyosiyanat İyonu

#### 2.1.1. Tiyosiyanat iyonu ve özellikleri

Tiyosiyanat anyonu, indirgen ve bazı pH değerlerinde kararlıdır (Koh et al., 1990). Bazı formları renkli kompleksler oluşturur. En çok bilineni Fe(III) [demir(III)] kullanımı ile kırmızı demirli iyon kompleksi oluşturmasıdır (Cerqueira de Campos and Nova Ara'ujo, 2001; Sweileh, 2000; J. De Garcia et al., 1997).

Tiyosiyanat iyonu insan vücut sıvılarında vardır ve bunun konsantrasyon düzeyi, diyet ve öteki faktörler içindeki duruma göre farklılaşır (Valdés and Díaz-García, 2004). Diğer taraftan tiyosiyanatın vücuttaki normal konsantrasyonları temelde yiyeceklerden gelir. Brassia (Glatz et al., 2001) cins sebzeler, glikosinoleter içeren şalgamlar, kıvırcık lahana, lahana (Bendtsen and Hansen, 1991) ve inorganik tiyosiyanat içeren (Connolly et al., 2002) süt, peynir vücudumuzdaki anyonun en önemli kaynaklarıdır (Valdés and Díaz-García, 2004).

Geçmiş 20 yıl boyunca önemli kirliliği olan tiyosiyanat, siyanit gibi çok toksit olduğu araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur. Bununla ilgili araştırmacılar ilaç, gıda kimyası ve çevresel bilgiler gibi alanlarda uyarılarda bulunmuşlardır (Valdés and Díaz-García, 2004).

Filove ve arkadaşları tiyosiyanat ve siyanit toksititesi konusunda araştırmalar yapmışlar ve tiyosiyanatın şiddetli toksititesi siyanitle karşılaştırıldığında düşük olduğunu belirtmişlerdir (Filove et al., 1993).

Wood ve arkadaşları ise, tiyosiyanatın 58-116 mgL<sup>-1</sup> düşük konsantrasyonları aralığında mikroorganizmalara toksit olduğunu belirtmişler, fakat bunların ototrof ve heterotrof bakteri sayıları tarafından düşürülebilir olduğunu vurgulamışlardır (Wood et al., 1998).

Ingles ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar sonrasında tiyosiyanat ve toksitesinin balıklar için  $90-200\text{mgL}^{-1}$  oranında olduğunu belirtmişlerdir (Namasivayam and Sangeetha, 2005; Ingles and Scott, 1987).

Kandaki tiyosiyanat  $1\text{mmolL}^{-1}(60\text{mgL}^{-1})$  düzeylerinde olduğunda nörotoksittir (Namasivayam and Sangeetha, 2005; Ingles and Scott, 1987). Tiyosiyanatın toksitliği  $\text{CN}^{-}$ 'ye göre daha düşüktür. Tiyosiyanata sürekli maruz kalındığında tiroid fonksiyonlarını bozar. Kronik olarak kandaki tiyosiyanat düzeyi tiroid bezi tarafından yükseltilir. Bununla birlikte tiroksin formu düşer (Namasivayam and Sangeetha, 2005; Hartung, 1982).

Şiddetli iyot eksikliği ve iyot fazlalığında, kronik tiyosiyanat serum konsantrasyonu  $\geq 200\mu\text{molL}^{-1}$  olduğunda aksi tiroidal etkiler meydana gelir.  $65-85\mu\text{molL}^{-1}$  konsantrasyon oranına dikkat edilmelidir. Yayınlanan medikal literatür incelemesinde nüfusların yetersiz iyot değişken derecesi yayınlanmıştır ve tiroidal sağlık etkileri, tiyosiyanat konsantrasyon serumunda kronik tiyosiyanat keşfi ile belirtilmiştir (Gibbs, 2006).

Sigaranın içerdiği hidrojen siyanitin detoksifikasyon son ürünü tiyosiyanattır. Sigaranın ekstraksiyonuyla, idrar ve insan tükürük serumunda sigara içenler ve içmeyenler arasındaki ayırım için uygun araştırmalar yapılabilmektedir (Yang et al., 2007; Glatz et al., 2001). Eğer gerçek tiyosiyanat vücutta normalden biraz yüksekse protein diyalizini etkileyecektir ve komaya neden olabilecektir. Bu yüzden düşük düzeyli tiyosiyanat saptanması, biyolojik olarak özellikle yiyeceklerde ve su örneklerinde önemlidir (Yang et al., 2007; Andres and Elo, 1991).

Sigara içmek, Bileşik Devletler ve Avrupa'da tiyosiyanat serumunu yükselten başlıca kaynaktır. Bu konuda çeşitli yayınlanmış çalışmalar, sigara içen ve içmeyenlerde tiroid fonksiyonunu ve tiyosiyanat konsantrasyon serumundaki detayları içermektedir (Gibbs, 2006).

Pinillos ve arkadaşları gaz-faz moleküler adsorpsiyon spektroskopisi ve karbonil sülfid(OCS) ile tiyosiyanatı belirlemişlerdir. Uygun koşullarda ölçüm  $224\text{ nm}$ 'de yapılmış, kalibrasyon grafiği  $2-80\mu\text{gmL}^{-1}$  için lineer çıkmıştır. Bu metot sigara

içenlerin ve içmeyenlerin salgı örnekleri ile test edilmiştir. Sonuç olarak, bu ayrımın mümkün olduğu gösterilmiştir (Pinillos et al., 1995).

Tiyosiyanat, kömür ocaklarından kok kömürü üretiminde kullanılır ve su akışı içinde tiyosiyanat oluşumu  $100-1500\text{mgL}^{-1}$  konsantrasyon aralığındadır. Tiyosiyanat çoğunlukla madenlerdeki atık sularında bulunur. Tiyosiyanat, sülfür ile serbest siyanürün birbiriyle etkileşmesiyle oluşur. Başlıca iyileştirme yöntemlerinden birisi altın maden filizi zenginleştirme işleminde sülfür dioksit kullanarak siyanürü tiyosiyanata dönüştürmeyi içerir (Sharma et al., 2002).

Staib ve arkadaşlarının çalışmasında, kok fırınlarının atık suyu iyileştirilmesi karmaşık prosesi süresince tiyosiyanatın indirgenme kinetikleri ve reaksiyonunu araştırılmıştır (Staib and Lant, 2007).

Tiyosiyanat anyonunu sularda, özellikle atık sularda belirlemek önemlidir. Bu sadece  $\text{SCN}^-$ 'nin toksikliğinden ileri gelmez, aynı zamanda atık suların içerdiği anyonun yüksek toksik etkisi olan siyanür klorür( $\text{CNCl}$ )'e de neden olur (Eaton et al., 1995). Düşük pH değerlerinde tiyosiyanat atık sularda bulunur (Csikia and Barnard Jr., 1983). Oksijen varlığında sularda tiyosiyanat iyonu  $\text{CN}^-$ 'ye dönüşerek sudaki canlılara zarar verdiği kanıtlanmıştır (Sun and Noller, 1998).

Bu kadar zararlı anyonun etkilerini önlemek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Tiyosiyanat uzaklaştırma için kullanışlı ve ekonomik tekniklerden biri adsorpsiyon tekniğidir. Bu işlem diğer birçok metottan üstündür (Namasivayam and Kadirvelu, 2001; Gupta and Ali, 2003).

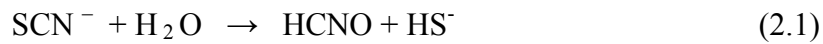
Wilson ve arkadaşları tiyosiyanat yıkımını, kimyasal ve biyolojik metotları birlikte kullanılarak çalışmışlardır (Wilson and Haris, 1960; Luthy and Jones, 1980; Jensen and Tuan, 1993; Boucabeille et al., 1994; Hung and Pavlostathis, 1997; Akcil and Mudder, 2003). Kimyasal metotlarda klor, hidrojen peroksit ve ozon tiyosiyanatı okside etmek için kullanılmıştır (Young, 2001).

Araştırmacılar, tiyosiyantın biyolojik indirgenmesi yaygın olarak çalışmışlardır. Literatürde, tiyosiyanatlı endüstriyel kirliliklerin biyolojik iyileştirilmesi üzerinde incelemeler mevcuttur (Hung and Pavlostathis, 1997; Neufeld and Valiknac, 1979;

Landreth, 1989; Paruchuri et al., 1990; Benerjee, 1996). Ek olarak Thiobacilli, Pseudomonads ve Arthrobacter spp. bakteri türlerinin tiyosiyanat indirgenmesine etkileri incelenmiştir ( Happold et al., 1954; Hutchinson et al., 1965; Katayama and Kuraishi, 1978; Betts et al., 1979).

Yapılan araştırmalarla, tiyosiyanatın bilinen oksidasyon yolu aşağıdaki gibi geliştirilmiştir (Happold et al., 1954; Youatt, 1954; Chung and Wood, 1970).

a) Tiyosiyanatın hidrolizi



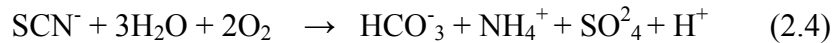
b) Siyanatın hidrolizi



c) Sülfidin ( $\text{HS}^-$ ) oksidasyonu



d) Kapsamlı reaksiyon



Siyanat (HCNO), tiyosiyanatın hidrolizinde birinci bölümde ara üründür ve ilave olarak amonyum ( $\text{NH}_4^+$ ) ve bikarbonata ( $\text{HCO}_3^-$ ) hidroliz olur. Siyanatın kimyasal hidrolizi Amel (1956) tarafından kaydedilmiştir. Karbamik asit ve siyanik asidin dimeri pH 4 değeri civarında reaksiyonu yarılamıştır. Siyanatın hidrolizi aynı zamanda Escherichia coli, Flavobacterium sp. ve Pseudomonas fluorescens da siyanata neden olan mikrobiyolojik katalizlenme olarak bulunmuştur (Anderson, 1980; Kunz and Nagappan, 1989).

### 2.1.2. Tiyosiyanatın belirlenmesi ve uzaklaştırılması

Tiyosiyanat anyonunu belirlemek için gravimetrik ve volumetrik metotlar gibi bazı analitik yöntemler kullanılmıştır. Analizin ikinci aşamasında ise gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC/MS)'ne başvurulmuştur (Kage et al., 1996).

Tiyosiyanat belirlemek için çeşitli metotlar geliştirilmiştir (Yang et al., 2007). Bunlar spektrofotometri (Afkhami and Bahrami, 1995; Pinillos et al., 1996; Van Staden and Botha, 2000; Ghasemi et al., 2001; Madrakian et al., 2004; Shisheboore et al., 2005;

Arab Chamjangali et al., 2006; Ensafi et al., 2006), spektrofotometri (Tanaka et al., 1992; Gong and Gong, 1999), amperometri (Cox et al., 1988; Li et al., 2000; Wang et al., 2004; Ozoemena and Nyokong, 2005), polarografi (Cai and Zhao, 1988), kromatografi (Tanabe et al., 1988; Michigami et al., 1992; Connolly et al., 2002; Rong et al., 2005; Chinaka et al., 1998), elektroforez (Glatz et al., 2001; Bjergegaard et al., 1995; Tanakaa et al., 2004) ve iyon seçici elektrotlara (Dai et al., 2005; Arvand et al., 2006; Segu'ý et al., 2006; Zamani et al., 2006; Chai et al., 2005; Shamsipur et al., 2005; Ardakani et al., 2005; Mazloum et al., 2004; Shamsipur et al., 2004; Huang et al., 2004; Saad et al., 2003; Amini et al., 2003; Abbaspour et al., 2002; Khorasani et al., 2002; Ardakani et al., 2002; Ganjali et al., 2002; Bakker et al., 1997; Buhlmann et al., 1998; Daunert et al., 1991; Brown et al., 1989; Gao et al., 1994; Florido et al., 1994; Gao et al., 1995; Ganjali et al., 2001; Shamsipur et al., 1999; Amini et al., 1999 a; Amini et al., 1999 b, Li et al., 1999; Sanchez et al., 1998) başvurarak tiyosiyanatın belirlenmesi sağlanır (Yang et al., 2007).

Shukla ve arkadaşları, atık sulardaki tiyosiyanat belirlenmesini araştırmışlardır. SCN<sup>-</sup> iyonlarının spektrofotometrik belirlenmesi için, çalışmalarında yeni, basit ve çabuk bir metod önermişlerdir (Shukla et al., 2004; Patel et al., 1979). Bu metodun avantajları yüksek kolaylık, seçicilik, duyarlık, geçerlik v.b. olduğunu belirtmişlerdir (Shukla et al., 2004).

Pinillos ve arkadaşları tiyosiyanatın karbonil sülfid ile belirlenmesi ve gaz-fazı moleküler absorpsiyon spektrometrisi ile 224 nm'de yapılmıştır. Uygun koşullarda kalibrasyon grafiği 2-80µgmL<sup>-1</sup> için lineerdir (Pinillos et al., 1995).

Sweileh, spektrofotometrik akış injeksiyon metodu ile siyanit ve tiyosiyanat belirlenmesi üzerinde çalışmıştır. Ni(II) kullanarak uyguladığı metotta, siyanit kompleksini tiyosiyanatın nicel ayrılması ile incelemiştir (Sweileh, 1989), fakat Sun ve Sweileh'in çalışmalarında, tiyosiyanatın ve siyanatın birlikte saptanması için duyarlılığının düşük (50 ve 80µL<sup>-1</sup>) olduğunu belirtmişlerdir (Sun and Noller, 1998; Sweileh, 1989).

Tiyosiyanatın atık sulardan uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan metod doğrudan alkali klorlama veya hipoklorit eklemesidir. Bu metod yeterli olsa da klor

kirliliği ve gerekli reaktantların tehlikeli ve kullanımının güvenli olmaması gibi dezavantajları da vardır (Lanza and Bertazzoli, 2002). Alternatif metotlarla bazı çevresel bedeller göze alınarak tiyosiyanatın uzaklaştırılması gerçekleştirilebilir (Namasivayam and Sangeetha, 2005).

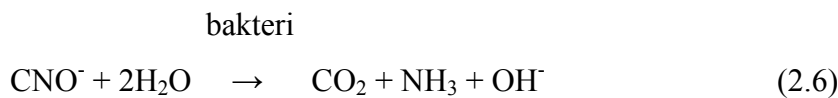
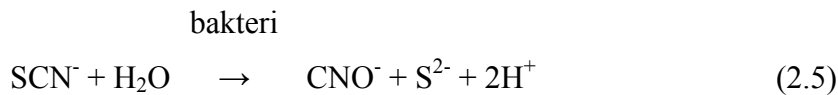
Tiyosiyanat uzaklaştırılma için daha kullanışlı ve ekonomik tekniklerden biri adsorpsiyondur. Bu işlem diğer birçok metottan üstündür. Bu üstünlükleri onun düşük başlangıç fiyatı, düşük enerji gerekliliği ve basit oluşturulabilmesi özelliklerinden gelir (Namasivayam and Kdirvelu, 2001; Gupta and Ali, 2003).

Namasivayam ve arkadaşları, tarımsal katı atıklarla çalışmışlar ve  $ZnCl_2$  aktifleştirilmiş karbondaki tiyosiyanat adsorpsiyonunun kinetik araştırmasını yapmışlardır. Bu çalışmada, tiyosiyanat konsantrasyonu, adsorbant miktarı, pH ve sıcaklık parametrelerini incelenmiştir (Namasivayam and Sangeetha, 2005).

Rong ve arkadaşları, aktif karbon elektrotlarıyla tiyosiyanat anyonları adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Tiyosiyanat anyonunun, pH 3'te yüksek adsorpsiyon gösterdiğini tespit etmişlerdir (Rong and Xien, 2005).

Stott ve arkadaşları tiyosiyanat uzaklaştırmak için bakterilerin de kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bu bakteriler özellikle siyanat ve tiyosiyanatı adsorplar ve/veya kullanır ve indirger. Bakteriler tarafından tiyosiyanatın indirgenme mekanizması karmaşıktır ve tiyosiyanatın siyanat ve sülfid ( $S^{2-}$ ) iyonlarına hidrolizini içerir (reaksiyon 5). Siyanat hidrolizi (reaksiyon 6) ve sülfid oksidasyonu (reaksiyon 7) ile devam eder (Stott et al., 2001).

Bakteriler oksidasyon reaksiyonundan enerji alırlar ve tiyosiyanatın azotu besin olarak kullanılır (Stott et al., 2001).



Bakteriler kullanılarak tiyosiyanatın indirgenmesiyle maden atık sularından mevcut tiyosiyanatın %99'undan fazlası uzaklaştırılabilir (Boucabeille et al., 1994; Whitlock and Mudder, 1986; Whitlock, 1990; Muhlbauber and Broadhurst, 1997).

## 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu tekniği ile ilk olarak 1970'lerin ortasında tanışılmıştır. 1978'de ticari olarak hazır hale gelmiş ve şimdi katı faz ekstraksiyonu kasetleri ve diskleri gibi birçok malzemeler geliştirilmiştir. Geleneksel katı faz ekstraksiyonu genellikle kolon içindeki sulu örnekler katı sorbent içinden geçirilir. Katı faz ekstraksiyonunda sorbent seçimi önemlidir. C-18 bağlı silikalar ve stiren/divinil benzen kopolimerler en sık kullanılanlardır. Bu teknolojiye geniş olarak su örneklerinde başvurulur (Piko et al., 2000; Sabik et al., 2000; Font et al., 1993; Carabias-Martinez et al., 2005; Carabias-Martinez et al., 2006; Chusaksri et al., 2006; Hernandez-Borges et al., 2005; Brondi et al., 2005; Brondi and Lancas, 2005; Hamada and Wintersteiger, 2002; Kampioti et al., 2005; Garcia et al., 2006; Carabias-Martinez et al., 2004; Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003; Senseman et al., 2003; Loos et al., 2003; Da Silva et al., 2003; Zanella et al., 2003; Da La Pena et al., 2003). Sıvı gıdalar için, meyve suları, şarap ve süt gibi, kabul edilebilir iyileşmeler elde edilebilir. Katı faz ekstraksiyonundan önce katı matrikslere uygulanabilir (toprak, sebzeler ve meyveler), ayrı homojenize basamağı ve sık sık filitrelemeye, santrifüjlemeye... ihtiyaç duyulur (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003; Juan-Garcia et al., 2005; Di Muccio et al., 2006; Hernandez-Borges et al., 2005; Barrek et al., 2003; Sanchez et al., 2006; Jimenez et al., 2001; Escuderos-Morenas et al., 2003; Dabrowska et al., 2003; Obana et al., 2003; Schenck et al., 2002; Brito et al., 2002; Matel and Zeggane, 2002; Soleas et al., 2000; Oliva et al., 2000; Novarro et al., 2000; Bernal et al., 2000; Jimenez et al., 2000). Bununla beraber tuz, humik asit ve diğer sudaki humik maddeler veya gıdalardaki proteinler, lipitler, karbonhidratlar gibi karışan maddelerin hazır bulunması zor veya imkansızdır. Seçici katı fazların kullanımı, moleküler baskılanmış polimerler gibi, onların özellikleri nedeniyle tercih edilebilirdir (Carabias-Martinez et al., 2005; Caro et al., 2003). Sonuç olarak katı faz ekstraksiyonu, hızlı ve basit olması, katı fazın kararlı olması ve tekrar kullanılabilmesi, yüksek deriştirme faktörü elde edilmesi, az miktarda



çözücü kullanılması ve ucuz olmasından dolayı yaygın olarak kullanılır (Büyüktiryaki, 2005).

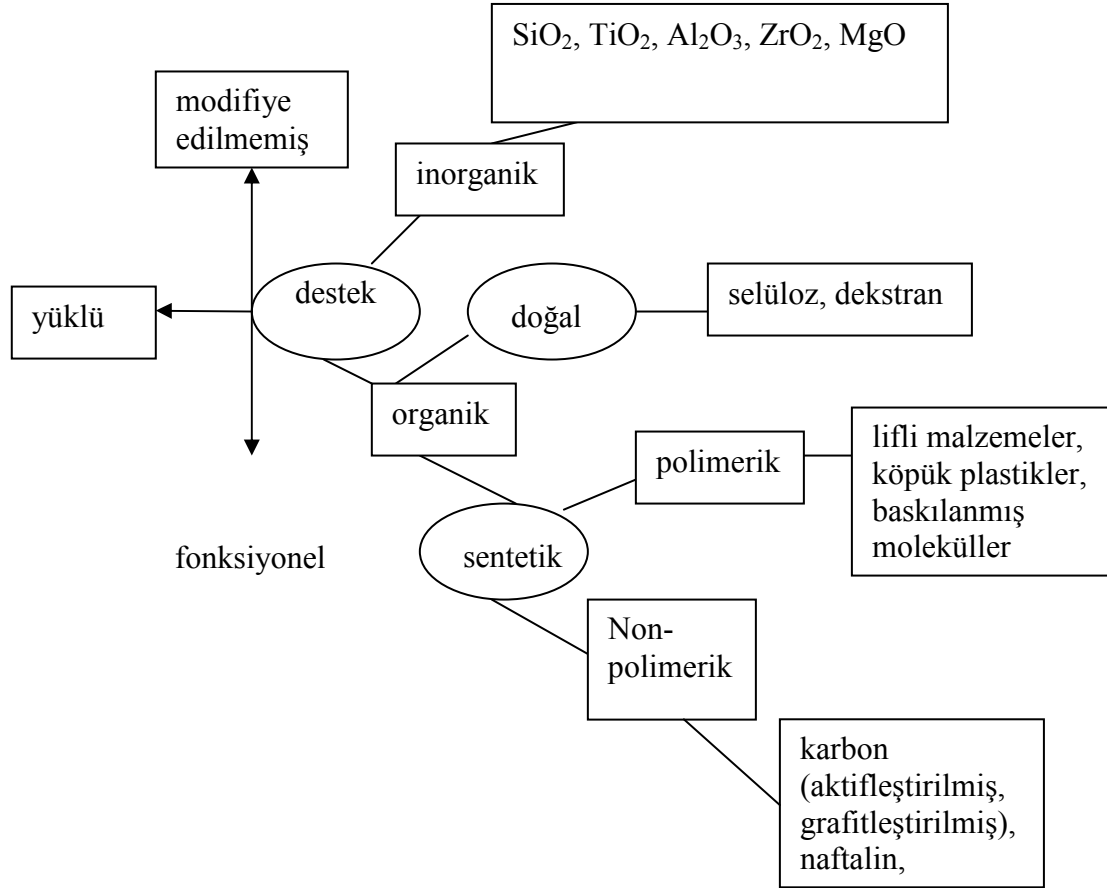
Katı faz ekstraksiyonu katı faz içinde gaz, sıvı veya akışkan faz arasında seçilen analitin ayrılmasını içerir (Poole,2003). Katı faz ekstraksiyonunun başlıca hedefi, miktar zenginleştirme, matriks uzaklaştırma (ayırılma) ve ortam değiştirme (örnek matriksten farklı çözücü veya gaz fazında transfer)'dir (Liska,2000; Camel, 2003). Katı faz ekstraksiyonu metodu 3-4 basamak ardarda gelen

- Uygun çözücü ile katı sorbentin durumu, örneğin sorbentten geçirilmesi,
- Katı fazda çözücü ile yıkama (analitlerin yerini almaksızın)
- Ve sonuç olarak uygun çözücü kullanarak ilgili analitin işlemidir (Prasada Rao and Kala, 2004; Prasada Rao et al., 2006; Prasada Rao et al., 2004).

Katı faz ekstraksiyonu genellikle kesikli sisteminde, farklı seçicilikte geniş farklılık gösteren materyallerle (örneğin değiştirilmiş silika-bazlı materyaller gibi) yapılmıştır (Rodrigues et al., 2007; Draper, 2001). Katı faz ekstraksiyonu, örnek hacmin seçicilik kaybı olmaksızın indirgenmesine, örnek hatası azaltılmasına ve organik çözeltiler kullanılmasına imkan sunar (Rodrigues et al., 2007; Fritz and Macka, 2000; Liska, 2000; Pichon, 2000). Diğer taraftan devamlı katı faz ekstraksiyonu, pestisit ve pestisit indirgenme ürünlerinin eşzamanlı multianalit belirlenmesi sıvı kromatografisi- art arda kütle spektrometrisi (LC-MS/MS) kombinasyonu içinde başarı ile yapılmıştır ( Hogenboom et al., 2000; Asperger et al., 2002; Freitas et al., 2004; Kampioti et al., 2005). Bunun avantajları otomasyon, zaman ve çalışma kurtarma ve üretilebilirlik düzeltme, doğruluk ve seçicilik içerir. Katı faz ekstraksiyonu ile LC-MS/MS birlikteliği, pestisitlerin geniş oranlı analiz için bebek yiyeceklerinde (Leandro et al., 2006), sütte (Bogialli et al., 2006), toprak örneklerinde (Ib'anez et al., 2005), insan idrarında (Olsson et al., 2004), yiyecek (Schermerhorn et al., 2005) ve meyve sularında (Grujic et al., 2005) incelenmiştir (Rodrigues et al., 2007).

Sorbentler inorganik-bazlı olanlar [silika jel ( $\text{SiO}_2$ ), alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ) ve diğer oksit türleri], organik bazlı olanlar [doğal polimerler olduğu kadar sentetik polimerler, iyon baskılı polimerler], inorganik-organik hibrit

materyaller [ $C_{18}$ -silika] olarak sınıflandırılabilir (Rao et al., 2006). Şekil 2.1.'de katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentler gösterilmiştir.



**Şekil 2.1. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentler (Rao et al., 2006).**

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan  $C_{18}$ -silika sorbentler ve öteki benzer matrisler, geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre daha hızlı, basit ve ekonomiktir (Yang et al., 2007; Mahoney and Al-Delaimy, 2001).

Birkaç polimerizasyon metodu moleküler baskılanmış polimer taneciklerini katı faz ekstraksiyonu için hazırlamada kullanılabilir. Geleneksel polimerizasyonlar çok geniş olarak moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanmasına benzerdir. Tipik olarak yapının karmaşık reaksiyonu, fonksiyonel monomerler, bağlanma işlemi, başlatıcı ve çözelti bir tüpe eklenir. Karışım azot ile temizlenir, oksijen uzaklaştırılır ve tüp vakum

altında işaretlenir. Polimerizasyondan sonra, uygun koşullar altında moleküler baskılanmış polimer tanecikleri öğütülür, elenir ve seri şekilde tekrarlanarak tamamlanır. Metotta bu takım işlemler basit bağlantılı sentezler için ve reaksiyon durumlarının kolay kontrolü için yapılır. Ne yazık ki bu taneciklerin kromatografik performansları genellikle tatmin edilmeyen dengesiz büyüklük ve hacimler oluşturur. Bu yüzden işlemler sıkıcıdır ve zaman kaybına neden olur. Moleküler baskılanmış polimerlerin düşük özellikleri, onların endüstriyel ürün oluşunu engeller ve sadece analitik laboratuvarlarda kullanımına olanak sağlar (Martin-Esteban, 2001).

Moleküler baskılanmış polimerler, katı faz ekstraksiyonu ile üç farklı baskılama tekniği ve hazırlık için farklı metotlar ile sentezlenebilir. Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması için en geniş kullanılan teknik non-kovalent baskılamadır (Sellergren, 2001). Bu prosede, kompleks şablonu ve fonksiyonel monomerler non-kovalent etkileşimle birbirini etkileyerek biçimlenir (hidrojen bağı, elektrostatik güçler, Van der Waals etkileri veya hidrofobik ilişkiler gibi). Bu non-kovalent baskılama birkaç avantajı, kolay monomer kompleksi hazırlama ve polimerden kolay uzaklaştırma, moleküler baskılanmış polimerlere hızlı bağlanma ve bunların hedef moleküllere muhtemel uygulamasını içerir (Komiya et al., 2003). Diğer teknik moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması için kovalent baskılamadır. Kompleks, fonksiyonel monomer ve polimerizasyon öncesi yapının kovalent bağlantısı oluşturulur. Uzaklaştırmadan sonra yapı kimyasal reaksiyon ile uzaklaştırılır. Bu tekniğin en önemli avantajları monomer/yapı kompleksleri stokiyometrik ve dengede olması ve polimerizasyon durumlarının farklılıklarının kullanılabilir olmasıdır (Wulff and Sahan, 1972). Yazık ki monomer/yapı komplekslerinin sentezi zahmetli ve daha az ekonomiktir. Ayrıca ayrılma yavaştır ve yapıya bağlanma kısıtlıdır (He et al., 2007). Üçüncü teknik ise kovalent ve non-kovalent baskılamanın birleşimidir. Bu semi-kovalent baskılama olarak bilinir. Bu teknikte polimerlerin hazırlanması kovalent baskılamaya benzerken, konuk bağlanmada non-kovalent etkileşimleri kullanılır (Withcombe et al., 1995). Bundan dolayı semi-kovalent baskılama, kovalent ve non-kovalent tekniklerinin önemli avantajlarını bünyesinde birleştirir. Dengede olma ve stokiyometrik kompleks oluşu kovalent baskılamadan, hızlı konuk bağlanması non-kovalent baskılamadan gelir (He et al., 2007).

Moleküler baskılı polimer içeren katı faz ekstraksiyonu tekniği çoğu kez moleküler baskılı katı faz ekstraksiyonu gibi hızlı geliştirilen popüler araçlardır (Yang et al., 2007; Yang et al., 2006). Baskılama tekniği non-kovalent veya tersine çevrilebilir kovalentten birisi ön polimerizasyon basamağı boyunca, baskı molekülü ve uygun fonksiyonel monomerler arasında gelişmeye dayanır (Yang et al., 2007; Andersson, 2000; Frandsen et al., 2002).

Moleküler baskılı katı faz ekstraksiyonu, ilaç, gıda ve diğer gerçek örnekler ile çalışmaların olduğu, biyolojik ve çevresel örneklerden bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılır (He et al., 2007).

Moleküler baskılı katı faz ekstraksiyonu, sigara içen ve içmeyenlerin saçları arasından nikotini direk seçici ekstraksiyonunu ve özellikle sigara içmeyenler için çevresel sigara içme keşfine etkisi, başarı ile uygulanmıştır (Yang et al., 2007).

### **2.3. Moleküler Baskılama**

#### **2.3.1. Moleküler baskılama ve tarihçesi**

İhtiyaçlar doğrultusunda bilim adamları çalışmışlar ve seçilen moleküllerin ayrılması konusunda önemli bulgulara ulaşmışlardır. 1970 yılında Gunter Wulff ve arkadaşları genel baskı yapma olasılığı veya istenilen molekülün yani hedef molekülündeki baskılanmayı araştırmışlardır. O zamandan bu yana baskı etrafında kendilerini oluşturacak doğru yapılar meydana getirmeye ve daha sonra baskıyı yapıdan serbest bırakacak durumları bulmaya çalışmaktadırlar (Bradley, 1994).

Wulff ve çalışma arkadaşları 1977'de ilk olarak karbonhidratlar, aminoasitler ve bunların türevleri için kovalent baskılama ile ilgili çalışmaları yapmışlardır. Mosbach ve grubu ise daha yaygın olarak kullanılan non-kovalent baskılama ile optik olarak enantiyomerlerin ve biyomoleküllerin çözülmesi üzerine çalışmışlardır (Biju et al., 2003; Büyüktiryaki, 2005; Komiyama et al., 2003; Sellegren, 2001; Daniel et al., 2005).

Doğada moleküler tanımlama, örneğin antibadiler, enzimler ve reseptörlerde biyolojik aktivitede belli bir rol oynar. Birkaç bilim adamı seçici ve çok daha seçici tanımlama sistemlerinin nasıl gelişeceğini araştırmıştır. Moleküllerin uzaysal

düzenlenmesiyle bağlanma bölgelerine ve orada konaklayacak maddelere eş şekli olan yuva elde etmişlerdir. Yuva formu olarak, düşük moleküler ağırlıklı zincir ya da kafes sistemleri, örneğin krovn eterler, siklodekstrin, sipiteyt, siklopan ya da konkav moleküllerin kullanılabileceğini göstermişlerdir. Benzer yuva sentetik polimerlerde de meydana gelebilmiştir. Çapraz bağlı polimerler bir baskı gibi etkisi olan bir molekül ya da iyon çevresinde şekillenmiş ve bu baskı daha sonra uzaklaştırılmıştır (Birlik,2003; Wulff, 1995).

Moleküler baskılama teknolojisi kromotografi, kataliz araştırması, biyosensör teknolojisi ve suni antibadi üretim alanlarına çalışma imkanı sunmaktadır (Birlik,2003; Wulff, 1995).

### **2.3.2. Moleküler baskılama prensibi ve tekniği**

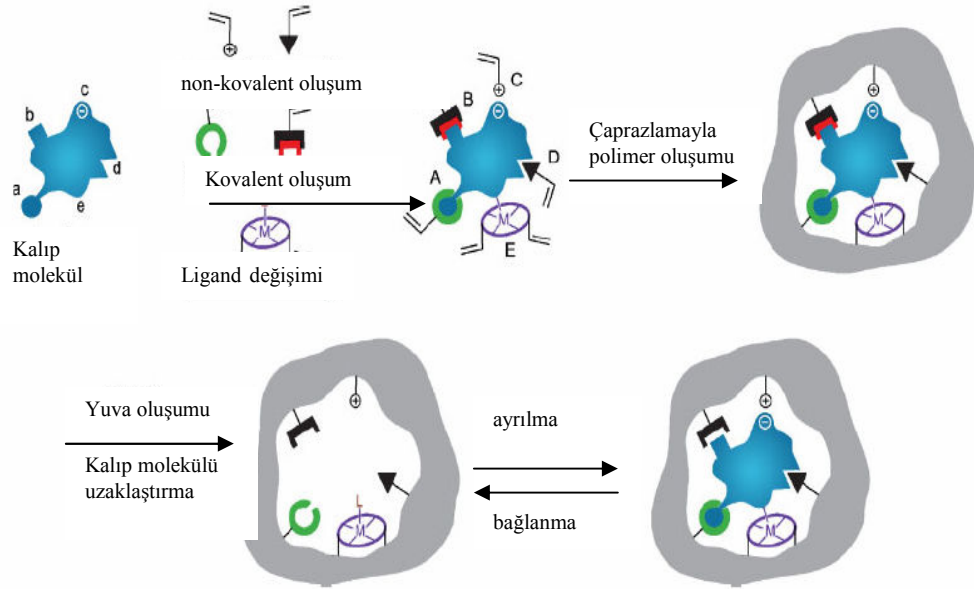
Moleküler baskılama, seçilen moleküller için seçici tanıma bölgeleri bulunduran polimerlerin hazırlanmasında kullanılan bir tekniktir (Büyüktiryaki,2005).

Moleküler baskılama tekniğinde fonksiyonel monomerler, baskılanacak molekül ile polimerize edilmeden önce ve polimerizasyon sırasında çapraz bağlayıcı varlığında moleküller etkileşime geçer. Reaksiyon sonucunda büyük oranda çapraz bağlı polimer oluşur. Baskılanan molekülün polimerden uzaklaştırılması sonunda polimerde seçici yuva elde edilmiş olur. Bir karışımda baskılanan molekül polimere seçici olarak tekrar da bağlanabilir (Biju et al., 2003; Ersöz vd., 2004; Say vd., 2003; Say vd., 2003; Daniel et al., 2003; Rao et al., 2004; Büyüktiryaki, 2005).

Baskılanan polimerin uzaklaştırılması ve baskılanan molekülün tekrar bağlanması sırasında olan olayları şu şekilde özetleyebiliriz;

- a) Reaksiyon sırasında baskılanan molekül ile monomerin baskılama bölümleri arası etkileşimler gerçekleşir. Polimer matriksi içinde hazırlanan bağlanma bölgeleri, fonksiyonel grupların şekil ve boyutunda analiti tamamlayıcı özellikte olmalıdır. Böylece kararlılık elde edilmiş olur.
- b) Baskılanan molekülün uzaklaştırılmasında baskılanan molekülün ayrılması için uygun şartlar sağlanır ve tamamına yakını uzaklaştırılmaya çalışılır.

- c) Baskılanan molekülün tekrar bağlanması sırasında, bağlanmanın çok hızlı ve çok seçici olması sağlanmalıdır (Büyüktiryaki, 2005).

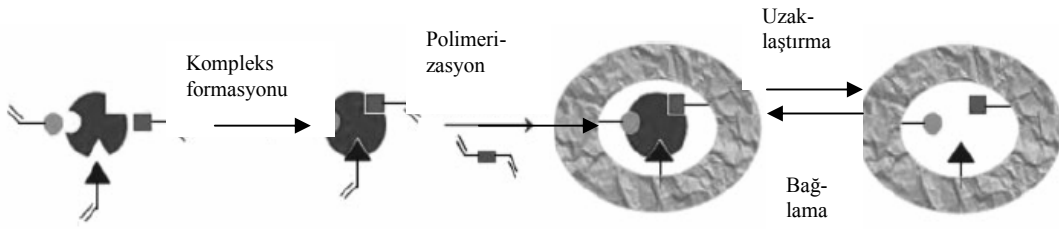


**Şekil 2.2. Moleküler baskılama tekniğinin şematik gösterimi (Alexander et al., 2006).**

Şekil 2.2.'ye göre olaylar şu şekilde özetlenebilir, fonksiyonel gruplar içeren polimerleşebilen uygun monomerler, kalıp ya da başka bir deyişle hedef moleküle kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturur. Monomer-kalıp kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir. Yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Kalıp moleküle ait yapıdaki yuva meydana getirilir (Karabörk, 2007).

### 2.3.3. İyon baskılama

İyon baskılama, moleküler baskılamaya benzer. Hedef molekül olarak iyon kullanılmaktadır (Meeusen et al., 1989).



**Şekil 2.3. İyon baskılama tekniğinin oluşumunun gösterimi (Zhang et al., 2006).**

Metal iyonunun baskılanmasında, metal katyonu fonksiyonel monomer ile karıştırılarak kompleks oluşumu sağlanır. Çapraz bağlayıcı ile kopolimerizasyon gerçekleştirilerek, metal iyonu asidik çözeltiler yardımıyla uzaklaştırılır. Baskılanan molekülde seçici yuvalar oluşur ve bağlanma analit büyüklüğü ve şekliyle uyumludur (Baghel et al., 2007).

Anuradha ve arkadaşları, bakırın seçici tanınması için, metal iyon baskılı nano gözenekli polimerin sentez ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Yararlanılan metal iyon baskılı polimerler hedef metal iyonu için yüksek seçiciliğinden dolayı değişik alanlardaki önemini göstermişlerdir (Baghel et al., 2007).

Feng ve arkadaşlarının çalışmasında ise atık sularda ağır metallerin uzaklaştırılması için silika çekilerek hazırlanmış gözenekli yapı kullanılmıştır. Atık suların iyileştirilmesinde yeni biyosorbentin etkisini değerlendirmek için bakır iyonunu,  $\text{Cu}^{2+}$ , model metal iyon olarak seçmişlerdir. Baskılanmış kompozit çözelti  $\text{Cu}^{2+}$ 'nın adsorpsiyonu için hızlı kinetikler sunmuştur (Li et al., 2007).

Bilim adamları bakır iyonu haricinde nikel iyonu gibi birçok metal iyonu kullanılmıştır. Su ve arkadaşları yüzey moleküler baskılı adsorban ile  $\text{Ni}^{2+}$ 'nın biyosorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır (Say vd., 2004).

Kosuke ve arkadaşları, metal iyon seçici membranı, yüzey moleküler baskılama ile hazırlamışlardır ve yüzey moleküler baskılama tekniğini ilk kez bir iyon seçici polimerik membranının hazırlığında kullanmışlardır (Araki et al., 2005).

Birlik ve arkadaşları, Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarına seçici yuvalara sahip polimerik sorbentlerle sentetik sulardan krom iyonlarının uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Cr(III)-baskılı polimerler moleküler baskılama tekniğine göre hazırlanmıştır. Cr(III)- baskılı sorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerine krom iyonun başlangıç derişimi, ortamın pH etkileri ve adsorpsiyon denge süresi incelenmiştir. Ayrıca Cr(III)-baskılı polimerlere Co(II), Ni(II), Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır (Birlik vd., 2007).

Moleküler baskılı polimerlerin hazırlanmasında, baskı olarak anyon da kullanılabilir (Baghel et al., 2007). Say ve arkadaşlarının çalışma içeriğinde spesifik bir polimer hazırlamışlardır. Bu polimerin metakrilohistidin-Ni(II)-CN<sup>-</sup> olduğu ve özellikle siyanür iyonunun fark edildiğini belirlemişlerdir. Çalışmalarında, nikel(II)-metakrilohistidin dihidrat kompleks monomeri sentezlemiş ve sonra KCN ile reaksiyona sokmuşlardır. Polimerizasyon sonrası, CN<sup>-</sup> iyonu metakrilohistidin-Ni(II)-CN<sup>-</sup> polimerinden uzaklaştırmışlar ve mikrotanecikleri, CN<sup>-</sup> iyon baskılı metal-şelat polimeri haline getirmişlerdir. CN<sup>-</sup> baskılı metal-şelat polimerinin adsorpsiyon kapasitesinin dikkate değer kaybı olmaksızın birkaç defa kullanılabilirliğini incelemişlerdir. CN<sup>-</sup> baskılı mikrotaneciklerin adsorpsiyon kapasitesini, baskısız mikrotanecikler ile karşılaştırdıklarında, CN<sup>-</sup> baskılı mikrotaneciklerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermişlerdir (Say vd., 2004).

Fujiwara ve arkadaşları çalışmalarında, yoğunlaştırılmış fosfat baskılı yapılar üzerinde çalışmışlardır (Fujiwara et al., 2000). Başka bir çalışmalarında da oleylamin kullanılarak yüzey polimerizasyon tekniği ile inorganik anyon baskılı polimerler incelemişlerdir. Yüzey baskılama polimerizasyon yöntemi ile demir-siyanit anyon baskılı mikroküreler hazırlamışlardır. Demir-siyanit baskılı mikrokürelerin baskısız mikrokürelerden 200 kat daha seçici olduğunu tespit etmişlerdir (Fujiwara et al., 2003).

Fujiwara ve arkadaşları, yüzey baskı polimerizasyon metodu ile yoğunlaştırılmış fosfat baskılı reçineler hazırlama üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Yoğunlaştırılmış fosfat baskılı reçineler yüzey baskılı polimerizasyon yöntemi ile oleylamin fonksiyonel yüzey aktif madde, oleylalkol ko-yüzey aktif madde, divinilbenzen matriks formülü monomer ve tripolifosfat, pirofosfat ve fosfat kalıplar olarak hazırlanmıştır.



Tripolifosfat baskılı reçineler sadece yüzey aktif madde olarak oleylamin kullanıldığı zaman, baskı etkisi gözlenmemiştir. Bununla birlikte tripolifosfat baskı kullanımı ile sadece ko-yüzey aktif madde olarak oleylamin ve oleylalkol veya polietilen glikol monooleyleter (PGME) ile kullanımını başarmışlardır. Böyle hazırlanmış baskı reçine, baskı molekülünü baskısız reçineden daha etkili adsorpladığı belirtilmiştir. Reçine hazırlamada ko-yüzey aktif madde olarak kullanılan oleylalkol PGME (n=2,10) kullanımı ile hazırlanandan daha yüksek adsorptivite göstermiştir. Aynı zamanda fosfat, pirofosfat ve ferrosiyanit gibi diğer anyonların adsorpsiyonu da tripolifosfat baskılı reçinesinde incelemiştir. Pirofosfat ve ferrosiyanit iyonları baskılı reçineleri baskısız olanlardan daha etkili adsorplamıştır. Diğer taraftan tripolifosfat, fosfat ve pirofosfat baskılı reçineleri baskısız reçinesinden daha az adsorptivite gösterdiğini belirlemiştir (Fujiwara et al., 2000).

## **2.4. Moleküler Baskılama Birimleri**

### **2.4.1. Baskı molekül**

Moleküler baskılama tekniğinde önemli parametrelerden biri baskılanacak molekülün özellikleridir. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- a) Baskılanacak molekülün kolay polimerleşmesi ve bunun için uygun yapıda olması,
- b) Farklı şartlarda kararlılığını sürdürebilmesi,
- c) Uzaklaştırma işleminde reaksiyonu engelleyecek şartları sağlamaması,
- d) Eser miktarlarda dahi olsa özelliklerini yitirmemesi

olarak sayılabilir (Büyüktiryaki, 2005; Cormack and Elorza, 2004; <http://ak-sellergren.infu.uni-dortmund.de/>).

### **2.4.2. Fonksiyonel monomerler**

Fonksiyonel monomerler baskılanan bağlanma bölgelerine bağlanma etkileşimiyle ilgilenir. Başlıca istenen özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- a) Genellikle miktarının çok olması,

- b) Baskılanacak molekül ile uyuşması,
- c) Polimerleşmesi her ortamda kolay olmasıdır (Büyüktiryaki, 2005).

Fonksiyonel monomerlere örnek olarak, metakrilik asit (TFMAA), 1-vinil imidazol, akrilamit.....verilebilir(Cormack and Elorza, 2004).

### 2.4.3. Çapraz bağlayıcı

Baskılanmış polimerde çapraz bağlayıcı özellikle baskılanmış molekülün bağlanma yerlerinin kararlılığı için önemlidir. Kalıcı gözenekli yapı elde etmek için yüksek çapraz bağlanma oranı istenir. Yüksek çapraz bağlanma ile hem baskılanmış molekül çözücüde çözünmez hem de kullanım daha kolaylaşmış olur. Yüksek çapraz bağlanma için ise çapraz bağlayıcı ile fonksiyonel monomerin uyumu gereklidir (Büyüktiryaki, 2005; Cormack and Elorza, 2004). Çapraz bağlayıcı, oluşturulan bağlanma yerlerinden uzaklaştırma işleminden sonra kararlı ve bağlanan yapıyı hafızada tutan polimer yapının oluşması için kullanılır (Idizak et al., 2001).

Başlıca kullanılan çapraz bağlayıcılar p-divinilbenzen (DVB) ve etilenglikol dimetakrilat (EDMA) olarak söylenebilir (Cormack and Elorza, 2004).

### 2.4.4. Çözücü

Çözücü seçimi baskılama türüne göre değişiklik gösterir. Örneğin kovalent bağlanmada tüm bileşenlerin kolayca çözüldüğü bir çözücü tercih edilmelidir. Kloroform bu özelliklere sahip olduğundan iyi bir örnek teşkil eder. Baskılanan molekül, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı gibi bileşenler tek fazda bulunmalıdır. Böylece uygun gözenek yapısı oluşturulur. Oluşturulan makro gözenekli yapıda gözenek yapısını, seviyesini, morfolojisini ve gözenek hacmini kontrol edebiliriz. Ayrıca çözücü baskılanan molekül ile fonksiyonel monomer arası kompleksleşmeyi arttırması gibi özelliklere de sahiptir. Çözücü reaksiyon olurken sıcaklığı her alanda aynı tutması ile bölgesel sıcaklık artışlarını da önler. Böylece reaksiyonun sağlıklı bir şekilde devamı sürdürülmüş olup yan reaksiyonların oluşumu önlenmiş olur (Büyüktiryaki, 2005; Komiyama et al., 2003).

Genellikle sentez için polar olmayan organik çözücülerin kullanıldığı baskılanmış moleküller, polar organik çözücülerin kullanıldığı baskılanmış moleküllerden daha iyi seçiciliğe sahiptir (Yu and Mosbach, 1997).

#### **2.4.5. Başlatıcı**

Farklı reaksiyonlar için farklı başlatıcılar tercih edilebilir. Taşınması gereken en önemli özellik aktif olma özelliğidir. Yaygın olarak kullanılan başlıca başlatıcılara örnek olarak benzoilperoksit (BPO) ve azobisisobutironitril (AIBN) verilebilir (Cormack and Elorza, 2004).

#### **2.5. Moleküler Baskılama Çeşitleri**

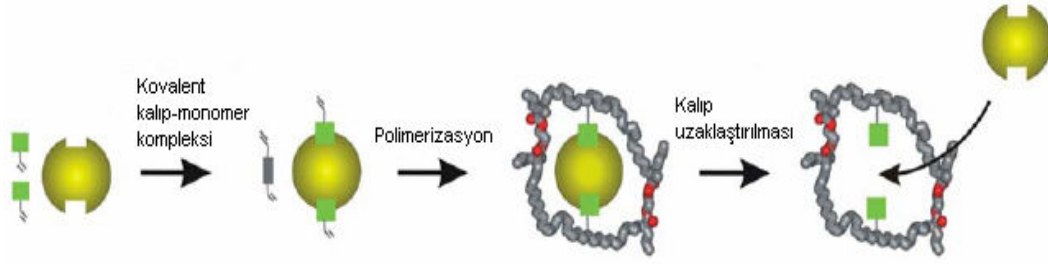
- a) Kovalent bağlanma,
- b) Non-kovalent bağlanma

olarak ikiye ayrılır.

##### **2.5.1. Kovalent bağlanma**

Baskılanacak molekül ile fonksiyonel monomer arasında kuvvetli ve tersinir bir reaksiyon söz konusu ise bu tür bağlanma şekli kovalent bağlanma şeklindedir. Reaksiyon etkili olup uygun şartlar oluşturulduğunda baskılama etkisini kaybetmeden kolayca kaldırılabilir olmalıdır (Kriz et al., 1997).

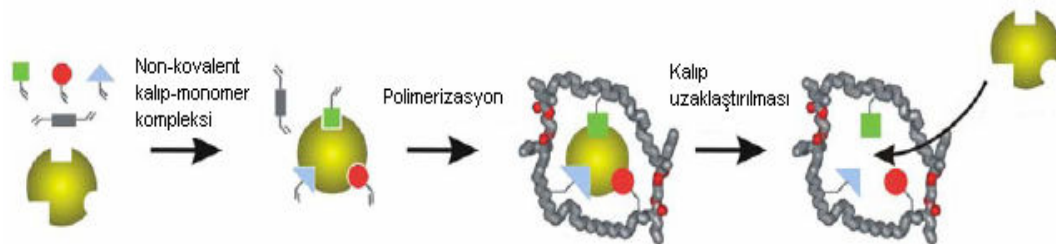
Monomer-kalıp molekül kompleksi oldukça kararlıdır, stokiometrik oranlarda gerçekleşir ve homojen bir dağılım sağlar. Polimerizasyon koşulları yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH ve polar solventler için istenildiği gibi uygulanabilir. Çünkü kararlılık sözkonusudur (Ikegami et al., 2004).



**Şekil 2.4. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü (Karabörk, 2007).**

Kovalent bağlanmanın dez avantajının çokluğu nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Monomer-kalıp molekül sentezinde sıklıkla sorunlar çıkabilmektedir ve sentez pek de ekonomik değildir. Hedef molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı sınırlıdır (Kriz et al., 1997; Sellegren et al., 1988). Ayrıca polimeri kullanarak kalıp tanıma basamağında kalıp ile polimer arasında kovalent bağ oluşumu genellikle yavaş bir basamakta gerçekleştiği için ve kromotografik ayırmalarda polimer sabit ve analit arasında hızlı bir etkileşim gerçekleştiğinden zayıf kromotografik sonuçlar elde edilir. Kovalent bağ oluşumu nedeniyle bağlanma kinetikleri yavaştır (Caro et al., 2002; Steinke et al., 1995).

### 2.5.2. Non-kovalent bağlanma



**Şekil 2.5. Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü (Karabörk, 2007).**

Moleküler baskılama sırasında kovalent bağlanmanın yanı sıra non-kovalent bağlanma da gerçekleşebilir. Kovalent bağlanmaya oranla daha zayıf olsa da çok yönlü bağlanma gerçekleştirilmesi ile cazip özellik oluşturmaktadır. Bu özelliği sayesinde kısa zamanda çok farklı bağlanma olanakları sunabilir (<http://www.smi.tu-berlin.de/story/MIT.htm>). Kompleks oluşumunda hidrojen bağı, iyonik, hidrofobik etkileşimler ile metal koordinasyonu gibi zayıf etkileşimler olur (Kriz et al., 1997). Dolayısıyla da kolay uzaklaştırılabilir özelliğe sahip olur.

### **2.5.3. Kovalent bağlanma ile non-kovalent bağlanmanın avantajları ve dezavantajları**

Kovalent bağlanmada baskılanacak molekülün bağlanması ve uzaklaştırılması yavaştır, hedef molekül uzaklaştırılması zor ve uzaklaştırıldıktan sonra baskılama etkisi azalır. Ayrıca baskılanacak molekül ile fonksiyonel monomer uyumu zordur. Non-kovalent bağlanmaya oranla bunca dezavantajı bulunmasına rağmen non-kovalent bağlanmaya oranla sağlanması gereken şartlar oldukça geniş ve serbesttir (Büyüktiryaki, 2005). Non-kovalent bağlanma enzim-substrat bağlanmalarına benzer (Sellegren et al., 1998). Hangi tür bağlanmanın daha uygun olduğuna karar vermek için o anki duruma göre değerlendirmeler yapılarak karar verilmelidir.

Moleküler baskılama yönteminin kullanıldığı ilk yıllarda temel kavramların gelişmesi ve baskılanmış polimerlerin optimize edilmesi kovalent etkileşimlerle gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları non-kovalent etkileşimler uygulamadaki kolaylıkları nedeniyle daha cazip hale gelmiştir. Bununla beraber, kovalent etkileşimlerde monomer ile kalıp arasında belirli bir stokiometrik oran vardır. Non-kovalent etkileşimlerde bağlanma sabitleri daha düşüktür ve baskılama işlemi sırasında monomerlerin bağlanma bölgelerinin ortamda fazlasıyla bulunması istenir. Sonuçta oluşan polimerdeki bağlanma bölgeleri boşlukların içerisine tam olarak yerleşemez. Özellikle katalitik uygulamalarda ve kromatografik amaçlı çalışmalarda bu durum bir engel olarak görülmektedir (Wulff and Poll, 1987).

## 2.6. Polimerik Sorbente Adsorplanan Metal İyonu Miktarı Tayini

Anyonların polimerik tanecikler tarafından adsorplanması, anyon çözeltisi ve polimerik sorbentin bir süre karışması ile gerçekleştirilir. Karıştırma süresi sonunda çözelti ve polimerik patiküller santrifüjlenerek ayrılırlar. Çözeltide kalan anyon derişimi ultraviyole spektrofotometresi ile tayin edilir (Birlik, 2003).

## 2.7. Işın (Elektromagnetik Dalga )

Elektromagnetik ışınma uzayda çok büyük bir hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromagnetik ışınmanın en çok karşılaşılan türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı şeklinde algıladığımız infraret (kırmızı ötesi) ışınlarıdır; x-ışınları, ultraviyole (mor ötesi), mikrodalga ve radyo ışınları ise elektromanyetik ışınmanın diğer türleridir. Elektromagnetik ışınmanın interferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) gibi davranışlarını tanımlamak için dalga özelliğinden yararlanılır. Bir metal yüzeyden ışınma ile elektronlarının koparılması (fotoelektrik olay) ve ışınma enerjisinin bir madde tarafından absorpsiyonu (soğurulması) ve emülsiyonu (yayılması) olaylarını açıklamak için ise dalga modeli yetersiz kalır. Bu olayları açıklamak için ışınmanın tanecik özelliklerini gözönüne almak, yani elektromagnetik ışınmayı enerji taşıyan ve foton adı verilen tanecikler olarak düşünmek gerekir. Işınmanın madde ile etkileşmelerini açıklayabilmek için bu iki model, dalga ve tanecik modelleri, bir arada düşünülmelidir. Bu iki modelin çelişmezliği ve birbirini tamamladığı dalga mekaniği ile kanıtlanmıştır (Yıldız vd., 1997).

### 2.7.1. Işının dalga karakteri

Pek çok amaç için elektromagnetik ışın, yayılma eksenine ve birbirine dik açılarda olan, aynı fazda yayılan sinüs salınımları şeklindeki elektrik ve magnetik alanların varlığı ile tanımlanmıştır (Skoog et al., 1997). Dalga karakterinin sonucu şu özellikler görülür;

- Işının Dalga Boyu; Bir ışının dalga hareketinin ard arda gelen iki maksimumu arasındaki doğrusal uzaklığa o ışının ‘dalga boyu’ denir ve  $\lambda$  ile gösterilir.

Dalga boyu metre, santimetre, milimetre, mikron ( $\mu$ ), nanometre (nm), angstrom ( $\text{A}^0$ ), pikometre gibi çeşitli birimlerle verilebilir (Yıldız vd., 1997).

$$1 \text{ cm} = 10^4 \mu = 10^7 \text{ m}\mu = 10^8 \text{ A}^0$$

$$1 \text{ m}\mu = 1 \text{ nm}$$

b) Işığın Periyodu; Bir ışığın periyodu, dalga hareketinin ard arda gelen iki maksimumunun sabit bir noktadan geçmesi için gerekli olan zamandır ve  $p$  ile gösterilir (Skoog et al., 1997).

c) Işığın Frekansı; Bir ışığın saniyedeki periyot sayısına  $1 / p$  ye o ışığın 'frekansı' denir ve  $\gamma$  ile gösterilir. Birimi hertzdir(Hz) (Skoog et al., 1997).

Bir ışığın frekansı içinden geçtiği ortama bağlı değildir. Sadece kendisini meydana getiren kaynağa bağlıdır (Yıldız vd., 1997).

d) Işığın Hızı; Her çeşit ışığın vakumdaki hızı hep aynıdır ve  $C$  ile gösterilir (Skoog et al., 1997).

$$C = \gamma \lambda = 3.10^{10} \text{ cm/s}$$

Işın saydam ortamlardan (maddelerden ) geçer ve hızında bir azalma olur. Bu azalma ortamın kırılma indisi ile ilgilidir. Söz konusu ortamda veya maddede ışığın hızı ne kadar azalır, kırılma indisi o kadar büyük olur (Yıldız vd., 1997).

e) Dalga Sayısı; Bir ışığın dalga boyu santimetre ile gösterilmek üzere  $1 / \lambda$  ya 'dalga sayısı' denir ve  $\dot{u}$  ile gösterilir (Skoog et al., 1997).

$$\dot{u} = 1 / \lambda = u / C \text{ cm}^{-1}$$

f) Işığın Kırınımı; Başka dalgalar gibi ışın dalgaları da bazı şartlarda birbirini etkiler. Bazen kuvvetlendirme olmakla birlikte bazen ise tam bir sönümlenme olabilir.

Örneğin; Bir ekran üzerinde bulunan iki küçük delik monokromatik bir kaynak ile aydınlatılırsa, bu iki delik her bakımdan birbirlerinin aynı ışın kaynağı gibi davranır ve her tarafa ışınlar yayar. Bunlardan çıkan ışınlar faz farklarına göre bazı yerlerde birbirlerini söndürür ve karanlık noktalar meydana getirirler, bazı yerlerde ise birbirlerini şiddetlendirir ve parlak noktalar meydana getirirler (Skoog et al., 1997).

### 2.7.2. Işımanın tanecik karakteri

Işıma ile madde arasındaki bazı etkileşimleri anlamak için ışımının, foton adı verilen enerji paketlerinden oluştuğunu varsaymak gerekmektedir (Yıldız vd., 1997). Bir fotonun enerjisi, ışımının frekansına bağlıdır ve

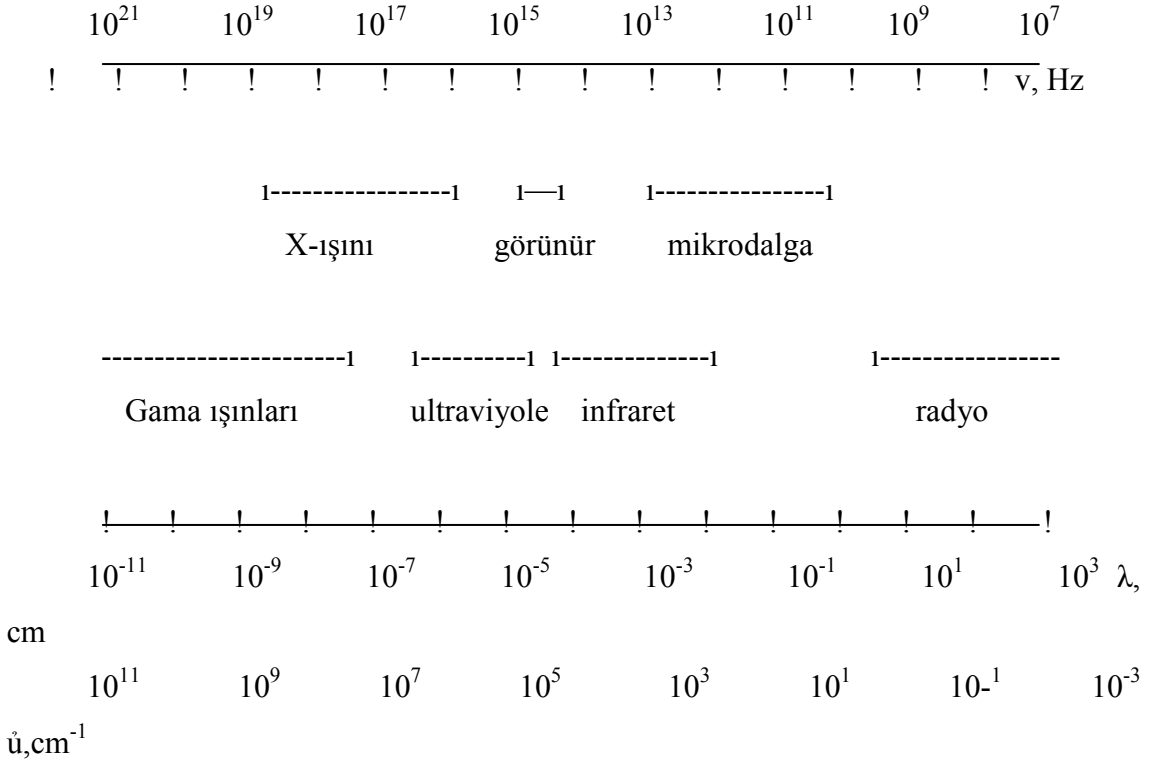
$$E = h \gamma$$

eşitliği ile verilmiştir. Burada h, Planck sabiti olup  $6,63 \times 10^{-34}$  j.s. dir (Yıldız vd., 1997). Dalga boyu ve dalga sayısı cinsinden aynı eşitlik,

$$E = h.c / \lambda = h.c.\dot{\lambda}$$

şekline dönüşür (Yıldız vd., 1997). Burada frekans gibi dalga sayısının da enerji ile doğru orantılı olduğu görülür (Skoog et al., 1997).

### 2.7.3. Elektromagnetik spektrum



Şekil 2.6. Elektromagnetik spektrumda bölgeler (Skoog et al., 1997).



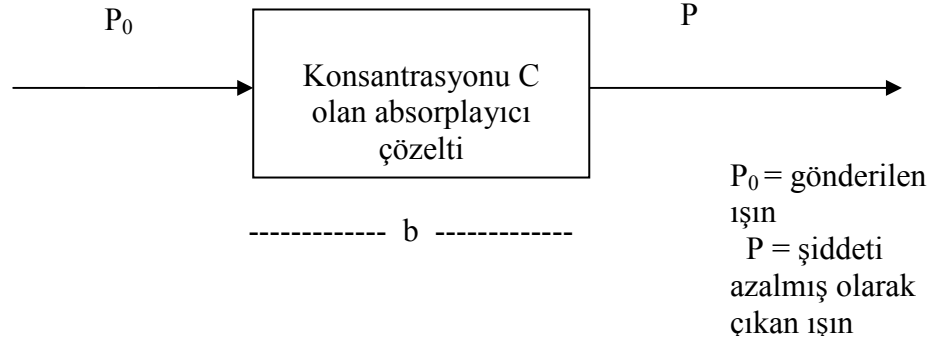
Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi elektromagnetik spektrum, çok geniş bir dalga boyu ve frekans (dolayısıyla enerji) aralığını içine almaktadır. Aynı şekil üzerinde, başlıca spektral bölgeler de gösterilmiştir. Spektral bölge ayrımları, her bölgedeki ışınları elde etme ve bu ışınları belirleme metodlarını esas almaktadır. Bölgeler arasında birçok örtüşmeler olduğu açıkça görülmektedir. İnsan gözünün duyarlı olduğu görünür bölgenin, diğer bölgeler yanında ne kadar dar olduğu dikkat çekmektedir (Skoog et al., 1997).

#### 2.7.4. Işının absorplaması

Spektroskopi dilinde absorpsiyon, saydam ortamda kimyasal bir türün elektromagnetik ışımının bazı frekanslarının seçimli olarak şiddetinin azaltılması sürecinin adıdır. Kuantum teorisine göre, her atom, iyon veya molekül kendine özgü bir takım enerji hallerine sahiptir. Bunların en düşük enerjili olanı 'temel hal'dir. Oda sıcaklığında pek çok tür temel halde bulunur. Bir ışımaya fotonu sözkonusu türün hemen yanından geçerken, fotonun enerjisi temel hal ile uyarılmış hallerden birinin enerjileri arasındaki farka tam olarak eşit ise, bu fotonun absorplanması mümkündür. Bu şartlarda, fotonun enerjisi, ilgili atom, molekül veya iyonla aktarılır, onu 'uyarılmış hal' adı verilen daha yüksek enerjili hale geçirilir (Skoog et al., 1997).

Kısa bir süre sonra, uyarılmış tür, fazla enerjisini ortamdaki başka türlere aktararak temel haline döner ki, buna durulma (relaksasyon) denir. Durulmaya uğrayan türün çevresinde hafif bir sıcaklık artışına yol açar (Skoog et al., 1997).

Durulma, uyarılmış türünün fotokimyasal bozunma sonucu başka bir türe dönüşmesi veya floresans ve fosforesans süreçleri ile ışımının geri alınması yolu ile de olabilir. Uyarılmış türünün ömrü çok kısa olduğu için, herhangi bir anda uyarılmış tür konsantrasyonunun ihmal edilebilecek kadar küçük olduğuna vurgu yapmalıyız. Ayrıca durulmaya bağlı sıcaklık artışı da genellikle ölçülemeyecek kadar küçüktür. Dolayısıyla, absorpsiyon ölçümü sırasında, ölçme yapılan sistemin özelliğindeki değişimin çok az olması da bir üstünlüktür (Skoog et al., 1997).



**Şekil 2.7.  $P_0$  başlangıç gücündeki bir ışının gücünün, litrede c mol absorplayıcı madde içeren b cm ışın yoluna sahip bir çözelti tarafından azaltılması.  $P < P_0$  (Skoog et al., 1997)**

Kabın çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar ve çözeltide asılı halde bulunabilecek taneciklerin neden olduğu saçılma gibi etkileşimler sonucu ortaya çıkan şiddet azalmaları dikkate alınmazsa  $P_0 \rightarrow P$  şiddet azalmasının nedeni sadece ortamdaki türlerin ışımayı absorplamasıdır (Yıldız vd., 1997).

$$T (\text{Geçirgenlik}) = P / P_0 \quad A = \log P_0 / P$$

eşitlikleri gerekli düzenlemelerle elde edilir (Yıldız vd., 1997).

### 2.7.5. Absorpsiyon spektrumları

Bir türün absorpsiyon özellikleri bir absorpsiyon spektrumu ile uygun şekilde gösterilir. Absorpsiyon spektrumu ışının şiddetinin dalga boyu, frekans veya dalga sayısı ile değişimini gösteren bir grafiktir. Işın demetinin şiddetinin azaltılmasının bir ölçüsü olan geçirgenlik ve absorbans terimleri (Skoog et al., 1997);

Geçirgenlik ( T ) = Geçen ışının gelen ışına oranıdır (Skoog et al., 1997).

$$T = P / P_0$$

Absorbans ( A ) = Gelen ışın şiddetinin geçen ışın şiddetine oranının logaritmasıdır (Skoog et al., 1997).

$$A = -\log T$$

$$A = \log P_0 / P$$

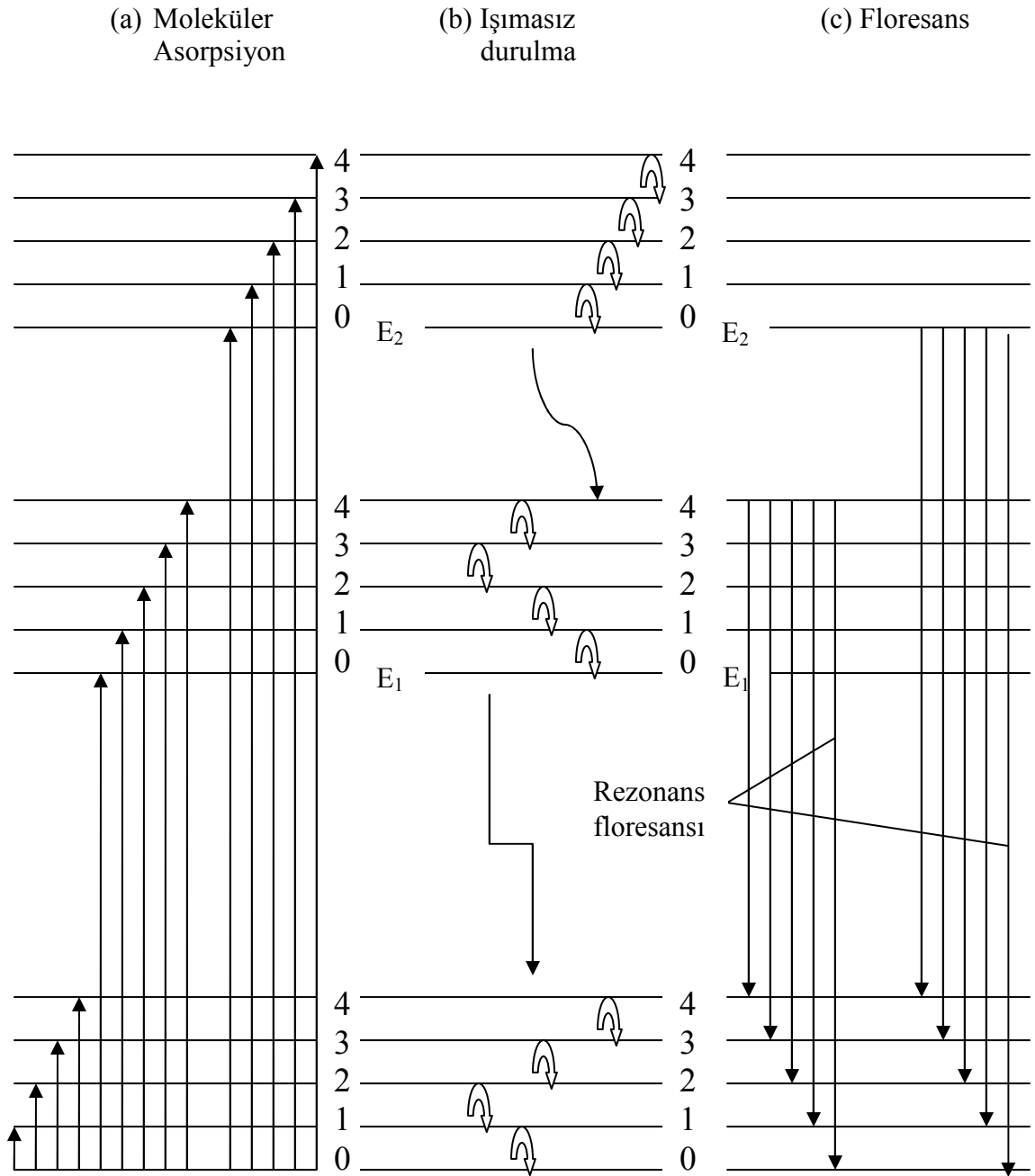
### **2.7.5.1. Atomik absorpsiyon**

Ultraviyole veya görünür bölgedeki polikromatik ışın demeti, gaz halinde atomların bulunduğu bir ortamdan geçerse, ışın demetindeki belli frekanslara sahip ışınlar absorpsiyon sebebi ile zayıflar. Spektrumda, çok dar absorpsiyon çizgileri belirir (Skoog et al., 1997).

Ultraviyole ve görünür ışın, yalnızca en dıştaki veya bağ yapan elektronlarda geçişlere neden olabilecek enerjilidir. X-ışını ise bundan daha yüksek enerjiye sahip, atom çekirdeğine en yakın elektronlarla etkileşimi içerir (Skoog et al., 1997).

### **2.7.5.2. Moleküler absorpsiyon**

Moleküler, ultraviyole, görünür ve infraret ışınları ile uyarıldıkları zaman kuantlaşmış üç tip geçiş söz konusu olabilir. Ultraviyole ve görünür ışınlar kullanılıncaya uyarılma, düşük enerjili atomik veya moleküler orbitallerdeki elektronların, daha yüksek enerjili orbitallere çıkartılması sonucunda gerçekleşir. Önceden de belirtildiği gibi, bu uyarılma sürecinde absorplanan fotonun  $h\nu$  enerjisinin iki orbitalin enerjileri arasındaki farka tam eşit olması gerekir. Elektronun bir orbitalden diğerine atlamasına elektronik geçiş denir. Elektronik geçişe dayalı absorpsiyona da elektronik absorpsiyon adını alır (Skoog et al., 1997).



Şekil 2.8. Absorbsiyon, ışımaz durulma ve floresans esnasında molekülde meydana gelen enerji değişimlerini gösteren enerji seviyeleri diyagramı (Skoog et al., 1997).

## 2.8. Infraret Absorpsiyonu

Infraret ışınlarının enerjisi, genelde, elektronik geçişleri sağlamayacak kadar küçüktür; fakat molekülün temel elektronik haline ilişkin titreşim ve dönme halleri arasındaki geçişler, bu ışınlarca gerçekleştirilebilir. Şekil 2.8'in sol alt yanında, bu geçişlerin dördü gösterilmiştir. Absorpsiyonun meydana gelmesi için, infraret ışınının fotonlarının enerjisi, oklarla gösterilen enerji farklarına tam eşit olmalıdır (Skoog et al., 1997).

## 2.9. Ultraviyole ve Görünür Işımların Absorpsiyonu

Şekil 2.8.a'da ortadaki oklar, ilgi konusu molekülün beş ayrı dalga boyunda görünür ışığın absorplandığını ve böylece elektronların,  $E_1$  elektronik halinin titreşim seviyelerine uyarıldığını göstermektedir. Sağ taraftaki beş okla gösterilen absorpsiyonların meydana gelebilmesi için ise, daha yüksek enerjili ultraviyole fotonları gerekmektedir (Skoog et al., 1997).

Şekil 2.8.a'dan da anlaşılacağı gibi, ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyonu, birbirine yakın çok sayıda çizgiden oluşmuş bantlar şeklinde belirmektedir. Çözeltilerde, absorpsiyona yol açan tür, çözücü molekülleri tarafından sarılmış durumdadır ve çoğu zaman, absorpsiyon bantları arasındaki net sınırlar da ortadan kalkar. Çünkü çarpışmalar, kuantum hallerinin enerjilerinde genişlemeye yol açar ve böylece, düzgün ve sürekli absorpsiyon pikleri verir (Skoog et al., 1997).

Daha önceden de belirtildiği gibi, uyarılmış bir türün ömrü çok kısadır. Çünkü uyarılmış bir atom veya molekülün fazladan enerjisini geri vererek temel haline dönmesini sağlayan birden çok mekanizma mevcuttur. Bu mekanizmaların en önemlilerinden ikisi, ışımsız durulma ve floresans durulmadır (Skoog et al., 1997).

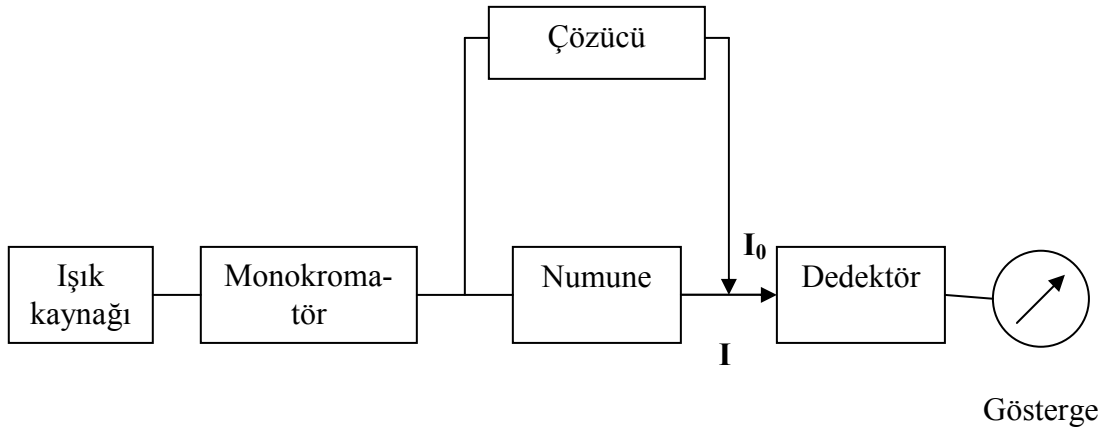
Şekil 2.8.b'de iki ayrı tip ışımsız durulma vardır. Titreşim durulması, titreşim enerji seviyeleri arasındaki kısa ve dalgalı oklarla gösterilmiştir ve bu tip durulma uyarılmış türün çözücü molekülleri ile çarpışması esnasında olur. Çarpışmalar esnasında uyarılmış türün fazla enerjisi, şekilde görülen basamaklar halinde çözücü moleküllerine aktarılır. Çözücü moleküllerinin titreşim enerjilerinin artması, ortam

sıcaklığında ölçülemeyecek kadar küçük bir artmaya yol açar. Titreşim durulması çok etkin bir durulma süreci olduğu için, uyarılmış türün ortalama ömrü yaklaşık  $10^{-15}$  s 'yi geçmez (Skoog et al., 1997).

Uyarılmış molekülün temel halden ayrılmış elektronunun bulunduğu üst elektronik enerji seviyesine ilişkin titreşim enerji düzeylerinin en düşük enerjilisi ise ve temel hale ilişkin en yüksek titreşim enerji seviyesi arasındaki geçiş mümkün ise, bu yolla da ışımsız durulma olur. Bu tip durulma yukarıda sözü geçen titreşim durulması kadar etkin değildir ve bu tip durulmayla temel hale dönen bir uyarılmış türün ortalama ömrü yaklaşık  $10^{-6} - 10^{-9}$  s aralığındadır. Aslında bu durulmanın mekanizması tam anlaşılmış değildir, fakat böyle bir durulmadan sonra da ortam sıcaklığının ölçülemeyecek kadar arttığını söyleyebiliriz (Skoog et al., 1997).

Bir başka durulma tipi floresans durulmasıdır (Skoog et al., 1997).

### 2.9.1. Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometreleri



Şekil 2.9. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri (Yıldız vd., 1997).

#### 2.9.1.1. Işık kaynakları

Işık kaynağı olarak şiddeti değiştirilebilen, kararlı ve sürekli ışık kaynakları kullanılır (Yıldız vd., 1997).

Görünür bölge için Tungusten Lamba, Ultraviyole için Hidrojen Lambası ve Döteryum Lambası kullanılır (Yıldız vd., 1997).

### **2.9.1.2.Monokromatör**

Monokromatör kullanılma nedenleri;

- a) Farklı dalga boylarında ışık Beer Kanunu'ndan sapar. Tek dalga boylu ışık elde etmek için monokromatör kullanılır.
- b) Daha büyük seçicilik elde etmek için kullanılır.
- c) Monokromatik ışık kullanımıyla yöntemin duyarlılığı artar. Birim değişimde sinyal değişimi daha fazla olur (Skoog et al., 1997).

Monokromatör olarak; Prizma, Optik Ağ kullanılır. Ayrıca Filtre de kullanılabilir (Skoog et al., 1997).

Görünür Bölge'de monokromatör ya da çözelti kabı olarak cam kullanılabilir. Ancak Ultraviyole'de çalışılıyorsa cam kullanılamaz. Çünkü cam, Ultraviyole ışığını absorplar. Bu nedenle bu ışığı absorplamayan kuarz kullanılabilir (Skoog et al., 1997).

### **2.9.1.3. Dedektörler**

Fotoçoğaltıcı Tüpler ya da Gösterge kullanılır (Yıldız vd., 1997).

## **2.9.2. Tek ışık yollu spektrofotometreler**

Basit bir spektrofotometrede, kaynaktan çıkan ışık, bir mercekle toplanarak monokromatöre gönderilir ve dalgaboyu seçiminden sonra bir aralıktan geçilerek örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür, bu sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur. Bu bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği böyle bir spektrofotometreye, tek ışık yollu spektrometre adı verilir (Yıldız vd., 1997).

Bu aletin başlıca üç ayar düğmesi vardır. Bunlardan biri, alette kullanılan optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sağlayan düğmedir. Işık yolunun

tamamen kapatılarak galvonometre ‘sıfır’ geçirgenlik ayarını yapmak için de ikinci bir düğme sağlanmıştır. Ölçümün yapılacağı dalgaboyu birinci ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile ‘sıfır’ ayarı yapılır. Daha sonra üçüncü düğme ile de ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvonometre 100 değerine getirilir. Bu işlemler, yani ‘sıfır’ ve ‘yüz’ ayarları, her dalgaboyunda yeniden yapılmalıdır. Ancak bu iki ayarlamadan sonra içinde örneğin bulunduğu çözelti ile geçirgenlik ölçülürse, örneğe ait absorpsiyon spektrumu, ışık kaynağındaki şiddet değişmesinden ve dedektördeki duyarlılık farklarından bağımsız olarak ortaya çıkar (Yıldız vd., 1997).

Düşük geçirgenlik yani büyük absorbans okumalarının söz konusu olabileceği derişik çözeltiler kullanılırken aletin ‘sıfır’ ayarı yine ışık yolu kapatılarak yapılır ( $T_0$ ). Ancak ‘yüz’ ayarı, saf çözücü yerine aynı örneği içeren ve derişimi örnek derişiminden biraz daha düşük olan bir çözelti ile yapılır. Bu referans çözeltisinin geçirgenliği  $T_r$  olarak tanımlanırsa,

$$T_g = T_0 T_r$$

eşitliğinden örneğin gerçek geçirgenlik değeri,  $T_g$ , hesaplanır (Yıldız vd., 1997).

### 2.9.3. Çift ışık yollu spektrofotometreler

Her dalgaboyunda ‘sıfır’ ve özellikle ‘yüz’ ayarlarının yapılması, oldukça zaman alıcı bir işlemdir. Spektrometrede, monokromatörden çıkan ışın eşit şiddette iki demette bölünerek birinin örneğe, diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile bu işleme gerek kalmaz. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri çözücü ile karşılaştırılmış olur. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörle oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Bu tür aletlere çift ışık yollu spektrofotometreler denir (Yıldız vd., 1997).

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, tek dedektör kullanılarak da ölçümler alınabilir. Her iki ışık yolundan gelen ışık şiddetleri eşit ise, dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz. Işık absorpsiyon nedeniyle azaldığında, dedektöre gelen sinyal



alternatif sinyal olarak anlaşılır. Çift ışık yollu aletlerde, ışık kaynağının şiddetindeki değişmelerden oluşabilecek hatalar meydana gelmez (Yıldız vd., 1997).

Spektrofotometrelerde, iki adet monokromatör kullanılarak, iki farklı dalgaboyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımı ile örneğe gönderilir. Bu tür spektrofotometrelere çift dalga boylu spektrofotometreler denir (Yıldız vd., 1997).

#### **2.9.4. Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrometri uygulamaları**

Başlıca uygulamaları şunlardır;

- a) Nitel Analiz: Pikler çok geniş olduğundan moleküllerin piklerinin çakışma olasılıkları çok yüksektir. Bu nedenle elimizdeki numuneyi bildiğimiz durumlarda kanıtlamak amacıyla kullanılır.
- b) Nicel Analiz: Moleküllerin tayini yapılır. Bazı elementler de komplekslerine çevrilerek dolaylı yoldan tayin yapılır.
- c) Spektrofotometrik Titrasyon: Bir spektrofotometrik titrasyon için, tepkimeye girenlerden veya ürünlerden en ez biri çalışılan dalga boyunda absorpsiyon yapmalıdır.
- d) Denge Sabiti Hesaplamaları: Bir tepkimenin denge sabiti hesaplamalarında kullanılan bir yoldur (Skoog et al., 1997).

Ultraviyole-Görünür bölge absorpsiyon spektrometrisi birçok organik moleküllerin tayininde kullanılır (Skoog et al., 1997).

Dayandığı temel prensip; Moleküllerin elektronik enerji düzeyi arasındaki absorpsiyondur. Oluşan molekül orbitalleri arasında geçiş olur. Bu geçişler sırasında Lambert Beer Kanunu'na göre ışık absorblanır (Skoog et al., 1997).

#### **2.10. Lambert Beer Kanunu**

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi, b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözelti numunesinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır (Yıldız vd., 1997).

Absorplayıcı numune (katı, sıvı veya gaz) üzerine  $P_0$  gücünde paralel monokromatik bir ışın demeti dik olarak düşürülür.  $n$  tane absorblayıcı atom, iyon veya molekül içeren  $b$  uzunluğundaki maddeden geçerken absorbsiyon sonucu ışın gücü  $I$  değerine düşer. Blokun son derece düşük  $dx$  kalınlığındaki  $s$  kesit alanını göz önüne alalım. Bu kesit alanında  $dn$  tane absorblayıcı tanecik bulunur. Her bir tanecikte foton yakalanmasının gerçekleştiği bir yüzeyin varlığı düşünülebilir. Eğer foton bu yüzeylerden birine ulaşırsa, hemen yakalanır. İlgili kesit alanındaki yakalayıcı yüzeyin toplam alanı  $dS$  ile gösterilir. Böylece foton yakalayıcı yüzeyin toplam yüzey alanına oranı  $dS / S$  olur. İstatistik ortalamaya göre bu oran ilgili kesitte fotonun yakalanma olasılığını gösterir (Yıldız vd., 1997).

Geçirgenlik (  $T$  ) = Geçen ışının gelen ışına oranıdır (Skoog et al., 1997).

$$T = P / P_0$$

Absorbans (  $A$  ) = Gelen ışın şiddetinin geçen ışın şiddetine oranının logaritmasıdır (Skoog et al., 1997).

$$A = - \log T$$

$$A = \log P_0 / P$$

$$A = a.b.C \quad (\text{Lambert Beer Kanunu})$$

$A$  = absorbans

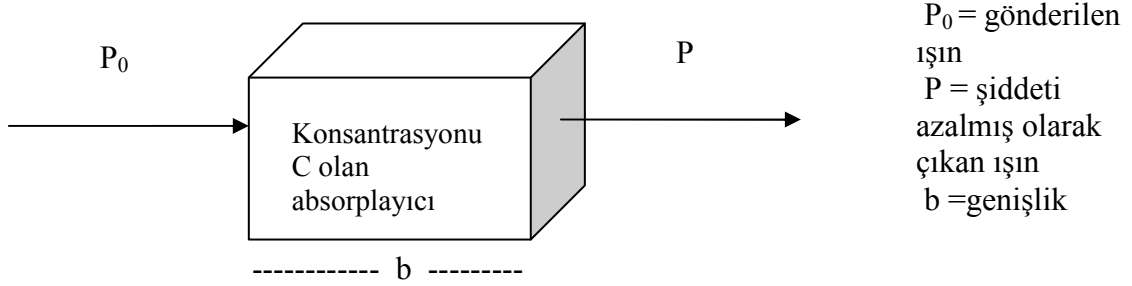
$a$  = absorpsiyon katsayısı

$b$  = genişlik

$C$  = derişim

$C$  = mol / litre ise  $a$  = molar absorptivite katsayısı olur ve  $\epsilon$  ile sembolleştirilir (Skoog et al., 1997).

$$A = \epsilon . b . C \quad \text{olur.} \quad ( \epsilon = 1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} ) \quad (\text{Lambert Beer Kanunu})$$



**Şekil 2.10.**  $P_0$  şiddetindeki gelen ışının, C mol / L absorplayıcı tür içeren çözeltide b cm yol aldıktan sonra şiddetinin azalması ( $P < P_0$ ) (Skoog et al., 1997).

### 2.10.1. Lambert Beer Kanunu'nun karışımlara uygulanması

Beer Yasası birden çok absorplayıcı madde içeren karışımlar için de geçerlidir. Türlerin birbirlerini etkilememesi koşuluyla, çok bileşenli bir sistemin toplam absorbansı

$$A_{\text{toplam}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

$$= \epsilon_1 \cdot b \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot b \cdot c_2 + \epsilon_3 \cdot b \cdot c_3 + \dots + \epsilon_n \cdot b \cdot c_n$$

olarak verilir. Burada 1, 2, 3, ..., n, absorpsiyon yapan bileşikler gösterir (Skoog et al., 1997).

### 2.10.2. Lambert Beer Kanunu'ndan sapmanın nedenleri

**a) Gerçek sapmalar:** Lambert Beer Kanunu sadece seyreltik çözeltileri açıklar. 0,01M'dan yüksek derişimlerde absorplayan türler arasındaki etkileşim artar, moleküller yük dağılımını bozar ve bu sebepten etkileşen türlerin o dalga boyundaki ışığı absorplama kabiliyeti azalır (Yıldız vd., 1997).

**b) Kimyasal sapma:** Nedeni kimyasal olaylardır. Absorplayıcı türlerin çözücü ile tepkimesinin, disassiasyonu (ayrılması) veya assiasyonu (birleşmesi) sonucu Beer

Kanunu'ndan sapma görülür. Asit/baz indikatörlerinin sulu çözeltileri bu tip sapmaların gözlemlendiği yaygın örneklerdendir (Yıldız vd., 1997).

Kimyasal sapma, gerçek sapmadan daha çok gözlenir. Gerçek sınırlama çözelti seyreltilerek önlenir. Kimyasal sapma da seyreltme işlemiyle kısmen azalır (Yıldız vd., 1997).

**c) Aletsel sapma:** Aletlerden kaynaklanan sapmadır. Lamber Beer Kanunu'nun geçerli olması için kullanılan ışık monokromatik olmalıdır. Ne yazık ki tek bir dalga boyu içeren ışın demetleri kullanmak, ancak ender hallerde mümkündür, çünkü sürekli spektrum ışınması yayan bir kaynaktan çıkan ışınları dalga boylarına ayıran cihazlar, tek bir dalga boyu değil, istenen dalga boyu civarında, az çok simetrik bir dalga boyları bandı izole ederler (Yıldız vd., 1997).

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kitosan ve epiklorohidrin Aldrich (ABD) firmasından, metanol (%99,7), sodyum hidroksit, asetik asit (%99–100) ve nitrik asit (%65) Riedelde Haen firmasından, asetik asit (% 99–100) ve hidroklorik asit (% 36–38) Baker firmasından temin edilmiştir. Diğer bütün kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından sağlanmıştır. Deneylerde kullanılan su; EUTECH CYBERNETICS alpha-CON-1000 marka saf su cihazından sağlanmıştır.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

pH-iyon metre: Metter Toledo Seven Multi

Manyetik karıştırıcı: Variomag Multipoint

UV Spektrofotometresi: Unicam

Isıtıcı-karıştırıcı: Heidolph MR3001

Hassas terazi: Ohaus Adventurer-Pro

FTIR Spektrofotometresi: FTIR 8000 Series

#### 3.2. Metod

##### 3.2.1. SCN<sup>-</sup> baskılı polimerik malzemelerin hazırlanması

##### 3.2.1.1. MIP-1 nolu SCN<sup>-</sup> baskılı polimerik malzemenin hazırlanması

##### (Kitosan-Zn(II)-SCN):

##### a) **Kitosan-Zn(II) kompleksinin hazırlanması:**

2g kitosan, %2'lik 100 mL asetik asitde çözülerek, 5 saat süre ile karıştırılmıştır. Jel haline gelen çözeltiye 1,635g ZnCl<sub>2</sub> ilave edilerek 3-4 saat karıştırmaya devam edilmiştir. Karışım 1M 200mL NaOH çözeltisine damla damla eklenmiş ve süzülerek çökelek ayrılmıştır. Çökelek saf su ile yıkanmış ve daha sonra kurutulmuştur.

**b) (Kitosan-Zn(II)-SCN) SCN<sup>-</sup> baskılı polimerin hazırlanması:**

Hazırlanmış olan kitosan-Zn(II) kompleksi %2'lik 100mL asetik asitte çözünmüştür. Üzerine az miktar suda çözünmüş 1,1657g KSCN çözeltisi ilave edilerek 5-6 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım 1M 200mL NaOH çözeltisine damla damla eklenmiş ve süzülerek çökelek ayrılmıştır. Çökelek, 10mL epiklorohidrin ile reflax altında 3-4 saat muamele edilmiştir. Daha sonra çökelek süzülerek ayrılmış, yıkanmış ve kurutulmuştur.

Polimerden baskı anyonunu (SCN<sup>-</sup>) uzaklaştırmak için önce 60/40 metanol/su çözeltisi ile 10 saat muamele edilmiş daha sonra 0,1M formaldehit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Polimerik tanecikler saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Baskısız polimer, aynı çalışma yöntemiyle kitosan-Zn(II) kompleksi ve epiklorohidrin kullanılarak hazırlanmıştır.

**3.2.1.2. MIP-2 nolu SCN<sup>-</sup> baskılı polimerik malzemenin hazırlanması (Kitosan-Zn(II)-AAPTS-SCN):**

**a) Kitosan-Zn(II) kompleksinin hazırlanması:**

3.2.1.1 a)'daki işleme göre hazırlanmıştır.

**b) (Kitosan-Zn(II)-AAPTS-SCN) SCN<sup>-</sup> baskılı polimerin hazırlanması:**

Hazırlanmış olan kitosan-Zn(II) kompleksi %2'lik 100mL asetik asitte çözünmüş ve üzerine 5,54mL AAPTS [N- ( 2-aminoetil ) 3-aminopropilmetoksisilan] ilave edilerek 12 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım üzerine az miktar suda çözünmüş 2,332g KSCN eklenerek 3-4 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım 1M 200mL NaOH çözeltisine damla damla eklenerek polimerik yapı çöktürülmüştür. Çökelek süzülerek ayrılmış, daha sonra 50mL TEOS ( tetraetilenortosilikat ) ile reflax altında 4-5 saat süreyle muamele edilmiştir. Baskılı polimeri polimerizasyon ortamından ayrılarak yıkama işlemine tabi tutulmuştur.

Polimerden baskı anyonunu ( $\text{SCN}^-$ ) uzaklaştırmak için önce 60/40 metanol/su çözeltisi ile 10 saat muamele edilmiş daha sonra 0,1M formaldehit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Polimerik tanecikler saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Baskısız polimer, aynı çalışma yöntemiyle kitosan-Zn(II)-AAPTS kompleksi ve TEOS kullanılarak hazırlanmıştır.

### **3.2.1.3. MIP-3 nolu $\text{SCN}^-$ baskılı polimerik malzemenin hazırlanması (AAPTS-Zn(II)-SCN):**

#### **a) AAPTS-Zn(II) kompleksinin hazırlanması:**

0,8178g  $\text{ZnCl}_2$ , 20mL metanolde çözülmüştür. Karışıma 2,7ml AAPTS eklenerek 3-4 gün süre ile karıştırılmış ve daha sonra kristallendirilmiştir.

#### **b) (AAPTS-Zn(II)-SCN) $\text{SCN}^-$ baskılı polimerin hazırlanması:**

Hazırlanmış olan AAPTS-Zn(II) kompleksi metanolde çözülerek üzerine 0,5830g KSCN eklenmiş ve 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Karışım reflax altında 25mL TEOS ile 7-8 saat süre ile muamele edilmiştir.

Polimerden baskı anyonunu ( $\text{SCN}^-$ ) uzaklaştırmak için önce 60/40 metanol/su çözeltisi ile 10 saat muamele edilmiş daha sonra 0,1M formaldehit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Polimerik tanecikler saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Baskısız polimer, aynı çalışma yöntemiyle AAPTS-Zn(II) kompleksi ve TEOS kullanılarak hazırlanmıştır.

### **3.2.2. $\text{SCN}^-$ baskılı polimerik malzemelerin karakterizasyonu**

#### **3.2.2.1. FTIR analizi**

MIP-1 (kitosan-Zn(II)-SCN), MIP-2 (kitosan-Zn(II)-AAPTS-SCN) ve MIP-3 (AAPTS-Zn(II)-SCN) ün FTIR spektrumları, FTIR spektrofotometresi (FTIR 8000 Series) kullanılarak elde edilmiştir. Yaklaşık 0,1g kuru malzemeler 0,1g KBr ile karıştırılmış, tablet hazırlanmış ve FTIR spektrumu çekilmiştir.

### 3.2.3. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları

#### 3.2.3.1. Adsorpsiyon

##### a) Sulu çözeltilerde SCN<sup>-</sup> adsorpsiyonu:

Hazırlanan polimerlerden 25mg örnekler alınmıştır. 25mL 25ppm SCN<sup>-</sup> çözeltisi ilave edilmiş, uygun pH'a ayarlanarak 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Ayarlama işlemi 0,1N HCl ve 0,1N NaOH çözeltileri ile yapılır. Karışım santrifüjlenerek ayrılmıştır. Elde edilen süzüntüdeki tiyosiyanat anyonu derişimi Ultraviyole spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

Adsorpsiyon hızına ve kapasitesine; başlangıç anyon derişiminin ve pH'ının etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon, denge adsorpsiyon süresince çözeltinin bir magnetik karıştırıcıda karıştırılması ile sağlanmıştır.

##### b) Farklı anyon karışımlarında adsorpsiyon çalışması:

Polimerik yapının seçiciliğini araştırmak için SCN<sup>-</sup>/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SCN<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> ve SCN<sup>-</sup>/F<sup>-</sup> çözelti karışımlarına adsorpsiyon çalışması uygulanmıştır. Çözeltilerde her bir anyon derişimi 25ppm'de tutulmuştur. Oda sıcaklığında uygun pH'a ayarlanan 25mL'lik çözeltiler denge adsorpsiyon süresine kadar magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sürenin bitiminde karışım santrifüjlenerek kalan karışımdaki anyon derişimi Ultraviyole spektrofotometresi ile tayin edilmiştir.

Seçicilikte baskılama etkisi şu formüllerle hesaplanır;

$$K_d = (C_2 - C_1/C_2)(V/m)$$

Burada;

$K_d$ = Dağılma katsayısı

$C_1$ = Başlangıç konsantrasyon

$C_2$ = Son konsantrasyon

$V$ = Ekstraksiyonda kullanılan çözelti hacmi

$m$ = Polimerin ağırlığı



Farklı anyon türleri içinde hedef anyonun seçici olarak baskılı polimerik yapıya bağlanmasındaki seçicilik katsayısı hesaplaması şu şekildedir;

$$k = k_{\text{baskılayıcı anyon}} / k_{\text{karışım anyonları}}$$

Burada;

$k$  = seçicilik katsayısı

$k_{\text{baskılayıcı anyon}}$  = Baskılayıcı anyonun dağılım katsayısı

$k_{\text{karışım anyonları}}$  = Karışım anyonlarının dağılım katsayısı

Seçicilikte baskılamamanın etkisini ortaya çıkarmak için, baskılı polimerik yapı ile baskısız polimerik yapı seçicilik katsayıları ( $k$ ) karşılaştırılabilir (Dai, et al., 1999).

$$k' = k_{\text{baskılı polimerik yapı}} / k_{\text{baskısız polimerik yapı}}$$

Burada;

$k'$  = Bağlı seçicilik katsayısı

$k_{\text{baskılı polimerik yapı}}$  = Baskılı polimerik yapının seçicilik katsayısı

$k_{\text{baskısız polimerik yapı}}$  = Baskısız polimerik yapının seçicilik katsayısı

### c) Anyonların Spektrofotometrik Tayin Yöntemleri

#### **Ultraviyole spektrofotometresinde tiyosiyanat tayini (Franson, Sixteenth Edition)**

Adsorpsiyon işlemine tabi tutulan polimerler süzülerek ayrılmış ve süzüntülerin pH'ı HCl çözeltisi ile 3'e ayarlanmıştır. 50mL'lik örnekler için 2,5mL demir(III) çözeltisi ilave edilerek 460nm dalga boyunda Ultraviyole spektrofotometresinde ölçümler alınmıştır.

#### **Ultraviyole spektrofotometresinde fosfat tayini ( Standard Method, Ascorbic Acid Method ) (Franson, Sixteenth Edition)**

Adsorpsiyon işlemine tabi tutulan polimerler süzülerek ayrılmış ve süzüntülerin 50mL'lik hacmine 1 damla fenolftalein ilave edilmiştir. Ortamda kırmızı renk oluşursa

renk giderilene dek damla damla 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiştir. Daha sonra 8mL karışım çözeltisi ( 50mL 5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5mL potasyum antimoniltartarat (K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.1/2H<sub>2</sub>O) + 15mL amonyum molibdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) + 30mL askorbik asit ) ilave edilerek 880nm dalga boyunda Ultraviyole spektrofotometresinde ölçümler alınmıştır.

**Ultravivole spektrofotometresinde sülfat tayini ( Turbidimetric Method )**  
**(Franson, Sixteenth Edition)**

Adsorpsiyon işlemine tabi tutulan polimerler süzülerek ayrılmış ve süzüntülerin pH'ı HCl çözeltisi ile 3'e ayarlanmıştır. 50mL'lik örnekler için 10mL buffer A çözeltisi ( 3g MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O + 0,5g NaCH<sub>3</sub>COO.3H<sub>2</sub>O + 0,1g KNO<sub>3</sub> + 2mL CH<sub>3</sub>COOH ) ilave edilerek karıştırılmıştır. 1 spatül kadar BaCl<sub>2</sub> eklenerek 1 dakika boyunca karıştırılmış ve 420nm dalga boyunda Ultraviyole spektrofotometresinde ölçümler alınmıştır. Hazırlanan standart çözeltiler yardımıyla kalibrasyon garfı çizilmiş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

**Klor tayini ( Argentometric Method ) (Franson, Sixteenth Edition)**

Adsorpsiyon işlemine tabi tutulan polimerler süzülerek ayrılmış ve süzüntülerin pH'ı 8'e ayarlanmıştır( pH=7-10 olmalıdır). Ayarlama işlemi 0,1N HCl ve 0,1N NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Süzüntü miktarı 50mL'ye tamamlanmıştır. Üzerine 0,5mL K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (50g/1000mL) ilave edilerek 0,0141N AgNO<sub>3</sub> ile titre edilmiştir. Renk sarıdan turuncuya döndüğü an titrasyon işlemi bitirilmiş ve dönüm noktası için harcanan miktar not edilmiştir. Gerekli hesaplamalar aşağıdaki formüllerden faydalanılarak yapılmıştır;

$$\text{mg Cl}^-/\text{L} = \frac{(A-B) \times N \times 35,450}{\text{mL örnek}}$$

A= Örneğin sarfiyatı (mL)

B= Blank'ın sarfiyatı (mL)

N= AgNO<sub>3</sub>'ün normalitesi (N)

$$\text{mg NaCl/L} = (\text{mg Cl}^-/\text{L}) \times 1,65$$

### **Flor tayini (Franson, Sixteenth Edition)**

1-25 ppm aralığında hazırlanan flor çözeltilerine 2,5mL FAD tampon çözeltisi (12,61g sitrik asit + 1,8g NaOH+ 15mL saf su + 2,8g NH<sub>4</sub>Cl + %30'luk NH<sub>3</sub>'den 3,4mL) eklenerek flor elektrodu ile mV değerleri ölçülmüştür ve bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

Adsorpsiyon işlemine tabi tutulan polimerler süzülerek ayrılmış ve süzüntülerin pH'ı HCl çözeltisi ile 3'e ayarlanmıştır. 50mL'lik örneklere 50mL FAD tampon çözeltisi eklenerek mV değeri ölçülmüştür. Alınan değerlerle hesaplamalar yapılmıştır.

### **3.2.3.2. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik**

Desorpsiyon işlemi; baskılı polimerin desorpsiyon ajanı ile oda sıcaklığında 3-4 saat karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. MIP-1 için 0,1N NaOH ( %10 metanol ), MIP-2 ve MIP-3 için 0,1N Formaldehit çözeltileri desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi ardı ardına 5 defa yapılmıştır. Alınan süzüntüler 460 nm dalga boyunda UV spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Desorpsiyon oranı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{Desorpsiyon} = \left( \frac{\text{Desorpsiyon ortamından salınan SCN}^-}{\text{Adsorplanan SCN}^-} \right) \times 100$$

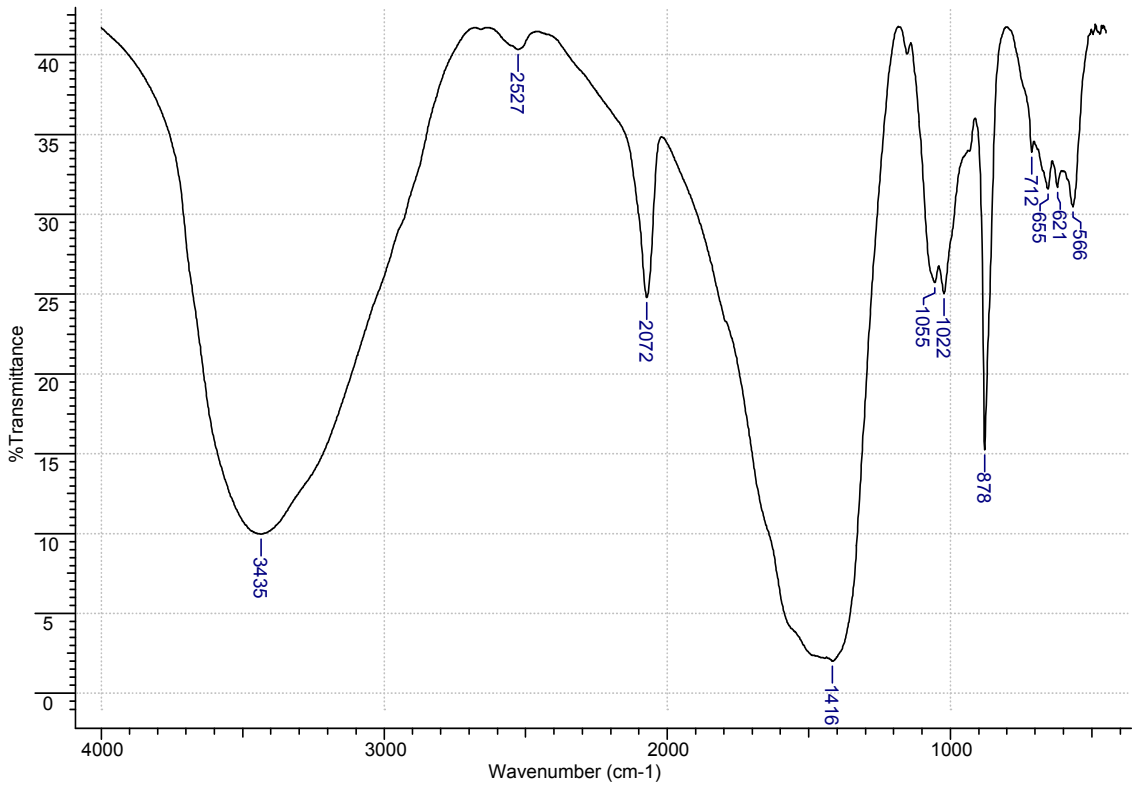
## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1. SCN<sup>-</sup> Baskılı Polimerik Malzemenin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. FTIR analizi

##### 4.1.1.1.MIP-1

MIP-1 nolu SCN-baskılı polimerlerin SCN adsorpsiyonu için kitosan doğal polimer ve ligand olarak seçilmiştir. İlk aşamada kitosan, çinko (II) metali ile metal şelat polimeri haline getirilmiş, daha sonra çinko(II) SCN ile etkileştirilerek epiklorohidrin ile çapraz bağlanmıştır.



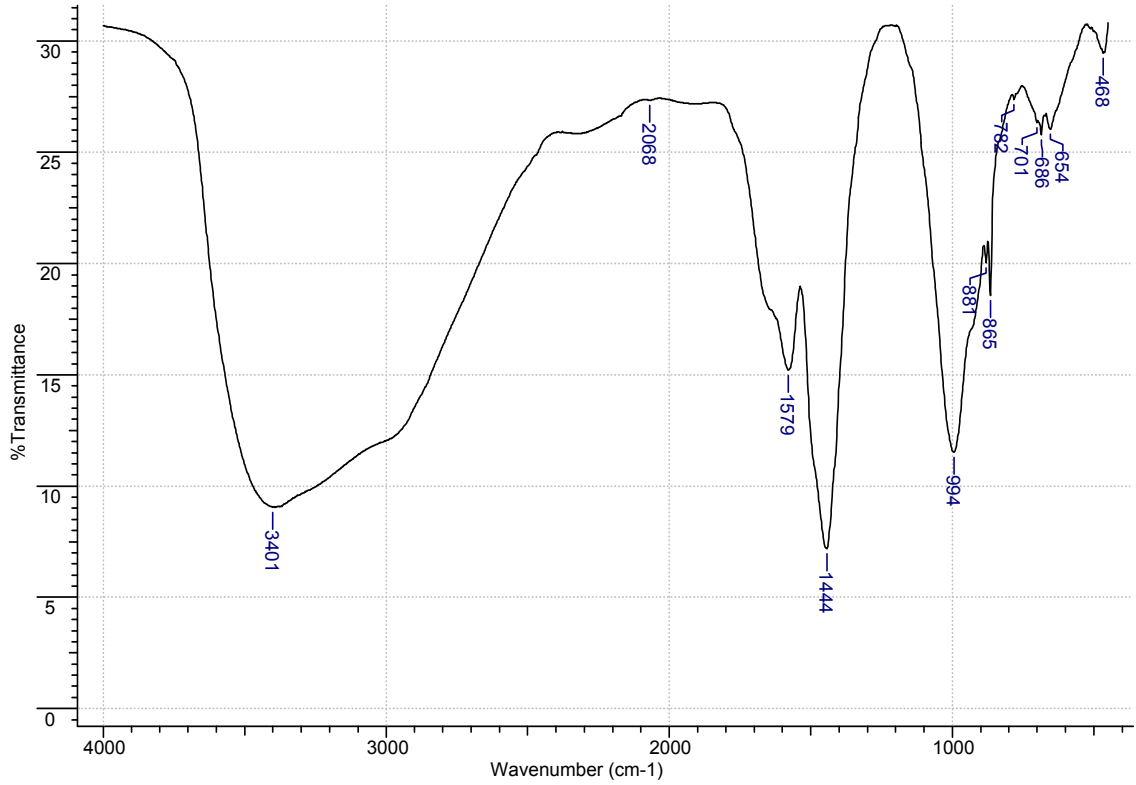
**Şekil 4.1. MIP-1 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu**

Şekil 4.1.'de MIP-1 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu verilmektedir. Kitosana ait 3435 cm<sup>-1</sup>'de -OH bandı, 2072 cm<sup>-1</sup> de SCN'ye ait C≡N bandı, 1416 cm<sup>-1</sup> de C-H ve 1055 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-NH<sub>2</sub> bandı görülmektedir.

#### **4.1.1.2.MIP-2**

MIP-2 nolu SCN-baskılı polimerlerin SCN adsorpsiyonu için kitosan ve AAPTS fonksiyonel ligand olarak seçilmiştir. İlk aşamada kitosan, çinko (II) metali ile metal şelat polimeri haline getirilmiş, daha sonra AAPTS ile etkileştirilmiştir. Çinko(II) iyonu, SCN ile etkileştirilerek TEOS ile çapraz bağlanmıştır.

Şekil 4.2’de MIP-2 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu verilmektedir. Kitosana ait  $3401\text{ cm}^{-1}$ ’de  $-\text{OH}$  bandı,  $1579\text{ cm}^{-1}$ ’de  $-\text{NH}$  bandı,  $1444\text{ cm}^{-1}$ ’de C-H bandı,  $994\text{ cm}^{-1}$ ’de Zn-S bandı,  $468\text{ cm}^{-1}$ ’de Zn-N bandı görülmektedir.

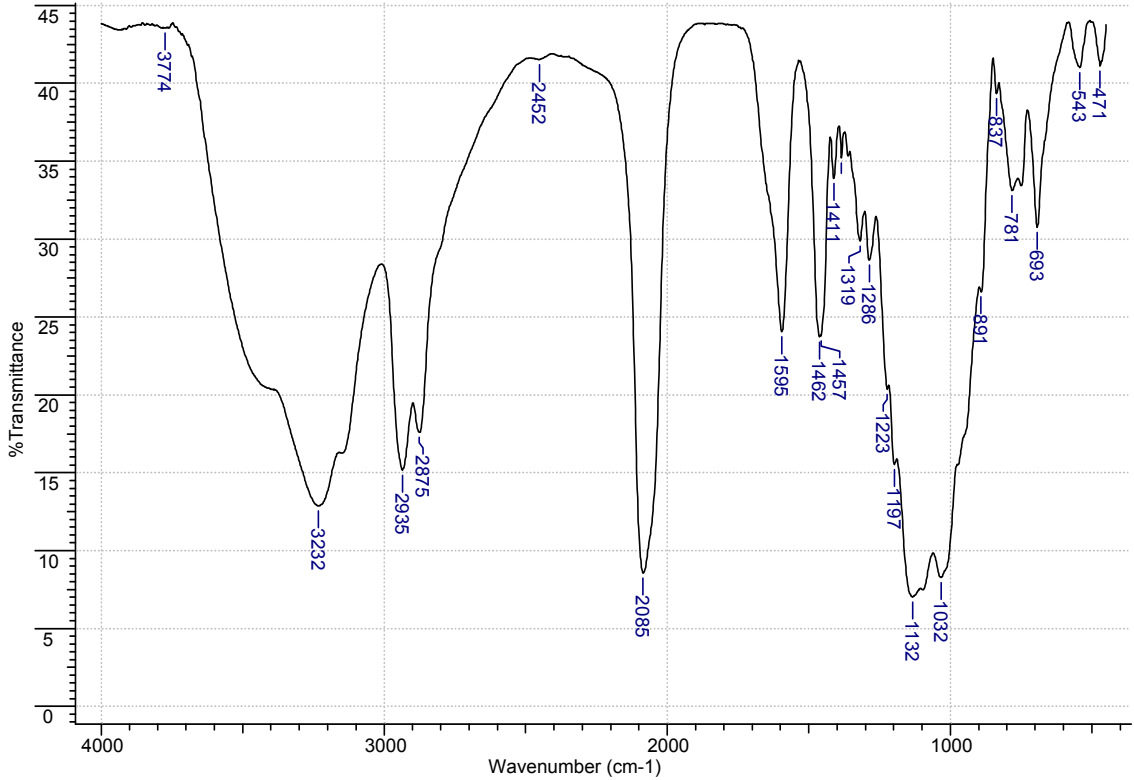


**Şekil 4.2. MIP-2 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu**

#### **4.1.1.3.MIP-3**

MIP-3 nolu SCN-baskılı polimerlerin SCN adsorpsiyonu için AAPTS fonksiyonel ligand olarak seçilmiştir. İlk aşamada AAPTS, çinko (II) metali ile metal şelat monomeri haline getirilmiş, daha sonra çinko(II) iyonu, SCN ile etkileştirilerek TEOS ile çapraz bağlanmıştır.

Şekil 4.3’de MIP-3 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu verilmektedir.  $3232\text{ cm}^{-1}$ ’de N–H bandı,  $2935\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik C–H bandı,  $2085\text{ cm}^{-1}$ ’de SCN’ye ait  $\text{C}\equiv\text{N}$  bandı,  $471\text{ cm}^{-1}$ ’de Zn–N bandı görülmektedir.



Şekil 4.3. MIP-3 nolu SCN baskılı polimerin FTIR spektrumu

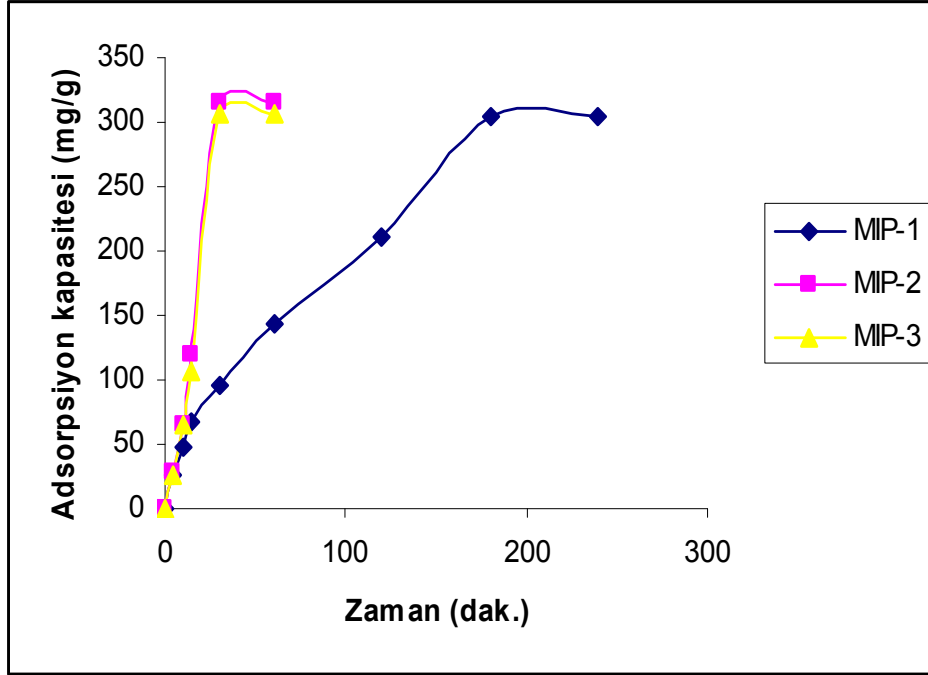
## 4.2. SCN<sup>-</sup> Baskılı Polimerik Malzemelerle Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.2.1. Sulu çözeltilerden SCN<sup>-</sup> adsorpsiyonu

#### 4.2.1.1. Adsorpsiyon denge zamanı

Hazırlanan polimerlerden 25mg örnekler alınmış, 400ppm 25mL SCN<sup>-</sup> çözeltisi ilave edilerek pH=3’e ayarlanmıştır. Ayarlama işlemi 0,1N HCl ve 0,1N NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. 0–240 dakika aralığında karıştırılmış ve Ultraviyole spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Şekil 4.4’de polimerik malzemelerle SCN<sup>-</sup> adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı gibi işlemin başında yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiştir. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3

polimerik malzemelerde artan adsorpsiyon gözlenmiştir ve sonra MIP-1, 180 dakikada, MIP-2 ve MIP-3 ise 30 dakikada, doyuma ulaştığı tespit edilmiştir.



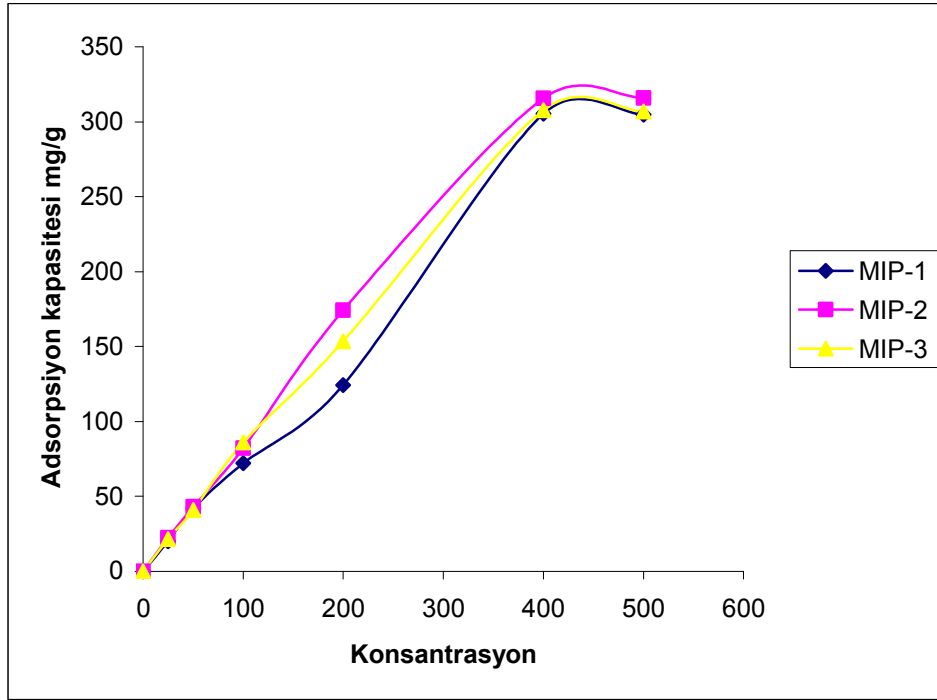
Şekil 4.4. MIP-1, MIP-2, MIP-3 polimerleri için  $SCN^-$  adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği.

#### 4.2.1.2. Adsorpsiyon kapasitesi

Hazırlanan polimerlerden 25mg örnekler alınmış, 0-500ppm 25mL  $SCN^-$  çözeltileri ilave edilerek pH = 3'e ayarlanmıştır. Ayarlama işlemi 0,1N HCl ve 0,1N NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. 3-4 saat karıştırılmış ve Ultraviyole spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır.

Şekil 4.5.'de  $SCN^-$  baskılı polimerik malzemelerin adsorpsiyon kapasitesi gösterilmiştir. Adsorplanan  $SCN^-$  miktarı, başlangıç miktarıyla arttığı tüm polimerik malzemelerde de gözlenmiştir.

MIP-1 için adsorpsiyon kapasitesi 305 mg/g,  
 MIP-2 için adsorpsiyon kapasitesi 315 mg/g,  
 MIP-3 için adsorpsiyon kapasitesi 307 mg/g  
 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. MIP-1, MIP-2, MIP-3 polimerleri için SCN<sup>-</sup> adsorpsiyonunun derişimle değişim grafiği.

#### 4.2.1.3. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon iki faz arasında yüzeyde materyal biriktirmeyle oluşan işlemdir. Bu fazlar şu birliktelik içinde olabilir; sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı ve gaz-katı (Sarı, 2005).

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 2000).



Deneysel izotermeler adsorpsiyon kapasitesini tanımlamak için kullanılır (Sarı, 2005). Adsorplayıcı kütledeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözültiden adsorpsiyon sırasında çözültinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan ya da sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan adsorplanan madde miktarına kolaylıkla geçilebilmektedir. Adsorplanan madde yığın halindeki durumuna göre çok farklı özelliklere sahip olmaktadır (Sarıkaya, 2000).

Büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı, gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinin birinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağlıdır. Çözültilerden adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı çözültinin derişimine bağlıdır. Gaz fazından adsorpsiyon sırasında basıncın işlevi ne ise çözültiden adsorpsiyon sırasında derişimin işlevi de odur (Sarıkaya, 2000).

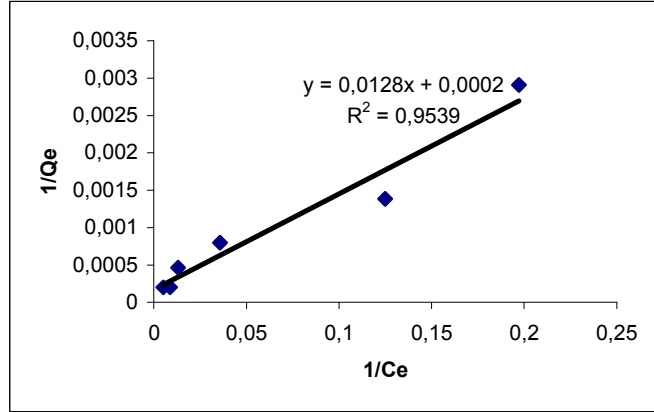
Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon, yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 2000).

Bir takım deneyler süresince, adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon özelliklerinin belirtilmesinde kullanılır. Langmuir adsorpsiyon izotermi 4.1 denklemi ile açıklanır (Sarı, 2005):

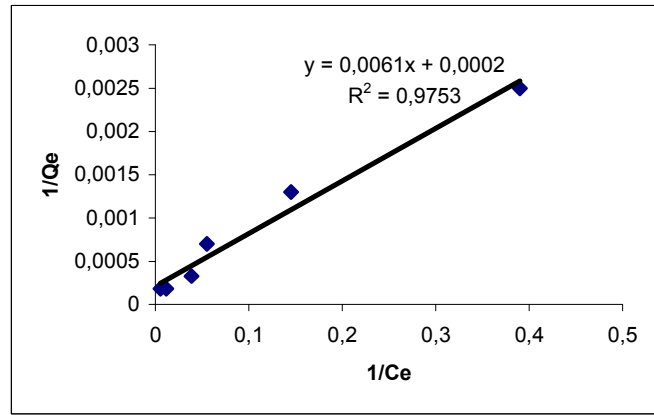
$$Q = Q_{\max} \times b \times C_{\text{eq}} / (1 + b \times C_{\text{eq}}) \quad (4.1)$$

Burada  $Q$  kataliz adsorplama miktarı(mg/g),  $C_{\text{eq}}$  çözültideki denge konsantrasyonu(mg/mL),  $b$  Langmuir sabiti(mL/mg) ve  $Q_{\max}$  maksimum adsorpsiyon kapasitesi(mg/g)'dir. Denklem şu şekilde düzenlenebilir (Sarı, 2005):

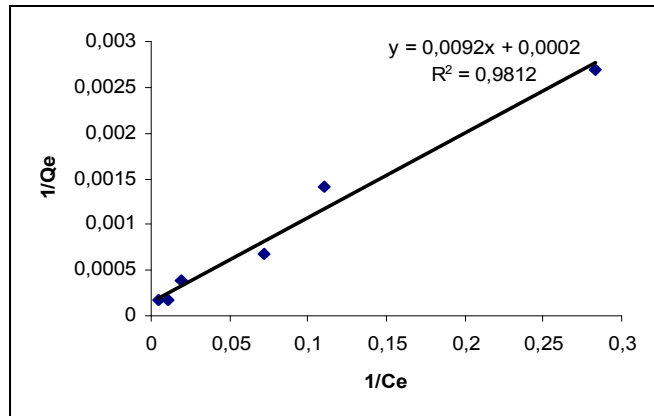
$$C_{\text{eq}} / Q = 1 / (Q_{\max} \times b) + C_{\text{eq}} / Q_{\max} \quad (4.2)$$



a)



b)



c)

Şekil 4.6. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3'ün Langmuir Adsorpsiyon İzotermi. pH:3, T:25°C: a)MIP-1, b) MIP-2, c) MIP-3.

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi( $Q_{max}$ ) değeri deneysel verilerden elde edilir. Korelasyon katsayısı( $R^2$ ), 25°C’da MIP-1 için 0,9468, MIP-2 için 0,9721, ve MIP-3 için 0,979’dur. Korelasyon katsayısına dikkat edilirse, aynı zamanda maksimum adsorpsiyon kapasitesi( $Q_{max}$ ) 290mg/g ve Langmuir sabiti sırayla MIP-1 için 63,5, MIP-2 için 30 ve MIP-3 için 46mL/mg olarak bulunabilir (Sarı, 2005).

Diğer bilinen izotermler sık sık adsorpsiyon davranışlarını tanımlamada kullanılan Freundlich izotermi’dir. Bu izoterm, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon için diğer Langmuir izotermi formuna yaklaşır (Sarı, 2005).

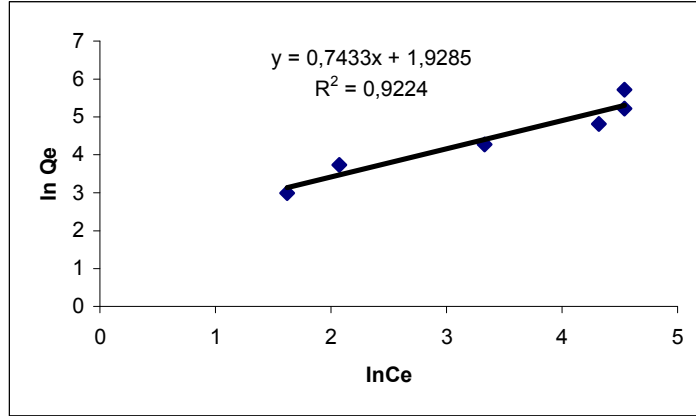
Freundlich izotermi, Langmuir izotermi türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından açıklanmıştır (Sarıkaya, 2000). Buna göre:

$$Q_{eq} = K_F \times (C_{eq})^n \quad (4.3)$$

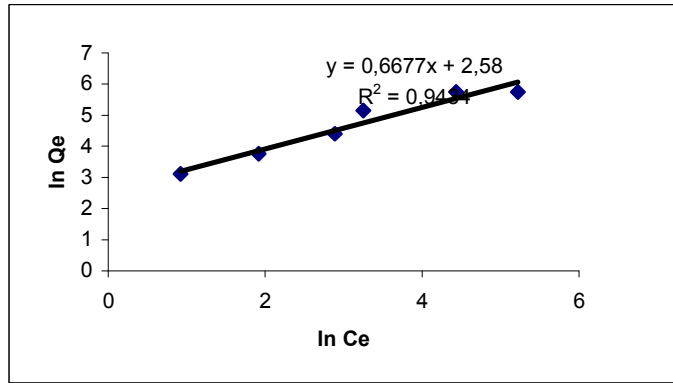
$K_F$  ve  $n$ , Freundlich sabitleridir Çizelge 4.1. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitlerini göstermektedir. Adsorpsiyon izotermine göre, korelasyon katsayısı Langmuir adsorpsiyon modeline daha iyi uygun olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.1. Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon Modelleri için izoterm sabitleri.**

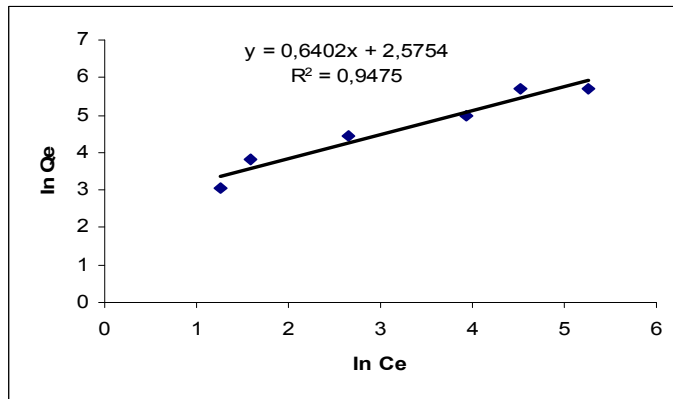
Polimer Adı	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{eq}$	b	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
MIP-1	290 mg/g	3,71	0,95	6,87	1,34	0,92
MIP-2	290 mg/g	1,76	0,97	13,19	1,49	0,94
MIP-3	290 mg/g	2,66	0,98	13,13	1,56	0,94



a)



b)



c)

Şekil 4.7. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3'ün Freundlich Adsorpsiyon İzotermi. pH:3, T:25°C: a) MIP-1, b) MIP-2, c) MIP-3.

#### **4.2.1.4. Adsorpsiyon kinetikleri modeli**

Deneyisel verilerin test edilmesi için kullanılan kütle transfer ve kimyasal reaksiyon, kinetik modelleri gibi adsorpsiyon prosesi kontrol mekanizması açıklanmaktadır (Sarı, 2005).

Kinetik modeller (1° kinetik ve 2° kinetik dizi denklemler) düşünülen durum içinde ölçülen konsantrasyonlar, aynı adsorbant yüzey konsantrasyonlarıdır. 1° kinetik dizi Lagergren, sıvı çözülden adsorpsiyon için en çok kullanılanlardan biridir (Cheung et al., 2001). Gösterimi şu şekildedir:

$$dq_t / dt = k_1 \times (q_{eq} - q_t) \quad (4.4)$$

$k_1$ , 1° kinetik dizi adsorpsiyon sabiti oranı(mg/g) ve  $q_{eq}$  ve  $q_t$  sırayla denge adsorplama miktarı ve zamanı t(dak<sup>-1</sup>)'dir. Sınır durumlar  $q_t=0$  ile  $t=0$  ve  $q_t=q_t$  ile  $t=t$  şunu verir (Sarı, 2005):

$$\log[q_{eq} / (q_{eq} - q_t)] = (k_1 \times t) / 2,303 \quad (4.5)$$

4.4 denklemi tekrar düzenlenirse şu hali alır (Sarı, 2005):

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - (k_1 \times t) / 2,303 \quad (4.6)$$

Ek olarak 2° kinetik dizi denklemi adsorpsiyon denge kapasitesine dayanarak şu forma geçer (Sarı, 2005):

$$dq_t / dt = k_2 \times (q_{eq} - q_t)^2 \quad (4.7)$$

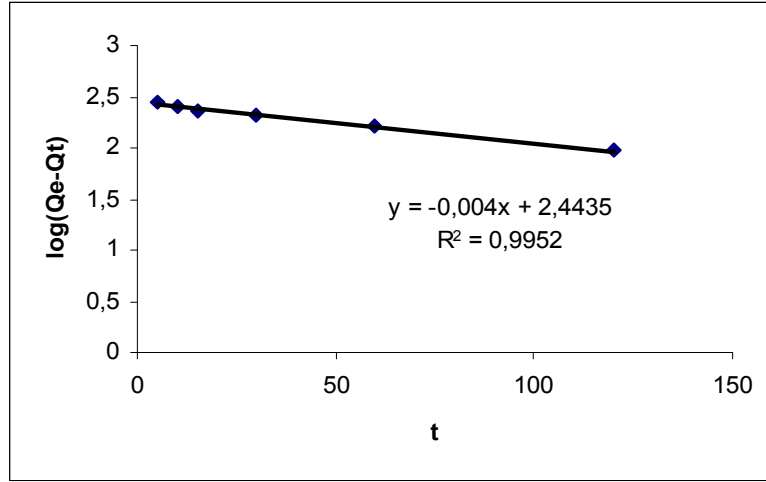
$k_2$  (gmg<sup>-1</sup>dak<sup>-1</sup>) 2° kinetik dizi adsorpsiyon prosesi sabiti oranıdır. 4.6 dengesi için sınır durumlar  $q_t=0$  ile  $t=0$  ve  $q_t=q_t$  ile  $t=t$  olduğunda (Sarı, 2005):

$$[1 / (q_{eq} - q_t)] = (1 / q_{eq}) + k_2 \times t \quad (4.8)$$

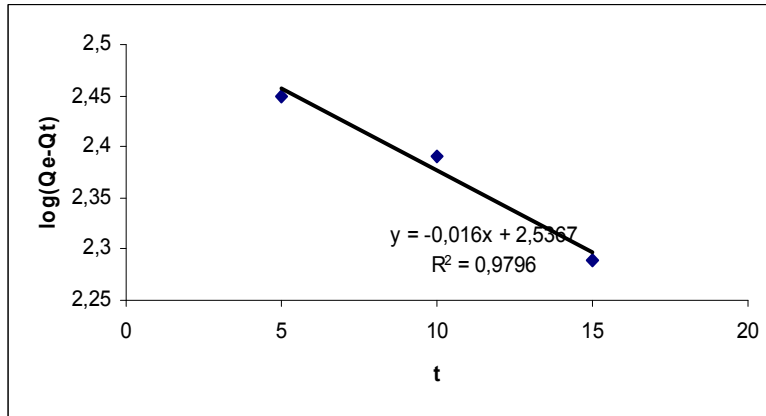
Veya lineer form için eşitlik (Sarı, 2005):

$$(t / q_t) = (1 / k_2 \times q_{eq}^2) + 1 / q_{eq} \times t \quad (4.9)$$

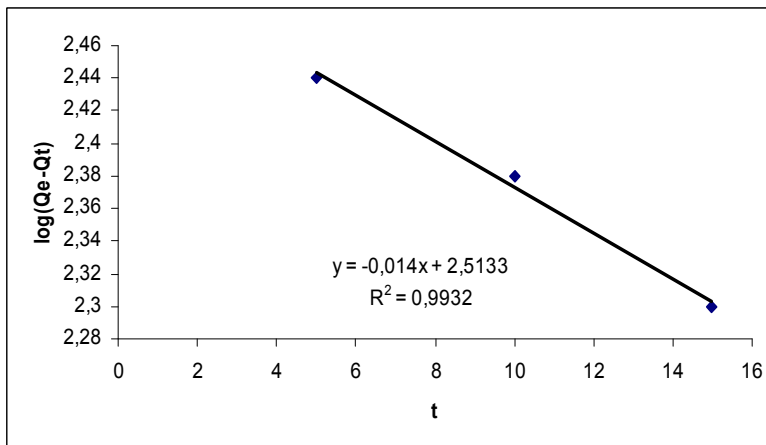
T /  $q_t$  alanı t'ye karşı 2° kinetik dizilerin uygulaması için lineer ilişki verir. Deneyisel verilerin 1° ve 2° kinetik dizileri, adsorbant için sırayla Şekil 4.5 ve 4.6'yı verir. Kinetik analizlerin sonuçları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir (Sarı, 2005).



a)

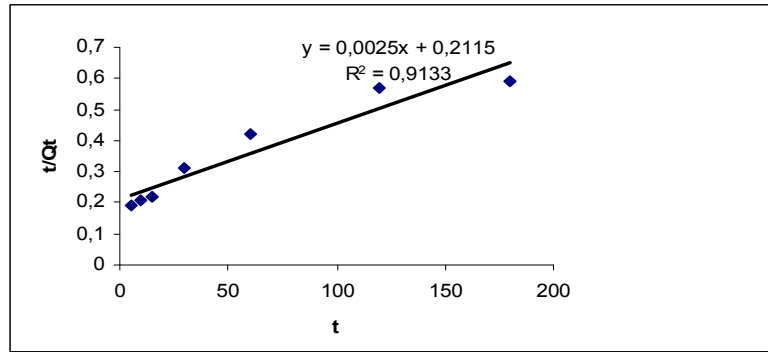


b)

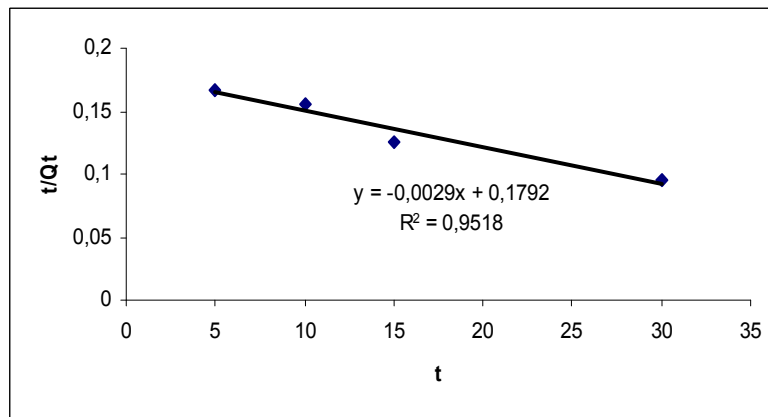


c)

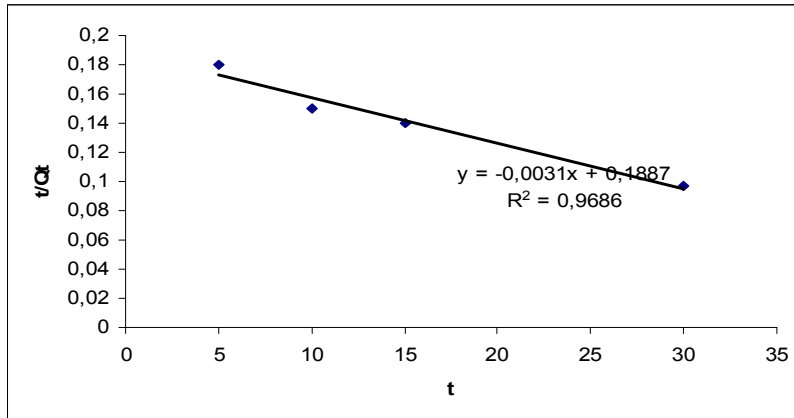
Şekil 4.8. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 adsorbantı için deneysel verilerin 1<sup>o</sup> kinetik dizisi: a) MIP-1, b) MIP-2, c) MIP-3.



a)



b)



c)

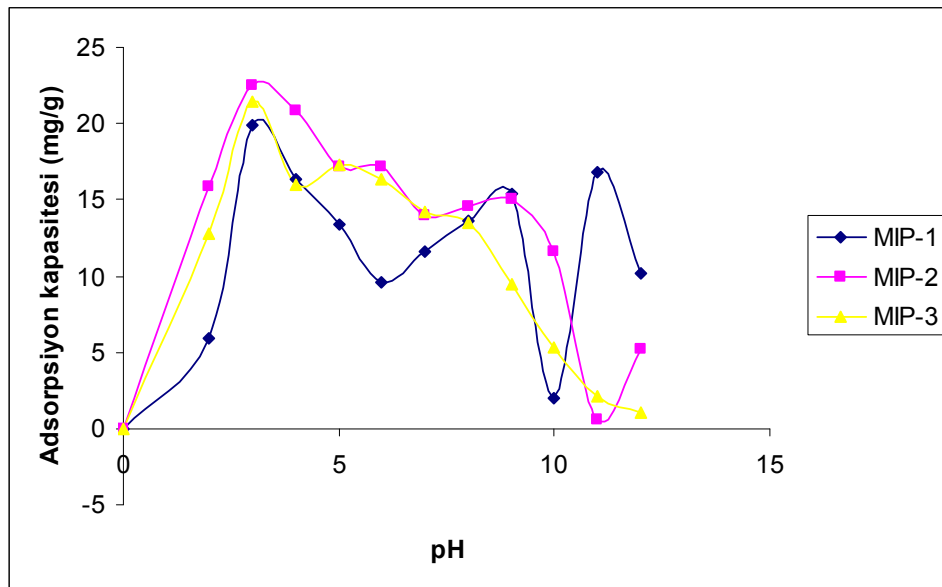
Şekil 4.9. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 adsorbantı için deneysel verilerin 2° kinetik dizisi: a) MIP-1, b) MIP-2, c) MIP-3.

**Çizelge 4.2. Tiyosiyanat baskılı polimerler için 1° ve 2° kinetik dizi sabitleri.**

Polimer Adı	Deneysel Q (mg/g)	1° kinetik			2° kinetik		
		K <sub>1</sub>	Q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	Q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
MIP-1	305,42	0,0092	277	0,99	2,95.10 <sup>-5</sup>	400	0,91
MIP-2	315	0,368	344,11	0,97	4,69.10 <sup>-5</sup>	344,8	0,95
MIP-3	307	0,0322	326,06	0,99	1,96.10 <sup>-5</sup>	322,58	0,96

Teorik Q<sub>e</sub> değeri, 1° ve 2° kinetik dizi modelleri tahminen deneysel verilere yakındır ve kolerasyon katsayısı yüksektir. Sonuçlar gösterir ki; mikroküreler 1° kinetik dizi modeline uyumludur ve adsorpsiyon reaksiyonu kimyasal olarak yönetilmektedir (Sarı, 2005).

#### 4.2.1.5. pH etkisi



**Şekil 4.10. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 polimerleri için SCN<sup>-</sup> adsorpsiyonununun pH ile değişim grafiği.**



Hazırlanan polimerlerden 25mg örnekler alınmış, 25ppm 25mL  $\text{SCN}^-$  çözeltisi ilave edilerek pH= 2–12 'ye ayarlanmıştır. 4–5 saat karıştırılmış ve Ultraviyole spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Polimerik ligandların anyon ile kompleksi ortamın pH'ına bağlıdır. Şekil 4.10'de  $\text{SCN}^-$  baskılı polimerik malzemelerin  $\text{SCN}^-$  adsorpsiyonuna pH'ın etkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi bazik koşullarda adsorpsiyonun düşük olduğu dikkati çekmiştir. Fakat her üç polimer için de pH=3'de yüksek adsorpsiyonu gözlenmiştir.

Chen Rong ve Hu Xien de yaptıkları çalışmada seyreltik çözeltide aktif karbon elektrodunda tiyosiyanatın elektrosorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Aktif karbon elektrotlarıyla tiyosiyanat anyonlarının adsorpsiyonu ve elektrosorpsiyonunu Ultraviyole spektrofotometresi ve Cyclic voltmetresiyle ölçmüşler ve pH=3'de yüksek adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon kapasitesi gösterdiği bulmuşlardır (Rong and Xien, 2005).

#### 4.2.2. Farklı anyon karışımlarla adsorpsiyon çalışmaları

25mg polimer 25ppm 25mL  $\text{SCN}^- / \text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SCN}^- / \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SCN}^- / \text{Cl}^-$  ve  $\text{SCN}^- / \text{F}^-$  çözeltileri ile pH 3'te muamele edilmiştir. Oda sıcaklığında çözeltiler 3–4 saat karıştırılmış ve Ultraviyole spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Ölçümler ile yapılan hesaplamalar Çizelge 4.3'de verilmiştir.

MIP-1'de  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{F}^-$ den 1,97 kez daha büyük iken; MIP-2'de 6,05 ve MIP-3'de 45,0 kez daha büyük olduğu görülmüştür. MIP-1'de  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ den 1,32 kez büyük iken; MIP-2'de 17,90 ve MIP-3'de 1068,16 kez daha büyük olduğu görülmüştür. MIP-1'de  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ den 0,067 kez büyük iken; MIP-2'de 0,39 ve MIP-3'de 1,10 kez daha büyük olduğu görülmüştür. Yine çizelge incelendiğinde MIP-1'de  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ den 0,045 kez büyük iken; MIP-2'de 0,26 ve MIP-3'de 1,36 kez daha büyük olduğu görülmüştür. Bu verilerden de anlaşıldığı gibi MIP-3'ün seçiciliği daha yüksektir.

**Çizelge 4.3. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 seçiciliğine baskılamannın etkisi: a)  $\text{SCN}^- / \text{F}^-$ , b)  $\text{SCN}^- / \text{PO}_4^{3-}$ , c)  $\text{SCN}^- / \text{Cl}^-$ , d)  $\text{SCN}^- / \text{SO}_4^{2-}$ .**

a)

Polimer Adı	$\text{SCN}^-$ (mg/L)	$\text{F}^-$ (mg/L)	$K_D$ ( $\text{SCN}^-$ )	$K_D$ ( $\text{F}^-$ )	k	$k^1$
NON-MIP-1	25	25	4526,45	123937,53	0,037	1,97
MIP-1	25	25	4,5237	16449,57	0,073	
NON-MIP-2	25	25	402225,80	2383,41	168,76	6,05
MIP-2	25	25	1922076,92	1882,18	1021,20	
NON-MIP-3	25	25	5742,36	908090,91	0,006	45,0
MIP-3	25	25	16147,95	60455,26	0,27	

b)

Polimer Adı	$\text{SCN}^-$ (mg/L)	$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L)	$K_D$ ( $\text{SCN}^-$ )	$K_D$ ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	k	$k^1$
NON-MIP-1	25	25	17849,43	10816,98	1,65	1,32
MIP-1	25	25	11437,81	5282,512	2,17	
NON-MIP-2	25	25	361318,84	6953,17	51,96	17,90
MIP-2	25	25	6249000	6717,48	930,26	
NON-MIP-3	25	25	5601,88	69901,87	0,0801	1068,16
MIP-3	25	25	24401,34	285,18	85,56	

c)

Polimer Adı	$\text{SCN}^-$ (mg/L)	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$K_D$ ( $\text{SCN}^-$ )	$K_D$ ( $\text{Cl}^-$ )	k	$k^1$
NON-MIP-1	25	25	14472,21	256731,96	0,0564	0,067
MIP-1	25	25	591,242	157227,85	0,0038	
NON-MIP-2	25	25	5337,62	30218,78	0,18	0,39
MIP-2	25	25	14224,41	199000	0,07	
NON-MIP-3	25	25	6606,18	60896,51	0,11	1,10
MIP-3	25	25	17663,68	147898,15	0,12	

d)

Polimer Adı	SCN <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	K <sub>D</sub> (SCN <sup>-</sup> )	K <sub>D</sub> (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	k	k <sup>1</sup>
NON-MIP-1	25	25	12991,49	343,94	37,77	0,045
MIP-1	25	25	1660,71	971,03	1,71	
NON-MIP-2	25	25	15267,57	54,67	279,27	0,26
MIP-2	25	25	31873,11	122,31	260,59	
NON-MIP-3	25	25	5511,26	77,87	70,78	1,36
MIP-3	25	25	17849,43	2089,55	8,54	

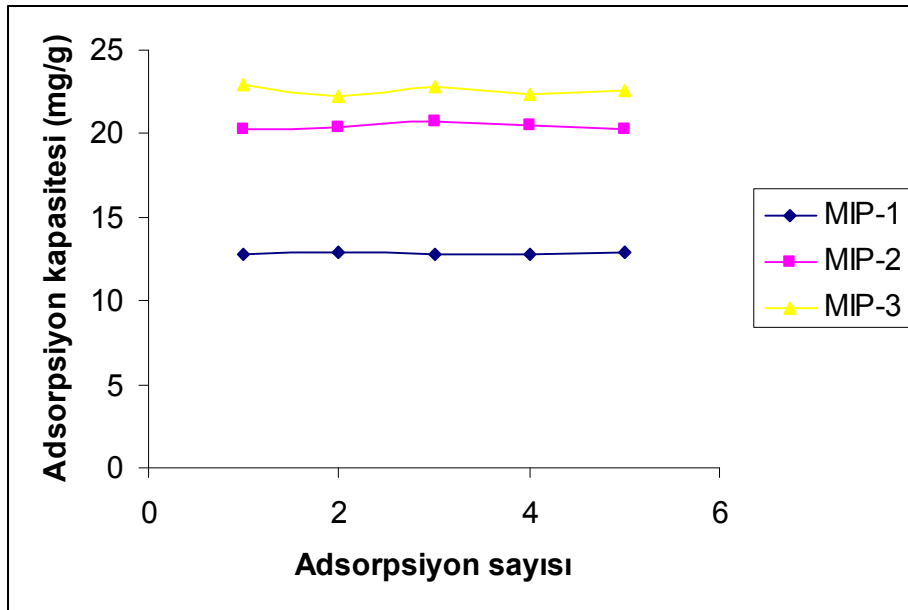
Çizelge 4.3'den de anlaşılacağı gibi, SCN<sup>-</sup> baskılı polimerler SCN<sup>-</sup> anyonlarını diğerlerinden daha iyi adsorplamaktadır. Anyonların adsorpsiyon kapasiteleri arası ilişki şu şekilde gösterilmiştir;

MIP-1 için: SCN<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > F<sup>-</sup>

MIP-2 için: SCN<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

MIP-3 için: SCN<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > F<sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

#### 4.2. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik



Şekil 4.11. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 için adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.

SCN<sup>-</sup> baskılı polimerik malzemelerin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi ardı ardına 5 kez yapılmıştır. Bu işlem her polimerik malzemenin uzaklaştırma işlemi yapıldığı çözeltiler ile 25ppm'lik SCN<sup>-</sup> çözeltisi ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarla oluşturulmuş Şekil 4.11'de de görüldüğü gibi SCN<sup>-</sup> baskılı polimerik malzemelerin adsorpsiyon kapasitesinde kayda değer bir azalma olmamıştır. Bu sonucun da maliyeti önemli miktarda azaltacağı göz önünde tutulmalıdır.

M.B.Stott ve arkadaşları Thiobacillus ve Halomonas cinsin üyeleri olan bakterilerle suyun tekrar kullanımı için çalışmalar yapmışlardır. Yapılan başarılı deneylerde biyolojik oksidasyon gerçekleştirilmiş, tiyosiyanat anyonu uzaklaştırılmış ve su yeniden kullanılabilir hale gelmiştir (Stott et al.,2001).

## 5. SONUÇ, TARTIŞMA VE YORUM

Geçmiş 20 yıl boyunca önemli kirliliği olan tiyosiyanat, siyanit gibi çok toksit olduğu araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur (Valdés and Díaz-Gacía, 2004). Bu yüzden düşük düzeyli tiyosiyanat saptanması biyolojik olarak özellikle yiyeceklerde ve su örneklerinde önemlidir (Yang et al., 2007; Andres and Elo, 1991).

Kandaki tiyosiyanat  $1\text{mmolL}^{-1}$  ( $60\text{mgL}^{-1}$ ) düzeylerinde olduğunda nörotoksittir (Namasivayam and Sangeetha, 2005; Ingles and Scott, 1987). Tiyosiyanatın toksitliği  $\text{CN}^-$ 'ye göre daha düşüktür. Tiyosiyanata sürekli maruz kalındığında tiroid fonksiyonlarını bozar. Kronik olarak kandaki tiyosiyanat düzeyi tiroid bezi tarafından yükseltilir. Bununla birlikte tiroksin formu düşer (Namasivayam and Sangeetha, 2005; Hartung, 1982).

Sigara içenlerde tiroit bezinin daha büyük olduğu saptanmıştır. Sigara içenlerin kanlarında tiroit hormonu üretimini engelleyen tiyosiyanat düzeyi artar. Artan tiyosiyanat hem kandaki iyotun tiroit bezi tarafından tutulmasını önler hem de tiroit hormon oluşumunu azalttığından hipofiz bezinden TSH hormonu salınımı artarak daha fazla üretilmesi sağlanmaya çalışılır. Artan TSH hormonu ise bu defa tiroit bezinde büyüme yapar. Sigara içenlerde bu nedenle guatr sıklığı daha fazladır (hekimce.com).

C.Namasivayam ve D.Sangeetha tarımsal katı atıklarda hindistan cevizi özünden  $\text{ZnCl}_2$  aktifleştirilmiş karbondaki tiyosiyanat adsorpsiyonunun kinetik çalışmasını yapmışlardır. Çalışmalarında, tiyosiyanat konsantrasyonu, adsorbant miktarı, pH ve sıcaklık gibi değişik parametreleri incelemişlerdir (Namasivayam and Sangeetha, 2005). Diğer bir çalışmalarında da  $\text{ZnCl}_2$  aktifleştirilmiş karbon geliştirilerek sudaki toksik anyonları, ağır metalleri, organik bileşikleri ve boyaları uzaklaştırmak için çalışmışlardır.

Michael Bron ve Rudolf Holze alkali elektrolit çözeltilerinden altın elektrotlarıyla tiyosiyanat adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Michael Bron ve Rudolf Holze tiyosiyanat anyonu adsorpsiyonu için İnfraret ve Raman srekroskopisini kullanmışlardır (Bron and Holze, 1999).

C. Safarowsky ve arkadaşları tiyosiyanat anyonu tayini için elektrokimyasal tarama ayarlı mikroskopide -950'den -600mV'a Ag/AgSCN, potansiyel sınırlar içinde Cu(100)'de adsorplama davranışı üzerinde çalışmışlar ve yüksek derecede adsorplama yapan tiyosiyanat içerikli elektrot tanımlamışlardır (Safarowsky et al., 2003).

Literatürde SCN<sup>-</sup> iyonlarının verdiği zararları yok etmek ya da en aza indirmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Doğrudan alkali klorlama, hipoklorit ekleme ve adsorpsiyon örnek olarak verilebilir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon kolay uygulanabilmesi, maliyetinin düşük olması gibi avantajlar sunar. Biz de çalışmamızda, SCN<sup>-</sup> baskılı polimerler hazırlayarak, bu polimerlerin seçici olarak SCN<sup>-</sup>'yi adsorplaması üzerine bir araştırma gerçekleştirdik. İyon baskılama yöntemi, fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin baskı molekülü ile kompleks oluşturması ve çapraz bağlanmayı takip eden polimerizasyonu sonucunda baskı molekülüne seçici yuvaların oluşumu esasına dayanır.

Çalışmamızın başlangıcında, Zn(II) iyonlarının SCN<sup>-</sup> anyonuyla iyi etkileşime girmesi özelliğinden yararlanarak üç farklı SCN<sup>-</sup> baskılı polimer hazırladık:

- a) MIP-1 (kitosan-Zn(II)-SCN)
- b) MIP-2 (kitosan-Zn(II)-SCN-AAPTS)
- c) MIP-3 (AAPTS-Zn(II)-SCN)

MIP-1 ve MIP-2 için, kitosan doğal polimeri, MIP-3 için AAPTS fonksiyonel monomeri Zn(II) ile reaksiyona sokularak metal-şelat monomerleri hazırlandı. Sol jelin (AAPTS) yapıya etkisini araştırmak için MIP-2, AAPTS ile tepkimeye sokuldu. Daha sonra hazırlanmış olan 3 metal-şelat monomeri SCN<sup>-</sup> ile etkileştirilerek çapraz bağlandılar. Baskılı polimerlerdeki, SCN<sup>-</sup> iyonları, formaldehit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile uzaklaştırıldı. Böylece yapıda, SCN<sup>-</sup>'ye ait yuvalar meydana gelmiş oldu.

SCN<sup>-</sup> baskılı polimerlere adsorpsiyon deneyleri uygulanarak, adsorpsiyon kapasiteleri, başlangıç iyon derişimleri ve ortamın pH'nın etkisi incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Her bir polimer için polimerin birim kütlesi başına adsorplanan SCN<sup>-</sup> iyon miktarı başlangıç derişiminin artması ile artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi; MIP-1:

305,42 mg/g, MIP-2:315,68 mg/g, MIP-3:307,78 mg/g olarak belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi MIP-2 için tespit edilmiştir. Ayrıca her 3 polimer için de adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve 3 polimerin de Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Tiyosiyanat adsorpsiyon deneylerinde ortam pH 2-12 aralığında değiştirilmiştir. pH 3'te her bir polimer için maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir.

Baskılı ve baskısız polimerlere adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Baskılı polimerler baskısız polimere göre SCN<sup>-</sup> iyonlarını daha iyi adsorplamaktadır.

Seçiciliği araştırmak için, farklı anyon karışımı içeren çözeltilerle polimerler muamele edilmiştir. Polimerlerin seçiciliği karşılaştırıldığında, MIP-3>MIP-2>MIP-1 şeklinde sıralanmaktadır. MIP-2 ve MIP-3'ün yapısındaki sol jel yapıya kararlılık ve sertlik kazandırarak polimerik yapıda seçici yuvaların oluşumunu sağlamıştır.

Ayrıca SCN<sup>-</sup> baskılı polimerlere adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılarak polimerlerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinde kayda değer bir azalma gözlenmemiştir.

## 6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abbaspour, A., Kamyabi, M.A., Esmailbeig, A.R. and Kia, R., 2002, *Talanta*, 57, 859.
- Afkhami, A. and Bahrami, H., 1995, *Anal. Lett.*, 28, 1785.
- Akcil, A. and Mudder, T., 2003, Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: Process review, *Biotechnol. Lett.*, 25, 445-450.
- Alexander C., Andersson, H.S., Andersson, L.I., Ansell, R.J., Kirsch, N., Nicholls, I.A., O'Mahony, J. and Whitcombe, M.J., 2006, Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003, *J. Mol. Recognit*, 19, 106–180.
- Amel, A. R., 1956, Kinetics of the hydrolysis of cyanic acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 6234-6238.
- Amini, M.K., Rafi, A., Ghaedi, M., Habibi, M.H. and Zohory, M.M., 2003, *Microchem., J.*, 75, 143.
- Amini, M.K., Shahrokhian, S. and Tangestaninejad, S., 1999, *Anal. Lett.*, 32, 2737.
- Amini, M.K., Shahrokhian, S. and Tangestaninejad, S., 1999, *Anal. Chim. Acta*, 402, 137.
- Anderson, P. M., 1980, Purification and properties of the inducible enzyme cyanase. *Biochem.* 19, 2882-2888. Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S. and Srinath E. G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 48, 835-852.
- Andersson, L.I., 2000, Molecular imprinting for drug bioanalysis a review on the application of imprinted polymers to solid phase extraction and binding assay, *J. Chromatograph.B.*, 739, 163-173.
- Andersson, L.I., 2000, Efficient sample pre-concentration of bupivacaine from human plasma by solid-phase extraction on molecularly imprinted polymers, *Analyst*, 125, 1515–1517.
- Andres, B.B. and Elo, H.H., 1991, *Analyst.*, 116, 647.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Arab Chamjangali, M., Bagherian, G. and Salek-Gilani, N., 2006, Spectrochim. Acta, Part A, Mol. Biomol. Spectrosc., doi:10.1016/j.saa.2006.10.015.
- Asperger, A., Efer, J., Koal, T. and Engewald, W., 2002, J. Chromatogr. A., 960, 109.
- Araki, K., Maruyama, T., Kamiya, N. and Goto, M., 2005, Metal ion-selective membrane prepared by surface molecular imprinting, Journal of Chromatography B, 818, 141-145.
- Arvand, M., Zanjanchi, M.A. and Heydari, L., 2006, Sens. Actuators B., doi:10.1016/j.snb.2006.05.039.
- Baghel, A., Boopathi, M., Singh, B., Pandey, P., Mahato, T.H., Gutch, P.K. and Sekhar, K., 2007, Synthesis and characterization of metal ion imprinted nanoporous polymer for the selective recognition of copper, Biosensors and bioelectronics, Article in press.
- Bakker, E., Buhlmann, P. and Pretsch, E., 1997, Chem. Rev., 97, 3083.
- Banerjee, G., 1996, Phenol- and thiocyanate-based waste water treatment in RBC reactor, J. Environ. Eng., 122, 941-948.
- Barrek, S., Paise, O. and Grenier-Loustalot, M.F., 2003, Analysis of pesticide residues in essential oils of citrus fruit by GC/MS and HPLC-MS after solid-phase extraction, Anal. Bioanal. Chem., 376, 157-61.
- Beekhuis, H.A., 1984, Technology and industrial applications. In: Newmann AA, editor. Chemistry and biochemistry of thiocyanic acid and its derivatives, New York: Academic Press; 1975. p. 222-55. Environ Eng 1984;107:1035-49.
- Beekhuis, H.A., 1975, Technology and industrial applications. In: Newman, A.A. (Ed.), Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and Its Derivatives. Academic Press, London.
- Bjergegaard, C., Moller, P. and Sorensen, H., 1995, J. Chromatogr. A., 717, 409.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Bendtsen, A.B. and Hansen, E.H., 1991, Spectrophotometric flowinjection determination of trace amounts of thiocyanate based on its reaction with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and dichromate: assay of the thiocyanate level in saliva from smokers and non-smokers, *Analyst.*, 116, 647–651.
- Bernal, J.L., Jimenez, J.J., Del Nozal, M.J., Higes, M., Llorente, J., 2000, Gas chromatographic determination of acrinathrine and 3-phenoxybenzaldehyde residues in hone, *J. Chromatogr. A.*, 882, 239–43.
- Betts, P. M., Rinder, D. F. and Fleeker, J. R., 1979, Thiocyanate utilization by an *Arthrobacter*. *Can., J. Microbiol.*, 25, 1277-1282.
- Biju, V.M., Gladis, J.M. and Rao, T. P., 2003, Ion imprinted polimer particles: synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications, *Analytica Chimica Acta*, 478, 43-51.
- Birlik, E., 2003, Eser miktardaki metallerin moleküler baskılı polimerler kullanarak deriştirilmesi ve alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizi, Doktora Tezi, Osman gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 93s.
- Birlik, E., Ersöz, A., Açikkalp, E., Denizli, A. ve Say, R., 2007, Cr(III)-imprinted polymeric beads: Sorption and preconcentration studies, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 110–116.
- Bogialli, S., Curini, R., Di Corcia, A., Lagan`a, A., Stabile, A. and Sturchio, E., 2006, *J. Chromatogr. A.*, 1102, 1.
- Boucabeille, C., Bories, A. and Ollivier, P., 1994, Microbial degradation of metal complexed cyanides and tiocyanate from mining wastewaters, *Environ. Pollut.*, 84, 59-67.
- Boucabeille, C., Bories, A., Ollivier, P. and Michel, G., 1994, *Environmental Pollution*, 84, 59.
- Bradley, D., 1994, *Science*, Vol:263, 1221-1223.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Brito, N.M., Navickiene, S., Polese, L., Jardim, E.F.G., Abakerli, R.B. and Ribeiro, M.L., 2002, Determination of pesticide residues in coconut water by liquid/liquid extraction and gas chromatography with electron-capture plus thermionic specific detection and solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, *J. Chromatogr. A.*, 957, 201–9.
- Bron, M. and Holze, R., 1999, The adsorption of thiocyanate ions at gold electrodes from an alkaline electrolyte solution: a combined in situ infrared and Raman spectroscopic study, *Electrochimica Acta*, 45, 1121-1126.
- Brondi, S.H.G., Spoljaric, F.C. and Lancas, F.M., 2005, Ultratrace analysis of organochlorine pesticides in drinking water by solid phase extraction coupled with large volume injection/gas chromatography/mass spectrometry, *J. Sep. Sci.*, 28, 2243–6.
- Brondi, S.H.G. and Lancas, F.M., 2005, Development and validation of a multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 650–3.
- Brown, D.V., Chaniotakis, N.A., Lee, I.H., Ma, S.C., Park, S.B., Meyerhoff, M.E., Nick, R.J. and Groves, J.T., 1989, *Electroanalysis*, 1, 477.
- Buhlmann, P., Pretsch, E. and Bakker, E., *Chem. Rev.*, 98, 1593.
- Büyüktiryaki, S., 2005, Metilciva belleklere sahip polimerik mikrokürelerle civa önderiştirilmesi ve tayini, Yüksek Lisans Tezi, Osman gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 72s.
- Cai, X. and Zhao, Z., 1988, *Anal. Chim. Acta*, 212, 43.
- Camel, V., 2003, *Spectrochim. Acta Part B*, 58, 1177.
- Carabias-Martinez, R., Rodriguez-Gonzalo, E., Herrero-Hernandez, E. and Hernandez-Mendez, J., 2004, Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection, *Anal. Chim. Acta*, 517, 71–9.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Carabias-Martinez, R., Rodriguez-Gonzalo, E. and Herrero-Hernandez, E., 2006, Behaviour of triazine herbicides and their hydroxylated and dealkylated metabolites on a propazine-imprinted polymer — comparative study in organic and aqueous media, *Anal. Chim. Acta*, 559:186–94.
- Carabias-Martinez, R., Rodriguez-Gonzalo, E. and Herrero-Hernandez, E., 2005, Determination of triazines and dealkylated and hydroxylated metabolites in river water using a propazine-imprinted polymer, *J. Chromatogr. A.*, 1085, 199–206.
- Caro, E., Masque, N., Marce, R.M., Borrull, F., Cormack, P.A.G. and Sherrington, D.D., 2002, Non-covalent and semi-covalent molecular imprinted polymer for selective on-line solid-phase extraction of 4-nitrophenol from water samples, *J. Chromatogr. A.*, 963, 169-179.
- Caro, E., Marce, R.M., Cormack, P.A.G., Sherrington, D.C. and Borrull, F., 2003, On-line solid-phase extraction with molecularly imprinted polymers to selectively extract substituted 4-chlorophenols and 4-nitrophenol from water, *J. Chromatogr. A.*, 995, 233–8.
- Cerdeira de Campos, R. and Nova Ara'ujo, A., 2001, Determination of Fe(III) and total Fe in wines by sequential injection analysis and flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 438, 227–233.
- Chai, Y., Dai, J., Yuan, R., Zhong, X., Liu, Y. and Tang, D., 2005, *Desalination*, 180, 207.
- Cheung, C.W., Porter, J.F. and Mckey, G., 2001, *Water Research*, 605-612.
- Chinaka, S., Takayama, N., Michigami, Y. and Ueda, K., 1998, *J. Chromatogr. B.*, 713, 353.
- Chung, J. and Wood, J. L., 1970, Oxidation of thiocyanate to cyanide and sulfide by the lactoperoxidase-hydrogen peroxide system, *Arch. Biochem. Biophys.*, 141, 73-78.
- Chusaksri, S., Sutthivaiyakit, S. and Sutthivaiyakit, P., 2006, Confirmatory determination of organochlorine pesticides in surface waters using LC/APCI/tandem mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384, 1236–45.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Connolly, D., Barron, L. and Paull, B., 2002, *J. Chromatogr. B.*, 767, 175.
- Cormack, P.A.G. and Eloeza, A.Z., 2004, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *Journal Chromatography B.*, 804, 173-182.
- Connolly, D., Barron, L. and Paull, B., 2002, Determination of urinary thiocyanate and nitrate using fast ion-interaction chromatography, *Journal of Chromatography B.*, 767, 175–180.
- Cox, J.A., Gray, T. and Kulkarni, K.R., 1988, *Anal. Chem.*, 60, 1710.
- Csikai N. and Barnard Jr. A.J., 1983, Determination of total cyanide in thiocyanate-containing wastewaters, *Analytical Chemistry*, 55, 1677–1682
- Da Silva, C.L., De Lima, E.C. and Tavares, M.F.M., 2003, Investigation of reconcentration strategies for the trace analysis of multi-residue pesticides in real samples by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A.*, 1014, 109–16.
- Dabrowska, H., Dabrowski, L., Biziuk, M., Gaca, J. and Namiesnik, J., 2003, Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run, *J. Chromatogr. A.*, 1003, 29–42.
- Dai, J.Y., Chai, Y.Q., Yuan, R., Zhang, Y.S., Liu, Y., Zhong, X. and Tang, D.P., 2005, *Chem. Lett.*, 34, 62.
- Dai, S., Burleigh, M.C., Shin, Y., Morrow, C.C., Barnes, C.E., 1999, *Angew. Chem. Int. ED. Engl.*, 38, 1235.
- Daniel, S., Gladis, J.M. and Rao, T.P., 2003, Synthesis of imprinted polymer material with palladium ion nanopores and its analytical application, *Analytica Chimica Acta*, 488, 173-182.
- Daniel, S., Babu, P.E.J. and Rao, T.P., 2005, Preconcentrative separation of palladium(II) using palladium(II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models, *Talanta*, 65, 441-452.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Daunert, S., Wallare, S., Florido, A. and Baches, L.G., 1991, *Anal. Chem.*, 63, 1676.
- De Gracia, J., Saravia, M.L.M.F.S., Ara'ujo, A.N., Lima, J.L.F.C., Del Valle, M. and Poch, M., 1997, Evaluation of natural computation techniques in the modelling and optimisation of a sequential injection flow system for colorimetric iron (III) determination, *Analytica Chimica Acta*, 348, 143–150.
- De La Pena, A.M., Mahedero, M.C. and Bautista-Sanchez, A., 2003, Monitoring of phenylurea and propanil herbicides in river water by solid-phase extraction high performance liquid chromatography with photoinduced fluorimetric detection, *Talanta*, 60, 279–85.
- Denson, P.M., Davodow, B., Bass, M.E. and Jones, E.W., 1967, *Arch. Environ. Health*, 14, 865.
- Di Muccio, A., Fidente, P., Barbini, D.aA., Dommarco, R., Seccia, S. and Morrica, P., 2006, Application of solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables, *J. Chromatogr. A.*, 1108, 1–6.
- Diltemiz, S. E., 2006, DNA'yı tanıma bölgelerine sahip moleküller baskılanmış polimer tekniğine dayalı biyosensör geliştirilmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi.
- Draper, W.M., and Agric, J., 2001, *Food Chem.*, 49, 2746.
- Eaton, A., Clesceri, L. and Greenberg, A., (Eds.), 1995, *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*, American Public Health Association, Washington DC. 19th ed.
- Ensafi, A.A., Khayamian, T. and Tabaraki, R., 2006, *Talanta*, doi:10.1016/j.talanta.2006.09.018.
- Ersöz, A., Say, R. ve Denizli, A., 2004, Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns, *Analytica Chimica Acta*, 502, 91-97.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Escuderos-Morenas, M.L., Santos-Delgado, M.J., Rubio-Barroso, S. and Polo-Diez, L.M., 2003, Direct determination of monolinuron, linuron and chlorbromuron residues in potato samples by gas chromatography with nitrogen–phosphorus detection, *J. Chromatogr. A.*, 1011, 143–53.
- Filove, V.A., Bandman, A.L. and Ivin, B.A., 1993, Thiocyanic acid and its salt (thiocyanates). In: *Harmful chemical substances*, vol. 1. England, Ellis Horwood, p. 459–63.
- Florido, A., Bachas, L.G., Valiente, M. and Villaescusa, I., 1994, *Analyst*, 119, 2421.
- Font, G., Manes, J., Molto, J.C. and Pico, Y., 1993, Solid-phase extraction in multiresidue pesticide analysis of water, *J. Chromatogr.* 642, 135-161.
- Frandsen, H., Frederiksen, H. and Alexander, J., 2002, 2-Amino-1-methyl-(5-hydroxy-)phenylimidazo[4,5-b]pyridine(5-OH-PhIP), a biomarker for the genotoxic dose of the heterocyclic amine, 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP), *Food and Chemical Toxicology*, 40, 1125–1130.
- Franson, Mary Ann H., Sixteenth Edition, *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*.
- Freitas, L.G., Götz, C.W., Ruff, M., Singer, H.P. and Müller, S.R., 2004, *J. Chromatogr. A.*, 1028, 277.
- Fritz, J.S. and Macka, M., 2000, *J. Chromatogr. A.*, 902, 137.
- Fujiwara, I., Maeda, M. and Takagi, M., 2000, Condensed-Phosphate Imprinted Resins Prepared by a Surface Template Polymerization Method, *Anal. Sci.*, 16, 407-412.
- Fujiwara, I., Maeda, M. and Takagi, M., 2003, Preparation of ferrocyanide-imprinted pyridine-carrying microspheres by surface imprinting polymerization, *Anal. Sci.* 19, 617-620.
- Ganjali, M.R., Poursaberi, T., Basiripour, F., Salavati-Niassari, M., Yousefi, M. and Shamsipur, M., 2001, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, 1091.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Ganjali, M.R., Yousefi, M., Javanbakht, M., Poursaberi, T., Salavati- Niassari, M., Hajiagha-Babaei, L., Latifi, E. And Shamsipur, M., 2002, *Anal. Sci.*, 18, 887.
- Gao, D., Li, J.Z. and Yu, R.Q., 1994, *Anal. Chem.*, 66, 2245.
- Gao, D., Gu, J., Yu, R.Q. and Zheng, G.D., 1995, *Anal. Chim. Acta*, 302, 263.
- Garcia, M.D.G., Galera, M.M., Martinez, D.B. and Gallego, J.G., 2006, Determination of benzoylureas in ground water samples by fully automated on-line pre-concentration and liquid chromatography-fluorescence detection, *J. Chromatogr. A.*, 1103, 271–7.
- Ghasemi, J., Amini, R. and Afkhami, A., 2001, *Anal. Sci.*, 17, 435.
- Gibbs, J.P., 2006, A comparative toxicological assessment of perchlorate and thiocyanate based on competitive inhibition of iodide uptake as the common mode of action, *Human and Ecological Risk Assessment*, 12, 157-173.
- Glatz, Z., Nov'akov'a, S. and St'jerbov'a, H., 2001, Analysis of thiocyanate in biological fluids by capillary zone electrophoresis, *Journal of Chromatography A.*, 916, 273–277.
- Glatz, Z., Novakova, S. and Sterbova, H., 2001, *J. Chromatogr. A.*, 916, 273.
- Grujic, S., Radisic, M., Vasiljevic, T. and Lausevic, M., 2005, *Food Addit. Contam.*, 22, 1132.
- Gong, B. and Gong, G., 1999, *Anal. Chim. Acta*, 394, 171.
- Gupta, V.K. and Ali, I., 2003, Adsorbents for water treatment: low cost alternatives to carbon, In: Somasundaran, p. (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Newyork, NY, pp. 1-34.
- Hamada, M. and Wintersteiger, R., 2002, Rapid screening of triazines and quantitative determination in drinking water, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 53, 229–39.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Hartung, R., 1982, Cyanides and nitriles. In: Clayton, G.D., Clayton, E. (Eds.), Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, vol. 2C. John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 4845–4900.
- Happold, F.C., Johnstone, K.I., Rogers, H. J. and Youatt, J. B., 1954, The isolation and characteristics of an organism oxidizing thiocyanate, *J. Gen. Microbiol.*, 10, 261-266.
- Hassan, S.S.M., Abou Ghalia, M.H., Amr, A.E. and Mohamed, A.H.K., 2003, *Anal. Chim. Acta*, 482, 9.
- Haupt, K., 2001, Molecular imprinted polymers in analytical chemistry, *Analyst*, 126, 747-756.
- He, C., Long, Y., Pan, J., Li, K. and Liu, F., 2007, Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 70, 133-150.
- Hernandez-Borges, J., Garcia-Montelongo, F.J., Cifuentes, A. and Rodriguez-Delgado, M.A., 2005, Analysis of triazolopyrimidine herbicides in soils using field-enhanced sample injection-coelectroosmotic capillary electrophoresis combined with solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A.*, 1100, 236–42.
- Hernandez-Borges, J., Garcia-Montelongo, F.J., Cifuentes, A. and Rodriguez-Delgado, M.A., 2005, Determination of herbicides in mineral and stagnant waters at ng/L levels using capillary electrophoresis and UV detection combined with solid-phase extraction and sample stacking, *J. Chromatogr. A.*, 1070:171–7.
- Hogenboom, A.C., Hofman, M.P., Jolly, D.A., Niessen, W.M.A. and Brinkman, U.A., 2000, *J. Chromatogr. A.*, 939, 1.
- <http://www.smi.tu-berlin.de/story/MIT.htm>
- <http://ak-sellergren.infu.uni-dortmund.de/>
- Huang, X., Chai, Y., Yuan, R., Wang, X. and Li, Q., 2004, *Anal. Sci.*, 20, 1185.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Hughes, M.N., 1975, General chemistry. In: Newmann AA, editor. Chemistry and biochemistry of thiocyanic acid and its derivatives. New York: Academic Pres, p. 1-67.
- Hung, C.H. and Pavlostathis, S.G., 1997, Aerobic biodegradation of thiocyanate. *Water Res.*, 31, 2761-2770.
- Hung, C.H. and Pavlostathis, S.G., 1997,, Aerobic biodegradation of thiocyanate, *Water Res.*, 31, 2761-2770.
- Hutchinson, M., Johnstone, K. I. and White, D., 1965, The taxonomy of certain Thiobacilli, *J. Gen. Microbiol.*, 41, 357-366.
- Ib`anez, M., Pozo, O.J., Sancho, J.V. L´opez, F.J. and Hern´andez, F., 2005, *J. Chromatogr. A.*, 1081, 145.
- Idziak, L., Benrebouh, A. and Deschamps, F., 2001, Simple NMR experiments as a means to predict the performance of an anti-17 alpha-et hynylestradiol molecularly imprinted polymer, *Analytica Chimica Acta*, 435, 137-140.
- Ikegami, T., Mukawama, T., Nuriyai, H. and Takeuchi, T., 2004, Bisphenol A-recognition polymers prepared by covalent molecular imprinting, *Analytica Chimica Acta.*, 504, 131-135.
- Ingles, J. and Scott, J.S., 1987, State of the Art Processes for the Treatment of Gold Mill E.uents: Industrial Programs Branch, Environment Canada, Ottawa, Canada.
- Jensen, J. and Tuan, Y.J., 1993, Chemical oxidation of thiocyanate by ozone. *Ozone Sci. Eng.*, 15, 343-360.
- Jeong, Y., Chung, J.S., 2006, Biodegration of thiocyanate in biofilm reactor using fluidized-carriers, *Process Biochemistry*, 41, 701-707.
- Jimenez, J.J., Bernal, J.L., Del Nozal, M.J., Novo, M., Higes, M. and Llorente, J., 2000, Determination of rotenone residues in raw honey by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 871, 67-73.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Jimenez, J.J., Bernal, J.L., Del Nozal, M.J., Toribio, L. and Arias, E., 2001, Analysis of pesticide residues in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with electron capture and nitrogen-phosphorus detection, *J. Chromatogr. A*, 919, 147–56.
- Juan-Garcia, A., Font, G. and Pico, Y., 2005, Quantitative analysis of six pesticides in fruits by capillary electrophoresis-electrospray-mass spectrometry, *Electrophoresis*, 26, 1550–61.
- Kage, S., Nagata, T. and Kudo, K., 1996, Determination of cyanide and thiocyanate in blood by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 675, 27–32.
- Kampioti, A.A., Borba da Cunha, A.C., L'opez de Alda, M. and Barcel' o, D., 2005, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 1815.
- Kampioti, A.A., Da Cunha, A.C.B., De Alda, M.I. and Barcelo, D., 2005, Fully automated multianalyte determination of different classes of pesticides, at picogram per litre levels in water, by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 1815–25.
- Karabörk, M., 2007, İyon Baskılamaya Dayanan Katı-Faz Ekstraksiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi.
- Katayama, Y. and Kuraishi, H., 1978, Characteristics of *Thiobacillus thioparus* and its thiocyanate assimilation, *Can. J. Microbiol.*, 24, 804-810.
- Khorasani, J.H., Amini, M.K., Tangestaninejad, S. and Moghadam, M., 2002, *Sens. Actuators B*, 87, 448.
- Kriz, D., Ramstrom, O. and Mochbach, K., 1997, Molecular imprinting: new possibilities for sensor technology, *Anal. Chem.*, 69, 345-349.
- Kriz, D., Ramström, O. and Mosbach, K., 1997, Molecular imprinting-based biomimetic sensors could provide an alternative to often unstable biosensors for industry, medicine and environmental analysis, *Analytical Chemistry*, 69, 345A-349A.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Koh, T., Miura, Y., Yamamuro, N. and Takaki, T., 1990, Spectrophotometric determination of trace amounts of sulphide and hydrogen sulphide by formation of thiocyanate, *Analyst.*, 115, 1133–1137.
- Komiyama, M., Takeuchi, Mukawa, T. and Asanuma, H., 2003, *Molecular imprinting from fundamentals to applications*, WILEY-VCH.
- Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T. and Asanuma, H., 2003, *Molecular imprinting —from fundamentals to applications*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 17.
- Kunz, D.A. and Nagappan, O., 1989, Cyanase-mediated utilization of cyanate in *Pseudomonas fluorescens* NCIB 11764., *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 256-258.
- Landreth, R.R., 1989, The use of cultured bacteria in a full scale biological system treating coke plant wastewater, *Water. Sci. Technol.*, 21, 1829-1832.
- Lanza, M.R.V. and Bertazzoli, R., 2002, Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 22-26.
- Leandro, C.C., Hancock, P., Fussell, R.J. and Keely, B.J., 2006, *J. Chromatogr. A.*, 1103, 94.
- Li, F., Du, P., Chen, W. and Zhang, S., 2007, Preparation of silica-supported porous sorbent for heavy metal ions removal in wastewater treatment by organic–inorganic hybridization combined with sucrose and polyethylene glycol imprinting, *Anal.Chim.Acta*, 585, 211-218.
- Li, L., Wang, A., He, P. and Fang, Y., 2000, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 649.
- Li, Z.Q., Wu, Z.Y., Yuan, R., Ying, M., Shen, G.L. and Yu, R.Q., 1999, *Electrochim. Acta*, 44, 2543.
- Liska, I., 2000, *J.Chromatogr. A.*, 885, 3. Liska, I., 2000, *J. Chromatogr. A.*, 885, 3.
- Loos, R., Hanke, G. and Eisenreich, S.J., 2003, Multi-component analysis of polar water pollutants using sequential solid-phase extraction followed by LC–ESI–MS., *J. Environ. Monit.*, 5, 384–94.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Luthy, R.G. and Jones, L.D.J., 1980. biological oxidation of coke plant effluent. J. Environ. Eng. Div., (ASCE) 106 (EE4), 847-851.
- Madrakian, T., Esmaeili, A. and Abdolmaleki, A., 2004, J. Anal. Chem., 59, 28.
- Mahoney, G.N. and Al-Delaimy, W., 2001, Measurement of nicotine in hair by reversed-phase high-performance liquid chromatography with electrochemical detection, Journal of Chromatography B., 753, 179–187.
- Martel, A.C. and Zeggane, S., 2002, Determination of acaricides in honey by highperformance liquid chromatography with photodiode array detection, J. Chromatogr. A., 954, 173–80.
- Martín –Esteban, A., 2001, Molecularly imprinted polymers: new molecular recognition materials for selective solid-phase extraction of organic compounds, Fresenius, J. Anal. Chem., 370, 795–802.
- Mazloun, M., Salavati-Niasari, M. and Sadeghi, A., 2004, New J. Chem., 28, 595.
- Mazloun Ardakani, M., Ensafi, A.A., Salavati-Niasari, M. and Mirhoseini-Chahooki, S., 2002, Anal. Chim. Acta, 462, 25.
- Mazloun Ardakani, M., Sadeghi, A. and Salavati-Niasari, M., 2005, Talanta, 66, 837.
- Meeussen, J. C. L., Temmingho, E. J. M., Keizer, M. G. and Novozamsky, I., 1989, Spectrophotometric determination of total cyanide, iron cyanide complexes, free cyanide and thiocyanates in water by continuous flow system, Analyst, 114, 959-963.
- Michigami, Y., Fujii, K., Ueda, K. and Yamamoto, Y., 1992, Analyst, 117, 1855.
- Muhlbauber, R.M. and Broadhurst, J.L., 1997, Biodegradation of thiocyanate and cyanide contained in biooxidation cyanidation tailings. In: Ritchie, A.I.M. Ed. , Biomine '97 Sydney, Australia, Australian Mineral Foundation, Glenside, South Australia, CT3.1.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Namasivayam, C. and Kadirvelu, K., 2001, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, *Biores. Technol.*, 21, 381-387.
- Namasivayam, C. and Sangeetha, D., 2005, Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste, *Chemosphere*, 60, 1616-1623.
- Navarro, S., Barba, A., Navarro, G., Vela, N. and Oliva, J., 2000, Multiresidue method for the rapid determination – in grape, must and wine – of fungicides frequently used on vineyards, *J. Chromatogr. A.*, 882, 221–9.
- Neufeld, R.D. and Valiknac, T., 1979, Inhibition of phenol biodegradation by thiocyanate, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 51, 2283-2291.
- Obana, H., Okihashi, M., Akutsu, K., Kitagawa, Y. and Hori, S., 2003, Determination of neonicotinoid pesticide residues in vegetables and fruits with solid phase extraction and liquid chromatography mass spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 2501–5.
- Oliva, J., Barba, A., Vela, N., Melendreras, F. and Navarro, S., 2000, Multiresidue method for the rapid determination of organophosphorus insecticides in grapes, must and wine, *J. Chromatogr. A.*, 882, 213–20.
- Olsson, A.O., Baker, S.E., Nguyen, J.V., Romanoff, L.C., Udunka, S.O., Walker, R.D., Flemmen, K.L. and Barr, D.B., 2004, *Anal. Chem.*, 76, 2453.
- Ozoemena, K.I. and Nyokong, T., 2005, *J. Electroanal. Chem.*, 579, 283.
- Patel, K.S., Deb, K.K. and Mishra, R.K., 1979, N-Hydroxy-N,N0-diarylbenzimidine as new extraction system for vanadium(V) in presence of carboxylic acids, phenols, aldehydes, thiocyanate and azide, *Sep. Sci.*, 14, 815–832.
- Paruchuri, Y.L., Shivaraman, N. and Kumaran, P., 1990, Microbial transformation of thiocyanate, *Environ. Pollut.*, 68, 15-28.
- Pichon, V., 2000, *J. Chromatogr. A.*, 885, 195.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Piko, Y., Front G., Molto J.C. and Manes, J., 2000, Solid-phase extraction of quaternary ammonium herbicides, *J. Chromatogr. A.*, 885, 251-271.
- Pinillos, S. C., Vicente, I. S., Bernal, J. G. and Asensio, J.S., 1995, Determination of thiocyanate by carbonyl sulphide (OCS) generation and gas-phase molecular absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 318, 377-383.
- Pinillos, S.C., Vincente, I.S., Bernal, J.G. and Asensio, J.S., 1996, *Anal. Chim. Acta*, 318, 377.
- Poole, C.F., 2003, *Trends Anal. Chem.*, 22, 362.
- Prasada Rao, T., Praveen, R. S. and Daniel, S., 2004, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 34, 177.
- Prasada Rao, T. and Kala, R., 2004, *Talanta*, 63, 949.
- Prasada Rao, T., Metilda, P. and Mary Gladis, J., 2006, *Talanta*, 68, 1047.
- Rao, T.P.Daniel, S. and Gladis, J.M., 2004, Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (II-SPE), *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 28-35.
- Rao, T. P., Kala, R. and Daniel, S., 2006, Metal on-imprinted polymers- Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta*, 578, 105-116.
- Rodrigues, A.M., Ferreira, V., Cardoso, V.V., Ferreira, E. and Benoliel, M.J., 2007, Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A.*, 1150, 267-278.
- Rong, C., Xien, H., 2005, Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon felt electrode in dilute solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 190-195.
- Rong, L., Lim, L.W. and Takeuchi, T., 2005, *Chromatographia*, 61, 371.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Sabik, H., Jeannot, R. and Rondeau, B., 2000, Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters, *J. Chromatogr. A.* 885, 217-236.
- Safarowsky, C., Spaenig, A., Broekmann, P. and Wandelt, K., 2003, Reconstruction of a Cu(100) electrode in the presence of thiocyanate anions, *Surface Science*, 538, 137-146.
- Sanchez, R., Vazquez, A., Villen-Altamirano, J. and Villen, J., 2006, Analysis of pesticide residues by on-line reversed-phase liquid chromatography–gas chromatography in the oil from olives grown in an experimental plot, *J. Sci. Food Agric.*, 86, 129–34.
- Sanchez, P.C., Ortuno, J.A. and Martinez, D., 1998, *Talanta*, 47, 305.
- Sarı, M., Preperation of immobilized metal affinity sorbents, 2005, A thesis of doctor of philosophy, Hacettepe University, Chemistry Department.
- Sarıkaya, Y., 2000, *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi.
- Say, R., Ersöz, A. ve Denizli, A., 2003, Selective separation of uraium containing glutamic acid molecular-imprinted polymeric microbeads, *Separation Science and Technology*, 38, 3429-3445.
- Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T. ve Denizli, A., 2003, Preconcentration of copper ion-selective imprinting polymer microbeads, *Analytica Chimica Acta*, 480, 251-258.
- Say, R., Ersöz, A., Türk, H., Denizli, A., 2004, Selective separation and preconcentration of cyanide by a column packed with cyanide-imprinted polymeric microbeads, *Separation and Purification Technology*, 40, 9–14.
- Schenk, F.J., Lehotay, S.J. and Vega, V., 2002, Comparison of solid-phase extraction sorbents for cleanup in pesticide residue analysis of fresh fruits and vegetables, *J. Sep. Sci.*, 25, 883–90.
- Schermerhorn, P.G., Golden, P.E., Krynitsky, A.J. and Leimkuehler, W.M., 2005, *J. AOAC Int.*, 88, 1491.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Segu'ý, M.J., Lizondo-Sabater, J., Mart'ýnez-M~nez, R., Sancen'on, F. and Soto, J., 2006, *Talanta*, 68, 1182.
- Sellegren, B., Lepistö, M., and Mosbash, K., 1988, Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interaction-NMR and chromatographic studies on nature of recognition, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5853-5860.
- Sellergren, B., 2001, *Molecularly imprinted polymers-man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry*, Amsterdam: Elsevier, p. 113.
- Sellergren, B., 2001, *Molecularly imprinted polymers man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry*, *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry-Volume 23*.
- Senseman, S.A., Mueller, T.C., Riley, M.B., Wauchope, R.U., Clegg, C., Young R.W., et al., 2003, Interlaboratory comparison of extraction efficiency of pesticides from surface and laboratory water using solid-phase extraction disks, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 3748-52.
- Shamsipur, M., Okhayatian, G. and Tangestaninejad, S., 1999, *Electroanalysis*, 11, 1340.
- Shamsipur, M., Poursaberi, T., Rezapour, M., Gangali, M.R., Mousavi, M.F., Lippolis, V. and Montesu, D.R., 2004, *Electroanalysis*, 16, 1336.
- Shamsipur, M., Ershad, S., Samadi, N., Rezvani, A.R. and Haddadzadeh, H., 2005, *Talanta*, 65, 991.
- Sharma, V. K., Burnett, C.R., O'connor and Cabelli, D., 2002, Iron(IV) and iron(V)oxidation of thiocyanate, *Environ. Sci. Technol.* 36, 4182-4186.
- Shishebore, M.R., Nasirizadeh, N. and Kerdegari, A.A., 2005, *Anal. Sci.*, 21, 1213.
- Shukla, A., Agnihotri, G., Patel, K.S. and Hoffmann, P., 2004, Determination of thiocyanate in waste water, *Analytical Letters*, 37, 1991-2001.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Skoog, D. A., Holler, F. J., ve Nieman, T. A., 1997, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık.
- Soleas, G.J., Yan, J., Hom, K. and Goldberg, D.M., 2000, Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection, *J. Chromatogr. A.*, 882, 205–12.
- Stajnbaher, D. and Zupancic-Kralj, L., 2003, Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.*, 1015, 185–98.
- Staib, C. and Lant, P., 2007, Thiocyanate degradation during activated sludge treatment of coke-ovens wastewater,??????
- Steinke, J., Sherrington, D. and Dunkin, I., 1995, Imprinting of synthetic polymers using molecular templates, *Adv. Polym. Sci.*, 123, 80-125.
- Stott, M.B., Franzmann, P.D., Zappia, L.R., Watling, H.R., Quan, L.P., Clark, B.J., Houchin, M.R., Miller, P.C. and Williams, T.L., 2001, Thiocyanate removal from saline CIP process water by a rotating biological contactor, with reuse of the water for bioleaching, *Hydrometallurgy*, 62, 93-105.
- Sun, B. and Noller, B. N., 1998, Simultaneous determination of trace amounts of free cyanide and thiocyanate by a stopped-flow spectrophotometric method, *Wat. Res.*, 32, 3698-3704.
- Sweileh, J. A., 1989, Determination of cyanide and thiocyanate by a spectrophotometric flow-injection method, *Anal. Chim. Acta*, 220, 65-74.
- Sweileh, J.A., 2000, On-line flow injection solid sample introduction digestion and analysis: spectrophotometric and atomic absorption determination of iron, copper and zinc in multi-vitamin tablets, *Microchemical Journal*, 65, 87–95.
- Tanabe, S., Kitahara, M., Nawata, N. and Kawanabe, K., 1988, *J. Chromatogr. B.*, 424, 29.
- Tanaka, A., Deguchi, K. and Deguchi, T., 1992, *Anal. Chim. Acta*, 261, 281.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Tanaka, Y., Naruishia, N., Fukuyaa, H., Sakatab, J., Saitoc, K. and Wakidaa, S., 2004, *J. Chromatogr. A.*, 1051, 193.
- Valdés, M.G., Díaz-García, M.E., 2004, Determination of thiocyanate within physiological fluids and environmental samples: current practice and future trends, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 34, 9-23.
- Van Staden, J.F. and Botha, A., 2000, *Anal. Chim. Acta*, 403, 279.
- [www.hekimce.com](http://www.hekimce.com)
- Wang, G., Li, M., Gao, Y. and Fang, B., 2004, *Sensors* 4, 147.
- Whitcombe, M.J., Rodriguez, M.E., Villar, P. and Vulfson, E.N., 1995, A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7105–11.
- Whitlock, J.L. and Mudder, T.I., 1986, The Homestake wastewater treatment process: biological removal of toxic parameters from cyanidation wastewaters and bioassay effluent evaluation. In: Lawrence, R., Branion, R., Ebner, H. Eds. , *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy. Proc. 6th Int. Symp. on Biohydrometallurgy Vancouver, British Columbia, 1985*, Elsevier, Amsterdam, p. 327.
- Whitlock, J.L., 1990, *Geomicrobiology Journal*, 8, 241.
- Wilson, I.R. and Harris, G.M., 1960, The oxidation of thiocyanate ion by hydrogen peroxide. I. The pH-Independent reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4515-4517.
- Wood, A.P., Kelly, D.P., Mc Donald, I.R., Jordan, S.L., Morgan, T.D., Khan, S., et al., 1998, A novel pink-pigmented facultative methylotroph, *Methylobacterium thiocyanatum* sp. nov., capable of growth on thiocyanate or cyanate as sole nitrogen sources, *Arch. Microbiol.*, 169, 148–58.
- Wulff, G. and Sahran, A., 1972, Use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 341–3.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Wulff, G., Poll, H. G., 1987, Influence of the structure of the binding sites on the selectivity for racemic resolution, *Makromol. Chem.*, 188, 741.
- Wulff, G., 1995, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1812-1832.
- Yang, J., Hu, Y., Cai, J.B., Zhu, X.L. and Su, Q.D., 2006, A new molecularly imprinted polymer for selective extraction of cotinine from urine samples by solid-phase extraction, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 384, 761–768.
- Yang, P., Wei, W. and Tao, C., 2007, Determination of trace thiocyanate with nano-silver coated multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Anal. Chim. Acta*, 585, 331-336.
- Yang, J., Hu, Y., Cai, J.B., Zhu, X.L., Su, Q.D., Hu, Y.Q. and Liang, F.X., 2007, Selective hair analysis of nicotine by molecular imprinted solid-phase extraction: An application for evaluating tobacco smoke exposure.' *Food and Chemical Toxicology*, 45, 896-903.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., 1997, *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- Youatt, J. B., 1954, Studies on the metabolism of *Thiobacillus thiooxydans*, *J. Gen. Microbiol.*, 11, 139-149.
- Young, C.A., 2001, Remediation Technologies for the management of aqueous cyanide species. In: Young, C. (Ed.), TMS, pp. 175-194.
- Zamani, H.A., Malekzadegan, F. and Ganjali, M.R., 2006, *Anal. Chim. Acta*, 555, 336.
- Zanella, R., Primel, E.G., Goncalves, F.F, Kurz, M.H.S. and Mistura, C.M., 2003, Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters, *J. Sep. Sci.*, 26, 935–8.
- Zhang, H., Ye, L. and Mosbach, K., 2006, Non-covalent molecular imprinting with emphasis on its application in separation and drug development, *J. Mol. Recognit.*, 19, 248–259.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

Zhong, N., Byun, H.S. and Bittman, R., 2001, Hydrophilic cholesterol-binding molecular imprinted polymers, Tetrahedron Letters, 42, 1839-1841.