

İyon Baskılanmış Polimerler Kullanılarak, Fosfat Anyonu İçin İyon Seçici Elektrot
Hazırlanması

Burak Yıldız

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül 2011

Using Ion Imprinted Polymers, Ion Selective Electrode Is Prepared For Phosphate
Anion

Burak Yıldız

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

September 2011

İyon Baskılanmış Polimerler Kullanılarak, Fosfat Anyonu İçin İyon Seçici Elektrot
Hazırlanması

Burak Yıldız

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

Danışman: Doç. Dr. Ebru Birlik Özkütük

Eylül 2011

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Burak Yıldız'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "İyon Baskılanmış Polimerler Kullanılarak, Fosfat Anyonu İçin İyon Seçici Elektrot Hazırlanması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY

Üye : Doç Dr. Ebru Birlik ÖZKÜTÜK

Üye : Yrd. Doç Dr. Erol AÇIKKALP

Üye : Yrd. Doç Dr. Ayça ATILIR ÖZCAN

Üye : Yrd. Doç Dr. Sibel EMİR DİLTEMİZ

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, fosfat iyonlarını tanıyan belleklere sahip iyon baskılı polimerler geliştirerek, bu polimerleri iyon seçici elektrot yapımında kullanmaktır. Bu çalışmanın ilk aşamasında üç ayrı polimer sentezlenmiştir; kitosan-La(III), kitosan-La(III)-AAPTS ve La(III)-AAPTS metal şelat monomerleri hazırlanmış ve baskı iyonu olan fosfat ile etkileştirilerek, uygun çapraz bağlayıcı ile polimerleştirilmiştir. Bu polimerik yapılar;

MIP-1 [kitosan-La(III)-PO₄³⁻]

MIP-2 [kitosan-La(III)-AAPTS-PO₄³⁻]

MIP-3 [La(III)-AAPTS-PO₄³⁻]’dir.

Fosfat baskı iyonu 2M’lık formaldehitle bu polimerik yapılardan uzaklaştırılmıştır ve fosfat iyonu tanıyan üç farklı polimer elde edilmiştir.

İkinci aşamada; fosfat iyonu baskılanmış polimerler iyon seçici elektrot olarak kullanılmış ve sulu ortamlarda farklı derişimlerde fosfat iyonlarının kantitatif analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda farklı iyonlara karşı seçiciliği incelenmiş ve bu iyon seçici elektrotların pH’a duyarlılığı, cevaplama süresi ve tekrarlanabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: İyon baskılanmış polimer, İyon seçici elektrot, Kitosan, Fosfat.

SUMMARY

The purpose of this study, phosphate ions, which have memories, polymeric phosphate ion imprinted by developing a new polymer, with the polymers for the province of this study; chitosan-La(III), chitosan-La(III)-AAPTS and La(III)-AAPTS metal chelate monomers were prepared and enabled with phosphate which is ion imprinted, polymerized with a suitable crosslinker. These polymeric structures are

MIP-1 [chitosan-La(III)-PO₄³⁻]

MIP-2 [chitosan- La(III)-AAPTS-PO₄³⁻]

MIP-3 [La(III)-AAPTS- PO₄³⁻]

Phosphate ions was removed pressure by 2 M formaldehyde from these polymeric structures and three different polymers were obtained which recognize phosphate ion.

At the second stage; phosphate ion imprinted polymers were used by ion selective electrode and were carry out quantitative analysis of phosphate ions with different concentrations in aqueous environments, examined the selectivity towards differentiations and investigated the reproducibility of polymers, effect of pH, response time.

Keywords: Ion imperinted polymer, Ion selective electrode, Chitosan, Phosphate.

TEŞEKKÜR

Laboratuar çalışmalarında, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım sayın Doç. Dr. Ebru Birlik Özkütük'e, benden maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Fosfat İyonu	4
2.1.1. Fosfatlar hakkında bilgi.....	4
2.1.2. Fosfatların bazı önemli özellikleri.....	5
2.1.3. Fosfatların üretimi ve kullanımı.....	7
2.1.4. Yüzey sularda fosfatlar ve fosfor kirliliği.....	10
2.1.5. Yüzey sulardaki fosfatların belirlenmesi	13
2.2. Moleküler Baskılama	14
2.2.1. Moleküler baskılama ve tarihçesi.....	14
2.2.2. Moleküler baskılama teknolojisi	15
2.2.3. İyon baskılama	17
2.3. Moleküler Baskılama Birimleri	19
2.3.1. Fonksiyonel monomerler.....	19
2.3.2. Çapraz bağlayıcılar.....	20
2.3.3. Baskı molekül.....	22
2.3.4. Çözücü.....	22
2.3.5. Başlatıcı.....	22
2.4. Moleküler Baskılama Çeşitleri	23
2.4.1. Kovalent Baskılama	23
2.4.2. Non-kovalent Baskılama.....	24

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

2.4.3. Kovalent bağlanma ile non-kovalent bağlanmanın avantajları ve dezavantajları	26
2.5. Moleküler Baskılı Polimerlerin Uygulama Alanları	27
2.6. Sensörler.....	29
2.6.1. Sensörler hakkında bilgi.....	29
2.6.2. Kimyasal sensör	30
2.6.3. Elektrokimyasal sensörler	31
2.6.3.1. Potansiyometrik sensörler	32
2.6.4. Referans elektrotlar	33
2.6.4.1. Kalomel referans elektrot	33
2.6.4.2. Ag/AgCl referans elektrot	34
2.6.4.3. Referans hidrojen elektrot	34
2.6.5. İyon-seçici elektrotlar.....	35
2.6.5.1. İndikatör elektrotlar	36
2.6.6. İyon-seçici elektrotların performansını belirleyen faktörler	38
2.6.6.1. Seçicilik	38
2.6.6.2. Duyarlılık.....	39
2.6.6.3. Doğrusal çalışma aralığı.....	39
2.6.6.4. Gözlenebilme sınırı	40
2.6.6.5. Cevap süresi.....	41
2.6.6.6. Ömür.....	41
2.6.7. İyon-seçici elektrotların kullanımı	41
2.7. Polimer Membranlı İyon-Seçici Elektrotlar.....	44
2.7.1. Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevap mekanizması	44
2.7.2. Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevap fonksiyonu	45
2.7.3. Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevabına plastikleştiricinin etkisi	46

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

2.7.4. Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevabına polimer desteğin etkisi	47
3. MATERYAL VE METOT	49
3.1. Materyal	49
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	49
3.1.2. Kullanılan cihazlar	49
3.2. Metod	50
3.2.1. PO4 ³⁻ - baskılı polimerik malzemenin hazırlanması	50
3.2.1.1. MIP-1 nolu PO4 ³⁻ baskılı polimerik malzemenin hazırlanması (Chitosan-La ³⁺ - PO4 ³⁻).....	50
3.2.1.2. MIP-2 nolu PO4 ³⁻ baskılı polimerik malzemenin hazırlanması (Chitosan-La ³⁺ -AAPTS-PO4 ³⁻).....	50
3.2.1.3. MIP-3 nolu PO4 ³⁻ baskılı polimerik malzemenin hazırlanması (La ³⁺ -AAPTS-PO4 ³⁻)	51
3.2.2. PO4 ³⁻ - baskılı polimerik malzemenin karakterizasyonu	51
3.2.3. Fosfat için iyon seçici elektrot hazırlanması.....	52
3.2.4.1. Membranın hazırlanması	52
3.2.3.2. Çalışma öncesinde ve sonrasında elektroda yapılan işlemler.....	52
4.DENEYSEL SONUÇLAR.....	53
4.1. PO4 ³⁻ - Baskılı Polimerik Malzemenin Karakterizasyonu.....	53
4.1.1. FTIR analizi.....	53
4.1.1.1. MIP-1.....	53
4.1.1.2. MIP-2.....	54
4.1.1.3. MIP-3.....	55
4.2. İyon Seçici Elektrotlar İle Yapılan Ölçümler	56
4.2.1. pH etkisi	56

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

4.2.2. Cevap zamanının belirlenmesine ilişkin bulgular	56
4.2.3. Baskılama etkisi	58
4.2.4. Seçicilik	59
4.2.5. Analitik performans	60
4.2.6. Tekrar kullanılabilirlik	61
5. SONUÇ, TARTIŞMA VE YORUM.....	63
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Moleküler baskılama tekniğinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.2. İyon baskılama tekniğinin oluşumunun gösterimi.....	16
Şekil 2.3. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü	23
Şekil 2.4. Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü.....	25
Şekil 2.5. Bir sensörün çalışma mekanizması.....	30
Şekil 2.6. Basit bir potansiyometrik sistem.....	32
Şekil 2.7. Kalomel Elektrot.....	33
Şekil 2.8. Gümüş/ gümüş klorür elektrot.....	34
Şekil 2.9. Referans hidrojen elektrot.....	35
Şekil 2.10. İyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması.....	44
Şekil 4.1. MIP-1 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerin FTIR spektrumu.....	53
Şekil 4.2. MIP-1 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 4.3. MIP-3 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.4. MIP-1, MIP-2, MIP3, ile hazırlanmış iyon seçici elektrotların çeşitli pH'lardaki 10^{-3} M PO_4^{3-} çözeltilisine karşı potansiyometrik davranışı.	56
Şekil 4.5. MIP-1, MIP-2, MIP3, ile hazırlanmış iyon seçici elektrotların potansiyometrik cevap zamanı.....	57
Şekil 4.6. MIP-1, MIP-2, MIP3, NIP-1, NIP-2, NIP-3 ve Kontrol membran iyon seçici elektrotların çeşitli PO_4^{3-} derişimlerine karşı potansiyometrik davranışı.	58
Şekil 4.7. MIP-1, MIP-2, MIP3, sensörlerin doğrusal çalışma aralığı.....	60
Şekil 4.8. MIP-1, MIP-2, MIP3, sensörlerin tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyometrik davranışlar.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Fosfatların önemli kompleks oluşturma reaksiyonları.....	7
Çizelge 2.2. Sular için fosfor kaynakları.....	12
Çizelge 2.3. MIP sentezinde kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler	20
Çizelge 2.4. MIP sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar	21
Çizelge 4.1. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların cevap zamanı ve benzer çalışmalarındaki iyon seçici elektrotların cevap zamanları	59
Çizelge 4.2. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların farklı iyonlara karşı seçicilik katsayıları ve benzer çalışmalarda hesaplanmış seçicilik katsayıları.....	60
Çizelge 4.3. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların tayin limit değerleri ve benzer çalışmalarındaki fosfat iyon seçici elektrotların tayin limit değerleri.....	21
Çizelge 4.4. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların tekrar kullanılabilirlik süreleri ve benzer çalışmalarındaki hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların kullanılabilirlik süreleri	21

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PVC	poli(vinil klorür)
DNA	Deoksiribonükleik asit
RNA	Ribonükleik asit
ATP	Adenozin trifosfat
N	Normalite
M	Molarite
g	Gram
ml	Mililitre
mg	Miligram
L	Litre
mV	Milivolt
%	Yüzde
Na	Sodyum
Mg	Magnezyum
Al	Alüminyum
Fe	Demir
La	Lantanyum
Cr	Krom
Cu	Bakır
Hg	Civa
Zn	Çinko
Cd	Kadmiyum
Pb	Kurşun
PO ₄ ⁻²	Fosfat iyonu
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
°C	Santigrat derece
THF	Tetrahidrafuran
AAPTS	N-(2-Aminometil)-3-aminopropiltrimetoksisilan

SiO ₂	Silisyum dioksit
TiO ₂	Titanyum dioksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
ZrO ₂	Çinko oksit
MgO	Magnezyum oksit
Na ₄ P ₂ O ₇	Sodyum pirofosfat
KCl	Potasyum klorür
NaOH	Sodyum hidroksit
HCl	Hidroklorik asit
AgCl	Gümüş klorür
HNO ₃	Nitrik asit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
MIP	Moleküler baskılanmış polimer
NIP	Moleküler baskılanmamış polimer
ISE	İyon seçici elektrot
SHE	Referans hidrojen elektrotu
IUPAC	Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği
EMK	Elektromotor kuvveti
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
DVB	p-divinilbenzen
EDMA	Etilenglikol dimetakrilat
BPO	Benzoilperoksit
AIBN	Azobisisobutironitril
ACM	Akrilamit
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık
F	Faraday sabiti
Z	Analitin yükü
E ⁰	Standart potansiyeli
a _i	İyon aktivitesi

1. GİRİŞ

Fosfor elementi, karbon ve azottan farklı olarak, doğada kayalarda ve toprakta fosfat depoları halinde bulunur ve yapay gübre olarak bitki üreticileri tarafından kullanılır (Aktan, 1980).

Bitki ve hayvanların gelişmeleri için kesinlikle gerekli olan fosfor, bitkiler tarafından inorganik fosfor olarak topraktan alınır. Hayvanlar da fosforu, içtikleri sularla ve yedikleri bitkisel ve hayvansal besinlerle alırlar.

Bitkilerde de hayvanlarda da inorganik fosfor normal metabolizma için gerekli olan çok çeşitli organik bileşiklere dönüştürülür. Fosfor döngüsü fosforun yavaş yavaş yağmur sularıyla denizlere götürülmesi nedeniyle günbegün tüketilmektedir. Denizlere akan fosforun bir kısmı denizlerin besin zincirine, algler ve planktonun diğer canlıları aracılığıyla geçer. Bu canlıların balıklar ve kuşlar tarafından tüketilmesiyle büyük deniz canlılarına ulaşır. Balıklar ve deniz kuşlarıyla beslenen insan ve hayvanlarla veya deniz kuşlarının ürettiği dışkı (guano gübresi) ile fosforun bir kısmı yeniden döngüye girer (Aktan, 1980).

Yüzey sularının kirlenmesindeki en önemli etken endüstriyel ve evsel atık sulardır. Özellikle, deterjan kullanımı sonucu bol miktarda fosfat barındıran evsel atık suların alıcı su ortamına karışması sonucunda, fosfatların en önemli etkisi alıcı su ortamında ötrifikasyona neden olmasıdır. Ötrifikasyon, alıcı su ortamında ekolojik dengenin bozulmasına neden olur. Uygun koşullar altında alg ve diğer su bitkilerinin büyümesine yardımcı olacak fosfat konsantrasyonu 0.05 mg/L değerini aşmamalıdır (Hinesly et al., 1990). Bu sebepten dolayı fosfat iyonlarının tayini ve uzaklaştırılması önemlidir.

Son dönemlerde moleküler baskılanmış polimerler öne çıkan birçok avantajı sayesinde ilgi odağı olmuştur. Bu avantajlar; önceden belirlenmiş tanıma özelliği, güçlülüğü, kolaylığı, hazırlık aşamasındaki düşük maliyeti, birçok hedef moleküle olan potansiyel uygulanabilirliğidir. Moleküler baskılanmış polimerler, hedef moleküller için yüksek tanıma özelliği olan sentetik polimerlerdir. En yaygın kullanılan hazırlama tekniği; fonksiyonel gruplar içeren polimerleşebilen uygun monomerlerin, kalıp ya da

başka bir deyişle hedef moleküle kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturmasıdır. 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 yapıda yuva meydana getirilir (Beekhuis, 1975).

İyon baskınlama, moleküler baskılamaya benzer. Hedef molekül olarak iyon kullanılmaktadır. (Meeusen et al., 1989). Moleküler ve iyon baskılı polimerler çok iyi termal ve kimyasal stabiliteye sahip olduklarından sert koşullarda kullanılabilirler. Moleküler ve iyon baskılı polimerler düşük maliyet, hazırlama kolaylığı, depolama stabilitesi, aktivite kaybı olmadan birçok kez kullanılabilmeleri, yüksek mekanik kararlılık, sıcaklık ve basınca dayanıklılık, sert kimyasal koşullarda kullanılabilme gibi antikora göre birçok avantaja sahiptir (Ansell et al. 1996, Mosbach and Ramström, 1996, Lavignac et al. 2004, Nostrum, 2005; Yan ve Row, 2006; Mahony et al., 2005).

Bu teknikte seçici moleküler tanıma özelliklerine sahip olan oldukça kararlı sentetik polimerler hazırlanmaktadır. Hazırlanan bu polimer matrikslerindeki tanıma yerleri, analitin fonksiyonel gruplarının biçim ve konumlarını tamamlayıcı niteliktedir. Bu polimerlerin bazıları monoklanal antibadiler ve reseptörler gibi doğal tanıma sistemleriyle karşılaştırılabilir ölçüde yüksek seçicilik ve afiniteye sahiptirler, bu da onları analitik kimya için oldukça uygun bir kimyasal sensör üyesi yapmaktadır. Kimyasal sensörler, birçok engel yapıcı türler varlığında hedef molekülün tanınması imkânını sağlayarak geleneksel teknolojilere alternatif olan kuvvetli ve ucuz bir yöntemdir. Yöntem birçok farklı hedef türler için geliştirilmiştir (Diltemiz, 2006).

Kugimiya ve Takei iki tip (1-allil-2-tiyöre ve N-metil-fosfat) fonksiyonel monomer kalıp molekül olarak kullanılmış ve fosfat anyonu için baskılanmış polimer hazırlamışlardır. Hazırlanmış bu baskılı polimerler incelenmiş ve fosfat anyonuna karşı son derece yüksek bağlayıcı özellik gösterdiği incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda hazırlanan bu polimerler sulu ortamdaki fosfat anyonunun yaklaşık olarak %90 adsorblamıştır (Kugiyama and Takei, 2005).

Birlik ve arkadaşları, fosfat baskılı kitosan süksinat taneciklerinde fosfat iyonlarının seçicilik ve önderistirilme çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir (Birlik, vd., 2006)

Ayrıca Liu ve arkadaşları ise PVC membran tekniği ile fosfat seçici elektrotlar tasarlayarak tayin ve seçicilik çalışmaları yapmışlardır (Liu et al., 2006).

Literatürde iyon baskılı polimerin fosfat iyonu adsorpsiyonuna dair birkaç çalışma mevcuttur fakat fosfat baskılı polimerlerin iyon seçici elektrot ya da potansiyometrik sensör olarak uygulamasına rastlanmamıştır.

Bu amaçla yüzey suları için önemli kirlilik oluşturan fosfat iyonlarının, hızlı basit ve seçici tayini için iyon seçici elektrotlar hazırlanmıştır. Bunun için ilk olarak fosfat iyonu için özel yuvalara sahip iyon baskılı polimerler sentezleyerek karakterize edilmiş daha sonra bu polimerleri PVC membran tekniği kullanarak iyon seçici elektrot yapımında kullanılmıştır. Bu elektrotların potansiyel cevap, cevaplama süresi ve seçicilik gibi özellikleri araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fosfat İyonu

2.1.1. Fosfatlar hakkında bilgi

Su ortamlarında fosfor, çeşitli fosfat türleri şeklinde bulunur ve gerek doğal su ortamlarında, gerekse de su ve atık su arıtımında gerçekleşen bir çok reaksiyona girer. Canlı protoplazmanın kuru ağırlık olarak yaklaşık % 2 sini fosfor oluşturur. Bu nedenle fosfor, özellikle fotosentezle üretim yapan ototrof canlıların büyümelerini sınırlayıcı bir etkiye sahiptir. Heterotrof mikroorganizmaların büyümesinde de fosfor önemli bir role sahiptir. Gerekli olan fosforun suda yeterli bir miktarda bulunmaması, bu canlıların da büyümesini sınırlayabilir. Fosforun gezegenimizde yaşayan her türlü canlının enerji metabolizması açısından önemi büyüktür (Uslu ve Türkman, 1987).

Fosfatlar, bir tetrahedronun merkezinde fosfor, köşelerinde oksijen atomları yerleşmiş bir yapıya sahiptir. Basit fosfat tetrahedronu veya monomerik birim ortofosfat olarak isimlendirilir. Basit P-O-P zincirleri polifosfatlar, halka yapıları metafosfatlar, dallanmış halka yapıları da ultrafosfatlar olarak adlandırılır. (Kirk-Othmer, 1971). Fosforun yaygın kimyası nedeni ile çeşitli organik yapıları fosfat bileşikleridir mevcuttur. Bu tip organik fosfat bileşikleride içerdiği fosfat grubuna göre orto ve kondense yapıları olarak iki gruba ayrılabilir. Orto yapıları organik fosfatlar içerisinde en önemli yeri, şeker fosfatları, inositol fosfatlar, fosfolipidler, fosfoamitler ve fosfoproteinler tutar. Önemli organik kondense fosfat bileşikleride içinde yaşamsal faaliyetlerde önemli rol oynayan kondense fosfat esterleri örnek olarak verilebilir (Greenwood and Earnshaw, 1993).

Fosfat sahip olduğu benzersiz kimyasal özelliklerinin bir sonucu olarak ATP'nin (adenosine tri-phosphate), DNA'nın (deoxyribonucleic acid), RNA'nın (ribonucleic acid) ve fosfolipidlerin önemli bir bileşenidir. Fosforik asit üç tane iyonlaşabilen gruba sahiptir; DNA molekülleri içerisindeki iki grup nükleotidleri bağlarken üçüncü grup hidrolizi engeller ve molekülün yapısal bütünlüğünü korur. Ayrıca ATP'nin içerdiği fosfat enerji transferi esnasında ve metabolizmada bir aracı olarak hizmet verir (Schlesinger, 1991). Fosfatın diğer bir önemli rolü kemikler ve dişler gibi kalsiyum

fosfatın yapısal kullanımınıdır. Kandaki fosfat, nötralliğin sağlanmasında önemli bir rol oynar ve kemiklerdeki ve hücrelerdeki fosfat ile dengededir. Plazmadaki fosfat yaklaşık 4:1 oranında HPO_4^{2-} ve $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ iyonlarından oluşmuştur. Kan seviyesi karaciğer tarafından salgılanan ayarlayıcı fosfata bağlı olarak sabit tutulur. Bu kontrol öncelikle paratroid hormonunun hareketini yönetir. Ayrıca, fosfatlar bağırsaklarda şekerin absorpsiyonunda ve karaciğerden glikozun atılmasında büyük rol oynar (Altundoğan, H.S., 1998).

Fosfatların canlılar için önemli olmasının yanında endüstri içinde son derece önemlidirler. Fosfatlar, özellikle polifosfatlar, büyük çaplı uygulamalarda kullanılan temel kimyasallardır. Fosfat bileşiklerinin kullanılmadığı pek az endüstri vardır. Fosfatların kullanım hacmi ve kullanıldığı proseslerin çeşitliliği sürekli artmıştır. Fosfatların en önemli kullanım alanları gübre, deterjan, tekstil, metal işleme, süt ve süt ürünleri ve su endüstrileridir (Altundoğan, H.S., 1998).

2.1.2. Fosfatların bazı önemli özellikleri

Kondense fosfatların tümü iyonik çözeltide hidrolizlenir ve sonuçta monomerik ortofosfat iyonu oluşur. Bu hidroliz P-O-P bağlarının kopması sonucu meydana gelir. Bu olay, Amerikan literatüründe kullanılan hidroliz teriminin nitelediği bazı asit veya baz türlerinde çözülmüş zayıf asit ve baz tuzlarının reaksiyonlarıyla karıştırılmamalıdır. Bu karışıklıktan kaçınmak için Avrupalı araştırmacılar "hidrasyon" terimini kullanmışlardır. Ancak bu terim de pek uygun değildir. Zira örneğin bakır sülfatın hidrasyonundaki gibi kristalizasyon esnasında su bağlanması olayıyla karıştırılabilir. Bu sebeplerden daha genel bir terim olan "hidrolitik degradasyon" terimi kullanılır (Kirk - Othmer, 1971).

Halka veya zincir yapısındaki moleküllerin hidrolizi, oda sıcaklığında ve nötral pH'da oldukça yavaştır. Hidroliz hızı yapıya bağlı olduğu gibi sıcaklık ve pH gibi ortam şartlarına da önemli ölçüde bağlıdır. Piro fosfatın veya tripoli fosfatın destile sudaki yanlanma ömrü 4000–5000 gün civarında iken tabii bir göl veya nehir suyunda hidroliz hızı 100–1000 kat artabilir (Stumm ve Morgan, 1981). Kuvvetli mineral asitlerin 1-5 N'lik çözeltileri ile kaynatıldığı zaman yaklaşık 5 dakikada inorganik kondense fosfatlar ortofosfatlara dönüşür. Tabiatıyla sıcaklığın yükselmesiyle hidroliz hızı artar. Hidroliz hızı ayrıca pH'ın düşmesiyle de artar. P-O-P bağının kopması sonucu su molekülündeki

hidrojen, fosforik asit hidrojenine dönüşür. Fosfat çözeltisinin pH'ı genellikle hidroliz süresince düşer. pH'daki bu düşüş oldukça azdır ancak metafosfat yapılarında bu düşüş oldukça belirgindir (Kirk - Othmer, 1971).

Polifosfatların hidrolitik degradasyonunun aktivasyon enerjisi genellikle 22-26 kcal civarındadır. Zincir fosfatların hidrolizi kuvvetli asit katalizlidir. Bunun yanında halkalı fosfatların hidrolizi hem asit hem baz katalizlidir. Tetrapolifosfat ve daha uzun zincirli yapılarda hidrolizlenme sonucu bir halka oluşumu meydana gelir. Bu halka oluşumu hidroliz olayından çok zincir uzunluğu ile ilgilidir (Kirk - Othmer, 1971).

Fosfatların önemli uygulamalarının bazıları kompleks iyonların çözünme kabiliyetine dayalıdır. Ortofosfat iyonu demir gibi geçiş elementlerinin iyonlarıyla kompleks oluşturur. Bilinen bir ortofosfat-kalsiyum kompleksi var olmasına rağmen en önemli kompleksler polifosfat kompleksleridir. Metafosfatlar önemli derecede çözünür kompleksler oluşturmazlar (Kirk - Othmer, 1971).

Önemli fosfat anyonlarının sulu ortamda meydana getirdiği kompleksleşme reaksiyonları Çizelge 2.1'de görülmektedir. Bu kompleksleşme reaksiyonları metal iyon konsantrasyonunun fosfat konsantrasyonuna göre çok yüksek olduğu durumlarda meydana geldiği için, bu reaksiyonlar sonucu metal iyonlarının dağılımı önemli ölçüde etkilenmez. Ancak sudaki fosfat dağılımının kayda değer oranda etkilenmesi söz konusudur. Burada vurgulanması gereken önemli bir nokta da lineer kondense fosfatların oluşturduğu şelatların, sudaki metal iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak P-O-P bağlarının hidrolitik degradasyon hızının değişmesi nedeniyle özel bir öneme sahip olmasıdır (Stumm ve Morgan, 1981).

Çizelge 2.1. Fosfatların Önemli Kompleks Oluşturma Reaksiyonları (Stumm ve Morgan, 1981).

Reaksiyon	Log K
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaHPO}_4(\text{aq})$	2.7
$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{MgHPO}_4(\text{aq})$	2.5
$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeHPO}_4^+$	8.3
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightarrow \text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$	5.6
$\text{Ca}^{2+} + \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} \rightarrow \text{CaHP}_2\text{O}_7^-$	2.0
$\text{Mg}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightarrow \text{MgP}_2\text{O}_7^{2-}$	5.7
$\text{Na}^+ + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightarrow \text{NaP}_2\text{O}_7^{3-}$	2.2
$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{HP}_2\text{O}_7^{3-} \rightarrow \text{Fe}(\text{HP}_2\text{O}_7)_2^{3-}$	22.0
$\text{Ca}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-} \rightarrow \text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	8.1
$\text{Mg}^{2+} + \text{P}_3\text{O}_{10}^{3-} \rightarrow \text{MgP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	8.6

Bir kaç yüz adetten daha az fosfor atomu içeren poli fosfat molekülleri, sulu çözeltilerdeki kolloid özellikleri engellemekle beraber yüzeylere kuvvetli bir şekilde adsorbe olurlar ve böylece dolaylı olarak kolloidal etkilere neden olurlar. Fosfatların bu şaşırtıcı kolloidal hareketi deflokulasyon olarak bilinen olaydır. Örneğin sert bir kil yumağı sulu ortamda ağırlığının % l'i kadar $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ile muamele edilirse, tüm kütle bulamaç kıvamında bir görüntü alır. Bu olayda fosfat molekülünün her bir kil partikülü tarafından sorpsiyonu nedeniyle yüzey potansiyelinde önemli bir artışa neden olduğuna inanılır. Bütün partiküller aynı işaretli yükleri taşıdığı zaman, bunlar birbirini iter ve deflokule olurlar (Kirk - Othmer, 1971).

2.1.3. Fosfatların üretimi ve kullanımı

Fosfat kayasının kullanılabilir kimyasallara dönüştürülmesi başlıca iki yöntemle sağlanır. Bunlar yaş asit ve elementel fosfor yöntemleridir. Yaş asit yönteminde fosfat kayası, sülfürik asit ile oldukça saf fosforik asit elde etmek üzere işlenir. Bu işlemle yan ürün olarak kalsiyum sülfat çökeleği elde edilir. Bu yöntemin geniş bir şekilde teknolojik uygulanması kalsiyum sülfatın kolay uzaklaştırılma yöntemlerinin ve elde edilen fosforik asidin saflaştırma ve konsantrasyon yöntemlerinin gelişmesini sağlamıştır. Elementel fosfor üretimi, fosfat kayası, silika ve kokun bir elektrik fırınında yüksek sıcaklıkta

fosforun uçurulmasıyla gerçekleştirilir. Ürün olarak beyaz fosfor (P₄) modifikasyonu oluşurken, kalsiyum silikat cürufu oluşur. Bu proseste flor, cevherin ön işlenmesiyle önemli ölçüde uzaklaştırılır (Mc-Graw Hill, 1982).

Konsantre fosforik asit, kimya endüstrisinin en önemli asitlerinden biridir. Fosfatlı gübrelerin üretimi ve diğer pek çok amaç için milyonlarca ton seviyesinde üretilmektedir. Fosforik asit üretiminde amaca ve ihtiyaç duyulan saflık derecesine göre iki ayrı metot kullanılır. Bu yöntemler termal yöntem (veya fırın yöntemi) ve yaş yöntemlerdir. Termal yöntemle üretilen asit esasen oldukça saftır ve insan tüketimi için üretilen ürünleri kapsayan uygulamalarda kullanılır. Bu proseste fosfor, paslanmaz çelikten yanma kamaralarında hava-buhar karışımı içerisine püskürtülerek yakılır ve oluşan oksit aside dönüştürülür (Altundağ, 1998).



Bu metod ile ağırlıkça % 84'e kadar P₄O₁₀ içerecek konsantrasyonlarda (% 72.42 P₄O₁₀ içeren asit anhidrit H₃PO₄'e tekabül eder) asit elde edilebilir. Ancak ticari olarak üretilen en genel şekli % 75-85 H₃PO₄ içeren fosforik asittir. Daha eski yöntem olan yaş yöntem fosfat kayasının sülfürik asit ile muamelesinden ibarettir. Reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Jips, silika ve oluşan Na₂SiF₆ gibi çözünmeyen safsızlıklar süzülerek uzaklaştırılır. Bu şekilde elde edilen ve kullanılan tesise göre % 35–70 H₃PO₄ içerebilen fosforik asit daha sonra, gerektiğinde evaporasyonla konsantre hale getirilir. Elde edilen ürün genellikle Na, Mg, Ca, Al ve Fe gibi safsızlıkları içerdiğinden koyu yeşil veya kahverengi bir görünüme sahiptir. Ancak bu haliyle fosfatlı gübrelerin üretimi ve metalurjik uygulamalar için uygundur (Altundağ, 1998).

Çeşitli fosfat tuzları fosforik asitten üretilir. Sodyum ortofosfat, fosforik asit ve soda külünden; monokalsiyum ortofosfat, fosforik asit ve hidrate kireçten ve polifosfatlar anhidrit ortofosfatların 300–900 °C'de kalsinasyonundan elde edilebilir. Diğer metallerin

fosfatlan ise belirli bir miktar fosforik asit ile sülfat, nitrat, klorür tuzlan veya metal oksitlerin reaksiyonu sonucu üretilebilir (Kirk - Othmer,1971).

Fosfatlar, özellikle polifosfatlar, büyük çaplı uygulamalarda kullanılan temel kimyasallardır. Fosfat bileşiklerinin kullanılmadığı pek az endüstri vardır. Fosfatların kullanım hacmi ve kullanıldığı proseslerin çeşitliliği sürekli artmıştır. Fosfatların en önemli kullanım alanları, gübre, deterjan, tekstil, metal işleme, süt ve süt ürünleri ve su endüstrileridir (Altundağ, 1998).

En çok kullanılan fosfat bileşiği, fosforik asittir. En önemli kullanım alanı ise gübre endüstrisinde süperfosfat, triplesüperfosfat ve amonyum fosfatların üretimidir. Fosfat kayasının sülfürik asitle muamelesinden süper fosfat, fosforik asitle muamelesinden de triple süper fosfat olarak bilinen gübre elde edilir (Altundağ, 1998).



Pratik olarak ticari triple süper fosfattaki faydalı (çözünür) P_2O_5 miktarı süper fosfatın yaklaşık 3 katıdır. Ayrıca fosforik asit gıda endüstrisinde, metal kaplama endüstrisinde, tekstil endüstrisinde, boya ve cam endüstrisinde oldukça fazla olarak kullanılır. Alkali metal fosfatlar, çeşitli proseslerde tampon çözelti olarak, kazan suyu işlemlerinde, seramik üretiminde, deri endüstrisinde, boya endüstrisinde, deterjan endüstrisinde, madencilikte ve metalürjide önemli ölçüde kullanılırlar (Kirk - Othmer, 1971).

Fosforik asit ve türevlerinin özelliklerine göre kullanım alanlarının genel bir sınıflandırılması Şekil 2.5'de yapılmıştır (Greenwood and Earnshaw, 1993).

Fosfatların bu kadar yaygın kullanılmalarının bir sonucu olarak yüzey sularındaki fosfor konsantrasyonu giderek artmaktadır. Ancak fosfor kirliliğine sebep olan en önemli kaynaklar deterjanlar, gübreler, korozyon inhibitörleri, kibrit endüstrileri, kazan suyu işlemleri ve metal temizleme ve kaplama endüstrileri atık sularındır. Bu kaynaklardan gelen fosfor bileşikleri katı halde, çözünmüş halde veya süspansiyon halinde olabilir (Bridgwater and Mumford, 1979).

2.1.4. Yüzey sularda fosfatlar ve fosfor kirliliği

Sulu sistemlerde fosfor bu sistemlerde mevcut olan çok yönlü ve karmaşık kimyasal dengelerin anahtar elemanlarından biridir. Fosfor atık suda, organik fosfor, kompleks inorganik fosfor (polifosfat vs.) ve çözülmüş inorganik ortofosfatlar şeklinde bulunur. Ortofosfatlar fosforun biyolojik olarak en kolay kullanılabilen türüdür ve fosfor döngüsünde son parçalanma ürünüdür. Organik bileşiklerin bakteriler tarafından parçalanması sonucu ortofosfatlar oluşurken, polifosfatlar sulu çözeltide hidrolize olarak ortofosfatlara dönüşürler.

Fosfor nedeniyle ortaya çıkan su kirlenmesinin temel kaynağının %83'lük bir payla endüstri ve kanalizasyon atık suları olduğu bildirilmektedir. Kentsel kökenli kanalizasyon sularındaki fosfatların ise % 32–70'i deterjanlardan kaynaklanmaktadır. Bu verilere göre tarım alanlarındaki yoğun yağışlardan sonra oluşan yüzey akışlarla fosfor taşınmasının oransal olarak diğer kirlenme kaynaklarına göre çok daha az olduğu söylenebilir.

Yüksek düzeydeki fosforun akarsu göl ve denizlere ötrofikasyona yol açtığı bilinmektedir. Çeşitli kaynaklardan yüzey sularına ulaşan fosfatlar suyun oksijen bakımından zengin üst kısımlarında bulunan alg ve diğer yeşil bitkilerin aşırı miktarda ve suyun anaerobik karakterli üst kısmına çökelen alg ve diğer yeşil bitki artıklarında bir artış meydana gelmektedir. Ötrofikasyonun yanı sıra toprak erozyonu sonucunda baraj ve göletlere ulaşan aşırı düzeydeki fosfat kompleksleri halinde çökerek bu yapıların kullanma ömürlerinden daha önce dolmasına ve kullanılamaz hale gelmesine neden olmaktadır. Sulu sistemlerde fosfor bu sistemlerde mevcut olan çok yönlü ve karmaşık kimyasal dengelerin anahtar elemanlarından biridir. Sularda fosfor çeşitli fosfat türleri şeklinde bulunur ve gerek doğal su ortamlarında gerekse su ve atık su arıtımında gerçekleşen çok sayıda reaksiyona girer. Fosfor nedeniyle ortaya çıkan su kirlenmesinin temel kaynağının %83'lük bir payla endüstri ve kanalizasyon atık suları olduğu bildirilmektedir. Kentsel kökenli kanalizasyon sularındaki fosfatların ise % 32–70'i deterjanlardan kaynaklanmaktadır. Bu verilere göre tarım alanlarındaki yoğun yağışlardan sonra oluşan yüzey akışlarla fosfor taşınmasının oransal olarak diğer kirlenme kaynaklarına göre çok daha az olduğu söylenebilir. Yüksek düzeydeki fosforun akarsu göl ve denizlere ötrofikasyona yol açtığı bilinmektedir. Çeşitli kaynaklardan

yüzey sularına ulaşan fosfatlar suyun oksijen bakımından zengin üst kısımlarında bulunan alg ve diğer yeşil bitkilerin aşırı miktarda ve suyun anaerobik karakterli üst kısmına çökelen alg ve diğer yeşil bitki artıklarında bir artış meydana gelmektedir. Ötrofikasyonun yanı sıra toprak erozyonu sonucunda baraj ve göletlere ulaşan aşırı düzeydeki fosfat kompleksler halinde çökerek bu yapıların kullanma ömürlerinden daha önce dolmasına ve kullanılamaz hale gelmesine neden olmaktadır.

Bond ve Straub (1974) sulardaki fosfor kaynaklarını kontrol edilip edilmeyeceklerine ve önemlerine göre sınıflandırmışlardır. Bu sınıflandırma Çizelge 2.2.'de verilmiştir (Batur, 1977).

Çizelge 2.2. Sular için fosfor kaynakları (Bond and Straub, 1974; Batur, 1977'den)

KONTROLEDİLEBİLEN KAYNAKLAR	
ÖNEMLİ	ÖNEMSİZ
A) Evsel atıklar 1. İnsan atıkları 2. Atık sabunlu ve deterjanlı sular 3. Evlerden yiyecek atıkları ve çöpler B) Bazı endüstriler 1. Su yollarına doğrudan boşaltılan atıklar 2. Su temizlemede kullanılan bazı kimyasallar	1. Toz düşmeleri 2. Yerleşim bölgesi suları
KONTROLEDİLEMİYEN KAYNAKLAR	
ÖNEMLİ	ÖNEMSİZ
1. Fosfat kayalarının parçalanması 2. Arazi sulama ve drenaj a) Zirai atıklar (Toprak, sulama, gübre, vs.) b) Zirai olmayan (Bozulan yapraklar, vahşi arazide bulunan maddeler, hayvan atıkları.)	1. Yağmur ve kar suyu 2. Yer altı suyu (Göllere kaynak olarak.) 3. Göllerdeki rezervler a) Göl sedimanları b) Suda yaşayan canlılar

Kaynakların çeşitliliği sebebiyle yüzey sularına geçen fosforun farklı yapısal şekillerde bulunması doğaldır. Evsel atık sularda bile ortofosfatların yanında insan atıklarından gelen nükleik asitler, fosfolipitler ve fosforlu proteinlerin yanında deterjan orjinli inorganik kompleks fosfat bileşikleri de bulunmaktadır (Yeoman et al., 1988). Bu bilgilere göre yüzey suları için en büyük fosfor yükü potansiyeline sahip kirleticinin evsel atıklar olduğu söylenebilir. Evsel atık sulardan fosforun uzaklaştırılması için yapılan pek çok çalışmada lokal olarak tespit edilen fosfor konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu çalışmalardan anlaşıldığı üzere evsel atık sulardaki fosfor konsantrasyonlarının bölgelere göre çok büyük farklılıklar göstermediği izlenimi doğmaktadır. İncelenen çalışmalarda (Buzzel and Sawyer, 1967; Doemel and Brooks, 1975; Philp, 1985; Topkaya ve Tümen, 1987; Odegaard et al., 1987; Picot et al., 1991; Moutin et al., 1992; Mergaert et al., 1992) toplam çözünmüş fosfor konsantrasyonunun 3.7-11.3 mg-P/1 gibi dar bir konsantrasyon aralığında olduğu görülmektedir. Ayrıca belli bir bölgede fosfor konsantrasyonunda saat bazında büyük artışların meydana gelmesi mümkündür ve bu durum "yıkama zamanı" olarak bilinen dönemlerde gerçekleşmektedir (Yeoman et al., 1988).

2.1.5. Yüzey sulardaki fosfatların belirlenmesi

Fosforun sulu ortamda organik fosfor, polifosfat ve ortofosfat formlarında bulunduğundan bahsetmiştik. Ortofosfat analizlerinde, polifosfatların analiz üzerindeki girişimleri önemsizdir ve ortofosfatlar yeterli derecede bir hassasiyetle ölçülebilmektedir. Poli ve organik formdaki fosfor türleri ise toplam fosfor analizlerinde ortofosfat formuna dönüştürülür ve kimyasal olarak analizi yapılır. Ortofosfat formda bulunan fosforun tayini modern yöntemlerle (spektroskopik ve kromatografik) enstrümental olarak yapılabilirdiği gibi klasik yöntemlerle (gravimetrik, volumetrik ve kolorimetrik) yapılabilir. Suda çok yüksek fosfat miktarı bekleniyorsa tayin için gravimetrik metot kullanılabilir. Ancak, böyle yüksek konsantrasyonlu durumlar çok sıkça karşımıza çıkmamaktadır. Volumetrik metot ise fosfat konsantrasyonun 50 mg/L'yi aştığı durumlarda kullanılmaya uygundur. 50 mg/L'yi aşan durumlara, buhar kazanlarında ve anaerobik çürütücülerin üst

kısımlarında biriken sularda rastlanmaktadır. Bu metot bir çökelek oluşturma, çökeleğin süzülmesi, sulandırılması ve titrasyonundan ibarettir. Ancak çok vakit alır (Samsunlu, 1999).

Polifosfatlar numuneye sülfürik asit ilave edildikten sonra en az 90 dakika kaynatmak suretiyle ortofosfata dönüştürülebilir. Ancak daha sonra hidrolizi hızlandırmak amacıyla eklenen fazla asiti gidermek için nötralizasyon yapılmalıdır. Bu nötralizasyon işlemi, numuneye fenolftalein indikatörü ilave edildikten sonra güçlü bir baz ile yapılabilir. Fenolftaleinin dönüm noktası pH 8.2 civarında olup analiz için yeterlidir. Bütün bu işlemlerden sonra ortamdaki toplam inorganik fosfor ortofosfat formunda olacağından ortofosfat tayini için anlatılan metotlardan biri kullanılarak ortamdaki toplam fosfor bulunabilir (Samsunlu, 1999).

Organik fosforun tayini için, organik fosforun parçalanmasını ve bu suretle fosfat iyonuna dönüştürülmesini gerektirir. Ortamdaki organik maddeler standart metotlarda belirtilen üç ayrı ıslak oksidasyon yada ayrıştırma metotlarından biri ile parçalanabilirler. Prosedürler arasındaki fark oksidantlar olup, oksidant olarak perklorik asit, nitrik asit-sülfürik asit karışımı ya da persülfat kullanılır. Bunların arasında en güçlü ve en zararlı olanı perklorik asittir. Ayrıştırma işleminde patlamalardan kaçınmak için özel kapaklar kullanılmalıdır. Bu nedenlerle analiz tecrübeli kişiler tarafından veya onların nezaretinde yürütülmelidir. Ayrıştırma işi için persülfat ile oksidasyon kısmen daha emniyetli olduğundan istenirse tercih edilebilir. Ayrıştırma işlemi tamamlandıktan sonra, ortamdaki tüm fosfat iyonları, ortofosfat tayini yöntemlerinden biri ile ölçülür (Samsunlu, 1999).

2.2. Moleküler Baskılama

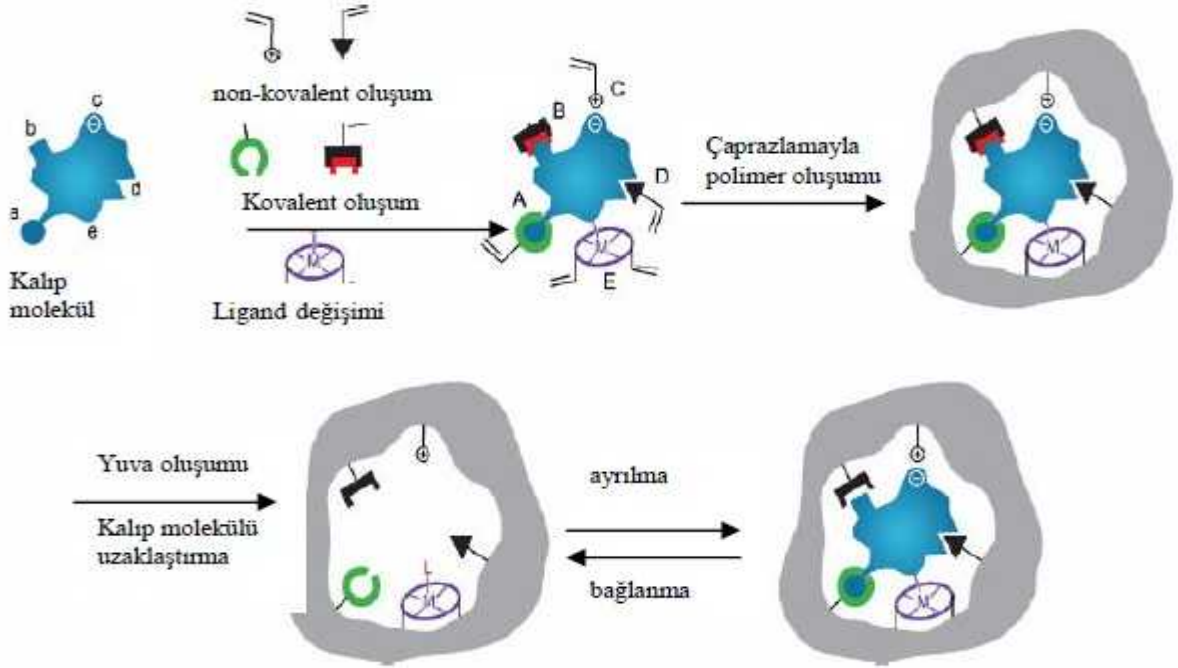
2.2.1. Moleküler baskılama ve tarihçesi

Moleküler baskılama kavramı oldukça eski bir kavram olup ilk defa 1894'de Fischer'in enzim-substrat etkileşimini ortaya koyan ünlü "Anahtar-Kilit" modelini ortaya atmasıyla birlikte konuyla ilgili modern fikirler ortaya çıkmaya başlamıştır. Daha sonra 1931 yılında Polyakov sodyum silikat çözeltisinin asitlendirilmesi ile

jelimsi silika polimerin kuruması sonucunda sert bir matriks elde etmiş, kuruma süresince benzen, toluen, ksilen varlığında gözenek yapısına etkisini incelemiştir (Polyakov, 1931). Polyakov bundan sonraki çalışmalarında seçici moleküler tanıma yüklü modifiye edilmemiş destek inorganik organik doğal sentetik polimerik nonpolimerik SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO selüloz, dekstran lifli malzemeler, köpük plastikler, baskılanmış moleküller karbon (aktifleştirilmiş, grafitleştirilmiş), naftalin, oksiyonel 18 konusunda araştırmalar yapmış ve seçiciliğin katkı maddesinin kimyasal yapısının sonucu olarak yapısal değişiklikler oluşturduğunu belirtmiştir. Baskılama işleminin en önemli basamaklarından biride baskılanan molekülün ekstraksiyonudur. Ekstraksiyon esnasında baskılanan silikanın seçiciliği kaybolabileceği için silika tamamen kuruduktan sonra ekstraksiyon yapılması gerekmiştir (Polyakov, 1933, 1937). Dickey boyaları metanolla yıkayarak ekstrakte etmiş, fakat daha sonra Morrisson tarafından yapılan çalışmalarda silikalardan boyaları uzaklaştırmak için Dickey'in metodunun yeterli olmadığı görülmüş ve su yada sulu HCl ile yıkama yapılmıştır. Bununla birlikte, metanolla soxhlet ekstraksiyonundan sonra HNO_3 ve H_2O_2 karışımı ile ekstraksiyon edilmesi daha etkili sonuç vermiştir (Dickey, 1955). 1955 yılında Haldeman ve Ermmett Dickey bu işlemi tekrar yapmışlar ve silika ile boya arasındaki etkileşimin hidrojen ve Van der Wals bağları ile olduğunu belirtmişlerdir. Waksmundzki çeşitli çözücülerle baskılanan molekül ile silika arasındaki bağlanmayı araştırarak, tanıma işleminin elektrostatik etkileşimlerle olduğunu desteklemiş ve adsorpsiyon derecesi ile çözücünün dielektrik sabitinin ters orantılı olduğunu belirtmiştir. Waksmundzki baskılanmış molekülün toplam yüzey alanına etkisinin az, fakat mikro gözeneklerin büyüklüğü ile baskılanan molekülün büyüklüğünün orantılı olduğunu bulmuştur. (Haldeman, 1955, Waksmundzki, 1958). Curti ve Kolombo ise baskılamada stereoseçiciliği göstermişlerdir (Selligren, 2001). 1970 yılında, Gunter Wulff ve çalışma arkadaşları genel baskı yapma olasılığı veya arzu edilen hedef moleküldeki 'baskılamayı' gündeme getirdiler. O zamandan beri kimyagerler, baskı etrafında kendilerini oluşturacak doğru yapı bloklarını meydana getirmeye ve daha sonra baskıyı yapıdan serbest bırakacak malzemeleri bulmaya çalışmaktadırlar. (Bradley, 1994).

2.2.2. Moleküler baskılama teknolojisi

Moleküler tanıma temeline dayanan ayırma sistemleri arasında "Moleküler baskılama" yöntemi ile hazırlanan taşıyıcılar, hedef moleküle olan yüksek seçicilikleri nedeniyle oldukça büyük önem taşımaktadırlar. İlk defa 1972’de Günter Wulff ve çalışma grubu tarafından tanımlanan moleküler baskılama yöntemi, sentetik polimerlerde fonksiyonel grupların üç boyutlu yapılarının düzenlenmesiyle, oldukça seçici bağlanma bölgeleri elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalar istenilen enzim tepkimelerinin substratlarını, ürünlerini veya geçiş analoglarını kalıp molekül olarak kullanarak bu yöntemle yapay enzim elde edilebileceğini göstermiştir. Antikor gibi biyoreseptörler, yüksek seçicilikleri nedeniyle spesifik antijenlerini saflaştırmada popüler ligandlardır. Fakat yüksek seçiciliği olan bu biyolojik moleküller ortam şartlarından kolay etkilenirler ve protein yapıları asidik şartlarda, yüksek sıcaklıklarda ya da proteolitik aktivite sonucunda denatüre olur. Antikor/antijen ya da enzim/substrat gibi biyolojik sistemlerin tanıma mekanizmasını polimerik yapılara aktaran teknik ‘‘Moleküler Baskılamadır’’ (Aşçı, 2008)

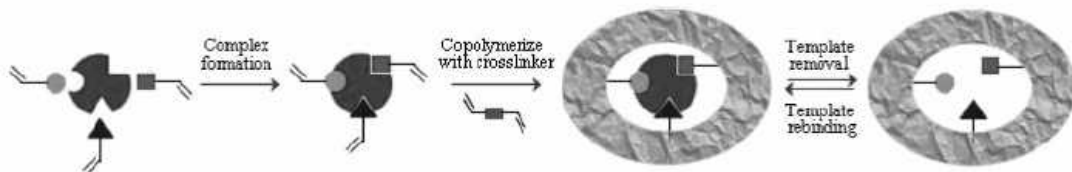


Şekil 2.1. Moleküler baskılama tekniğinin şematik gösterimi

Şekil 2.1’de görüldüğü üzere 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 yapıda yuva meydana getirilir. Moleküler baskılama yöntemi yaklaşımı temel olarak, fonksiyonel monomer ile kalıp molekül arasında oluşan bağın çeşidine göre ikiye ayrılır: Bu yaklaşımlardan biri ilk kez 1970’lerin başlarında Dusseldorf Üniversitesinden Gunter Wulf ve arkadaşları tarafından genel baskı yapma olasılığı veya hedef moleküldeki baskılama olarak gündeme getirilmiştir. Bu yaklaşım kendi adıyla da anılan Wulf yaklaşımı, yani kovalent yaklaşım olarak da adlandırılmaktadır. Kovalent yaklaşımda bir ön organizasyon gerektirir. Polimerizasyondan önce baskılanacak molekül ile fonksiyonel monomerler arasında kuvvetli, tersinir bir kovalent düzenleme gerektirir (Beekhuis, 1975). Diğer yaklaşım Mosbach yaklaşımı olarak da adlandırılmaktadır. Bu yaklaşımda sıvı fazdaki kompleks kendiliğinden oluşur ve bir çapraz bağlayıcı ile polimerleştirilir, bu yaklaşımda kovalent bağlanma yerine kalıp molekül ve fonksiyonel monomerler arasında hidrojen bağları, hidrofobik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri ve iyonik gruplar arasında gerçekleşen Coulomb etkileşimleri gibi etkileşimlerini içerisine alan kovalent olmayan yaklaşımlardır (Idziak, et al, 2001).

2.2.3. İyon baskılama

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



Şekil 2.2. 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 secici tanınması için, metal iyon baskılı nano gözenekli polimerin sentez ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Yararlanılan metal iyon baskılı polimerler hedef metal iyonu için yüksek seciciliğinden dolayı değişik alanlardaki önemini göstermişlerdir (Baghel et al., 2007).

Atık suların iyileştirilmesinde yeni biyosorbentin etkisini değerlendirmek için bakır iyonunu, Cu^{2+} , model metal iyon olarak seçmişlerdir. Baskılanmış kompozit Cu^{2+} 'nin adsorpsiyonu için hızlı kinetikler sunmuştur (Li et al., 2007).

Bilim adamları bakır iyonu haricinde nikel iyonunu da hedef iyon olarak kullanılmıştır. Say ve arkadaşları yüzey moleküler baskılı adsorban ile Ni^{2+} 'nin adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. (Say vd., 2004).

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

Birlik ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarında; Cr (III) ve Cr (VI) iyonlarına seçici yuvalara sahip polimerik sorbentlerle sentetik sulardan krom iyonlarını uzaklaştırılmayı hedeflemişlerdir (Birlik, vd, 2007).

Fang ve arkadaşlarının çalışmasında atık sularda ağır metallerin uzaklaştırılması için silika çekilerek hazırlanmış gözenekli yapı kullanılmıştır. Atık suların iyileştirilmesinde yeni biyosorbentin etkisini değerlendirmek için bakır iyonunu, Cu^{2+} , model metal iyon olarak seçmişlerdir. Baskılanmış kompozit çözelti Cu^{2+} 'nin adsorpsiyonu için hızlı kinetikler sunmuştur (Li, et al, 2000).

Metilda ve çalışma grubu, 5,7 diklorokinolin-8-ol ve fonksiyonel monomer olarak 4-vinilpiridin baskılayıcı olarak UO^{+2} iyonunu divinil benzen ile çapraz bağlamışlardır. Elde edilen iyon baskılanmış polimerde UO^{+2} , Th^{+4} , Zr^{+4} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} ve Cu^{+2} 'nin adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Baskılayıcı olarak UO^{+2} iyonu ile hazırlanmış iyon baskılanmış polimerin diğer metal iyonlarına kıyasla

daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir (Metilda, et al, 2004).

Büyüktiryaki ve arkadaşları, metal iyonlarının seçiciliğini ve adsorpsiyon kapasitesini oldukça arttırabilecek, metilciva baskılı polimerik mikroküre hazırlamışlardır. Elde edilen metilciva baskılanmış mikrokürelerin yapısını aydınlattıktan sonra adsorpsiyon-desorpsiyon, seçicilik, katı-faz ekstraksiyonu ve tekrar kullanılabilme özelliklerini incelemiştir. Yaptıkları seçicilik çalışmasında baskılanmış mikro kürelerin baskılanmamış mikro kürelerle karşılaştırdıklarında Hg^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarına karşı sırasıyla 20.83, 17.9, 20.9, 39.2 ve 114 kat daha seçici olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir (Büyüktiryaki, vd, 2007).

Anyon baskılama ile çalışmalar literatürde az olmakla birlikte kısaca şöyle özetleyebiliriz.

Kugimiya ve Takei fosfat iyonu tayini için tiyüreyeyle moleküler baskılanmış polimer sentezlemişlerdir ve bu polimerlerle fosfat iyonu tayini ve seçicilik çalışmaları yapmışlardır (Kugiyama and Takei, 2005).

Özkütük ve arkadaşları tiyosiyanat (SCN) anyonunu tanıyan iyon baskılanmış polimerler sentezlemiş ve bu polimerler ile sulu ortamlardan SCN adsorpsiyonu ve farklı anyonlara karşı seçicilik çalışmaları yapmışlardır (Özkütük, vd, 2009).

Fujiwara ve arkadaşları çalışmalarında, yoğunlaştırılmış fosfat baskılı yapılar üzerinde çalışmışlardır (Fujiwara et al., 2003). Başka bir çalışmalarında da yüzey baskılama polimerizasyon yöntemi ile demir-siyanit anyon baskılı mikro küreler hazırlamışlardır. Demir-siyanit baskılı mikro kürelerin baskısız mikro kürelerden 200 kat daha seçici olduğunu tespit etmişlerdir (Fujiwara et al., 2003).

Birlik ve arkadaşları, fosfat baskılı kitosan süksinat taneciklerinde fosfat iyonlarının seçicilik ve önderistirilmesini araştırmışlardır. Fosfat baskılı metal-çelat polimerlerine adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon denge zamanı 30 dakika olarak saptanmıştır (Birlik vd., 2006).

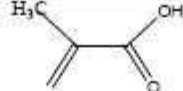
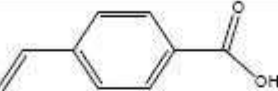
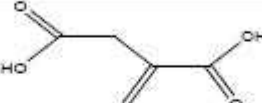
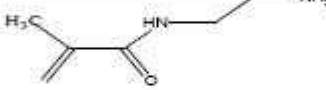
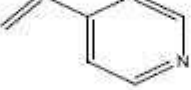
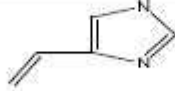
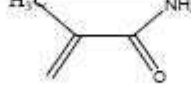
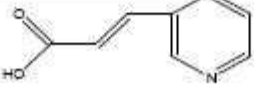
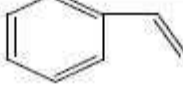
2.3. Moleküler Baskılama Birimleri

2.3.1. Fonksiyonel monomerler

Fonksiyonel monomer için anahtar eleman, etkileşimin gerçekleşmesi için uygun bağlanma bölgesinin sayısıdır. Kovalent baskılamada, kalıp molekül vinil gruplarına kovalent olarak bağlanır. Akrilik asit amitleri ve esterleri veya metakrilik asit en sık kullanılan monomerlerdir. Non-kovalent baskılamada, uygun fonksiyonel gruplara bağlı vinil monomerleri kullanılır. MIP'lerin sentezinde en çok kullanılan fonksiyonel monomerlerin listesi Çizelge 2.3'de verilmiştir (Ramström, et al, 1993). Organik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerler:

- a)**-Bazik yapıya sahip olanlar (vinil piridinler),
- b)**-Asidik yapıya sahip olan (metakrilik asit),
- c)**-Hidrofobik yapıya sahip olanlar (stiren),
- d)**-Hidrojen bağı gösteren yapıya sahip olanlar (akrilamit) gibi sayılabilir.,

Çizelge 2.3. MIP sentezinde kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler:

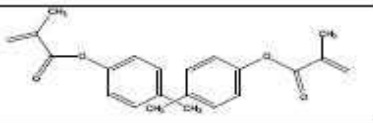
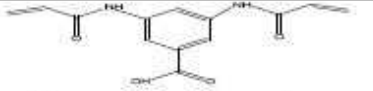
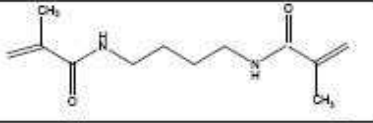
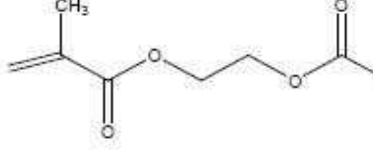
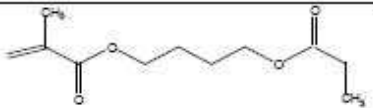
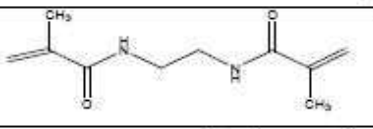
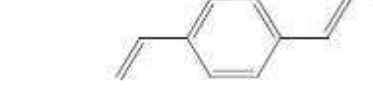
Fonksiyonel Monomer	Monomerin Açık yapı formülleri	Asidik bazık veya nötral karakteri
Metakrilik Asit (MAA)		Asidik
p-vinilbenzoik asit		Asidik
Itakonik asit		Asidik
N-(2-aminetil)-metakrilamid		Bazık
4-vinilpiridin(4-VP)		Bazık
4-(5)-vinilimidazol		Bazık
Metakrilamid		Nötral
Trans-3-(3-piridil)-akrilik asit		Nötral
Stiren		Nötral

2.3.2. Çapraz bağlayıcılar

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, et al, 2004). Çapraz bağlayıcı, oluşturulan bağlanma yerlerinden uzaklaştırma işleminden sonra kararlı ve bağlanan yapıyı hafızada tutan polimer yapının oluşması için kullanılır (Idziak, et al, 2001).

Başlıca kullanılan çapraz bağlayıcılar p-divinilbenzen (DVB) ve etilenglikol dimetakrilat (EDMA) olarak söylenebilir (Cormack, et al, 2004). Çizelge 2.4.'de MIP sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar verilmektedir.

Çizelge 2.4. MIP sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar.

Çapraz Bağlayıcı	Çapraz Bağlayıcının Açık Molekül Yapısı
İzo propilen bis (1,4-fenilen) dimetakrilat	
N,N'-1,3-fenilen bis (2-metil-2-propenamid (PDBMP)	
N,N'-Tetrametilen bis metakrilamid	
Etilen glikol dimetakrilat (EDMA)	
Tetra metilen dimetakrilat (TMDMA)	
N,N'-Etilen bis metakrilamid	
p-divinilbenzen (DVB)	

2.3.3. 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, et al, 2004, Idziak, et al, 2001).

2.3.4. Çözücü

Genellikle MIP'ler çözücü bazlı ortamlarda hazırlanır ve kullanılırlar. Bu nedenle; MIP'lerin sentezinde önemli bir nokta da çözücü seçimidir. Çözücüler polimerizasyon ajanlarını çözmesinin yanında baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da sağlamaktadır. Bağlanan hedef molekülün polimerden salınmasını da yapının gözenekliliğini sağlamaktadır. Polimerizasyon sırasında reaksiyon sıcaklığı bölgesel olarak artar ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Çözücülerin bir diğer rolü de polimerizasyon sırasında reaksiyon ısısını eşit olarak yaymaktır. Genellikle sentez için polar olmayan organik çözücülerin kullanıldığı MIP'lerden daha iyi seçiciliğe sahiptir (Yu and Mosbach, 1997). Hazırlanan polimerlerin analite seçiciliği için oluşan kavitenin analite uygun boyutta olması seçilen çözücünün özelliğine bağlıdır. Ayrıca MIP'ler farklı çözeltilerde farklı özellik gösterirler. Şişme fonksiyonel grupların üç boyutlu yapısını değiştirdiği için bu MIP'lerin seçiciliğinin değişmesine sebep olur. MIP'lerde seçicilik katsayısında bir azalma meydana gelir (Perrin and Armarego, 1996).

2.3.5. Başlatıcı

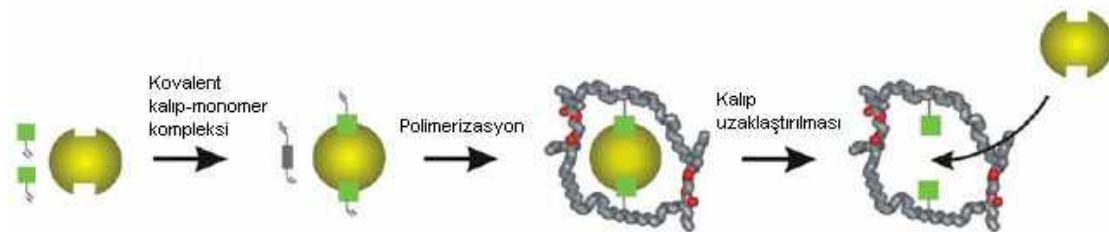
Farklı reaksiyonlar için farklı başlatıcılar tercih edilebilir. Taşınması gereken en önemli özellik aktif olma özelliğidir. Yaygın olarak kullanılan başlıca başlatıcılara

örnek olarak benzoilperoksit (BPO) ve azobiisobutironitril (AIBN) verilebilir (Ikegami, et al, 2004).

2.4. Moleküler Baskılama Çeşitleri

2.4.1. Kovalent Baskılama

Ön organizasyonlu moleküler baskılama yaklaşımında, polimerizasyondan önce baskılanacak molekül ile fonksiyonel monomerler arasında kuvvetli, tersinir bir kovalent düzenleme gerçekleşir. Polimerizasyon işleminden sonra kovalent bağlar kırılır ve kalıp oluşturmak amacıyla polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerlerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur (Shea ve Dougherty 1986, Molinelli 2004). Şekil 2.3.'te kovalent moleküler baskılama şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü (Karabörk, 2007).

Wulff ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada p-vinilbenzenboronik asit ile 4-nitrofenil- α -D-mannopiranositin 2:1 kovalent birleşimi ile oluşan kompleks etilen dimetakrilat (çapraz bağlayıcı olarak) varlığında polimerleştirilmesiyle ilk kovalent baskılama yapılmıştır (Wulff, et al., 1977).

Hwang ve Lee çalışmalarında kolesterol baskılanmış polimerleri kovalent ve non-kovalent baskılama yöntemi kullanarak yığın polimerizasyon yöntemiyle hazırlamışlardır. Kovalent baskılanmış polimerin hazırlanması için EGDMA, AIBN ve kolesteril(4-vinil)fenil karbonat, heksanda çözülmüştür. Nonkovalent baskılama

yöntemiyle MIP hazırlanması için metrakrilik asit ve 4-vinil piridin fonksiyonel monomerleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda kovalent baskılamayla hazırlanan polimer için kolestrol ve β -estradiolün ayırımında elde edilen seçicilik faktörünün, non-kovalent baskılamayla hazırlanan polimerlere göre daha fazla olduğu ve pik genişliklerinin azaldığı belirlenmiştir. Kovalent baskılamayla hazırlanan MIP' in daha fazla kolesterolu tuttuğu sonucuna varılmıştır (Hwang and Lee, 2002).

Andaç ve arkadaşları çalışmalarında, iyon baskılı polimer sentezleyerek insan plazmasından yüksek dozdaki Cd(II) iyonlarının, seçicilik ile Cd(II) iyonlarını uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 32,5 mmol olarak bulunmuşlardır. Baskılı taneciklerin gerçel seçicilik katsayıları, Cd (II)/ Pb(II), ve Cd(II)/ Zn(II) için 7,8 ve baskısız polimerlerde 1683 kere daha büyük olduğunu saptamışlardır (Andaç vd, 2004).

Avantajları:

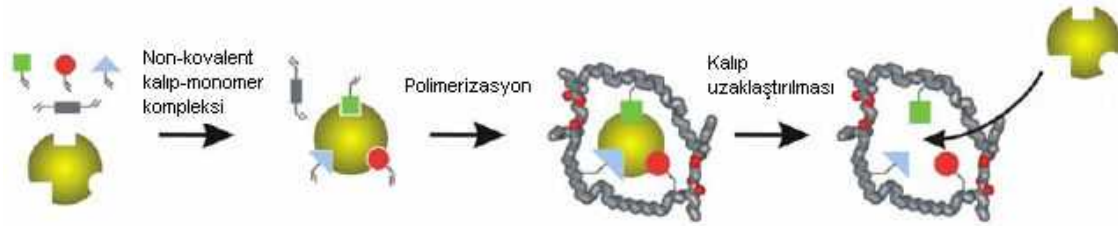
Monomer-kalıp molekül kompleksi oldukça kararlıdır ve sitokiyometrik oranlarda gerçekleşir. Polimerizasyon koşulları (yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH ve polar solventler gibi) istenildiği gibi uygulanabilir, çünkü konjugatlar kovalent bağlarla oluşturulmuştur ve oldukça kararlıdır (Ikegami ve ark. 2004).

Dezavantajları:

Monomer-kalıp molekül konjugatının sentezinde sık sık sorunlar çıkabilir ve sentez prosesi pek ekonomik değildir. Hedef molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı sınırlıdır. Kovalent bağ oluşumu nedeniyle bağlanma kinetiği yavaştır (Steinke at al, 1995).

2.4.2. Non-kovalent baskılama

Fonksiyonel monomer ile kalıp molekülün bağlanması non-kovalent (hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağ oluşumu gibi) etkileşimlerle gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra uygun çözücülerle kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler nonkovalent etkileşimlerle bağlanır (Ersöz vd, 2005). Şekil 2.4.'te non-kovalent moleküler baskılama şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü (Karabörk, 2007).

Anderson ve Mosbach çalışmalarında, moleküler baskılı polimerler üzerindeki enantiomerik çözünmeyi araştırmak için non-kovalent ve non-iyonik etkileşimleri kullanmışlardır. Moleküler baskılı polimerler sadece baskılı molekül ve fonksiyonel monomerler arasındaki zayıf bağlar kullanılarak hazırlanmıştır (Anderson and Mosbach, 1990).

Lu ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında kovalent olmayan moleküler baskılı polimerlerde, 2-L-fenilalaninamino piridin, 3-L-fenilalaninamino piridin, 4-L-fenilalaninamino piridini kalıp molekül olarak kullanmış ve 3 farklı moleküler baskılanmış polimer hazırlamışlardır. Bu moleküler baskılanmış polimerlerin enantiomerik tanıma performansı, yüksek performanslı sıvı kromatografi yöntemiyle belirlenmiştir. Çalışmacılar, hazırlanan üç farklı baskılanmış polimerin enantiomerik tanıma özellikleri üzerinde mobil fazın bileşiminin önemli rol oynadığını belirtmişlerdir. Çalışmada kullanılan organik ve sulu mobil fazların, piklerin kolonda alıkonma zamanlarını uzattığı, piklerde genişlik ve kuyruklanma gibi problemlere yol açtığı belirlenmiştir (Lu, et al., 2002).

Tunç ve arkadaşları çalışmalarında teofilin baskılanmış polimerleri (TIPs) non-kovalent baskılama yöntemiyle çeşitli monomerlerin bir arada kullanılmasıyla hazırlamışlardır. Çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EDMA) seçilmiştir. Çalışmada metakrilik asit ana monomer, akrilamit (ACM) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) komonomer olarak kullanılmıştır. Teofilin, kararlı yapısı, çok sayıda hidrojen bağı verici ve alıcı gruplarının olması ve fonksiyonel monomerlerle non-kovalent etkileşimler için uygun olduğundan bu çalışma için kalıp molekül olarak seçilmiştir.

Hazırlanan polimerlerin bağlanma bölgelerinin heterojen dağılımda olduğu Langmuir izoterm modeline göre açıklanmışlardır (Tunç vd, 2006).

Avantajları:

Kovalent monomer-kalıp konjugatının sentezine gerek yoktur. Polimerizasyondan sonra kalıp molekül polimerden kolayca uzaklaştırılır, çünkü non-kovalent etkileşimler daha zayıftır. Hedef molekülün bağlanma kinetiği hızlıdır (Selligren, vd, 1988).

Dezavantajları:

Polimerizasyon koşulları, non-kovalent etkileşimleri arttırmak amacıyla, sınırlıdır. Fonksiyonel monomerler bağ oluşum dengesini arttırmak amacıyla fazlaca kullanılır ve non-spesifik bağlanma bölgelerinin oluşumuna neden olabilir (Katz at al, 1999, Dong at al, 2002).

2.4.3. 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. Nonkovalent 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 (Selligren 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 stokiyometrik oran vardır. Nonkovalent 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).

2.5. Moleküler Baskılı Polimerlerin Uygulama Alanları

Moleküler baskılı polimer uç pH değerine sahip koşullara, organik çözücülere, metal iyonlarına ve otoklav uygulamalarına karşı son derece dayanıklıdır. Fiziksel ve kimyasal açıdan bu kadar dayanıklı olmaları baskılı polimerlere kromatografik sabit faz olarak (Turiel and Martin-Esteban, 2004), katı faz ayrımı (Sellergren, 1994; Haginaka, 2004), antikor taklitleri (biyotaklitçi denemeler ve algılayıcılar) (Vlatakis, 1993; Kriz, 1997; Haupt and Mosbach, 2000; Haupt, 2003), enzim taklitleri (Ramström and Mosbach, 1998; Wulff, 2002), organik sentez (Alexander, 2003), kapiler elektrokromatografi (Spégel, 2003) ve ilaç salımı (Alvarez-Lorenzo and Concheiro, 2004) gibi geniş kullanım alanları sağlamıştır. Moleküler baskılanmış polimerler farmakolojik, analitik ve biyolojik seçici moleküler tanıma alanlarında sıklıkla kullanılmaktadırlar (Zhong et al, 2001).

Moleküler baskılı polimerlerin en önemli uygulamalarından biri yüksek performans sıvı kromatografisinde sabit faz olarak kullanılmalarıdır (Yoshida, 2000; Fujimoto, 2002). Amino asit, ilaç, karbonhidratlar gibi küçük moleküllerden protein ve kristaller gibi büyük yapılara kadar birçok hedef molekül için sentezlenen baskılı polimerler HPLC ve ince tabaka kromatografisi gibi farklı uygulamalarda ayırma amacıyla kullanılmıştır (Mosbach and Ramström, 1996). Ayrıca optik saflıkta bileşiklere duyulan ihtiyacın artmasına karşın rasemik karışımların ayrılmasında da sabit faz olarak kullanılmışlardır (Anderson, 1984; Kempe and Mosbach, 1995). Uygun polimerizasyon koşulları ve saf enantiyomerik kalıp molekül kullanılarak kovalent ya da kovalent olmayan baskılama tekniği ile kiral olarak seçiciliği oldukça yüksek baskılı polimerler elde edilebilir. Hazırlanan polimerler ezilip parçalanır ve elendikten sonra kromatografik kolona doldurulur (Ikegami et al, 2004). Bir dipeptidin kovalent olmayan baskılamayla 17.8 gibi son derece büyük bir ayırma faktörüyle enantiyomerinden ayrılması mümkündür (Nicholls, 1995). Bu sistemlerin en önemli kısıtlaması düşük kapasite ve heterojen bağlanma bölgeleridir. Ayrıca kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi ve katı faz ekstraksiyonu gibi analitik tekniklerde de moleküler

baskılı polimerlerin kullanımına yönelik çalışmalar sürekli artmaktadır (Olsen, 1998; Sellergren, 1999; Stevenson, 1999; Andersson 2000; Haupt 2001).

Baskılı polimerler hem sulu hem de organik çözücülere uyumlu oldukları için katı faz ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Sellergren, 1994). Parçacık ve zar gibi farklı şekillerdeki baskılı polimerler tıbbi, gıda ve çevresel analizlerde örnek zenginleştirme, uzaklaştırma, tarama ve tecrit etme gibi farklı amaçlarla katı faz ekstraksiyon maddeleri olarak kullanılmışlardır (Haginaka, 2004).

Bir diğer uygulama alanı ise kimyasal sensörlerde tanıma elemanı olarak kullanılmalarıdır (Spégel, 2002). Sensörler, ortamdaki analite karşı elektriksel ya da optik tepkiler verebilen tanıma bölgeleri içerir. Birçok algılayıcı çevresel denetimde, gıda ve biyomedikal analizlerde kullanılmak üzere özgül tanıma elemanı olarak kimyasal ve fiziksel kararlılıkları zayıf olan antikor ya da enzim gibi biyomolekülleri içerir. Moleküler baskılamayla hazırlanan polimerlerin bağlanma bölgelerine sahip olmasının yanı sıra, kimyasal ve fiziksel kararlılıklarının yüksek oluşu, bu polimerlere sensörlerde kullanılan biyomoleküllere karşı bir üstünlük sağlar. Baskılama yöntemi kullanılarak hazırlanan polimerler amino asit türevleri, ilaçlar ve seker türevleri için (Kriz ve Mosbach, 1995; Fischer, 1991), antikor-algılayıcı benzeri olarak steroidler, proteinler ve protein analogları için (Kriz, 1997; Haupt and Mosbach, 2000; Haupt, 2003; Denizli, 2008), atrazin gibi herbisitler için (Piletsky, 1995), organik reaksiyonlarda enzim benzeri olarak (Wulff, 2002; Brüggemann, 2001) ve iyon seçici absorbanlar olarak (Denizli, 2008; Ren, 2008; Su, 2008) çeşitli türlerdeki sensörlerde başarıyla kullanılmışlardır (Yu and Mosbach, 1997). Moleküler baskılı polimerler aldol kondenzasyonu ve Diels-Alder reaksiyonu gibi çeşitli organik reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanılmıştır (Liu ve Mosbach, 1997; Yu, 2001; Ohkubo, 2001).

Baskılı polimerlerin fiziksel ve kimyasal dayanıklılıkları farklı reaksiyon koşullarında (yüksek sıcaklık ve organik çözücüler) kullanılmalarına olanak sağlamıştır (Ramström ve Mosbach, 1999; Whitcombe, 2000; Motherwell, 2001; Wulff, 2002; Alexander, 2003). Bu dayanıklılıkları enzimlere göre baskılı polimerlere bir üstünlük sağlar. Ayrıca bazı ilaçların sentezinde kullanılan bazı inhibitörler de baskılı polimerlerin nano-boşlukları içinde sentezlenmiştir (Alexander, 2003). Enzimin aktif bağlanma bölgesini taklit eden baskılı polimerlerin boşluklarında bir seri Kallikrein inhibitörü de sentezlenmiştir (Sekil 2.4.) (Mosbach, 1995; Mosbach, 2001; Mosbach

and Ye, 2002). Kontrollü salım sistemlerinde de baskılı polimerler kullanılmıŖtır (Allender, 2000; Suedee, 2002). Baskılı polimerlerin sıcaklık, pH, ışık gibi değişikliklere duyarlılığından yararlanılarak salımın belli bir zaman ve yerde gerçekleşmesi sağlanmış olur. Ayrıca çeşitli ilaçların sentezinde, bu ilaçların taranmasında, analizinde ve yan ürünlerinin uzaklaştırılmasın da baskılı polimerler kullanılmıŖtır. Timolol (Fischer, 1991), naproxen (Kepme and Mosbach, 1994), ephedrine (Ramström et al., 1995) gibi bazı kiral ilaç etkin maddeleri baskılı polimerler kullanılarak ayrılmıŖtır.

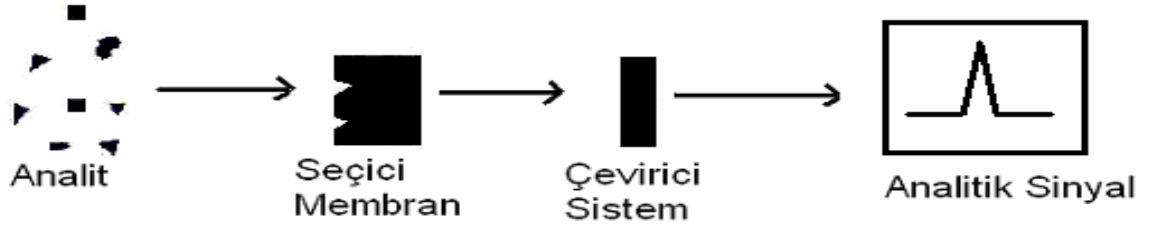
2.6. Sensörler

2.6.1. Sensörler hakkında bilgi

Sensörler fiziksel ortam ile endüstriyel amaçlı elektrik/elektronik cihazları birbirine bağlayan bir köprü görevi görürler. Bu cihazlar endüstriyel süreçte koruma ve görüntüleme gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Günümüzde üretilmiş yüzlerce tip sensörden söz edilebilir. Mikro elektronik teknolojisindeki inanılmaz hızlı gelişmeler bu konuda her gün yeni buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.

Sensörlerin doğası, girdi miktarına yanıt olarak gelen sinyalleri üretmektir. Çıkış sinyali genellikle elektrikseldir. Belirli bir analiz için kullanılan sensörlerin uygunluğuna katkıda bulunan faktörler sıcaklık ve basınç gibi fiziksel parametreler ya da örnek matriksinden doğan kimyasal girişimler içerebilir. Sensörlerin hepsi idealden az ya da çok sapmaktadır. Ayrıca kabul edilebilir karakteristikler genellikle uygulama fonksiyonlarıdır. Bu nedenle, verilen matrikste bulunan belirli bir analiti saptamak için iyi bir performansa sahip sensör farklı koşullarda aynı analiti saptamak için uygun olmaz (Diltemiz, 2006). Bir sensörün çalışma mekanizması Ŗekil 2.5.'deki gibi Ŗematize edilebilir.

Sensörler algılama çeşitlerine göre; mekanik, termal, elektrikseldir, manyetik, optik ve kimyasal sensörler olarak farklı guruplarda incelenebilir.



Şekil 2.5. Bir sensörün çalışma mekanizması

2.6.2. Kimyasal sensörler

Kimyasal sensörler, analiz edilen bileşene karşı spesifik bir numunenin konsantrasyonundan yararlanarak elde edilen kimyasal bilgiyi analitiksel olarak yararlı bir sinyale dönüştüren sistemlerdir (Güre, 2005).

Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri aşağıda sıralanmıştır. (Seter and Penrose, 2002)

1. Analite maruz bırakıldıktan sonra, duyarlı tabakanın kimyasında bir değişiklik olmaktadır.
2. Minyatürize edilebilirler.
3. Tek bir fiziksel ya da kimyasal özelliğin ölçülmesi gerekli değildir.
4. Kimyasal sensörlerde; duyarlı bir tabaka analit ile kimyasal etkileşim içindedir.
5. Aynı kimyasal ölçümler için karşılık gelen eşdeğer aletlerden tipik olarak daha az masraflıdır.

Her bir kimyasal sensör iki kısım içerir. Bunlar, fiziksel dönüştürücü ve kimyasal ara yüzey tabakasıdır. Kimyasal ara yüzeyde; analit bir kimyasal aktif yüzey ile kimyasal olarak etkileşir. Böylece fiziksel / kimyasal özelliklerde bir değişim meydana gelir. Bu değişiklikler, fiziksel dönüştürücü ile ölçülebilir bir duruma getirilir. Değişiklikler, elektriksel sinyal ile ilişkili olarak meydana gelir ve monitörden okunur (Güre, 2005).

Kimyasal sensörleri optik sensörler, gaz sensörler, biyosensörler, gravimetrik sensörler, elektrokimyasal sensörler (Potansiyometrik sensör, voltametrik sensör, amperometrik sensör, kondüktometrik sensör), termal sensörler olarak sınıflandırabiliriz

2.6.3. Elektrokimyasal sensörler

Çeşitlilik açısından kimyasal sensörlerin en geniş grubunu içerir ve ticari bakımdan da olgunluğa ulaşmıştır. Ölçüm biçimlerine göre farklılıklar gösterir.

- Voltametri (akım ve potansiyel)
- Amperometri (akım ölçümü)
- Kondüktometri (iletkenlik ölçümü)
- Potansiyometri (voltaj ölçümü)

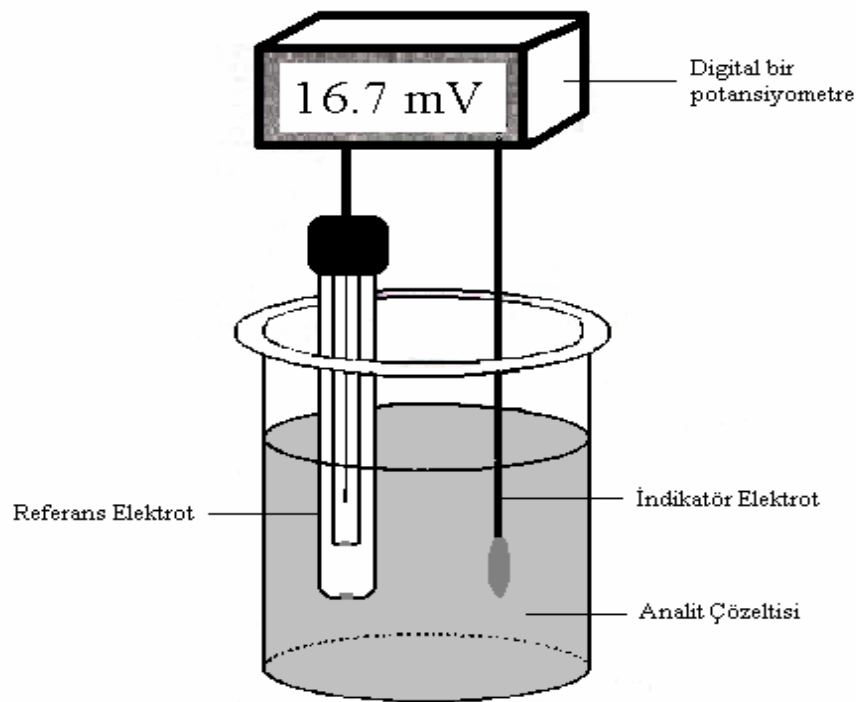
Önemli unsurlarından biri elektrokimyasal sensörlerin minyatürize edilebilmeleridir. Elektrokimyasal sensörlerin gelişmesindeki en önemli avantajlardan birisi; ilgilenilen analit için iyi bir seçicilik sergilemesidir. Bu husus hem potansiyometrik sensörler hem de amperometrik sensörler için başarı ile yapılmaktadır. Her iki durumda da spesifik analitler için etkili sensörler geliştirilerek, ticari olarak üretilmiştir ve çeşitli numunelere uygulanmıştır. Amperometrik ve potansiyometrik sensörler ile ilgilenilen madde için seçicilik üstündür. Buda elektrokimyasal sensörlerin gelişmesi için önemli bir gelişmedir (Stetter and Penrose, 2002).

En eski elektrokimyasal sensörler, 1950 yıllarında oksijen ölçümleri için kullanılmıştır. Son yıllarda, sınırlı alan uygulamalarında yanabilen gazlar ve toksik gazların kontrollerinde daha seçici ve yeni elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir (Skoog, et al., 1990).

2.6.3.1. Potansiyometrik sensörler

Akımın çok az geçtiği veya hiç geçmediği sistemlerde, indikatör elektrotun referans elektroda karşı gösterdiği, konsantrasyon değişimine bağlı olarak değişen potansiyelin ölçüldüğü tayin yöntemine potansiyometri denir (Covington, 1974).

Potansiyel ölçümlerinde genellikle iki tür cihaz kullanılır. Bunlar potansiyometre ve pH metredir. Potansiyometrik sistem; bir test hücresi (analit çözeltisi), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bunlara “potansiyometrik hücre elemanları” da denir. Analit çözeltisine daldırılan indikatör elektrotta mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olan bir potansiyel değişimi meydana gelir. Potansiyel değişimi iyonların konsantrasyonu ile ilişkili olduğu için konsantrasyonlarının tayininin yapılmasını sağlar (Oliva, et al., 2001). Şekil 2.6’ de bir potansiyometrik ölçüm sistemi görülmektedir.



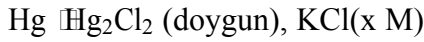
Şekil 2.6. Basit bir potansiyometrik sistem

2.6.4. Referans elektrotlar

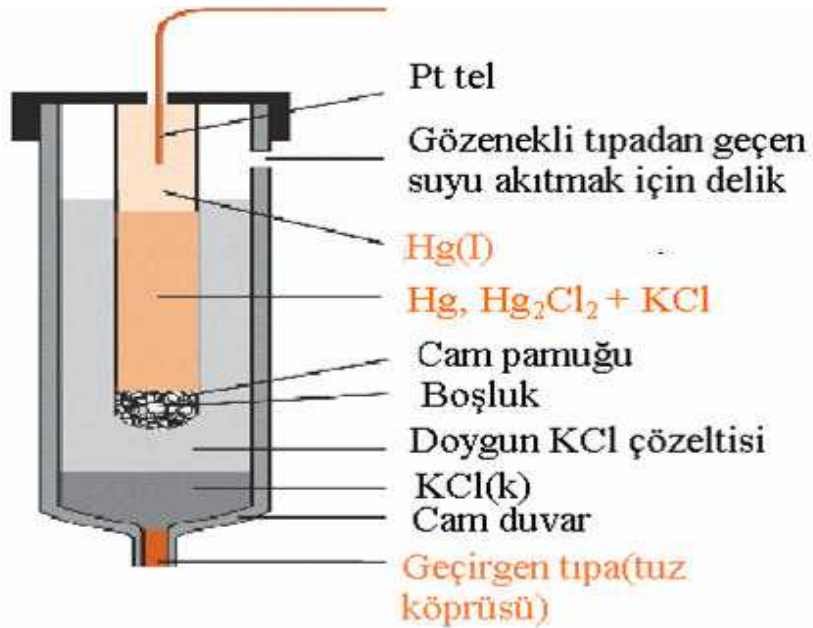
Bir hücrede kullanımı sırasında potansiyeli değişmeden kalabilen elektrotlara “referans elektrotlar” denir ve bir referans elektrot, potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir. İdeal bir referans elektrot, tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar. Zamanla değişmeyen bir potansiyele sahiptir. Küçük bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner ve sıcaklık değişimiyle ufak bir denge durumu gösterir. Bu ideal durumu tam anlamıyla sağlayan referans elektrot yoktur. En yaygın kullanılan referans elektrotlar, kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür elektrotlardır (Skoog, et al., 1998).

2.6.4.1. Kalomel referans elektrot

Kalomel referans elektrotlar, doymuş cıva (I) klorür (kalomel) ile temasta olan cıvadandır ve ayrıca bilinen derişimde KCl içerir. Kalomel yarı-hücreleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:



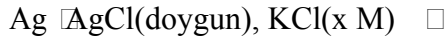
Burada x çözeltideki KCl'nin molar derişimini ifade eder.



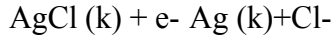
Sekil 2.7. Kalomel Elektrot

2.6.4.2. Ag/AgCl referans elektrot

Ag/AgCl referans elektrotlar en yaygın pazarlanan referans elektrot sistemleri olup, gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine, gümüş elektrotun batırılmasıyla elde edilir.

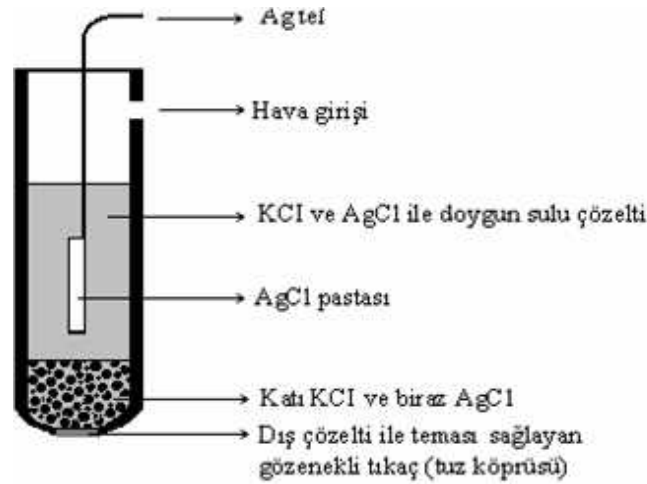


Elektrot potansiyeli;



$$E = E^\circ_{\text{AgCl/Ag}} - 0,059 \log [\text{Cl}^-]$$

reaksiyonu ile belirlenir. Basit bir gümüş/gümüş klorür elektrot Şekil 2.8.'de görülmektedir.

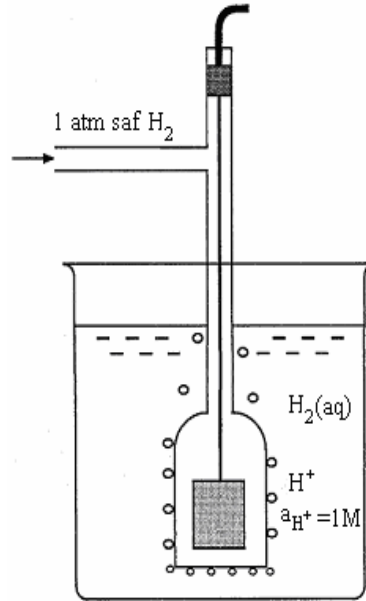


Sekil 2.8. Gümüş/ gümüş klorür elektrot

2.6.4.3. Referans hidrojen elektrot

Referans elektrotlar içinde en önemli olanıdır. Referans hidrojen elektrotu (SHE) en çok hücre (pil) potansiyeli ve pH ölçümlerinde kullanılır. Diğer referans elektrotların potansiyelleri SHE'ye göre belirlenir ve bu durum potansiyellerin yanında belirtilir. Bu sebeple SHE'ye "primer referans elektrot" da denir. Diğer referans elektrotlar ise "sekonder referans elektrotlar" olarak adlandırılır. Standart hidrojen elektrot,

hazırlanışının ve çalıştırılmasının oldukça güç olması, elektrodun yükseltgen ve indirgen maddelere karşı duyarlı olması ve elektrotta kullanılan platinin yüzeyinin bazı maddelerden zehirlenmesi nedenleriyle çok nadir durumlarda kullanılır. Şekil 2.9.'de bir referans hidrojen elektrot gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Referans hidrojen elektrot

2.6.5. İyon-seçici elektrotlar

Bir numunedeki iyon karışımları içerisinde tercihen tek bir iyonla karşı cevap verebilen elektrotlara “**iyon-seçici elektrotlar (ISE)**” denir. İyon-seçici elektrotlar, serbest iyonun aktifliğine duyarlıdır. Ölçümler esnasında iyonik şiddetin sabit tutulması önemlidir; çünkü konsantrasyon aktiflikle doğru orantılıdır. Bu sayede iyon-seçici elektrotlar ile konsantrasyonlar ölçülmüş olur. Hiçbir elektrot sadece tek bir iyon çeşidine karşı cevap sergilemez, diğer iyonlara karşı da az miktarda seçici davranır. İyon-seçici elektrotlar genel olarak bir iyonla karşı belirli bir seçicilik gösterir.

Potansiyometrik iyon-seçici elektrotları oluşturan membranlarda bulunması istenen bazı özellikler vardır. Buna göre ideal bir membran,

- 1) Diğer birçok iyonun yanında sadece analit iyonuna seçici davranır.
- 2) Analit çözeltisi içinde çözünmez veya çözünmesi ihmal edilebilecek seviyededir.
- 3) Membranın bir yüzeyi ile diğeri arasında bir miktar iletkenlik gösterir.

İyon-seçici elektrotlarda bir iyonla bağımlı membran potansiyelinin oluşabilmesi için elektrodun membran yüzeyinin her iki tarafında bir iyon değişim dengesinin mevcut olması gerekir. Bu potansiyelin ölçümü için membrandan çok küçük bir elektrik akımının geçmesi gerekir. Bu akım, elektrodun seçici olduğu iyonun elektrot membranı ile çözelti ara yüzeyindeki hareketi ile sağlanır.

İyon-seçici elektrotlar potansiyometrik bir hücrede indikatör elektrot olarak kullanılır. İdeal bir indikatör elektrot çözeltideki tek bir iyonun ya da iyon grubunun konsantrasyonundaki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir olarak cevap verir.

Potansiyometrik metotlar için referans elektrot, indikatör elektrot ve potansiyel ölçme cihazından oluşan bir düzenek kullanılır. İndikatör elektrotlar metalik ve membran indikatör elektrotlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

2.6.5.1. İndikatör elektrotlar

Potansiyometrik bir hücrede referans elektrotla birlikte kullanılan, tayini yapılacak iyonun aktivitesinde meydana gelen değişimi ölçen elektrotlara indikatör elektrotlar denir. Bunlar iyon-seçici elektrotlardan oluşur. Bir indikatör elektrot, analizi yapılacak iyonun aktivitesindeki değişimlere çok kısa sürede cevap verir. Bu tür elektrotlar belirli bir iyonla karşı seçicilik göstermesine rağmen diğer iyonlara karşı da tamamen duyarsız değildir. Son zamanlarda bazı iyonlar için iyi derecede seçicilik gösteren çeşitli indikatör elektrotlar yapılmıştır. indikatör elektrotlar; metalik indikatör elektrotlar ve membran indikatör elektrotlar olarak iki grupta incelenmektedir.

Metalik indikatör elektrot

Tersinir olarak yükseltgenerek iyonlarını oluşturan Ag, Cd, Cu, Pb ve Hg elektrotları kendi iyonlarının tayininde kullanılabilir. Ayrıca bunlar iyonları ile çözünmeyen tuz oluşturan anyonların tayininde de kullanılabilirler.

Bir çözeltilde iki ayrı oksidasyon basamağında bulunan bir iyonun iki ayrı değerliğinin konsantrasyon oranını izlemek için Pt, Pd, Ir, Au gibi inert elektrotlar kullanılır.

Membran indikatör elektrot

Membran elektrotların gelişmesi cam elektrotun keşfi ile başlamıştır. Cam elektrotta iki asit çözeltisi bir cam membranla ayrılmakta ve çözeltideki diğer bileşiklerin cinsine bağlı olmaksızın yalnız bu iki çözeltideki hidrojen iyonları konsantrasyonuna bağlı olan bir potansiyel göstermektedir. Cam membranın hidrojen iyonlarına karşı duyarlılığının mekanizması incelendikten sonra Na^+ , K^+ , Li^+ , F^- gibi diğer iyonlara karşı duyarlılıkları olan membranlar kullanarak bu iyonların elektrokimyasal yöntemle direkt tayinlerine olanak veren elektrotlar geliştirilmiştir.

Pek çok sayıda iyonik türün doğrudan potansiyometrik ölçümlerle hızlı ve seçici tayinine olanak sağlayan çeşitli ticari membran indikatör elektrotlar bulunmaktadır. Membran boyunca gelişen potansiyelin ölçülmesiyle membran indikatör elektrotlarla, analitteki belli bir türün aktivitesi veya derişimi tayin edilir.

Membranın fiziksel ve kimyasal bileşimine göre sınıflandırılan membran indikatör elektrotlarda oluşan potansiyel, membranın yapısına bağlıdır. Bu elektrotlar, iyonlara ve moleküllere duyarlı membran indikatör elektrotlar olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

İyonlara duyarlı membran indikatör elektrotlar, genellikle, iyon-seçici veya p-iyon elektrotlar diye adlandırılırlar. p-iyon terimi bu elektrotlardan elde edilen verilerin genellikle rapor edilme tarzına (örneğin, pH, pCo veya pNO_3 gibi) dayanmaktadır.

Karbon dioksit, hidrojen siyanür, glikoz ve üre gibi bazı moleküllerin tayini için farklı tipte moleküllere duyarlı membran indikatör elektrotlar geliştirilmiştir. Bu tip elektrotlar gaz-duyarlı (örneğin CO_2 ve NH_3 için hidrofobik membran) ve enzim elektrotlar (örneğin kan hücresi için üreaz membranı) olmak üzere iki tiptir (Kaplan, 2007).

İyon seçici membranların özellikleri

Bazı katyon ve anyonlara karşı membranların duyarlı ve seçici olmasıyla ilgili olarak iyon-seçici membranların çeşitli ortak özellikleri vardır. Bunlar aşağıda belirtilmektedir.

a) *Minimum çözünürlük*: İyon-seçici membranların çözünürlüklerinin deney çözeltisinde (özellikle sulu çözeltilerde) sifıra yaklaşması gerekli olan bir özelliktir. Bu sebeple membranların çoğu, silika camlar veya polimerik reçineler gibi büyük moleküllerden oluşurlar. Gümüş halojenürler gibi çözünürlüğü az olan, iyonik inorganik bileşiklerden de membranlar hazırlanabilir (Kaplan, 2007).

b) *Elektriksel iletkenlik*: Bir membranın az da olsa bir elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Bu iletkenlik genellikle iyon göçü yoluyla meydana gelmektedir (Kaplan, 2007)..

c) *Tayin edilecek türe karşı seçicilik*: Bir membran veya membran matriksinde bulunan bazı türlerin, tayin edilecek iyonu seçici olarak bağlama yetenekleri olmalıdır. Bu bağlama; iyon değişimi, kristallenme ve kompleksleşme olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilir (Skoog, Holler and Nieman 1998).

2.6.6. İyon-seçici elektrotların performansını belirleyen faktörler

2.6.6.1. Seçicilik

Bir elektrodun en önemli karakteristik özelliklerinden biri de bir numune içerisinde uygun bir ölçümün yapılabileceğinin ölçüsü olan seçiciliktir. Bir iyon-seçici elektrot spesifik bir iyonla cevap verirken çözeltide bulunan diğer iyonlara da daha az veya daha çok cevap verebilir. Diğer iyonun fiziksel ve kimyasal olarak incelenen iyonla benzemesi durumunda bu cevap özellikle söz konusudur. Böyle bir durumda elektrodun, bozucu etki yapan iyon varlığında primer iyon adı verilen asıl tayin edilen iyonla karşı duyarlılığının nasıl olduğu bilinmelidir. Elektrodun tersinir olarak cevap verdiği iyonlardan başka türleri de içeren bir deney çözeltisinde, elektriksel potansiyeldeki değişim, membranın diğer türlere olan seçiciliğine bağlıdır (Kaplan, 2007). Bir İSE için en üst seçicilik sınırı, yalnızca analit iyonla karşı seçicilik

gösterdiği ve bozucu iyonlarla karşı seçicilik göstermediği zaman elde edilir. Ancak çoğu analit için böylesine ideal bir membran elde edilememektedir.

2.6.6.2. Duyarlılık

Duyarlılık, birim aktivite başına sinyaldeki değişiklik olarak tanımlanır. Bir kalibrasyon eğrisinin doğrusal kısmının eğimi o elektrodun duyarlılığı olarak verilir. Geleneksel İSE' ler Nernst eşitliğine göre cevap verirler (Eşitlik 1). Sonuç olarak, analit iyonun yükünün (z) artmasıyla elektrot duyarlılığı ciddi bir şekilde düşer. Tek yüklü bir iyonun her bir 10 kat aktivite değişimi için 59 mV civarında bir EMK değişimi gözlenirken çift yüklü bir iyon için bunun yarısı beklenir ve yükü 60 civarında olan poliiyonik bir analit için ise sadece 1 mV' luk bir değişim meydana gelir. İyon-seçici elektrotların bilinen kullanımında, numune ile iyon-seçici elektrot membranının faz temas yerindeki analit iyonlarının dengeli bir şekilde paylaşılması etkilidir. $a_i(\text{org})$ büyüklüğünün numuneden bağımsız olması nedeniyle ortaya çıkan cevaplar Nernst eşitliğine uygundur (Eşitlik 1). Ancak Eşitlik 1' den de anlaşılacağı gibi, $a_i(\text{org})$ büyüklüğünün, $a_i(\text{suda})$ büyüklüğü ile doğrusal olarak değişmesi durumunda, gözle görülür şekilde Nernst olmayan EMK cevapları elde edilir (Amemiya *et al.* 1998).

$$E_s = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_i(\text{suda})}{a_i(\text{org})} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

2.6.6.3. Doğrusal çalışma aralığı

IUPAC' a göre bir hücrenin, potansiyel değişimine karşı iyonik aktivite cevabının logaritmasının grafiğinden elde edilen alt ve üst tayin sınırları arasında yer alan cevap aralığı bölgesi doğrusal çalışma aralığı olarak tanımlanır (Anonymous 1994). Bu aralığın mümkün olduğunca geniş olması İSE'larda istenen bir durumdur. Bu genişleme düşük derişim bölgesine (alt tayin sınırı) doğru olursa pahalı ve karmaşık cihazlar kullanılarak yapılan eser analizlerde İSE'nin kullanımı daha da önemli hale gelir. Tipik olarak, İSE kalibrasyon eğrilerinde 10^{-1} - 10^{-5} M aralığında doğrusal bir

cevap gözlenirken son yıllarda yapılan çalışmalar, bu doğrusal aralığı daha düşük derişim bölgesine doğru götürmek amacındadır (Kaplan, 2007).

2.6.6.4. Gözlenebilme sınırı

Gözlenebilme sınırı IUPAC tarafından, düşük derişimlerde hücre EMK' sının ortalama EMK değerinden saptığı şartlar altındaki derişim olarak tanımlanır (Anonymous 1994). Başka bir deyişle kalibrasyon grafiğinin düşük derişim seviyesindeki doğrusal kısmı ile ara derişim bölgesindeki doğrusal kısmının ekstrapole edilmesi ile elde edilen kesişme noktasından ilgili tür için bulunan aktivite (sabit iyonik şiddette derişim) değeri gözlenebilme sınırıdır. Rapor edilen İSE' ların çoğunun alt tayin sınırı mikromolar aralıkta değildir. Bu durum pek çok önemli uygulamayı engellemekte ve seçicilik katsayılarının güvenli bir şekilde tayinine engel olmaktadır. Nispeten yüksek olan bu değerlerin elde edilmesinin başlıca iki sebebi olduğu ileri sürülmektedir. Birincisi, eser miktardaki iyon seviyelerini ölçmek için yeterince yüksek saflıkta sulu numunelerin özellikle rutin laboratuvar şartlarında elde edilmesinin zor olmasıdır. Diğer sebep ise şu şekilde açıklanmıştır: İyi şartlandırılmış bir iyon-seçici membran, tipik bir makro elektrot için kabaca 0,1 μmol ' e karşılık gelen yaklaşık olarak 10 mM analit iyonunu kendiliğinden içerir. Çeşitli kimyasal işlemler sonucunda bu analit iyonlarının bazıları sulu faz içine sızar ve sulu faz sınır tabakasına etkili bir şekilde bulaşır. Faz sınırı aktivite değışimlerine cevap vermeleri sebebiyle seyreltik numunelerdeki elektrot cevabını bu tip bölgesel derişimler tayin eder. Bu genel yorum, az çözünen tuzlara dayanan membranların ve anyon-değıştirici içeren polimerik membranların tayin sınırlarını açıklamakta kullanılmıştır. İyonofor bazlı membranlarla yapılan bazı işlemlerin, analit iyonların lipofilik karşı-iyonlarıyla beraber membrandan ekstraksiyonu, analit iyonların ve hidrofilik karşı-iyonların iç elektrolitten membran boyunca birlikte difüzyonu ve analit iyonların membrandan numuneye benzer yükteki bozucularla karşılıklı difüzyonu gibi şekillerde analit iyonların numuneye sızmasına yol açabileceğı çok yakın zamanda tartışılmıştır. Bu işlemlerin anlaşılmasıyla birlikte, iyonofor bazlı İSE' lerin tayin sınırlarının düşürülmesinde de son zamanlarda önemli gelişmeler kaydedilmiştir (Kaplan, 2007).

2.6.6.5. Cevap süresi

IUPAC' a göre bir İSE' nin cevap süresi, iyon-seçici elektrot ile referans elektrodun (İSE hücresi) analit içeren bir çözeltiye daldırıldıktan sonra potansiyelinin kararlı hal değerine ulaşması için geçen süre olarak tanımlanmıştır (Anonymous 1994). Kararlı hal değerine ulaşılmasından kasıt, eğimden beklenen potansiyel değerine (t^*) ± 1 mV yakınlıkla ulaşılması veya bu değer % 90' ına (t_{90}) ulaşılmasıdır. Bazı durumlarda beklenen değer % 63' üne (t_{63}) veya % 95' ine (t_{95}) ulaşılması, kararlı hal değerine ulaşıldığı anlamına gelebilir.

2.6.6.6. Ömür

Uzun süre kullanılabilir olmaları İSE' lerden beklenen bir özelliktir. Kullanım sayısına bağlı olarak elektrotların ömrünü, duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığındaki değişim belirler. Ticari elektrotlarda elektrot ömrü, elektrotların ilk kullanımlarındaki eğimin % 70' ine indiği süre olarak kabul edilebilir. Membran bileşenlerinin çözeltiye sızması, PVC membran elektrotlarda elektrot ömrüne etki eden en önemli etkendir (Kaplan, 2007).

2.6.7. İyon-seçici elektrotların kullanımı

Günümüzde, çok sayıda anyon ve katyona duyarlı ve bilimin pek çok alanında uygulama alanı bulmuş iyon-seçici elektrotlar bulunmaktadır. Burada bu iyon-seçici elektrotların bazı kullanım alanlarından söz edilecektir (Ma and Hassan 1982).

a) İyon-seçici elektrotların organik bileşiklerdeki element tayinlerinde kullanılması:

Organik bileşikteki çeşitli elementlerin tayini amacıyla İSE' lerin kullanılması oldukça basit ve hızlı bir yöntemdir. Organik bileşiğin yapısına uygun olarak yapılan parçalama işleminden sonra, spesifik İSE' ler kullanılarak karbon, azot, kükürt, fosfor, arsenik, florür, klorür, bromür, iyodür ve organik bileşiklerdeki metalleri tayin etmek mümkündür (Kaplan, 2007).

b) İyon-seçici elektrotların organik fonksiyonel grupların tayininde kullanılması:

Organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların bazıları iyoniktir ve bazıları da kantitatif olarak iyonik türe dönüştürülebilirler. Aşağıda bazı fonksiyonel grupların uygun elektrotlarla tayinlerine ait örnekler verilmiştir (Kaplan, 2007).

1. İSE'lerin fonksiyonel grupların tayininde kullanılmasına Ag_2S katı hal elektrodu kullanılarak tiyoüre ve bazı tiyollerin tayini, PVC membran elektrotlar kullanarak da sülfonat, karboksilat ve kuarterner amonyum gruplarının tayini örnek verilebilir (Kaplan, 2007).

2. Titrant iyonuna duyarlı bir İSE kullanılarak, fonksiyonel grubun uygun bir titrantla doğrudan potansiyometrik titrasyonu ile tayinler yapılmaktadır. Sitrik asit, tiyoasetamit ve nitrilotriasetik asitin bakır(II) tuzları ile titrasyon bu tayinlere örnek olarak verilebilir (Kaplan, 2007).

3. Fonksiyonel grupların tayin edilmesinde bir diğer yol da, fonksiyonel grup uygun bir inorganik reaktifle reaksiyona sokulduktan sonra doğrudan potansiyometrik ölçümle veya potansiyometrik titrasyonla tüketilen ya da harcanmadan ortamda kalan reaktif miktarının İSE ile tayin edilmesidir. Primer aminler hidroklorür tuzlarına; formaldehit siyanohidrine ve hidroksi bileşikleri kloroformatlara dönüştürülerek bu yöntemle tayin edilebilmektedir (Kaplan, 2007).

4. Fonksiyonel grup kimyasal olarak parçalanır ve parçalanmanın sonunda fonksiyonel grup İSE kullanarak doğrudan potansiyometrik ölçümle veya potansiyometrik titrasyonla ölçümü yapılabilecek gaz veya iyonik bir türe dönüştürülür. Karbamatların hidroliz ile amonyağa, disülfürlerin indirgenerek tiyollere, B12 vitamininin parçalanarak hidrosiyanik aside dönüştürülmeleri yoluyla tayinleri mümkündür (Kaplan, 2007).

5. İSE kullanılarak uygun bir enzim yardımıyla gerçekleştirilen enzimatik parçalanmanın sonunda stokiyometrik oranda oluşan ürün tayin edilir. Buna örnek olarak enzimatik parçalanmayla α -aminoasitlerin üreye, kreatinin amonyağa, alkollerin hidrojen peroksite, siyanojenik glukasitlerin hidrosiyamik asit ve glikoza dönüştürülerek tayini verilebilir (Kaplan, 2007).

c) *İyon-seçici elektrotların biyokimyasal maddelerin tayininde kullanılması:*

İSE' lerin biyokimyasal uygulamalarına en çok enzimlerin tayinlerinde rastlanmaktadır. Bugün doğrudan tayini yapılabilen çok az enzim olmasına rağmen, enzimatik reaksiyonlar sonunda açığa çıkan ürünün uygun bir İSE ile tayini yapılarak enzimlerin dolaylı yoldan tayini yapılabilmektedir. Örneğin, insan serumunda adenzin deaminaz enziminin aktivitesinin ölçülmesiyle sarılık, siroz gibi hastalıklar da dahil pek çok hastalığın tanısı yapılabilmektedir (Kaplan, 2007).

d) *İyon-seçici elektrotların doğal ürünlerin tayininde kullanılması:*

İSE' ler, karbonhidratlar, proteinler, α -aminoasitler gibi doğal bileşiklerin tayininde de kullanılmaktadırlar (Kaplan, 2007).

e) *İyon-seçici elektrotların farmakolojik preparatların analizinde kullanılması:*

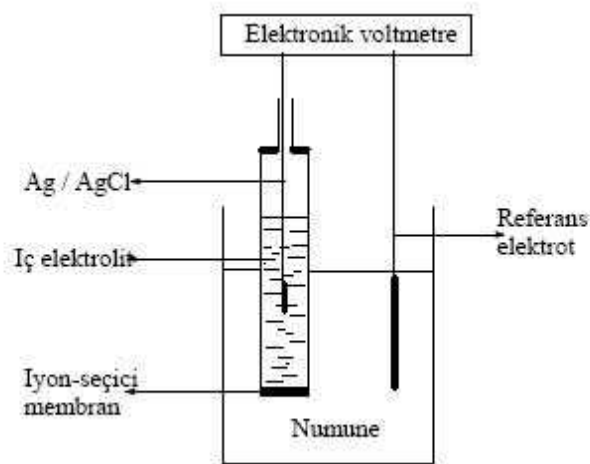
Farmakolojik bileşiklerin pek çoğu ya asidik ya da bazik özellik gösterdikleri ya da metal kompleksleri oluşturabildikleri için, farmakolojik analizlerde İSE' lerin önemi oldukça fazladır. Farmakolojik preparatlar, pek çok bileşenden hazırlanmış karışımlardır. Uygun bir iyon- veya molekül-seçici elektrot kullanarak vitaminlerin (B_1 ve B_6), ilaç aktif maddelerin, antiseptik ve antiinsektif bileşiklerin, yapay tatlandırıcıların tayini yapılabilmektedir (Kaplan, 2007).

2.7. Polimer Membranlı İyon-Seçici Elektrotlar

2.7.1. Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevap mekanizması

Seçici ve iletici bileşen olmak üzere iki bileşene sahip olan kimyasal sensörlerde seçici bileşendeki kimyasal bilgi, iletici bileşen aracılığıyla ölçülebilen bir büyüklüğe çevrilir. Bu sensörlerde iletici bileşenin seçicilik göstermemesi istenirken seçici bileşen tayin edilen türe karşı seçicilik göstermesi beklenir (Kaplan, 2007).

Potansiyometrik sensörlerde, çözeltideki yüklü türler ile seçici bileşenlerin kimyasal etkileşimleri sonucunda bir indikatör elektrot, referans elektroda göre elektrokimyasal bir potansiyel gösterir. Potansiyometrik indikatör elektrodun seçici bileşeni bir iyon-seçici membran olabilir. Bu membran ya inorganik bir tuz ya da iyonoforlu organik polimerik bir matriksten oluşabilir (Kaplan, 2007). Şekil 2.10.'de iyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.10. İyon-seçici elektrot kullanılarak oluşturulan potansiyometrik hücrenin şeması

Kinetik model (iyon aktarım modeli), faz sınırı potansiyel modeli ve membran-ara yüzey modeli (boşluk yükü modeli) gibi üç farklı model kullanılarak İSE'lerin cevabı açıklanmıştır (Morf, 1981). Kinetik modele göre membran boyunca iyon aktarımı gereklidir ve seçicilikler iyon hareketliliklerine bağlıdır. Faz sınırı potansiyeli modeli, her bir fazın içindeki termodinamik dengeler ve elektronötrallik şartını kullanarak ve iki faz arasında kinetik süreçlerin hızlı olduğunu varsayarak, potansiyelin sulu faz ve organik membran fazının ara yüzeyinde ortaya çıktığını savunur. Bu model,

numune-membran ara yüzeyi boyunca iyonların kendiliğinden denge oluşturacak şekilde dağılmasını, doğrudan faz sınır potansiyeli ile ilişkilendirir. Membran-ara yüzey modeli ise, numune-membran ara yüzeyindeki faz sınır potansiyelinin bu yüzeydeki iyon-seçici yük ayırımından kaynaklandığını vurgular (Bakker et al. 1999).

2.7.2. Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevap fonksiyonu

İSE'lerin cevabı pratik öneme sahip birçok durumda faz sınır potansiyeli (E_s) (Eşitlik 1) ile tanımlanabilir, çünkü potansiyometrik hücrenin EMK'sına diğer bütün katkılar önemli ölçüde sabittir:

$$E_s = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_i(suda)}{a_i(org)} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Burada; R gaz sabiti, T sıcaklık, F Faraday sabiti ve z analitin yüküdür. E^0 standart potansiyeli ve a_i ilgili fazlardaki iyon aktivitelerini ifade etmektedir. Kütle ve yük denklikleri ve kompleks oluşum dengelerine dayanarak membranda kompleksleşmemiş iyonun, $a_i(org)$, aktivitesini hesaplamak için pek çok farklı durumda faz sınır potansiyeli kullanılmıştır. Eğer $a_i(org)$ büyüklüğü, $a_i(suda)$ büyüklüğüne bağlı değilse İSE cevabı Nernst eğimi olan $59/z$ mV/pX değerine sahiptir. Bu eğimden önemli ölçüde sapmalar, ya $a_i(org)$ 'in $a_i(suda)$ ile değişmesi ya da membran yüzeyi ve numunenin tamamının arasındaki $a_i(suda)$ farklılıkları ile açıklanabilir.

Bozucu bir iyonun etkisi Nernst eşitliğinden türetilen ve halen yaygın olarak kullanılan basit Nikolskii-Eisenman eşitliğiyle (Eşitlik 3) tanımlanmıştır:

$$E = E_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i(suda) + K_{i,j}^{pot} a_j(suda)^{z_i/z_j} \right) \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Analit ve bozucu iyonun potansiyeli önemli ölçüde etkilediği aktivite aralığında Nikolskii-Eisenman eşitliği $z_i = z_j$ olduğu durumda geçerli değildir. Ancak, bu eşitlik

kalibrasyon eğrisinde $a_i \ll K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j}$, ve $a_i \gg K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j}$ ile sınırlanan doğrusal aralıkta geçerlidir. Nikolskii-Eisenman eşitliğinin bu eksikliğine rağmen, potansiyometrik seçicilik katsayısı ($K_{i,j}^{pot}$) bozucu türlerin miktarının ölçülmesinde kullanılan mümkün olan en iyi yöntemdir, çünkü bu eşitlik membrandaki iyon değişim seçiciliğini karşılar. Fakat, $z_i = z_j$ olduğu durumda iyon karışımlarının cevaplarını doğru bir biçimde tanımlamak için ' in yer aldığı daha kompleks eşitlikler kullanılmalıdır. Herhangi bir sayıdaki bir, iki ve üç yüklü iyonlar için geçerli olan ve çok yönlü ihtiyaca en iyi cevap veren bir eşitlik çok yakın zamanda geliştirilmiştir ve literatürde mevcuttur (Nägele et al. 1999).

2.7.3. Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevabına plastikleştiricinin etkisi

Yüksek molekül ağırlıklı poli(vinil klorür) (PVC) içeren membranlar genellikle o-NPOE veya bis(2-etilhekzil) sebakat (DOS) gibi kaynama noktası yüksek olan organik sıvılar ile plastikleştirilir. Plastikleştiriciler, camsı geçiş sıcaklığını düşürerek iyonların dağılımını kolaylaştırmak için membranın polarlığını arttırlar. (Antonisse and Reinhoudt 1999). Plastikleştirilmiş PVC membranların kullanılmasındaki en büyük problem zamanla membrandan numuneye plastikleştiricinin ve elektroaktif bileşenlerin sızmasıdır. Sızmayı önlemek için en uygun yol membranda plastikleştirici kullanılmamasıdır. Ancak plastikleştiricinin kullanılmaması, PVC polimerinden dolayı pek çok durumda membranın analit iyonlarını geçirebilecek gözenekli bir yapıya sahip olmasını engeller (Choi and Moon, 2001). Kaplanmış tel elektrotlar (CWE) ve kimyasal alan etkili transistörler (CHEMFET) gibi mikrosensörler ile kıyaslandığında geleneksel İSE'ler, daha büyük membran yüzeyine sahip olma gibi bir üstünlüğe sahiptirler. Büyük yüzeyden membran bileşenlerinin sızması daha uzun zaman alacağından membranın ömrü artar. Membran yapımında yüksek elektrik geçirgenliğine ve hidrofobik özelliğe sahip olan plastikleştiriciler (o-NPOE gibi) daha çok tercih edilirler (Choi et al. 2005).

2.7.4. Polimer membranlı iyon-seçici elektrotların cevabına polimer desteğin etkisi

Polimerik iyon-seçici elektrot membranlarında destek maddesi olarak genellikle poli(vinil klorür) (PVC), silikon kauçuğu ve poliüretan esaslı polimerler kullanılır (Choi et al. 2005)

Yapılan bazı çalışmalarda karboksilat grupları (örneğin PVC-COOH) içeren kimyasal olarak değiştirilmiş bazı PVC'lerin, saf PVC'den daha etkili polimer destek oldukları söylenmektedir. PVC-COOH' nin ayrışma sürecinde plastikleştirici polaritesinin olduğu kadar deney çözeltisinin pH' sının da etkili olduğu belirtilmektedir (Lindner et al. 1988, Lindner et al. 1993, Cosofret et al. 1993).

Dayanıklı iyon-seçici membranların geliştirilmesi açısından siloksan polimerlerin kullanımının etkili olduğu düşünülmektedir. Plastikleştirici ilavesiyle elastomerik özellikleri mükemmel bir hale gelen bu polimerlerin silikon yüzeylerine tutunmaları ve biyo uygulanabilirlikleri PVC membranlarından daha iyidir. Oda sıcaklığında vulkanize edilen Bayer's Silopren ve DOW Corning 3140RTV gibi birkaç ticari silikon kauçuk bu amaçla kullanılmaktadır. Bu grupta yer alan polimerlerden biri olan poli(dimetil siloksan)' ın çok düşük bir polariteye sahiptir ve bu polimer iyonların membran fazında yeterince iyi dağılmasına engel olur. Bunun sonucunda da membran direnci yüksek olur. Daha lipofilik iyonik katkıların ilavesiyle membran direncinde az da olsa azalma meydana gelir. Ancak bu durum, yaygın elektroaktif türlerin çözünürlüğünü azaltabilir. Membran polaritesini arttırmak ve buna bağlı olarak iyonoforun çözünürlüğünü iyileştirmek için bir başka yol da membrana plastikleştirici ilave edilmesidir. Ancak, bu tip membranların dayanıklılıkları plastikleştiricinin belli miktardaki dağılımından dolayı azaltılmıştır ve bu durum dayanıklılıkta polisiloksanların avantajlarını büyük ölçüde azaltmaktadır.

Polisiloksan iskelet yapısına polar sübtitüentlerin bağlanması, polisiloksan membranların polaritelerini arttırmak için kullanılan alternatif bir yoldur. Bu amaçla polisiloksanlara, nispeten polar siyanopropil grupları başarılı bir şekilde bağlanabilmektedir. Elde edilen direnç ölçümleri, sadece % 3 mol siyanopropil sübtitüent içeren polisiloksanın ticari poli(dimetilsiloksan)'dan yapılan membranlardan 10-20 kez daha düşük membran direncine sahip olduğunu göstermiştir. Siloksan

zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla polisiloksan membranlarda yeterli bir mekaniksel kararlılık elde edilir (Antonisse and Reinhoudt 1999).

Kugimiya ve Takei yapmış 2006 yılında yapmış oldukları bir çalışmada fosfat iyonu için fonksiyonel monomer olarak 1-allil-2-tiyöüre ve *N*-metil-*N'*-(4-vinilpentil)-tiyöüre ve kalıp molekül olarak ise pentilfosforik asit ve dipentil fosfat kullanarak iki tip moleküler baskılanmış polimer sentezlemişler ve bu polimerler ile sulu ortamdaki fosfat iyonunun %90'nını geri çekebilmişlerdir (Kugimiya and Takei, 2006).

Birlik ve arkadaşları 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada ise; Fe(III) iyonu, kitosan ve süksinat parçacıklar ve fosfat iyonu kullanarak fosfat baskılanmış metal şelat polimerler hazırlamışlar ve daha sonra bu baskılanmış polimerden fosfat iyonunu uzaklaştırmışlar, bu sayede baskılanmış polimeri fosfat iyonu seçimli baskılanmış polimer haline getirmişler ve adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları yapmışlardır (Birlik vd, 2007).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Kitosan, Polivinilklorür (PVC), Tetrahidrafuran (%99.9), (3-Aminopropil)-trimetoksisilan (%97), Epiklorohidrin (%99), Potasyum klorür (%99) Aldrich Chemicals (U .S.A.) firmasından, N-(2-Aminometil)-3-aminopropiltrimetoksisilan (AAPTS) (%97), Trisodyum fosfat dekahidrat (%98) Merck Chemicals (Darmstadt, Germany) firmasından, Sodyum hidroksit (%99), Metanol (%99.7) Riedel De-Haen Laboratory Chemicals (Germany) firmasından, Tetraetilortosilikat (%98), Dibütil ftalat (%99) Acros Organics (Belgium) firmasından, Asetik asit (%99-100), Hidroklorik asit (%36-38) J.T.Baker and Macron Chemicals (South East England) firmasından, Sülfürik asit (%95-97), Lantanyum nitrat hekzahidrat (%99) Fluka (Poland) firmasından, Formaldehit Detsan (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Saf (Deiyonize) 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

Isıtıcı-karıştırıcı: Heidolph MR3001

Hassas terazi: Ohaus Adventurer-Pro

FTIR Spektrofotometresi: FTIR 100 serisi, Perkin Elmer, ABD

3.2. Metod

3.2.1. PO₄³⁻ baskılı polimerik malzemenin hazırlanması

3.2.1.1. MIP-1 nolu PO₄³⁻ baskılı polimerik malzemenin hazırlanması (Kitosan-La³⁺ - PO₄³⁻)

3g kitosan 250mL %1'lik HAc çözeltisinde çözülerek yaklaşık olarak 1 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Jel haline gelen çözeltiliye 9mmol La(NO₃)₃·6H₂O oda sıcaklığında sürekli karıştırma ile yavaş bir şekilde ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 4–5 saat karıştırıldıktan sonra 9mmol Na₃PO₄·12H₂O ilavesi yapılmıştır. Karışım 1M 250 mL NaOH çözeltisine damla damla ilave edilerek küçük polimerik küreler elde edilmiştir. Bu karışım süzülerek 2 kez saf su ile yıkanmıştır. Birkaç saat süren bu işlemden sonra çözelti siyah bant süzgeç kâğıdında süzülmüştür. Süzülen kısma 100 mL %0.01'lik HAc ilavesi yaptıktan sonra çapraz bağlayıcı olarak 12 mL epiklorohidrin ilave edilerek 4 saat reflaks işleminden sonra polimerizasyon sağlanmıştır. Reflaks işleminden sonra elde edilen polimer 100mL 1M formaldehit ile muamele edilmiş ve ardından saf su ile yıkanarak süzülmüştür. Bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır. Son hali ile PO₄³⁻ iyonuna duyarlı seçici yuva içeren MIP–1 oluşturulmuştur.

3.2.1.2. MIP-2 nolu PO₄³⁻ baskılı polimerik malzemenin hazırlanması (Kitosan-La³⁺-AAPTS-PO₄³⁻)

3g kitosan 250mL %1'lik HAc çözeltisi ile çözülerek 1 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Jel haline gelen çözeltiliye 9mmol LaN₃O₉·6H₂O oda sıcaklığında sürekli karıştırma ile yavaş bir şekilde ilave edilmiştir. Hazırlanan çözelti 5 saat karıştırıldıktan sonra 9mmol Na₃PO₄·12H₂O ilavesi yapılmıştır. Bu çözelti 1 gün karıştırılmış, daha sonra bu çözeltiliye çapraz bağlayıcı olarak 2mL AAPTS ilavesi yapılmıştır. Karışıma 1M 250 mL NaOH çözeltisine damla damla ilave edilerek küçük polimerik küreler elde edilmiştir. Bu karışım süzülerek 2 kez saf su ile yıkanmıştır. Süzülen kısma 100 mL %0.01'lik HAc ilavesi yaptıktan sonra çapraz bağlayıcı olarak

12 mL TEOS ilave edilerek 8 saat reflaks işleminden sonra polimerizasyon sağlanmıştır. Reflaks işleminden sonra çözeltimiz tekrardan süzölmüş, elde ettiğimiz polimer 1M formaldehit ile muamele edilmiş ve ardından saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır. Son hali ile PO_4^{3-} iyonuna duyarlı seçici yuva içeren MIP-2 oluşturulmuştur.

3.2.1.3. MIP-3 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerik malzemenin hazırlanması (La^{3+} -AAPTS- PO_4^{3-})

9mmol $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile 5ml metanol 3-4 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiye 4ml AAPTS ilave edilerek 4 gün karıştırılmaya bırakılmıştır. Daha sonra 9mmol $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ilavesi yapılmıştır. Çözeltinin son haline 100 mL %0.01'lik HAc ilavesi yapıldıktan sonra 12mL TEOS eklenerek 8 saat reflaks işleminden sonra polimer çapraz bağlanmıştır. Reflaks işleminden sonra çözeltimiz tekrardan süzölmüş, elde edilen polimer 100mL 1M formaldehit ile muamele edilmiş ve ardından saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Bu işlem bir kaç kez tekrarlanmıştır. Son hali ile PO_4^{3-} iyonuna duyarlı seçici yuva içeren MIP-3 oluşturulmuştur.

3.2.2. PO_4^{3-} baskılı polimerik malzemenin karakterizasyonu

MIP-1'in, MIP-2'nin ve MIP-3'ün FTIR spektrumları, FTIR spektrofotometresi (FTIR 100 serisi Series) kullanılarak elde edilmiştir. Yaklaşık 0,1g kuru malzeme 0,1g KBr ile karıştırılmış, tablet hazırlanmış ve FTIR spektrumu çekilmiştir.

3.2.3. Fosfat tayini için iyon seçici elektrot hazırlanması

3.2.4.1. Membranın hazırlanması

Membranın bileşiminde yer alan maddeler; 100 mg PVC, 100 mg polimer, 2 mL THF, 0,2 mL Dibütil ftalat ve araldittir. Polimer olarak 3.2.1.1, 3.2.1.2 ve 3.2.1.3'de hazırlanan MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 polimerleri kullanılmıştır.

İlk aşamada; THF içerisinde PVC, 1 saat süreyle karıştırılmıştır ve çözünme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan karışımın içine dibutil fitalat eklenmiş ve çözüldükten sonra karışımın son haline 100 mg polimer ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Son işlem olarak da karışımın içine az miktarda araldit eklenerek karışım uygulamaya hazır hale getirilmiştir. Daha sonra 20 cm uzunluğundaki bakır tel 6mm çapında ve 15 cm uzunluğunda cam borunun içine borunun ucunda yaklaşık olarak 0,5 cm boşluk bırakılacak şekilde pamuk yardımı ile tutturulmuş. Hazırlanmış olduğumuz karışım uygun bir viskoziteye ulaştığında bakır tel ile hazırlanmış olduğumuz cam borunun ucundaki 0,5cm'lik boşluğa doldurulmuştur. MIP-1, MIP-2, MIP-3, NIP-1, NIP-2 ve NIP-3 polimerlerinden 3'er tane elektrot hazırlanmış ve bu elektrotlar oda sıcaklığında bir gece beklemeye bırakılmıştır.

3.2.3.2. Çalışma öncesinde ve sonrasında elektroda yapılan işlemler

Elektrotlar kuruduktan sonra iç dolgu maddesi olarak 1 mmol KCl ve 1 mmol PO_4^{3-} çözeltileriyle yarı yarıya doldurulmuş, ardından 3 gün bekletilmiştir. Ölçümden önce indikatör elektrot ve referans elektrot çifti saf su ile yıkanmıştır. Her ölçümden sonra PO_4^{3-} iyonlarını uzaklaştırmak için elektrotlar 2 saat 1M'lık formaldehit çözeltisi ile muamele edilmiştir. Sensörler kullanılmadıkları zaman saf su içerisinde bekletilmiştir. Mettler Toledo Seven pH ionmeter 25.0 ± 0.1 °C'de potansiyel ölçümler için Ag / AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

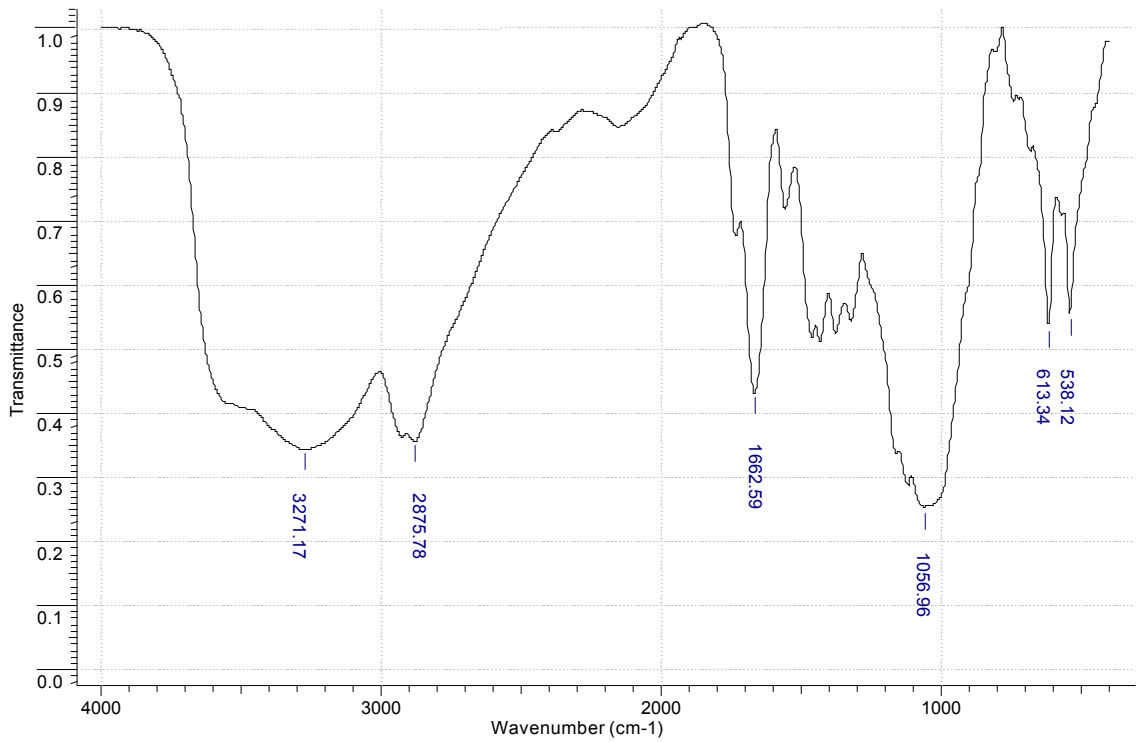
4.1. PO₄³⁻ Baskılı Polimerik Malzemenin Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR analizi

MIP-1'in, MIP-2'nin ve MIP-3'ün FTIR spektrumları, FTIR spektrofotometresi (FTIR 100 serisi Series) kullanılarak elde edilmiştir.

4.1.1.1. MIP-1

MIP-1 nolu PO₄³⁻ baskılı polimerlerin PO₄³⁻ adsorpsiyonu için kitosan fonksiyonel ligand olarak seçilmiştir. İlk aşamada kitosan, La³⁺ metali ile metal şelat polimeri haline getirilmiş, daha sonra La³⁺ iyonu, PO₄³⁻ ile etkileştirilerek epiklorohidrin ile çapraz bağlanmıştır.

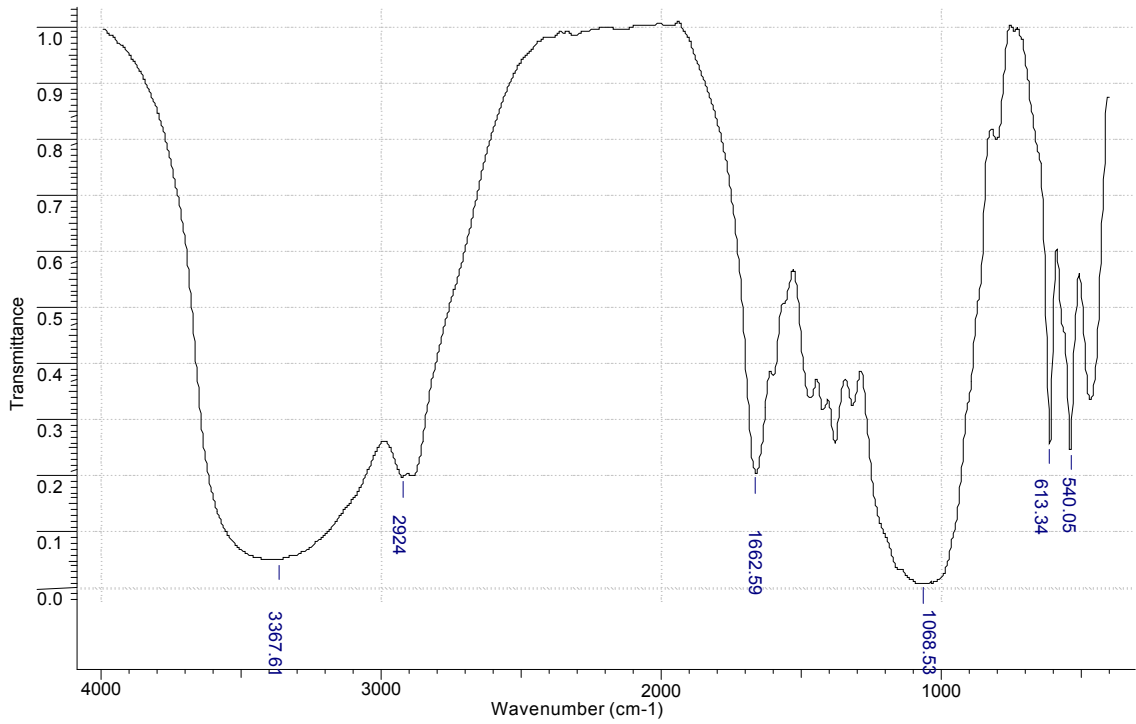


Şekil 4.1. MIP-1 nolu PO₄³⁻ baskılı polimerin FTIR spektrumu.

Şekil 4.1.'de MIP-1 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerin FTIR spektrumunda, 3271 cm^{-1} de O-H bandı, 2875 cm^{-1} 'de alifalik C-H bandı, 1662 cm^{-1} 'de N-H bandı ve 538 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} 'e ait bant gözlemlenmektedir. 538 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} 'e ait bant baskısız NIP-1 polimerinde gözlemlenmemiştir.

4.1.1.2. MIP-2

MIP-2 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerlerin PO_4^{3-} adsorpsiyonu için kitosan ve APTS fonksiyonel ligand olarak seçilmiştir. İlk aşamada kitosan, La^{3+} metali ile metal şelat polimeri haline getirilmiş, daha sonra APTS ile etkileştirilmiştir. La^{3+} iyonu, PO_4^{3-} ile etkileştirilerek TEOS ile çapraz bağlanmıştır.

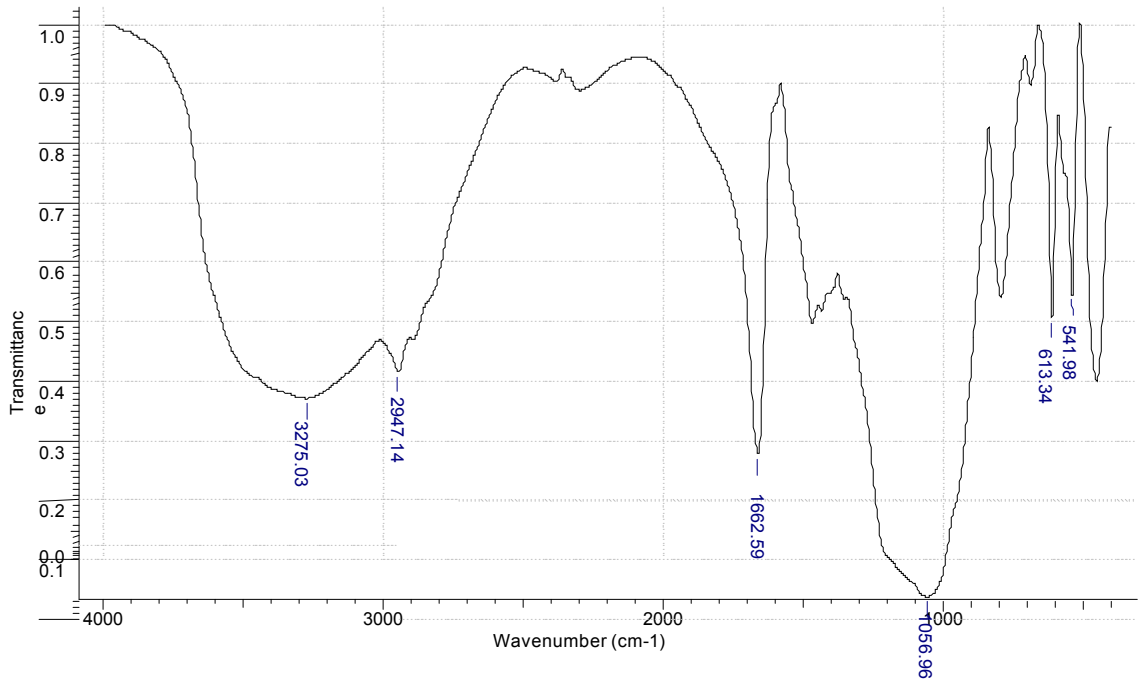


Şekil 4.2. MIP-2 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerin FTIR spektrumu

Şekil 4.2.'de MIP-2 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerin FTIR spektrumunda, 3367 cm^{-1} de O-H bandı, 2924 cm^{-1} 'de alifalik C-H bandı, 1662 cm^{-1} 'de N-H bandı ve 540 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} 'e ait bant gözlemlenmektedir. 540 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} 'e ait bant baskısız NIP-2 polimerinde gözlemlenmemiştir.

4.1.1.3. MIP-3

MIP-3 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerlerin PO_4^{3-} adsorpsiyonu için AAPTS fonksiyonel ligand olarak seçilmiştir. İlk aşamada AAPTS, La^{3+} metali ile etkileştirilmiştir, daha sonra La^{3+} iyonu, PO_4^{3-} ile etkileştirilerek TEOS ile çapraz bağlanmıştır.



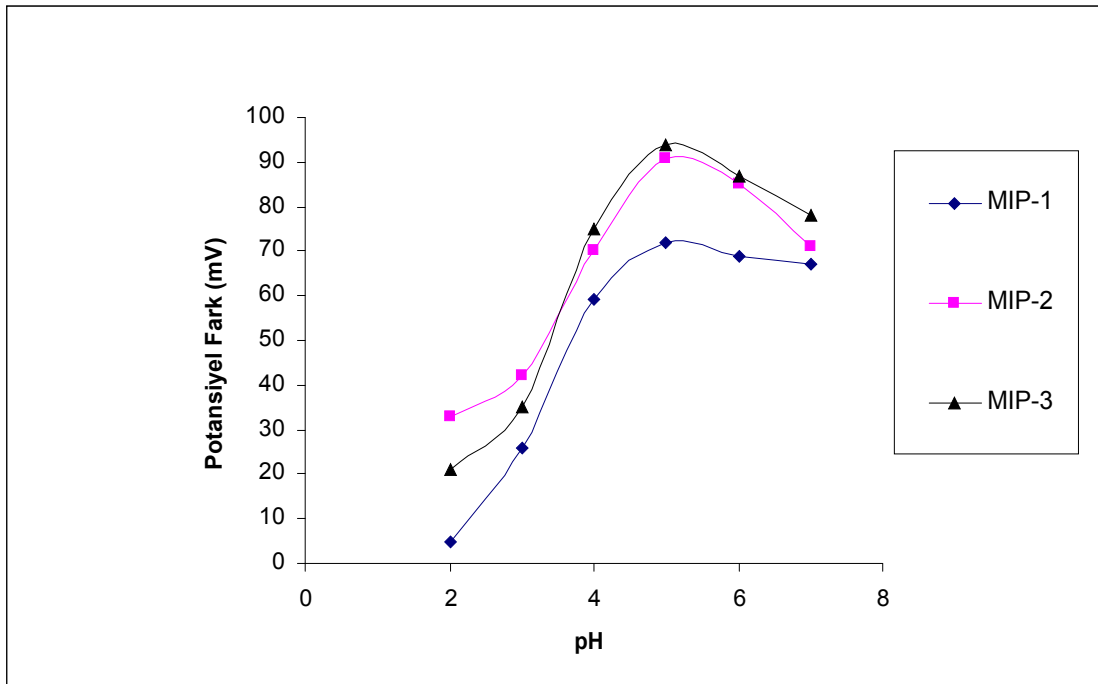
Şekil 4.3. MIP-3 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerin FTIR spektrumu

Şekil 4.2.'de MIP-3 nolu PO_4^{3-} baskılı polimerin FTIR spektrumunda, 3275 cm^{-1} de O-H bandı, 2947 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme bandı, 1662 cm^{-1} 'de N-H bandı ve 541 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} 'e ait bant gözlemlenmektedir. 541 cm^{-1} 'de PO_4^{3-} 'e ait bant baskız NIP-3 polimerinde gözlemlenmemiştir.

4.2. İyon Seçici Elektrotlar İle Yapılan Ölçümler

4.2.1. pH etkisi

MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 tabanlı iyon seçici elektrot için pH yanıt profili HNO_3 ve NaOH ile ayarlayarak 2.0-7.0 pH aralığında olmak üzere 10^{-3} M PO_4^{3-} çözeltisi ile çalışılmıştır. İyon seçici elektrota pH'nın etkisi Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi pH 5.0'e kadar potansiyel önemli ölçüde artmış aynı zamanda potansiyel pH 5.0 'de maksimum değere ulaşmış ve artan pH ile potansiyelin azaldığı gözlenmiştir. Maksimum potansiyel pH 5'de tespit edilmiştir.

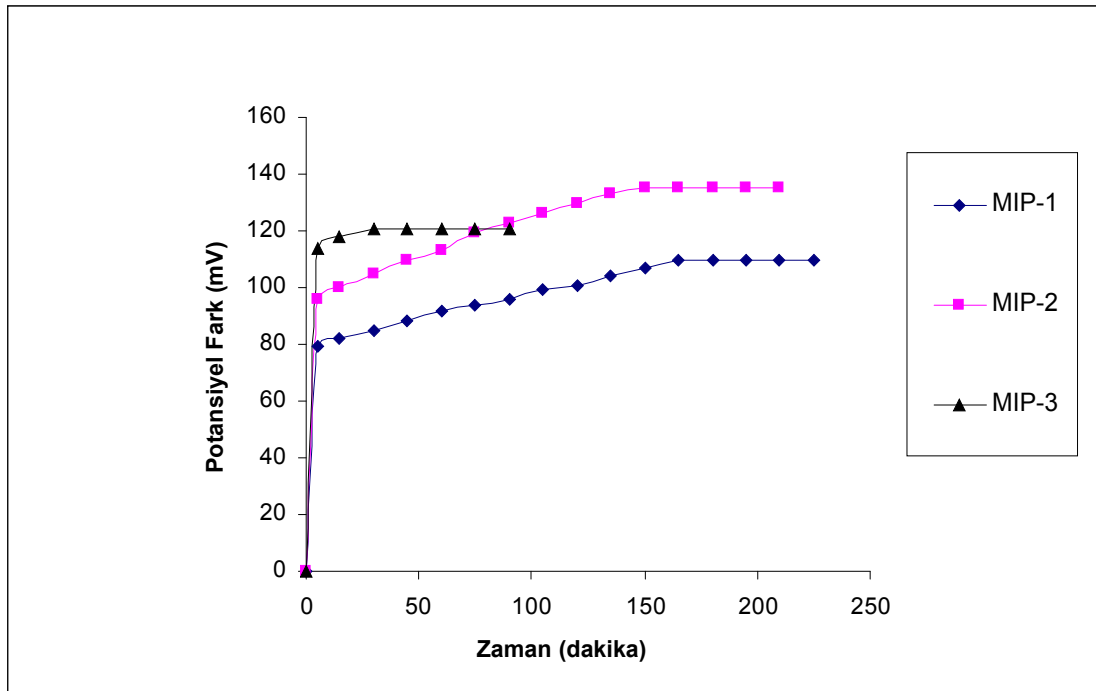


Şekil 4.4. MIP-1, MIP-2, MIP-3, ile hazırlanmış iyon seçici elektrotların çeşitli pH'lardaki 10^{-3} M PO_4^{3-} çözeltisine karşı potansiyometrik davranışı.

4.2.2. Cevap zamanının belirlenmesine ilişkin bulgular

Cevap zamanının belirlenmesi iyon seçici elektrotun algılama yeteneğini ölçen bir diğer önemli faktördür. 10^{-3} M PO_4^{3-} çözeltisi için MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile

hazırlanmış iyon seçici elektrotların zamana karşı potansiyometrik davranışı incelenmiştir (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5. MIP-1, MIP-2, MIP-3, ile hazırlanmış iyon seçici elektrotların potansiyometrik cevap zamanı.

Şekilde 4.1.'de görüldüğü gibi, iyon seçici elektrotların cevap zamanı MIP-1 için yaklaşık 165 dakika, MIP-2 için ise yaklaşık 150 dakika, MIP-3 için ise yaklaşık 30 dakika olduğu gözlemlenmiştir.

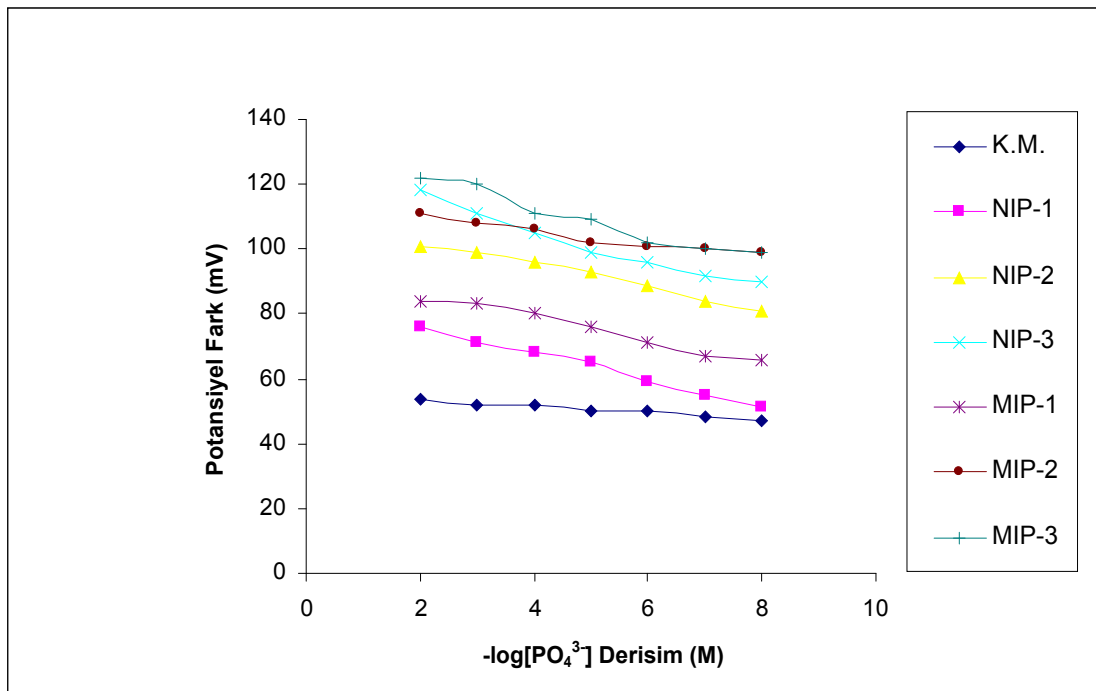
Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi Ejhieh ve Masoudipour 2009'da yapmış oldukları benzer bir çalışmada hazırlanmış oldukları fosfat iyon seçici elktrola 10 dakika gibi kısa bir potansiyometrik cevap süresine ulaşabilmişlerdir.

Çizelge 4.1. -1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların cevap zamanı ve benzer çalışmalardaki iyon seçici elektrotların cevap zamanları.

	MIP-1	MIP-2	MIP-3	Ganjali ve ark. (2003)	Liu ve ark. (2007)	Goff ve ark. (2004)	Liu ve ark. (1997)	Ejhieh ve Masoudipour (2009)
Cevap Zamanı (dk)	165	150	30	20	20	120	120	10

4.2.3. Baskılama etkisi

PO_4^{3-} baskılı MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile baskılanmamış NIP-1, NIP-2, NIP-3 ve kontrol membranı çeşitli derişimlerdeki PO_4^{3-} çözeltileri ile muamele edilmiştir. Bu sistemin bağlı olduğu potansiyometrede PO_4^{3-} derişimine bağlı olarak potansiyel değerleri mV cinsinden okunmuştur (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. MIP-1, MIP-2, MIP-3, NIP-1, NIP-2, NIP-3 ve Kontrol membran iyon seçici elektrotların çeşitli PO_4^{3-} derişimlerine karşı potansiyometrik davranışı.

Şekil 4.6.'de görüldüğü gibi baskılanmış MIP-1 ile hazırlanmış iyon seçici elektrotu baskılanmamış NIP-1 iyon seçici elektrotuna, baskılanmış MIP-2 iyon seçici elektrotu baskılanmamış NIP-2 iyon seçici elektrotuna, baskılanmış MIP-3 iyon seçici elektrotu baskılanmamış NIP-3 iyon seçici elektrotuna göre daha yüksek potansiyel tepki vermiştir. Kontrol membranlı elektrot ise derişime bağlı en düşük potansiyometrik davranış göstermiştir.

4.2.4. Seçicilik

PO_4^{3-} iyonu için MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 tabanlı iyon seçici elektrotların potansiyometrik seçicilik katsayıları, IUPAC tarafından önerilen potansiyel yöntemi ile belirlenmiştir. Bu yöntem, seçiciliği yapılacak olan bir iyon (A = 1×10^{-6} M) göre referans çözelti (PO_4^{3-} 1.0×10^{-8} M) eklenmiş ve potansiyel ölçülmüştür. Aynı bir deneyde ise potansiyel ölçümü yapılacak olan iyonların ayrı ayrı 10^{-2} - 10^{-8} M derişim aralığında MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 potansiyel değerleri kullanılarak elektrotun girişim yapan iyonlara karşı seçicilik katsayıları ayrı çözelti metodu ile hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların farklı iyonlara karşı seçicilik katsayıları ve benzer çalışmalarda hesaplanmış seçicilik katsayıları.

	MIP-1	MIP-2	MIP-3	Ganjali ve ark. (2003)	Liu ve ark. (2007)	Goff ve ark. (2004)	Tanaka ve ark. (1977)	Liu ve ark. (1997)	Marko ve ark. (2003)	Ejhih ve Masoudipour (2009)
Cl^-	-0,84	-1,20	-2,48	-3,12	-2,92	-1,00	-0,50	-2,39	-2,32	-2,23
I^-	-0,95	-1,12	-2,11	-3,73	-1,26	----	8,80	-0,05	-1,77	-2,21
Br^-	-0,26	-0,04	-0,10	-3,07	-3,30	----	1,80	----	-1,80	-2,28
SO_4^{2-}	-0,37	-0,14	-0,29	-4,31	-1,45	-3,30	-1,80	-4,21	-3,24	-1,82
NO_3^-	-0,41	-0,28	-0,06	----	-2,19	-2,20	4,10	-1,92	-3,15	-2,26
SCN^-	-1,74	-2,00	-3,88	----	----	----	----	----	----	----
CO_3^{2-}	-0,33	-0,19	-0,36	----	----	----	----	----	----	----
HPO_4^{2-}	-0,40	-0,18	-0,82	----	----	----	----	----	----	----

Çizelge 4.2. 'dan görüldüğü üzere MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 elektrotlarına bağlı olarak çeşitli iyonların seçicilik katsayıları bulunmuştur. Bunlar kıyaslanacak olursa;

MIP-1 için $\text{PO}_4^{3-} > \text{Br}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$

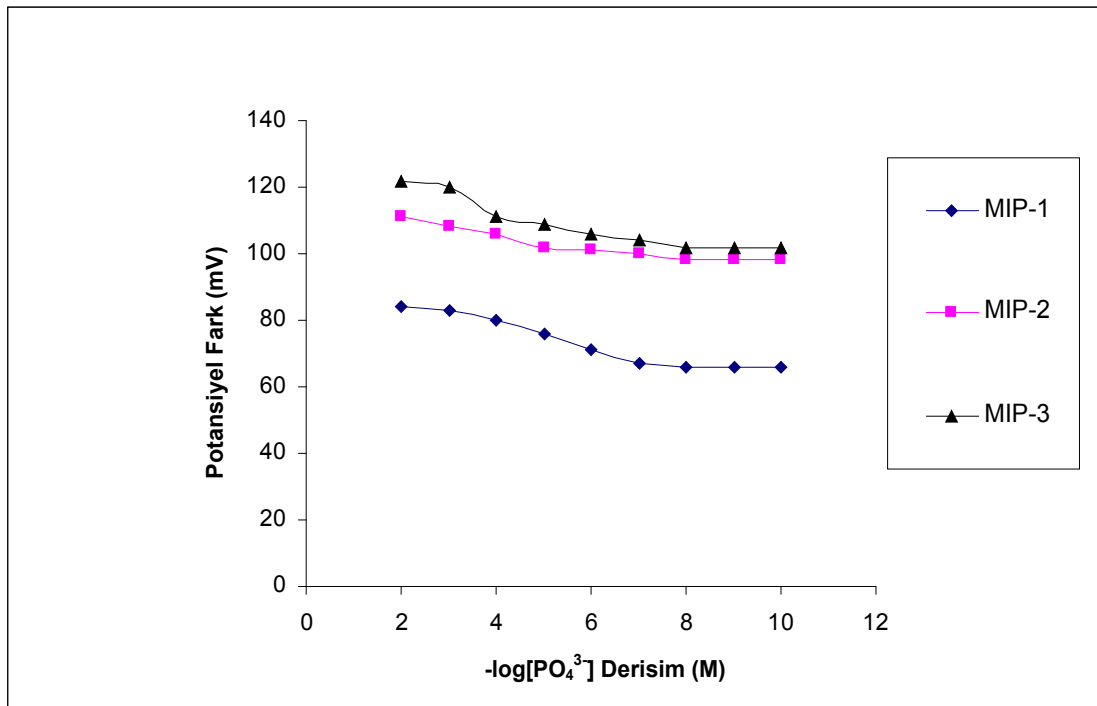
MIP-2 için $\text{PO}_4^{3-} > \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^-$

MIP-3 için $\text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^-$

karşılaştırması elde edilir. Çizelge 4.2.'ye göre MIP-1 VE MIP-2 elektrotu PO_4^{3-} iyonu dışında en çok Br^- iyonuna karşı, MIP-3 elektrotu ise PO_4^{3-} iyonu dışında en çok NO_3^- iyonuna karşı seçicidir.

4.2.5. Analitik performans

MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış iyon seçici elektrotlarla 10^{-2} M ile 10^{-8} M derişim aralığında yapılan ölçümlerde tayin limiti sırası ile, $7,6 \times 10^{-6}$ M, $5,1 \times 10^{-6}$ M ve $2,5 \times 10^{-6}$ M olduğu tespit edilmiştir ve bu derişim değerlerine karşılık olarak Nernstsel davranışa yakın 3.57 mV/decade, 2.28 mV/decade and 4.74 mV/decade potansiyel ölçümler elde edilmiştir. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanan iyon seçici elektrotların çalışma aralıkları ise sırası ile $1,0 \times 10^{-2}$ – 10^{-6} , $1,0 \times 10^{-2}$ – 10^{-5} ve $1,0 \times 10^{-2}$ – 10^{-5} molarlardır. Geliştirilen MIP esaslı fosfat seçimli iyon seçici elektrotlar $5,0 \times 10^{-6}$ M fosfat çözeltisine karşılık 1 mV'dan az sapma göstermiştir (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. MIP-1, MIP-2, MIP-3, sensörlerin doğrusal çalışma aralığı.

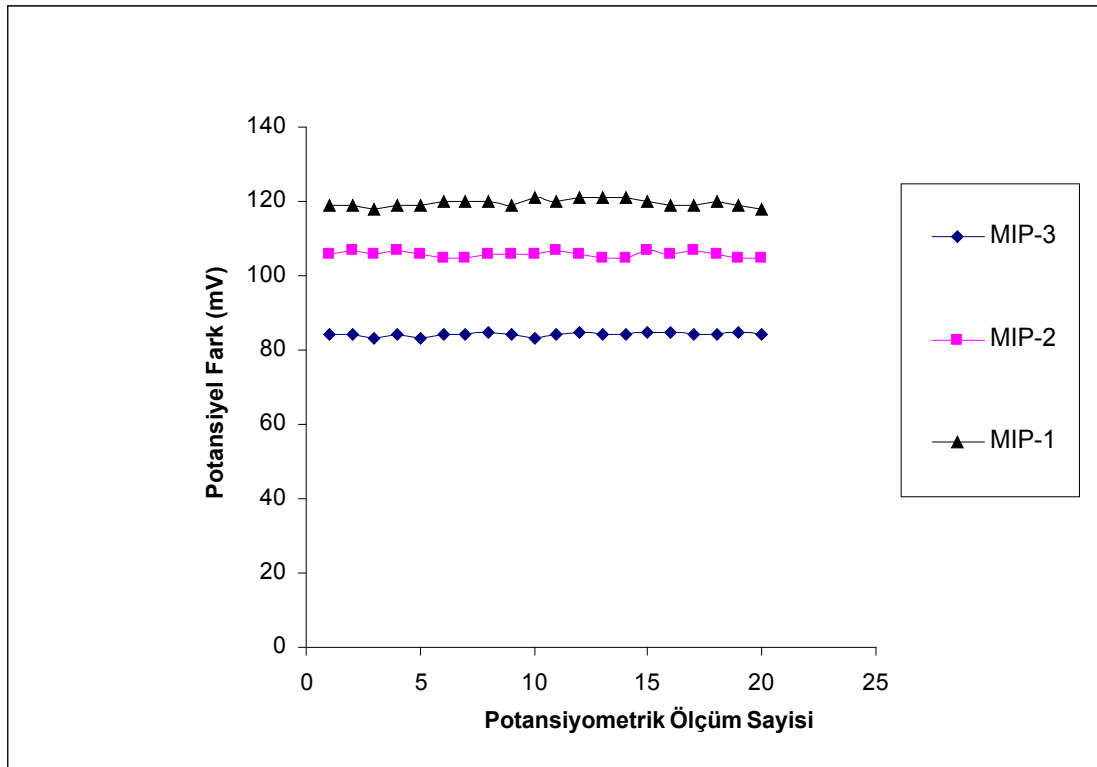
Çizelge 4.3. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların tayin limit değerleri ve benzer çalışmalardaki fosfat iyon seçici elektrotların tayin limit değerleri.

	MIP-1	MIP-2	MIP-3	Hara ve Kusu (1992)	Marco ve Phan (2003)	Sazaki ve ark. (2004)	Goff ve ark. (2004)	Khaled ve ark. (2008)
Tayin Limiti (M)	$7,6 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.3.'de MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların tayin limitleri benzer çalışmalardaki hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların tayin limitleri ile kıyaslandığında, MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 iyon seçici elektrotlar daha yüksek tayin limit değerine sahiptirler.

4.2.6. Tekrar kullanılabilirlik

İyon seçici elektrotlar için gereken önemli kriterlerden biri de tekrar kullanılabilirliğidir. PO_4^{3-} baskılı polimerik malzemelerin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla potansiyometrik ölçüm işlemi ardı ardına 20 kez yapılmıştır. Bu işlem 10^{-3} M'lık PO_4^{3-} çözeltisi ile yapılmıştır. Her kullanımdan sonra 1 M formaldehit çözeltisi ile muamele edilen elektrotlarda fosfat iyonunu desorpsiyonu sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlarla oluşturulmuş Şekil 4.8'de de görüldüğü gibi PO_4^{3-} baskılı polimerik malzemelerin potansiyelinde kayda değer bir azalma olmamıştır. Bu sonucun da maliyeti önemli miktarda azaltacağı göz önünde tutulmalıdır. Yapılan iyon seçici elektrotlar kararlı bir yapıya sahip olup, 7 aydan daha uzun bir süre 20 seferden fazla kullanılmıştır ve hassasiyetinde dikkate değer bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.8. MIP-1, MIP-2, MIP-3, sensörlerin tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyometrik davranışlar.

Çizelge 4.4. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 ile hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların tekrar kullanılabilirlik süreleri ve benzer çalışmalardaki hazırlanmış fosfat iyon seçici elektrotların kullanılabilirlik süreleri.

	MIP-1	MIP-2	MIP-3	Ganjali ve ark. (2003)	Liu ve ark. (2007)	Goff ve ark. (2004)	Tanaka ve ark. (1977)	Liu ve ark. (1997)	Ejchieh ve Masoudipour (2009)
Tekrarlanabilirlik (gün)	210	210	210	56	60	40	30	15	90

Çizelge 4.4.'de görüldüğü üzere MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 fosfat iyon seçici elektrotların kullanılabilirlik süreleri benzer çalışmalara kıyasla kayda değer bir şekilde daha uzundur.

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE YORUM

Teknolojide yaşanan hızlı gelişme, insanoğluna daha rahat bir yaşam imkanı sağlarken, bazı önemli problemleri de beraberinde getirmektedir. Bu problemlerin başında, teknolojik gelişmelerin ve artan nüfusun doğurduğu ve bir anlamda insan oğlunun kendi eliyle yarattığı, tabiatın dengesinin bozulmasına neden olan çevre kirliliği gelmektedir. Üretilen pek çok ürün, gerek üretimi sırasında ve gerekse kullanımı sonrasında tabiatın kolayca yok edemeyeceği atıklar oluşturması sebebiyle, boyutları küçümsenemeyecek hava, toprak ve su kirliliğine yol açmaktadır.

Her ne kadar sular için en önemli kirlilik kaynağı evsel atıklar olsa da, bazı endüstrilerin atıklarıyla ve tarımsal alanlardan gelen drenaj sularıyla da yüzey sularına fosforun geçtiği bilinmektedir.

Atık sularda fosfor genellikle, fosfatlar halinde bulunur. Atık suyun kaynağına bağlı olarak fosfatlar, inorganik ortofosfatlar, inorganik kondense fosfatlar ve organik fosfatlar şeklinde bulunur. En önemli kaynak olan evsel atık sularda bu üç şeklin birlikte bulunması mümkündür. Ancak miktarca en fazla olan inorganik fosfat türleridir. Bu yüzden fosfat iyonlarının hızlı tespiti önemlidir.

Bizde çalışmamızda bu ihtiyaçtan yola çıkarak fosfat için özel yuvalara sahip polimerler kullanarak, bunları iyon seçici elektrot yapımında kullandık.

MIP-1 [kitosan-La(III)-PO₄³⁻]

MIP-2 [kitosan-La(III)-AAPTS- PO₄³⁻]

MIP-3 [La(III)-AAPTS- PO₄³⁻]’dir.

MIP-1 baskılı polimerik malzemenin sentezi için kitosan asetik asitle çözüldükten sonra La³⁺ ile karıştırılmıştır. Daha sonra, PO₄³⁻ iyonu eklenerek epiklorohidrin ile çapraz bağlanmıştır. MIP-2 baskılı polimerik malzemenin sentezi için kitosan asetik asitle çözüldükten sonra La³⁺ ile kompleksleştirilmiş ve AAPTS ile etkileşime sokulduktan sonra çözeltili PO₄³⁻ ile etkileştirilmiş ve epiklorohidrin ile çapraz bağlanmıştır. MIP-3 baskılı polimerik malzemenin sentezi için ise AAPTS ligandı La³⁺ iyonu ile kompleksleştirilmiş ve PO₄³⁻ ile etkileşime sokularak TEOS ile çapraz bağlanmıştır. Polimerik yapılardan PO₄³⁻ iyonu formaldehit ile uzaklaştırılarak

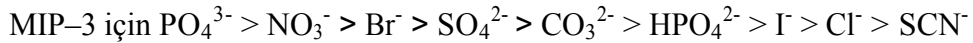
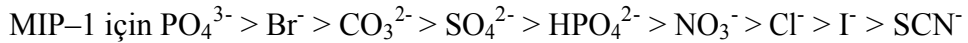
polimerik yapıda PO_4^{3-} iyonuna seçici yuva oluşturulmuştur. Bu fosfat iyonu baskılı polimerler iyon seçici elektrot çalışmalarında kullanılmıştır.

Bu fosfat baskılı polimerlerle iyon seçici elektrotlar yapılmış ve potansiyele karşı başlangıç derişimleri, ortamın pH'nın etkisi, baskılama etkisi, seçicilikleri ve cevaplama süresi incelenmiştir.

Fosfat seçici iyon baskılı polimerlerin ve baskılanmamış polimerlerin derişimine karşı verdiği potansiyometrik davranış incelenmiş ve kendi aralarında kıyaslanmıştır. MIP-1 baskılı polimer ile hazırlanmış iyon seçici elektrotun baskılanmamış olan NIP-1 polimeri ile hazırlanmış olan iyon seçici elektrota göre daha yüksek potansiyel tepki verdiği, MIP-2 baskılı polimer ile hazırlanmış iyon seçici elektrotun baskılanmamış olan NIP-2 polimeri ile hazırlanmış olan iyon seçici elektrota göre daha yüksek potansiyel tepki verdiği ve yine aynı şekilde MIP-3 baskılı polimer ile hazırlanmış iyon seçici elektrotun NIP-3 baskılanmamış polimeri ile hazırlanmış olan iyon seçici elektrota göre daha yüksek potansiyel tepki verdiği gözlemlenmiştir. Fosfat iyonu baskılı polimerler baskısız polimerlere göre daha yüksek potansiyel göstermiştir. Bu da yapıya PO_4^{3-} iyonunun katkısını göstermektedir.

Fosfat iyonu baskılı polimerler ile hazırlanmış iyon seçici elektrotların pH yanıt profili incelenmiş ve yanıt profilinin pH 2.0–7.0 aralığında değiştiği gözlenmiş ve pH 5'de maksimum potansiyel elde edilmiştir.

Seçiciliği araştırmak için, farklı iyonlar içeren çözeltilerle iyon seçici elektrotların davranışı incelenmiş,



olarak kaydedilmiştir. MIP-1, MIP-2 ve MIP-3 iyon seçici elektrotları seçiciliğinin PO_4^{3-} iyonuna karşı daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca fosfat iyonu baskılı polimerler ile hazırlanmış iyon seçici elektrotlar ile potansiyometrik ölçümler ardı ardına yapılarak iyon seçici elektrotların tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. 20 tekrardan sonra bile potansiyometrik davranışında herhangi bir değişime rastlanmamıştır.

Sonuç olarak, hazırlamış olduğumuz fosfat iyonu baskılı polimerlerin iyon seçici elektrot çalışmalarında başarılı sonuç verdiği gözlenmiştir. Potansiyometrik alışmalar fosfat iyonu tayininde daha basit, pratik ve ucuz tayin imkanı sağlamıştır.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ansell R.J., Ramström O., Mosbach K., 1996, Towards artificial antibodies prepared by molecular imprinting, *Clin. Chem.*, 1506-1512.
- Aktan, F., 1980, *Medikal Biyoloji*, Ç.Ü. Yayınları, 5, 696s.
- Alexander, C., Davidson, L., Hayes, W., 2003, Imprinted poloymers: artifical molecular recogtion materials with applications in synthesis and catalysis, *Tetrahedron*, 59, 2025-2057.
- Allender, CJ., Richardson, C., Woodhouse, B., Heard, CM., Brain, KR., 2000, Pharmaceutical applications for molecularly imprinted polymers, *Int. J. Pharm.*, 195, 39-43.
- Altundoğan, H.S., 1998, Boksit kullanılarak sulardan fosfat giderilmesi, Yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 302 s.
- Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., 2004, Molecularly imprinted polymers for drug delivery, *J. Chromatogr. B*, 804, 231– 245.
- Amemiya, S., Bühlmann, P. and Umezawa, Y. 1998. A Phase Boundary Potential Model for Apparently "Twice-Nernstian" Responses of Liquid Mebrane Ion-Selective Electrodes. *Anal. Chem.* 70(3); 445-454.
- Amjad, Z., 1990, Influence of Polyelectrolytes on The Precipitation of Amorphous Calcium Phosphate, *Colloid and Surfaces*, 48: 95-106.
- Andaç, M., Say, R., Denizli, A., 2004, Molecular Recognition Based Cadmium Removal from Human Plasma. *Journal of Chromatography B*, 811, 119-126.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Andersson, L., Sellergren, B., Mosbach, K., 1984, Imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers, *Tetrahedron Lett.*, 25, 5211–5214.
- Anderson Lars I. and Klaus Mosbach., 1990, “Enantiomeric resolution on molecularly imprinted polymers prepared with only non-covalent and non-ionic interactions”, *Journal of Chromatography A*, Vol. 516, Issue 2, 313-322.
- Anonymous, 1994, *The Pesticides Manual : A , World Compendium: Incorporating the Agrochemicals Handbook*. British Crop Protection Council, 1341p.
- Antonisse, M.M.G. and Reinhoudt, D.N. 1999. Potentiometric Anion-Selective Sensors. *Electroanalysis*, 11(14); 1035-1048.
- 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.
- Arnold, Mark A., Glazier, Scott A., 1988, Phosphate selective membrane electrode and method of determining phosphate, University of Iowa Research Foundation (Iowa City, IA), 204-418.
- Arvin, E., 1985, Biological Removal of Phosphorus from Wastewater, *CRC Crit Rev. Environ. Control.*, 15: 25-64.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Bakker, E., Bühlmann, P. and Pretsch, E. 1999. Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What are the Limits?. *Electroanalysis*, 11; 915-933.
- Barnard, J. L., 1976, A Review of Biological Phosphorus Removal in The Activated Sludge Process, *Water SA*, 2:136-144.
- Batur, A. R., 1977, Sularda Bulunan Fosfatların Demir(III) Tuzları ile Giderilmesine Ait iki Çalışma Modeli, Doktora Tezi, İTÜ Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Beekhuis, H.A., 1975, Technology and industrial applications, In: Newman, A.A.(Ed.), *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and Its Derivatives*. Academic Pres, Newyork, p 222-255.
- Best, A. G., Hatton, C. J., Rachwal, A. J., Hurley, B., 1985, Biological Phosphorus and Nitrogen Removal at an Experimental Full-Scale Plant in The UK, *Water ScL TechnoL*, 17(11/12): 212-235.
- Bishop, D. F., Stamberg J. B., 1971, Removal of Nitrogen and Phosphorus From Wastewater, US Patent 3 617 540, November 2,1971.
- Birlik, E., Esöz, A., Denizli A., Say R., (2006), "Preconcentration of using double-imprinted polymer via solid phasa extraction," *Analytica Chimica Acta.*, 565, 145-151.
- Block, J., 1971, Removal of phosphate Ion by Flotation with An Anionic Surfactant, US Patent 3 583 909, June 8,1971.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Boller, M., 1985, Full Scale Experience with Tertiary Contact Filters, Proceeding from the 1st Gothenburg Symposium, 1984, (Ed. Grohman, A., et al.), Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- Bond, R. G., Straub C. P., (eds.), 1974, Handbook of Environmental Control, Vol. IV: Wastewater: treatment and disposal, CRC Pres, Cleveland, Ohio, 905 p.
- Bradley, D. , 1994, Science, Vol:263, 1221-1223
- Bridgwater, A. V., Mumford, C. J., 1979, Waste Recycling and Pollution Control Handbook, George Goldwin Ltd., London, 130-131.
- Buzzel, J. C., Sawyer, C. N., 1967, Removal of Algal Nutrients from Raw Wastewater with Lime, Journal of WPCF, 39(10): R16-R24.
- Büyüktiryaki, S., 2005, metilciva belleklere sahip polimerik mikrokürelerle civa önderistirilmesi ve tayini.' Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72s.
- Büyüktiryaki, S., Say, R., Denizli, A., Ersöz A., 2007, "Mimicking receptor for methylmercury preconcentration based on ion-imprinting." Talanta, 72, 691-698.
- Choi, Y.W. and Moon, S.H. 2001. A study on Hexachromic Ion-Selective Electrode Based on Supported Liquid Membranes. Environ. Monit. Assess., 70; 167-180.
- Choi, Y.W., Minoura, N. and Moon, S.H. 2005. Potentiometric Cr(VI)-Selective Electrode Based on Novel Ionophore-Immobilized PVC Membranes. Talanta, 66; 1254-1263.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Cormack, P. A. G. Ve Elorza A. Z., 2004, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *Journal Chromatography B.*, 804, 173-182.
- Cosofret, V.V., Buck, R.P. and Erdosy, M. 1994. Carboxylated Poly(vinyl chloride) as a Substrate for Ion Sensors: Effects of Native Ion Exchange on Responses. *Anal. Chem.*, 66; 3592-3599.
- Covington A.K., 1974, Ion-Selective Elektrodes, *Anal. Chem.*, CRC Critical Reviews in Cremlyn, R. J., 1991, Agrochemicals, Preparation and Mode of Action, John Wiley & Sons Ltd. Baffins Lane, Chichester West Sussex PO 19 1 UD, England. *Analytical Chemistry*, 355-406. 396 p.
- Dickey, FH., 1955, "Specific adsorption." *J.Phys. Chem.* 59, 675-707.
- Diltemiz, S. E., 2006, DNA'yı Tanıma Bölgelerine Sahip Moleküler Baskılanmış Polimer Tekniğine Dayalı Biyosensör Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 141 s.
- Doemel, W. N., Brooks, A. E., 1975, Detergent Phosphorus and Algal Growth, *Water Research*, 9: 713-719.
- Eckenfelder, W. W., 1989, *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill Book Company, 376-381, NewYork
- Ekici. H., 2007, Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 74s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ersöz, A., Denizli, A., Özcan A. ve Say, R., 2005, “Molecularly Imprinted Ligand-Exchange Recognition Assay of Glucose by Quartz Crystal Microbalance,” *Biosensors and Bioelectronics*, 20 (11), 2197-2202.
- Fatalieva A A, Gashimov, A. I., Finogenova, L. T., 1988, Combined Use of Lime and Water Glass for Treatment of Phosphate-Containing Wastewater, *Khimiya I Tekhnologia Vody*, 10(2): 171-172.
- Ferguson; J. F., Jenkins, D., Eastman, J., 1973, Calcium Phosphate Precipitation at Slightly Alkaline pH Values, *Journal WPCF*, 45(4): 620-631
- Fischer, L., Müller, R., Ekberg, B., Mosbach, K., 1991, Direct enantioseparation of beta-adrenergic blockers using a chiral stationary phase prepared by molecular imprinting, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 9358-9360.
- Fujimoto, C, 2002, Enantiomer separation by capillary electrochromatography using fritless packed columns, *Anal. Sci.*, 18, 19-24.
- Fujiwara, I., Maeda, M. and Takagi, M., 2000, Condensed-Phosphate Imprinted Resins Prepared by a Surface Template Polymerization Method, *Anal. Sci.*, 16, 407-412.
- Ganjali, M. R., Mizani, F., Emami, M., Salavati Niasari, M., Shamsipour, M., Yousefi, M., Javanbakht, M., 2003, *Electroanalysis* 15, 139.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A., 1993, *Chemistry of The Elements*, Pergamon Press Ltd, Oxford, 546-636.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Goff, T., Braven, J., Ebdon, L., Scholefield, D., 2004, Phosphate selective electrodes containing immobilised ionophores, *Analytica Chimica Acta*, 175-182s..

Gorchev, H. G., Stumm, W., 1963, The Reaction of Ferric Iron with Ortho-phosphate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25:567-574.

Gündüz T., 2002. *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi.

Güre, R., 2005, Düşük Sıcaklık Amonyak Gaz Sensörlerin Geliştirilmesi Ve Uygulamaları, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 72 s.

Hara, H., Kusu, S., 1992, Continous-flow determination of phosphate using a lead ion selective electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 411-417s.

Haupt, K., Mosbach, K., 2000, Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors, *Chem. Rev.*, 100, 2495–2504.

Heldeman, R.G., Emet, P.H., (1955), “Specific adsorption of alkyl orange dyes on silicagel,” *J. Phys. Chem.* 59,1039-1043

Hinesly, T.D., Jones, R.L., 1990, Phosphorus in Waters from Sewage Sludge Amended Lysimeters, *Environmental Pollution*, 65(4), 293-309.

Hlavay, J., Foldi-Folyak, K, Inczedy, J., 1986, Municipal Wastewater Purification by Ion Exchange and Adsorption Methods, 5th Symposium on Ion Exchange, SIE 1986, Lake Balaton, Hungary, 148-149.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hsu, P.H., 1976, Comparison of Iron(III) and Aluminium in Precipitation of Phosphate from Solution, *Water Research*, 10:903-907.
- Hwang, C.C., Lee, W.C., 2002. Chromatographic Characteristics of Cholesterol – Imprinted Polymers Prepared by Covalent and Non-Covalent Imprinting Methods. *Journal of Chromatography A*, 962, 69-78.
- Idziak, L., Benrebouh, A. ve Deschamps, F., 2001, Simple NMR experiments as a means to predict the performance of an anti-17 alpha-ethynylestradiol molecularly imprinted polymer, *Analytica Chimica Acta*, 435, 137-140.
- Ikegami, T., Mukawama, T., Nariai, H. ve Takeuchi, T., 2004, “Bisphenol A recognition polymers prepared by covalent molecular imprinting,” *Analytica Chimica Acta.*, 504, 131-135.
- Isildak I. And Asan A., 1999, Simultaneous Detection of Monovalent Anions and Cations using all Solid-State Contact PVC Membrane Anion and Cation Selective Electrodes as Detectors in Single Column Ion Chromatography, *Talanta*, 48, 967-978.
- J. Stetter, W. Penrose, 2002, Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensors Arrays; Past, Present and Future, *Sensors Update*, Vol 10, 189-229 s
- Jenkins, D, Ferguson, J. F., Menar, A. B., 1971, Chemical Processes for Phosphate Removal, *Water Research*, 5:369-389.
- Joko, I., 1985, Phosphorus Removal from Wastewater by The Crystallization Method, *Water Sci. Technol.*, 17(2/3): 121-132.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Jones, P. H., 1973, Treatment in Municipal Plants: Innovation for Removal of Phosphorus, *Water Research*, 7: 211-226.
- Kaneko, S., Nakajima, K., 1988, Phosphorus Removal by Crystallization Using a Granular Activated Magnesia Clinker, *Journal WPCF*, 60(7): 1239-1244.
- Kaplan, Ö., 2007, Pb(II)-Seçici PVC Elektrot Hazırlanması ve Analitik Uygulamaları, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 128s.
- Karabörk, M., 2007, İyon Baskılamaya Dayanan Katı-Faz Ekstraksiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi.
- Katz, A., Davis, M.E., 1999, "Investigation into the mechanisms of molecular recognition with imprinted polymers," *Macromolecules*, 32, 4113-4121.
- Kempe, M., Mosbach, K., 1994, Chiral recognition of Na-protected amino acids and derivatives in molecularly imprinted polymers, *Int. J. Peptide Protein Res.*, 44, 603-606.
- Kempe, M., Mosbach, K., 1994, Direct resolution of naproxen on a non-covalently molecularly imprinted chiral stationary phase, *J. Chromatogr. A*, 664, 276-279.
- Khaled, E., Hassan, H.N.A., Construction of novel simple phosphate screen-printed and carbon paste ion-selective electrodes, *Talanta*, 737-743s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kirk-Othmer, 1971, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, John Wiley, 2nd Ed., New York, 1: 932-937, 15: 238-288.
- Kriz, D. and Mosbach, K., 1995, Competitive amperometric morphine sensor based on an agarose immobilised molecularly imprinted polymer, *Anal. Chim. Acta*, 300, 71-75.
- Kriz, D., Ramström, O., Mosbach, K., 1997, Molecular imprinting: new possibilities for sensor technology, *Anal. Chem.*, 69, 345A–349A.
- Lavignac N., Allender C.J., Brain K.R., 2004, Current status of molecularly imprinted polymers as alternatives to antibodies in sorbent assays, *Anal. Chim. Acta* 510:139–145.
- Levin, G. V., Topol, G. J., 1972, Aerobic Removal of Phosphate from Activated Sludge, US Patent 3 654 146, April 4, 1972.
- Liberti, L., Lopez, A, Passino, R., 1985, Phosphate Removal and Recovery from Wastewater by Anion Exchange Resin, *Proa Int. Conf. Management Strategies for Phosphorus in The Environment*, Selper Ltd., UK, 136-141.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Li, Z.Q., Wu, Z.Y., Yuan, R., Ying, M., Shen, G.L. and Yu, R.Q., 1999, *Electrochim. Acta*, 44, 2543.
- Lindner, E., Cosofret, V.V., Kusy, R.P., Buck, R.P., Rosatzin, T., Schaller, U., Simon, W., Jeney, J., Toth, K. and Pungor, E. 1993. Responses of H⁺-Selective Solvent Polymeric Membrane Electrodes Fabricated from Modified PVC Membranes. *Talanta*, 40; 957-967.
- Lindner, E., Graf, E., Nigreis, Z., Toth, K., Pungor, E. and Buck, R.P. 1988. Responses of Site-Controlled, Plasticized Membrane Electrodes. *Anal. Chem.*, 60(4); 295-301.
- Liu, D., Chen, W. C., Yang, R. H., Shen, C. L., Yu, R. Q., 1997, *Anal. Chim. Acta* 338, 209.
- Liu, XC., Mosbach, K., 1997, Studies towards a tailor-made catalyst for the Diels-Alder reaction using the technique of molecular imprinting, *Macromol. Rapid Commun.*, 18, 609-615.
- Liu, W., Li, X., Song, M., Wu, Y., 2006, A novel dibasic phosphate-selective electrode based on Ferrocene-bearing macrocyclic amide compound, *Sensors and Actuators B* 126, 609–615
- Liu, W., Li, X., Song, M., Wu, Y., 2007, *Sens. Actuators, B* 126, 609.
- Long, D. A., Nesbitt, J. B., 1975, Removal of Soluble Phosphorus in An Activated Sludge Plant, *Journal WPCF*, 47(1): 170-184.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Lu Yan, Chenxi Li, Xiaohang Liu and Wenqiang Huang., 2002, “Molecular recognition through the exact placement of functional groups on non-covalent molecularly imprinted polymers”, *Journal of Chromatography A*, 950, 89-97.
- Ma, T.S. and Hassan, S.S.M. 1982. *Organic Analysis Using Ion-Selective Electrode*. Academic Press, Vol 1; 284 pp., London.
- Mahony J.O., Nolan K., Smyth M.R., Mizaikoff B., 2005, Molecularly imprinted polymers potential and challenges in Analytical Chemistry., *Anal. Chim. Acta*, 534: 31-39.
- Malina, J. F., Tiyaorn, S., 1964, Effect of Synthetic Detergents on Lime-Soda Ash treatment, *Journal AWWA*, July. 1964:727-738.
- Martin, R. R., Smart, R. St. C, Tazaki, K., 1988, Direct Observation of Phosphate Precipitation in The Goethite/Phosphate System, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:1492-1500.
- Marco, R., Phan, C., 2003, Determination of phosphate in hydroponic nutrient solutions using flow injection potentiometry and a cobalt-wire phosphate ion selective electrodes, *Talanta*, 1215-1221s.
- 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.
- Mergaert, K., Vanderhaegen, B., Verstraete, W., 1992, Applicability and Trends of Anaerobic Pre-Treatment of Municipal Wastewaters: Review Paper, *Water Research*, 26(8): 1025-1033.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Merril, D. T., Jordan, R. M, 1975, Lime-Induced Reactions in Municipal Wastewaters, Journal WPCF, 47:2783-2808.
- Metilda, P., Mary Gladis, J., Prasada Rao, T.,(2004), “Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polmer materials,” *Analytica Chimica acta*, 512, 63-73
- Moody G.J. and Thomas J.D.R., 1988. Chracterization of Polyvinyl-Chloride Barium Ion-Selective Elektrodes without an Internal Reference Solution, *Analyst*, 113(7), 1023-1027.
- Morf, W.E. 1981. *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*. Elsevier, 446, New York.
- Mosbach, K., 1995, Preparation and application of artificial antiidiotypic imprints, WO9521673, *Chem. Abstr.*, 123, 250696.
- Mosbach K., Ramström O., 1996, The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology, *Biotechnol.*, 14:163-170.
- Mosbach, K., Ramström, O., 1998, Molecular Imprinting, In: *McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology*, The McGraw-Hill Companies, Inc., 239-241.
- Mothervvell, WB., Bingham, MJ., Six, Y., 2001, Recent progress in the desing and synthesis of artificial enzymes, *Tetrahedron*, 57, 4663-4686.
- Moutin, T., Gal, J. Y., El Halouani, H., Picot, B., Bontoux, J., 1992, Decrease of Phosphate Concentration in High Rate Pond by Precipitation of Calcium Phosphate: Theoretical and Experimental Results, *Water Research*, 26(11): 1445-1450.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Nägele, M., Bakker, E. and Pretsch, E. 1999. General Description of the Simultaneous Response of Potentiometric Ionophore-Based Sensors to Ions of Different Charge. *Anal. Chem.* 71(5); 1041-1048.
- Nesbitt, J. B., 1969, Phosphorus Removal-The State of The Art, *Journal WPCF*, 41(5): 701-703.
- Nezamzadeh Ejhieh, A., Masoudipour, N., 2009, Application of a new potentiometric method for determination of phosphate based on a surfactant-modified zeolite carbon-paste electrode (SMZ-CPE), *Anal. Chim. Acta* 658, 68-74.
- Nicholls, I., Ramström, O., Mosbach, K., 1995, Insights into the role of the hydrogen bond and hydrophobic effect on recognition in molecularly imprinted polymer synthetic peptide receptor mimics, *J. Chromatogr. A*, 691, 349–353.
- Nomura T., Hikichi Y., Nakagawa G., 1988. Determination of Iodide-Ion using Alkali Free Lead Phosphate-Glasses as Potentiometric Detector Sensors in Non Suppressed Ion Chromatography, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 61, 2993-2995.
- Nostrum C. F., 2005, Molecular imprinting: A new tool for drug innovation, *Drug Discovery Today: Technol.*, 2(1): 119-124 .
- Odegaard, H., Balmer, P., Hanaeus, J., 1987, Chemical Precipitation in Highly Loaded Stabilization Ponds in Cold Climates: Scandinavian Experiences, *Wat Sci. Technol.*, 19(12): 71-77.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ohkubo, K., Sawakuma, K., Sagavva, T., 2001, Influence of cross-linking monomer and hydrophobic styrene comonomer on stereoselective esterase activities of polymercatalyst imprinted with a transition-state analogue for hydrolysis of amino acid esters, *Polymer*, 42, 2263-2266.
- Oliva, Gonzalez A., Cruz, H. J. and Rosa, C. C., 2001, Immunosensors For Diagnostics, Biosensors Laboratory, ITQB/IBET, Instituto de Tecnologia Quimica e Biologica, Oeiras, Portugal, *Sensors Updates*, 9, Issue 1, 283-312.
- Olsen, J., Martin, P., Wilson, D., 1998, Molecular imprints as sorbents for solid phase extraction: potential and applications, *Anal. Commun.*, 35, H13-H14.
- Ramström, O ve Andersson, L., 1993, "Recognition sites incorporation both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting," *J.org.chem.* 58, 7572 1993.
- Ramström, O., Yu, C., Mosbach, K., 1995, Chiral recognition in adrenergic receptor binding mimics prepared by molecular imprinting, *J. Mol. Recogn.*, 9, 691-696.
- Perrin, D., Armarego, D., 1996, "Purification of Laboratory chemicals," Fourth.ed. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Picot, B., Halouani, H. E., Casellas, C, Moersdic, S., Bontoux, J., 1991, Nutrient Removal by High Rate Pond System in A Mediterrean Climate, *Wat Sci. Technol.*, France, 23: 1535-1541.
- Piletsky, SA., Piletskaya, EV., Elgersma, AV., Yano, K., Karube, I., Parhometz, YP. and El'skaya, AV., 1995, Atrazine sensing by molecularly imprinted membranes, *Biosens. Bioelectron.*, 10, 959-964.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Pollio, F. X., Kunin, R., 1968, Tertiary Treatment of Municipal Sewage Effluents, Environ. Sci. Technol., 2:54-63.
- Polyakov M.V., 1931, "Adsorption properties and structure of silica gel," Zhur.Fiz. Khim., 2 799-805.
- Polyakov, M.V., Stadnik, P., Paryckij, M., Malkin, I., Duchina, F., (1933), "On the structure of silica," Zhur.Fiz. Khim , 4, 454-456.
- Polyakov, M.V., Kuleshina, L., Neimark, I., (1937), "On the dependence of silica gel adsorption properties on the character of its porosity," Zhur.Fiz. Khim , 10, 100-112.
- Rettmer, R. S., 1991, The Simultaneous Chemical Precipitation of Ammonium and Phosphate in the Form of Magnesium-Ammonium-Phosphate, Wat Sci. Technol., 23:659-667.
- Samsunlu A, 1999, Çevre Mühendisliği Kimyası, 4 Baskı, Sam Çevre Teknolojileri Yayınları, İstanbul, S: a: 339, b:338, c:342, d:340., e:341.
- Sawyer, C. N, 1965, Problem of phosphorus in Water Supplies, Journal AWWA, Nov. 1965: 1431-1439.
- Say, R., Ersoz, A. ve Denizli, A., 2003, Selective separation of uranium containing glutamic acid molecular-imprinted polymeric microbeads, Separation Science and Technology, 38, 3429-3445.
- Say, R., Birlik, E., Ersoz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T. ve Denizli, A., 2003, Preconcentration of copper ion-selective imprinting polymer microbeads, Analytica Chimica Acta, 480, 251-258.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Say, R., Ersoz, A., Turk, 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.
- Sazaki, S., Ozawa, S., Citterio, D., Yamada, K., Suzuki, K., 2004, Organic tin compounds combined with anionic additives—an ionophore system leading to a phosphate ion selective electrodes, *Talanta*, 131-134s.
- Schlesinger, W.H., 1991. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, Academic Press, San Diego, 443 p.
- Sellergren, B., Lepistö, M., ve Mosbash, K., 1988, “Highly enantioselective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interaction-NMR and chromatographic studies on the nature of recognition,” *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5853-5860.
- Sellergren, B., 1994, Direct drug determination by selective sample enrichment on an imprinted polymer, *Anal. Chem.*, 66, 1578–1582.
- Sengül, F., 1987, *Auksulardan Fosfor Arıtımı, Uluslar Arası Çevre 87. Sempozyumu, T.C. Basbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü ve B.U. Müh. Fak. Atık ve Kirlenme Denetimi Araştırma Grubu, İstanbul*
- Shea, K. J. ve Dougherty, T. K., 1986, “Molecular recognition on synthetic amorphous surfaces. The influence of functional group positioning on the effectiveness of molecular recognition,” *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1091.
- Siber, S., 1980, *Kimyasal ve Elektrokimyasal Metotla Atıksuda Fosfor Antimi, VH. TÜBİTAK Bilim Kongresi, İstanbul.*

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Siebritz, I. P., Ekama, G. A., Marais, G. V. R., 1983, A Parametric Model for Biological Excess Phosphorus Uptake/Removal, *Water ScL Technol.*, 10(5/6): 433-442.
- Skoog D. A., West D. M. and Holler F. J., 1990, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc., 460 p.
- Skoog, M., Kronkvist K., and Johansson, G., 1992, Blocking of Chemically Modified Graphite Electrodes by Surfactants, *Analytica Chimica Acta*, 269, 59- 64.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. 1998. *Enstrümantal Analiz İlkeleri, V. Baskı*, Bilim Yayıncılık, 849 s., Ankara.
- Spégel, P., Schweitz, L., Nilsson, S., 2003, Molecularly imprinted polymers in capillary electrochromatography: recent developments and future trends, *Electrophoresis*, 24, 3892–3899.
- Steel, E. W., McGhee, J.J., 1979, *Water Supply and Sewage*, 15th Ed, McGraw-Hill International Book Company, 561-568, Tokyo.
- Steinke, J., Sherrington, D. Ve Dunkin, I., 1995, “Imprinting of synthetic polymers using molecular templates,” *Adv. Polym. Sci.* 123, 80-125.
- Stumm, W., Morgan, J. I, 1962, Methods for the Removal of Phosphorus and Nitrogen from Sewage Plant Effluent, *J. Amer. Water. Works. Assoc*, 54: 971-994.
- Stumm, W., Morgan, J. J, 1981, *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed, John Wiley, New York

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Suedee, R., Srichana, T., Rattananont, T., 2002, Enantioselective release of controlled delivery granules based on molecularly imprinted polymers, *Drug Delivery*, 9, 19-30.
- Tanaka, T., Hiroyuki, K., Kawahara, A., 1977, *Anal. Chim. Acta* 286, 3.
- Tatsuya, U., Haruki, S., 2006, Solid-membrane phosphate ion selective electrodes based on phosphate salt, *Japan Science and Technology Agency vol. 85.*, 635
- Tchobanoglous, G., [Metcalf and Eddy, Inc], 1979, *Wastewater Engineering, Treatment Disposal-Reuse*, TATA Mc Graw-Hill, New Delhi.
- Tenney, M. W., Sstumm, W., 1965, Chemical flocculation of Microorganisms in Biological Waste Treatment, *Journal WPCF*, 37:1370-1388.
- Topkaya, B., Tümen, F., 1987, The Determination of Suitable Coagulant Aid Materials for Sewage Treatment, *Journal of Firat University*, 2(1): 53-65.
- Tunç, Y., Hasirci, N., Yesilada, A., Ulubayram, K., 2006, Comonomer Effects on Binding Performances and Morphology of Acrylate-Based Imprinted Polymers. *Polymer*, 47, 6931-6940.
- Turiel, E., Martin-Esteban, A., 2004, Molecularly imprinted polymers: towards highly selective stationary phases in liquid chromatography and capillary electrophoresis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 1876–1886.
- Uslu, O., Türkman, A., 1987, *Su Kirliliği ve Kontrolü*, T.C Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi 1, Ankara, 364 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Whitcombe, M.J., Vulfson, E.N., 2001, Imprinted polymers, *Adv. Mater.*, 13, 467–478.
- Wulff, G., Grobe-Einsler, R. and Sarhan, A., 1977, Enzyme-analogue built polymers, on the specificity distribution of chiral cavities prepared in synthetic polymers, *Macromol. Chem.*, 178, 2817-2825.
- Wulff, G., Poll, H. G., 1987, Influence of the structure of the binding sites on the selectivity for racemic resolution, *Makromol. Chem.*, 188, 741.
- Vlatakis, G., Andersson, L.I., Müller, R., Mosbach, K., 1993, Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting, *Nature*, 361, 645–647.
- Yadigaroğlu Ç., 2003. Ağır Metal Seçici Elektrotların Geliştirilmesi ve Hareketli Ortamda Sülfirik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yan H., Row K.H., 2006, Characteristic and synthetic approach of molecular imprinted polymer, *Int. J. Mol. Cat.*, 7: 155-178.
- Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J. N., Perry, R., 1988, The Removal of Phosphorus During Wastewater Treatment: A Review, *Environmental Pollution*, 49: 183-233.
- Yoshida, M., Hatate, Y., Uezu, K., Goto, M., Furusaki, S., 2000, Metal-imprinted microsphere prepared by surface template polymerization and its application to chromatography, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 38(4), 689-696.
- Yu, C., Mosbach, K., 1997, “molecular imprinting utilizing an amide functional group for hydrogen bonding leading to highly efficient polymer,” *J. Org. chem.*, 62, 4057 4064.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

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.

Zoltek, J., 1976, Identification of Orthophosphate Solids Formed by Lime Precipitation, *Journal WPCF*, 48(1): 179-182.