

Ligand Değişimine Dayanan Dimetoat Baskılı Polimerlerin
Katı Faz Ekstraksiyonu ve Potansiyometrik Sensör Uygulamaları

Eyüp Bektaşoğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs-2011

Solid Phase Extraction and Potantiometric Sensor
Applications of Molecular Imprinted Polymers Based on Ligand Exchange

Eyüp Bektaşoğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

May - 2011

Ligand Değişimine Dayanan Dimetoat Baskılı Polimerlerin
Katı Faz Ekstraksiyonu ve Potansiyometrik Sensör Uygulamaları

Eyüp Bektaşoğlu

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

Mayıs-2011

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek lisans öğrencisi Eyüp Bektaşoğlu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Ligand Değişimine Dayanan Dimetoat Baskılı Polimerlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ve Potansiyometrik Sensör Uygulamaları” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç.Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK

Yükseklisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK

Üye: Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY

Üye: Prof. Dr. Arzu ERSÖZ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ayça ATILIR ÖZCAN

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

Prof.Dr.Nimetullah BURNAK
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerlerin hem katı faz ekstraksiyonunda hem de potansiyometrik sensör çalışmasındaki başarısının araştırılmasıdır. Çalışmanın ilk aşamasında, Kitosan-Cd(II)-3-merkaptopropiltrimetoksilan ve Kitosan-Cd(II) metal şelat monomerleri hazırlanmış ve dimetoat ile etkileştirilerek uygun çapraz bağlayıcılar ile polimerleştirilmiştir. Polimerik yapılardan dimetoat baskı molekülü, 0,1 mol L⁻¹ formaldehit çözeltisi ile uzaklaştırılmış ve dimetoat belleklere sahip iki farklı katı destek elde edilmiştir. Bu katı destekler;

MIP-1 [Kitosan-Cd(II)- 3-merkaptopropiltrimetoksilan-Dimetoat]

MIP-2 [Kitosan-Cd(II)-Dimetoat]'dır.

İkinci aşamada; dimetoat baskılı polimerik yapılar infrared spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve bu dimetoat baskılı polimerlerin adsorpsiyon, desorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliği, adsorpsiyon izotermeleri ve seçicilikleri araştırılmıştır.

Potansiyometrik sensör çalışmalarında ise bu sensörlerin potansiyel cevabı, cevaplama süresi, seçiciliği ve tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Moleküler baskılanmış polimerler, pestisit, dimetoat, katı faz ekstraksiyonu, potansiyometrik sensör

SUMMARY

The purpose of this study is to investigate success of dimethoate imprinted polymers based on ligand exchange in the application of both solid phase extraction and potentiometric sensor. In the first stage of this study, Chitosan-Cd(II)-3-Mercaptopropyltrimethoxysilane and Chitosan-Cd (II) metal chelate monomers have prepared and polymerized interacting with dimethoate using suitable cross linkers. After that, the dimethoate has leached from these structures using 0,1 mol L⁻¹ formaldehyde solution and two different sorbent materials which have selective binding sites for dimethoate have been obtained. These solid matrices are ;

MIP-2 [Chitosan-Cd(II)- 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane-Dimethoate],

MIP-1 [Chitosan-Cd(II)-Dimethoate].

In the second stage; dimethoate imprinted polymeric structures have been characterized by infrared spectroscopy and adsorption of this dimethoate imprinted polymers, the availability of desorption process, the adsorption isotherms and selectivity was investigated.

The potential response in the potentiometric studies response time, selectivity and reusability of the prepared sensors have investigated.

Keywords: Molecular imprinted polymer, pesticide, dimethoate, solid phase extraction, potentiometric sensor.

TEŐEKKÖR

Tez yaőamım boyunca bilgili ve disiplinli karakteri; sabırlı, titiz ve anlayıőlı yaklaşımı ile çalıőmalarımın yönlendirilmesi ve yürütülmesinde sonsuz katkıları bulunan, her zaman sevgi ve saygı duyacağım Sayın Doç. Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK' e minnet ve Őükranlarımı sunarım.

Tüm yaőamım boyunca bana hep güvenen, her türlü sıkıntıda ve sevincimde hep yanımda olan onlarsız asla ayakta kalamayacağım her Őeyim aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Pestisitlerin Tanımı ve Özellikleri	5
2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması	6
2.2.1. Pestisitlerin formülasyon şekillerine göre sınıflandırılması.....	7
2.2.2. Pestisitlerin kullanılma tekniklerine göre sınıflandırılması	7
2.2.3. Pestisitlerin fiziki hallerine göre sınıflandırılması.....	8
2.2.4. Pestisitlerin kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırılması	8
2.2.5. Pestisitlerin etki şekillerine göre sınıflandırılması	8
2.2.6. Bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırılması	9
2.3. Sentetik Organik Pestisitler	9
2.3.1. Organik fosforlu pestisitler.....	10
2.4. Pestisitlerin Kullanım Alanları	12
2.4.1. Pestisitlerin çevre kirlenmesindeki yeri	13
2.4.2. Pestisitlerin hava kirliliğine etkisi	13
2.4.3. Pestisitlerin su kirliliğine etkisi	14
2.4.4. Pestisitlerin toprak kirliliğine etkisi.....	15
2.4.5. Pestisitlerin gıda kirliliğine etkisi	16

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.6. Pestisitlerin insan sağlığına etkileri	16
2.5. Pestisit Analiz Yöntemleri ve Pestisitlerle Yapılmış Çalışmalar	18
2.6. Pestisit Kalıntıları ve İhracat	23
2.7. Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yasal Düzenlemeler	25
2.8. Moleküler Baskılama	27
2.8.1. Kovalent yaklaşım	30
2.8.2. Kovalent yaklaşımın avantajları	31
2.8.3. Kovalent yaklaşımın dezavantajları.....	31
2.8.4. Non-kovalent yaklaşım	32
2.8.5. Non-kovalent yaklaşımın avantajları	33
2.8.6. Non-kovalent yaklaşımın dezavantajları.....	34
2.9. Moleküler Baskılama Sisteminin Bileşenleri	34
2.9.1. Moleküler baskılamada kullanılan hedef moleküller.....	34
2.9.2. Moleküler baskılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan fonksiyonel monomerler.....	35
2.9.3. Moleküler baskılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlayıcılar.....	36
2.9.4. Moleküler baskılamada kullanılan çözücüler	38
2.9.5. Moleküler baskılamada kullanılan başlatıcılar	38
2.10. Moleküler baskılı polimerlerin uygulama alanları.....	38
2.11. Katı Faz Ekstraksiyonu	40
2.12. Sensörler	45
2.13. Kimyasal Sensörler	46
2.14. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması.....	47
2.14.1. Ölçülen büyüklüğe göre sınıflandırılması	48

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.14.2. Kullanım alanlarına göre sınıflandırılması.....	48
2.15. Elektrokimyasal Sensörler	48
2.15.1. Potansiyometrik sensörler	49
2.15.2. Potansiyometrik sensörün özellikleri.....	54
2.16. Polimerik Sorbentde Adsorplanan Molekül Miktar Tayini.....	55
2.16.1. Absorpsiyon spektrumları	55
<u>2.16.1.1. Moleküler absorpsiyon</u>	55
2.17. Ultraviyole ve Görünür Işımların Absorpsiyonu	57
2.17.1. Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometreleri.....	58
<u>2.17.1.1. Işık kaynakları</u>	58
<u>2.17.1.2. Monokromatör</u>	59
<u>2.17.1.3. Dedektörler</u>	59
2.17.2. Tek ışık yollu spektrofotometreler.....	59
2.17.3. Çift ışık yollu spektrofotometreler.....	61
2.17.4. Ultraviyole ve görünür bölge moleküler adsorpsiyon spektrometri uygulamaları.....	61
2.18. Lambert Beer Kanunu	62
2.18.1. Lambert Beer Kanunu'nun karışımlara uygulanması	64
2.18.2. Lambert Beer Kanunu'ndan sapmanın nedenleri	64
3. MATERYAL VE METOD.....	66
3.1. Materyal.....	66
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	66
3.1.2. Kullanılan cihazlar	66
3.2. Metod	67

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.1. Ligand değişimine dayalı dimetoat baskılı polimerik malzemenin hazırlanması.....	67
<u>3.2.1.1.MIP-1 (kitosan - Cd(II) – Dimetoat-3 merkaptopropiltrimethoksilan) Nolu polimerik malzemenin hazırlanması</u>	67
<u>3.2.1.2. MIP-2 (kitosan - Cd(II) - Dimetoat) Nolu polimerik malzemenin hazırlanması</u>	69
3.2.2. Ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerik malzemelerin karakterizasyonu.....	70
<u>3.2.2.1. FTIR analizi</u>	70
3.2.3. Katı faz ekstraksiyonu adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları	70
<u>3.2.3.1. Adsorpsiyon</u>	70
<u>3.2.3.2. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik</u>	73
3.2.4. Potansiyometrik Sensör Çalışmaları.....	74
<u>3.2.4.1. Sensör için membranın hazırlanması</u>	74
<u>3.2.4.2. Çalışma öncesinde ve sonrasında elektroda yapılan işlemler</u>	74
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	75
4.1. Ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerik malzemelerin karakterizasyonu.....	75
4.1.1. FTIR analizi.....	75
<u>4.1.1.1. MIP-1</u>	75
<u>4.1.1.2. MIP-2</u>	76
4.2. Ligand Değişimine Dayanan Dimetoat Baskılı Polimerik Malzemelerle Adsorpsiyon Çalışmaları.....	77
4.2.1. Sulu çözeltilerden dimetoat adsorpsiyonu	77
<u>4.2.1.1. Adsorpsiyon denge zamanı</u>	77
<u>4.2.1.2. Adsorpsiyon kapasitesi</u>	79
<u>4.2.1.3. Adsorpsiyon izotermi</u>	80

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.1.4. Adsorpsiyon kinetikleri modeli	84
4.2.1.5. pH etkisi	88
4.2.2. Farklı organofosfat karışımlarla adsorpsiyon çalışmaları	89
4.2.3. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	90
4.3. Potansiyometrik Sensör ile Yapılan Ölçümler	91
4.4.1. Baskılama etkisi	91
4.4.2. PH etkisi	92
4.4.3. Cevap zamanının belirlenmesine ilişkin bulgular	93
4.4.4. Seçicilik	95
4.4.5. Analitik performans	96
4.4.6. Yeniden kullanılabilirlik	96
5. SONUÇ, TARTIŞMA VE YORUM.....	98
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Moleküler baskılama işleminin şematik gösterimi.....	29
2.2. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü.....	30
2.3. Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü.....	32
2.4. Katı-faz ekstraksiyonunda gerçekleşen basamaklar.....	41
2.5. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentler.....	44
2.6. Bir Sensörün Çalışma Mekanizması.....	46
2.7. Bazı kimyasal sensörlerin şekilleri.....	47
2.8. Basit bir potansiyometrik sistem.....	50
2.9. Absorbsiyon, ışımaz durulma ve floresans esnasında molekülde meydana gelen enerji değişimlerini gösteren enerji seviyeleri diyagramı.....	56
2.10. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri.....	58
2.11. P_0 şiddetindeki gelen ışımın, C mol / L absorplayıcı tür içeren çözeltide b cm yol aldıktan sonra şiddetinin azalması ($P < P_0$).....	63
3.1. MIP-1 oluşumun şematik gösterimi.....	68
3.2. MIP-2 oluşumun şematik gösterimi.....	69
4.1. MIP-1 nolu dimethoate baskılı polimerin FTIR spektrumu.....	76
4.2. MIP-2 nolu dimethoate baskılı polimerin FTIR spektrumu.....	77
4.3. MIP-1 ve MIP-2 polimerleri için Dimethoate adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği.....	78
4.4. MIP-1 ve MIP-2 polimerleri için Dimethoate adsorpsiyonunun derişimle değişim grafiği.....	79
4.5. a) MIP-1 ve b) MIP-2 için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi pH:7, T:25°C.....	82
4.6. a) MIP-1 ve b) MIP-2 için Freundlich Adsorpsiyon İzotermi pH:7, T:25°C.....	84
4.7. a) MIP-1 ve b) MIP-2 için adsorbantı için deneysel verilerin 1° kinetik dizisi.....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8. a) MIP-1 ve b) MIP-2 için adsorbantı için deneysel verilerin 2° kinetik dizisi....	87
4.9. MIP-1 ve MIP-2 polimerleri için Dimetoat adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği.	89
4.10. MIP-1 ve MIP-2 için adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	91
4.11. MIP-1, MIP-2, NIP-1, NIP-2 ve Kontrol membran sensörlerinin çeşitli dimetoat konsantrasyonlarına karşı potansiyometrik davranışı.....	92
4.12. MIP-1, MIP-2, NIP-1 ve NIP-2 sensörlerinin (dimetoat içerikli) çeşitli pH'lardaki sergilediği potansiyometrik davranış.....	93
4.13. MIP-1 ve MIP-2 elektrodunun potansiyometrik cevap zamanı.....	94
4.14. MIP-1 ve MIP-2 elektrotlarının doğrusal çalışma aralığı.....	96
4.15. MIP-1 ve MIP-2 elektrotlarının tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyometrik davranışı.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Pestisitlerin bazı fizikokimyasal özellikleri.....	11
2.2. Klorlandırılmış hidrokarbonların topraktaki kalıcılık süreleri.....	15
2.3. 2007 Yılına ait Çeşitli Ürün Gruplarının Toplam İhracattaki Payları.....	24
2.4. Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan bazı fonksiyonel monomerler.....	36
2.5. MIP sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar	37
4.1. MIP-1 ve MIP-2 polimerleri için Dimetoat adsorpsiyonunun zamanla değişim verileri.....	78
4.2. Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon Modelleri için izoterm sabitleri.....	83
4.3. Dimetoat baskılı polimerler için 1° ve 2° kinetik dizi sabitleri.....	88
4.4. MIP-1 ve MIP-2 seçiciliğine baskılamanın etkisi.....	90
4.5. MIP-1 ve MIP-2 elektrodunun potansiyometrik cevap zamanı için veriler.....	94
4.6. MIP-1 ve MIP-2 sensörlerinin çeşitli pestisitlere karşı seçicilik katsayıları.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
°	Derece
cm	Santimetre
g	Gram
L	Litre
ln	e tabanında logaritma
log	Logaritma
M	Molarite
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
Mv	Milivolt
N	Normalite
nm	Nanometre
ppm	Milyonda kısım
s	Saniye

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Cd ²⁺	Kadmiyum İyonu
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Kadmiyum Nitrat Tetra Hidrat
dak	Dakika
DDT	Dikloro difenol trikloroetan
et al.	Ve diğerleri
FTIR/IR	Infraret
GC	Gaz kromatografisi
HAC	Asetik asit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
HCl	Hidroklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
KBr	Potasyum bromür
MIP-1	1. Nolu baskılı polimer
MIP-2	2. Nolu baskılı polimer
MS	Kütle kromatografisi
NaOH	Sodyum Hidroksit
NBS	Nitrobromosüksinamid
NIP-1	1. Nolu baskısız polimer
NIP-2	2. Nolu baskısız polimer
PVC	Polivinilklorür
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
TEOS	Tetraetoksilan
THF	Tetrahidrofuran
UV	Ultraviyole
vb.	Ve benzeri
vd.	Ve diğerleri

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında ve ülkemizdeki bugün en önemli problemlerden biri de artan insan nüfusudur. Artan nüfusun yaşamını sürdürebilmesi için gerekli ilk koşul beslenmedir. Hızla artan dünya nüfusunu besleyebilmek için yeni tarım alanlarının açılması gerekirken; erozyon, yeni yerleşim yerlerinin açılması, yeni fabrikaların kurulması, trafiğin rahatlaması amacıyla yeni yolların açılması gibi sebeplerle tarımsal üretime elverişli sahalar giderek azalmaktadır. Bu durum karşısında yapılacak iş, birim alandan elde edilen ürün miktarının artırılmasıdır. Bu sebeple, modern tarım teknikleri ve girdilerinin kullanılması artık zorunluluk haline gelmiştir. Ayrıca, zirai mücadele ilaçlarının kullanımı bazen gereklilik arz etmektedir (Zümeroğlu ve ark., 1979).

Zirai ilaçların yoğun ve bilinçsizce kullanımı, çevre kirlenmesi, doğal dengenin bozulması ve canlılarda direncin gelişmesi gibi başka önemli sonuçlar doğurmaktadır. Yağışlarla yeraltı ve yüzey sularına karışan bu kimyasallar su canlılarında birikim yapmakta, besin zincirine girerek bu yolla insanlara kadar ulaşmaktadır. Pestisit denilen söz konusu kompleks kimyasalların sulardan giderilmesi atık su temizlemesi ve içme suyu elde edilmesinde kullanılmakta olan çeşitli yöntemler ile istenilen verimlere ulaşamamakta, ileri arıtım yöntemleri ile sulardan uzaklaştırılmaları ancak mümkün olabilmektedir (Zeren 1997).

Pestisitlerin farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olmalarından çeşitli kromatografik tekniklerle kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılabilmektedir. Bu anlamda genellikle gaz kromatografisi (elektron yakalama dedektörü, alev iyonizasyon dedektörü, azot-fosfor dedektörü ve kütle dedektörü) ve sıvı kromatografisi (ultraviyole, DAD, floresans, elektrokimyasal ve kütle dedektörü) kullanılmaktadır. Apolar ve orta dereceli polar pestisitlerin teşhisleri genellikle gaz kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilir. Polar karakterli pestisitlerin teşhisi ise genellikle sıvı kromatografisi kullanılarak yapılmaktadır (Lesueur, et al., 2008; Rodrigues, et al., 2007; Wang and Wotherspoon, 2007).

Son zamanlarda pestisitlerin zararlı etkilerinden dolayı pek çok adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan yeni tekniklerden biri de moleküler baskılama tekniğidir. 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 yapıdaki yuva meydana getirilir (Beekhuis, 1975). Bu seçici teknik sensör çalışmalarında da kullanılmaya başlamıştır.

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 (<http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/sensorler/algilayici.htm>)

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). Burada referans elektroda karşı tayini yapılan elektroda ise potansiyometrik sensör denir. Potansiyometrik yöntemler enstrümental yöntemlere göre, potansiyometrik yöntemlerin gerektirdiği ölçüm düzenekleri daha basit ve ucuzdur, bir referans elektrot, bir indikatör elektrot ve potansiyel ölçüm cihazını içerir (Skoog, et al., 1992).

Literatürde az olmakla birlikte pestisit baskılı polimerlerin uygulamaları ile ilgili önemli çalışmalar mevcuttur.

Say ve arkadaşları çalışmalarında paraoksana seçici baskılı moleküller hazırlamışlardır. Bu amaçla metakriloil-histidin-bakır(II) metal şelat monomer sentezlemişlerdir. Bunların farklı optimum pH değerlerini ve hidrolitik aktivitelerini Micheaelis Menten kinetiği çerçevesinde değerlendirmişlerdir (Say vd., 2005).

Erdem ve arkadaşları, çalışmalarında yüzey baskılı polimerlerle pestisitlerin parçalanmasını incelemişlerdir. İlk aşamada moleküler baskılı polimer ve baskılanmamış polimeri metakroilhistidin $-Co^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} monomerleri ile hazırlamışlardır. Paraoksan hidrolizinde Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının katalitik performansı birbiriyle karşılaştırılmıştır. Baskılı polimerin katalitik aktivitesinin, baskılanmamış polimere göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir (Erdem vd., 2010).

Say yaptığı çalışmada yük transferinin ve ligand baskılama yönteminin organofosfat (paraoksan ve paratyon) esterleri üzerine etkisini araştırmıştır. Yük transferi (CT) metakriloil-antipirin (MAAP), ligand değişimi (LE) metakriloil-antipirin-gadalonium (MAAP-Gd) monomerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Bu polimerlerle başlatıcı olarak azobisisobutronitril (AIBN), çapraz bağlayıcı EDMA kullanılmıştır. Hazırlanan organofosfat esterleri ile baskı edilmiştir. CT ve LE etkisi paraoxon ve paration adsorpsiyon izotermine uygulanarak belirlenmiştir. MIP yük transferi ve MIP ligand baskılama için adsorpsiyonun seçicilik üzerinde paraoksan ve paratyonun adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonuna etkisini araştırmıştır (Say, 2006).

D' Agostino ve arkadaşları çalışmalarında atrazin için moleküler baskılı polimer membran senezlemişler ve bunu potansiyometrik sensörde uygulamışlardır. Yaptıkları sistemde asidik çözelti içinde pH 1,8'den küçük olan hangi atrazin yaygın olarak protonlandığını belirlemişlerdir. Potansiyele karşı log C eğiminin yaklaşık 25 mV göstererek atrazine formunun MIP içerisinde de tutulduğunu saptamışlardır. Geniş bir konsantrasyon aralığında (3×10^{-5} ile 1×10^{-3} M) atrazin konsantrasyonu ile membran potansiyelinin arttığını tespit etmişlerdir. Tepki süresi 10 saniyeden az olan sensörün

herhangi bir sapma olmadan en az 2 ay kullanılabilir olduğunu açıklamışlardır (D'Agostino, et al., 2006).

Bizde çalışmamızda, bir pestisit çeşidi olan dimetoat baskılı polimerler sentezleyerek, bu polimerlerin katı faz ekstraksiyonu ve potansiyometrik sensör olarak uygulanabilirliğini araştırmayı amaçladık. İlk aşamada dimetoat baskılı polimerik yapılar sentezlenerek FTIR ile karakterize edilmiştir. Daha sonra polimerik sorbente adsorpsiyon deneyleri uygulanarak, dimetoat adsorpsiyon kapasiteleri, denge süresi, seçiciliği ve tekrar kullanılabilirliği ultraviyole spektroskopisi ile belirlenmiştir. Potansiyometrik sensör çalışmalarında ise dimetoat baskılı polimerlerden elektrotlar hazırlanarak potansiyel cevap, cevaplama süresi, seçicilik gibi faktörler araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pestisitlerin Tanımı ve Özellikleri

Pestisitler, insan ve hayvan vücudu ile bitkiler üzerinde veya çevresinde yaşayan, besin kaynaklarının üretim, depolanma ve tüketimi sırasında besin değerini düşüren ya da zarara uğratan böcek, kemirici, yabancı ot, mantar gibi canlı formlarının yıkıcı etkilerini azaltmak için kullanılan kimyasal maddelerdir (Meister, 1999).

Pestisitlerin tarım ürünlerinin verimliliğinin artırılmasında, yüksek kalitede olmasında ve bazı böceklerle yayılan bitki hastalıklarının kontrolünde önemli rolleri vardır. Pestisitler ayrıca; sıtma, sarı humma, veba, tifo ve tifüs gibi bulaşıcı hastalıkların vektörlerine karşı mücadelede kullanılmakta ve insanı bu tehlikelerden korumaktadır (Uluocak, 2000, Soyöz ve Özçelik 2003).

Tarım alanları dışında pestisitler; depolanmış ürünlerin korunmasında, ormanlara zarar veren böceklere karşı, su kanallarında akışı engelleyen ve demiryolu ulaşımını güçleştiren otlara karşı da geniş çapta kullanılmaktadır (Uluocak, 2000; Rajendran, et al., 2005).

Pestisitler genellikle belli bir organizmaya karşı kullanılmaktadır. İdeal durum, pestisitlerin yalnızca hedef alınan organizmayı zehirleyip diğerlerine zarar vermemesidir. Gerçekten de seçiciliği yüksek maddeler, belli bir derişimde istenmeyen canlıyı öldürürken diğer hayvan ve bitkileri fazla etkilememektedir. Yine de tam bir seçicilik mümkün değildir (Uslu ve Türkman, 1987).

Zehirli özellik gösteren bir maddenin pestisit olarak kullanılması için bazı özellikleri taşıması gerekir. Zehirli özellik gösteren bir kimyasal maddenin ideal bir pestisit olabilmesi için şu sıralı özellikleri taşımalıdır:

- Biyolojik olarak aktif olmalı,

- Etkili olmalı,
- Güvenilir olmalı,
- Yeteri kadar stabil olmalı,
- Kullanıcılar açısından güvenilir olmalı,
- Tüketiciler açısından güvenilir olmalı,
- Evcil hayvanlar açısından güvenilir olmalı,
- Yaban hayatına zararlı olmamalı,
- Faydalı organizmalara zararlı olmamalı,
- Çevre için kabul edilebilir olmalıdır (Durham, 1994).

Ancak, günümüzde kullanılan hiçbir pestisit yukarıda belirlenen ideal niteliklerin tümüne sahip değildir. Çevresel özelliklerinin güncellik kazanması sonucu çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle bazı pestisitler yasaklanmış ve kullanımı sınırlandırılmıştır (Uslu ve Türkman, 1987).

2.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler;

- Formülasyon şekillerine göre,
- Kullanma tekniğine göre,
- İlacın fiziksel durumuna göre,
- Kullanıldıkları zararlı grubuna göre,
- Etki şekillerine göre,
- Bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırılabilir (Öztürk, 1990).

Pestisitler ayrıca sistemik ve kontakt (yüzey pestisiti) olarak da iki gruba ayrılabilirler. Kontakt pestisitler bitki dokularına nüfuz edemedikleri için bitki dolaşım sistemi ile taşınmazlar. İlk kullanılan pestisitler genellikle bu türdeki pestisitlerdir. Yağmur, rüzgâr ve güneş ışığı gibi atmosferik koşulların etkisi ile kalıcılıklarını koruyamadıkları için etkileri kısa sürelidir. Sistemik karakterli pestisitler bitkinin dış

tabakasını geçerek dolaşım sistemi ile farklı doku ve bölgelere taşınırlar. İklim koşullarından çok az etkilenmeleri kalıcılıklarının uzun süreli olmasını sağlar (Cremllyn, 1991).

2.2.1. Pestisitlerin formülasyon şekillerine göre sınıflandırılması

- Toz İlaçlar (Dust)
- Islanabilir toz ilaçlar (WP)
- Emülsiyon konsantre ilaçlar (E.C veya E.M.)
- Solüsyon Konsantre İlaçlar (SC)
- Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)
- Yazlık ve kışlık yağlar
- Granüller (G)
- Peletler,
- Tabletler
- Toz tohum ilaçları
- Sıvı tohum ilaçları
- Aerosoller
- Zehirli yemler
- Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar
- Akıcı konsantreler
- Kuru akışkanlar (DPT, 2001; Öztürk, 1990).

2.2.2. Pestisitlerin kullanılma tekniklerine göre sınıflandırılması

- Doğrudan kullanılan ilaçlar (Toz ilaçlar, ULV formülasyonları, granüller ve bazı nematositler),
- Su veya organik çözücü ile seyrelterek kullanılan ilaçlar (DPT, 2001; Öztürk, 1990).

2.2.3. Pestisitlerin fiziki hallerine göre sınıflandırılması

- Katı formülasyonlar (Toz, WP granül vb.)
- Sıvı (Likit) formülasyonlar (E.C., yağlar solüsyonlar vb)
- Gaz halinde kullanılanlar (Siyan, CS₂, CH₃Br)
- Yem halinde kullanılanlar (Sodyum arsenit, BHC+kepek) (TÇSV, 1998; Öztürk, 1990).

2.2.4. Pestisitlerin kullanıldıkları zararlı grubuna göre sınıflandırması

- Böcek öldürenler (İnsektisit)
- Fungusları öldürenler (Fungusit)
- Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungustatik)
- Yabancı otları öldürenler (Herbisit)
- Örümcekleri öldürenler (Akarisit)
- Bakterileri öldürenler (Bakterisit)
- Yaprak bitlerini öldürenler (Afisit)
- Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
- Nematodları öldürenler (Nematosit)
- Salyangozları öldürenler (Molluskisit)
- Algleri öldürenler (Algisit)
- Kuşları öldüren veya kaçırın (Auensit)
- Kaçırıcılar (Replent)
- Çekiciler (Atrakant) (TÇSV, 1998; Uslu ve Türkman, 1987; DPT, 2001; Öztürk, 1990).

2.2.5. Pestisitlerin etki şekillerine göre sınıflandırılması

- Bitkide (Sistemikler, yarı sistemikler, sistemik olmayanlar)
- Zararlıda (Mide zehiri, temas zehiri, solunum zehiri) (Öztürk, 1990).

2.2.6. Bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırılması

Bu sınıflandırma en bilimsel olanıdır.

- I. Anorganik pestisitler
 - a. Arsenikli pestisitler
 - b. Civalı pestisitler
 - c. Florürlü pestisitler
 - d. Bakırlı pestisitler
 - e. Elementer kükürt

- II. Sentetik organik pestisitler
 - a. Organoklorürler
 - b. Organofosfatlar
 - c. Organosülfürler
 - d. Karbamatlar

- III. Doğal organik pestisitler
 - a. Rotenonlar
 - b. Pyrethrum
 - c. Nikotin
 - d. Allethrin (Öztürk, 1978).

2.3. Sentetik Organik Pestisitler

Sentetik organik pestisitler de kullanım alanlarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Bunlar 4 tiptir bunlar; organoklorlu, organofosforlu, organosülfürlü ve karbamatlar şeklindedir.

2.3.2. Organik fosforlu pestisitler

Organik klorluların yağlarda birikme özellikleri ve dolayısıyla doğada biokonsantrasyona neden olması sonucunda kısıtlanması ve kullanımlarının azaltılması, böceklere karşı daha toksik, kalıcılığı göreceli olarak düşük organik fosforlu bileşiklere yönelimi arttırmıştır. Dünyada pestisit tüketiminin yaklaşık %45'ini bu grup bileşikler oluşturmaktadırlar. Sentezlenmelerinin kolay oluşu bu grubun büyümesi ve çeşitlenmesine neden olmuştur. Bu grup içerisinde yaklaşık yüz civarında etkili madde değişik formülasyonlarda Dünya'da pazarlanmakta ve kullanılmaktadır. Ülkemizde ise 1999 yılı kayıtları itibarıyla 50 adet etkili madde hâlâ ruhsatlı bulunmaktadır. Grup içerisindeki etkili maddelerin buharlaşma, suda çözünme, kalıcılık, toksik etkileri gibi özellikleri, dikkate değer farklılık göstermektedir. Bu nedenle de hemen hemen her zararluya uygun özellikte organik fosforlu bir etkili madde bulmak mümkün olmaktadır. Ayrıca bunlar tıpta ve hayvan sağlığında da kullanım alanı bulmuştur. Kontakt etkili olabilmelerinin yanısıra sistemik özellikte olanları da vardır. Büyük grup oluşturmalarına ve kimyasal yapılarındaki bu çeşitliliğe rağmen kimyasal olarak iyi tanımlanmışlardır (Ünal ve Gürkan, 2001).

Pestisit kalıntılarının düzeyi büyük ölçüde pestisitinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler, pestisitinin molekül ağırlığı, çözünürlüğü, buhar basıncı, oktanol-su dağılım katsayısı, uçuculuğu, mineral ve organik maddelere tutunma eğilimi gibi fizikokimyasal özelliklerdir (Suntio, et al., 1998).

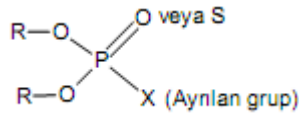
Çizelge 2.1. Pestisitlerin bazı fizikokimyasal özellikleri (Anonymous, 1994; Anonymous, 2005)

Pestisit	Buhar basıncı (mPa)	Suda Çözünürlüğü (mg/L)	Kow (logP) 20⁰C	Kaynama Noktası
Malation	5.3 (30°C)	145 (25°C)	2.74	156-157 °C /0.7mmHg
Klorpiroz metil	5.6 (25°C)	4 (24°C)	4.23	>360°C 97%
Pirimifos metil	2 (20°C)	9.9 (30°C)	4.2	Destilasyonda yapısı bozulur.
Fenitroton	18 (20°C)	21 (20°C)	3.43	140-145°C /0.1mmHg

Oktan-ol-su dağılım katsayısı (Kow) bir pestisitinin yağdaki çözünürlüğünü göstermektedir. Genellikle Kow değeri 4'ü aşan pestisitler yağda çözünür olarak kabul edilirler. Yüksek Kow değerine sahip bileşiklerin bitki dokularına nüfuz edebilme yetenekleri de yüksektir (Hajslova, 1999).

Pek çok organik fosforlu pestisit, çevrede kalıcılıklarının kısa olmasına rağmen insanda ve memelilerde çok toksiktir. Bu grubun bazı üyeleri fumigant olarak kullanılırken büyük bir kısmı kontakt ve sistemik insektisitlerdir. Bazı pestisitler yetiştirme sırasında ürünün korunmasında kullanılırken, bazıları hasat zamanına yakın bir sürede kullanılmak durumundadır (Hassal, 1990).

Organik fosforlu insektisitlerin tümü aşağıdaki genel yapıya sahiptir.



Tüm etkili maddelerin yapılarında fosfor (P) atomu bulunur. Bu insektisitler genel olarak triester olup fosforik asit (H_3PO_4) türevleridir. Fosfor atomuna bağlı iki ester alkoksil grubu (RO), metoksi (OCH_3) veya etoksi (OC_2H_5) grubudur. Üçüncü ester grubunu (X) fosfor atomunun elektrofilik özelliğini arttıran elektron çekici özelliğe sahip, oldukça karmaşık alifatik, homosiklik ya da heterosiklik yapılar oluşturabilmektedirler. Bu grup fosfor atomuyla alkoksil gruplarına göre daha zayıf bir bağ oluşturur ve bu nedenle ayrılan grup (leaving group) olarak adlandırılır. Genellikle bu grup fosfor atomuna ester (PO-X) ya da tiyoester (PS-X) bağıyla veya nadiren karbon atomuna fosfor doğrudan da bağlanabilmektedir. Bu durum P atomunu hafif pozitif yaparak, elektron çekici olarak nitelendirilen elektrofilik bir yapı kazanmasına neden olur (Hassal, 1990; Ünal ve Gürkan, 2001).

2.4. Pestisitlerin Kullanım Alanları

Pestisitler ağırlıklı olarak tarımsal mücadelede kullanılmaktadırlar. Meyve ve sebzeler başta olmak üzere hububat (buğday, arpa vb.), çeltik (pirinç), mısır, pamuk, soya fasulyesi, şeker pancarı, kolza gibi tarım ürünlerini zararlı canlılardan korumak için kullanılır. Aynı zamanda hayvancılıkta hayvanları üzerlerinde bulunan zarar verici canlılardan arındırmak içinde kullanılmaktadır. Yine bir kapalı ortamda bulunan zararlı canlıların giderilmesinde de pestisitler kullanılmaktadır. Bir odada bulunan sivrisineklerin öldürülmesinde kullanılan sprey şeklindeki pestisitler bu duruma örnek olarak verilebilir (Şişli, 1994).

2.4.1. Pestisitlerin çevre kirlenmesindeki yeri

Tarımsal savaş amacıyla bitkiye, toprağa ve tohuma uygulanan pestisitler, öldürücü etkilerini yerine getirdikten sonra bitkinin çeşitli organlarında asimile olabildikleri gibi toprakta çeşitli değişmelere de uğrayabilmektedirler. Bu değişimler kısaca; 1)Topraktan uzaklaşma, 2)Toprakta tutunma, 3)Başka bileşiklere dönüşme şeklinde özetlenebilir. Topraktaki pestisit artıkları ile su, atmosfer, gıda ve canlı dokularında ilaç kalıntıları arasında dinamik bir denge vardır. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak yer değiştiren bu kalıntıların esas bileşiği topraktır. Gerek toprağa ve gerekse bitkiye uygulanan pestisitlerin önemli bir kısmı uygulama esnasında atmosfere geçmektedir. Atmosferden tekrar yağış ve tozlarla toprağa düşen pestisitler ve onların bozunma türevleri belirli bir sirkülasyonun içine girmektedir. Gerek atmosferden yağış ve tozlarla ve gerekse topraktan düşey profil yıkanması ve yüzey akış ile yer değiştiren pestisit kalıntıları akarsular yardımı ile önemli çevre ögelerinden olan rezervuar, göl ve denizlerde yoğunlaştığı ve biriktiği tespit edilmiştir. Canlıların özellikle yağ dokularında yoğunlaşan organoklorlu pestisit artıklarının bu dokulara gelişleri, başta bitkisel gıdalarla olmak üzere su ve solunan hava aracılığı ile gerçekleşmektedir. Bu süreçte, pestisit artıkları dolaylı ve dolaysız bir şekilde taşınmaktadır. Bitkilerin kökleri aracılığı ile topraktan pestisit artıklarını kök, gövde, yaprak ve tohumlarında depo ettiklerini günümüze kadar yapılan çalışmalar göstermiştir. Diğer önemli bir kirlenme biçimi de bitkilerin, topraktan buharlaşan pestisitleri yapılarına almalarıdır. Çevre kirleticileri olarak bazı artık maddeler içerisinde öncelik indeks değerlerine göre sıralandığında baş sırayı pestisitler almaktadır. Bunu ağır metaller, CO₂ ve SO₂ izlemektedir (Topbaş vd., 1998).

2.4.2. Pestisitlerin hava kirliliğine etkisi

Pestisitlerin çevreye olan etkisini değerlendirmede atmosfer, hidrolik döngünün önemli bir unsuru olarak çok önemli bir yere sahiptir. Hidrolik döngünün bir parçası olan yağış sayesinde yerüstü ve yeraltı suları tekrar yenilenir. Atmosfere partikül ve buhar halinde karışan pestisitler yağışlarla temizlenir ve bunlar akarsu, çay, göl ve

toprakta birikirler. Ayrıca pestisitler, atmosferdeki diğer gaz ve partiküllere tutunmak suretiyle de toprak yüzeyinde birikirler. Buradan yerüstü ve yeraltı sularına ulaşırlar. Pestisitlerin yağmur ve havadaki konsantrasyonu lokal olabilmekte ve yıl boyunca dalgalanma göstermektedir. Hava ve yağmurdaki en yüksek konsantrasyonlar ilkbahar ve yaz aylarında meydana gelmektedir. Bununla beraber, hava, yağmur ve çığdaki insektisit konsantrasyonları, bazı bölgelerde sonbahar ve kışın yüksek oranda kullanıldıkları için bu mevsimlerde de yüksek oranda saptanmaktadır. Hava, yağmur, kar ve çığdaki pestisitlerin çevre açısından önemini belirtmek oldukça zordur, çünkü bu ortamlar için henüz standartlar ve kriterler henüz belirlenmemiştir (Topbaş vd., 1998).

2.4.3. Pestisitlerin su kirliliğine etkisi

Pestisitlerin su ekosistemine ulaşmaları değişik yollarla olmaktadır. Örneğin drenaj ve sulama kanalları içindeki ve çevresindeki yabancı otlara veya sivrisinek gibi vektör böceklerin mücadelesi sırasında bataklıklara doğrudan yapılan pestisit uygulamaları ile karışmaktadır. Pestisit kullanılmış alanlardaki ilaçların, yağmur suları ile toprak alt sularına veya ırmaklara karışması yoluyla da çeşitli pestisitler akuatik bitki ve böceklere ulaşmaktadır. Ayrıca havadaki ilaç zerrecilerinin rüzgarla sulara taşınması veya pestisit üretimi yapan fabrika atıklarının durgun veya akarsulara boşaltılması sonunda denizler pestisitlerle kirlenmektedir. Uygulama aletlerinin ve boş ambalaj kaplarının yıkanıp temizlenmesi sırasında da ilaç artıkları sulara karışmaktadır. Bir su ekosistemine ulaşan pestisit su içinde dağılışı ilacın stabilitesine, formülasyonuna ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bazı organik pestisitlerin suda erime ve homojen şekilde dağılıma özelliği çok yüksektir. Buna karşılık bazı organik tuzlar suda çözünmeden çökmektedirler. Pestisit bakiyelerinin suda eser miktarda bulunması halinde bile akuatik canlıların besin zincirinde çok önemli yeri olan denizde yaşayan mikroskobik hayvancıkların gelişmeleri önlenemez. Sudaki organizmaların ilacı absorbe veya metabolize etmesi, sudaki pestisit seviyesine, organizmanın fizyolojisine, sıcaklığa ve daha önceden bünyede mevcut ilaç kalıntısına bağlıdır. Pestisitlerin etkisiyle ölen organizmalar dibe çökerek birikirler. Çürüme esnasında açığa çıkan CO₂ veya zehirli gazlar diğer akuatik organizmalara da zarar verir. Halen pestisit kalıntısı için açık

denizlerde yakın bir tehlike söz konusu değildir. Ancak drenaj ve sulama kanalları dar körfezler, bazı göl ve durgun sular ile kuyu sularında değişik oranlarda pestisit kalıntılarına rastlanılmaktadır (Gündüz, 1994).

2.4.4. Pestisitlerin toprak kirliliğine etkisi

Bitki hastalık ve zararlılarına karşı kullanılan pestisitler yağmur, rüzgar gibi çeşitli abiyotik etkenlerle toprağa dolaylı yolla ulaşabilmektedir. Topraktaki zararlı böceklerle, solucanlara ve tohum ilaçlamaları sırasında tohuma uygulanan pestisitler ise direkt toprağa karışmaktadır. Bu şekilde toprakta devamlı birikim halinde olan pestisitler, tüketilen ürünler aracılığı ile insan, evcil hayvanlar ve yaban hayatına ulaşarak çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Pestisitlerin toprakta kalıcı olması, kullanılan ilacın grubuna, formülasyon şekline, toprak tekstürüne, ilacın adsorbe edilme durumuna, toprak nemi ve sıcaklığına, ilacın yağmur, sulama veya drenaj suları ile yıkanma özelliğine göre değişmektedir. Pestisit kalıntıları ile bulaşmış topraklarda yetiştirilen ürünlerin, ilaçları topraktan bünyelerine aldıkları belirlenmiştir. Organik fosforlu ve karbamatlı pestisitlerin aksine klorlandırılmış hidrokarbon toprakta uzun süre kalmaktadır (Haktanır ve Arcak, 1998).

Çizelge 2.2. Klorlandırılmış hidrokarbonların topraktaki kalıcılık süreleri (yıl) (Anonim, 1995).

Pestisit	Minimum	Ortalama	Maximum
Aldrin	1	3	6
Klordan	3	4	5
Heptaklor	3	4	5
Lindan	3	6.5	10
Dieldrin	4	8	25
DDT	4	10	30

2.4.5. Pestisitlerin gıda kirliliğine etkisi

Bitki hastalık ve zararlılarına karşı kullanılan pestisitlerin toksite derecesine göre, son uygulama ile hasat arasında geçmesi gereken belirli süreleri vardır. Eğer ilaç uygulamasından hemen sonra ürünler hasat edilirse, bitki yüzeylerindeki yağlı, nemli veya mumlu tabakalarda, ilaç kalıntıları bulunabilir. Bu besinlerin tüketilmesi, insan ve çevre sağlığı bakımından büyük tehlike oluşturabilir. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı, 1988 yılında Nisan ayında üreticiler tarafından bilinçsizce kullanılan 2.4-D tertipli hormon ilaçlarının satışını yasaklamıştır. Soğuk kış aylarında seralarda domates ve patlıcanların verim artışı için verilen 2.4-D tertipli hormonların insan sağlığına zararlı olduğuna ilişkin şüpheler üzerine yapılan bu yasaklama yerinde bir karar olarak karşılanmıştır (Topbaş vd., 1998).

2.4.6. Pestisitlerin insan sağlığına etkileri

Pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımı sonucu, zararlı organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri ve kalıntılar yoluyla insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri kesinlikle göz ardı edilmemelidir. Söz konusu riskler nedeniyle, özellikle gelişmiş ülkelerde pestisitler daha bilinçli ve kontrollü kullanılmaktadır. Bunu sağlayabilmek için, örneğin Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde birçok yasa çıkarılmış, resmi örgütler kadar, sivil toplum örgütleri de bu yönde söz sahibi duruma gelmişlerdir (Gullino and Kuijpers, 1994; Ragsdale and Sisler, 1994).

Pestisitlerin kullanımlarının artması çevreye ve insan sağlığına zararlı etkileri de beraberinde getirmiş, özellikle mutajenik, karsinojenik ve teratojenik etkilere sahip olduğu çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir (Gomez-Arroyo, et al., 1985).

Pestisitler insan vücuduna deri, solunum ve sindirim yoluyla girerler. Yaş, deri yapısı, ortamın ısı ve nem durumu, derideki lezyonlar gibi birçok direkt ve indirekt

etken de pestisitlerin deriden absorpsiyonunu etkilemektedir. Çocukların ciltleri yetişkinlere nazaran pestisitlere daha geçirgendir (Dökmeci, 1988).

Pestisitler canlı yapıda ya ana bileşik biçiminde ya da metabolitlerine dönüştükten sonra birikir. Klorlu hidrokarbonlardan DDT, endrin, heptaklor ve toksafen vücutta yağ dokusunda aldrin ve dieldrine nazaran daha az birikme eğilimindedirler (Marth, 1965).

Özellikle organik klorlu insektisitler insanda yağ dokularında depolanır. Bu depolanma yalnızca yağ dokusu ile sınırlı kalmaz ve organlardaki yağ materyalleri içinde de olur. Bu durum memeliler için güçlü bir korunma mekanizmasıdır. Toksik madde sirkülasyondan hızla kaybolur, daha yavaş olarak metabolizasyona uğrar ve toksik konsantrasyonun çabukça duyarlı organlara gitmesi önlenir (Casmin, 1999).

Organizmalar kirliliğe akut ve kronik olarak iki yolla cevap verirler. Akut etkiler, organizmanın kirleticinin yüksek konsantrasyonuna maruz kaldıktan kısa süre sonra ciddi zararlanmalar ya da ölüm şeklinde ortaya çıkar. Kronik etkiler kirleticinin düşük konsantrasyonlarıyla karşılaştıktan bir müddet sonra ciddi hastalıklar (kanser vb.) olarak belirgin hale gelir (Williams and Feltmate, 1992).

Pestisitlerin vücutta bulunması ile hastalıklara karşı duyarlılığın artabileceği ve latent viral enfeksiyonların aktive olabileceği ileri sürülmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda kanser, portal siroz ve hipertansiyon hastalarındaki pestisit kalıntı düzeyleri genel popülasyon ortalamalarının üstünde bulunmuştur (Casmin, 1999). Ayrıca başta organik klorlu insektisitler olmak üzere, doza bağlı şekilde, pestisitlerden bazılarının deney hayvanlarında, öncelikle karaciğer ve tiroid bezinde olmak üzere iyi ve kötü huylu tümörlerin oluşmasına yol açtıkları bilinmektedir (Kaya ve Bilgili, 1997).

Pestisitler vücuda dermal, gastrointestinal ve inhalasyon yoluyla alınarak zehirlenmeye neden olurlar. Klinik olarak, sekresyonlarda artış, miyoziz, bulantı-kusma, idrar inkontinansı, nefes darlığı, bradikardi, taşikardi, hipotansiyon gibi muskarinik belirtiler, kas güçsüzlüğü, fasikülasyonlar gibi çizgili kas bulguları,

konfüzyon, konvülsyon ve koma gibi santral sinir sistemi belirtileri görülebilir. Geç belirtiler ise, zehirlenmeden 2-4 hafta sonra başlayan polinöropati ve buna bağlı felçlerdir (Abdollahi, et al., 1997).

Tarım ile uğraşan ve pestiside maruz kalan insanlarla bu bileşiklere maruz kalmayan bireyler arasında yapılan çalışmalar; pestiside maruz kalan insanlarda, yapısal ve sayısal kromozom anomalileri (KA) ile kardeş kromatid değişiminin (KKD) yüksek oranlarda tekrarlandığını göstermektedir (Rupa, et al., 1988; De Ferrari, et al., 1991).

2.5. Pestisit Analiz Yöntemleri ve Pestisitlerle Yapılmış Çalışmalar

Pestisitlerin farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı çeşitli kromatografik tekniklerle kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılabilmektedir. Bu anlamda genellikle gaz kromatografisi (elektron yakalama dedektörü, alev iyonizasyon dedektörü, azot-fosfor dedektörü ve kütle dedektörü) ve sıvı kromatografisi (ultraviyole, DAD, floresans, elektrokimyasal ve kütle dedektörü) kullanılmaktadır. Apolar ve orta dereceli polar pestisitlerin teşhisleri genellikle gaz kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilir. Polar karakterli pestisitlerin teşhisi ise genellikle sıvı kromatografisi kullanılarak yapılmaktadır. Son dönemde HPLC/Triple Quad Kütle kromatografisi sistemleri ile bu grup pestisitlerin analizleri çok çeşitli ve karmaşık matrislerden daha seçici ve hassas olarak yapılabilmektedir (Lesueur, et al., 2008; Rodrigues, et al., 2007; Wang and Wotherspoon, 2007).

GC/MS ve LC/MS/MS sistemler birlikte kullanıldıklarında yüzlerce pestisit analizlenmesine imkân tanır. Analitik sonuçları karşılaştırıldığında, her iki sistemde de analizlenebilen pestisitlerin LC/MS/MS'te analizleri tercih edilmektedir (Hiemstra and Kok, 2007).

Pestisit kalıntılarının analiz edilmesinde genellikle kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin başarısı, kullanılan ekstraksiyon yöntemi ile kalıntının ekstraksiyon çözücüsüne geçirilebilme derecesine bağlıdır. Kromatografik

tekniklerin radyoizotop izleme tekniği ile kombine edilmesi ile hassas bir şekilde hem kalitatif, hem de kantitatif kalıntı analizi yapılabilmektedir. Ayrıca bu teknikle pestisitlerin bitkide, toprakta, hayvanlarda ve suda hedef olmayan organizmalardaki davranışları veya metabolizma bilgileri elde edilebilmektedir (Tiryaki, 2003).

Pestisit kalıntı analizlerinde en etkili yaklaşım çoklu kalıntı analizleridir. İlk çoklu kalıntı analiz metodu Mills (1963) tarafından geliştirilmiş ancak aşırı polar pestisitlerin ekstraksiyonunda yetersiz kalmıştır. Luke ve ark. (1978) ile Spech ve Tilkes (1980) tarafından, orta derecede polar pestisitlerin yüksek oranda geri kazanımını sağlayan bir metot yayınlanmıştır ve Luke metodu AOAC resmi metodu olarak yayınlanmıştır (Türköz ve Hışıl, 2008).

1990 yılında Arthur ve Pawlzy'n tarafından geliştirilmiş SPME metodu, polimerik bir bileşikle kaplı kapiller silikanın solüsyon haline getirilmiş örneğe daldırılması ve bu fibere adsorplanan pestisitlerin gaz kromatografisine transferi prensibine dayanmaktadır. Bu bileşikler enjeksiyon bloğunun yüksek ısısında desorbe olmakta ve bu yolla analiz edilmektedirler. Metod oldukça hızlı olup, uygulaması basit ve organik çözüme ihtiyaç duymamaktadır. Meyve suları ve meyveler gibi sulu solüsyona dönüştürülebilen ürünlerde pestisit analizlerinde bu metot kullanılmakta, tarımsal ürünlerde ve karmaşık matrislerde pestisit analizlerinde ise uygulanamamaktadır (Simplicio and Boas, 1999).

Hernandez-Romero ve arkadaşları (2004), kuzey Meksika'nın tropikal kıyılarında, su ve sedimentlerdeki organofosforlu ve organoklorlu pestisit kalıntılarını ve su kalitesini değerlendirmişlerdir. Pestisit analizi için, katı faz mikro ekstraksiyonunu takiben gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Su örneklerinde DDT kalıntıları ($2.0\mu\text{g L}^{-1}$) ve sedimentlerde DDE (247 ng g^{-1}), endosulfan I (814 ng g^{-1}) SPMEGC kullanılarak belirlenmiştir (Hernandez-Romero, et al., 2004).

Tieyu ve arkadaşları (2005), çiftlik ürünleri, toprak, anne sütü, su ve sedimentlerdeki kalıcı organik kirleticilerin durumlarını incelemişlerdir. Sonuçlar, 1983 yılında yasaklanan organoklorlu pestisitlerin azalma eğiliminde olduklarını göstermiştir. Yüksek yağ ve protein içeriğine sahip besinlerde pestisit kalıntıları daha yüksek

seviyede bulunmuştur. Organoklorlu pestisitlerin ortalama değerleri en çok anne sütünde sonra hayvansal ürünlerde daha sonra toprak, sebze, su ve sedimentlerde bulunmuştur (Tieyu, et al., 2005).

Ochiai ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışma, sebzelerde, meyvelerde ve yeşil çayda bulunan klorlu, karbamatlı, fosforlu vb. 85 çeşit pestisit in beş grubunun tayininde kullanılan termal desorpsiyon ve GC-MS'in birleştirildiği SBSE'nin kullanımıyla geliştirilmiştir. Bu metot ile sebze, meyve ve yeşil çayda pestisit atıklarının µg/kg cinsinden seviyeleri belirlenmiştir (Ochiai, et al., 2004).

Goto ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmalarında, sebze ve meyvelerde bulunan 9 tane N-metil karbamatlı pestisitleri için bir kısa kolon içerisindeki direkt numune enjeksiyonlu ESI LC/MS/MS metodunu kullanmışlardır. Etil asetatlı pestisitlerin ekstraksiyonundan sonra bu öz saf su içerisinde yeniden erimesi ve kuruluşunun sağlanması için buharlaştırılmıştır. Meyve ve sebzelerden ortalama giderimin gün içerisinde %0,2 ile %7,6 günler arasında %0,8 ile %18,4 olan sapma katsayılarıyla 0,01 µg/g seviyesinde %56,0 ile %119,1 arasında değerler aldığı görülmüştür. Bu metodun meyve ve sebzeler üzerindeki karbamatlı pestisit kalıntılarını izlemek için yeterli olduğu ve yine mevcut olan bu metodun gıdalardaki diğer pestisit atıkları içinde uygulanabilir olduğu ileri sürülmüştür (Goto, et al., 2006).

Colume ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Avrupa Birliklerinde müsaade edilen 25 çeşit pestisit in sebzelerdeki kalıntıları elektron yakalayıcı dedektörlü gaz kromatografisi ile incelenmiştir. Lindane ve Captan dışında diğer bütün pestisitlerin tayin limitlerinin hemen hemen 1-10 ng/g olduğu görülmüştür. Bu metot ayrıca bu pestisitlerin bunlardan başka 100 sebze üzerindeki durumlarını incelemek içinde kullanılmıştır (Colume, et al., 2001).

Niessner ve arkadaşları yaptıkları çalışmada iki farklı metod kullanarak; un, buğday, mısırözü yağı ve elma gibi farklı örneklerde 28 adet pestisit in tespit edilebilirliğini araştırmışlardır. Birinci metotda aseton-su, etil asetat ile ekstraksiyon, RP-SPE (ters faz - katı faz ekstraksiyonu) ve florisil ile temizleme yapılmış ve düşük

yağ içerikli örneklerde kullanılmıştır. İkinci metod ise MSPD (matris katı faz dağılım), silica ve PS-DVB (poli stiren - divinil benzen) içermektedir ve yine florosil ile temizleme yapılmıştır. Bu metod yüksek lipit içeren örnekler için kullanılmıştır. Hazırlanan ve temizlenen ekstraktlar GC-ECD, GC-NCI-MS (Gaz Kromatografi-Negatif Kimyasal Kütle İyonizasyonu) de analiz edilmiş ve sonuçta %80-110 gibi yüksek geri kazanımlar elde edildiği açıklanmıştır (Niessner, et al., 1999).

Lentza-Rizos ve arkadaşları zeytinyağlarında organik fosforlu insektisitlerin ve yaygın olarak kullanılan triazine herbisitinin basit ve hızlı analiz edilebilmesi için düşük sıcaklıkta lipit çöktürülmesine dayalı basit ve ucuz bir yöntem geliştirmişlerdir. Yaptıkları denemeler sonucunda sadece asetonitril kullanarak çalkalamak ve bir gece 20°C de bekletilmek sureti ile yapılan temizleme yönteminin en iyi sonucu verdiğini açıklamışlardır. GC analizleri sonucunda elde edilen geri kazanımlar %77 ile %104 arasında değişmektedir (Lentza-Rizos, et al., 2001)

Norman and Panton buğday ve mısırdaki organik fosforlu pestisitleri tespit edebilmek için 2 farklı metod denemişlerdir. Genelde pestisit analizlerinde kalıntıları tespit edebilmek için sıvı ekstraksiyon ve temizleme işlemleri için kromatografik teknikler kullanmışlardır. Araştırmacılar bu yöntemine alternatif olarak süper kritik akışkan tekniğini de kullanmışlardır. Bu ekstraksiyon pirinç, buğday gibi hububattaki organik fosforlu pestisitlerin tayini için uygun bulunmuştur. Ayrıca analiz süresi kısa ve çözücü kullanımı da minimum düzeydedir (Norman and Panton, 2001).

Literatürde az olmakla birlikte pestisitlerin tayininde moleküler baskılama yöntemi ile ilgili önemli çalışmalar mevcuttur.

Say ve arkadaşları paraoksanın hidrolizi için baskılı organosmektit nanokompozit konusunda çalışmışlardır. Amaç paraoxon hidrolizi için yüksek seçicilik gösteren bir enzim hazırlamaktır. Paraoksan baskılı polimer (PIPO) ve non-baskılı polimerler (NIPO) sırasıyla metaklorohistidin-Cu²⁺ (MAH-Cu (II)) ve 2- metakloro etil dimetilhekzadeklammonium bromür kullanılarak hazırlanmıştır. Bu kompozitlerin

katalitik aktivite Michaelis-Menten ve enzim kinetiği modeline göre değerlendirilmiştir. Bu nanokompozitlerden PIPO, NIPO' ya göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir (Say vd., 2010).

Lv ve arkadaşları çalışmalarında dimethoate baskılı polimerlerin adsorpsiyon özelliklerini bir moleküler dinamik simülasyon yoluyla moleküler düzeyde hesaplama ve konformasyonel yöntemle çalışmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, moleküler dinamik simülasyon kromatografik değerlendirme ile iyi bir uyum sağlamış ve moleküler dinamik simülasyonun MIP tasarımı için etkili bir yöntem olduğunu belirlemişlerdir (Lv, et al., 2007).

Say ve arkadaşları çalışmalarında paraoksan için sentetik polimer seçici baskılı moleküller hazırlamışlardır. Bu amaçla metakriloil-histidin-bakır(II) metal şelat monomer sentezlemişlerdir. Bunların farklı optimum pH değerlerini ve hidrolitik aktivitelerini Micheaelis Menten kinetiği çerçevesinde değerlendirmişlerdir (Say vd., 2005).

Erdem ve arkadaşları, çalışmalarında yüzey baskılı polimerlerle pestisitlerin parçalanmasını incelemişlerdir. İlk aşamada moleküler baskılı polimer ve baskılanmamış polimeri metakroilhistidin $-Co^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} monomerleri ile hazırlamışlardır. Paraoksan hidrolizinde Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının katalitik performansı birbiriyle karşılaştırılmıştır. Baskılı polimerin katalitik aktivitesinin, baskılanmamış polimere göre daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir (Erdem vd., 2010).

Say yaptığı çalışmada yük transferinin ve ligand baskılama yönteminin organofosfat (paraoksan ve paratyon) esterleri üzerine etkisini araştırmıştır. Yük transferi (CT) metakriloil-antipirin (MAAP), ligand değişimi (LE) metakriloil-antipirin-gadalonium (MAAP-Gd) monomerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Bu polimerlerle başlatıcı olarak azobisisobutronitril (AIBN), çapraz bağlayıcı EDMA kullanılmıştır. Hazırlanan organofosfat esterleri ile baskı edilmiştir. CT ve LE etkisi paraoxon ve paration adsorpsiyon izotermine uygulanarak belirlenmiştir. MIP yük

transferi ve MIP ligand baskılama için adsorpsiyonun seçicilik üzerinde paraoksan ve paratasyonun adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonuna etkisini araştırmıştır (Say, 2006).

2.6. Pestisit Kalıntıları ve İhracat

Türkiye; coğrafi konumu, üretime uygun verimli ve geniş tarım alanları, değişik bölgelerin ekolojik farklılıkları sayesinde meyve ve sebzelerin iyi koşullarda ve kaliteli olarak yetişebildiği nadir ülkelerden biridir. Ülkemizde yılda yaklaşık 43 milyon ton taze meyve sebze üretilmektedir (Anon, 2009a).

Büyük bir tarımsal potansiyele sahip olan ülkemiz, tarımsal üretimini hızla artırmak ve daha fazla ve kaliteli ürünü dış pazara satmak gayretindedir. Ancak, tavsiyesine uygun olmayan kullanımlar nedeniyle ürünlerde ilaç kalıntılarına rastlanması, özellikle ihraç edilen tarımsal ürünlerimizin geri dönmesine sebep olduğu ve böylece ülke ekonomisini olumsuz yönde etkilediği gibi, üreticilerimizi de mağdur etmekte ve ihracat pazarımızı da daraltmaktadır (Turabi, 2007).

Dünyada yetiştiriciliği yapılan 140 adet bağ-bahçe türünün 80'den fazlası ülkemizde yetiştirilmektedir. 2003 yılı itibariyle yaklaşık 13 milyon ton meyve üretimimiz içinde üzüksü meyveler % 35 ile en önemli paya sahiptir. Üzüm, bu grubun ticari önemi en fazla olan meyvesidir. İncir ise üzüksü meyveler grubunun gerek üretim, gerekse ihracat açısından ikinci önemli ürünüdür. Yumuşak çekirdekli meyveler, taze meyve üretimimizin % 23'ünü oluştururken, elma bu grubun en önemli meyvesidir. Turunçgil meyveleri, taze meyve üretiminden % 19 pay almaktadır. Taş çekirdekli meyve grubunun, meyve üretimimiz içindeki payı ise % 19 olup, kiraz, kayısı, erik ve şeftali bu grubu temsil eden meyveler olarak dikkat çekmektedir. Dünya üretiminde birinci sırada yer aldığımız kiraz, en çok ihracatını gerçekleştirdiğimiz meyve durumundadır (Anon, 2009a).

Soğan, patates, sarımsak gibi yumru bitkiler hariç tutulduğunda, ülkemiz

sebzeler üretiminin % 47'si meyvesi yenen sebzelere ait olup domates, biber, kavun, karpuz, patlıcan ve hıyar ekonomik anlamda bu grubu temsil eden en önemli sebzelerdir. Ülkemiz; biber, domates, hıyar ve taze fasulye üretiminde dünya üçüncüsü konumundadır. Dünya toplam domates üretiminin % 6.6' ısı, biber üretiminin % 7.4'ü, karpuz üretiminin % 4.5'i, hıyar-kornişon üretiminin % 4.4'ü, soğan üretiminin % 3.2'si ve patates üretiminin % 1.7'si, ülkemiz tarafından karşılanmaktadır (Anon, 2009a).

2007 yılında % 16,3 oranında artarak 11,4 milyar dolar seviyesine ulaşan tarım sektörü ihracatında, toplam ihracatımız içerisinde en yüksek paya sahip beş alt sektör sıralaması aşağıda yer almaktadır (Anon, 2009b).

Çizelge 2.3. 2007 Yılına ait Çeşitli Ürün Gruplarının Toplam İhracattaki Payları

Ürünler	% Pay	Değer
Hububat, Bakliyat, Yağlı Tohumlar	%2,6	2,8 milyar dolar
Ağaç Mamulleri ve Orman Ürünleri	%2,0	2,1 milyar dolar
Yaş Meyve ve Sebze	%1,4	1,5 milyar dolar
Meyve, Sebze Mamulleri	%0,9	1,0 milyar dolar
Kuru Meyve ve Mamulleri	%0,9	0,9 milyar dolar

Yaş meyve, sebze ve narenciye ihracatı 2007 yılında % 27,8 oranında artarak 1,5 milyar dolara ulaşmıştır. Gruplar içerisinde 553,1 milyon dolar ihracat ile taze sebze ilk sırada yer almıştır. Taze sebze ihracatında, geçen yıla göre miktarda % 45, değerinde ise % 62 oranında bir artış olmuştur. Taze meyve ürün grubunda ise, miktarda % 1'lik

azalma, değerde ise % 22'lik bir artış ile 403,7 milyon dolarlık ihracat gerçekleştirilmiştir (Anon., 2009b).

Yaş meyve, sebze ve narenciye sektöründe 2007 yılında en fazla ihracatı yapılan ürün 316,9 milyon dolar ile domates olmuştur. Bunu 197,9 milyon dolar ile limon takip etmiştir. Ülke bazında ise değerde 501,1 milyon dolar ve miktarda 713,4 bin ton ile Rusya Federasyonu ilk sırada yer alırken Almanya, Romanya, Ukrayna ve Suudi Arabistan değer bazında en fazla ihracat yapılan diğer ülkeler olarak sıralanmaktadır. Bulgaristan en önemli değişim gösteren ülke olarak dikkat çekmektedir. Yaş meyve sebze ve narenciye sektörünün Bulgaristan'a ihracatı % 190 artarak 48,4 milyon dolara ulaşmıştır (Anon, 2009b).

Türkiye geneli yaş meyve ve sebze ihracatında, coğrafi yakınlık, pazar potansiyeli, vb. nedenlerin etkisiyle, Rusya Federasyonu, Ukrayna ve AB ülkeleri ana pazarlar olmayı sürdürmektedir. Sektör ihracatının %22'si Rusya Federasyonu'na gerçekleştirilmektedir. 2008 yılı ikinci tahminine göre sebze ürünleri üretim miktarı 27,2 milyon ton, meyve ürünleri üretim miktarı ise 15,5 milyon tondur. Yaş meyve sebze ihracatının dolar bazında toplam ihracata oranı %2,37'dir. 2008 yılında yalnızca yaş meyve sınıfında 457.632 ton, yaş sebzede ise 1.052.114 ton'luk ihracat yapılmış olup, bu miktarın ülkemizdeki toplam üretime oranı %5,5'dir. Bu durum, asıl olarak yaş meyve ve sebzelerin büyük bölümünün iç piyasada tüketildiğine işaret etmekte ve yurtiçi izleme çalışmalarının önemi ve gerekliliğini bir kez daha gözler önüne sermektedir (Anon, 2009b).

2.7. Pestisit Kalıntıları ile İlgili Yasal Düzenlemeler

Pestisitler, yüksek toksisite ve tarımsal uygulamalarda yaygın biçimde kullanılıyor olmaları nedeni ile düzeyleri kontrol edilmesi gereken önemli bir kimyasal gruptur. Halk sağlığının korunması ve ticaretin düzenlenmesi amacıyla gıdalarda maksimum kalıntı limitleri belirlenmiştir. Bu amaçla, pestisit analizlerinde kullanılacak analitik metotların, oldukça düşük seviyelere inebilmesi, hem doğru tanımlama, hem de

güvenilir sonuçlar verecek nitelikte olması gerekmektedir (Hiemstra and Kok, 2007).

Ülkemizde zirai ilaçların ruhsatlandırılması Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü'nce yapılmaktadır. Genel Müdürlüğün hedefleri arasında mevcut sorunun giderilmesine yönelik geliştirilmiş, dar spektrumlu, düşük dozlu, faydalı böcekleri öldürmeyen ilaçların kullanımını yaygınlaştırmak ve çevre dostu alternatif yöntemler geliştirmek, aynı zamanda erken uyarı sistemlerini yaygınlaştırmak bulunmaktadır (Anon, 2009c).

Türkiye'de yürütülmekte olan bitki koruma hizmetlerinde kullanılan kimyasalların kayıt altına alınması ve izlenmesi, çevre ve tüketici sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. 04.11.2008 tarih ve 27044 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe giren "Bitkisel Üretimde Kullanılan Kimyasalların Kayıt Altına Alınması ve İzlenmesi Hakkında Yönetmelik" ile bitkisel ürünlerin üretiminden pazarlama aşamasına kadar geçen süreçte kullanılan bitki koruma ürününün, zirai mücadele teknik talimatlarına ve diğer kimyasalların teknik tavsiyelerine uygun ve kontrollü olarak kullanılması, Türk Gıda Kodeksi ve kalıntı değerlerine uygun bitkisel ürün arzı, tüketici sağlığı ve çevrenin korunması ile ürünlerde izlenebilirliğin sağlanması hedeflenmektedir. Yönetmelikle birlikte üreticilere, üretim aşamasında kullanılan bitki koruma ürünü ve diğer kimyasallar için kayıt tutma zorunluluğu getirilmiş, ürün kimliği olmayan ürünlerin satışa sunulamayacağı hükme bağlanmıştır. Söz konusu Yönetmeliğin sera ve örtü altı üretimine ilişkin hükümleri 4 Kasım 2008 tarihinde; ticarete konu olan taze meyve ve sebze ürünlerine ilişkin hükümleri ise 1 Şubat 2009 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Yönetmeliğin temeli, ihracat amaçlı veya iç piyasaya arz edilen ürünlerin izlenebilirliğinin sağlanması olduğundan, üreticilerin kimlik, üretim yeri, üretim parseli, üretim deseni ve işletmeye ilişkin diğer bilgilerinin kayıt sistemine girişinin sağlanması sistemin ilk adımını oluşturmaktadır (Anon,2009c).

Türkiye'deki gıda güvenliği ve kontrol sisteminin yeniden yapılandırılması ve güçlendirilmesi eşleştirme projesinde 10. Bileşen olan, gıda ve yem için hızlı alarm sistemi (RASFF)'nin oluşturulması, denetim sonuçlarının daha hızlı bir şekilde sahada kullanılmalarına olanak sağlayacaktır (Anon, 2009c).

Bitki koruma ürünlerinin, tavsiye dışı kullanımının önlenmesi ve izlenebilirliğinin sağlanması amacıyla, barkotlu ambalajlarla satışa sunulması şeklindeki uygulamaya 2004 yılı Temmuz ayında başlanmıştır. Bu sistemin uygulamaya konması ile İl Müdürlüklerinde görevli teknik elemanlarca düzenli olarak yapılan bayi kontrollerinde; bitki koruma ürünlerinin hangi üründe kullanılmak üzere, hangi çiftçiye, ne miktarda satıldığı kontrol edilerek, ürünlerin tavsiye dışı konularda ve dozlarda kullanımı önlenmekte ve böylece özellikle ihraç edilen ürünlerde tespit edilen kalıntı probleminin önlenmesi sağlanmaktadır (Dursun, 2007).

11.10.2007 tarih ve 26670 sayılı resmi gazetede yayımlanan “Bitki Koruma Ürünlerinin Toptan ve Perakende Satılması ile Depolanması Hakkında Yönetmelik” ve 12.02.2009 tarih ve 27139 sayılı resmi gazetede yayımlanan “Bitki koruma Ürünlerinin Reçeteli Satış Usul ve Esasları Hakkında Yönetmelik” ile bu ürünlerin satışında kimlerin yetkili olduğu belirlenerek, tarım ilacı kullanımının, kademeli olarak kontrollü hale getirilmesi ve tavsiye dışı kullanımların önlenmesi amaçlanmaktadır (Anon, 2009 c).

2.8. Moleküler Baskılama

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 konusunda araştırmalar yapmış ve seçiciliğin katkı maddesinin kimyasal yapısının sonucu olarak yapısal değişiklikler oluşturduğunu belirtmiştir.

Moleküler baskılamanın ilk örnekleri olan, sentetik organik polimerler, birbirinden bağımsız olarak Takagashi, Klotz, Wulff, ve Sarhan tarafından 1972 yılında sunulmuştur (Takagishi and Klotz, 1972; Wulff and Sarhan, 1972). Wulff, ilk defa kovalent baskılama yöntemini öne sürmüştür (Wulff, et al., 1977). Daha sonraki çalışmalarda Mosbach tarafından kovalent baskılamaya göre daha kolay olan ikincil etkileşimlere dayanan kovalent olmayan baskılama yöntemi geliştirilmiştir (Mosbach, and Arshady, 1981).

S. Hjerten, J.L. Liao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada miyoglobin molekülü baskılanarak elde edilen polimerler kolon dolgu maddesi olarak protein adsorpsiyonunda denenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Hjerten, et al., 1997).

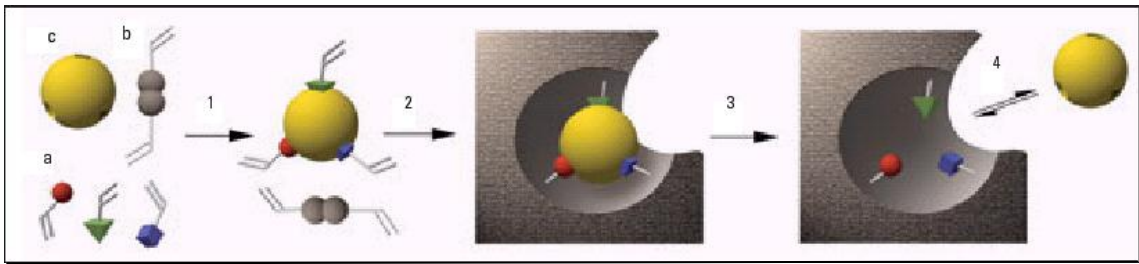
Nagahori ve S. Nishimura tarafından sentezlenen glikoproteinlerin monomer olarak kullanıldığı MIP'ler model lektin olarak Concanavalin A (Con A) adsorpsiyonunda kullanılmıştır (Nagahori and Nishimura, 2001).

K. Mosbach ve grubu tarafından 1990 yılında yapılan çalışmada amino asit türevleri kullanılarak metakrilat bazlı MIP'ler sentezlenmiş ve bunların HPLC'de kullanımına yönelik olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Andersson, et al., 1990).

Moleküler baskılama tekniği, bir kalıp molekülü etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle düzenlenmesi ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile kimyasal fonksiyona sahip katı malzemelerin oluşturulmasını amaçlamaktadır. İşlem sonrasında kalıp molekülün uzaklaştırılması ile yapıda kalıp molekülüne özgü oyuk bölgeler oluşmakta ve ayırma, kimyasal tayin ve kataliz gibi işlemler için ideal bir malzeme elde edilmektedir (Wulff, 1995; Mosbach and Ramstrom, 1996; Lu, et al., 2002).

Moleküler baskılama işlemi, Şekil. 2.1 de özetlendiği üzere üç basamaktan oluşur. İlk basamakta baskılanacak molekül (c) ile fonksiyonel monomer(ler) (a) etkileşerek bir kompleks oluştururlar. İkinci basamakta bu kompleks yapı, işlevsel monomer üzerinden (b) polimerleştirilir. Polimerizasyon gerçekleştikten sonra

baskılanan molekül, yıkama işlemiyle polimerik yapıdan uzaklaştırılır. Böylelikle geride baskılanmış bağlanma bölgelerine sahip bir polimer kalır. Artık bu polimer hedef molekül için yüksek seçicilik ve ilgiye sahiptir. Örneğin, hedef molekülü içeren bir karışım, baskılanan polimer ile etkileşecek olursa, sahip olduğu bağlanma bölgeleri nedeniyle yalnızca hedef molekülü tanıyarak ona bağlanacak ve böylelikle hedef molekülün karışım ortamından uzaklaştırılması, yani saflaştırılması sağlanacaktır (Haupt, 2003).



Şekil 2.1. Moleküler baskılama işleminin şematik gösterimi

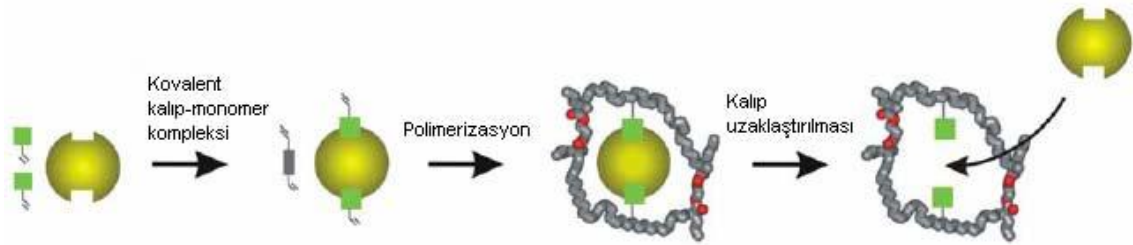
İlk basamakta, fonksiyonel monomer ve kalıp molekül kovalent olarak yada non kovalent etkileşimlerle bağlanabilir. Bu bakımdan moleküler baskılama işlemi kovalent ve non-kovalent moleküler baskılama olarak iki gruba ayrılabilir. Her iki moleküler baskılama tipinin özellikleri, avantaj ve dezavantajları aşağıda açıklanmıştır.

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP),

- 1) Doğal reseptörlere yakın ölçüde seçicilik ve afiniteleri,
- 2) Doğal moleküllere göre kararlılıklarının yüksek olması,
- 3) Hazırlanmalarının ve birçok farklı uygulamaya uyarlanmalarının kolay olması özellikleri nedeniyle yoğun araştırmalara konu olmaktadır (Yan and Ramstrom, 2005).

2.8.1. Kovalent yaklaşım

Polimerizasyon işleminden önce fonksiyonel monomer ile kalıp molekül birbirlerine kovalent bağlarla bağlanır. Polimerizasyon işleminden sonra kovalent bağlar kırılır ve kalıp oluşturmak amacıyla polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerlerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur (Shea and Dougherty, 1986; Molinelli, 2004). Şekil 2.2’de kovalent moleküler baskılama yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü

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 metakrilik asit ve 4-vinil piridin fonksiyonel monomerleri kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda kovalent baskılamayla hazırlanan polimer için kolesterol 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 bulmuşlardır. 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).

2.8.2. Kovalent yaklaşımın avantajları

Monomer-kalıp molekül kompleksi oldukça kararlıdır, sitokiyometrik oranlarda gerçekleşir ve homojen bir dağılım sağlar. Polimerizasyon koşulları yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH ve polar solventler için istenildiği gibi uygulanabilir, çünkü konjugatlar kovalent bağlarla oluşturulmuş ve oldukça kararlıdır (Ikegami, et al., 2004).

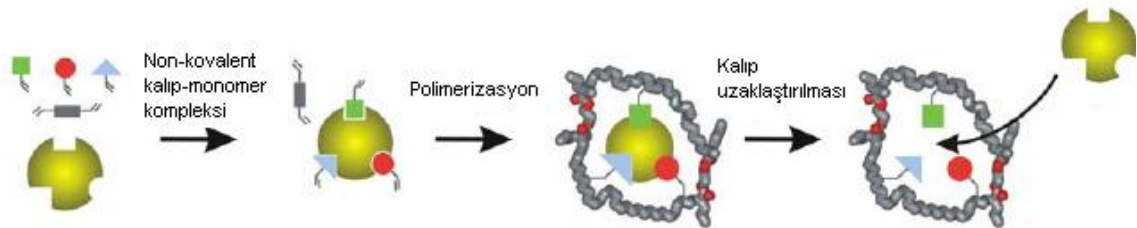
2.8.3. Kovalent yaklaşımın dezavantajları

Kovalent yaklaşımın dezavantajlarının çokluğu nedeniyle bu yaklaşımın kullanımı daha sınırlıdır. Monomer-kalıp molekül konjugatının sentezinde sık sık sorunlar çıkabilir ve sentez prosesi pek ekonomik değildir. Hedef molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı sınırlıdır (Kriz, et al., 1997; Sellergen, et al., 1988). Ayrıca polimeri kullanarak kalıp tanıma basamağında kalıp ile polimer arasında kovalent bağ oluşumu genellikle yavaş bir basamakta gerçekleştiği için ve kromatografik ayırmalarda polimer sabit fazı ve analit arasında hızlı bir etkileşim gerçekleştiğinden zayıf kromatografik sonuçlar elde edilir. Kovalent bağ oluşumu nedeniyle bağlanma kinetikleri yavaştır (Caro, et al., 2002; Steinke, et al., 1995).

2.8.4. Non-kovalent yaklaşım

Fonksiyonel monomer ile kalıp molekülün bağlanması non-kovalent (hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağı oluşumu gibi) etkileşimlerle gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra uygun çözücülerle kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler nonkovalent etkileşimlerle bağlanır (Molinelli, 2004; Ersöz vd., 2005).

Şekil 2.3’de Non-kovalent moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.3. 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).

2.8.5. Non-kovalent yaklaşımın avantajları

Günümüzde pek çok araştırmacı baskılanmış polimer hazırlamak için nonkovalent yaklaşımı tercih etmektedir (Sellergen, et al., 1988; Zhong et al., 2001). Non-kovalent yaklaşım polimerizasyon öncesinde non-kovalent etkileşimlerle kalıp molekül etrafında fonksiyonel monomerlerin düzenlenmesine imkan tanıdığından basit ve sorunsuzdur. Kovalent monomer-kalıp konjugatının sentezine gerek yoktur ve kalıp monomer kompleksi oluşturmak için farklı bağlanma etkileşimleri kullanılabilir. Non kovalent bağlanma kinetiği kovalent bağlanmayla kıyaslandığında enzim-substrat bağlanmasına benzer (Sellergen, et al., 1988). Polimerizasyondan sonra kalıp molekül polimerden kolayca uzaklaştırılır, çünkü non-kovalent etkileşimler daha zayıftır. Hedef molekülün bağlanma kinetiği hızlıdır. Baskılanmış polimerler, kalıp molekülün yapısı ve reaktivitesi hakkında spesifik bilgi gerektirmeksizin hazırlanabilir.

2.8.6. Non-kovalent yaklaşımın 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. Non-kovalent polimerlerde bağlanma bölgelerinin dağılımı heterojendir. Bu da non-spesifik bağlanmalara ve kalıp molekülün zayıf moleküller tanımasına sebep olabilmektedir (Katz and Davis, 1999; Dong, et al., 2002). Eğer hazırlanan polimerler kromatografi çalışmalarında kullanılırsa pik genişlemesine neden olabilir (Mallik, et al., 1994; Yoshizako, et al., 1988). Görüldüğü gibi her iki yöntemin de birbirlerine göre üstünlükleri vardır. Yöntemin seçimi hedef molekülün çeşidine, yapısına, seçiciliğin derecesine, zamana ve maliyete göre değişmektedir.

2.9. Moleküler Baskılama Sisteminin Bileşenleri

Baskılama sistemi çok bileşenli bir sistemdir. Bu sistemin başarılı olması için tüm bileşenlerin ve bu bileşenlerin bağıl oranlarının itina ile belirlenmesi gerekir (Sellergren, 1989). Hedef molekül, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ve çözücü bu sistemin başlıca bileşenleridir (Sellergren and Shea, 1993). Bu faktörlerin yanı sıra tepkime sıcaklığı (O'Shannessy, et al., 1989) ve basıncı (Sellergren and Shea, 1997) da baskılama sürecini ve oluşan baskılı polimerlerin özelliklerini etkileyen diğer faktörlerdir.

2.9.1. Moleküler baskılamada kullanılan hedef moleküller

Moleküler baskılama sisteminde ilaçlar (Fischer, et al., 1991; Vlatakis, et al., 1993; Kempe and Mosbach, 1994; Sellergren, 1994; Andersson, et al., 1995; Tanabe, et al., 1995), aminoasitler (Andersson and Mosbach, 1990; Ramström, et al., 1993; Kempe and Mosbach, 1994), karbohidratlar (Wulff, 1985; Mayes, et al., 1994; Nilsson, et al., 1995; Hansen and Fazal, 2006; Kofinas and Parmpi, 2004; Güven vd., 2007; Kovensky,

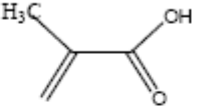
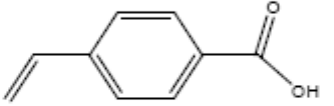
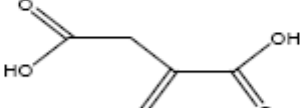
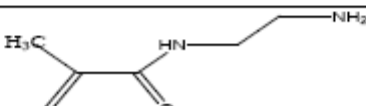
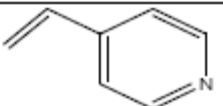
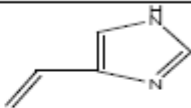
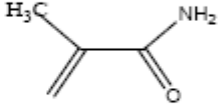
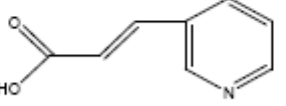
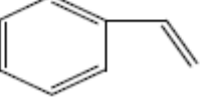
et al., 2008), proteinler (Glad, et al., 1985; Kempe and Mosbach, 1995; Venton and Gudipati, 1995), nükleotid bazlar (Shea, et al., 1993), hormonlar (Ramström and Mosbach, 1996; Andersson, et al., 1996), pestisit (Siemann, et al., 1996; Muldoon and Stanker, 1995; Matsui, et al., 1995) ve koenzimler (Andersson and Mosbach, 1989) gibi çok çeşitli moleküller farklı uygulamalar için hedef molekül olarak kullanılmıştır.

Küçük moleküllerin yanı sıra hücre ve kristal yapılar da baskılamada hedef olarak kullanılan yapılardır (Mosbach and Ramström, 1996; D'Souza, et al., 1999).

2.9.2. Moleküler baskılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan fonksiyonel monomerler

MIP'de kalıp molekül ile fonksiyonel monomerler arasındaki geri bağlanma basamağı çok önemli olduğu için fonksiyonel monomerlerin seçimi oldukça önemlidir. Fonksiyonel monomer için anahtar eleman, etkileşimin gerçekleşmesi için uygun bağlanma bölgesinin sayısıdır. MIP'lerin sentezinde en çok kullanılan fonksiyonel monomerlerin listesi çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Moleküler baskılı polimer sentezinde kullanılan bazı fonksiyonel monomerler (Ramström, et al, 1993).

Fonksiyonel Monomer	Monomrın Açık yapı formülleri	Asidik bazık veya nötral karakteri
Metakrilik Asit (MAA)		Asidik
p-vinilbenzoik asit		Asidik
İtakonik 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

2.9.3. Moleküler baskılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlayıcılar

Baskılı polimerler hazırlanırken bir diğer önemli nokta çapraz bağlayıcının seçimidir. Çapraz bağlayıcı, kalıbın polimerden uzaklaştırılmasından sonra kararlı ve

hedef molekülün şeklini ve boyutunu hafızasında tutan polimerik yapı oluşturmak için kullanılır (Idziak, et al., 2001). Ayrıca ağ yapıda bulunan oyukların boyut kontrolünün sağlanmasında da önemli bir rol alır (Djourelou, et al., 2007). Çizelge 2.5 'de yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcıların listesi verilmiştir.

Polimerik ağ yapı içinde oluşturulan ve seçimliliği etkileyen oyukların boyutu ve sayısı farklı çapraz bağlayıcı/fonksiyonel monomer oranları kullanılarak kontrol edilebilir (Dickert and Hayden, 1999).

Çizelge 2.5. 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)	

2.9.4. Moleküler baskılamada kullanılan çözücüler

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

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

2.9.5. Moleküler baskılamada kullanılan başlatıcılar

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

2.10. Moleküler baskılı polimerlerin uygulama alanları

MIP'ler polimerler farmakolojik, analitik, biyolojik seçici moleküller tanıma alanlarında ve kontrollü salınım sistemlerinde yoğun bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır (Zhong, et al., 2001). Sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler

elektrokromatografi ve katı-faz ekstraksiyon gibi analitik tekniklerde kullanımı sürekli artmaktadır (Haupt, 2001). Bir diğer uygulama alanı ise sensörlerde tanıma elemanı olarak kullanılmaktadır (Spegel, et al., 2002).

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, et al., 2000; Fujimoto, 2002).

Amino asit, ilaç, karbohidratlar 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 (Ramström, et al., 1996). Ayrıca optik saflıkta bileşiklere duyulan ihtiyacın artmasına karşın rasemik karışımların ayrılmasında da sabit faz olarak kullanılmışlardır (Anderson, et al., 1984; Kempe and Mosbach, 1995).

Kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi ve katı faz ekstraksiyonu gibi analitik tekniklerde de moleküler baskılı polimerlerin kullanımına yönelik çalışmalar sürekli artmaktadır (Olsen, et al., 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 sensörlerde tanıma elemanı olarak kullanılmalarıdır (Spégel, et al., 2003). Sensörler, ortamdaki analite karşı elektriksel ya da optik tepkiler verebilen tanıma bölgeleri içerir. Birçok sensörler 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 özgül 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 aminoasit türevleri, ilaçlar ve seker türevleri için (Kriz and Mosbach, 1995; Fischer, et al., 1991), antikor-algılayıcı benzeri olarak steroidler, proteinler ve protein analogları için (Kriz, et al., 1997; Haupt and Mosbach, 2000; Haupt, 2003; Denizli, et al., 2008), atrazin gibi herbisitler için (Piletsky, et al., 1995), organik reaksiyonlarda enzim benzeri olarak (Wulff, 2002; Brüggemann, 2001) ve iyon seçici absorbanlar olarak (Denizli, 2008; Ren, 2008; Su, 2008) çeşitli türlerdeki algılayıcılarda başarıyla kullanılmışlardır (Yu and Mosbach, 1997).

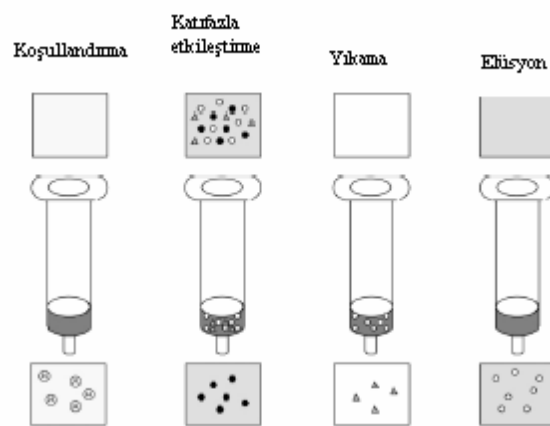
Kontrollü salım sistemlerinde de baskılı polimerler kullanılmıştır (Allender, et al.,2000; Suedee, et al., 2002). Baskılı polimerlerin sıcaklık, pH, ışık gibi değişikliklere duyarlılığından yararlanılarak salımın belli bir zaman ve yerde gerçekleşmesi sağlanmış olur. Ayrıca çeşitli ilaçların sentezinde,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

2.11. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı-faz ekstraksiyonu (SPE) kompleks matrikslerin veya düşük derişimli analitlerin analizlerinde kullanılan bir önderiştirme veya ayırma tekniğidir. SPE sıvı fazdaki analitin katı fazın aktif alanlarına transferi temeline dayanır. Bu transfer sıvı faz, analit ve katı faz arasında optimum koşulların seçilmesiyle hızlanır. Katı faz üzerine sorbent olan analit uygun bir element yardımıyla katı faz yüzeyinden desorbe olur. SPE'de analit sulu faz ile katı faz arasında adsorbsiyon, birlikte çöktürme, kompleks oluşum ve diğer kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesiyle dağılır (Rao, et al., 2004).

Katı faz ekstraksiyonu tekniği ile ilk olarak 1970'lerin ortasında tanışılmış, 1978 yılında ticari olarak hazır hale getirilmiştir. Şimdilerde ise katı faz ekstraksiyonu kasetleri ve diskleri gibi birçok malzemeler geliştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyonunda sorbent seçimi önemlidir. C-18 bağlı silikalar ve stiren/divinil benzen kopolimerler en sık kullanılanlardır (Piko, et al., 2000; De La Pena, et al., 2003).

Katı faz ekstraksiyonu temel olarak sıvı örneğin bir adsorban içeren tüp, disk ya da kolondan geçirilmesiyle gerçekleşir. Örnek katı faz üzerinden tamamen geçtikten sonra alıkonan analit uygun bir çözücü ile uzaklaştırılır. SPE dört basamakta uygulanır. İlk aşamada katı faz uygun bir çözücü ile koşullandırılır. Bu işlemle katı faz yüzeyindeki safsızlıklar uzaklaştırılır ve kolon içindeki hava giderilmiş olur. İkinci aşamada ise analit katı faz üzerinden geçirilir. Bu aşamada analitin bulunduğu matriks bileşenlerinden bir kısmı da tutunabilir. Üçüncü aşamada ise katı faz düşük elüsyon şiddetine sahip ve katı faz yüzeyine matriks bileşenlerinin uzaklaşmasını sağlayan bir çözücüyle yıkanır. Son olarak da analit, matriks bileşenlerinin de aynı anda uzaklaşmasını engelleyen bir çözücü yardımıyla katı faz yüzeyinden elde edilir (Camel, 2003). Şekil 2.4'de katı-faz ekstraksiyonunun basamakları görülmektedir.



Şekil 2.4. Katı-faz ekstraksiyonunda gerçekleşen basamaklar

MIP'in ilk olarak katı-faz ekstraksiyonunda kullanımı oldukça yeni bir yaklaşım olup ilk defa Sellergren ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu grup çalışmalarında, idrar örneğinden pentanamitin ekstraksiyonunu seçici bir şekilde ayıran moleküler baskılanmış polimerler hazırlamışlardır. Daha sonra birçok grup çeşitli matriks ortamından farklı analitleri ayırmak için MIP hazırlayarak katı-faz ekstraksiyonunda kullanmışlardır. MIP'in katı faz ekstraksiyonunda kullanılma dezavantajlarından biri baskılanan analit molekülünün zor uzaklaştırılmasıdır. Yıkama ve elüsyon basamakları seçiciliğin optimizasyonu için en önemli adımdır (Masque, et al., 2002; Sellergren,1999). SPE'nu üçe ayırmak mümkündür (Huck and Bonn, 2000).

- 1- Katı-faz ekstraksiyonu için kolon teknolojisi
- 2- Katı-faz ekstraksiyonu membran teknolojisi
- 3- Katı-faz ekstraksiyonu mikroekstraksiyon teknolojisi

Moleküler baskılanmış polimerler, katı faz ekstraksiyonu ile üç farklı baskılama tekniği ile ve hazırlık için farklı metotlar ile sentezlenebilir.

Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması için en geniş kullanılan teknik non-kovalent baskılamadır (Sellergren, 2001). Bu prosede, kompleks şablonu ve fonksiyonel monomerler nonkovalent etkileşimle birbirini etkileyerek biçimlenir, hidrojen bağı, elektrostatik güçler, Van der Waals etkileri veya hidrofobik ilişkiler gibi. Bu non-kovalent baskılama birkaç avantajı, kolay monomer kompleksi hazırlama ve polimerden kolay uzaklaştırma, moleküler baskılanmış polimerlere hızlı bağlanma ve bunların hedef moleküllere muhtemel uygulamasını içerir (Komiya, et al, 2003).

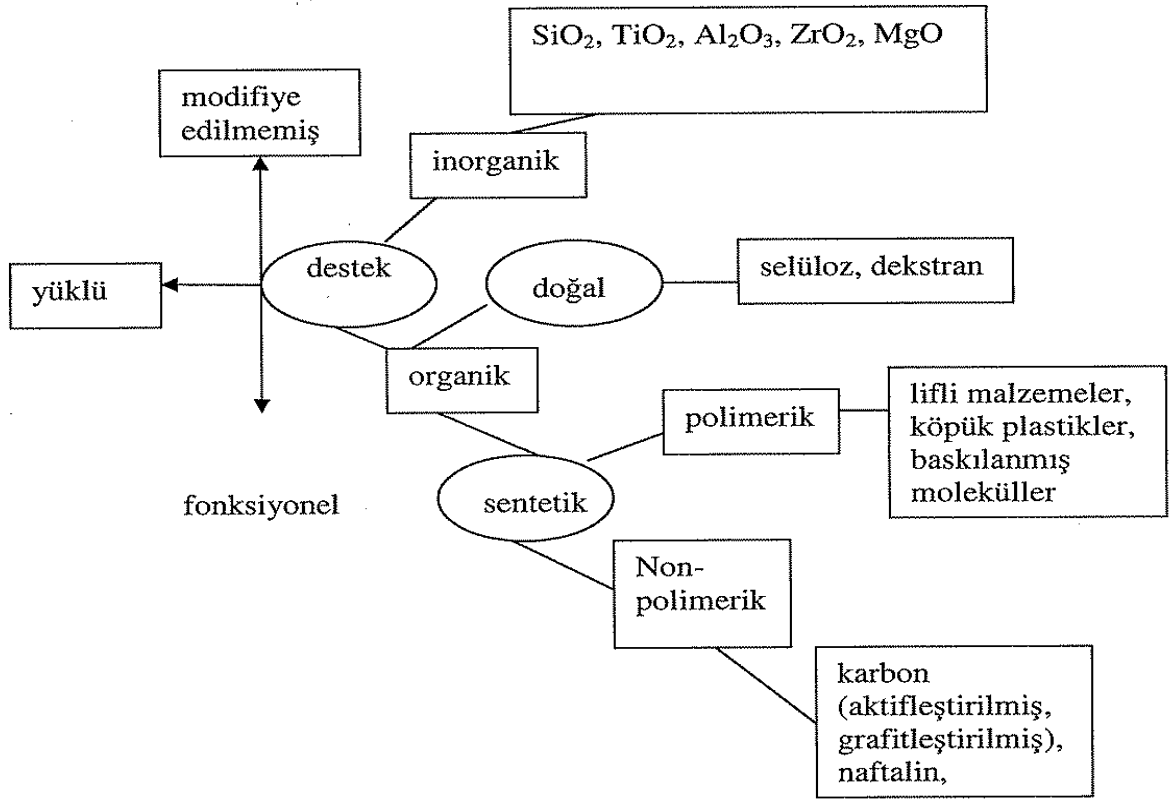
Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanması için diğer bir teknik kovalent baskılamadır. Kompleks, fonksiyonel monomer ve polimerizasyon öncesi yapının kovalent bağlantısı oluşturulur. Uzaklaştırmadan sonra yapı kimyasal reaksiyon ile uzaklaştırılır. Bu tekniğin en önemli avantajları monomer/yapı kompleksleri stokiyometrik ve dengede olması ve polimerizasyon durumlarının farklılıklarının kullanılabilir olmasıdır (Wulff and Sarhan, 1972). Yazık ki monomer/yapı

komplekslerinin sentezi zahmetli ve daha az ekonomiktir. Ayrıca ayrılma yavaştır ve yapıya bağlanma kısıtlıdır (He, et al, 2007).

Üçüncü teknik ise kovalent ve non-kovalent baskılamının birleşimidir. Bu semi kovalent baskılama olarak bilinir. Bu teknikte polimerlerin hazırlanması kovalent baskılamaya benzerken, konuk bağlanmada non-kovalent etkileşimleri kullanılır (Whitcombe, et al, 1995). Bundan dolayı semi-kovalent baskılama, kovalent ve non kovalent tekniklerinin önemli avantajlarını bünyesinde birleştirir. Dengede olma ve stokiometrik kompleks oluşu kovalent baskılamadan, hızlı konuk bağlanması non kovalent baskılamadan gelir (He, et al., 2007).

Katı faz ekstraksiyonu, pestisit ve pestisit indirgenme ürünlerinin eşzamanlı multianalitik belirlenmesi sıvı kromatografisi art arda kütle spektrometrisi (LC-MS/MS) kombinasyonu içinde başarı ile yapılmıştır (Hogenboom, et al., 2000; Asperger, et al., 2002; Freitas, et al., 2004; Kampioti, et al., 2005). Bunun avantajları otomasyon, zaman ve çalışma kurtarma ve üretilebilirlik düzeltme, doğruluk ve seçicilik içerir. Katı faz ekstraksiyonu ile LCMS/MS birlikteliği, pestisitlerin geniş oranlı analiz için bebek yiyeceklerinde (Leandro, et al., 2006), sütte (Bogialli et al., 2006), toprak örneklerinde (Ib'anez et al., 2005), insan idrarında (Olsson et al., 2004), yiyecek (Schermerhorn et al., 2005) ve meyve sularında (Grujic et al., 2005) incelenmiştir (Rodrigues et al., 2007).

Katı faz sorbentleri; inorganik-bazlı olanlar [silika jel (SiO_2), alumina (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO) ve diğer oksit türleri], organik bazlı olanlar [doğal polimerler olduğu kadar sentetik polimerler, iyon baskılı polimerler], inorganik-organik hibrit materyaller [C18-silika] olarak sınıflandırılabilir (Rao, et al., 2006). Şekil 2.5.'de katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentler gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentler (Rao et al., 2006).

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

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

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

Ersöz ve arkadaşları çalışmalarında sulu çözeltilerden Ni(II) iyonu için önderiştirme ve seçici ayırım sağlayacak katı faz ekstraksiyon kolonu, moleküler baskılama temel alınarak hazırlanmıştır. Çalışmada nikel baskılanmış mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve seçicilik çalışmaları, Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} yarışmacı iyonlara karşı yapılmıştır. Ayrıca Ni^{2+} baskılanmış katı faz ekstraksiyon dolgulu kolon sistemiyle deniz suyunda nikel tayini yapılmıştır (Ersöz vd., 2004).

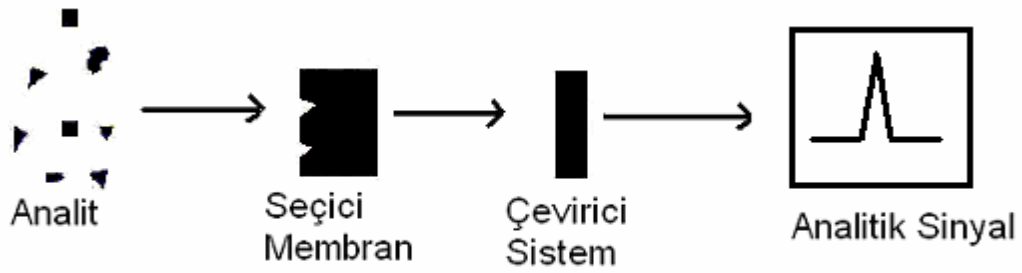
Zhu ve arkadaşları çalışmalarında bir organofosforlu pestisit olan monocrotophos ile moleküler baskılı polimer yöntemi kullanılarak katı faz ekstraksiyonu (MISPE) süreci içeren su ve toprak örnekleri organofosforlu pestisit analizi için analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Moleküler baskılı polimer (MIP) ile katı faz ekstraksiyonu kullanılarak su ve toprağı örneklerinde organik fosforlu pestisitlerin seçici çıkarma işlemiyle başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Zhu, et al., 2005).

2.12. Sensörler

Sensörler fiziksel ortam ile endüstriyel amaçlı elektrik/elektronik cihazları birbirine bağlayan bir köprü görevi görürler. Bu cihazlar endüstriyel proses sürecinde 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 geçen yeni buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadır.

(<http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/sensorler/algilayici.htm>)

Genel olarak bir sensörün çalışma mekanizması aşağıdaki gibi şematize edilebilir.



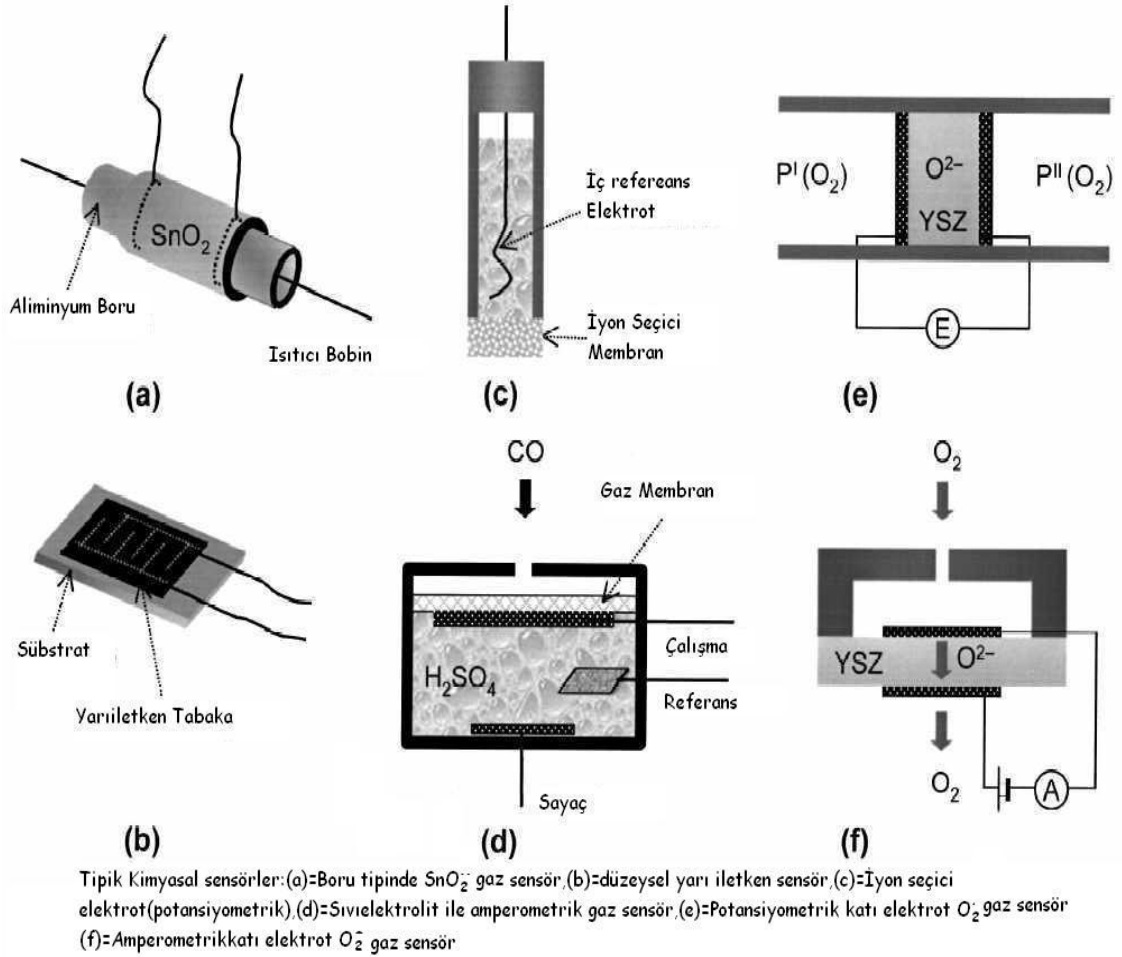
Şekil 2.6. Bir Sensörün Çalışma Mekanizması

2.13. Kimyasal Sensörler

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

Kimyasal sensörlerin bazı özellikleri;

- Kimyasal sensörlerde; duyarlı bir tabaka analit ile kimyasal etkileşim içindedir.
- Analize maruz bırakıldıktan sonra, duyarlı tabakanın kimyasında bir değişiklik olmaktadır.
- Minyatürize edilebilirler.
- Tek bir fiziksel ya da kimyasal özelliğin ölçülmesi gerekli değildir.
- Aynı kimyasal ölçümler için karşılık gelen eşdeğer aletlerden tipik olarak daha az masraflıdır (Stetter and Penrose, 2002).



Şekil 2.7. Bazı kimyasal sensörlerin şekilleri (<http://www.princetonappliedresearch.com>)

2.14. Kimyasal Sensörlerin Sınıflandırılması

Kimyasal sensörleri birbirinden çok farklı şekilde sınıflandırmak mümkündür. En sık kullanılan sınıflandırma şekilleri arasında ölçülen büyüklüğe göre, kullanım alanlarına göre sınıflandırma sıralanabilir (Stetter and Penrose, 2002).

2.14.1. Ölçülen büyüklüğe göre sınıflandırılması

- Mekanik: Uzunluk, alan, miktar, kuvvet, moment, hız, ivme,
- Termal: Sıcaklık, ısı akışı
- Elektriksel: Voltaj, akım, direnç, kapasitans, frekans,
- Manyetik: Alan yoğunluğu, manyetik moment, geçirgenlik
- Isıma: Yoğunluk, dalga boyu, polarizasyon, faz, yansıtma
- Kimyasal: Yoğunlaşma, içerik, reaksiyon hızı, pH miktarı
(<http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/sensorler/algilayici.htm>)

2.14.2. Kullanım alanlarına göre sınıflandırılması

Kullanım alanlarına göre kimyasal sensörler 4 ana grupta incelenebilir.

A. Optik Sensörler

- İyonik Sensörler
- Gaz Sensörler
- Biyosensörler
- Elektrooptik ve optomekanik Sensörler

B. Kütle Sensörler

C. Elektrokimyasal Sensörler

- Potansiyometrik Sensörler
- Amperometrik Sensörler
- Kondüktometrik Sensörler
- Voltametrik Sensörler

D. Termal Sensörler

2.15. 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 üretildi ve çeşitli numunelere uygulandı. Amperometrik ve potansiyometrik sensörler ile ilgilenilen madde için seçicilik üstündür. Buda elektrokimyasal sensörlerin gelişmesi için önemli bir gelişmedir (Stetter and Penrose, 2002).

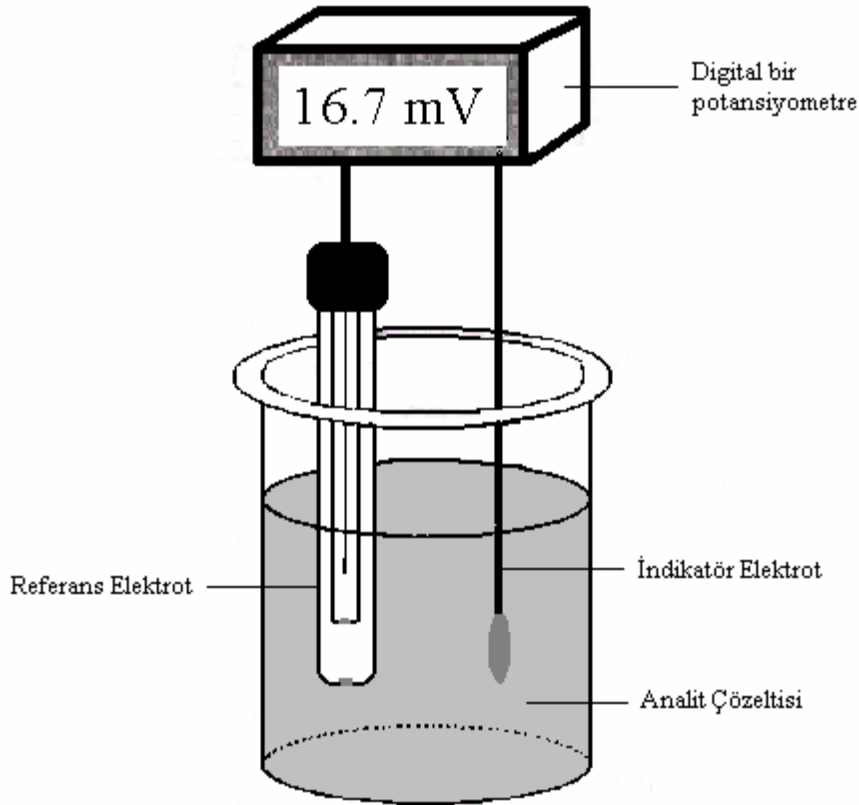
En eski elektrokimyasal sensörler, 1950 yıllarında oksijen ölçümleri için kullanılmıştır. Son yıllarda, sınırlı alan uygulamalarında yanabilen gazlar ve toksik gazların kontrollerinde daha seçici ve yeni elektrokimyasal sensörler geliştirilmiştir (Skoog, et al., 1990).

2.15.1. 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

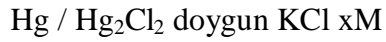
değişimi meydana gelir. Potansiyel değişimi iyonların konsantrasyonu ile ilişkili olduğu için konsantrasyonlarının tayininin yapılmasını sağlar (Oliva, et al., 2001). Şekil 2.8’ de bir potansiyometrik ölçüm sistemi görülmektedir.



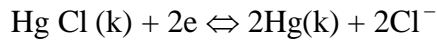
Şekil 2.8. Basit bir potansiyometrik sistem

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).

Kalomel referans elektrot, doygun civa (I) klörür (kalomel) ile temasta olan civadan oluşur ve ayrıca bilinen derişimde potasyum klorür içerir. Kalomel yarı hücreleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:



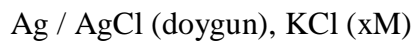
Burada x, çözeltildeki KCl molar derişimini ifade eder. Bu yarı hücrenin elektrot potansiyeli,



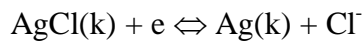
reaksiyonu ile belirlenir ve x ile gösterilen klorür derişimine bağlıdır.

Doygun kalomel elektrot (DKE) kolay hazırlanması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılır ve 25°C'deki potansiyel değeri 0,2444 V'tur.

Gümüş/Gümüş klorür elektrot, en yaygın pazarlanan referans elektrot sistemidir ve gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltilisine gümüş elektrotun batırılmasıyla elde edilir.



Elektrot potansiyeli,



reaksiyonu ile belirlenir.

Gümüş/gümüş klorür elektrotların kalomel elektrotlarda olmayan bir avantajı, 60°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilir olmasıdır (Skoog, et al., 1998).

Potansiyometrik sistemler iyon seçici elektrottaki, iyonik bir reaksiyon nedeniyle oluşan potansiyel değişimini ölçer. Çalışma elektrotunun elektrot yüzeyi seçicilik için modifiye edilmiştir. Potansiyel farkı, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında akımın geçmediği bir anda ölçülür. Ölçülen potansiyel farkı Nernst eşitliği ile ifade edilir ve tanımlanan iyonun (a_i) aktivitesine bağlıdır. Nernst eşitliği bütün potansiyometrik transduserlerin temel prensiplerini oluşturur (Martin, 2001; Lippa, et al., 2001).

Bir elektrotun potansiyel farkı (E) Nernst eşitliğiyle aşağıdaki şekilde verilir. (Skoog, et al., 1998)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_i$$

E = Çalışma elektrodu potansiyeli

E^0 = Standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti, $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T = Sıcaklık, Kelvin (0°C için 273,15 K)

F = Faraday sabiti = ($96486 \text{ J.volt}^{-1}$)

n = Alınan-verilen elektron sayısı veya membrandaki aktif iyon yüküdür.

Potansiyometrik sistemlerin önemli dezavantajı, antikor-antijen bağlanmasından dolayı oluşan potansiyel değişiminin çok küçük olması ve Nernst eşitliğine uygun davranmaması olarak ifade edilmektedir (1-5 mV) (Martin, 2001).

Literatürde az olmakla birlikte potansiyometrik sensörlerle ilgili önemli çalışmalar mevcuttur.

Liang ve arkadaşları çalışmalarında sütteki melamin tespiti için polimerik membran seçici elektrot üzerine çalışmışlardır. Bu seçiciliğin tanınması bir moleküler damgalı polimere dayatmışlardır. Metakrilik asiti fonksiyonel monomer olarak

kullanmışlardır. Membran elektrotun $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ - $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ konsantrasyon aralığında protonlanmış melamin tepkisini ölçmüşlerdir. Ayrıca elektrotun tepki süresinin 16 saniyeden kısa olduğunu belirlemişler ve en fazla 2 ay boyunca kararlı olabildiğini tespit etmişlerdir (Liang, et al., 2009).

D' Agostino ve arkadaşları çalışmalarında atrazin için moleküler baskılı polimer membran senezlemişler ve bunu potansiyometrik sensörde uygulamışlardır. Yaptıkları sistemde asidik çözelti içinde Ph 1,8'den küçük olan hangi atrazin yaygın olarak protonlandığını belirlemişlerdir. Potansiyele karşı logc eğiminin yaklaşık 25 / on mV göstererek atrazine formunun MIP içerisinde de tutulduğunu saptamışlardır. Geniş bir konsantrasyon aralığında (3×10^{-5} ile 1×10^{-3} M) atrazin konsantrasyonu ile membran potansiyelinin arttığını tespit etmişlerdir. Tepki süresi 10 saniyeden az olan sensörün herhangi bir sapma olmadan en az 2 ay kullanılabilir olduğunu açıklamışlardır (D' Agostino, et al., 2006).

Javanbakht ve arkadaşları çalışmalarında bazı ilaçların bileşiminde bulunan hidroksizinin tabletlerde ve biyolojik sıvılarda tanınması ve belirlenmesi amacıyla non-kovalent baskılamaya dayalı bir biomimetik potansiyometrik sensör imal etmişlerdir. Moleküler damgalı polimer şablon molekül olarak hidroksiin dihidroklorür kullanarak, çapraz bağlama ajanı olarak etilen glikol dimetakrilat ve fonksiyonel monomer olarak ise metakrilik asit kullanmışlardır. Yaptıkları sensör yüksek seçicilik ve sulu sistemde duyarlı bir yanıt göstermiş olup 1×10^{-1} M ile 1×10^{-6} M konsantrasyon aralığında sonuç vermiştir. En düşük algılama sınırı 7×10^{-7} M olduğu belirlemişler ve tepki süresini 15 saniye olarak ölçmüşlerdir. Uzun vadede istikrarını en fazla 5 ay olduğunu tespit etmişlerdir (Javanbakht, et al., 2008).

Alizadeh ve arkadaşları çalışmalarında prometazin maddesinin belirlenmesi için moleküler baskılı polemere dayalı bir potansiyometrik sensör hazırlamışlardır. Yaptıkları sensörün farklı monomerler tiplerine etkisini incelemişlerdir. Vinilbenzen ve divinilbenzen membran ile yapılan elektrotların metakrilik asit-etilen glikol dimetakrilat yada vinilbenzen-etilen glikol dimetakrilat membran ile yapılan elektrotlardan daha iyi performans gösterdiğini bulmuşlardır. Vinilbenzen -

divinilbenzen MIP ile 1.0×10^{-1} M ile 1.0×10^{-6} M geniş bir konsantrasyon aralığında elektrot sonuç vermiş en düşük algılama sınırı 7.0×10^{-7} M olduğu belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarla elektrotların yüksek performans ve tatmin edici bir uzun vadeli istikrar ile en fazla 5 ay kullanılabilceğini tespit etmişlerdir (Alizadeh, et al., 2010).

2.15.2. Potansiyometrik sensörün özellikleri

Elektrokimyasal hücredeki analiti algılayan sisteme sensör adı verilir. Potansiyometrik sensörlerin bir takım özellikleri vardır. Bunlar;

- Sensörün ömrü soğuk çevrelerde (60 F altında) 3 ila 20 ay arasındadır.
- Sıcak ortamlarda çalışma ömrü 1 yıldan kısadır.
- Yüksek konsantrasyondaki çözeltilerde sensör tükenebilir.
- Katı-hal sensörlerine göre daha sık test edilmelidir.
- Genel olarak ölçümlerden hemen önce sensör test yapılmalıdır.

Potansiyometrik sensörlerin kullanılmasının bir takım avantaj ve dezavantajları da vardır (Skoog, et al., 1998).

Avantajları arasında;

- Elektrokimyasal ölçümleri yaparken son derece küçük hacimlerle çalışılabilir.
- Elektrokimyasal hücreden elde edilen sinyaller elektrikseldir. Bunun için proseste bir elektrikselsinyal dönüşümü olmasına gerek yoktur.
- Basit ve ucuz alet kullanılmaktadır.

Dezavantajları;

- Referans elektrot zorunludur.
- Atomik emisyon spektroskopisi, kromatografi gibi analitik tekniklerle kıyaslandığında seçicilikleri azdır.

2.16. Polimerik Sorbentde Adsorplanan Molekül Miktar Tayini

Molekülün polimerik partikül tarafından adsorplanması, metal çözeltisi ve polimerik sorbentin bir süre karıştırılması ile gerçekleştirilir. Karışma süresi sonunda çözelti ve polimerik partikül santrifüjlenerek ayrılırlar. Çözeltide kalan molekül UV/GB spektrofotometresi ile tayin edilir.

2.16.1. Absorpsiyon spektrumları

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

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

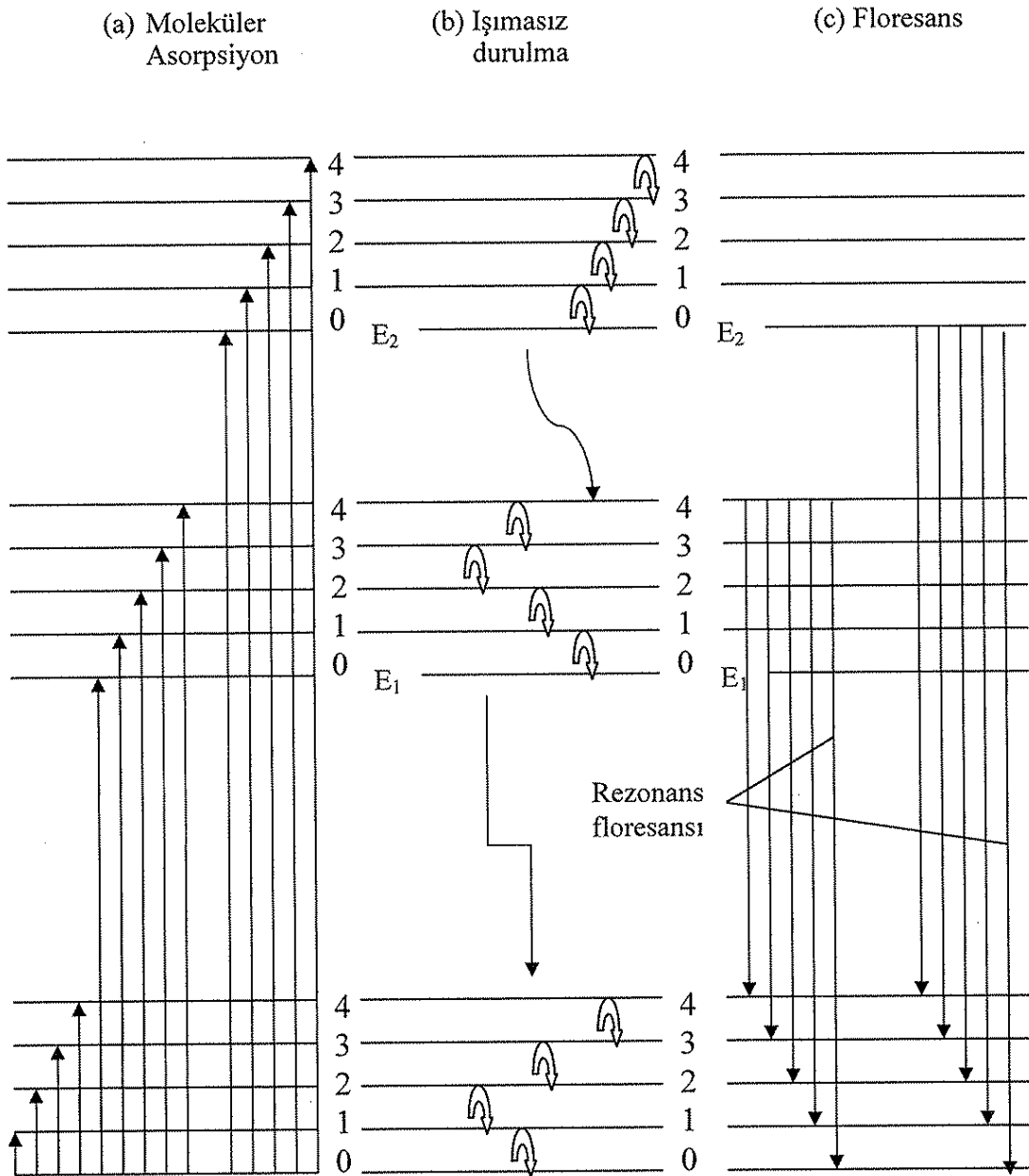
$$T = P / P_0$$

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

2.16.1.1. Moleküler absorpsiyon

Moleküler, ultraviyole, görünür ve infrared ışınları ile uyarıldıkları zaman kuantlanmış üç tip geçiş söz konusu olabilir. Ultraviyole ve görünür ışınlar kullanılıncaya uyarılma, düşük enerjili atomik veya moleküler orbitallerdeki elektronların, daha yüksek enerjili orbitallere çıkartılması sonucunda gerçekleşir. Önceden de belirtildiği gibi, bu uyarılma sürecinde adsorplanan fotonun h ν enerjisinin iki orbitalin enerjileri arasındaki farka tam eşit olması gerekir. Elektronun bir orbitalden diğerine atlamasına

elektronik geçiş denir. Elektronik geçişe dayalı absorpsiyona da elektronik absorpsiyon adını alır (Skoog et al., 1997).



Şekil 2.9. Absorpsiyon, ışısız durulma ve floresans esnasında molekülde meydana gelen enerji değişimlerini gösteren enerji seviyeleri diyagramı (Skoog et al., 1997).

2.17. Ultraviyole ve Görünür Işınlarmın Absorpsiyonu

Şekil 2.9.a'da ortadaki oklar, ilgi konusu molekülün beş ayrı dalga boyunda görünür ışığın absorplandığını ve böylece elektronların, E_1 elektronik halinin titreşim seviyelerine uyarıldığını göstermektedir. Sağ taraftaki beş okla gösterilen absorpsiyonların meydana gelebilmesi için ise, daha yüksek enerjili ultraviyole fotonları gerekmektedir (Skoog et al., 1997).

Şekil 2.9.a'dan da anlaşılacağı gibi, ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyonu, birbirine yakın çok sayıda çizgiden oluşmuş bantlar şeklinde belirmektedir. Çözeltilerde, absorpsiyona yol açan tür, çözücü molekülleri tarafından sarılmış durumdadır ve çoğu zaman, absorpsiyon bantları arasındaki net sınırlar da ortadan kalkar. Çünkü çarpışmalar, kuantum hallerinin enerjilerinde genişlemeye yol açar ve böylece, düzgün ve sürekli absorpsiyon pikleri verir (Skoog et al., 1997).

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

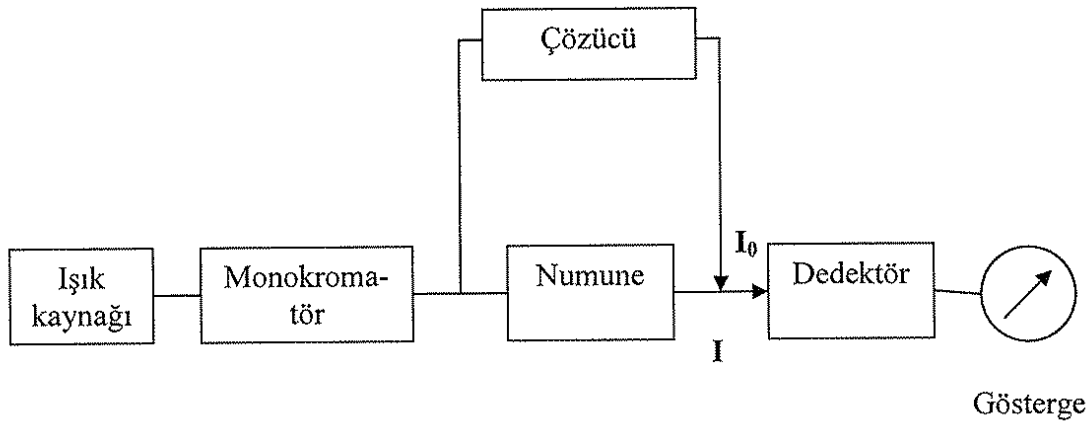
Şekil 2.9.b'de iki ayrı tip ışımasız durulma vardır. Titreşim durulması, titreşim enerji seviyeleri arasındaki kısa ve dalgalı oklarla gösterilmiştir ve bu tip durulma uyarılmış türün çözücü molekülleri ile çarpışması esnasında olur. Çarpışmalar esnasında uyarılmış türün fazla enerjisi, şekilde görülen basamaklar halinde çözücü moleküllerine aktarılır. Çözücü moleküllerinin titreşim enerjilerinin artması, ortam sıcaklığında ölçülemeyecek kadar küçük bir artmaya yol açar. Titreşim durulması çok etkin bir durulma süreci olduğu için, uyarılmış türün ortalama ömrü yaklaşık 10-15 s'yi geçmez (Skoog et al., 1997).

Uyarılmış molekülün temel halden ayrılmış elektronunun bulunduğu üst elektronik enerji seviyesine ilişkin titreşim enerji düzeylerinin en düşük enerjilisi ise ve

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

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

2.17.1. Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektrofotometreleri



Şekil 2.10. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri (Yıldız vd., 1997).

2.17.1.1. Işık kaynakları

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

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

2.17.1.2. Monokromatör

Monokromatör kullanılma nedenleri;

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

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

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

2.17.1.3. Dedektörler

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

2.17.2. Tek ışık yollu spektrofotometreler

Basit bir spektrofotometrede, kaynaktan çıkan ışık, bir mercek ile toplanarak monokromatöre gönderilir ve dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçilerek örnek üzerine düşürülür. Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür, bu

sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur. Bu bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği böyle bir spektrofotometreye, tek ışık yollu spektrometre adı verilir (Yıldız vd., 1997).

Bu aletin başlıca üç ayar düğmesi vardır. Bunlardan biri, alette kullanılan optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sağlayan düğmedir. Işık yolunun tamamen kapatılarak galvanometre 'sıfır' geçirgenlik ayarını yapmak için de ikinci bir düğme sağlanmıştır. Ölçümün yapılacağı dalgaboyu birinci ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile 'sıfır' ayarı yapılır. Daha sonra üçüncü düğme ile de ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvanometre 100 değerine getirilir. Bu işlemler, yani 'sıfır' ve 'yüz ayarları, her dalgaboyunda yeniden yapılmalıdır. Ancak bu iki ayarlamadan sonra içinde örneğin bulunduğu çözelti ile geçirgenlik ölçülürse, örneğe ait absorpsiyon spektrumu, ışık kaynağındaki şiddet değişmesinden ve dedektördeki duyarlılık farklarından bağımsız olarak ortaya çıkar (Yıldız vd., 1997).

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

$$T_g = T_0 T_r$$

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

2.17.3. Çift ışık yollu spektrofotometreler

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

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, tek dedektör kullanılarak da ölçümler alınabilir. Her iki ışık yolundan gelen ışık şiddetleri eşit ise, dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz. Işık absorpsiyon nedeniyle azaldığında, dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak anlaşılır. Çift ışık yollu aletlerde, ışık kaynağının şiddetindeki değişmelerden oluşabilecek hatalar meydana gelmez (Yıldız vd., 1997).

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

2.17.4. Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrometri uygulamaları

Başlıca uygulamaları şunlardır;

a) Nitel Analiz: Pikler çok geniş olduğundan moleküllerin piklerinin çakışma olasılıkları çok yüksektir. Bu nedenle elimizdeki numuneyi bildiğimiz durumlarda kanıtlamak amacıyla kullanılır.

b) Nicel Analiz: Moleküllerin tayini yapılır. Bazı elementler de komplekslerine çevrilerek dolaylı yoldan tayin yapılır.

c) Spektrofotometrik Titrasyon: Bir spektrofotometrik titrasyon için, tepkimeye girenlerden veya ürünlerden en az biri çalışılan dalga boyunda absorpsiyon yapmalıdır.

d) Denge Sabiti Hesaplamaları: Bir tepkimenin denge sabiti hesaplamalarında kullanılan bir yoldur (Skoog et al., 1997).

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

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

2.18. Lambert Beer Kanunu

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

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

$$T = P / P_0$$

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

$$A = - \log T$$

$$A = \log P_0 / P$$

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

A= absorbans

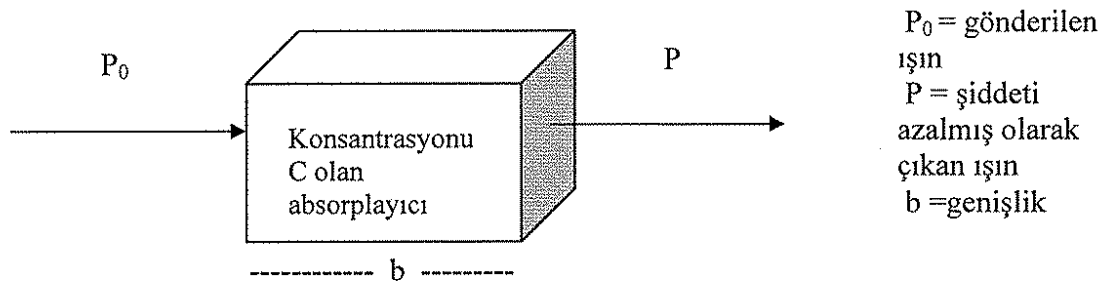
a = absorpsiyon katsayısı

b = genişlik

C=derişim

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

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



Şekil 2.11. P_0 şiddetindeki gelen ışının, C mol / L absorplayıcı tür içeren çözeltide b cm yol aldıktan sonra şiddetinin azalması ($P < P_0$) (Skoog et al., 1997).

2.18.1. Lambert Beer Kanunu'nun karışımlara uygulanması

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

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

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

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

2.18.2. Lambert Beer Kanunu'ndan sapmanın nedenleri

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

b) **Kimyasal sapma**: Nedeni kimyasal olaylardır. Absorplayıcı türlerin çözücü ile tepkimesinin, disassiasyonu (ayrılması) veya assiasyonu (birleşmesi) sonucu Beer Kanunu'ndan sapma görülür. Asit/baz indikasyonlarının sulu çözeltileri bu tip sapmaların gözlemlendiği yaygın örneklerdendir (Yıldız vd., 1997).

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

c) **Aletsel sapma**: Aletlerden kaynaklanan sapmadır. Lambert Beer Kanunu' nun

geçerli olması için kullanılan ışık monokromatik olmalıdır. Ne yazık ki tek bir dalga boyu içeren ışın demetleri kullanmak, ancak ender hallerde mümkündür, çünkü sürekli spektrum ışınması yayan bir kaynaktan çıkan ışınları dalga boylarına ayıran cihazlar, tek bir dalga boyu değil, istenen dalga boyu civarında, az çok simetrik bir dalga boyları bandı izole ederler (Yıldız vd., 1997).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Kitosan, 3-merkaptopropiltrimetoksilan, dibutil fitalat ve yüksek bağıl molekül ağırlıklı polivinil klorür (PVC) Aldrich Chemical (USA) temin edilmiştir. Nitrik asit, sodyum hidroksit Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Paraoksan (PO) ve azobisisobutironitril (AIBN) Aldrich tarafından temin edilmiştir. Paratyon (PT) Supelco / Kimya Servisinden temin edilmiştir. Kadmiyum nitrat tetrahidrat Acros Organics (Belçika) ve Tetraetilortoksilikat (TEOS) Fluka (Polonya) dan çalışma için temin edilmiştir. Dimetoat Sigma Aldrich Laborchemikalien GMBH Almanya'dan satın alınmıştır. Diğer bütün kimyasallar analitik saflıkta olup, Merck AG (Darmstadt, Almanya) firmasından sağlanmıştır. Deneylerde kullanılan su; EUTECH CYBERNETICS alpha-CON-1000 marka saf su cihazından sağlanmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

pH-iyon metre: Metter Toledo Seven Multi

Manyetik karıştırıcı: Variomag Multipoint

Isıtıcı-karıştırıcı: Heidolph MR3001

Hassas terazi: Ohaus Adventurer-Pro

UV Spektrofotometresi: Unicam

FTIR Spektrofotometresi: FTIR 100 serisi, Perkin Elmer, ABD

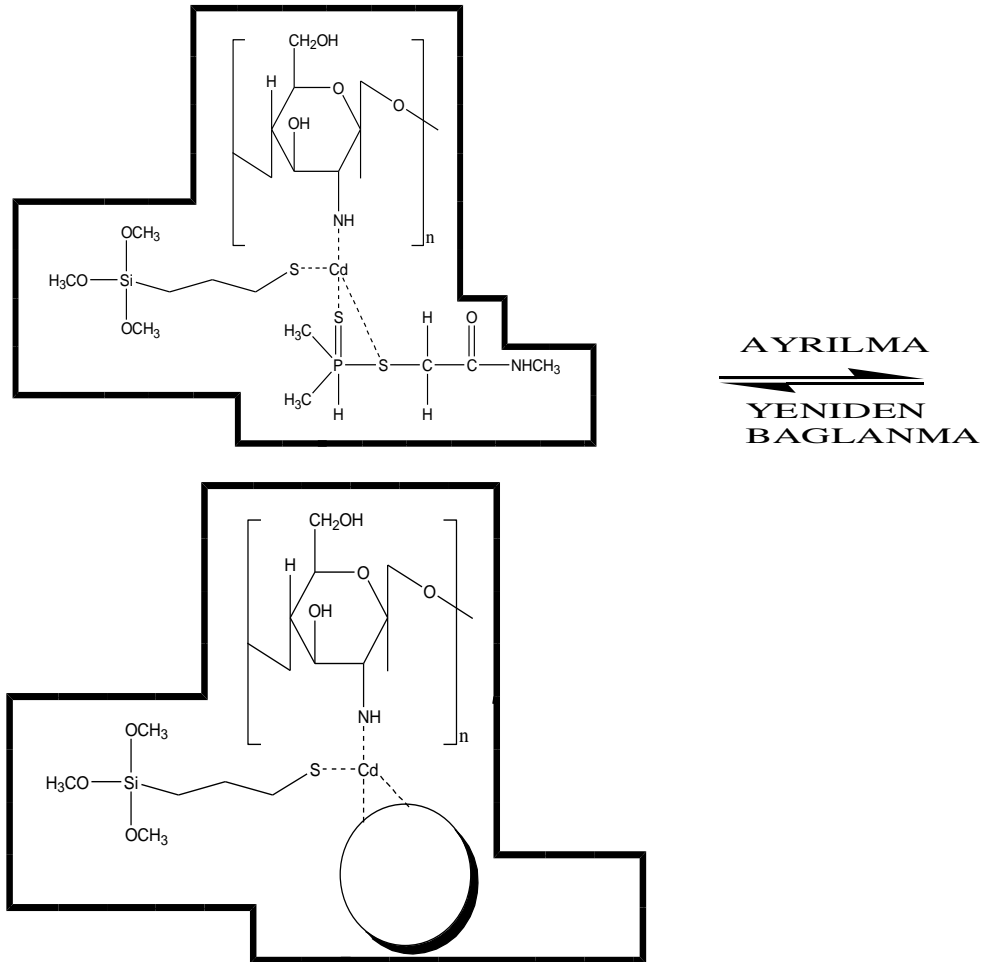
3.2. Metod

3.2.1. Ligand değişimine dayalı dimetoat baskılı polimerik malzemenin hazırlanması

3.2.1.1. MIP- 1 (kitosan - Cd(II) – Dimetoat-3 merkaptopropiltrimetoksilan)

Nolu polimerik malzemenin hazırlanması

3 mmol Kitosan, 250 mL % 5'lik asetik asitle çözümlenerek karıştırılmıştır. Jel haline gelen çözeltiye 12 mmol (3,7g) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ oda sıcaklığında sürekli karıştırma ile bu çözeltiye yavaş yavaş eklenmiştir. Üzerine az miktar suda çözülmüş 0,68778g dimetoat çözeltisi ilave edilerek 5-6 saat süreyle karıştırılmış ve 3 mmol 3-merkaptopropiltrimetoksilan ilave edilmiştir. Daha sonra, 250 mL 1 M sulu NaOH çözeltisine karışım damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım reflaks koşullarında bir yağ banyosu içinde (yaklaşık 110 °C) 16 mL TEOS ile 8 saat muamele edilip çapraz bağlanmıştır. Polimerden dimetoat uzaklaştırmak için önce çökelek % 5'lik 100 mL metanol çözeltisi ile muamele edilmiş daha sonra 0,1 M 250 mL formaldehit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Polimerik tanecikler saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Şekil 3.2.' de MIP-1'in sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



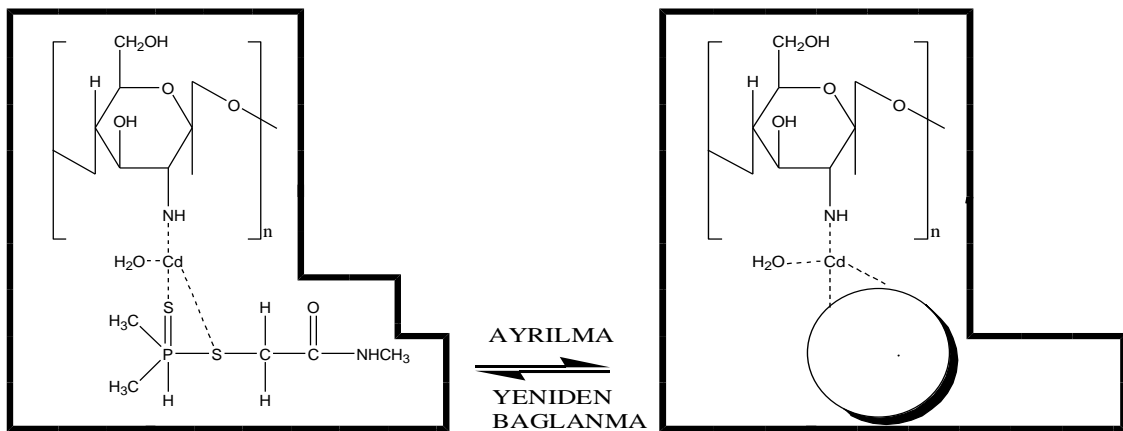
Şekil 3.1. MIP-1 oluşumun şematik gösterimi

MIP-1'in sentezinde ilk aşamada, kitosan monomeri Cd(II) ile kompleksleştirilmiş ve daha sonra baskılanacak madde olan dimetoatın 'S' ucunda etkileşime girmiştir. Karışım 3-merkaptopropiltrimetoksilan ile muamele edilmiş, TEOS ile çapraz bağlanmıştır. Baskı molekülü formaldehit çözeltisine tabi tutulup dimetoatın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Son haliyle dimetoata duyarlı seçici yuva içeren MIP-1 oluşmuştur.

3.2.1.2. MIP-2 (kitosan - Cd(II) - Dimetoat) Nolu polimerik malzemenin hazırlanması

6 mmol Kitosan, % 5'lik 100 mL Asetik asitle çözülerek karıştırılmıştır. Jel haline gelen çözeltiliye 3 mmol (0,9252 g) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sürekli oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karışım üzerine 0,1 g dimetoat çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra, 250 mL 1 M sulu NaOH çözeltisine karışım damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım reflaks koşullarında bir yağ banyosu içinde (yaklaşık 110 °C) 10 mL epiklorohidrin ile çapraz bağlanmıştır. Polimerden dimetoatı uzaklaştırmak için önce çökelek % 5'lik 100 mL metanol çözeltisi ile muamele edilmiş daha sonra 0,1 M 250 mL formaldehit çözeltisi ile karıştırılmıştır. Polimerik tanecikler saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Şekil 3.2'de MIP-2'in sentezi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. MIP-2 oluşumun şematik gösterimi

MIP-2'nin sentezinde ilk aşamada, kitosan monomeri Cd(II) ile kompleksleşmiştir. Daha sonra baskılanacak madde olan dimetoatın 'S' ucu ile Cd(II) etkileşime girmiştir. Çapraz bağlanarak yapı sert ve seçici hale gelmiştir. Baskı molekülü formaldehit çözeltisine tabi tutulup dimetoatın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Son haliyle dimetoata duyarlı seçici yuva içeren MIP-2 oluşmuştur.

3.2.2. Ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerik malzemelerin karakterizasyonu

3.2.2.1. FTIR analizi

MIP-1 ve MIP-2 nin 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. Katı faz ekstraksiyonu adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları

3.2.3.1. Adsorpsiyon

a) Sulu çözeltilerde dimethoate adsorpsiyonu:

Hazırlanan polimerlerden 10 mg örnekler alınarak farklı derişimlerde dimetoat çözeltisi ilave edilmiş, uygun pH'a ayarlanarak 4 saat süreyle karıştırılmıştır. pH ayarlama işlemi 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Karışım santrifujlenerek ayrılmıştır. Süzüntülerden alınan örnekler UV spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.

Adsorpsiyon kapasitesi şu formüllere göre hesaplanır;

$$Q = (C_1 - C_2) \times V / m \quad (3.1)$$

Q; adsorpsiyon kapasitesi,
 C₁; başlangıç derişim,
 C₂; son derişim,
 m; polimerin ağırlığı,
 V; çözeltilinin hacmini ifade etmektedir.

Adsorbsiyon hızına ve kapasitesine, başlangıç iyon derişiminin ve pH'nın etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşılması, adsorpsiyon süresince çözeltilinin bir manyetik karıştırıcıda karıştırılması ile sağlanmıştır.

Bir örnekle açıklanacak olursa polimerden 10 mg örnek alınarak 10 ml 50 ppm'lik dimetoat çözeltilisiyle karıştırılmış daha sonra karışım santrifujlenerek ayrılmıştır. Süzüntülerden alınan örnek UV spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Son derişim 2,26 ppm bulunmuştur. Formül üzerinde adsorpsiyon kapasitesi hesaplanacak olursa;

$$Q = (C_1 - C_2) \times V / m$$

$$Q = (50 \text{ mg/L} - 2,26 \text{ mg/L}) \times 10 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L} / 10 \text{ mg} \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$Q = 47,7 \text{ mg g}^{-1} \quad \text{şeklinde bulunur.}$$

b) Farklı pestisit karışımlarında adsorpsiyon çalışması:

Polimerik yapının seçiciliğini araştırmak için Dimetoat/Paraoksan Dimetoat/Paratyon çözelti karışımlarına adsorpsiyon çalışması uygulanmıştır. Hazırlanan polimerlerden 10 mg örnek alınmıştır. 10 ppm 5 mL Dimetoat ve 10 ppm 5 mL rakip pestisit çözeltilisinden alınarak denge adsorpsiyon süresince magnetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım santrifujlenerek ayrılmıştır. Süzüntüden alınan örnekler UV spektrofotometresi cihazı ile incelenmiştir.

Seçicilikte baskılama etkisi şu formüllerle hesaplanır;

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

Burada;

K_d = Dağılma katsayısı

C_1 = Başlangıç derişim

C_2 = Son derişim

V = Ekstraksiyonda kullanılan çözeltili hacmi

m = Polimerin ağırlığı

Dimetoat seçici olarak baskılı polimerik yapıya bağlanmasındaki seçicilik katsayısı hesaplaması şu şekildedir;

$$k = K_d(\text{dimethoate})/K_d(\text{diğer moleköl}) \quad (3.2)$$

Burada;

k = seçicilik katsayısı

$K_d(\text{dimethoate})$ = Dimethoate molekölünün dağılım katsayısı

$K_d(\text{diğer moleköl})$ =Diğer moleköllerin dağılım katsayısı

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

$$k' = k_{\text{baskılı polimerik yapı}}/k_{\text{baskısız polimerik yapı}} \quad (3.3)$$

Burada;

k' = Bağıl seçicilik katsayısı

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

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

c) Pestisitlerin Spektrofotometrik Tayin Yöntemleri

Ultraviyole/GBS spektrofotometresinde dimethoate tayini

Dimetoat adsorpsiyonundan alınan süzüntü örneklerinden 1 mL alınıp (1,5 mL N-bromosüksinamid (NBS) + (1 mL HAC + 0,5 mL HCl + 0,7 mL C₂₈H₃₁ClN₂O₃ (Rodamin B) ilave edilerek karışım 25 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Dimetoat ölçümleri 550 nm dalga boyunda Ultraviyole spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir. (Sunitha, 2007)

Ultraviyole/GBS spektrofotometresinde paraoksan tayini

Dimetoat-paraoksan adsorpsiyonundan alınan süzüntü örneklerinden 2 mL'si ile 403 nm dalga boyunda Ultraviyole spektrofotometresinde paraoksan tayini gerçekleştirilmiştir (Cao, et al., 2004).

Ultraviyole/GBS spektrofotometresinde paratiyon tayini

Dimetoat-paratiyon adsorpsiyonundan alınan süzüntü örneklerinden 2 mL'si ile 277 nm dalga boyunda Ultraviyole spektrofotometresinde paratiyon tayini gerçekleştirilmiştir (Yoshizuka, et al., 2000).

3.2.3.2. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Adsorpsiyon işlemine tabi tutulan polimer çözelti fazından ayrılmıştır. Elde edilen çökelek desorpsiyon işlemi için 10 mL 0,1 M formaldehit çözeltisi ile 2 saat karıştırılmıştır. Baskılı polimer santrifüjlenerek süzüntü atılıp, çökelek 50 ppm 10 mL dimetoat çözeltisi ile karıştırılmıştır. Çözelti tekrar santrifüjlenerek sulu çözeltideki dimetoat konsantrasyonu UV spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Bu işlemler ardı ardına 10 defa yapılmıştır.

3.2.4. Potansiyometrik Sensör Çalışmaları

3.2.4.1. Sensör için membranın hazırlanması

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

İlk aşamada; PVC içerisinde iyice çözünen THF 1 saat süreyle karıştırmıştır. Üzerine dibutil ftalat eklenmiş ve çözüldükten sonra üzerine eklenen polimerle birlikte karışıma bırakılmıştır. En son işlem olarak da araldit eklenip uygulamaya hazır hale getirilmiştir. Uygun bir viskozite sağlandığında yaklaşık 0.5-1 mm kalınlık ve 5-15 cm uzunluğundaki bakır tellerin 1 mm kadar uç kısmı membran kokteylinde alınan maddeler ile 5-15 cm'lik cam borulara doldurulmuş ve ucu pamukla sıkıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece beklemeye bırakılmıştır. MIP-1, MIP-2, NIP-1 ve NIP-2 elektrotları bu genel prosedürü takip ederek hazırlanmıştır.

3.2.4.2. Çalışma öncesinde ve sonrasında elektroda yapılan işlemler

Sensörler kurduktan sonra iç dolgu maddesi olarak 1 mmol KCl ve 1 mmol dimethoate çözeltileriyle yarı yarıya doldurulmuş yaklaşık 2-3 gün bekletilmiştir. Ölçümden önce indikatör elektrot ve referans elektrot çifti deiyonize su ile yıkanmıştır. Her ölçümden sonra dimetoat iyonları uzaklaştırmak için 2 saat için formaldehit içinde karıştırılmıştır. Sensörler kullanılmadıkları süre içerisinde 3 M'lık KCl çözeltisinde 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. Ligand Değişimine Dayanan Dimethoate Baskılı Polimerik Malzemenin Karakterizasyonu

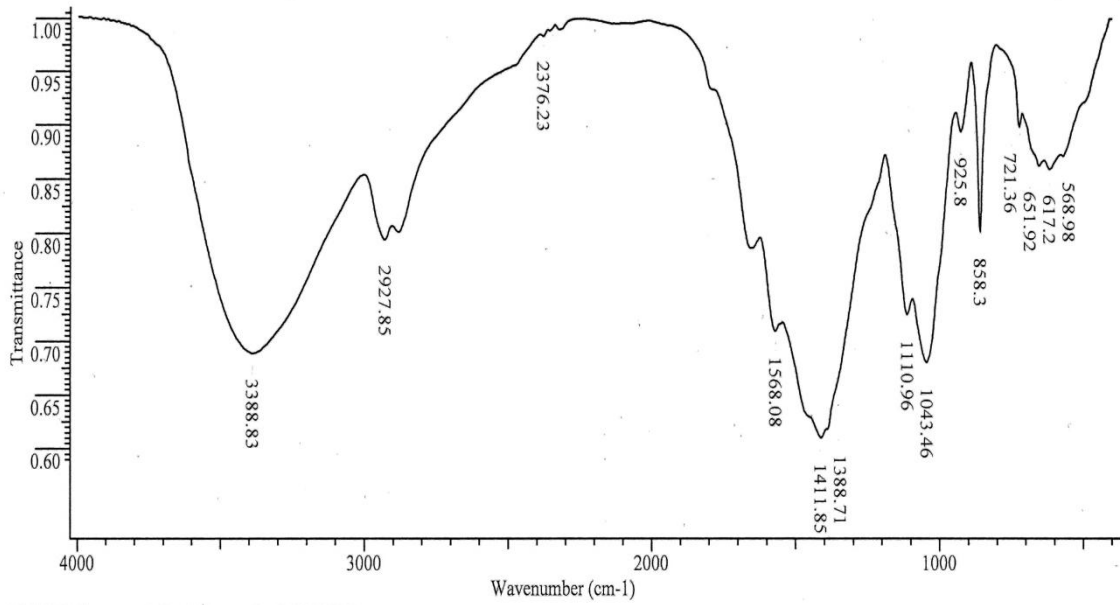
4.1.1. FTIR analizi

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

4.1.1.1. MIP-1

MIP-1 nolu dimetoat baskılı polimerlerin dimethoate adsorpsiyonu için kitosan ve 3-merkaptopropiltrimetoksilan fonksiyonel ligand olarak seçilmiştir. İlk aşamada kitosan, Cd(II) ile şelat polimeri haline getirilmiş, 3-merkaptopropiltrimetoksilan ile etkileştirilmiştir. Daha sonra dimetoat eklenip ile etkileştirilerek TEOS ile çapraz bağlanmıştır.

MIP-1 baskılı polimerin FTIR spektrumunda (Şekil 4.1) ; 3388 cm^{-1} de kitosana ait -OH bandı, 2927 cm^{-1} de alifatik C-H bandı, 1568 cm^{-1} de kitosana ait NH bandı, 1043 cm^{-1} Si-O bandı ve 568 cm^{-1} de Cd-S bandı görülmektedir. Cd-S bandı NIP-2'nin FTIR spekturumunda gözlenmemektedir. Bu da baskılama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

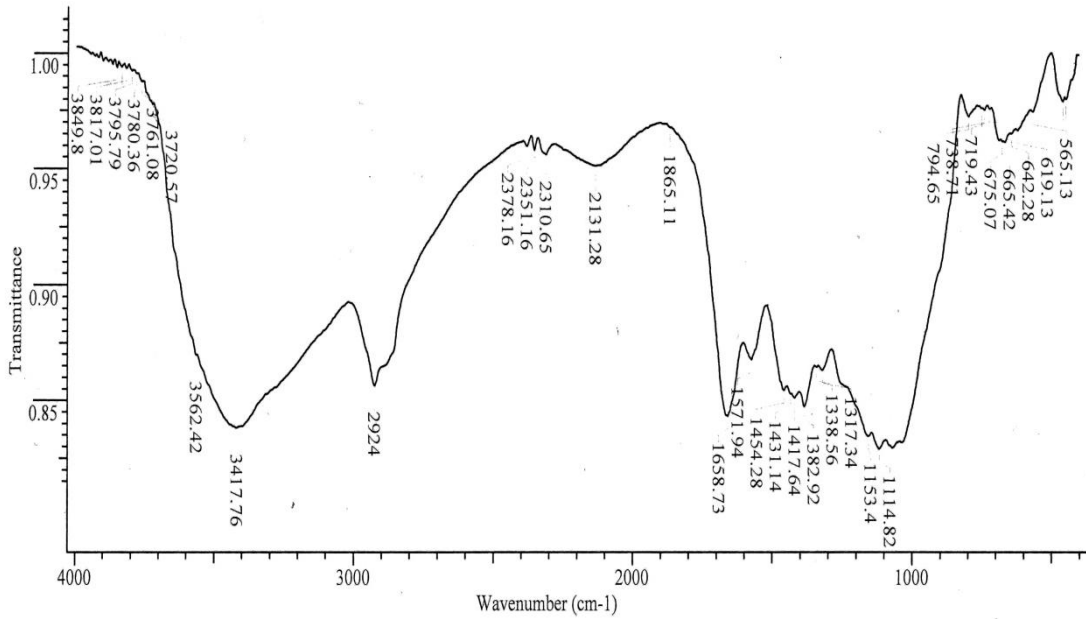


Şekil 4.1. MIP-1 nolu dimethoate baskılı polimerin FTIR spektrumu

4.1.1.2. MIP-2

MIP-2 nolu dimetoat baskılı polimerlerin dimethoate adsorpsiyonu için kitosan doğal polimer ve ligand olarak seçilmiştir. İlk aşamada kitosan, Cd(II) ile metal-şelat polimeri haline getirilmiş, daha sonra dimetoat ile etkileştirilerek epiklorohidrin ile çapraz bağlanmıştır.

MIP-2 baskılı polimerin FTIR spektrumunda (Şekil 4.2) ; 3417 cm⁻¹ de kitosana ait -OH bandı, 2378 cm⁻¹ R-S-H bandı, 2964 cm⁻¹ de alifatik C-H bandı, 1571 cm⁻¹ de kitosana ait NH bandı ve 563 cm⁻¹ de Cd-S bandı görülmektedir. Cd-S bandı NIP-1'in FTIR spektrumunda gözlenmemektedir. Bu da baskılama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4.2. MIP-2 nolu dimethoate baskılı polimerin FTIR spektrum

4.2. Ligand Değişine Dayanan Dimethoate Baskılı Polimerik Malzemelerle Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1. Sulu çözülden dimetoat adsorpsiyonu

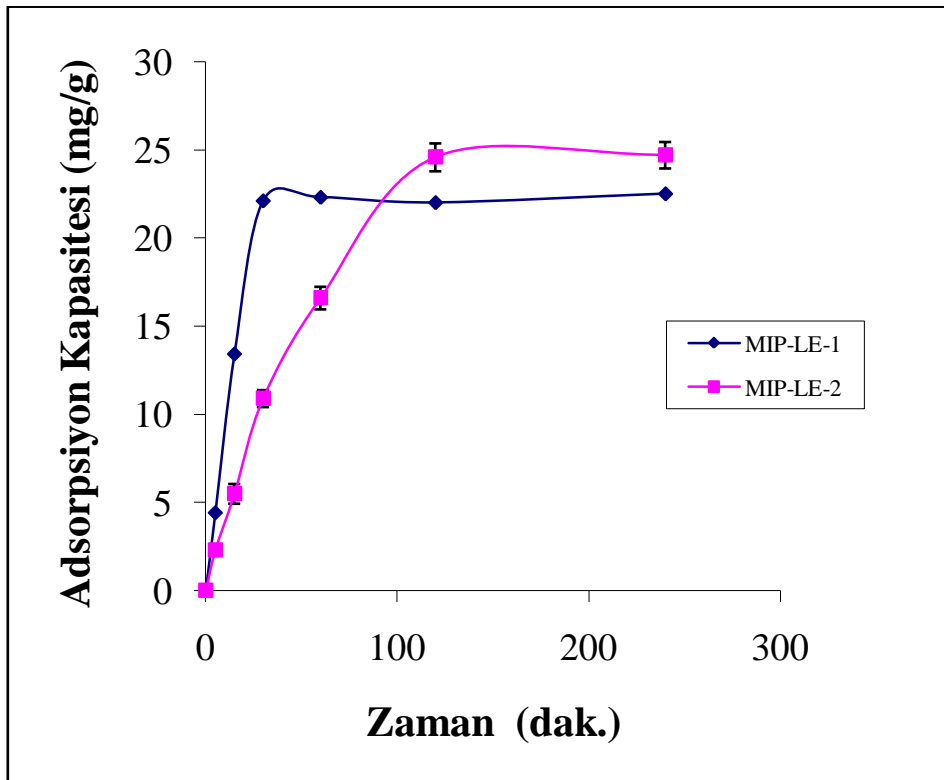
4.2.1.1. Adsorpsiyon denge zamanı

Hazırlanan polimerlerden 10 mg örnekler alınmış, 25 ppm 10 mL dimetoat çözeltisi ilave edilerek pH=7'e ayarlanmıştır. Ayarlama işlemi 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. 0-240 dakika aralığında çalışılmış ve UV/GB spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Şekil 4.3'de polimerik malzemelerle dimetoat adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı gibi işlemin başında yüksek bir adsorpsiyon gözlenmiştir. MIP-1 ve MIP-2 polimerik malzemelerde artan adsorpsiyon gözlenmiştir. Adsorpsiyon denge

süresi olarak MIP-1 için 35 dakikada, MIP-2 için ise 120 dakikada doyuma ulaştığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. MIP-1 ve MIP-2 polimerleri için Dimetoat adsorpsiyonunun zamanla değişim verileri

Zaman (dk)	Q mg g ⁻¹ (MIP-1)	Q mg g ⁻¹ (MIP-2)
5	4,4	2,3
15	13,4	5,5
30	22,1	10,9
60	22,3	16,6
120	22	24,5
240	22,5	24,7

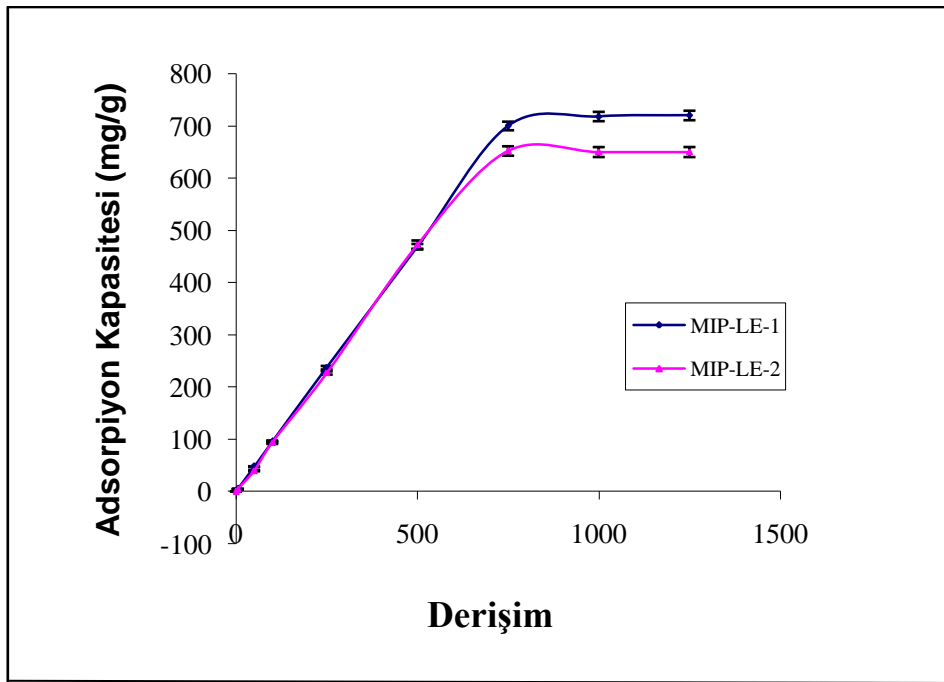


Şekil 4.3. MIP-1 ve MIP-2 polimerleri için Dimethoate adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği.

Say çalışmasında yük transferi ve ligand değişimine dayalı baskılama yöntemiyle paraoksan ve paratyon baskılı polimerleri hazırlamıştır. Bu polimerlerin adsorpsiyonun zamana karşı değişimini incelemiş ve adsorpsiyon denge zamanını paraoksan için 25 dk, paratyon için ise 40 dk bulmuştur (Say, 2006).

4.2.1.2. Adsorpsiyon kapasitesi

Hazırlanan polimerlerden 10 mg örnekler alınarak, 0-750 ppm 10 mL dimetoat çözeltileri ilave edilerek pH =7'ye ayarlanmıştır. Ayarlama işlemi 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. 3-4 saat karıştırılmış ve UV/GB spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır.



Şekil 4.4. MIP-1 ve MIP-2 polimerleri için Dimethoate adsorpsiyonunun derişimle değişim grafiği.

Şekil 4.4.'de baskılı polimerik malzemelerin adsorpsiyon kapasitesi gösterilmiştir. Adsorplanan dimetoat miktarının, başlangıç miktarıyla arttığı tüm polimerik malzemelerde de gözlenmiştir. MIP-1 ve MIP-2 için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 718 mg g^{-1} ve 650 mg g^{-1} olarak bulunmuştur.

Say çalışmasında yük transferi ve ligand değişimine dayalı baskılama metodu organofosfat ester tanınması kapsamında çalışmada paraoksan ve paratyon baskılı polimerlerin organofosfat esterlerindeki adsorpsiyon kapasitesini paraoksan için $32,3 \text{ mg g}^{-1}$, paratyon için ise $27,1 \text{ mg g}^{-1}$ bulmuştur (Say, 2006).

Lv ve arkadaşları çalışmalarında moleküler baskılı dimetoatın çayda seçici olarak ayrılmasını HPLC de incelemişler ve dimetoatın adsorpsiyon kapasitesinin $26,9 \text{ mmol g}^{-1}$ bulmuşlardır (Lv, et al., 2007)

4.2.1.3. Adsorpsiyon izotermleri

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

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

DeneySEL izotermler adsorpsiyon kapasitesini tanımlamak için kullanılır (Sarı, 2005). Adsorplayıcı kütledeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözültiden adsorpsiyon sırasında çözültinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan ya da sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki

azalmadan adsorplanan madde miktarına kolaylıkla geçilebilmektedir. Adsorplanan madde yığın halindeki durumuna göre çok farklı özelliklere sahip olmaktadır (Sarıkaya, 2000).

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

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

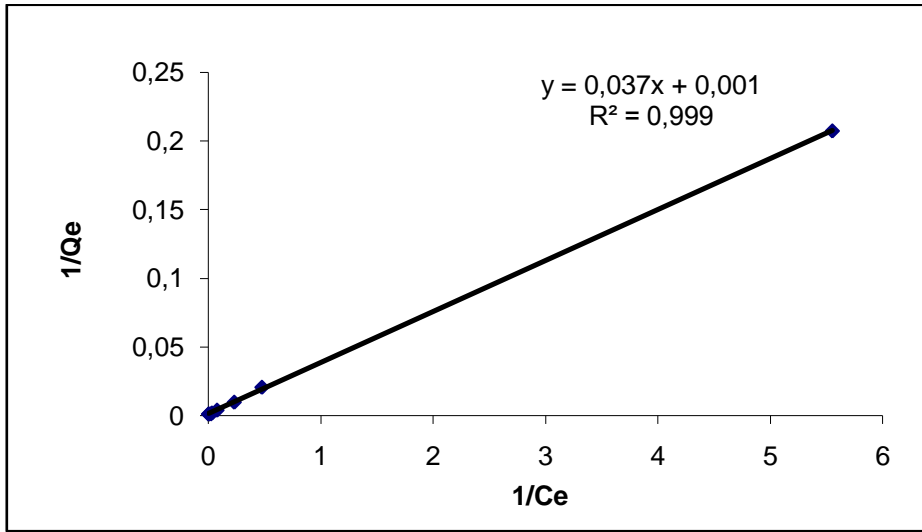
Bir takım deneyler süresince, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon özelliklerinin belirtilmesinde kullanılır. Langmuir adsorpsiyon izoterminin 4.1 denklemi ile açıklanır (Sarı, 2005).

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

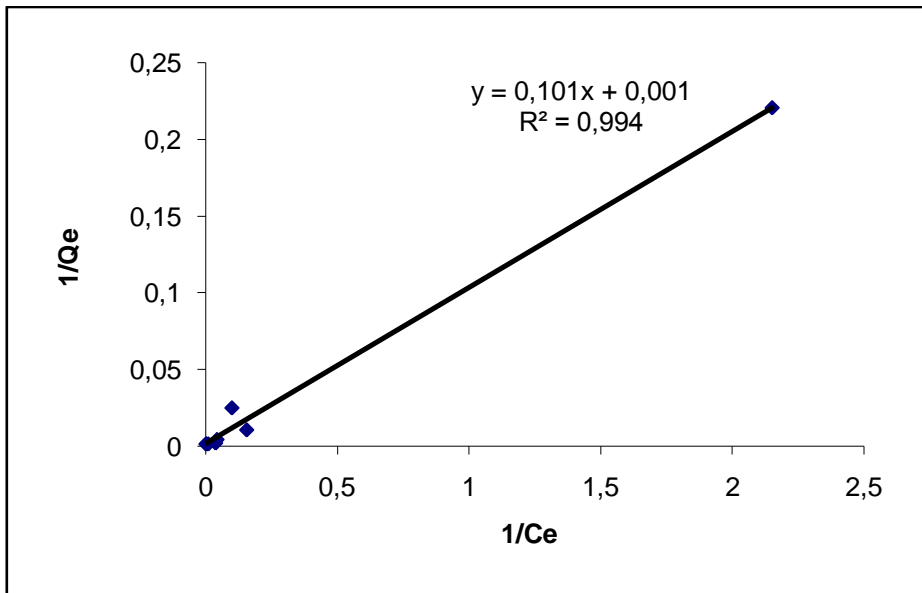
Burada Q kataliz adsorplama miktarı (mg g^{-1}), C_{eq} çözeltideki denge derişimini (mg mL^{-1}), b Langmuir sabiti (mL mg^{-1}) ve Q_{\max} maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})'dir. Denklem şu şekilde düzenlenebilir (Sarı, 2005):

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

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{\max}) değeri deneysel verilerden elde edilir. Korelasyon katsayısı (R^2), 25 °C'de MIP-1 için 0.999, MIP-2 için 0,994'dür. Korelasyon katsayısına dikkat edilirse, aynı zamanda maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{\max}) MIP-1 için 714 mg g^{-1} , MIP-2 için 666 mg g^{-1} 'dir.



a)



b)

Şekil 4.5. a) MIP-1 ve b) MIP-2 için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi. pH:7, T:25°C

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

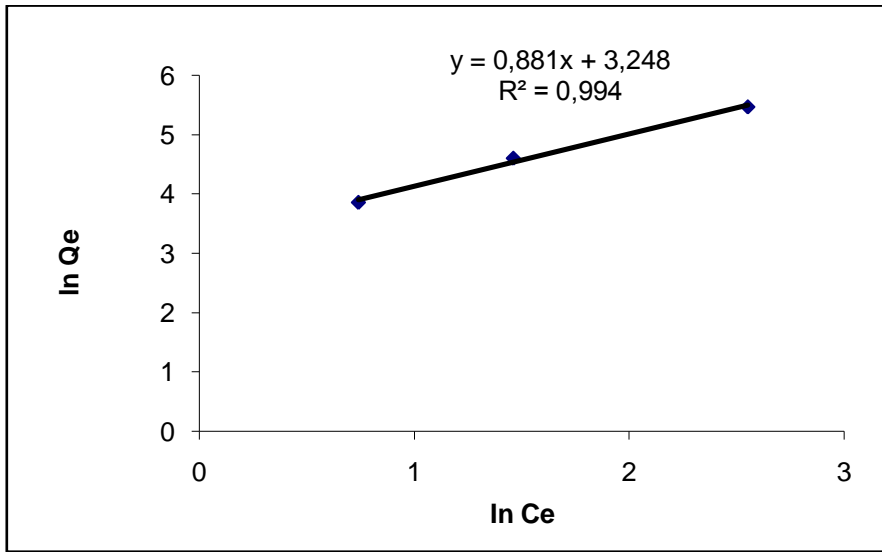
Freundlich izotermi (Şekil 4.6), Langmuir izotermi türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından açıklanmıştır (Sarıkaya, 2000). Buna göre:

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

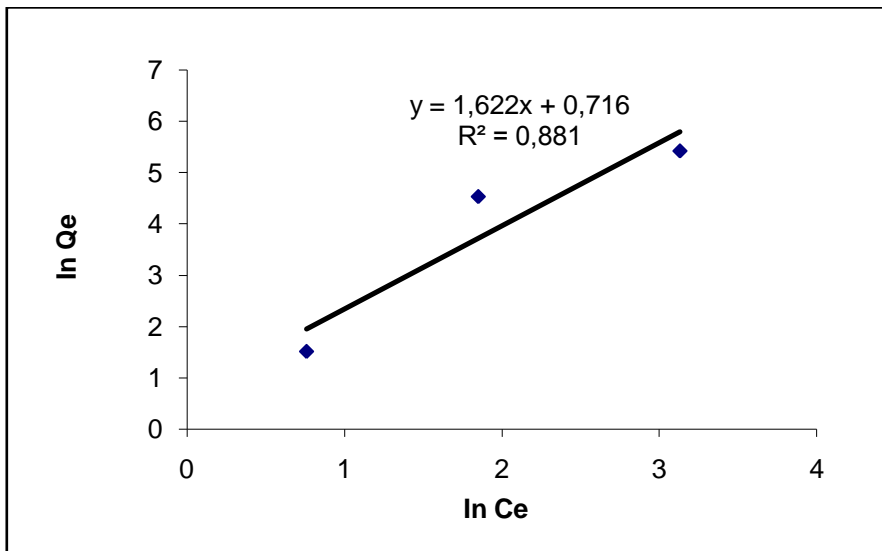
K_F ve n , Freundlich sabitleridir. Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitlerini göstermektedir. Adsorpsiyon izotermine göre, kolerasyon katsayısı ve adsorpsiyon kapasitesi Langmuir adsorpsiyon modeline daha iyi uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon Modelleri için izoterm sabitleri.

Polimer Adı	Deneysel	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
	Q_{max}	Q	b	R^2	K_F	n	R^2
MIP-1	720 mg g ⁻¹	714 mg g ⁻¹	26,48	0.99	15.31	1.46	0.99
MIP-2	652 mg g ⁻¹	666 mg g ⁻¹	67,93	0.99	10.73	1.29	0.88



a)



b)

Şekil 4.6 . a) MIP-1 ve b) MIP-2 için Freundlich Adsorpsiyon izotermini. pH:7, T:25°

4.2.1.4. Adsorpsiyon kinetikleri modeli

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

Kinetik modeller (1°kinetik ve 2°kinetik dizi denklemler) düşünölen durum içinde ölçölen derişimler, aynı adsorbant yüzey derişimleridir. 1°kinetik dizi Lagergren, sıvı çözeltiden adsorpsiyon için en çok kullanılanlardan biridir (Cheunget al., 2001). Gösterimi şu şekildedir:

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

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

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

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

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

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

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

k_2 ($g\ mg^{-1}dak^{-1}$) 2° kinetik dizi adsorpsiyon prosesi sabiti oranıdır. 4.6 dengesi için sınır durumlar $q_t=0$ ile $t=0$ ve $q_t=q_t$ ile $t=t$ olduğunda (Sarı, 2005):

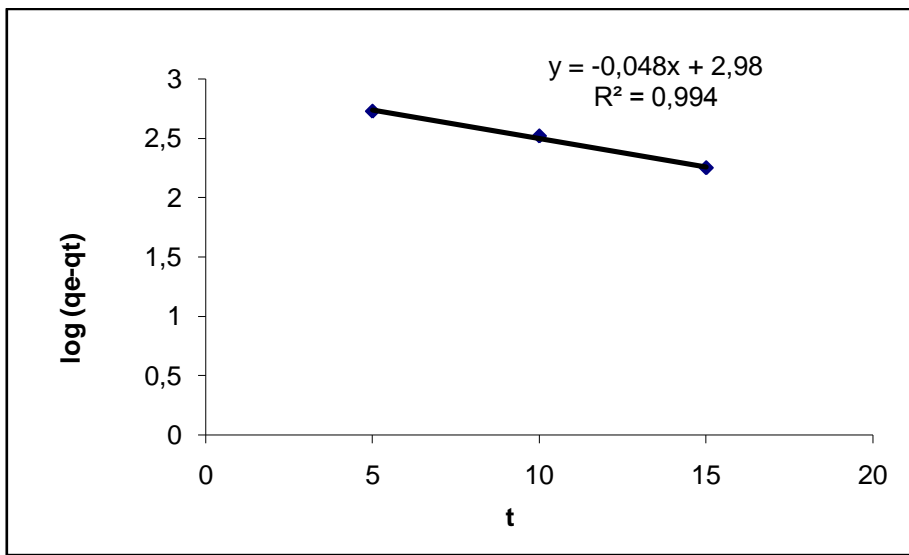
$$[1 / (q_{eq} - q_t)] = (1 / q_{eq}) + k_2 \times t \quad (4.8)$$

Veya linear form için eşitlik (Sarı, 2005):

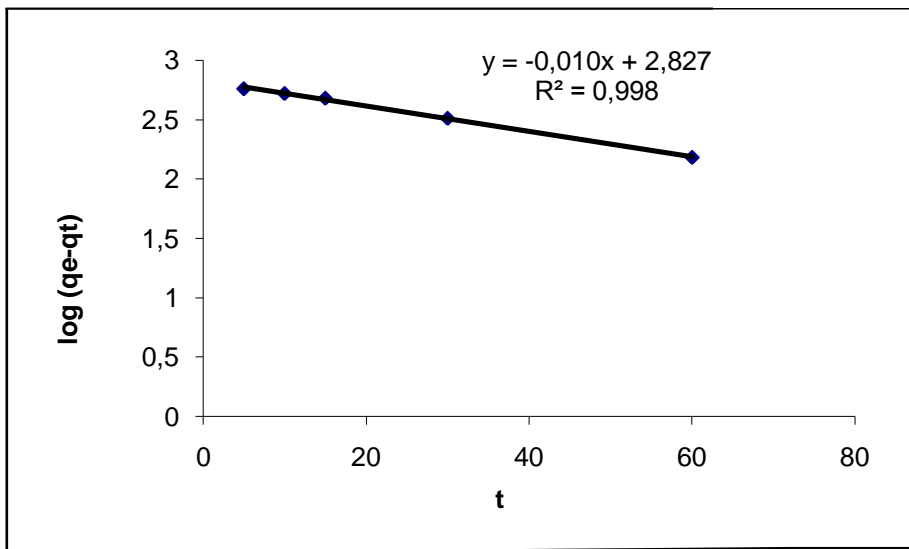
$$(t / q_t) = (1 / k_2 \times q_{eq}^2) + 1 / q_{eq} \times t \quad (4.9)$$

t / q_t alanı t 'ye karşı 2° kinetik dizilerin uygulaması için linear ilişki verir.

Deneysel verilerin 1° ve 2° kinetik dizileri, adsorbant için sırayla Şekil 4.7 ve 4.8'de verilmiş ve kinetik analizlerin sonuçları Çizelge 4.3'de özetlenmiştir (Sarı, 2005).

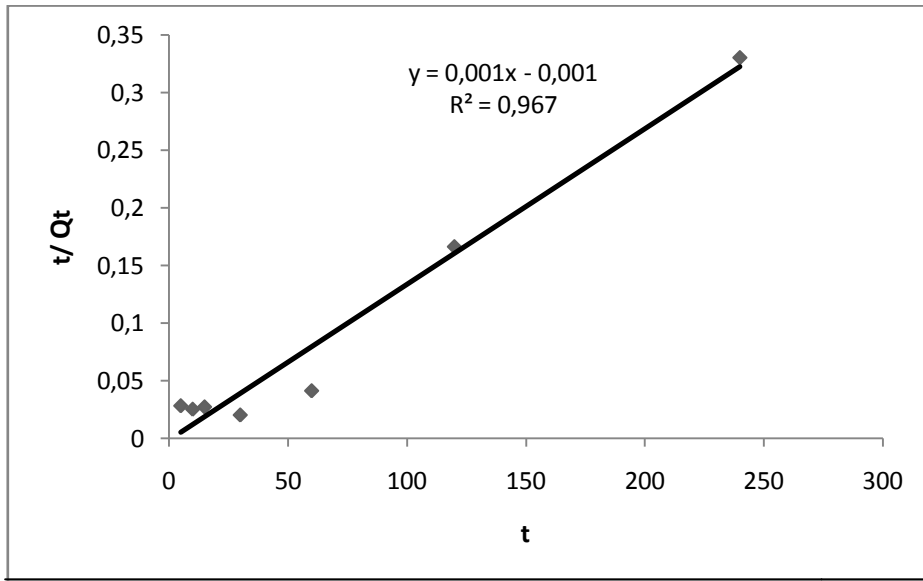


a)

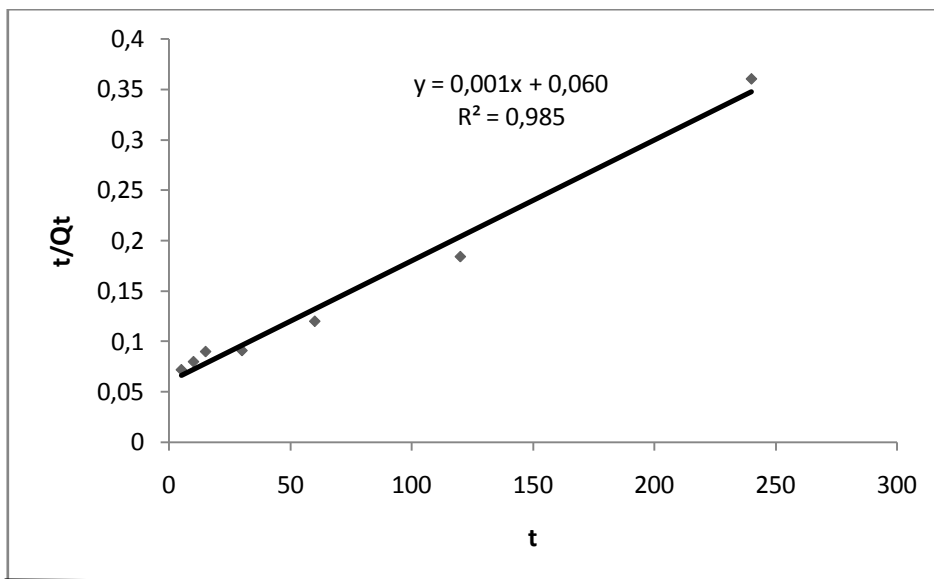


b)

Şekil 4.7. a) MIP-1 ve b) MIP-2 adsorbantı için deneysel verilerin 1° kinetik dizisi.



a)



b)

Şekil 4.8. a) MIP-1 ve b) MIP-2 adsorbantı için deneysel verilerin 2° kinetik dizisi.

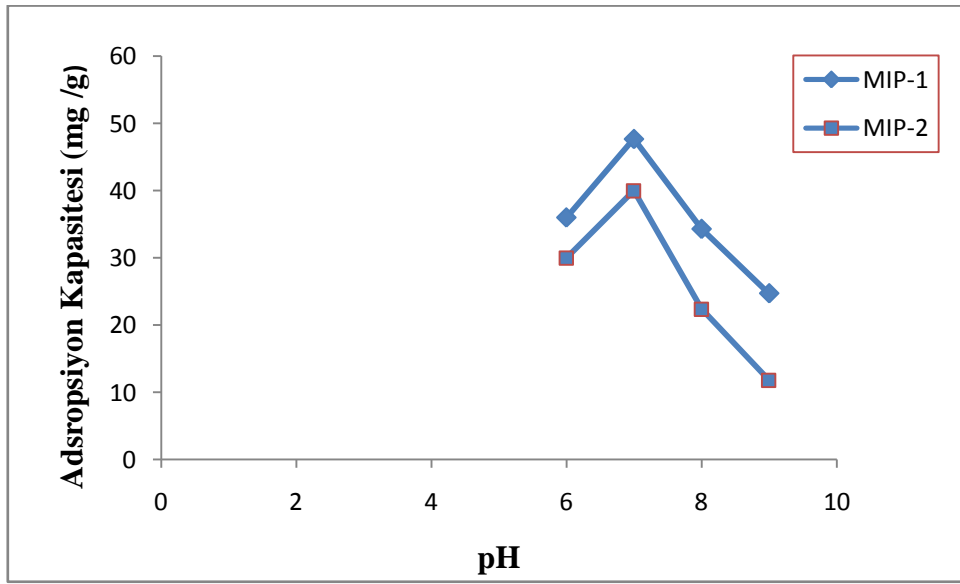
Çizelge 4.3. Dimetoat baskılı polimerler için 1° ve 2° kinetik dizi sabitleri.

Polimer Adı	Deneysel Q (mg g ⁻¹)	1° Kinetik			2° Kinetik		
		K ¹	Q _e	R ²	K ²	Q _e	R ²
MIP-1	720	0,1105	954,99	0,994	0,001	1000	0,967
MIP-2	652	0,023	671,42	0,998	0,000016	1000	0,985

Teorik Q_e değeri, 1° ve 2° kinetik dizi modelleri tahminen deneysel verilere yakındır ve kolerasyon katsayısı yüksektir. Sonuçlar gösterir ki; dimetoat baskılı polimerler 1° kinetik dizi modeline uyumludur ve adsorpsiyon reaksiyonu kimyasal olarak yönetilmektedir (Sarı, 2005).

4.2.1.5. pH etkisi

Hazırlanan polimerlerden 10 mg örnekler alınarak 50 ppm 10 mL dimetoat çözeltisi ilave edilerek pH 6–9 aralığında ayarlanmıştır. Ayarlama işlemi 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO₃ ile yapılmıştır. 4–5 saat karıştırılmış ve Ultraviyole spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Şekil.4.9’da MIP-1 ve MIP-2 için polimerik malzemelerin dimetoat adsorpsiyonuna karşı pH’ın etkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi bazik koşullarda adsorbsiyonun düşük olduğu dikkati çekmiştir. Her iki polimer için de maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 7’de gözlenmiştir.



Şekil 4.9. MIP-1 ve MIP-2 polimerleri için Dimetoat adsorpsiyonunun pH ile değişim grafiği.

Say ve arkadaşları çalışmalarında organofosfatların biyomimetik katalizi için moleküler baskılama yöntemini incelemiştir ve paraoksan seçici baskılı moleküler kalıp hazırlamışlardır. Paraoksan baskılı moleküllerin pH 7’ de yüksek adsorpsiyon gösterdiğini bulmuşlardır (Say vd., 2005).

4.2.2. Farklı organofosfat karışımlarla adsorpsiyon çalışmaları

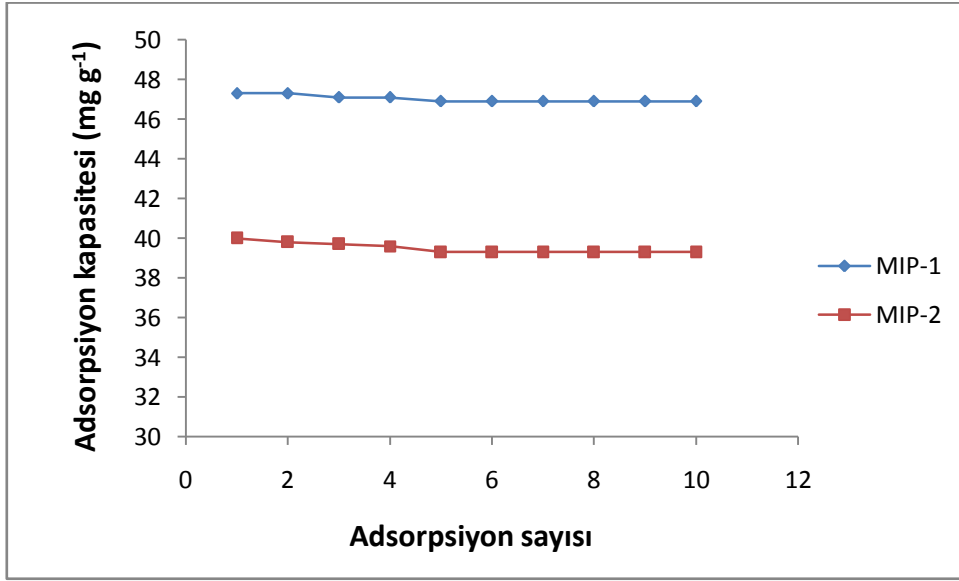
Hazırlanan polimerlerden 10 mg örnekler alınarak; 10 ppm’lik Dimetoat /Paraoksan, Dimetoat/Paratyon çözelti karışımları uygun pH 7’ye ayarlanmıştır. Ayarlama işlemi 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. Oda sıcaklığında çözeltiler 1 saat karıştırılarak Ultraviyole spektrofotometresi ile ölçümler alınmıştır. Çizelge 4.4’de MIP-1 ve MIP-2 için seçicilikler karşılaştırılmıştır. K_D ve k değerleri hesaplanarak seçicilik katsayıları hesaplanmıştır. MIP-1 ile MIP-2’nin seçicilik katsayısı karşılaştırıldığında MIP-1 için bulunan değerler sırasıyla Dimetoat /Paraoksan ve Dimetoat/Paratyon için 1,94 ve 3,41’dir. Sonuç göstermektedir ki MIP-1 daha yüksek seçiciliğe sahiptir.

Çizelge 4.4. MIP-1 ve MIP-2 seçiciliğine baskılamannın etkisi

Polimer	Dimetoat (mg L ⁻¹)	Paraoksan (mg L ⁻¹)	K _D (Dimetoat)	K _D (Paraoksan)	k	k'
NON-MIP-1	10	10	7.52	0.28	26.85	
MIP-1	10	10	4.55	0.33	13.78	1.94
NON-MIP-2	10	10	1.55	0.056	27.67	
MIP-2	10	10	89.9	1.79	50.16	1.85
Polimer	Dimetoat (mg L ⁻¹)	Paratyon (mg L ⁻¹)	K _D (Dimetoat)	K _D (Paratyon)	k	k'
NON-MIP-1	10	10	0.39	0.098	3.97	
MIP-1	10	10	17.5	1.29	13.56	3.41
NON-MIP-2	10	10	0.67	0.33	2.03	
MIP-2	10	10	3.42	1	3.42	1.68

4.2.3. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Dimetoat baskılı polimerik malzemelerin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi ardı ardına 10 kez yapılmıştır. Bu ölçümler 50 ppm'lik dimetoat çözeltileri ile yapılmıştır. Desorpsiyon ajanı olarak 0,1 M formaldehit çözeltisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarla oluşturulmuş Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi dimetoat baskılı polimerik malzemelerin adsorpsiyon kapasitesinde kayda değer bir azalma olmamıştır. Bu sonucun da maliyeti önemli miktarda azaltacağı göz önünde tutulmalıdır.

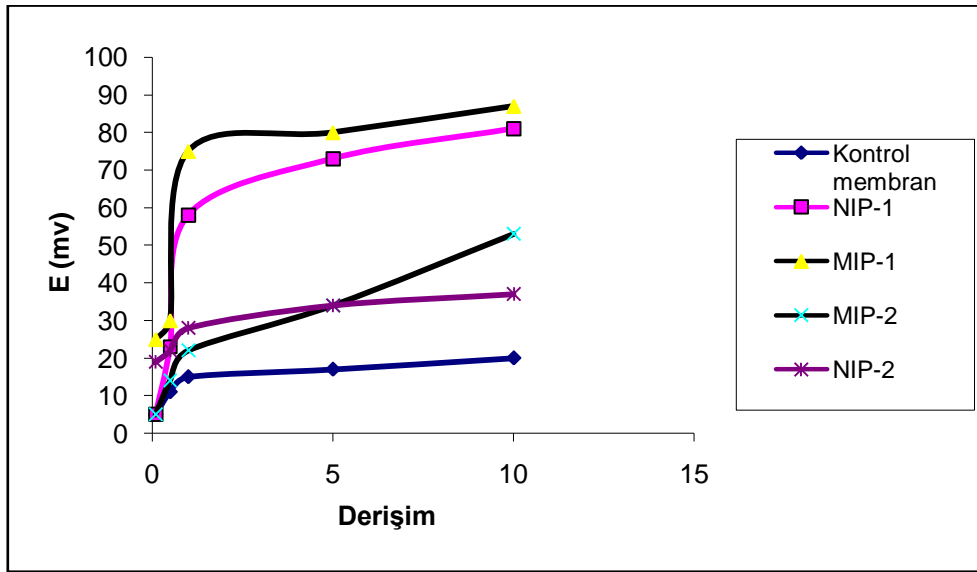


Şekil 4.10. MIP-1 ve MIP-2 için adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

4.3. Potansiyometrik Sensör ile Yapılan Ölçümler

4.4.1. Baskılama etkisi

MIP-1 ve MIP-2 dimetoat baskılı sensörler ile baskılanmamış NIP-1, NIP-2 ve kontrol sensörü çeşitli derişimlerdeki dimetoat çözeltileri ile muamele edilmiştir. Bu sistemin bağı olduğu potansiyometrede dimetoat derişimine bağı olarak potansiyel değerleri Mv cinsinden okunmuştur (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. MIP-1, MIP-2, NIP-1, NIP-2 ve Kontrol membran sensörlerinin çeşitli dimetoat derişimlerine karşı potansiyometrik davranışı

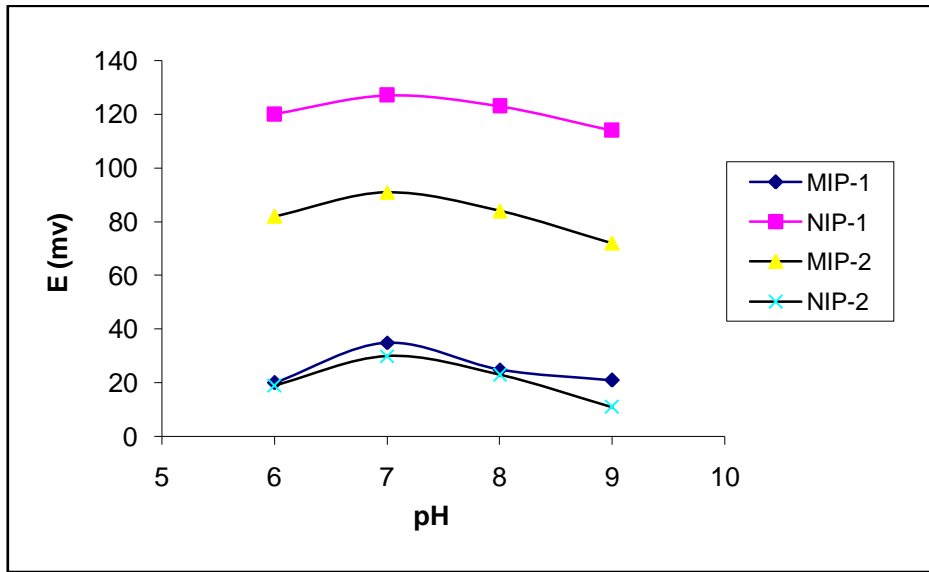
Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi MIP-1 baskılı sensörün, baskılanmamış olan NIP-1'e göre daha yüksek potansiyel tepki verdiği gözlenmiştir. MIP-2 baskılı sensörün ise baskılanmamış olan NIP-2 sensörüne göre daha yüksek potansiyel tepki vermiştir. Kontrol membranlı sensör ise derişime bağlı en düşük potansiyometrik davranış göstermiştir.

D' Agostino ve arkadaşları çalışmalarında atrazin için moleküler baskılı polimer membran sentezlemişler ve bu baskılı polimerleri potansiyometrik sensörde uygulamışlardır. Farklı asitliklerde atrazin derişimine karşı potansiyometrik ölçümünde pH'1 de 115 mV ile en yüksek seviyeyi saptamışlardır (D'Agostino, et al., 2006).

4.4.2. PH etkisi

MIP-1 ve MIP-2 tabanlı potansiyometrik sensör için pH yanıt profil HNO₃ ve NaOH ile ayarlayarak pH aralığında 6,0-9,0 üzerinde 10 mM dimetoat ile çalışılmıştır.

Potansiyometrik sensör pH yanıtın etkisi Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi potansiyel önemli ölçüde azalmış aynı zamanda potansiyel pH 7.0 'in üzerinde sabit kalmış ve artan pH ile potansiyelin azaldığı gözlenmiştir. Maksimum potansiyel pH 7'de tespit edilmiştir.



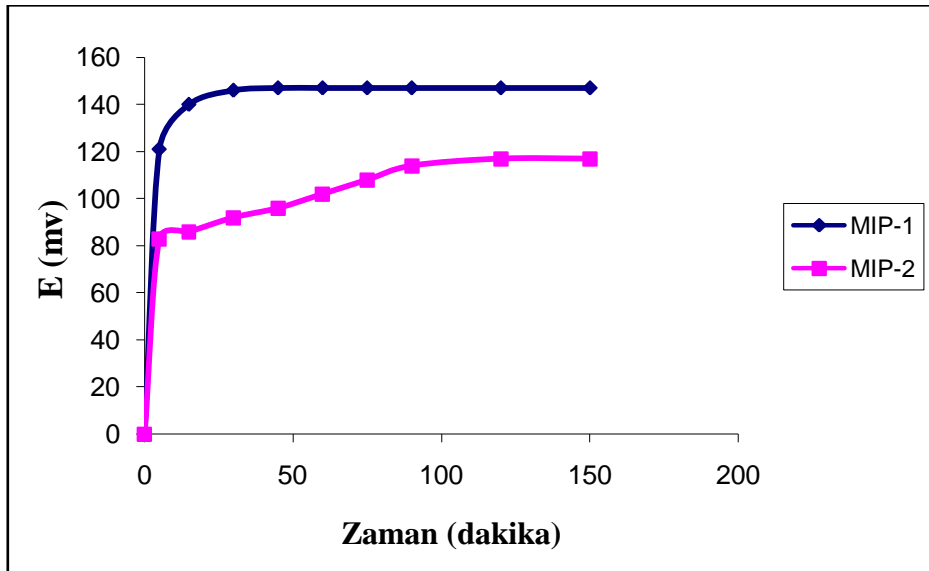
Şekil 4.12. MIP-1, MIP-2, NIP-1 ve NIP-2 sensörlerinin (dimetoat içerikli) çeşitli pH'lardaki sergilediği potansiyometrik davranış

4.4.3. Cevap zamanının belirlenmesine ilişkin bulgular

Cevap zamanının belirlenmesi potansiyometrik sensör algılama yeteneğini ölçen bir diğer önemli faktördür. 5 mM dimetoat derişimiyle MIP-1 ve MIP-2 için zamana karşı potansiyometrik davranışı incelenmiştir (Şekil 4.13).

Çizelge 4.5. MIP-1 ve MIP-2 elektrodunun potansiyometrik cevap zamanı için veriler

Zaman (dk)	Q mg g ⁻¹ (MIP-1)	Q mg g ⁻¹ (MIP-2)
5	121	83
15	140	86
30	146	92
45	147	96
60	147	102
75	147	108
90	147	114
120	147	117



Şekil 4.13. MIP-1 ve MIP-2 elektrodunun potansiyometrik cevap zamanı

Şekilden de görüldüğü gibi, sensörün cevap zamanı MIP-1 için yaklaşık 25 dakika, MIP-2 için ise yaklaşık 120 dakikadır. MIP-2 ile yapılan ölçümün MIP-1 ile yapılan ölçümlere kıyasla daha uzun olduğu görülmüştür.

4.4.4. Seçicilik

Dimetoat için MIP-1 ve MIP-2 tabanlı potansiyometrik sensör tercih açıklayan potansiyometrik seçicilik katsayıları, IUPAC tarafından önerilen potansiyel yöntemi ile belirlenmiştir. Bu yöntem, seçiciliği yapılacak olan bir organofosfata ($A = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$) göre referans çözelti (Dimetoat $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$) eklenmiş ve potansiyel ölçülmüştür. Aynı bir deneyde ise potansiyel ölçümü yapılacak olan organofosfatların ayrı ayrı 10^{-2} - 10^{-7} M derişim aralığında MIP-1 ve MIP-2 potansiyel değerleri kullanılarak elektrodun girişim yapan iyonlara karşı seçicilik katsayıları ayrı çözelti metodu ile hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. MIP-1 ve MIP-2 sensörlerinin çeşitli pestisitlere karşı seçicilik katsayıları

Molekül	Seçicilik katsayısı (MIP-1)	Seçicilik katsayısı (MIP-2)
Glykofosfat	5,88	4,8
Fosfoamidon	5,74	4,88
Paration	5,39	5,8
Paraoxon	6,12	6,48
Malation	4,9	4,62

Çizelge 4.6. 'dan görüldüğü üzere MIP-1 ve MIP-2 elektrotlarına bağlı olarak çeşitli pestisitlerin seçicilik katsayıları bulunmuştur. Bunlar kıyaslanacak olursa;

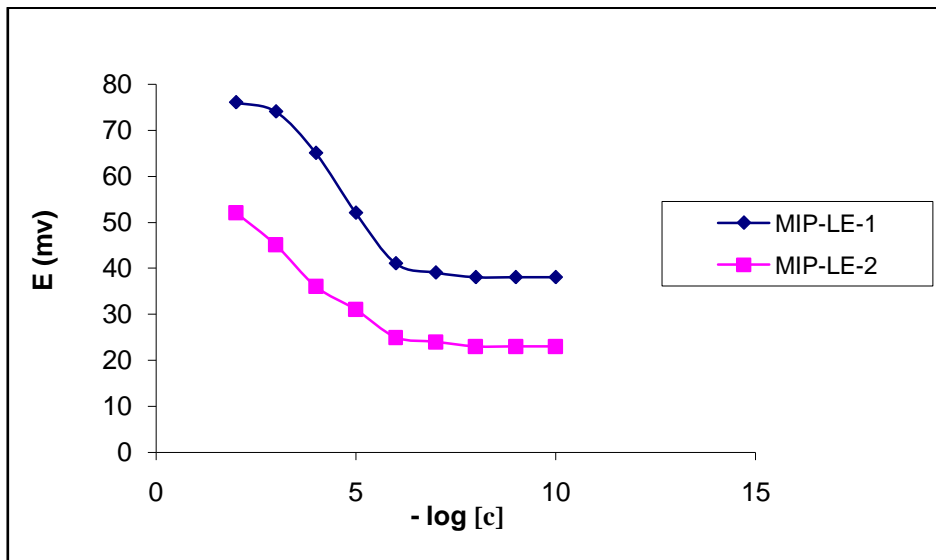
MIP-1 için malatyon >paratyon >fosfoamidon >glikofosfat >paraoksan

MIP-2 için malatyon >glikofosfat >fosfoamidon >paratyon >paraoksan

karşılaştırması elde edilir. Çizelge 4.6.'ya göre her iki sensörde en çok malatyon'a seçicidir.

4.4.5. Analitik performans

MIP- 1 ve MIP-2 tabanlı sensörlerin tayin limiti MIP-1 için $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, MIP-2 için $4,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca elektrodun $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^{-6}$ derişim aralığında algılama sınırının olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen MIP-1 ve MIP-2 tabanlı dimetoat sensörü kararlı bulunmuştur (Şekil 4.14).

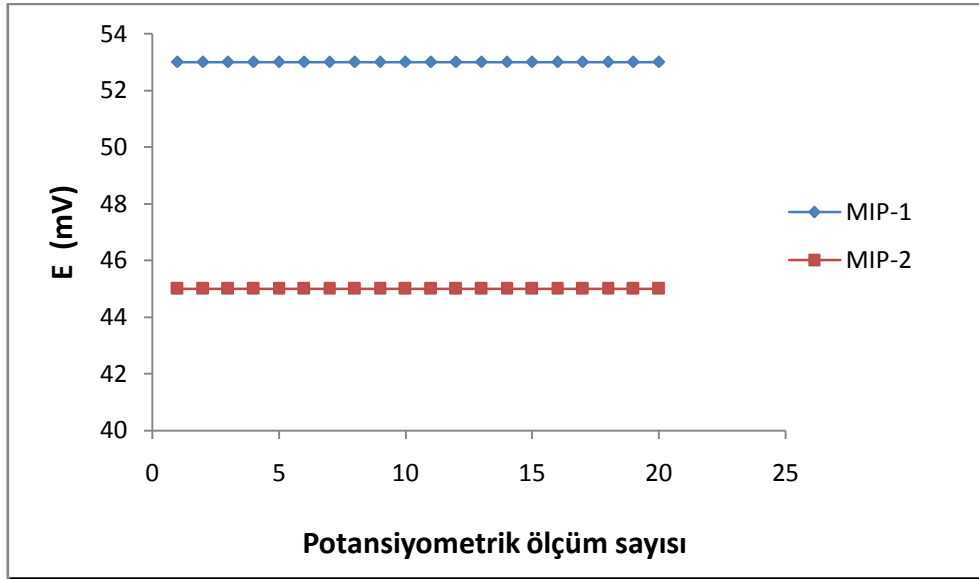


Şekil 4.14. MIP-1 ve MIP-2 elektrotlarının doğrusal çalışma aralığı

4.4.6. Tekrar kullanılabilirlik

Kimyasal sensörler için gereken önemli kriterlerden biri de tekrar kullanılabilirliğidir. Dimetoat baskılı polimerik malzemelerin tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla potansiyometrik ölçüm işlemi ardı ardına 20 kez yapılmıştır. Bu işlem her 10 mM'lık dimetoat çözeltisi ile yapılmıştır. Her kullanımdan sonra 0,1 M formaldehit çözeltisinde karıştırılan sensörlerin desorpsiyonu sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlarla oluşturulmuş Şekil 4.15'de de görüldüğü gibi dimetoat baskılı polimerik malzemelerin potansiyelinde kayda değer bir azalma olmamıştır. Bu sonucun da maliyeti önemli miktarda azaltacağı göz önünde tutulmalıdır. Yapılan potansiyometrik

sensörler kararlı bir yapıya sahip olup 3 ay süreyle kullanılmış kayıp olmadan 20'den fazla tekrar edilebilir çalışmalar ortaya koyulmuş ve yeteneğinde herhangi bir kayıba rastlanmamıştır.



Şekil 4.15. MIP-1 ve MIP-2 elektrotlarının tekrarlanabilirliğini gösteren potansiyometrik davranışı

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE YORUM

Gelişmekte olan ülkelerde tarımsal faaliyetlerin asıl amacı, ülke nüfusunun beslenmesi için gerekli olan besini üretmektir. Bu yüzden tarımsal girdilerin, insan sağlığı ve çevreye etkileri göz ardı edilebilmektedir. Tarımsal girdilerden biri olan pestisitlerin kalıntı analizlerinin çok pahalı ve uzun süren işlemler olması, bu konuda deneyimli kişilerin ve donanımlı laboratuvarların sayılarının azlığı, denetim ve kontrollerin yeterince yapılamamasına, dolayısıyla kalıntı sorunu ile karşılaşıldığında acil önlemlerin alınarak üreticilerin ekonomik kayıplara uğramasının önlenememesine sebep olmaktadır. Özellikle üreticilerin daha etkili olur düşüncesiyle aşırı dozda pestisit uygulaması yapmaları, ilaçlama sayısına ve zamanına uymamaları, ticari kaygı nedeniyle son ilaçlama ile hasat arası bekleme sürelerine uymamaları, tavsiye dışı pestisit kullanımları gibi sebeplerle pestisit kalıntı problemi ortaya çıkmaktadır.

Literatürde pestisitlerin verdiği zararları yok etmek ya da en aza indirmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Pestisitlerin kromatografik tekniklerle kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılabilmektedir. Bu anlamda genellikle gaz kromatografisi (elektron yakalama dedektörü, alev iyonizasyon dedektörü, azot-fosfor dedektörü ve kütle dedektörü) ve sıvı kromatografisi (ultraviyole, DAD, floresans, elektrokimyasal ve kütle dedektörü) kullanılmaktadır. Literatürde az olmakla birlikte pestisitlerin moleküler baskılama tayinleriyle ilgili çalışmalarda mevcuttur (Say vd., 2005).

Biz de çalışmamızda, bir pestisit türü olan dimetoat baskılı ligand değişimine dayalı polimerler hazırlayarak, bu polimerlerin seçici olarak dimetoat molekülünü adsorplaması üzerine bir araştırma gerçekleştirdik. Moleküler baskılama yöntemi, fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin baskı molekülü ile kompleks oluşturması ve çapraz bağlanmayı takip eden polimerizasyonu sonucunda baskı molekülüne seçici yuvaların oluşumu esasına dayanır.

Çalışmamızın başlangıcında iki farklı dimetoat baskılı polimer hazırladık. Bunlar,

MIP-1 [Kitosan-Cd(II)- Dimetoat-3-merkaptopropiltrimetoksilan]

MIP-2 [Kitosan-Cd(II)-Dimetoat]' dır.

MIP-1 baskılı polimerik malzemenin sentezi için kitosan asetik asitle çözüldükten sonra Cd(II) ile karıştırılmıştır. Daha sonra, 3-merkaptopropiltrimetoksilan ile reaksiyona sokularak, dimetoat eklenerek TEOS ile çapraz bağlanmıştır. MIP-2 baskılı polimerik malzemenin sentezi için kitosan asetik asitle çözüldükten sonra Cd(II) ile kompleksleştirilmiş ve daha sonra çözelti dimetoat ile etkileştirilerek epiklorohidrin ile çapraz bağlanmıştır. Polimerik yapılardan dimetoat molekülü formaldehit ile uzaklaştırılarak polimerik yapıda dimetoata seçici yuva oluşturulmuştur. Bu ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerlerle hem katı faz ekstraksiyonunda hem de potansiyometrik sensör çalışmalarında kullanılmıştır.

Ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerlerin adsorpsiyon koşulları araştırılmış ve seçicilikleri incelenmiştir.

Her bir polimer için polimerin birim kütlesi başına adsorplanan dimetoat molekül miktarı başlangıç derişiminin artması ile artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi; MIP-1: 720 mg g⁻¹, MIP-2: 650 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi MIP-1 için tespit edilmiştir. Ayrıca her iki polimer için de adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve iki polimerinde Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Dimetoat adsorpsiyon deneylerinde ortam pH 6-9 aralığında değiştirilmiştir. pH 7'de her bir polimer için maksimum adsorpsiyon gözlenmiştir. Adsorpsiyon denge süreleri MIP-1 için 35 dakika, MIP-2 için 120 dakika bulunmuştur.

Ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerlerin seçiciliğini araştırmak için paraoksan, paratyon ve dimetoat çözelti karışımlarına adsorpsiyon çalışması uygulanmıştır. Çözeltide pestisit derişimleri 10 ppm' de tutulmuştur. Seçicilikte baskılama etkisini ortaya çıkarmak için baskısız ve baskılı polimerik yapının seçicilik katsayıları hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Bu katsayılar dimetoat/paraoksan

karışımında MIP-1 için 1,94, MIP-2 için 1,85 bulunmuştur. Dimetoat/paratyon karışımında ise MIP-1 için 3,41, MIP-2 için 1,68 bulunmuştur. Seçicilikler karşılaştırıldığında MIP-1>MIP-2 sıralanmaktadır. MIP-1 polimerlerinde yapıya katılan sol gel yaya kararlılık ve sertlik kazandırarak polimerik yapıda seçici yuvaların oluşumunu sağlamıştır.

Ayrıca dimetoat baskılı polimerlere adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yapılarak polimerlerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Baskılı polimerlere adsorplanmış dimetoat molekülünün desorpsiyonu 0,1 M formaldehit çözeltisi ile yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyon kapasitelerinde kayda değer bir azalma gözlenmemiştir.

Ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerlerle potansiyometrik sensörler yapılmış ve potansiyele karşı başlangıç derişimleri, ortamın pH'nın etkisi, baskılama etkisi, seçicilikleri ve cevaplama süresi incelenmiştir.

Ligand değişimine dayanan dimetoat baskılı polimerlerin ve baskılanmamış polimerlerin derişimine karşı verdiği potansiyometrik davranış incelenmiş ve kendi aralarında kıyaslanmıştır. MIP-1 baskılı sensörün baskılanmamış olan NIP-1 sensörüne göre daha yüksek potansiyel tepki verdiği gözlenmiştir. Aynı şekilde MIP-2 baskılı sensörü de baskılanmamış olan NIP-2 sensörüne göre daha yüksek potansiyel tepki vermiştir. Moleküler baskılı polimerlerin baskısız polimerlere göre daha yüksek potansiyel göstermiştir. Bu da yapıya dimetoat molekülünün katkısını göstermektedir.

Dimetoat baskılı sensörlerin PH yanıt profili incelenmiş ve pH 6-9 aralığında değiştiği gözlenmiş ve pH 7'de maksimum potansiyel elde edilmiştir.

Seçiciliği araştırmak için, farklı pestisitleri içeren çözeltilerle potansiyometrik sensörün davranışı incelenmiş,

MIP-1 için malatyon >paratyon >fosfoamidon >glikofosfat >paraoksan,
MIP-2 için malatyon >glikofosfat >fosfoamidon >paratyon >paraoksan,

olarak kaydedilmiştir. Her iki potansiyometrik sensörün seçiciliği malatiyona karşı daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca dimetoat baskılı potansiyometrik sensörler ile potansiyometrik ölçümler ardı ardına yapılarak sensörlerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. 20 kez tekrardan sonra bile potansiyometrik davranışında herhangi bir değişime rastlanmamıştır.

Sonuç olarak, hazırlanmış olduğumuz ligand değişimine dayalı dimetoat baskılı polimerlerin hem katı faz ekstraksiyonunda hem de potansiyometrik sensör çalışmalarında başarılı sonuç verdiği gözlenmiştir. Potansiyometrik çalışmalar pestisitlerin tayininde daha basit, pratik ve ucuz tayin imkanı sağlamıştır. MIP-1 polimeri hem katı faz ekstraksiyonunda hemde potansiyometrik sensör çalışmalarında MIP-2'ye göre daha iyi sonuç vermiştir. MIP-1 yapısındaki sol gel yapıya sertlik ve kararlılık kazandırmıştır.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdollahi M, Jalali N, Sabzevari O, Hoseini R. and Ghanea T., 1997, A retrospective study of poisoning in Tehran, *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology*, 35(4): 387-93.
- Alizadeh, T., Akhoundian, M., 2010. A novel potentiometric sensor for promethazine based on a molecularly imprinted polymer (MIP): The role of MIP structure on the sensor performance. *Electrochimica Acta* 55, 3477–3485.
- Allender, CJ., Richardson, C., Woodhouse, B., Heard, CM. and Brain, KR., 2000, Pharmaceutical applications for molecularly imprinted polymers, *Int. J. Pharm.*, 195, 39-43.
- Andaç, M., Say, R., Denizli, A., 2004, Molecular Recognition Based Cadmium Removal from Human Plasma. *Journal of Chromatography B*, 811, 119-126.
- 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.
- Andersson, L., Sellergren, B. and Mosbach, K., 1984, Imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers, *Tetrahedron Lett.*, 25, 5211–5214.
- Andersson, L.I., 2000, Molecular imprinting for drug bioanalysis a review on the application of imprinted polymers to solid phase extraction and binding assay, *J. Chromatograph.B.*, 739, 163-173.
- Andersson, L.I., O’shannesy, D. and Mosbach, K., 1990, Molecular recognition in synthetic polymers: preparation of chiral stationary phases by molecular imprinting of amino acid amides, *Journal of Chromatography*, 513, 167-179.
- Andersson, LI. and Mosbach, K., 1989, Molecular imprinting of the coenzymesubstrate analogue N-pyridoxyl-L-phenylalaninanilide, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 10, 491–495.
- Andersson, LI., 2000, Molecular imprinting for drug bioanalysis A review on the application of imprinted polymers to solid phase extraction and binding assay, *J. Chromatogr. B*, 739, 163-173.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Andersson, LI., Miyabayashi, A., O'Shannessy, DJ. and Mosbach, K., 1990, Enantiomeric resolution of amino acid derivatives on molecularly imprinted polymers as monitored by potentiometric measurements, *J. Chromatogr.*, 516, 323–331.

Andersson, LI., Müller, R. and Mosbach, K., 1996, Molecular imprinting of the endogenous neuropeptide Leu 5 -enkephalin and some derivatives thereof, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 17, 65–71.

Andersson, LI., Müller, R., Vlatakis, G. and Mosbach, K., 1995, Mimics of the binding sites of opioid receptors obtained by molecular imprinting of enkephalin and morphine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 92, 4788–4792.

Anonim, 1995.

Anonymous, 1994, *The Pesticides Manual : A , World Compendium: Incorporating the Agrochemicals Handbook*. British Crop Protection Council, 1341p.

Anonymous, 2005, EU Restricted, Review Report for the Active Substance Chlorpyrifos methyl, Commission Working Document, European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, SANCO/3061/99-rev.1.6,

Anonymous., 2009a, <http://www.yms.org.tr/home/yasmeyve.aspx>

Anonymous., 2009b, <http://www.dtm.gov.tr/dtmadmin/upload/IHR/2007yillik.doc>

Anonymous., 2009c, www.kkgm.gov.tr

Asperger, A., Efer, J., Koal, T. and Engewald, W., 2002, *J. Chromatogr. A.*, 960, 109.

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.

Bogialli, S., Curini, R., Di Corcia, A., Lagan`a, A., Stabile, A. and Sturchio, E., 2006, *J. Chromatogr. A.*, 1102, 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Brüggemann, O., 2001, Catalytically active polymers obtained by molecular imprinting and their application in chemical reaction engineering, *Biomolecular Engineering*, 18, 1–7.
- Buyuktiryaki, S., 2005, Metilciva belleklere sahip polimerik mikrokürelerle civa önderiştirilmesi ve tayini, Yüksek Lisans Tezi, Osman gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 72 s.
- Camel, V., 2003, “Solid-phase extraction of trace element,” *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177-1233
- Cao, Xihui., Melloa, S., Leblanc, Roger., Rastogi, V., Cheng, C. and DeFrank, J., 2004, Detection of paraoxon by immobilized organophosphorus hydrolase in a Langmuir–Blodgett film, *Physicochem. Eng. Aspects* 250, 349–356.
- Caro, E., Masque, N., Marce, R.M., Borrull, F., Cormack, P.A.G. and Sherrington, D.C., 2002, “Non-covalent and semi-covalent molecular imprinted polymer for selective online solid-phase extraction of 4- nitrophenol from water amples,” *J. Chromatogr. A*, 963, 169-179.
- Casmin, J., 1999, Tocsicological effects of pesticides, *Journal of Food Assoc.*, 21(2).
- Chen, J., Duan, C. and Guan, Y., 2010, Sorptive extraction techniques in sample preparation for organophosphorus pesticides in complex matrices, *Journal of Chromatography B*, 878, 1216–1225.
- Cheung, C.W., Porter, J.F. and Mckey, G., 2001, “Sorption kinetin analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char” *Water Research*, 35, 605-612.
- Colume, A. , Cardenas, S., Gallego, M. and Valcarcel, M., 2001, “Semiautomatic Multiresidue Gas Chromatographic Method for the Screening of Vegetables for Organochlorine and Pyrethroid Pesticides” *Analytica Chimica Acta*, 436 153-162.
- Cormack, P.A.G and Elorza, Z., 2004, “Molecularly imprinted polymers and Characterisation,” *J.Chromatogr. B*, 804 (1), 173-182.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- 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.
- D'Agostino, G., Alberti, G., Biesuz, R., Pesavento, M., 2006. Potentiometric sensor for atrazine based on a molecular imprinted membrane. Biosensors and Bioelectronics 22, 145–152
- D'Souza, SM., Alexander, C., Carr, SW., Waller, AM., Whitcombe, MJ. and Vulfson, EN., 1999, Directed nucleation of calcite at a crystalimprinted polymer surface, Nature, 398, 312–316.
- Dai, S., Burleigh, M.C., Shin, Y., Morrow, C.C., Barnes, C.E., 1999, Angew.Chem. Int. ED. Engl., 38- 1235.
- De Ferrari M, Artuso M. and Bonassi S. 1991, Bonatti S. Cytogenetic biomonitoring of an Italian population exposed to pesticides: chromosome aberration and SCE a analysis in peripheral blood lymphocytes. Mutation Res; 260: 105-113.
- De La Pena A.M., Mahedero M.C. and Bautista-Sanchez A., 2003, Monitoring of phenylurea and propanil herbicides in river water by solid- haseextraction high performance liquid chromatography with photoinducedfluorimetric detection. Talanta ;60: 279–85.
- Denizli, A., Bereli, N., Andac, M., Baydemira, G., Say, R. and Galaevc, Y., 2008, Protein recognition via ion-coordinated molecularly imprinted supermacroporous cryogels, J. Chromatogr. A, 1190, 18–26.
- Devlet Planlama Teşkilatı, Nisan 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu Tarım İlaçları Alt Komisyonu Raporu, DPT:2591 ÖİK:603, Ankara.
- Dickert, FL. and Hayden, O., 1999, Imprinting with sensor development on the way to synthetic antibodies, Fresenius J. Anal. Chem., 364, 506-511.
- Dickey, FH., 1955, "Specific adsorption." J.Phys. Chem. 59, 675-707.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Djourelou, N., Ates, Z., Güven, O., Misheva, M. and Suzuki, T., 2007, Positron annihilation lifetime spectroscopy of molecularly imprinted hydroxyethyl methacrylate based polymers, *Polymer*, 48, 2692-2699.
- Dong, X.C., Sun, H., Lu, X.Y., Wang, H.B., Lui, S.X and Wang, N., 2002, "Separation of ephedrine stereoisomers by molecular imprinted polymers influence of synthetic condition and mobile phase compositions on the chromatographic performance," *Analist.*, 127, 1427-1432.
- Dökmeci, İ., 1988, *Toksikoloji*, Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul.
- Durham, W., 1994, *Pesticides and human health*, Bioscience Publication, London.
- Dursun, H.Y., 2007, *Bitki Koruma Ürünlerinin Kontrolü, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, 94-102.
- Erdem, M., Say, R., Ersöz, A., Denizli, A., Türk, H., 2010, Biomimicking, metal-chelating and surface-imprinted polymers for the degradation of pesticides *Reactive & Functional Polymers* 70, 238-243.
- Ersöz, A., Denizli, A., Özcan, A. ve Say, R., 2005, "Molecularly imprinted ligand-exchange recognition assay of glucose by quartz crystal microbalance," *Biosens. Bioelectronics*, 20 (11), 2197-2202.
- Ersöz, A., Say, R., Denizli, A., 2004. Ni(II) Ion-Imprinted Solid-Phase Extraction and Preconcentration in Aqueous Solutions by Packed-Bed Columns. *Analytical Chimica Acta*, 502, 91-97.
- Fischer, L., Müller, R., Ekberg, B. and 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.
- Frandsen, H., Frederiksen, H. and Alexander, J., 2002, 2-Amino-1-methyl-(5- hydroxy-) phenylimidazo[4,5-b]pyridine(5-OH-PhIP), a biomarker for the genotoxic dose of the heterocyclic amine, 2-amino-1-methyl-6- phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP), *Food and Chemical Toxicology*, 40, 1125-1130.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Freitas, L.G., Götz, C.W., Ruff, M., Singer, H.P. and Müller, S.R., 2004, *J. Chromatogr. A.*, 1028, 277.
- Fujimoto, C., 2002, Enantiomer separation by capillary electrochromatography using fritless packed columns, *Anal. Sci.*, 18, 19-24.
- Glad, M., Norrlöw, O., Sellergren B., Siegbahn, N. and Mosbach, K., 1985, Use of silane monomers for molecular imprinting and enzyme entrapment in polysiloxane-coated porous silica, *J. Chromatogr.*, 347, 11–23.
- Gomez-Arroyo S, Baiza AM and Lopez G. 1985, Villalobos- Pietrini R. A comparative study of the cytogenetic effects of the insecticides heptochlor, malathion and methylparathion in *Vicia faba*. *Contam Ambient*; 1, 7–16
- Goto, T., Yuko, I., Sadaji, Y., Hiroshi, M., Hisao, O. and Hisamitsu, N., 2006, “The High Throughput Analysis of N-Methyl Carbamate Pesticides in Fruits and Vegetables by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry Using a Short Column” *Analytica Chimica Acta*, 555, 2, 225.
- Grujic, S., Radisic, M., Vasiljevic, T. and Lausevic, M., 2005, *Food Addit. Contam.*, 22, 1132.
- Gullino, M.L. and Kuijpers, L.A.M. 1994, Social and political implications of managing plant diseases with restricted fungicides in Europe. *Annu. Rev. Phytopathol.*, 32, 559- 579.
- Gündüz, T., 1994, *Çevre Sorunları*, Bilge Yayıncılık, Ankara
- Güven, O., Djourellov, N., Ates, Z., Misheva, M. and Suzuki, T., 2007, Positron annihilation lifetime spectroscopy of molecularly imprinted hydroxyethyl methacrylate based polymers, *Polymer*, 48, 2692-2699.
- Haginaka, J., 2004, Molecularly imprinted polymers for solidphase extraction, *Anal. Bioanal. Chem.*, 379, 332–334.
- Hajslova, J., 1999, *Pesticides. Environmental Contaminants in Food*. Moffat, C.F., Whittle, K.J.(eds.), Sheffield Academic Press, 215-272.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Haktanır, K. ve Arcak, S., 1998, Çevre Kirliliği. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yayınları No:1503, Ders Kitabı No:457, ISBN 975-482-451-7, 323.
- Hansen, DE and Fazal, FM., 2006, Glucose-specific poly(allylamine) hydrogels a reassessment, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 235–238.
- Hassal, K.A., 1990, *The Biochemistry and Uses of Pesticides*, Macmillian Press Ltd., Secen Edt., 536 p.
- Haupt, K. and Mosbach, K., 2000, Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors, *Chem. Rev.*, 100, 2495–2504.
- Haupt, K., 2001, “Molecularly imprinted polymers in analytica chemistry,” *Analyst*, 126, 747-756.
- Haupt, K., 2003, Imprinted polymers: tailor-made mimics of antibodies and receptors, *Chem. Commun.*, 171–178.
- He, C., Long, Y., Pan, J., Li, K. and Liu, F., 2007, Application of molecularly imprinted polymers to solid-phase extraction of analytes from real samples, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 70, 133-150.
- Hernandez-Romero, A., Tovilla-Hernandez, C., Malo, E. A. and Bello-Mendoza, R., 2004, “Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico”, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 48, 1130–1141.
- Hiemstra, M. and Kok, A., 2007, Comprehensive Multi-Residue Method for the Target Analysis of Pesticides in Crops Using Liquid Chromatography- Tandem Mass Spectrometry, 1154, 3-25.
- Hjerten, Liao, et al., 1997, Gels mimicking antibodies in their selective recognition of proteins, *Chromatographia*, Vol.44, No.5/6, 227-234.
- Hogenboom, A.C., Hofman, M.P., Jolly, D.A., Niessen, W.M.A. and Brinkman, U.A., 2000, *J. Chromatogr. A.*, 939, 1.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

<http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/sensorler/algilayici.htm>

<http://www.princetonappliedresearch.com>

Huck, C.W., and Bonn, G.K., 2000, "Recent development in polymer- based dorbents for Solid- phase extraction," *Journal of Chromatography A*, 885, 51-72.

Hwang, C.C., Lee, W.C., 2002. Chromatographic Characteristics of Cholestrol – Imprinted Polymers Prepared by Covalent and Non-Covalent Imprinting Methods. *Journal of Chromatography A*, 962, 69-78.

Ib'anez, M., Pozo, O.J., Sancho, J.V. L'opez, F.J. and Hern'andez, F., 2005, *J. Chromatogr. A.*, 1081, 145.

Idziak, L., Benrebouh, A. and Deschamps, F., 2001, Simple NMR experiments as a means to predict the performance of an anti-17 alpha-ethynylestradiol molecularly imprinted polymer, *Anal. Chim. Acta*, 435, 137–140.

Ikegami, T., Mukawama, T., Nariai, H. and Takeuchi, T., 2004, "Bisphenol A- recognition polymers prepared by covalent molecular imprinting," *Analytica Chimica Acta.*, 504, 131-135.

J. Stetter and W. Penrose., 2002, *Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensors Arrays; Past, Present and Future*, *Sensors Update*, Vol 10, 189-229.

Javanbakht, M., Fard, E. S., b, Mohammadi, A., Abdouss, M., Ganjali, R. M., Norouzi, P., Safaraliee, L., 2008, Molecularly imprinted polymer based potentiometric sensor for the determination of hydroxyzine in tablets and biological fluids.

Kampioti, A.A., Borba da Cunha, A.C., L'opez de Alda, M. and Barcel'ó, D., 2005, *A Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 1815.

Karabork, M., 2007, İyon Baskılamaya Dayanan Katı-Faz Ekstraksiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Katz, A. and Davis, M.E., 1999, "Investigation into the mechanisms of molecular recognition with imprinted polymers," *Macromolelers*, 32, 4113- 4121.
- Kaya, S. ve Bilgili, A., 1997, Pestisitler ve yol açabilecekleri başlıca sorunlar, *Türk Veteriner Hekimliği Dergisi*.
- Kempe, M. and 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. and Mosbach, K., 1994, Direct resolution of naproxen on a non-covalently molecularly imprinted chiral stationary phase, *J. Chromatogr. A*, 664, 276-279.
- Kempe, M. and Mosbach, K., 1995, Molecular imprinting used for chiral separations, *J. Chromatogr. A*, 694, 3–13.
- Kofinas, P. and Parmpi, P., 2004, Biomimetic glucose recognition using molecularly imprinted polymer hydrogels, *Biomaterials*, 25, 1969–1973.
- Komiyama M., Takeuchi T., Mukawa T. and Asanuma H., 2003, *Molecular imprinting from fundamentals to applications*. Weinheim, Wiley-VCH; 17 p.
- Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T. and Asanuma, H., 2003, "Molecular imprinting from Fundamentals to applications," WILEY-VCH.
- Kovensky, J., Ikeda, Y., Sineriz, F., Bultel, L., Grand, E. and Papy-Garcia, D., 2008, Synthesis of a trisulfated heparan sulfate disaccharide analog an its use as a template for preliminary molecular imprinting studies, *Carbohydrate Research*, 343, 587–595.
- Kriz, D. and Mosbach, K., 1995, Competitive amperometric morphine sensorbased on an agarose immobilised molecularly imprinted polymer, *Anal. Chim. Acta*, 300, 71-75.
- Kriz, D., Ramström, O. and Mosbach, K., 1997, Molecular imprinting: new possibilities for sensor technology, *Anal. Chem.*, 69, 345A–349A.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Leandro, C.C., Hancock, P., Fussell, R.J. and Keely, B.J., 2006, *J. Chromatogr. A*, 1103, 94.
- Lentza-Rizos, Ch., Avramides, E.J. and Cherasco, F., 2001, Low-Temperature Clean-Up Method for the Determination of Organophosphorus Insecticides in Olive Oil, *J. Chromatography A*, 912, 135-142.
- Lesueur, C., Knittl, P., Gartner, M., Mentler, A. and Fuerhacker, M., 2008, Analysis of Pesticides from Conventional Farming Foodstuff Samples After Extraction with the Modified QuEChERS Method, *Food Control*, 19, 906-914.
- Liang, R., Zhang, R., Qin, W., 2009. Potentiometric sensor based on molecularly imprinted polymer for determination of melamine in milk. *Sensors and Actuators B* 141, 544–550
- 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.
- Luppa, P. B., Sokoll, L. J. and Chan, D. W., 2001, *Immunosensors-Principles and Applications to Clinical Chemistry.*, *Clinica Chimica Acta*, 314, 1-26.
- Lv, Y., Lin, Z., Tan T., Feng, W., Qin, P., Li, C., 2007. Application of molecular dynamics modeling for the prediction of selective adsorption properties of dimethoate imprinting polymer. *Sensors and Actuators B* 133, 15–23.
- Mallik, S., Plunkett, S.D., Dhal, P:k., Johnson, R.D., Pack, D.W., Shnek, D.R. and Arnold, F.H., 1994, ”Toward materials for the specific recognition and separation of proteins,” *New journal of chemistry*, 18, 299-304.
- Marth, E.H., 1965, Residues and some effects of chlorinated hydrocarbon insecticides in biological material, *Res. Rev.*, 9(1), 89.
- Martin, E.J., 2001, Composite Films for Modifying Evanescent Wave Characteristics in Long-Period Grating, Master's Thesis, <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-02172001014116/unrestricted/JEMartinETD.pdf>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Masque, N., Marce, R.M. and Borrul, E., 2002, "Molecularly imprinted polymers: New tailor- made materials for selective solid-phase extraction," *Trend in Analytical Chemistry*, 20(9), 477-486.
- Matsui, J., Doblhoff-Dier, O. and Takeuchi, T., 1995, Atrazine-selective polymer prepared by molecular imprinting technique, *Chem. Lett.*, 6, 489.
- Mayes, AG., Andderson, LI. and Mosbach, K., 1994, Sugar binding polymers showing high anomeric and epimeric discrimination obtained by noncovalent imprinting, *Anal. Biochem.*, 222, 483-488.
- Meister, R.T., 1999, *Farm chemicals handbook '99*, Willoughby, OH, USA. Meister Publishing Company.
- Molinelli, A., 2004, "Molecular imprinted polymers: Towards a rational understanding of biomimetic materials, Georgia institute of technology . In partial fulfillment of the requirement for the degree doctor of philosophy in chemistry.
- Mosbach, K. and Arshady, R., 1981, Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization, *Makromol. Chem.*, 182, 687-692.
- Mosbach, K. and Ramström, O., 1996, The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology, *Biotechnology*, 14, 163-170.
- Muldoon, M. and Stanker, L., 1995, Polymer synthesis and characterization of a molecularly imprinted sorbent assay for atrazine, *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1424-1427.
- Nagahori, N. and Nishimura, S.I., 2001, Tailored glycopolymers: Controlling the carbohydrate-protein interaction based on template effect, *Biomacromolecules*, 2, 22 -24.
- Niessner, G., Buchberger, W. and Eckerstorfer, R., 1999, Multiresidue Screening Methods for the Determination of Pesticides in Plant Materials, *J. Chromatography A*, 846, 341- 348.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Nilsson, K., Sakaguchi, K., Gemeiner, P. and Mosbach, K., 1995, Molecular imprinting of acetylated carbohydrate derivatives into methacrylic polymers. *J. Chromatogr. A*, 707, 199–203.
- Norman, K.N.T., Panton and S.H.W., 2001, Supercritical Fluid Extraction and Quantitative Determination of Organophosphorus Pesticide Residue in Wheat and Maize Using Gas Chromatography with Flame Photometric and Mass Spectrometric Detection, *J. Chromatography A*, 907, 247- 255.
- O’Shannessy, DJ., Ekberg, B. and Mosbach, K., 1989, Molecular imprinting of amino acid derivatives at low temperature (0°C) using photolytic homolysis of azobisnitriles, *Anal. Biochem.*, 177, 144–149.
- Ochiai, N., Sasamoto, K., Kanda, H., Yamagami, T., David, F. and Sandra, P., 2004, Multi- residue method for determination of 85 pesticides in vegetables, fruits and green tea by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS, Gerstel Global Analytical Solutions Application Notes, App Note 4/2004.
- 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. and Wilson, D., 1998, Molecular imprints as sorbents for solid phase extraction: potential and applications, *Anal. Commun.*, 35, H13-H14.
- Olsson, A.O., Baker, S.E., Nguyen, J.V., Romanoff, L.C., Udunka, S.O., Walker, R.D., Flemmen, K.L. and Barr, D.B., 2004, *Anal. Chem.*, 76, 2453.
- Öztürk, S. ve Özge, N., 1978, “Bitki Koruma İlaçları”, Hasat Yayıncılık, 10-107, İstanbul
- Öztürk, S., 1990, *Tarım İlaçları*, Hasat Yayıncılık ve Reklamcılık-İstanbul, 523s.
- Piko, Y., Front G., Molto, J.C. and Manes, J., 2000, Solid-phase extraction of quaternary Ammonium herbicides, *J. Chromatogr A.*, 885: 251-271.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- 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.
- Polyakov M.V., 1931, "Adsorption properties and structure of silica gel," *Zhur.Fiz. Khim.*, 2, 799-805.
- Ragsdale, N.N. and Sisler, H.D., 1994, Social and political implication of maninging Plant disease in the United States. *Annu. Rev.Phytopath.*, 32, 545-557
- Rajendran, R. B., Imagawa, T., Tao, H., Ramesh, R., 2005, "Distribution of PCBs, HCHs and DDTs, and their ecotoxicological implications in Bay of Bengal, India", *Environment International*, Oct., Vol. 31, 503–512.
- Ramström O. and Mosbach, K., 1996, The emerging technique of molecular imprinting and its future impact on biotechnology, *Bio/Technology*, 14, 163–170.
- Ramström, O., Andersson, LI. and Mosbach, K., 1993, Recognition sites incorporating both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting, *J. Org. Chem.*, 58, 7562–7564.
- Ramström, O., Ye, L. and Mosbach, K., 1996, Artificial antibodies to corticosteroids prepared by molecular imprinting, *Chem. Biol.*, 3, 471–477.
- Ramström, O., Yu, C. and Mosbach, K., 1995, Chiral recognition in adrenergic receptor binding mimics prepared by molecular imprinting, *J. Mol. Recogn.*, 9, 691–696.
- Rao, P.S., Daniel, S. and Gladis, J.M., 2004, "Tailored materials for preconcentration or seperation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extractionTrends in Analytical Chemistry, 23,1.
- Rao, T. P., Kala, R. and Daniel, S., 2006, Metal on-imprinted polymers Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta*, 578, 105- 116.
- Ren, Y., Wei, X. and Zhang, M., 2008, Adsorption character for removal Cu(II) by magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent, *J. Hazardous Materials*, 158, 14–22.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Rodrigues, A.M., Ferreira, V., Cardoso, V.V., Ferreira, E. and Benoliel, M.J., 2007, D Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1150, 267-278.
- Rupa, D.S., Rita, P., Reedy, P.P., Reddi, O.S., 1988. Screening of chromosomal, aberrations and SCE in peripheral lymphocytes of vegetable garden workers. *Human Toxicolo.*, 7, 333-336.
- Sarı, M., Preperation of immobilized metal affinity sorbents, 2005, A thesis of doctor of philosophy, Hacettepe University, Chemistry Department.
- Sarıkaya, Y., 2000, Fizikokimya, Gazi Kitabevi.
- Say, R., Erdem, M., Ersöz, A., Denizli, A., Türk, H., 2005, Biomimetic catalysis of an organophosphate by molecularly surface imprinted polymers. *Applied Catalysis General* 286, 221–225.
- Say, R., 2006, Creation of recognition sites for organophosphate esters based on charge transfer and ligand exchange imprinting methods. *Analytica Chimica Acta* 579, 74– 80.
- Say, R., Erdem, M., Ersöz, A., Denizli, A., Türk, H., 2010. Imprinted polymer/organo-smectite nanocomposites for paraoxon hydrolysis. *Applied Clay Science* 47, 223–228
- Schermerhorn, P.G., Golden, P.E., Krynitsky, A.J. and Leimkuehler, W.M., 2005, *J. A AOAC Int.*, 88, 1491.
- Sellergen, B., Lepistö, M. and Mosbash, K., 1988, “Highly enantioselective and substrate–selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interaction- NMR and chromatographic studies on the nature of recognition,” *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5853-5860.
- Sellergren, B. and Shea, KJ., 1993, Influence of polymer morphology on the ability of imprinted network polymers to resolve enantiomers, *J. Chromatogr.*, 635, 31–49.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Sellergren, B., 1989, Molecular imprinting by noncovalent interactions, Enantioselectivity and binding capacity of polymers prepared under conditions favoring the formation of template complexes, *Makromol. Chem.*, 190, 2703–2711.
- Sellergren, B., 1994, Direct drug determination by selective sample enrichment on an imprinted polymer, *Anal. Chem.*, 66, 1578–1582.
- Sellergren, B., 1999, “Polymer-and template-related factors influencing the efficiency in molecularly imprinted solid-phase extraction,” *Trend in Analytical Chemistry*, 18, 164-174.
- Sellergren, B., 2001, “Molecularly imprinted polymer Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry, Techniques and instrumentation in Analytical Chemistry, Vol 23.
- Sellergren, B., Dauwe, C. and Schneider, T., 1997, Pressure-induced binding sites in molecularly imprinted network polymers, *Macromolecules*, 30, 2454– 2459.
- Shea, K. I. and 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.
- Shea, KJ., Spivak, DA. and Sellergren, B., 1993, Polymer complements to nucleotide bases. Selective binding of adenine derivatives to imprinted polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 3368–3369.
- Siemann, M., Andersson, L. and Mosbach, K., 1996, Selective recognition of the herbicide atrazine by non-covalent molecularly imprinted polymers, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 141–145.
- Simplicio, A.L. and Boas, L.V., 1999, Validation of a Solid-Phase Microextraction Method for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Fruits and Fruit Juice, *Journal of Chromatography*, 833, 35-42
- Skoog D. A., West D. M. and Holler F. J., 1990, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc., 460 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- 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., 1997, *Enstrumantal Analiz Bilim yayıncılık*.
- Skoog, D.A., Nieman, T.A. and Holler, F.J., 1998, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, 591-610 s.
- Soyöz, M. ve Özçelik, N., 2003, “Zirai mücadelede kullanılan pestisitlerin sitogenetik etkileri”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, Vol. 10, 6–9.
- Spégel, P., Schweitz, L. and Nilsson, S., 2003, Molecularly imprinted polymers in capillary electrochromatography: recent developments and future trends, *Electrophoresis*, 24, 3892–3899.
- Spegel, P., Schweitz, L. and Nilson, S., 2002, “Molecularly imprinted polymers” *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 37-38.
- Steinke, J., Sherrington, D. and Dunkin, I., 1995, “Imprinting of synthetic polymers using molecular templates,” *Adv. Polym. Sci.* 123, 80-125.
- Stevenson, D., 1999, Molecular imprinted polymers for solid-phase extraction, *Trends Anal. Chem.*, 18, 154-158.
- Su, H., Li, J. and Tan, T., 2008, Adsorption mechanism for imprinted ion (Ni^{2+}) of the surface molecular imprinting adsorbent (SMIA), *Biochemical Engineering Journal*, 39, 503–509.
- Suedee, R., Srichana, T. and Rattananont, T., 2002, Enantioselective release of controlled delivery granules based on molecularly imprinted polymers, *Drug Delivery*, 9, 19-30.
- Suntio, L.R., Shu, W.Y., Mackay, D., Seiber, J.N. and Glotfelty, D., 1998, Critical Review of Henry’s Law Constants for Pesticides, *Review of Environmental Contamination and Toxicology*, 103, 1-59.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Şişli, M. N., 1994, Çevre Biyolojisi L Hacettepe U. Fen Fak. Biyoloji Böl. Ekoloji Ana Bilim Dalı, Beytepe-Ankara.
- Takagishi, T. and Klotz, M., 1972, Macromolecule-small molecule interactions: introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages, *Biopolymers*, 11, 483-491.
- Tanabe, K., Takeuchi, T., Matsui, J., Ikebukuro, K., Yano, K. and Karube, I., 1995, Recognition of barbiturates in molecularly imprinted copolymers using multiple hydrogen bonding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2303–2304.
- TÇSV, 1998, Türkiye'nin Çevre Sorunları' 91, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını, Ankara.
- Tieyu,W., Yonglong, L., Hong, Z. and Yajuan, S., 2005, “Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China”, *Environment International*, 31, 813 – 821.
- Tiryaki, O., 2003, Nükleer ve Kromatografik Tekniklerle Pestisit Kalıntılarının Analiz Edilmesi, VIII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi.
- Topbaş, M. T., Brohi, A. R. ve Karaman, M. R., 1998, Çevre Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları Ankara, 339 s.
- 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.
- Turabi, M.S., 2007, Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, 50-61.
- Türköz, G. ve Hışıl, Y., 2008, Pestisit Kalıntılarının Analizlerinde Son Gelişmeler, *Dünya Gıda*, 5, 76-79.
- Uluocak, H. B., 2000, “İzmir ve Aliğa Körfezinde Mevsimsel olarak Avlanan ve Bazı Ekonomik Balık Türlerinde Organik Klorlu Pestisit Kalıntılarının Araştırılması”, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Uslu, O. ve Türkman A., 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları Eğitim Dizisi I, Ankara.
- Ünal, G. ve Gürkan, M., O., 2001, İsektisitler, Ethemoglu Ofset matbaacılık, ISBN 975- 97269- 0- 4, Ankara, 154s.
- Venton, D. and Gudipati, E., 1995, Influence of protein on polysiloxane polymer formation: Evidence for induction of complementary protein-polymer interactions, *Biochim. Biophys. Acta*, 1250, 126–136.
- Vlatakis, G., Andersson, LI., Müller, R. and Mosbach, K., 1993, Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting, *Nature*, 361, 645–647.
- Wang, J. and Wotherspoon, D., 2007, Determination of Pesticides in Apples by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry and Estimation of Measurement Uncertainty, *Journal of AOAC International*, Vol:90, No:2, 550-567.
- Whitcombe M.J., Rodriguez M.E., Villar P. and Vulfson E.N., 1995, A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. *J A., Chem Soc*; 117: 7105–11.
- Williams, D. D. and B. W. Feltmate., 1992, *Aquatic Insects*, C.A.B. International, R Redwood Press, Melksham, 358 p.
- Wulf, G. and Sarhan, A., 1972, Macromolecular colloquim, *Angevv. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 341-342.
- Wulff, G. and Sarhan, A., 1972, Use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. *Angew Chem Int Ed Engl*; 11, 3-341
- Wulff, G., 1995, Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates-A way tovwards artificial antibodies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1812-1832.
- Wulff, G., 2002, Enzyme-like catalysis by molecular imprinted polymers, *Chem. Rev.*, 102, 127 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

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.

www.interscience.wiley.com/jpages/1432-2404

Yan, M. and Ramstrom, O., 2005 , *Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology*, 1- 729,

Yang, J., Hu, Y., Cai, J.B., Zhu, X.L. and Su, Q.D., 2006, A new molecularly imprinted polymer for selective extraction of cotinine from urine samples by solid-phase extraction, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 384, 761–768.

Yang, P., Wei, W. and Tao, C., 2007, Determination of trace thiocyanate with nano-silver coated multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode, *Anal. Chim. Acta*, 585, 331-336.

Yıldız, A., Genc, O. ve Bektas, S., 1997, *Enstrumantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.

Yoshida, M., Hatate, Y., Uezu, K., Goto, M. and 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.

Yoshizako, K., Hosoya, K., Iwakoshi, Y., Kimata, K. and Tanaka, N., 1988, “progen imprinting effects,” *Anal.Chem.*, 70, 386-389.

Yoshizuka, K., , Lou, Z. and Inoue, K., 2000, Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal, *Reactive & Functional Polymers*, 44, 47–54.

Yu, C. and 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)

- Zeren, O., Kumbur, H., Baydar, G., Yılmaz, K. 1997, İçel ilinde Sebze ve Çileklerde Bazı Pestisit Kalıntılarının Araştırılması” Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu-II, 973-985.
- Zhong, N., Byun., H.S. and Bittman, R., 2001, “Hydphilic cholestrol-binding molecular imprinting polymers,” Tetrahedron Letter., 42, 1839-1841.
- Zhu, X., Yang, J., Su, Q., Cai, J., Gao, Y., 2005, Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for the analysis of polar organophosphorus pesticides in water and soil samples. Journal of Chromatography A, 1092, 161-169.
- Zümeroğlu, S., Sezgin, E., Esentepe, M. 1979, Ülkemizde tarımsal ilaç kullanımı ve bundan doğan sorunlar. 1. Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Sempozyumu, Adana.