

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYASAL OLARAK SENTEZLENEN
POLİ(1,8-DİAMİNONAFTLEN) İLE
ÇÖZELTİLERDEN SELENYUM ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Seda FINDIK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Haziran 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL OLARAK SENTEZLENEN
POLİ(1,8-DİAMİNONAFTELEN) İLE
ÇÖZELTİLERDEN SELENYUM ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Seda FINDIK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 14/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Ahmet ALP
Üye



Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN
Üye

TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı büyük bir hassasiyetle yöneten ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Çalışmalarım sırasında hiçbir yardımını esirgemeyen, çalışmamın tamamında destek veren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e

Ayrıca deney çalışmalarım esnasında manevi desteğiyle beni yalnız bırakmayan değerli arkadaşım Emine ÖZ'e

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim değerli annem ve babam Ayser ve Raif FINDIK'a ve tüm aileme,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Seda FINDIK

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
SELENYUM.....	3
2.1. Fiziksel Özellikleri.....	3
2.2. Bulunuşu ve Elde Edilişi.....	4
2.3. Kimyasal Özellikleri.....	5
2.4. Biyolojik ve Tıbbi Önemi.....	8
2.5. Kullanım Alanları.....	9
2.6. Selenyum Tayininde Kullanılan Yöntemler.....	12
BÖLÜM 3.	
SELENYUM ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	18
BÖLÜM 4.	
AROMATİK AMİN POLİMERLERİ.....	23

4.1. Anilin Polimerleri.....	23
4.1.1. Anilin-formaldehit polimeri sentezi.....	23
4.1.2. Kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezi.....	24
4.1.3. Elektrokimyasal polianilin sentezi.....	25
4.2. 1,8-diaminonaftalen Polimerleri.....	26
4.2.1. Kimyasal poli(1,8-DAN) sentezi.....	26
4.2.2. Elektrokimyasal oksidasyon ile poli(1,8-DAN) sentezi.....	27
4.2.3. Formaldehit ile poli(1,8-DAN) sentezi.....	28
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT.....	30
5.1. Poli(1,8-diaminonaftalen) Polimerinin Sentezi.....	30
5.2. FT-IR Analizi.....	30
5.3. Selenyum Adsorpsiyon Çalışmaları.....	31
5.3.1. Mol oranı ve asitliğin etkisi.....	31
5.3.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi.....	31
5.4. Selenyum Analizleri.....	31
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
6.1. Poli-(1,8-diaminonaftalen) Polimerinin Sentezi.....	33
6.2. Poli-(1,8-diaminonaftalen) Polimerinin FT-IR Analizi.....	34
6.3. Selenyum Adsorpsiyonu.....	40
6.3.1. Farklı mol oranı ve asitliğin etkisi.....	40
6.3.2. Adsorpsiyon izotermeleri.....	42
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR.....	50
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	51

KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

L	: Litre
°C	: Santigrad derece
mL	: Mililitre
dak	: Dakika
µg	: Mikrogram
ppb	: Milyarda bir, µg/kg
nm	: Nanometre
g	: Gram
mg	: Miligram
ppm	: Milyonda bir, mg/kg
kg	: Kilogram
IR	: İnfrared
pH	: Asitlik değeri
SBR	: Stiren bütadien rubber
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
mmol	: Milimol
R	: Alkil ya da alkalın
%	: Yüzde
V	: Volt
cm ³	: Santimetre küp
M	: Molar
ng	: Nanogram
µmol	: Mikromol
AES	: Atomik emisyon spektroskopisi
ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma
UV	: Ultraviyole
HPLC	: Yüksek performans sıvı kromatografisi

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
EDS	: Enerji dağılım x-ışını spektroskopisi
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
Poli(1,8-DAN)	: 1,8-diaminonaftalen polimeri
1,8-DAN	: 1,8-diaminonaftalen
p-DAN	: Diaminonaftalen polimeri
p-Ani	: Polianilin
1,8-DAN-F	: 1,8-diaminonaftalen-formaldehit
THF	: Tetrahidrofuran
DMF	: Dimetilformamid
LD-PVC	: Düşük yoğunluklu polivinil klorür
C_e	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
C_0	: Başlangıç konsantrasyonu
Q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
b	: Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit
n	: Adsorpsiyon derecesi
k_F	: Adsorpsiyon sabiti
R^2	: Regrasyon katsayısı
q_e	: Gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı
R_L	: Dağılıma sabiti
K_L	: Adsorpsiyon sabiti
a_L	: Adsorpsiyon sabiti

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Trigonal selenyum.....	3
Şekil 2.2.	Monoklinik selenyum.....	3
Şekil 4.1.	Anilin-formaldehit polimerleşmesi.....	24
Şekil 4.2.	Anilinin kimyasal oksidasyon ile polimerleşmesi.....	25
Şekil 4.3.	1,8-DAN molekülünün FeCl ₃ ile polimerleşmesi.....	26
Şekil 4.4.	1,8-DAN molekülünün (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ ile polimerleşmesi.....	27
Şekil 4.5.	Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları.....	28
Şekil 4.6.	1,8-diaminonaftalen-formaldehit polimeri.....	29
Şekil 5.1.	1,8-diaminonaftalen.....	30
Şekil 5.2.	ICP-OES ile selenyum analizleri için kalibrasyon grafiği.....	32
Şekil 6.1.	Polianilin sülfat tuzu.....	34
Şekil 6.2.	1,8-diaminonaftalenin FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 6.3.	1/0,25 mol oranlı poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 6.4.	1/0,5 mol oranlı poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 6.5.	1/1 mol oranlı poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 6.6.	1/2 mol oranlı poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 6.7.	1/4 mol oranlı poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 6.8.	Selenyum adsorplamış 1/4 mol oranlı poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin FT-IR spektrumu.....	37

Şekil 6.9.	Anilinin polimerleşme reaksiyonu.....	38
Şekil 6.10.	Polianilinin polimer yapıları.....	39
Şekil 6.11.	Poli(1,8-diaminonaftalen) polimerleşme reaksiyonu.....	40
Şekil 6.12.	Farklı HCl konsantrasyonu ve farklı mol oranlarında selenyum adsorpsiyonu.....	41
Şekil 6.13.	Bazı piazoselenol bileşikleri.....	42
Şekil 6.14.	1/0,5 mol oranı polimeri için adsorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 6.15.	1/0,5 mol oranı polimeri için Langmuir izotermi.....	45
Şekil 6.16.	1/2 mol oranı polimeri için adsorpsiyon izotermi.....	45
Şekil 6.17.	1/2 mol oranı polimeri için Langmuir izotermi.....	46
Şekil 6.18.	1/0,5 mol oranı polimeri için Freundlich izotermi.....	48
Şekil 6.19.	1/2 mol oranı polimeri için Freundlich izotermi.....	49

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı selenyum bileşikleri	6
Tablo 6.1.	Farklı mol oranlarında p-DAN polimer sentezi.....	33
Tablo 6.2.	Farklı HCl konsantrasyonu ve farklı mol oranlarında q_e selenyum adsorpsiyon değerleri.....	41
Tablo 6.3.	Farklı mol oranlarındaki polimerler için adsorpsiyon değerleri....	44
Tablo 6.4.	Langmuir izoterminden hesaplanan K_L ve R_L değerleri.....	47
Tablo 6.5.	Freundlich adsorpsiyon izotermi için $\log q_e$ ve $\log C_e$ değerleri.....	48
Tablo 6.6.	Poli(1,8-DAN) polimeri ile Se adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	49

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Selenyum, Poli(1,8-diaminonaftalen) Polimeri, Adsorpsiyon.

Bu çalışmada, asetonitril içinde 1,8-diaminonaftalen monomeri ve amonyumpersülfat arasındaki reaksiyon sonucu poli(1,8-diaminonaftalen) (poli(1,8-DAN)) sentezlenmiş ve sulu çözeltilerdeki selenite iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. 1,8-diaminonaftalenin (monomer) amonyum persülfata (oksidant) mol oranlarının 1/0,25; 1/0,5; 1/1; 1/2 ve 1/4 olduğu poli(1,8-diaminonaftalen) polimer numuneleri sentezlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, farklı mol oranlarında hazırlanmış polimerler için asitlik etkisi ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyona asitlik etkisinde en uygun olarak 6 M HCl konsantrasyonu, mol oranı olarak ise 1/0,5 ve 1/2 olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları ile elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve 1/0,5 ve 1/2 mol oranları ile hazırlanan polimerlerin Se(IV) adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 75,19 ve 45,05 mg Se/g bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasının iyonik etkileşim ($>NH_2^+SeOCl_3^-$) ve piyoselenol türü bağlanma ile yürüdüğü sonucuna varılmıştır.

ADSORPTION OF SELENIUM USING POLY(1,8-DIAMINONAPHTHALENE) SYNTHESIZED BY CHEMICAL OXIDATION

SUMMARY

Key Words: Selenium, Poly(1,8-diaminonaphthalene), Adsorption.

In the present work, poly(1,8-diaminonaphthalene) ((poli(1,8-DAN)) was synthesized by the reaction of 1,8-diaminonaphthalene monomer with ammonium persulfate in acetonitrile and it was used in the adsorption of selenite ions in aqueous phase. The polymer samples were synthesized at different mole ratios of 1,8-diaminonaphthalene (monomer) to ammonium persulfate (oxidant) which were 1/0.25; 1/0.5; 1/1; 1/2 ve 1/4. The effects of acidity and initial concentration on the adsorption of Se(IV) ions were examined for the polymer samples prepared at the different molar ratios. The optimum acidity was found to be 6 M HCl and the optimum molar ratios were found to be 1/0.5 and 1/2 for the adsorption. The data obtained from the adsorption studies at different initial concentrations were applied to the Langmuir and Freundlich isotherms. The maximum adsorption capacities of poli(1,8-DAN) samples at the 1/0.5 and 1/2 molar ratios were found to be 75.19 and 45.05 mg Se/g, respectively. It was concluded that the adsorption mechanisms were governed by ionic interaction ($>NH_2^+SeOCl_3^-$) and piazoselenol type binding ($-N=Se=N-$).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Selenyum (Se), İsveçli kimyager Jons Jacob Berzelius tarafından, sülfürik asit üretiminde ortaya çıkan kırmızı bir tortu analiz edilirken keşfedilmiştir. VIA grubundaki kükürt ve tellür arasında yer alan Se, metalik olarak sınıflandırılır ve periyodik tablonun 4. periyodunda arsenik ile bromun arasında bulunur [1].

Selenyum çevrede doğal olarak bulunabilen bir eser elementtir. Konsantrasyonuna ve kimyasal yapısına bağlı olarak organizmalar için hem gerekli bir element hem de potansiyel toksik madde olabilmektedir. Selenyum fotosellerde, yazıcılarda, elektronik endüstrisinde, pigment olarak cam endüstrisinde, kepek önleyici şampuanlarda ve paslanmaz bakır ve çelik üretiminde kullanılmaktadır [2]. Doğada selenyum Se^{2-} , Se^0 , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} olarak farklı yükseltgenme basamaklarında ve organik selenyum (metil bağlanmış bileşikler, selenoamino asitler, selenoproteinler ve türevleri) şeklinde bulunmaktadır [3-5]. Selenyumun çoğu bakır üretiminde bakırın elektrolitik saflaştırılmasında oluşan anot çamurundan üretilmektedir. Anot çamurları selenyumun üretiminde önemli bir yere sahiptir [6].

Selenyumun toksik ve fizyolojik özellikleri gün geçtikçe daha çok açıklık kazanmaktadır. Bu durum elemente duyulan ilgiyi arttırmıştır. Bu esansiyel elementin eksikliği çeşitli hayvan türleri üzerinde selenyuma bağlı hastalıklara neden olmaktadır. Selenyumun aynı zamanda kimyasal kaynaklı çeşitli kanser türlerini de önlediği bildirilmiştir. İnsanlar üzerindeki etkileri konusunda değişik görüşler olsa da selenyumca zengin topraklar üzerinde yaşayan insanlarda kalp hastalıkları ve kanserden ölümlerin daha az olduğuna işaret edilmiştir [7].

Toprakta bulunan selenyum doğrudan canlıların yaşamıyla ilgili olduğundan oldukça önemlidir. Topraktaki selenyum; kayaların oluşumlarından, toprak altındaki

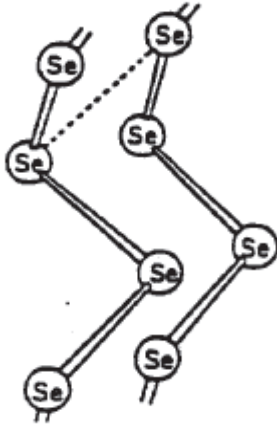
katmanların oluşumundan, selenyumun rüzgar veya yüzey suları ile transferlerinden, indikatör bitkilerin selenyum depolamasından, madenlerin işlenmesi sonucu toprağın selenyumca zenginleşmesinden, fosil yakıtlarının kullanımından geldiği belirtilmektedir [8].

Bu çalışmada poli(1,8-diaminonaftalen) polimeri sentezlenerek selenit iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

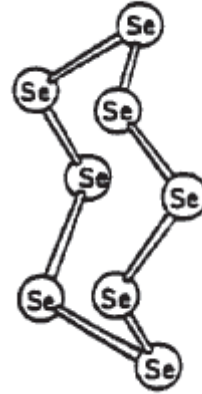
BÖLÜM 2. SELENYUM

2.1. Fiziksel Özellikleri

Kükürdün halka ve zincir oluşturma eğilimi göstermesine karşılık selenyumda bu özellik daha az görülür. Selenyum sekiz atomlu (Se_8) halka oluşturduğu gibi uzun zincirli formu da mevcuttur [9]. Selenyum atomlarının spiral zincir şeklinde dizildiği yapı trigonal yapı olarak adlandırılır. Şekil 2.1'de trigonal yapı görülmektedir. Kükürdün yapısına benzer olan halka yapısı ise monoklinik yapıdır [10]. Şekil 2.2'de monoklinik yapı görülmektedir.



Şekil 2.1. Trigonal selenyum



Şekil 2.2. Monoklinik selenyum

Se_8 molekülleri $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında mevcut iken, kaynama noktasında ($685\text{ }^\circ\text{C}$) buhar sarıdır ve Se_6 disosiasyonu görülür. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda Se_2 molekülleri oluşur.

Sıcaklık yükseldiğinde mono atomik selenyum yapısı görülür. Elementin buharının kütle spektrometrisi ile yapılan incelemesinde yukarıda anlatılanlara ek olarak Se_4 ve Se_7 moleküllerinin de bulunduğu tespit edilmiştir [9].

2.2. Bulunuşu ve Elde Edilişi

Periyodik tablonun VIA grubunda yer alan Se 1817 yılında Berzelius tarafından keşfedilmiştir [10]. Selenyum geçmişte bakır sülfat filizlerinden elde edilirken, bugün dünyada selenyum üretiminin çok büyük bir kısmı bakırın elektrolizinden kalan anot çamurundan elde edilmektedir. Selenyumla aynı grupta bulunan kükürt ve telluryum ile birçok yönden benzer özellik göstermektedir. VI A grubunda yer alan oksijen ve kükürt ametalik özellik gösterirken, atom numarası arttıkça, selenyum ve telluryum yarı metal özellikler göstermekte ve grubun en alt kısmında yer alan polonyum ise metalik özellik göstermektedir.

Selenyum konsantrasyonu farklı coğrafi konumlardaki topraklarda 0,1-1,6 mg/kg arasındadır.[1]. Bugün doğada bulunan selenyumun minerallerin, meteoritlere, volkanik maddelere, toprağa, bitkilere, fosil yakıtlara ve değişik sulara dağılımı oldukça duyarlı analizlerin yapılabildiği metotlarla belirlenebilmektedir. Berzelius'un selenyum keşfinden ve onun selenyum minerallerini Berzelianite (Cu_2Se) ve Eucairite ($AgCuSe$) olarak isimlendirilmesinden bu yana 40 farklı selenyum minerali analiz edilmiştir. Bunlar intermetalik bileşikleri (TeSe gibi), selenürleri, sülfotuzları ve oksitleri olarak gruplandırılabilir. Meteorit ve volkanik maddelerdeki Se'un genetik kaynağı; magmatik, volkanik ve hidrotermal tipi olarak gruplandırılabilir. Toprakta bulunan selenyum ise doğrudan canlıların yaşamıyla ilgili olduğundan oldukça önemlidir.

Volkanik püskürmelerin ve maden yataklarının yakınlarında oluşan topraklarda selenyum fazla miktarda bulunur [11].

Selenyum doğada elementel selenür (Se^{2-}), selenyum (Se^0), selenit (Se^{4+}) ve selenat (Se^{6+}) olmak üzere 4 farklı yükseltgenme basamağında bulunur. Doğal sularda selenyumun özellikle Se^{2-} formu önemlidir [7].

En yaygın formları selenat ve selenit olan selenyum hayvanlarda selenosistein, bitkilerde selenometiyonin şeklinde bulunmaktadır [12].

Yerkabuğu maddelerinde volkanik kayalar 0,05; kum taneleri 0-0,5; kireçtaşı 0,08; ve toprak 0,2 ppm selenyum içermektedir. Bununla birlikte selenyum içeriği bir kayadan diğerine ya da bir toprak türünden diğerine önemli oranda değişebilir. Sulu ortamlarda kükürt selenyumdan çok daha çözünür olduğundan, tortul kayaların oluşumunda öncül bir işlem olan kurutma işlemi sırasında bu iki element ayrılmaya eğilimlidir. Bu nedenle selenyum sülfat tortularında ve bazı kükürt tortu türlerinde bulunmaz. Selenyum bitki beslenmesinde bir rol oynamasa da, bazı bitkiler tarafından alınır ve bu nedenle organik maddelerin yoğunlaştığı yerlerde birikir [13].

Besinsel olarak bulunduğu en iyi kaynaklar; sakatatlar, deniz besinleri selenyumca zengin topraklarda yetişen besinler, sarımsak, soğan, maya ve brokoli olarak sınıflandırılabilir [12].

2.3. Kimyasal Özellikleri

Selenyum periyodik tablonun VIA grubunda kükürt ile tellür arasında yer almaktadır. Dış elektronik kanfigürasyonu $3d^{10} 4s^2 4p^6$ şeklinde olup iç tabakaları tamamen doludur [9]. Selenyum, doğada elementel selenyum (Se^0), selenid (Se^{2-}), selenit (Se^{4+}) ve selenat (Se^{6+}) olmak üzere 4 şekilde bulunur [14].

Selenyumun atomik büyüklüğü, bağ enerjisi, iyonizasyon potansiyeli ve elektron affinitesi ile ilgili kimyasal özellikleri sülfüre oldukça benzemektedir. En durağan oksidasyon durumları selenit (Se^{4+}) ve selenid (Se^{2+}) dir. Selenat (Se^{6+}) selenite kolayca indirgenebilen bir oksidanttır [9]. Atom ağırlığı $78,96\pm 3$, atom numarası 34, erime sıcaklığı (gri) $217\text{ }^\circ\text{C}$, kaynama sıcaklığı $684,9\text{ }^\circ\text{C}$ ve yoğunluğu $4,79\text{ g/cm}^3$ değerine sahiptir [10].

Aktif metaller ile reaksiyona girer ve elektron vererek Se^{2-} içeren iyonik bileşikler verir. Diğer elementlerin çoğu ile kovalent bileşikler oluşturur [9]. Bazı selenyum bileşikleri ve kimyasal bileşimleri Tablo 2.1’de verilmiştir [1].

Tablo 2.1. Bazı selenyum bileşikleri

Selenyum bileşikleri	Kimyasal bileşimi
Selenit	SeO_3^{2-}
Selenat	SeO_4^{2-}
Selenometiyonin	$\text{CH}_3\text{-Se-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-(COO-)}$
Selenosistein	$\text{SeH-CH}_2\text{-CH-N+H}_3\text{-(COO-)}$
Trimetilselenonyum iyonu	$(\text{CH}_3)_3\text{-Se}^+$
Selenoüre	$\text{Se=C(NH}_2\text{)}_2$
Dimetilselenür	$\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3$
Dimetildiselenür	$\text{CH}_3\text{-Se-Se-CH}_3$
Selenosistin	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH(COO-)-CH}_2\text{-Se-Se-CH}_2\text{CH(COO-)-NH}_3^+$
Se-metilselenosistein	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH(COO-)-CH}_2\text{-Se-CH}_3$
Se-metilselenomethiyonin	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH(COO-)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Se}^+\text{-(CH}_2\text{)}_2$
Glutamil-Se- metilselenosistein	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH(COO-)-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO-NH-CH(COO-)-CH}_2\text{-Se-CH}_3$
Selenosistatyonin	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH(COO-)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Se-CH}_2\text{-CH(COO-)-NH}_3^+$
Selenohomosistein	$\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH(COO-)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SeH}$
Selenosistamin	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Se-Se-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
Selenobetain	$(\text{CH}_3)_2\text{Se+CH}_2$

Selenyum elementi, metallerle birçok ametalle bileşik oluşturur. Selenürler görünüm, bileşim ve özellik bakımından sülfürlere benzerler. Selenyum oksijen ile birleşerek birçok oksit meydana getirir. Bu oksitlerden en kararlısı SeO_2 ’dir. Uygun şartlar altında hidrojen, karbon, azot, fosfor ve kükürt ile selenürleri verir.

Kristal selenyum su ile $150\text{ }^\circ\text{C}$ ’de bile reaksiyon vermez. Seyreltik sülfat asidinden etkilenmez ancak $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ karışımında, derişik HNO_3 ve derişik H_2SO_4 de çözünür. Ozon, alkali metal dikromatları, permanganatlar, kloratlar ve kalsiyum hipoklorür tarafından oksitlenir. Kuvvetli alkali çözeltilerde selenür ve selenatlar vererek çözünür. Alkali metal siyanürleri ile selenosiyanatları (MSeCN) oluşturur.

Buna karşılık gelen asitse HSeCN dir. Alkali metal sülfatlarla selenosülfatları (M_2SSeO_3) vermek üzere reaksiyona girer. Tellür bu reaksiyonu vermediği için reaksiyon selenyum ile tellürün ayrılmasında kullanılabilir. Selenyum kükürt ve tellür her oranda birleşerek alaşımları oluşturur. Çeşitli reaksiyon ortamlarında oksidan olarak da redüktan olarak da davranabilir. Kuvvetli oksidanlar SeO_2 ve türevlerini heksavalent forma dönüştürür. Yükseltgen olarak daha az aktiftir, dolayısıyla indirgenmesi daha zordur. Selenyum tuzları karşılık gelen kükürt ve tellür tuzları ile aynı kimyasal davranışları gösterir [9].

Alkali, toprak alkali, lantanit selenürler mevcuttur. Bunlar suda çözülebilir ve kolaylıkla hidrolize olurlar. Ağır metal selenürleri suda çözünmez. MHSe formunda metal hidrojen selenürler de mevcuttur. Bazı ağır metal selenürleri elektrik, fotooptik ve yarı iletken özellikler taşır. Karbon selenürler (CSe_2 , $COSe$ ve $CSSe$) çok kararlı değildir (özellikle ışığa maruz kaldıklarında). P_4Se_3 ve kolayca alev alabilen P_2Se formunda fosfor selenürler bilinir [15].

Selenyum flor, klor ve brom ile doğrudan doğruya birleşebilirse de iyot ile herhangi bir halojenür bileşiği oluşturmaz. Selenyumun halojenür bileşikleri Se_2X_2 formundaki monohalojenürler, SeX_2 formundaki dihalojenürler ve SeX_4 formundaki tetrahalojenürlerdir. Flor ile SeF_6 formundaki hekzeflorürünü de verir. Bileşikler kovalent yapılı ve uçucudur. Flordan bromu doğru stabilite azalır. Klorürler ve bromürler kolaylıkla hidrolize olurken SeF_6 oldukça yavaş hidrolizlenir. Hidroliz ürünleri selenöz asit (H_2SeO_3) ve halojen asitleridir. $SeOX_2$ yapısında selenyum oksihalojenürler de mevcuttur. Selenyum oksiklorür yüksek dielektrik sabiti ile iyonize edici solvent olarak kullanılır [15].

2.4. Biyolojik ve Tıbbi Önemi

Selenyum periyodik tabloda 6A grubunda bulunan (kükürt ile aynı grupta) ve sistin, metiyonin gibi amino asitlerde kükürdün yerini alabilen bir elementtir. Suda toksisitenin gözlemlendiği selenyum derişimi organizmadan organizmaya farklılık gösterir: Algler için 0,01-82 mg Se/L'dir. Selenyumun suda yaşayan

organizmalardaki Ag, As, Cd, Co ve Hg gibi ağır metallere etkileşimi birçok araştırmacının konusu olmuştur [16].

Selenyum bir çok biyokimyasal ve fizyolojik işlemlerde etkin rol alan bir elementtir. Örneğin, koenzim-Q (mitokondrideki elektron taşıma sisteminin bir komponentidir) biyosentezi, zardan iyon akışının düzenlenmesi, keratinlerin bütünlüğünün korunması, antikor sentezinin uyarılması ve glutatyon biyosentezinin aktivasyonu bunlardan bazılarıdır [17].

Çin'in Shanxi bölgesi, Loess platosunda yer alan kasabalarda Kashin-Beck hastalığına yakalanan kişilerin oranı ve içme sularındaki (kuyu suyu, nehir suyu ve atmosferik çökelmelerden gelen) veya buğdaydaki (başlıca yerel beslenme rejimi) selenyum derişimleri arasında negatif ilişkiler gözlenmiştir. Kashin-Beck hastalığının klinik gözlenme oranı içme suyu kaynaklarındaki bir değişim sonrası 1982'de % 41,89'dan 1990'a % 21,89'a düşmüştür. Yeni kaynak yüksek selenyum ve düşük humik asit derişimleri içermekteydi. Çin'de Kashin-Beck hastalığının gözlendiği alanlardan alınan toprak ve içme suyunda hastalığın gözlenmediği alanlardakinden daha yüksek humik asit ve daha düşük selenyum derişimleri gözlenmiştir [9].

Humik asit, selenyumun topraktaki ana havzasıdır ve elementin toprak-bitki sistemindeki biyokullanılabilirliğini etkiler. Kashin-Beck hastalığının patolojik tanısında selenyum ve toprağın bozunma ürünlerinin (humik asitlerin) etkisi araştırılmıştır. Bunların neden olduğu patolojik etki hücreler üzerindedir ve özellikle peroksitten ileri gelen membran yaralanmasına neden olur. Topraktaki fulvik asit bitkilerdeki selenyum düzeyini arttırmakla birlikte içme suyundaki fulvik asit beslenme yoluyla alınan selenyumun emilimini inhibe eder. Kashin-Beck hastalığının oluşmasıyla selenyum eksikliği ilişkisi ve sudaki yüksek organik madde ilişkisi, özellikle içme suyundaki fulvik asitin GSH-Px sentezini sınırlamasıyla (inhibe etmesiyle) açıklanabilir [9].

Yüksek düzeylerde içme sularından selenyum alan kitlelerin idrarlarında en azından 3-9 kat daha fazla selenyum olduğu bulunmuştur. Yüksek selenyuma sahip grubun

kan selenyum düzeylerinin düşük selenyuma sahip grubunkinden 1,7 kat daha yüksek olduğu bulunmuştur [16].

Selenyumun organik veya inorganik uzun süreli alınımı kronik toksisiteye neden olur. SeMet, selenit ve selenat Se'nin toksik bileşikleridir. Se'nin 1 mg/kg ve üstündeki dozları toksik etkiler yapabilir. 5 mg/kg'lık günlük doz insan, çiftlik hayvanı vb. için yüksek dozdur. Bu yüksek doz; karaciğer, kalp ve iskelet kası hasarına neden olabildiği gibi, saç kaybı, tırnaklarda beyazlama, ağızda sarımsak kokusu, metalik tat, deri bozukluğu, sindirim sistemi rahatsızlığı, bulantı ve kusma, letarji, depresyon, sinirlilik, duyuusal bozukluklar, kilo ve diş kaybı, selenozis ve kronik Se toksisitesi ile karakterizedir. Dahası aşırı doz semptomları ateş, solunum artması, gastrointestinal bozukluk, felç ve çok ekstrem durumlarda ölüm görülebilir [18]. Selenyum tarımda organoselenyum bileşikleri, mantar öldürücüler ve ot olarak kullanılır [19].

2.5. Kullanım Alanları

2.5.1. Elektriksel ve optik amaçlı kullanımı

Selenyumun elektriksel ve optik amaçlı kullanımı fotoelektrik ve yarı iletken özelliklerine dayanır. Selenyumun elektriksel iletkenliği karanlıkta metallerin iletkenliği ile kıyaslanamaz. Ancak ışığa maruz bırakıldığı zaman iletkenliği birkaç yüz kat artar. Bu özelliğinden dolayı fotosellerin yapımında kullanılır. Yarı iletken olarak selenyum bileşikleri ve alaşımları asimetrik bir iletkenlik gösterir. Fotoelektrik hücreler altın veya başka bir metal tabakası ile kaplı bir alt tabaka üzerindeki selenyum tabakasından ibarettir. Selenyum hücreler fotometrelerde, kalorimetrelerde ve diğer ışığa duyarlı cihazlarda kullanılabilirler. Fotovoltaik hücreler ise demir veya pirinç tabakası üzerine polikristalin selenyum kaplanması ile elde edilir. Fotovoltaik hücrelere benzeyen ve selenyumun kullanıldığı bir başka materyal de doğrultucudur. Doğrultucularda kullanılan selenyum yüksek saflıktadır. Selenyumun fotoiletken özelliğinin önde gelen kullanım alanlarından biri de kserografidir [8]. Selenyum kserografik plakalar (elektrostatik yöntemle kopyalama), TV kameraları, fotoseller, güneş pilleri ve manyetik bilgisayar çipleri gibi elektronik

endüstrisinde yaygın olarak kullanılan önemli bir elementtir [20]. Kseografi, elektrografinin ya da fotokopinin gelişmiş bir şeklidir [9].

2.5.2. Metalurjide kullanımı

Düşük konsantrasyonlardaki selenyum çeliğin yüzey gerilimini S, N, O ve P'den daha fazla düşürür [9]. Selenyum metalurjide demir ve çeliğin yüzey gerilimini düşürerek onlara şekil kazandırması için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Metallere esneklik ve bükülebilirlik özellikleri kazandırılmaktadır [10]. Bu sayede selenyum katılması ile alaşımların işlenebilirliğini artırır. Ayrıca bakır, nikel, kobalt ve kurşun alaşımlarında da katlı maddesi olarak kullanılmaktadır [9].

2.5.3. Cam ve seramik endüstrisinde kullanımı

Selenyum bazı camların rengini gidermek, diğer bazı camları renklendirmek bazı seramik ürünleri kaplamak için kullanılan camsı sırları renklendirmek için kullanılmaktadır [13]. Camlara değişik miktarlarda selenyum eklenmesiyle sarıdan koyu kırmızıya kadar çeşitli renkler elde edilir. Koyu renkli ve siyah ofis camlarının yapımında da bulunur. Selenyum içeren camlar lazer camlarında IR filtresi olarak kullanılır [9].

Karışık halde Fe(II) ve Fe(III), yükseltgenme halindeki demirin yüzde birkaçı silika camı için kullanılan yüksek derecedeki kumda bile safsızlık olarak bulunur ve ham camlara çamurlu bir renk verir. Fe(II) iyonlarının yoğunluğunu azaltmak için arsenic trioksit gibi oksitler eriyiğe eklenir. Oluşan ürün mat sarımsı yeşil renkli bir camdır. Sonra elementel selenyum, baryum selenit ($BaSeO_3$) ya da sodium selenit (Na_2SeO_3) olarak selenyum, artık rengi gidermek için eriyiğe eklenir ve böylelikle çoğu kap olarak kullanılan renksiz bir cam elde edilir. Camın diğer içeriğine bağlı olarak her metrik ton cam için 10-30 gram selenyum eklenir. Bunun yaklaşık % 20'si camın içinde kalır. Geriye kalanı eriyikten uçarak uzaklaşır [13].

2.5.4. Pigment üretiminde kullanımı

Kadmiyum selenür pigmentleri selenyum içeriğine bağlı olarak turuncudan koyu kırmızıya kadar değişik renklere sahiptir [20]. Bu pigmentler, içerilen kükürt ve selenyumun göreceli oranına göre renk olarak sarıdan kestane rengine kadar değişir [13].

Örneğin, kadmiyum sülfoselenit seramik endüstrisinde pigment maddesi olarak kullanılmaktadır [10]. Selenyumlu pigmentler uzun ömürleri, parlaklıkları, sıcaklığa, güneş ışığına ve kimyasal olaylara karşı dayanıklılıkları ile karakterize edilirler [20].

2.5.5. Kauçuk endüstrisinde kullanımı

Kauçuk endüstrisi iyi öğütülmüş metalik selenyum ya da selenak (selenyumditiokarbamat) tüketir. Her ikisi de doğal ve stiren-bütadien kauçuklarının (SBR) vulkanizasyon hızını yükseltmek ve kükürtsüz ya da az kükürt içeren kauçukların mekanik özelliklerini ve ömürlerini arttırmak için kullanılırlar. Selenak polyester fiberlerin kauçuğa adhezyonunu artırır [20].

2.5.6. Yağlarda kullanımı

Selenyum ve bileşikleri makine ve motor yağlarında katkı maddesi olarak kullanılır. Dialkil selenürler yağlarda kullanılan oksidasyon inhibitörleridir. Selenik asidin (RSe(O)OH) Ba, Ca ve Zn tuzları makine yağlarının özelliklerini iyileştirir (Burada R, 10-40 karbon içeren bir alkil veya alkenil radikalidir) [9].

2.5.7. İlaç ve besin olarak kullanımı

Selenyum tıpta ve veterinerlikte birçok hastalığın tedavisinde kullanılır. Bazı selenyum bileşikleri nöroleptik ve antidepresan özellik taşırlar. Selomisin ise bilinen bir antibiyotiktir. Veteriner hekimliğinde, tedavisinde selenyum bileşiklerini içeren ilaçların kullanıldığı alanların başında döküntülü deri hastalıkları ve kas gelişimindeki bozuklukların tedavisi gelir. E vitamini ile birlikte kullanımı etkinliğini

daha da arttırır. Koyunlarda görülen beyaz kas hastalığı selenyum düzeyinin düşük olduğu topraklar üzerinde bulunan alanlarda daha yaygın olduğuna işaret edilmiştir. Bu nedenle selenyumun yemlere katkı maddesi olarak eklenmesi yararlıdır [20].

2.6. Selenyum Tayininde Kullanılan Yöntemler

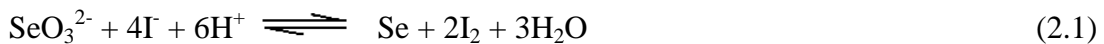
2.6.1. Spektrofotometrik yöntem

Selenyumun spektrofotometrik tayininde kullanılan tepkimelerin başlıcaları aşağıda verilmiştir.

- a. Piazoselenol veya o-diaminlerle selenyum bileşiklerinin oluşturulması tepkimesi,
- b. Kükürt içeren organik reaktiflerle selenyum komplekslerinin oluşturulması tepkimesi,
- c. Organik bileşiklerin Se(IV) tarafından diazonyum tuzlarına yükseltgenme tepkimeleri,
- d. Fenil bağlanmış semikarbazidlerin ve tiyokarbazidlerin selenür komplekslerinin oluşumuna dayanan tepkimeler.

Selenyumun aromatik diaminlerle verdiği tepkimeler oldukça seçici ve hassastır. Bu tepkime ilk defa 1889 yılında Hinsberg tarafından açıklanmıştır. 3,3'-diaminobenzidin selenoz asitle sarı renkte kararlı bir kompleks oluşturmaktadır. Bu kompleks nötral veya bazik çözeltide toluen veya benzen ile özütlenebilmektedir. Sulu çözeltide bu kompleks 340 nm ve 420 nm'de absorpsiyon pikleri vermektedir. O-fenilen diamin ile selenyumun verdiği komplekslerin hepsi görünür bölgede absorpsiyon pikleri vermekte ve nicel olarak tayin edilebilmektedirler [21].

Selenitin iyodürle tepkimesi sonucu açığa çıkan iyodun kloroform fazına alınıp spektrofotometrik olarak tayini ile dolaylı yoldan selenyum tayini yapılabilmektedir [21].



Farklı gıdalardaki selenyumun atomik absorpsiyon ve atomik floresans spektroskopisi ile tayini mümkündür. Mandic ve arkadaşları, balık, tavuk eti, kırmızı et gibi protein bakımından zengin gıdalardaki selenyumu HGAAS tekniği ile tayin etmişlerdir. HClO_4 , H_2SO_4 ve HNO_3 asit karışımı kullanılarak numuneler açık sistemde çözülmüştür. Deneyleerde, indirgeyici çözelti olarak % 3 (m/v) NaBH_4 çözeltisi, taşıyıcı çözelti olarak da 1,7 M HCl çözeltisi kullanılmıştır [20]. Naveiro, Gonzalez, Barrera ve arkadaşları, HGAAS tekniği ile inek sütün de selenyum tayini yapmışlardır. Sütlerin santrifüjlenmesi ile kazein ayrılmış ve mikrodalga fırın çözme yöntemi kullanılarak çözme işlemi yapılmıştır. HGAAS'de deneyler, argon gazının 125 mL/dak olduğu akış hızında, 4 M HCl çözeltisi, % 0,2 (m/v) NaBH_4 çözeltisi kullanılarak yapılmıştır [21].

Diğer bir çalışmada, Smrkolj ve arkadaşları, Slovakya'da yetiştirilen ve üretilen çeşitli gıdalarda selenyum tayinini HGAFS tekniği ile yapmışlardır. Numuneler HNO_3 , H_2SO_4 asitleri ve H_2O_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri ile mikrodalga fırın kullanılarak çözülmüştür [21].

2.6.2. Florimetrik yöntem

2.6.2.1. 3,3-diaminobenzidin ile tayin

3,3-diaminobenzidin (DAB) reaktifi florimetrik selenyum tayininde en çok kullanılan reaktiflerden biridir. Se(IV) ile oluşan piazoselenol kuvvetli bir floresans gösterir. Ancak metot pH'a karşı duyarlıdır. Ayrıca kuvvetli indirgen ve yükseltgenlerin varlığında maskeleyici ajan kullanılması gereklidir.

2.6.2.2. 2,3-diaminonaftalen ile tayin

2,3-diaminonaftalen (DAN) reaktifinin DAB'e karşı bir takım üstünlükleri vardır. Oluşan ürünün renk şiddeti daha yüksek ve organik solventlere ekstraksiyonu daha kolaydır. Enterferansa neden olan nitritin nitrata yükseltgenmesi ve metallerin maskelenmesiyle yöntem çeşitli örneklere uygulanabilir.

2.6.3. Türbidimetrik ve nefelometrik yöntem

Bu yöntem için selenyum önce elementel hale dönüştürülür. Bu amaç için önerilen çeşitli yöntemler vardır. Se(IV) askorbik asit veya kükürt dioksit ile elementel hale indirgenebilir. Se(VI)'yı ise önce hidrobromik asit-bromür karışımı veya 6 N HCl ile Se(IV)'e indirgeyip ardından elementel halde çöktürmek mümkündür.

2.6.4. Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS) ile tayin

2.6.4.1. Alevli AAS (FAAS) ile tayin

Bu teknik klasik şekliyle ppb mertebesinde selenyum içeren örneklerin tayininde yeterince hassas kabul edilmemekle birlikte bir önderişiklendirmenin uygulanmasının yöntemin güvenilirliğini arttıracığına işaret edilmiştir.

Hidrür oluşumu ile yapılan tayinlere artan bir ilgi gözlenmektedir. Bu yöntemde uçucu selenyum hidrür Se(IV)'ün NaBH_4 gibi indirgen ajanlarla indirgenmesiyle elde edilir. Oluşan hidrür ortamdan Ar, He, N_2 gibi inert bir gazla taşınır ya da atomizere taşınmadan önce özel bir bölmede toplanır [9].

2.6.4.2. Elektrotermal AAS (ETAAS) ile tayin

Alevsiz teknik olan ETAAS'de örneğin küçük bir miktarı grafit bir fırın içinde elektrotermal olarak atomize edilir. Yöntem özellikle örneğin direkt analizi için uygundur ve yüksek bir duyarlılığa sahiptir. Ancak işlemin uygulanışı basit değildir. Girişimlere açıktır ve uçuculuktan gelen kayıpların olması muhtemeldir. ETAAS ile selenyum tayininin fraksiyonlandırılarak yapılması mümkündür. Çeşitli selenyum türlerini bir arada içeren kompleks bir örnekte bu türlerin fraksiyonlandırılması için şöyle bir prosedür izlenebilir: Selenyumun uçucu metil türleri helyum ile ortamdan alınır, organik selenyum türleri sodium borohidrür ile seçimli olarak hidrürlerine dönüştürülür [9].

2.6.5. Atomik floresans spektrometrisi ile tayin

Metot selenyumun sodyumborohidrür ile indirgenmesinin ardından oluşan hidrürün atomik floresans ile tayinini içerir. Hidrürler doğrudan doğruya argon-hidrojen alevine gönderir. Atomik floresans değiştirilmiş mikrodalga kaynakları ve dispersif ölçüm sistemlerinin kullanımı ile geliştirilebilir [9].

2.6.6. Emisyon spektroskopisi ile tayin

Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES), uyarıcı kaynak olarak ICP (Inductively Coupled Plasma) kullanımıyla bir tek ya da birçok eser elementin bir arada tayininde yaygın hale gelmiştir. Multielement analizinde kullanılan metot ng/mL düzeyinde bulunan eser miktardaki elementlerin kantitatif olarak tayinini mümkün kılar [5]. Analizi yapılacak materyal içerisinde bulunan çeşitli girişimlerin ortamdan uzaklaştırılması için, örneğin iyon değiştirici reçineden geçirilmesi gibi bir ön işleme tabi tutulması oldukça yararlıdır [9].

2.6.7. X ışını floresans spektrometrisi ile tayin

Özellikle sularda selenyum tayininde sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir [5]. Enerji-dispersif X ışını floresans spektrometrisi ile oldukça düşük konsantrasyonlarda selenyum tayin edilebilmiş ve nehir, deniz, yağmur, kar, içme suları, havuz suyu, jeotermal kaynaklarından alınan örnekler üzerine yöntem başarıyla uygulanmıştır. Ön derişiklendirme metodunun uygulanmasıyla hem yöntemin duyarlılığı arttırılmış hem de selenit ve selenatın fraksiyonlandırılarak tayini yapılabilmıştır [14].

2.6.8. Nötron aktivasyon analizi (NAA) ile tayin

Tayin sınırının oldukça düşük olması nedeniyle özellikle biyolojik materyaller ve sularda selenyum tayini için oldukça kullanışlı bir yöntemdir [7]. Özellikle aktif karbon üzerinde adsorpsiyonun ardından eser miktarda selenyum tayini için v yönteminin hassasiyeti oldukça yüksektir [9].

2.6.9. Kuvülcüm-kaynaklı kütle spektroskopisi (SSMS) ile tayin

Aslında çeşitli uygun stabil izotopları olmasına karşın, düşük relatif hassasiyeti ve yüksek temperatürdeki uçuculuğu nedeniyle oluşan negatif hatadan dolayı selenyum tayininde SSMS çok da ideal bir yöntem değildir. Ancak bu metodun kullanıldığı çeşitli çalışmalarda mevcuttur.

2.6.10. Gaz-sıvı kromatografisi (GLC) ile tayin

Selenyumun GLC ile tayini Se(IV)'ün uygun bir reaktif ile oluşturduğu uçucu piazselenolün miktarının ölçümü esasına dayanır. GLC ile tayinde örnekte bulunan selenyum öncelikle Se(IV)'e dönüştürülmelidir. Oluşturulan piazoselenoller sisteme verilmeden önce organik faza ekstrakte edilmelidir. Piazoselenoller genellikle en fazla duyarlılığı ve seçimliliği sağlayan elektron yakalama (electron capture) dedektörü ile tayine edilir. GLC ile selenyum tayininde kullanılan başlıca piazoselenol bileşikleri 5-kloro piazselenol ve 4,5-dikloro piazoselenoldür. Ancak 4,5-dikloro piazoselenol sahip olduğu fazla elektronegatif grubu nedeniyle 5-kloro piazoselenolden daha duyarlı sonuç verir.

2.6.11. Yüksek basınçlı sıvı kromatografi (HPLC) ile tayin

Selenyumun çeşitli piazselenol ve dietilditiokarbamat bileşikleri halinde reaktiflerden ters faz kromatografisi ile ayrılabilir ve UV dedektörle ile ng ve pg mertebelerinde tayin edilebilir. Bu durum elementlerin bir arada tayininin yapılmasını mümkün kılar.

2.6.12. Elektrokimyasal metotlar ile tayin

Elektroanalitik çalışmalar analiz edilecek maddenin elektrokimyasal özelliklerinden faydalanılarak yapılır. Bunlardan birincisinde, analiz edilecek türün derişimi ile çözeltideki elektriksel değişkenler arasındaki bağıntıdan yararlanır. Örneğin, elektroaktif türün derişimi ile akımın, potansiyelin, direncin, elektriksel yükün değişiminden nicel tayinler yapılabilir. İkincisinde, tayin edilecek olan türün

titrasyonu sonucunda dönüm noktasındaki elektriksel değişimlerden yararlanılarak tayin yapılabilir. Üçüncüsünde ise uygulanan elektrik akımı, analiz edilecek olan türün elektrot yüzeyinde birikmesini sağlar ve gravimetrik olarak tayin yapılır [21].

Asidik ortamda selenit civa elektrot üzerinde iki ayrı basamakta indirgenir.



Reaksiyon irreversibledir. Selenyum bu yolla elektrodun yüzeyinde toplanabilir. -0,45 V da zenginleşen selenür tabakası reversible bir proses ile katodik olarak sıyrılabilir.



Her iki reaksiyon voltametrinde de kullanılabilir.

Alternatif akım polarografisi, diferansiyel puls polarografisi, katodik sıyırma ve anodik sıyırma voltametrisi eser miktarda selenyum tayini için son yıllarda başarısı giderek artan bir şekilde kullanılan yöntemlerdir. Amperometrik titrasyon ve florür selektif elektrot ile potansiyometrik titrasyon gibi alternatif elektrokimyasal teknikler de mevcuttur [9].

BÖLÜM 3. SELENYUM ADSORPSİYONU İÇİN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Selenyum iyonlarının adsorpsiyonunda farklı adsorbentler kullanılarak yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda bazen doğal kil ya da topraklar kullanılırken, bazı çalışmalarda ise sentezlenen farklı polimerler kullanılmıştır. Selenyum adsorpsiyonuyla ilgili literatürde yapılmış çalışmaların bazıları bu bölümde özetlenmiştir.

Dhillon ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada Hindistan'ın farklı bölgelerinden topladıkları toprak örneklerinin $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ da bulunan Se(IV) iyonunu adsorplama davranışlarını incelemiştir. Bütün topraklarda, denge konsantrasyonlarında Se miktarının arttığı görülmüştür. En yüksek miktarda adsorpsiyonun $451 \mu\text{g/g}$ Se olduğu gözlenmiştir [22].

Chwastowska ve arkadaşları yüksek mineral içerikli sularda selenyum adsorpsiyonunu incelemiştir. Zenginleştirme çalışmaları ditizon fonksiyonel gruplu adsorbent ile katı faz ekstraksiyonu şeklinde yapılmıştır. Toplam selenyum seleno-organik bileşiklerinin dekompozisyonu ve Se(VI)'nın Se(IV)'e indirgenmesi sonrasında ölçülmüştür. Selenyumun indirgenmesi titanyum trioksit veya 4 M HCl ile gerçekleştirilmiştir. Kolonda adsorplanan selenyumun geri kazanımı potasyum iyodat veya derişik nitrik asitle yapılmıştır [23].

Ippolito ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, alüminyum bazlı su arıtma artıklarından selenyumun bazı kil mineralleri ve amorf alüminyum hidroksit ile adsorpsiyonları incelenmiştir. Su arıtma artıkları amorf alüminyum hidroksit ve kil mineralleri ile pH 5-9 aralığında karıştırılmış ve ardından selenat ve selenit adsorpsiyonları

belirlenmiştir. 1400-2100 mg/kg Se(VI), 1400–1950 mg/kg Se(IV) değerlerinde adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur [24].

Suzuki ve arkadaşları zirkonyum oksit ile doldurulmuş gözenekli poliakilat reçinesinin (amberlite XAD-7) arsenik(III), arsenik(V), selenyum(IV) ve selenyum (VI) iyonlarını adsorplama özelliklerini belirlemek için çalışmışlardır. Asidik ve nötral pH aralığında As (V) ve Se (IV)'ün çözeltilerden zirkonyum reçinesi ile adsorplandığı görülmüştür. Ancak pH=10 üzerinde tüm iyonlar için adsorpsiyon görülmemiştir. As (III), As (V) ve Se (IV)'ün geniş pH aralığında adsorplandığı saptanmıştır [25].

Vance ve arkadaşları çift hidroksitli Mg–Al ve Zn–Al üzerine selenyum adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu çalışma için farklı çift hidroksitli Mg–Al ve Zn–Al'ler birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünler selenit (SeO_3^{2-}) ve selenat (SeO_4^{2-}) adsorbe edebilme kabiliyetlerine göre değerlendirilmiştir. SeO_3^{2-} 'nin maksimum adsorpsiyonu, Mg-Al LDH üzerinde Zn-Al LDH den daha yüksek olduğu görülmüştür. Rakip anyonlar SeO_3^{2-} adsorpsiyon davranışını etkilemiştir. Bu iyonlar artış sırasına göre şu şekildedir:



Sabarudin ve çalışma arkadaşları selenyum adsorpsiyonunu çapraz bağlı çitosana 3,4-diamino benzoik asit fonksiyonel grubu bağlanmış bir reçine (CCTS-DBA) sentezleyerek incelemişlerdir. Bu çalışmalarını mini kolonda yapmışlardır. Se(IV) pH 3'de HSeO_3^- şeklinde adsorplanırken, Se(VI) adsorpsiyonu ise pH 2-3'de SeO_4^{2-} olarak gerçekleşmiştir. Se(IV) ve Se(VI)'nın adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla 64 mg/g reçine ve 88 mg/g reçine olarak bulunmuştur [5].

Wasewar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada uçucu kül posasının selenyum adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Se(IV) adsorpsiyonunun düşük pH değerlerinde yüksek ve başlangıç pH'ının artışı ile azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun en fazla olduğu sıcaklık değerinin 20 °C olduğu görülmüştür. Denge izotermi Langmuir, Freundlich, and Temkin izotermi ile analiz edilmiştir [27].

Aoyama ve arkadaşları akış enjeksiyon sistemi ile Se(IV)'ün çok düşük konsantrasyonlarının saptanabilmesi için çalışmışlardır. Se(IV)'ün zenginleştirilmesi için mikro kolonda bismutiol-II sülfonat (Bis-II S) reçinesi selenyum ile muamele edilmiştir. pH 2'nin altında tutulmuş ve bu pH'larda bakır hariç metal iyonlarında adsorpsiyon görünmediği için Se(IV) seçimli olarak reçine üzerinde selenotrisülfür (-S-Se-S-) şeklinde tutulmuştur. Geri kazanım çalışmalarında ise küçük hacimlerde penisilamin çözeltisi kullanılmıştır [28].

John ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Yeni Zelanda'dan toplanan farklı yüzey toprağı örneklerinin selenyumu adsorplama davranışları incelenmiştir. Toprak örnekleri Na_2SeO_3 ile muamele edilmiştir. 39–3356 mg/kg selenyum adsorpsiyonu görülmüştür. Katılan Se(IV) iyonlarının %1-85'inin taşındığı gözlemlenmiştir. En az adsorpsiyon Pozdols toprağında gerçekleşmiştir [29].

Afkhami ve arkadaşları doğal sularda bulunan selenyumun kinetik spektrofotometrik olarak saptanması için çalışmışlardır. Bu çalışmada elementel selenyum için aktif karbon üzerinde zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Zenginleştirme işlemi Se(IV) ve Se(VI)'nın indirgenmesinden sonra meydana gelmiştir. İndirgenme işlemi için kullanılan L-askorbik asit ile sadece Se(IV)'ün elementel selenyuma indirgenmesi sağlanırken hidrazinyum sülfat ile hem Se(IV) hem de Se(VI)'nın Se(0)'a indirgenmesi sağlanmaktadır. İndirgenme işlemi sonrasında aktif karbona ile adsorpsiyon sonucu zenginleştirme işlemi gerçekleşmiştir [30].

Peak ve arkadaşları sediment ve topraklardaki SeO_4^{2-} iyonlarının, farklı reaksiyon şartlarında sulu demir oksit (HFO), goethite ve hematite tarafından adsorplanma özelliklerini incelemişlerdir. Bütün denemeler Langmuir izotermine yerleştirilmiştir. Çalışma sonucunda pH 3,5'te goethite ve hematite için maksimum adsorpsiyon değeri (q_{max}) $2,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, HFO için ise $3,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ olduğu görülmüştür. pH 6'daki tam protonlanmış yüzeylerin sayısının pH 3,5'tan daha az olduğu görülmüştür [31].

Volkan ve diğerleri 3-merkaptopropiltrimetiloksisilan ile modifiye edilmiş silika jel ile çözeltilerden selenitin (Se(IV)) seçimli olarak adsorplanma ve zenginleştirilme çalışmalarını incelemişlerdir. Çalışmalar 2 M HCl asitlik ve pH 9 aralığında

yapılmıştır ve Se(IV) tüm asitlikler ve pH'larda merkaptopropil-silika tarafından neredeyse tamamen adsorbe olurken, Se(VI)'de ise hiçbir asitlik ve pH değerinde adsorpsiyon görülmemiştir. $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki düşük konsantrasyonlarda Se(IV)'ün daha yavaş şekilde adsorbe olduğu da belirlenmiştir [32].

Branger ve arkadaşları selenyum adsorpsiyonunu incelemek için amberlite XAD-4 reçinesi üzerine diazo köprüsüyle 2,3-diaminonaftalin (DAN) aşılıyarak yeni bir şelat reçinesi sentezlemişler. Çalışmaları farklı pH değerlerinde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmaların sonunda, en uygun pH değerinin 2 ve sıcaklığın ise $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğunu tespit etmişlerdir. Uygun pH ve sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmalarda %88 oranında adsorpsiyon olduğu görülmüştür. Farklı sıcaklık ve pH değerlerinde Se(IV)'ün adsorpsiyonlarında düşme görülmektedir. Akış oranları incelendiğinde $1,5\text{ mL/dak}$ akış oranında adsorpsiyon oranı % 40, $0,6\text{ mL/dak}$ oranında % 80 olarak bulunmuştur. Se(IV)'ün geri kazanım çalışmaları kolonda 0,1 M sistein çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir [33].

Dai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Se(IV) ve Se(VI) in adsorpsiyon ve türevleşme uygulamalarını için çapraz bağlı çitosan sentezlemişlerdir. Çapraz bağlı çitosan dietilen triaminden sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada $\text{pH}=3,6$ da Se(IV) için maksimum adsorpsiyon % 94, maksimum adsorpsiyon kapasitesi $42,7\text{ mg/g}$ olarak saptanmıştır [34].

Lin kuvvetli bazik anyon değiştirici olan dowex 1X2 reçinesi ile yeraltı sularında bulunan selenyumun adsorplanma özelliklerini incelemiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kolonda tamamlandıktan sonra geri kazanım çalışmaları 0,1 ve 1 M HNO_3 çözeltisi ile yapılmıştır. Kullanılan reçine ile geniş pH aralığında çalışma imkanı bulunmaktadır. Se(IV)'ün adsorpsiyonu pH 4,7 de; Se(VI) adsorpsiyonu ise pH 1,9-11,5 aralığında gerçekleşmiştir. Geri kazanım çalışmalarında ise Se(IV) için 0,1 M HNO_3 , Se(VI) için ise 1 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır [35].

Bleiman ve çalışma arkadaşları çitosan-kil mineralleri ve oksitleri ile içme sularının selenyumu adsorplama özelliklerini incelemiştir. Öncelikle selenyumu adsorplamak için polimer-kil kompozitleri oluşturmuşlardır. En yüksek adsorpsiyon

etkisini çitosan- montmorillonit kompoziti göstermiştir. Al- oksit ve Fe – oksit ve kompozitlerde adsorplanan Se izoterminin Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 18,4; 17,2 ve 8,2 mg/g olarak bulunmuştur [36].

Zhang yaptığı çalışmada demir kaplanmış aktif karbon (GAC) ile çözeltilerden selenitin adsorplanma özelliklerini incelemiştir. Adsorpsiyon için beş farklı aktif karbona sodyum hipokloritle demir(II) klorürün oksidasyonu ile demir kaplanmıştır. GAC ile en yüksek selenit adsorpsiyonu % 97,3 gerçekleşmiştir. 8 den büyük pH değerlerinde adsorpsiyonun düştüğü görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde 2 mg/L selenyum konsantrasyonunda 6 saat sonunda % 90'dan fazla adsorpsiyon gerçekleştiği ve 48 saatin sonunda da dengeye geldiği görülmüştür. 20°C'de adsorpsiyon kapasitesi 2 mg/L konsantrasyonda 1,68 mg Se/g adsorbentten yüksek olduğu saptanmıştır [37].

Alía ve çalışma arkadaşları $Se(tu)_2Cl_2$ ve $Se(tu)_2Br_2$ kompleksleri üzerine çalışma yapmışlar ve FT-Raman spektrumuna bakarak Se(II) iyonu ve ligandın kükürt atomu arasında çok güçlü bir etkileşim olduğu sonucuna varmışlardır. Se(II)/tiyoüre kompleksindeki hidrojen bağları diğer benzer bileşenlerden daha güçlü olduğundan bu komplekslerdeki modifikasyonlar diğer tiyoüre komplekslerinin Raman spektrumunda daha önce görülmemiştir [38].

El-Shafey ve diğerleri çözeltilerden Cd (II) ve Se (IV)'ün ayrılmasında zaman, pH, metal konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorbent durumunu (ıslak ve kuru) incelemişlerdir. Bu çalışma için sülfirik asit ile hazırlanmış karbonlu adsorbent kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon performansının hem Cd(II) hem de Se (IV) için kuru adsorbentte, pH açısından ise Cd(II) için pH=6, Se(IV) içinse pH=1,5 olduğu gözlemlenmiştir. Dengeye ulaşma zamanlarına bakıldığında Cd(II) adsorpsiyonunda yaklaşık 2 saatte dengeye ulaşılırken Se(IV) için dengeye ulaşma süresi 200 saat olarak ölçülmüştür. Sıcaklık olarak çalışma aralıkları 20-45 °C'dir. Optimum sıcaklığın 45 °C olduğu görülmüştür [39].

BÖLÜM 4. AROMATİK AMİN POLİMERLER

Polimer biliminin gelişmesi ile doğal polimerlerin dışında fonksiyonel gruplar içeren aromatik bileşikler polimerleştirilip fonksiyonel materyaller oluşturularak spesifik alanlarda kullanılması sağlanmaktadır.

Yapısında hidroksi, karboksi, amino gibi fonksiyonel gruplar taşıyan polimerlere reaktif polimerler veya fonksiyonel polimerler de denilmektedir. Bu fonksiyonel gruplar sayesinde polimer reaktif özellik kazanmakta ve kimyasal işlemlerde, elektriksel iletkenlik sağlaması yönünden fiziksel işlemlerde, farmakolojik veya farmakokinetik etkileri yönünden ise biyolojik aktivitelerde polimerin performansını arttırmaktadır [40].

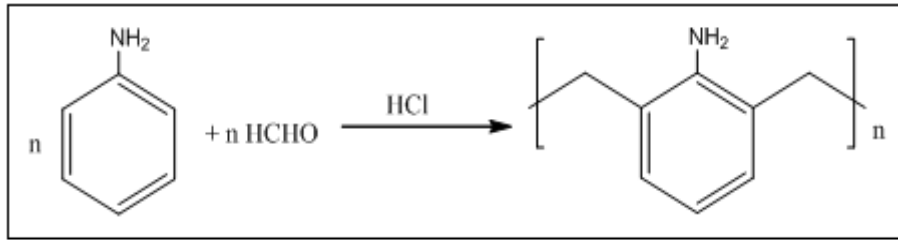
4.1. Anilin Polimerleri

Anilin polimerleri genellikle anilinin kimyasal bir yükseltgeyici madde varlığında doğrudan yükseltgenmesiyle ya da değişik elektrot yüzeylerinde elektrokimyasal olarak polimerizasyonu ile elde edilir [41].

4.1.1. Anilin-formaldehit polimeri sentezi

Parveen ve arkadaşları, polimeri sentezlemek için, 1,86 mL (0,02 mol) anilin 1,5 mL (0,02 mol) % 37'lik formaldehit eklemiş ve pH'sını NaOH ile 9'a ayarlamışlardır. Solvent olarak dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Reaksiyon karışımı 90 °C'de 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu karışıma 1,94 g (0,01 mol) piperazin eklenmiş ve tekrar aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırılmıştır. Eluent olarak etanol kullanılarak ince tabaka kromatografisi (TLC) ile görüntülenmiştir [42].

Kumar ve arkadaşları, 200 mmol anilin, 123,3 mmol formaldehit ve 6 mL HCl ekleyerek 80 °C sıcaklıktaki su banyosunun içinde 2 saat yavaş karıştırarak aniline-formaldehit polimerini sentezlemişlerdir. Nötralize etmek için 3 mL %30' luk NaOH eklenerek 60 °C' deki su banyosunda 1 saat karıştırmışlardır. Polimer 12 saat oda sıcaklığında bırakıldıktan sonra reaksiyona girmemiş anilin veya formaldehit kalmaması için 3-4 sefer sıcak su ile yıkanmış, vakumda kurutulmuş ve sarı renkli anilin-formaldehit reçinesi elde edilmiştir. Tahmin edilen reaksiyon Şekil 4.1'de verilmiştir [43,44].



Şekil 4.1. Anilin-formaldehit polimerleşmesi

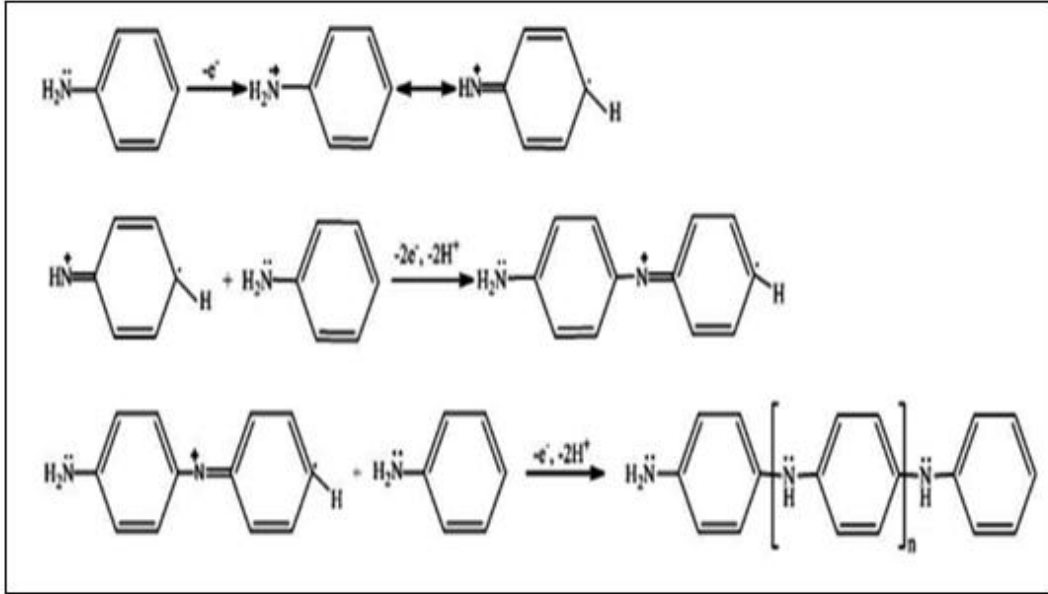
4.1.2. Kimyasal oksidasyon ile polianilin sentezi

Kimyasal yöntem ile iletken polimer sentezi, monomerin uygun bir çözücüde çözülüp, katalizör eşliğinde bir asit, baz ya da tuzla indirgenip yükseltgenmesi ile gerçekleştirilir. Kimyasal sentezde asidik ortamda yükseltgen bir ajan olarak amonyum peroksidisülfat, demir iyonları, potasyum dikromat, amonyum persülfat, hidrojen peroksit, seryum nitrat gibi maddeler kullanılır. Bu ajanlar da yükseltgenmenin gerçekleşmesini sağlar [41].

Liu ve Freund, kimyasal oksidasyon ile polianilin (PAni) sentezi için yükseltgen madde olarak H₂O₂ kullanmışlardır. Liu ve Freund, öncelikle asidik ortamda anilin çözülüp içerisine yavaş karıştırma şartlarında damla damla yükseltgen madde eklenmiş ve 6 saat karıştırarak polimerizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra reaksiyona girmemiş monomerleri uzaklaştırmak amacıyla asit ve baz çözeltileriyle yıkayıp kurumaya bırakmışlardır [45].

Kumar ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada oksidasyon ajanı olarak (NH₄)S₂O₈ ve K₂Cr₂O₇, kullanmışlardır. Kumar ve arkadaşları, anilini asidik ortamda çözmüş,

üzerine karıştırarak amonyum persülfat veya potasyum dikromat eklemişler ve 1 saat oda sıcaklığında karıştırarak polimeri elde etmişlerdir. Daha sonra polimer havada kurutulmuş, asetonitril ile yıkanmış ve tekrar havada kurutulmuştur [43]. Önerilen reaksiyonun mekanizması Şekil 4.2’de verilmiştir [45].



Şekil 4.2. Anilin kimyasal oksidasyon ile polimerleşmesi

4.1.3. Elektrokimyasal polianilin sentezi

PAni'nin elektrokimyasal polimerizasyonu rutin olarak asitli su çözeltisinde gerçekleştirilmektedir. Düşük pH değeri monomerin iyi çözünmesi ve oluşacak p-Ani emeraldin tuz formunun iletken bir şekilde eldesi için gerekmektedir. Genellikle bu tür elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonlarında anilin oksidasyon potansiyeli p-Ani'nin aşırı oksidasyon potansiyeline yakın olduğu için sabit bir potansiyel ve potansiyel-dinamik bir yöntem kullanılmaktadır [46].

Gubta ve arkadaşları, anilin elektrokimyasal polimerizasyonu için üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede paslanmaz çelik bir elektrot kullanmışlardır. Karşıt elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi 1 M H₂SO₄ + 0,05 M anilin karışımından hazırlanmış ve 0,75 V sabit potansiyel altında çöktürme yapılmıştır. Çöktürmeden hemen sonra elektrot distile su ile yıkanmış ve kurutulmuştur [47].

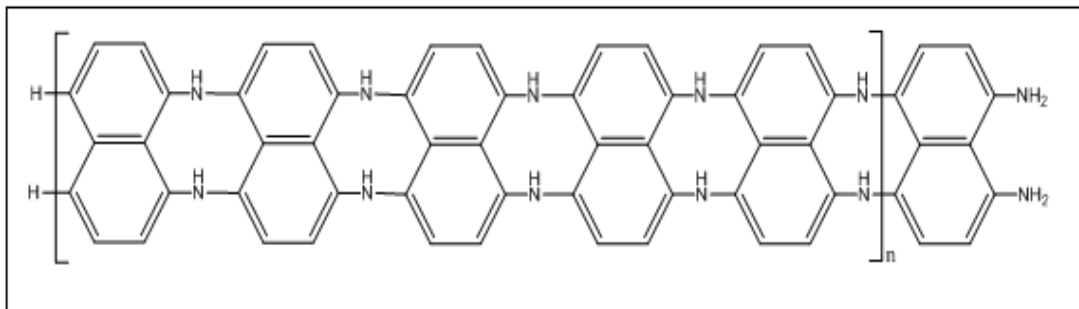
4.2. 1,8-diaminonaftalen Polimerleri

1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) molekülü yapısında çift amin grubu bulundurması ve aromatik bir bileşik olması yönünden polimerleştirme mekanizması diğer aromatik aminlerin polimerleşmesine benzemektedir. Literatürde poli(1,8-DAN) sentezi için kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon ile sentez mekanizmaları bulunmaktadır [48].

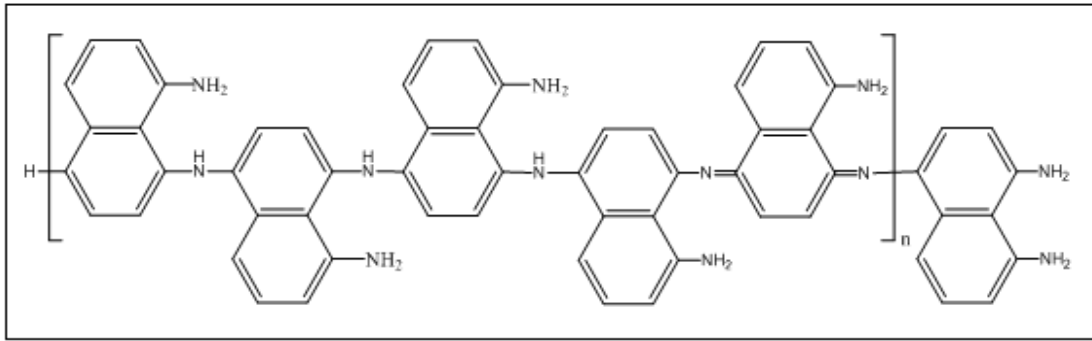
4.2.1. Kimyasal oksidasyon ile poli(1,8-DAN) sentezi

Poli(1,8-DAN) sentezlenirken reaksiyon asetonitril içinde monomer ve oksidasyon maddesi karıştırılarak gerçekleşir. Sentez için oksidasyon ajanı olarak genelde demir(III) klorür ve amonyum persülfat gibi yükseltgenler kullanılabilir. Her iki kimyasal ile sentez şartları neredeyse birbirinin aynısıdır. Oluşan çökelti süzildükten sonra 1 M HCl çözeltisi ile yıkanır ve kurumaya bırakılır [49,50].

Aromatik amin grubu içeren polimerler kimyasal sensörler, metal iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Poli(1,8-DAN) polimerinin FeCl_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ varlığında polimerleşme mekanizmaları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir [48].



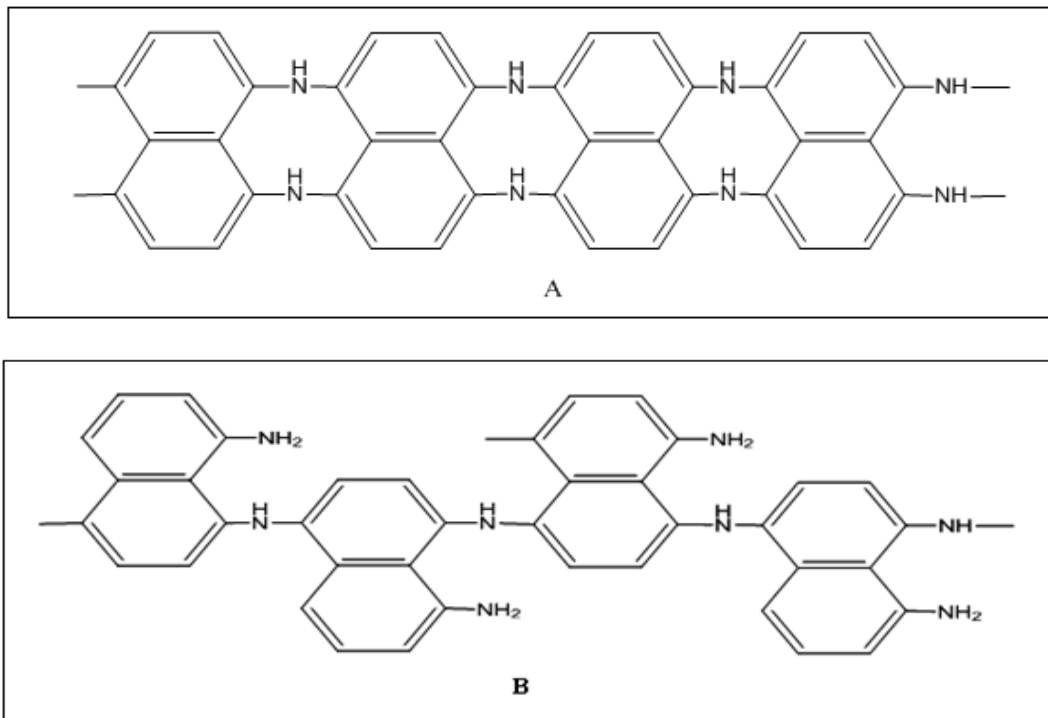
Şekil 4.3. 1,8-DAN molekülünün FeCl_3 ile polimerleşmesi



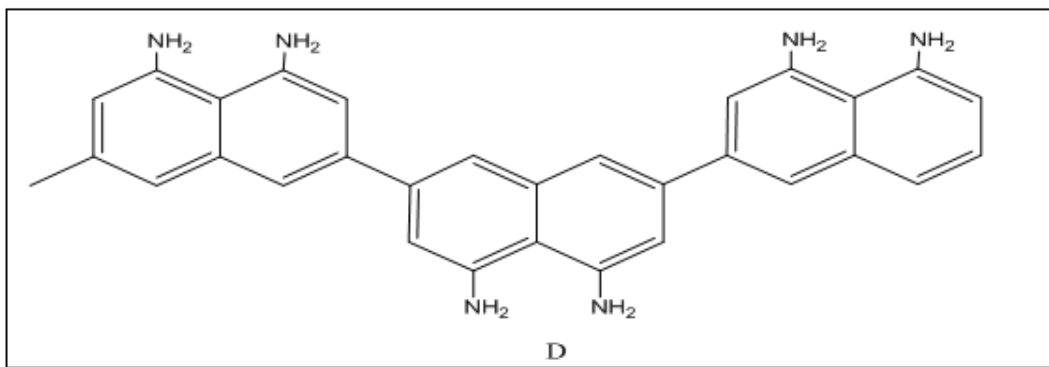
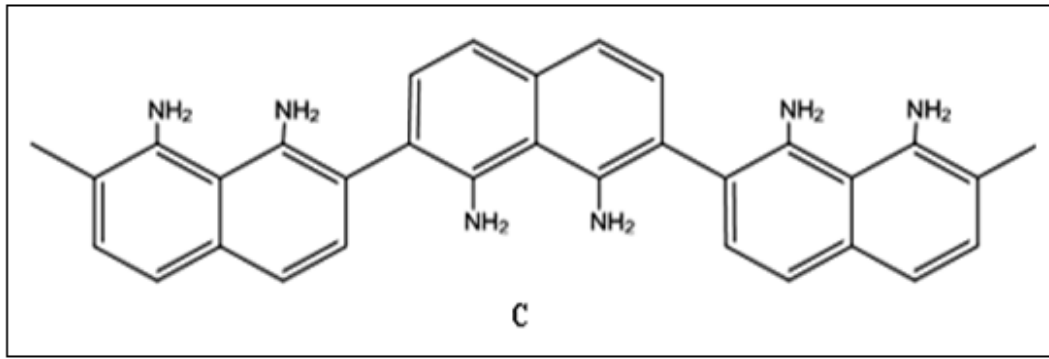
Şekil 4.4. 1,8-DAN molekülünün $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile polimerleşmesi

4.2.2. Elektrokimyasal poli(1,8-DAN) sentezi

Poli(1,8-DAN) polimer filmi altın ya da indiyum kaplanmış cam elektrot kullanılarak, 900 mV potansiyelde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Monomer olarak 1,8-DAN, destek elektrolit olarak $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ içeren asetonitril çözeltisinde sentezlenmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu kullanılmıştır [51]. Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları Şekil 4.5'te gösterilmiştir [52].



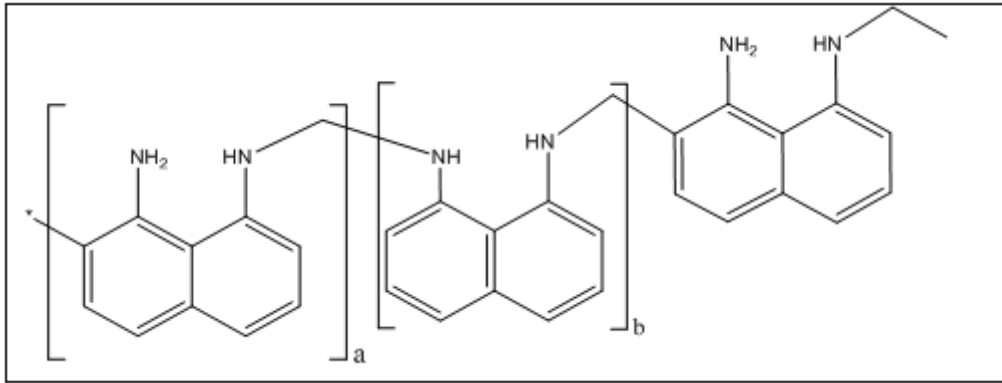
Şekil 4.5. Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları [52]



Şekil 4.5.(Devam) Elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(1,8-DAN) polimerinin önerilen yapıları [52]

4.2.3. 1,8-diaminonaftalen-formaldehit polimeri

Erim tarafından 1,8-diaminonaftalen-formaldehit (1,8-DAN-F) polimeri sentezlenmiş ve altın iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır [48]. 1,8-DAN-F polimerinin sentezinde 1,8-DAN:formaldehit mol oranı 1:1 olarak alınmıştır. 1 M HCl konsantrasyonu ortamında 0,02 mol (2,16 g) 1,8-DAN çözülmeye bırakılmıştır. 0,02 mol (1,47 mL, %37) formaldehit eklenerek 40 dakika boyunca reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesi sağlanmıştır. Oluşan çökelti süzgeç kâğıdından süzülerek etüvde 55 °C de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır [48]. Hazırlanan 1,8-diaminonaftalen-formaldehit polimerinin muhtemel yapısı Şekil 4.6'da verilmiştir.

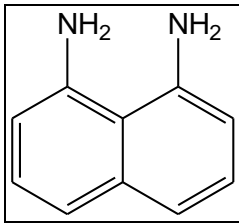


Şekil 4.6. 1,8-diaminonaftalen-formaldehit polimeri [48]

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin sentezi

Deneysel çalışmalarda kullanılan poli-(1,8-diaminonaftalen) (poli(1,8-DAN)) polimeri, 1,8-diaminonaftalen (1,8-DAN) (Şekil 5.1), asetonitril (CH_3CN) içinde çözülerek ve sodyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) çözeltisi ile yükseltgenerek kimyasal yolla, 1,8-DAN/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ mol oranları 1/0,25, 1/0,5, 1/1, 1/2, 1/4 olacak şekilde sentezlenmiştir. Polimerin sentezinde 3,955 gram (0,025 mol) 1,8-diaminonaftalen 100 mL asetonitril içindeki çözeltisine sırasıyla 1,425 g (6,25 mmol), 2,85 g (12,50 mmol), 5,70 g (25 mmol), 11,4 g (50 mmol) ve 22,8 g (100 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ içeren 100 mL'lik çözeltileri 1 saat süre içinde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılarak yavaş yavaş ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyon 2 gün karıştırılmış halde bekletilmiş ve süzülmüştür. Daha sonra polimer çökeltileri destile su ile yıkanmış ve 40°C 'de 24 saat kurutulmuştur [50,53,54].



Şekil 5.1. 1,8-diaminonaftalen

5.2. FT-IR analizi

1,8-diaminonaftalen ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'in farklı mol oranlarında (1/0,25; 1/0,5; 1/1; 1/2 ve 1/4) sentezlenmiş polimer numuneleri destile su ile yıkanıp ve 1/2 mol oranındaki selenyum adsorpsiyonu yapılmış ve numuneler 40°C 'de kurutulduktan sonra Perkin

Elmer marka ve ATR'ye sahip FT-IR C89671 model spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında ölçümler alınmış ve polimer yapıları incelenmiştir.

5.3. Selenyum Adsorpsiyon Çalışmaları

5.3.1. Mol oranı ve asitliğin etkisi

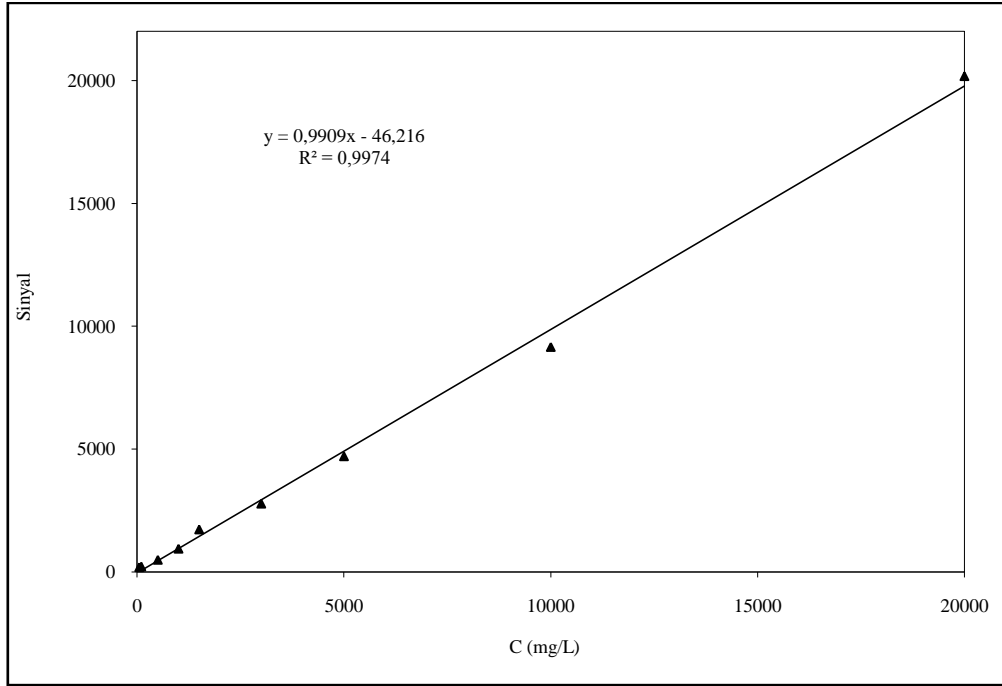
Adsorpsiyon ortamında mol oranı ve asitliğin etkisini incelemek amacıyla, farklı mol oranlarında sentezlenen 0,1 g poli(1,8-DAN) polimeri, başlangıç asitliği 10^{-5} ; 0,1; 1; 3; 4; 6 ve 8 M HCl konsantrasyonuna sahip olacak şekilde HCl çözeltisi ile ayarlanmış olan 100 mL 50 mg/L selenyum içeren Na_2SeO_3 çözeltileri ile 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Her bir çözeltilerden alınan numuneler ICP-OES ile analiz edilmiştir.

5.3.2. Başlangıç konsantrasyonu etkisi

1/0,5 ve 1/2 mol oranlı poli(1,8-DAN) polimer (en uygun adsorpsiyon numuneleri olarak) numunelerinden 0,1 g tartım alınarak selenit adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonu etkisini incelemek amacıyla, 6M HCl içeren 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 mg/L konsantrasyonlara sahip 100 mL lik çözeltilerle 48 saat süre ile karıştırılarak incelenmiştir. Çözelti fazından numuneler alınıp ICP-OES ile selenyum analizi yapılmış ve adsorpsiyon miktarları bulunmuştur.

5.4. Selenyum Analizleri

Selenyum adsorpsiyonu çalışmalarında Spectro Arcos model yatay torçlu indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon (ICP-OES) spektrometresi ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen çözeltilerde selenyum analizi yapılmıştır. 50, 100, 500, 1000, 1500, 3000, 5000, 10000 ve 20000 $\mu\text{g/L}$ selenyum içeren standart çözeltilerle elde edilen kalibrasyon grafiğinden (Şekil 5.2), gözlenebilme sınırı 1,42 mg/L (LOD), çalışma aralığı 1,42-24000 mg/L olarak elde edilmiştir. Selenyum ölçümleri 196,09 nm dalga boyu emisyonunda alınmıştır.



Şekil 5.2. ICP-OES ile selenyum analizleri için kalibrasyon grafiği

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR

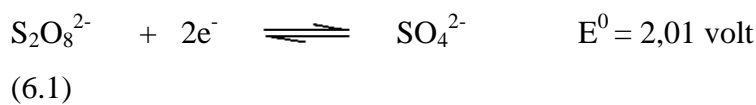
6.1. Poli-1,8-diaminonaftalen Polimerinin Sentezi

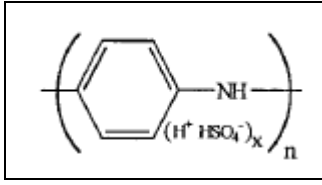
1,8-diaminonaftalenden (DAN) 3,955 g (25 mmol) alınarak asetonitril içinde çözülmüş ve yükseltgeyici olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'ın farklı miktarları ilave edilerek poli-1,8-diaminonaftalen (p-DAN) polimeri sentezlenmiştir. Elde edilen ürün miktarları dikkate alınarak % p-DAN/DAN oranları hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Farklı mol oranlarında p-DAN polimer sentezi

1,8-DAN g, (mmol)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ g, (mmol)	1,8-DAN/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ mol oranı	p-DAN miktarı, g	p-DAN/DAN %
3,955 (25)	1,425 (6,25)	1/0,25	1,02	25,80
3,955 (25)	2,850 (12,50)	1/0,50	2,50	63,21
3,955 (25)	5,700 (25,00)	1/1	1,90	48,04
3,955 (25)	11,400 (50,00)	1/2	5,90	149,20
3,955 (25)	22,800 (100,00)	1/4	7,10	180,00

Polimer sentezinde ürün verimi incelendiğinde, 1/0,25; 1/0,5 ve 1/1 oranlarındaki üretimde düşük verim oluşmuştur. Ancak 1/2 ve 1/4 oranlarındaki üretimde %100 üzerinde bir ürün elde edilmiştir. Ortamda persülfatın indirgenmesi ile sülfat iyonları meydana gelmektedir. 1,8-DAN miktarının %149,2 ve %180,0 oranında polimer elde edilmesi amin gruplarının sülfat tuzlarının oluşmasını göstermektedir (Şekil 6.1). [55,56,57,58].

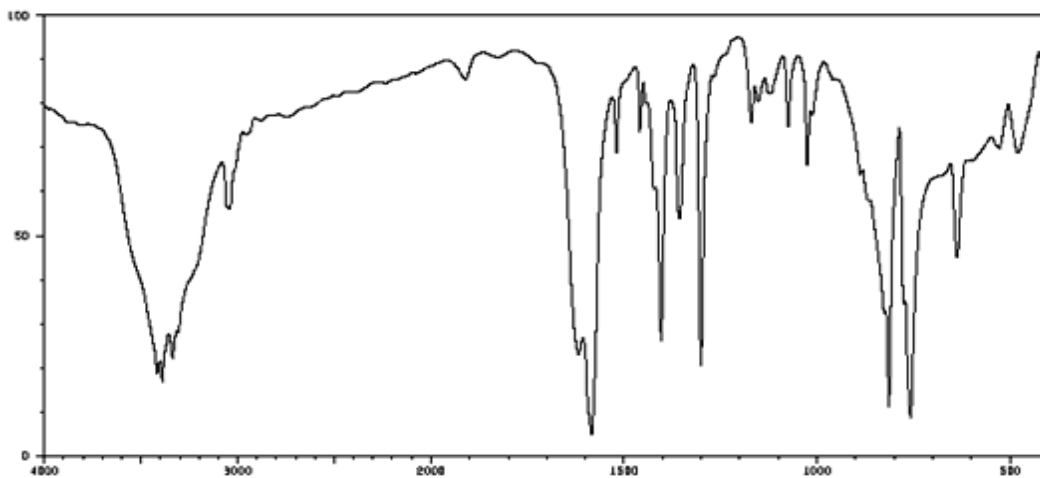




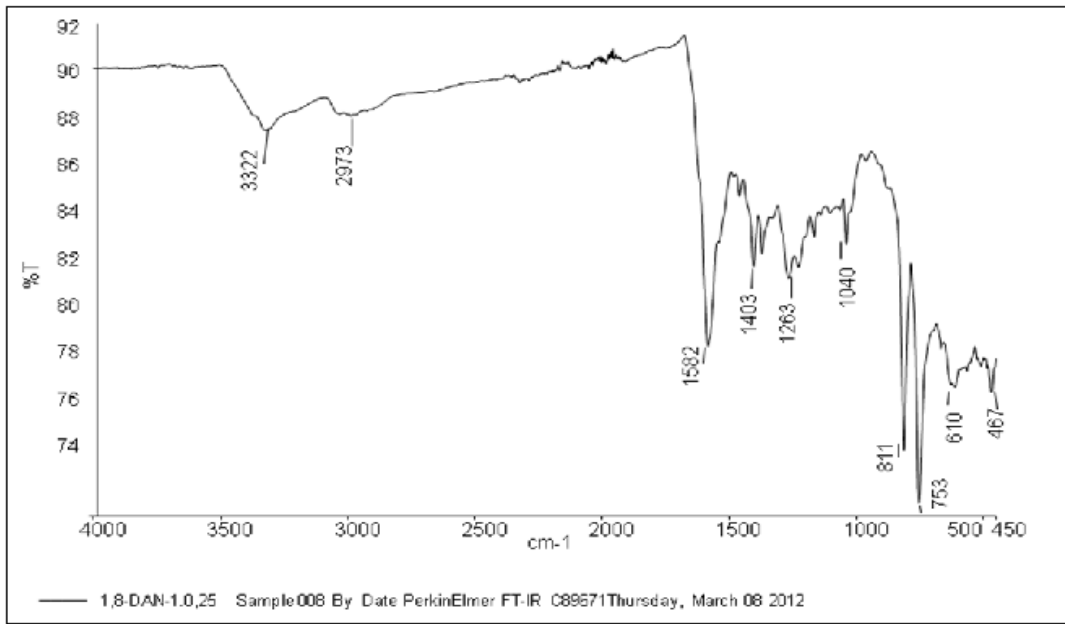
Şekil 6.1. Polianilin sülfat tuzu

6.2. FT-IR Analizi

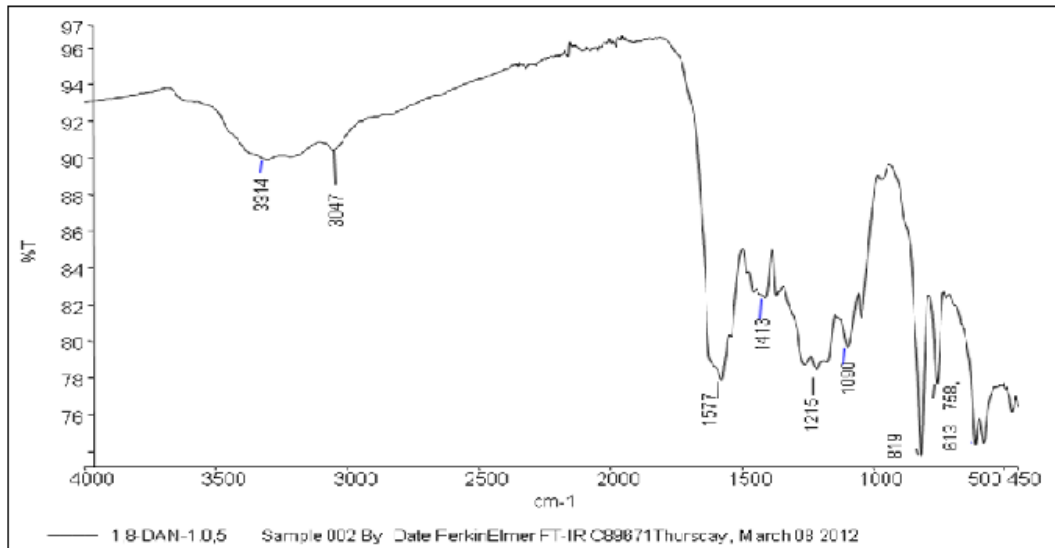
Farklı mol oranlarında hazırlanmış poli(1,8-DAN) polimerlerine ve selenyum adsorplanmış poli(1,8-DAN) polimerine ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 6.3-8'de gösterilmiştir. FT-IR analizlerinden elde edilen bazı sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmektedir. Poli(1,8-DAN) polimerinin FT-IR spektrumunda 3000 cm^{-1} ile 3800 cm^{-1} arasındaki primer amin piklerinin sekonder amin grubundaki $>\text{N-H}$ titreşimine dönüştüğü, ve 1256 cm^{-1} ile 1280 cm^{-1} 'deki piklerden C-NH-C yapısının oluştuğu bulunmuştur. 768 , 825 , 1026 and 1075 cm^{-1} 'deki aromatik substitüsyon pikleri daha düşük frekanslara kaymıştır. Persülfat miktarının artması ile 581 , 577 and 1041 and 1047 cm^{-1} 'deki HSO_4^- grubuna ait piklerin şiddetinin arttığı gözlenmiş ve yüksek persülfat miktarı ile poli(1,8-DAN) sülfat tuzu oluştuğu gözlenmiştir. Selenyum adsorplanmış poli(1,8-DAN) polimerinde 1605 cm^{-1} 'deki C-N pikinin 1574 cm^{-1} 'e kaydığı ve selenyumun azot üzerinde bağlandığı sonucuna varılmıştır [51,53,59,60].



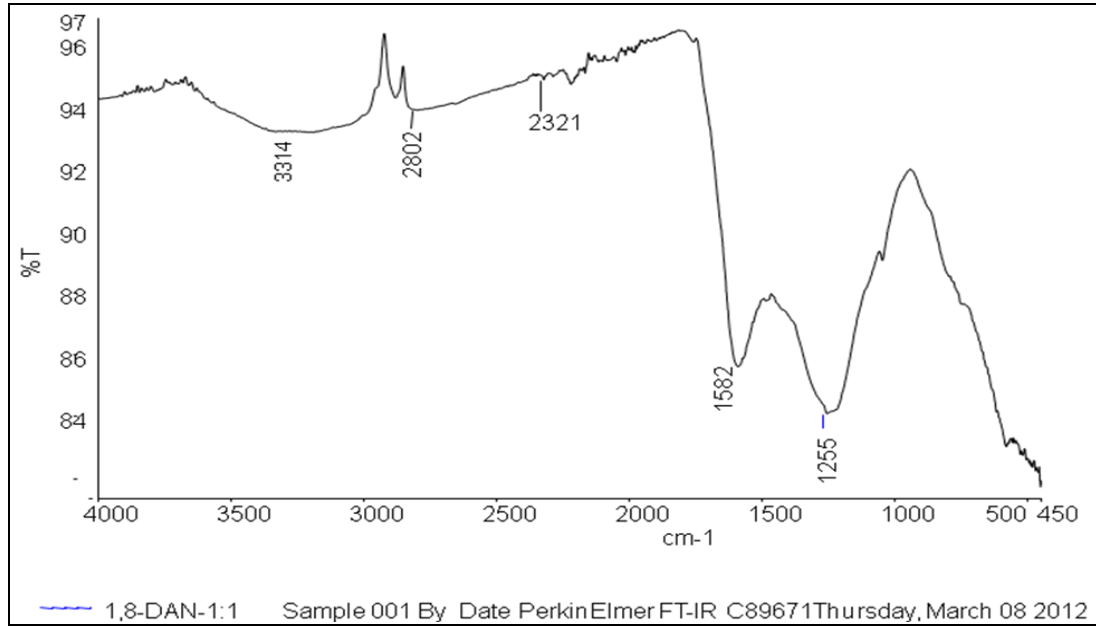
Şekil 6.2. 1,8-diaminonaftalenin FT-IR spektrumu



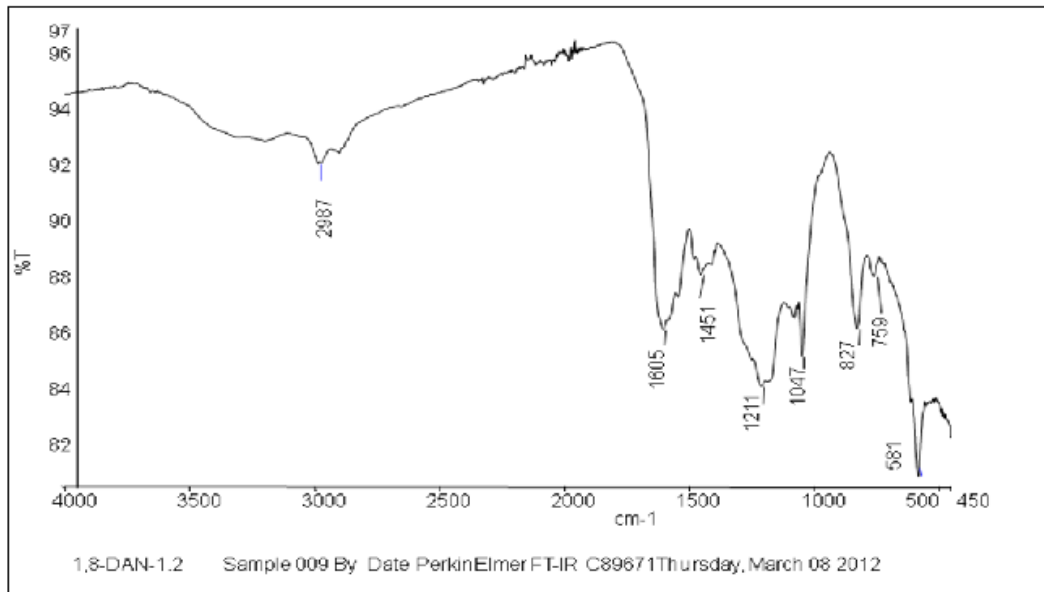
Şekil 6.3. 1/0,25 mol oranlı 1,8-diaminonaftalenin FT-IR spektrumu



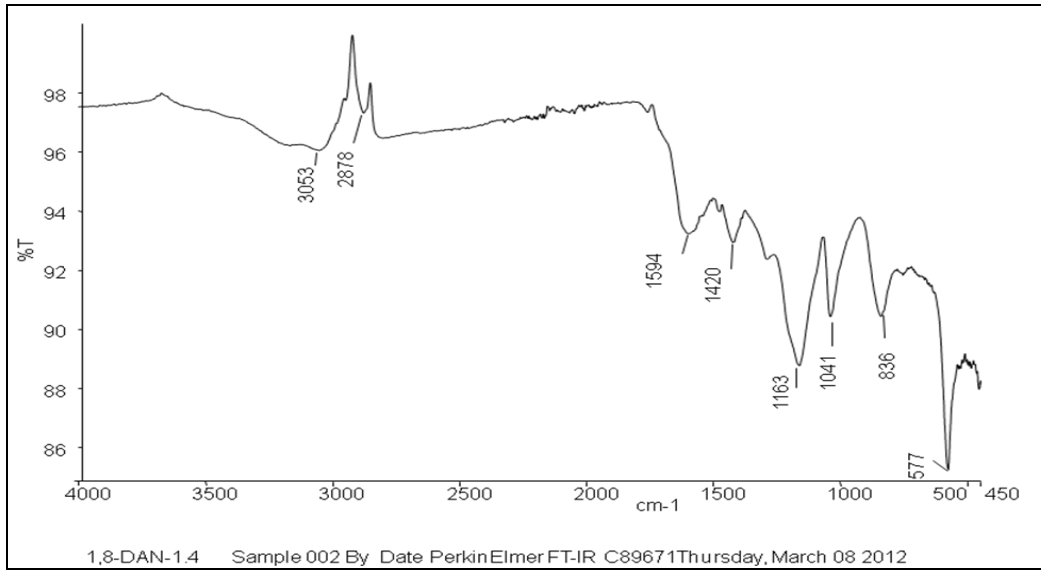
Şekil 6.4. 1/0,5 mol oranlı 1,8-diaminonaftalenin FT-IR spektrumu



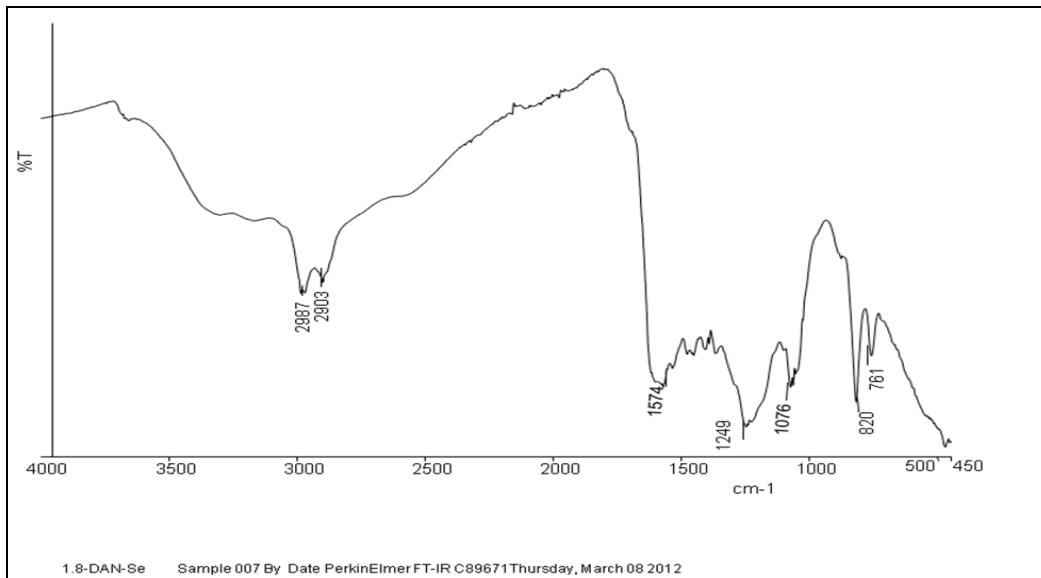
Şekil 6.5. 1/1 mol oranlı 1,8-diaminonafalenin FT-IR spektrumu



Şekil 6.6. 1/2 mol oranlı 1,8-diaminonafalenin FT-IR spektrumu



Şekil 6.7. 1/4 mol oranlı poli(1,8-diaminonaftalenin) FT-IR spektrumu

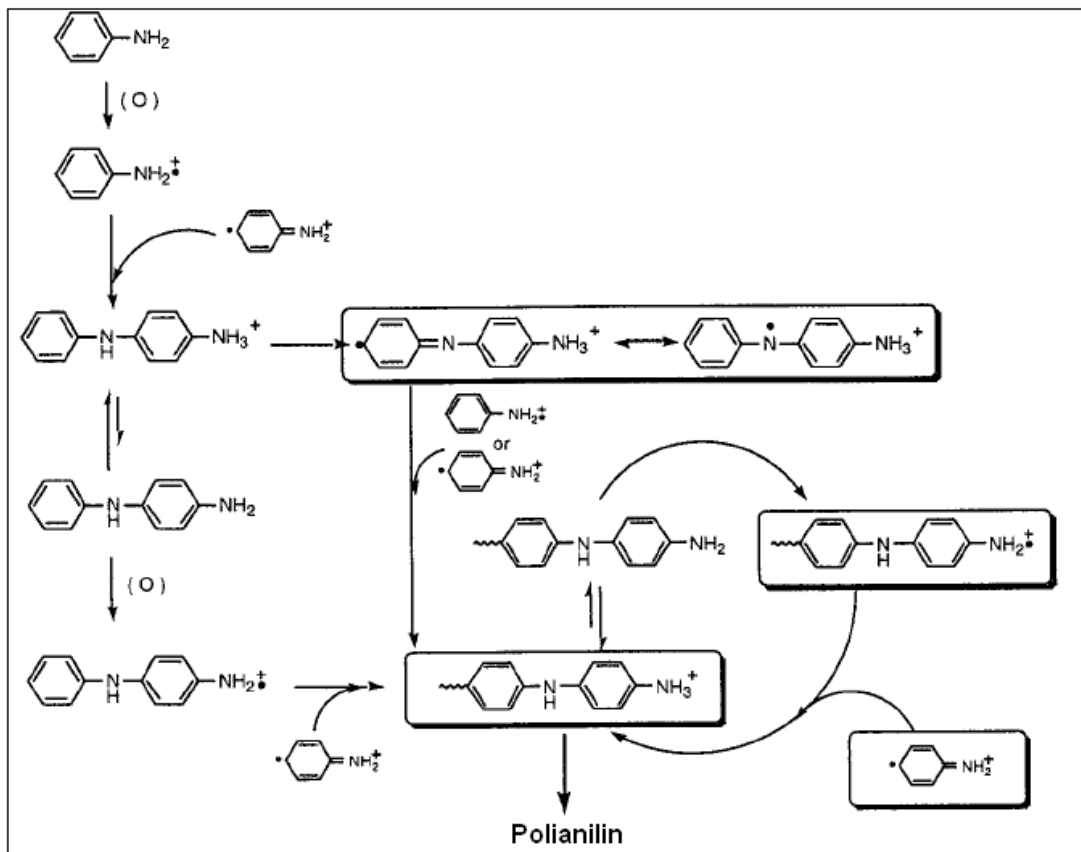


Şekil 6.8. Selenyum adsorplamış 1/2 mol oranlı poli(1,8-diaminonaftalen) polimerinin FT-IR spektrumu

Aromatik diaminler kimyasal yükseltgenme, enzim-katalizli yükseltgenme, fotokatalizli yükseltgenme ve elektrokimyasal yükseltgenme ile polimerleştirilebilmektedir. Poli(1,8-DAN) polimeri de diğer aromatik diaminler gibi

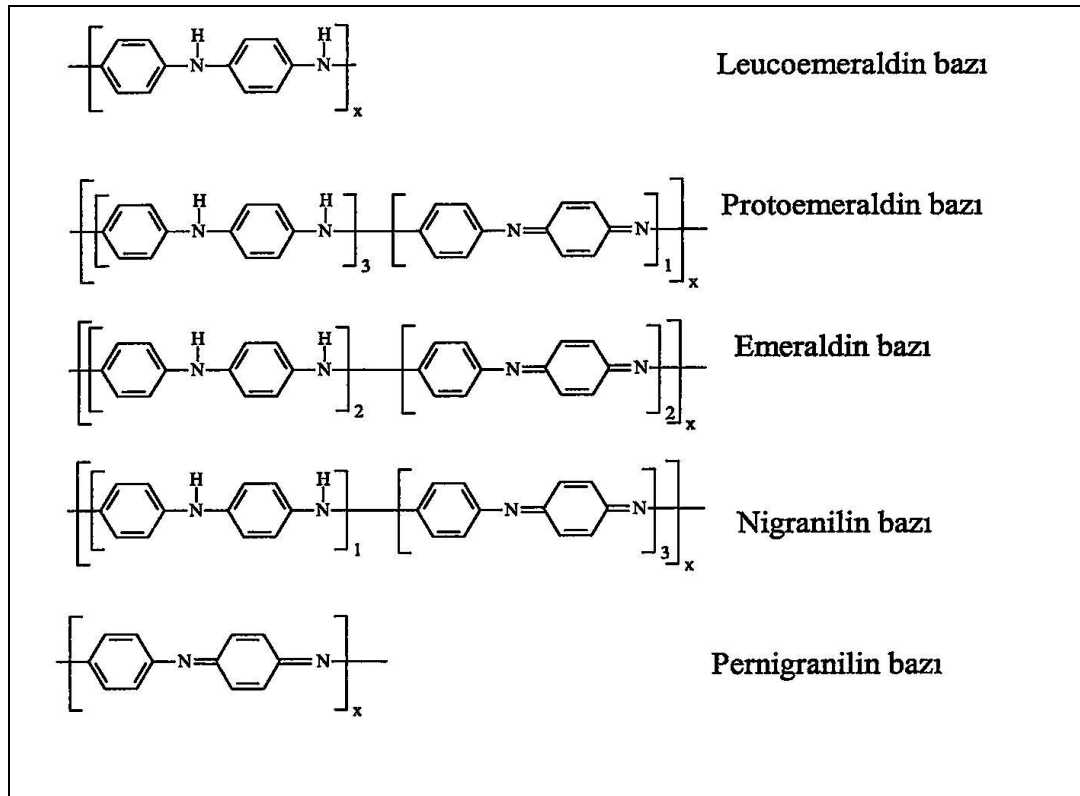
farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bunlardan biri kimyasal yükseltgenme sonucunda gerçekleşen polimerleşme reaksiyonudur [49].

1,8-diaminonaftalenin yükseltgenmesine dayanan polimerleşme reaksiyon farklı mekanizmalar üzerinden yürümektedir ve polianilin (p-Ani) oluşma mekanizmasına benzerdir. P-Ani polimeri iletken özelliklere ve değişik yükseltgenmiş basamaklarına sahiptir. P-Ani polimerinin polimerleşmesi Şekil 6.8 ve farklı yükseltgenmiş basamakları ise Şekil 6.10'da verilmiştir. P-Ani polimeri için temelde üç farklı oksidasyon basamağı söz konusudur. Bu oksidasyon basamaklarında p-Ani yalıtkan formdadır. Bunlar; leucoemeraldin, emeraldin ve pernigranilin olarak adlandırılır. Bunlardan başka protoemeraldin ve nigranilin olarak tanımlanan ara basamaklarda vardır. P-Ani polimerinin tamamen yükseltgenmiş şekline 'pernigranilin', tamamen indirgenmiş şekline 'leucoemeraldin', yarı-yarıya yükseltgenmiş şekline 'emeraldin', kısmen yükseltgenmiş şekline 'nigranilin' adı verilmiştir [61-63].

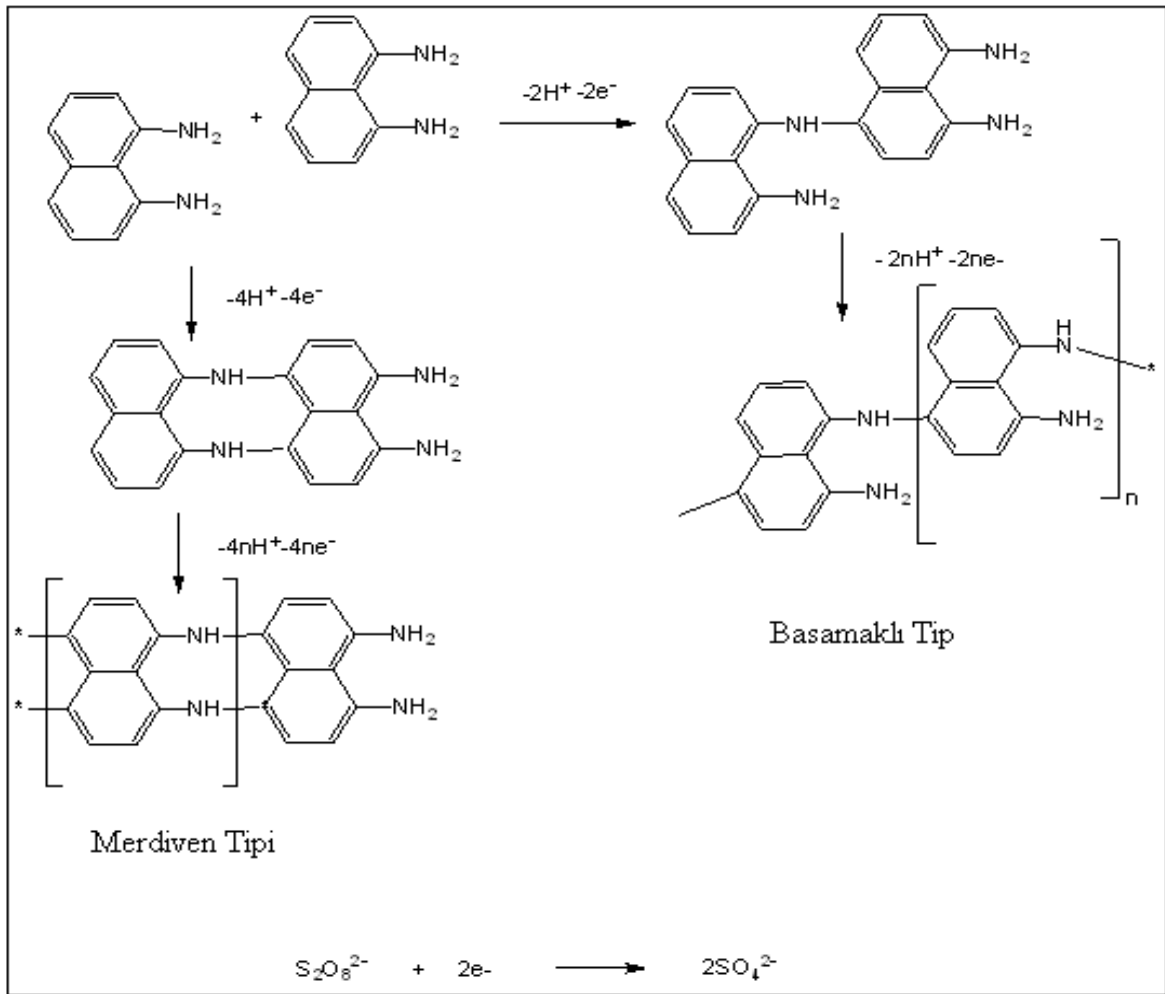


Şekil 6.9. Anilin polimerleşme mekanizması [64]

Poli(1,8-DAN)'ın polimerleşme reaksiyonları ise Şekil 6.11'da verilmiştir [50,65]. Poli(1,8-DAN) polimerinin farklı bağlanma yapılarının oluşması yükseltgeyici reaktifin indirgenme potansiyeline bağlı olarak değişebilmektedir. Li ve ekibi yaptıkları çalışmalarda poli(1,8-DAN) polimerini FeCl_3 ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile yükseltgeyerek sentezlemişler ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile elde ettikleri polimerde daha yüksek oranda primer amin ($-\text{NH}_2$) olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada poli(1,8-DAN) polimerinin yapısında daha çok primer amin kalması istenmiş ve bundan dolayı polimerin sentezinde yükseltgeyici olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ seçilmiştir [64].



Şekil 6.10. Polianilin polimeri yapıları



Şekil 6.11. Poli(1,8-diaminonaftalen) polimerleşme reaksiyonları [59,65,66].

6.3. Selenyum Adsorpsiyonu

6.3.1. Farklı mol oranı ve asitliğin etkisi

Farklı mol oranlarında 1,8-DAN ve $(NH_4)_2S_2O_8$ ile sentezlenen poli(1,8-DAN) polimer numuneleri kullanılarak yapılan çözeltilerden selenyum adsorpsiyonu çalışmalarında ilk olarak asitliğin etkisi çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, 0,1 gram poli(1,8-DAN) polimeri ve 100 mL 50 mg/L selenyum içeren Na_2SeO_3 çözeltisi 48 saat süre karıştırılmıştır. Selenit çözeltilerinin başlangıç asitliği 10^{-5} ; 0,1; 1; 3; 4; 6 ve 8 M HCl konsantrasyonuna sahip olacak şekilde HCl asit ile ayarlanmıştır. Farklı HCl konsantrasyonlarına sahip selenyum çözeltileri ile adsorpsiyon çalışmasından elde edilen deneysel verilerden q_e denge adsorpsiyon

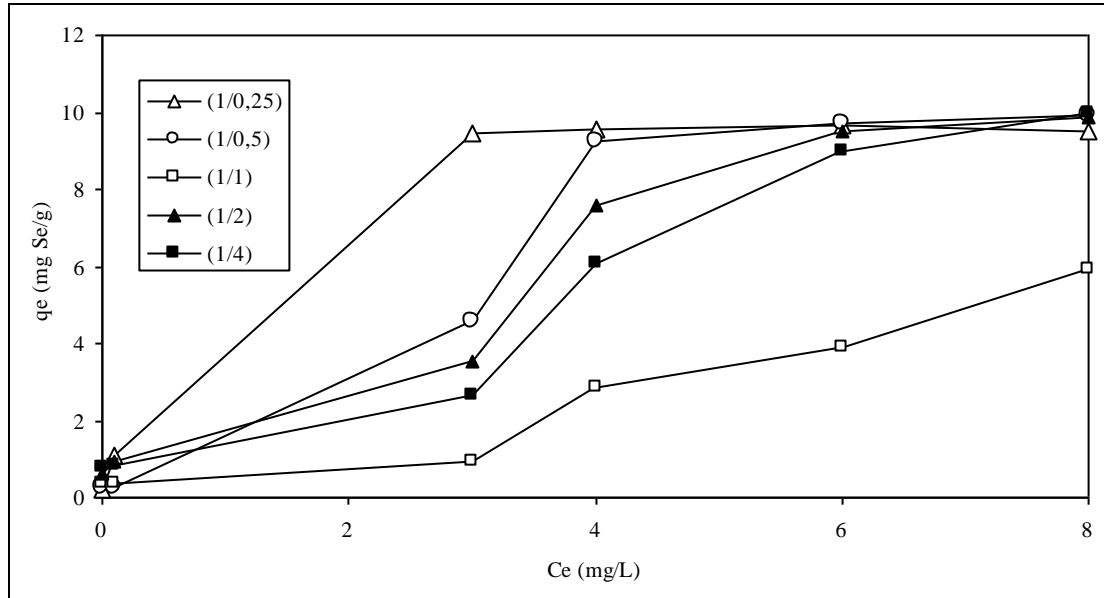
değerleri (mg/g) denklem(6.2) kullanılarak hesaplanmış bulunan sonuçlar Tablo 6.2 ile Şekil 6.12’de verilmiştir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V \quad (6.2)$$

Burada, q_e denge halinde adsorplanan Se miktarı (mg/g); C_0 adsorpsiyon öncesi başlangıç Se konsantrasyonu (mg/L); C adsorpsiyon sonrasındaki son konsantrasyon (mg/L); V çözelti hacmi (L) ve m polimerik adsorban ağırlığını (g) ifade etmektedir.

Tablo 6.2. Farklı HCl konsantrasyonu ve farklı mol oranlarında q_e selenyum adsorpsiyon değerleri

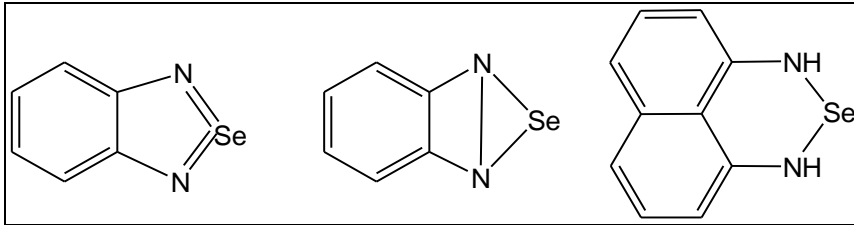
DAN/(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ mol oranı	q_e (Se, mg/g)					
	10 ⁻⁵ M	0,1 M	3 M	4 M	6 M	8 M
1/0,25	0,20	1,07	9,46	9,84	9,68	9,53
1/0,50	0,27	0,28	4,59	9,27	9,72	9,94
1/1	0,34	0,39	0,92	2,88	3,88	5,91
1/2	0,61	0,93	3,51	7,57	9,50	9,85
1/4	0,77	0,84	2,67	6,09	8,97	9,96



Şekil 6.12. Farklı HCl konsantrasyonu ve farklı mol oranlarında selenyum adsorpsiyonu

Şekil 6.12 incelendiğinde, farklı mol oranlarına göre elde edilen poli(1,8-DAN) polimeri selenyum adsorpsiyonunda farklılık göstermektedir. 1/1 mol oranında düşük adsorpsiyon sonucu verirken 1/0,5 ve 1/2 mol oranlarının her ikisi de 1/1 mol oranından daha fazla selenyum adsorpsiyonu bulunmuştur.

Diğer taraftan selenyum adsorpsiyonuna asitliğin etkisi incelendiğinde (Şekil 6.12), 4-8 M HCl asitlik konsantrasyonu aralığında selenyum adsorpsiyonu yüksek bulunmuştur. Selenyum derişik HCl derişimi olan sulu çözeltilerde SeO_2Cl^- , SeOCl_3^- , SeCl_5^- ve SeCl_6^{2-} , iyon türlerini oluşturabilmektedir [66]. Selenyum aromatik diamin molekülleri ile de piazoselenol bileşiklerini oluşturmaktadır [67]. Polimer yapısındaki amin grupları derişik asit konsantrasyonunda $>\text{NH}_2^+\text{SeCl}_5^-$ ve $-\text{NH}_3^+\text{SeCl}_6^{2-}$ olacak şekilde iyonik etkileşim ile ve Şekil 6.13'deki gibi piazoselenol yapılarına benzer olacak şekilde bağlanabilmektedir [68]. Yapılan deneysel çalışmalar sonunda 1/0,5 ve 1/2 mol oranlarında sentezlenen polimer numuneleri ve 6 M HCl çözelti konsantrasyonu sonraki adsorpsiyon çalışmaları için uygun şartlar olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.13. Bazı piazoselenol bileşikleri

6.3.2. Adsorpsiyon izotermi

1/0,5 ve 1/2 mol oranlarında hazırlanan polimer numuneleri 6 M HCl ve farklı selenyum konsantrasyonlarındaki 100 mL selenyum çözeltileri içinde 48 saat süre ile karıştırılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Dengede kalan selenyum konsantrasyonları (C_e , mg/L) ICP-OES spektrometresi ile analiz edilerek, qe denge adsorpsiyon miktarları (mg/g) hesaplanmış ve bu veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır.

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorpsiyonun tek tabaka ve bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur ve bu moleküller adsorban etrafında hareket edemezler. Ayrıca adsorban yüzeyinin homojen olduğunu kabul eder. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineer hali (6.3) ve (6.4) denklemleri ile ifade edilebilmektedir [69].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L C_e}{K_L} \quad (6.3)$$

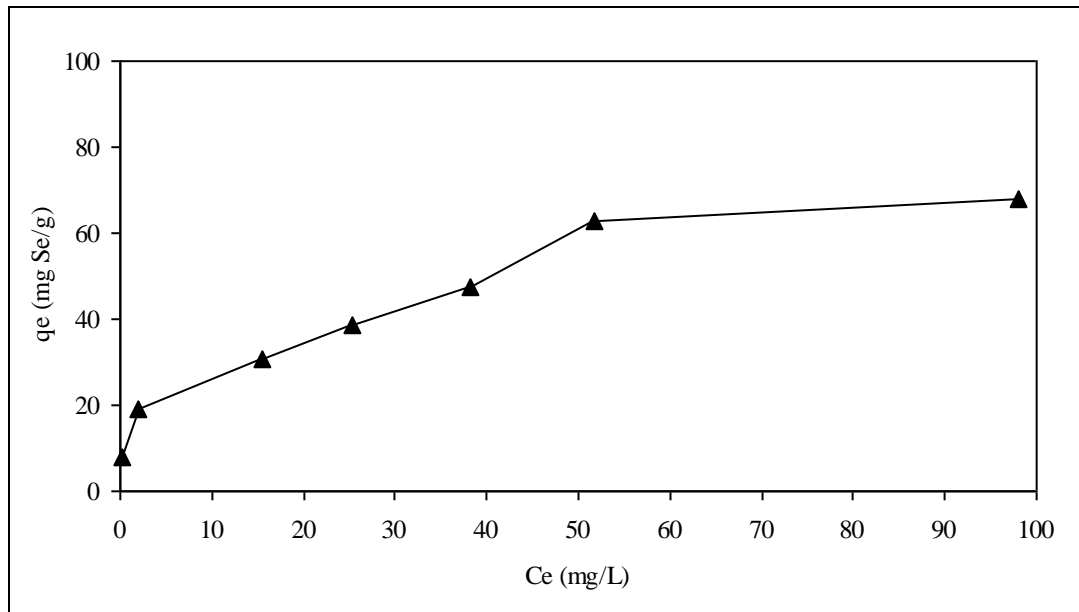
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (6.4)$$

Burada; C_e denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L); q_e gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g); K_L ve a_L adsorpsiyon sabitleridir. Q_{\max} K_L/a_L maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ve denklem (6.3)'e göre C_e/q_e ' ye karşı C_e grafiğinin eğiminin tersinden ($Q_{\max} = 1/\alpha = K_L/a_L$) hesaplanabilir [67].

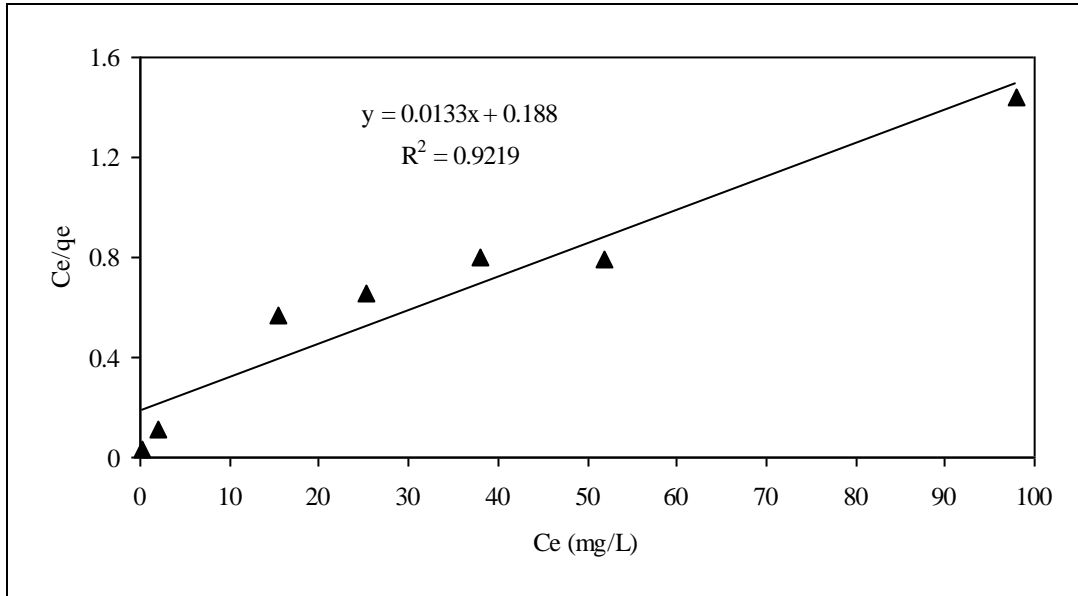
1/0,5 ve 1/2 mol oranlarında hazırlanan polimerler için farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki selenyum çözeltileri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen denge adsorpsiyon miktarları q_e ve denge konsantrasyonu değerleri Tablo 6.3.'de, 1/0,5 mol oranı için adsorpsiyon izotermi grafiği Şekil 6.14 ve 1/2 mol oranı için adsorpsiyon izotermi denklemi Şekil 6.16'da verilmiştir. Adsorpsiyon verilerinden C_e/q_e değerlerine karşılık C_e denge konsantrasyonu arasında lineer Langmuir izotermi 1/0,5 mol oranı için Şekil 6.15'de ve 1/2 mol oranı için Şekil 6.17'de gösterilmiştir.

Tablo 6.3. Farklı mol oranlarındaki polimerler için adsorpsiyon değerleri

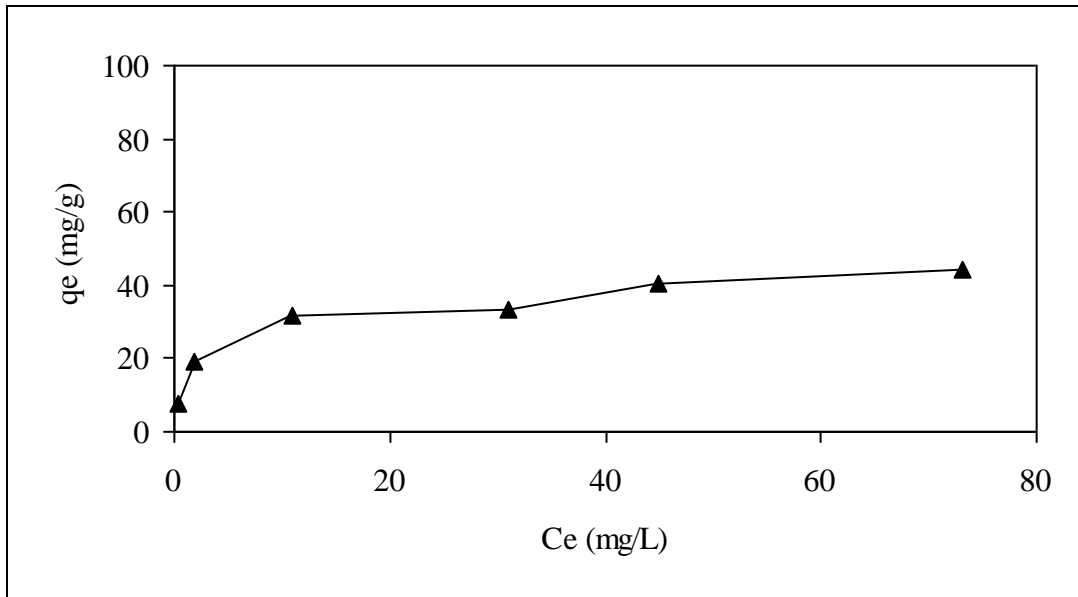
Mol oranı	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	C_e/q_e	Q_{max} (mg/g)
1/0,5	7,80	0,24	0,031	75,19
	18,90	2,07	0,110	
	30,80	15,41	0,500	
	38,80	25,34	0,653	
	47,60	38,11	0,801	
	63,00	51,82	0,823	
	68,00	98,05	1,442	
1/2	7,70	0,39	0,051	45,05
	19,10	1,88	0,098	
	31,70	10,95	0,346	
	33,20	30,92	0,931	
	40,70	45,00	1,106	
	44,30	73,12	1,649	



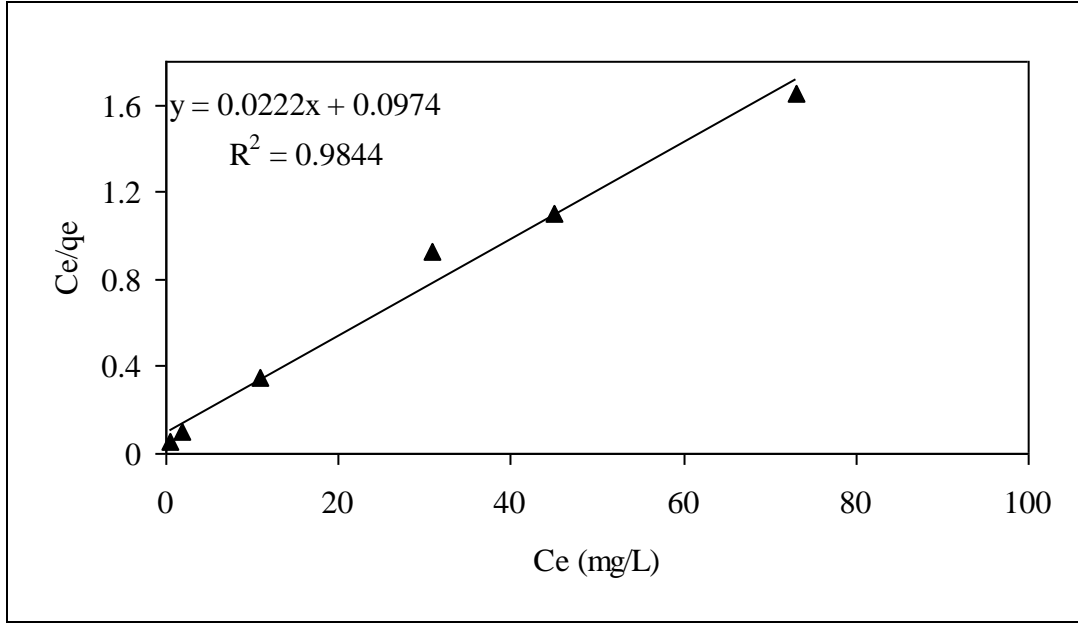
Şekil 6.14. 1/0,5 mol oranı polimeri için adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.15. 1/0,5 mol oranı polimeri için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.16. 1/2 mol oranı polimeri için adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.17. 1/2 mol oranı polimeri için Langmuir adsorpsiyon izotermi

Elde edilen Langmuir izotermi hesaplamalarından 1/0,5 mol oranındaki polimerin adsorpsiyon kapasitesi $Q_{\max} = 75,19$ mg Se/g ve 1/2 mol oranı için 45,05 mg Se/g olarak bulunmuştur. 1/2 mol oranında daha düşük selenyum adsorpsiyonu elde edilmiştir. Bu durum, 1/2 mol oranında verim oranları dikkate alındığında sentez sırasında sülfat tuzu oluşumundan ve serbest $-NH_2$ grupları sayısının azlığından kaynaklandığı söylenebilir.

Tek tabakada oluşan heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge konumunu tam olarak açıklayamaz. Bu nedenle boyutsuz bir dağılım sabiti olan R_L dağılım sabiti hesaplanır ve bu değer 0 ile 1 arasında bir değer alması adsorpsiyonun elverişlilik durumunu belirtir. $R_L=1$ lineer adsorpsiyonu, $R_L>1$ elverişli olmayan adsorpsiyonu, $R_L=0$ olduğunda ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu gösterir. R_L değeri Denklem (6.5) uyarınca hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (6.5)$$

Burada, K_L adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti ve C_0 başlangıç selenyum konsantrasyonudur [69].

Tablo 6.4. Langmuir izoterminden hesaplanan K_L ve R_L değerleri

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	K_L	R_L
8,1	0,24	0,07074	0,6357
20,9	2,07	0,07074	0,4035
42,6	15,41	0,07074	0,2492
64,1	25,34	0,07074	0,1807
85,7	38,11	0,07074	0,1416
117,5	51,82	0,07074	0,1074
166,1	98,05	0,07074	0,0784
8,1	0,39	0,22800	0,3513
20,9	1,88	0,22800	0,1735
42,6	10,95	0,22800	0,0933
64,1	30,92	0,22800	0,0640
85,7	45,00	0,22800	0,0487
117,5	73,12	0,22800	0,0360

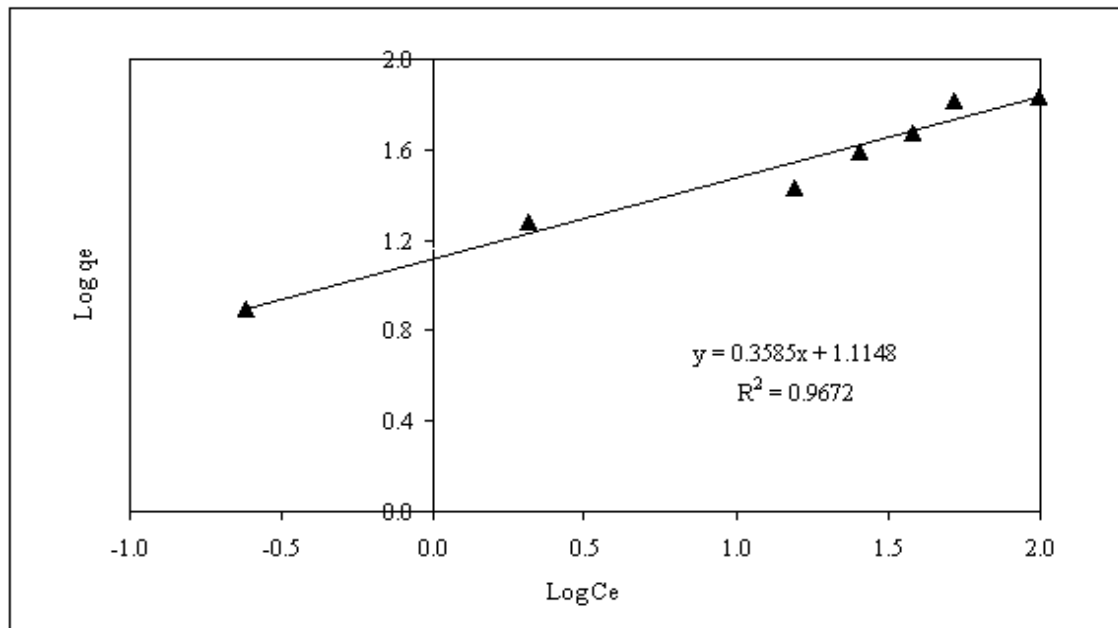
Birçok adsorpsiyon sistemi Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi genelde yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin olmasıdır. İdeal olmayan sistemler Freundlich izotermine uyabilmektedirler. Genelde orta değerlerdeki konsantrasyon aralığında, Van der Waals adsorpsiyonundaki verilerin çoğunluğu Freundlich izotermi ile ifade edilebilir. Adsorban yüzeyi heterojen yapıya sahip olduğunda, adsorpsiyon verileri daha çok Freundlich izotermi uyumluluk göstermektedir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, kısıtlı konsantrasyon aralığında adsorplanmış madde miktarı ile konsantrasyon arasındaki ilişki (6.6) denklemi ile gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6.6)$$

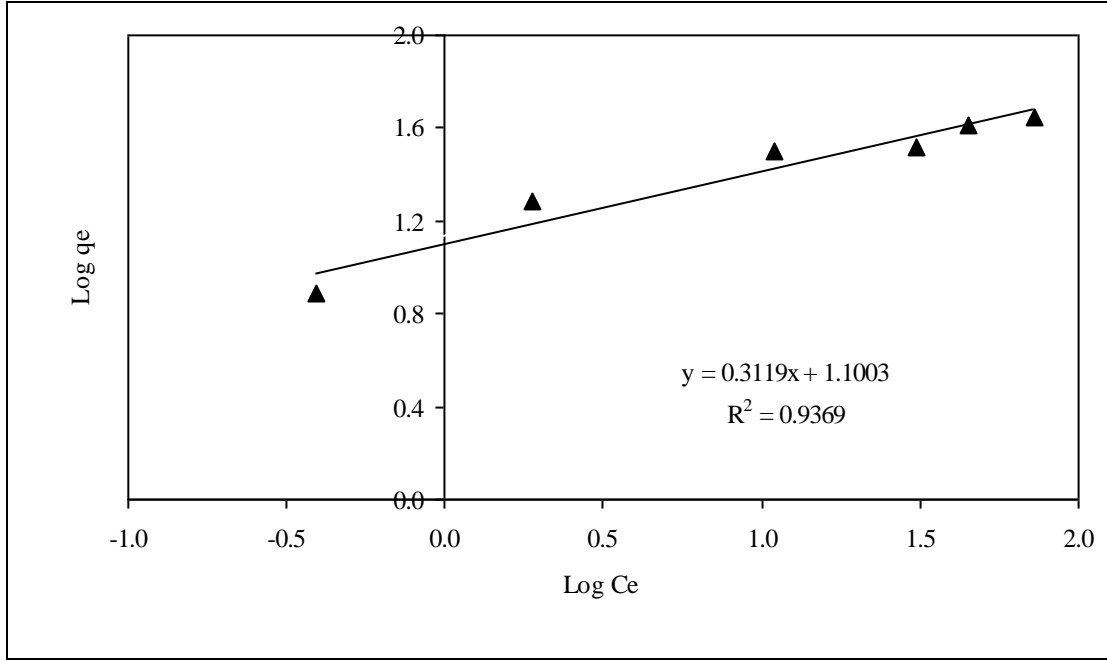
Denklemden verilerden q_e 'ye karşı C_e grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/n$, ordinatı kestiği nokta ise $\log k_F$ 'yi verir. 1/2 mol oranlı polimer için Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği Şekil 6.18'de, 1/0,5 mol oranlı polimer için Freundlich izotermi grafiği ise Şekil 6.19'da verilmiştir. k_F ve n değerleri ne kadar büyük ise adsorbanın adsorpsiyona o kadar eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu ve $1/n$, ise heterojenliği göstermektedir [67].

Tablo 6.5. Freundlich adsorpsiyon izotermine için $\log q_e$ ve $\log C_e$ değerleri

Mol oranı	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	$\log q_e$	$\log C_e$
1/0,5	7,80	0,24	0,892	-0,620
	18,90	2,07	1,276	0,316
	27,20	15,41	1,435	1,188
	38,80	25,34	1,589	1,404
	47,60	38,11	1,678	1,581
	65,60	51,82	1,817	1,714
	68,00	98,05	1,833	1,991
1/2	7,70	0,39	0,886	-0,409
	19,10	1,88	1,281	0,274
	31,70	10,95	1,501	1,039
	33,20	30,92	1,521	1,490
	40,70	45,00	1,610	1,653
	44,30	73,12	1,646	1,864



Şekil 6.18. 1/0,5 mol oranı polimeri için Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.19. 1/2 mol oranı polimeri için Freundlich adsorpsiyon izotermi

Tablo 6.6. p-1,8-DAN polimeri ile Se adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri

Mol oranı	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	Q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (mg/g)	n	R^2
1/0,5	75,188	0,07074	0,9219	13,025	2,79	0,9672
1/2	45,050	0,22800	0,9844	12,590	3,21	0,9369

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı mol oranlarında 1,8-diaminonaftalen (monomer) ve amonyum persülfat (yükseltgen madde) kullanılarak poli(1,8-diaminonaftalen) polimerleri sentezlenmiş ve çözeltilerden selenyum iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla yazılmıştır.

poli(1,8-DAN) polimerinin karakteristik özelliklerini belirlemek için FT-IR analizi yapılmıştır. Farklı mol oranlarında sentezlenen polimerlerin ve selenyum adsorpsiyonu gerçekleşmiş polimerin FT-IR spektrumlarından selenyum ile polimer arasında piyoselenol tipi etkileşim olduğu görülmüştür.

Selenit iyonlarının poli(1,8-DAN) polimeri ile adsorpsiyonuna mol oranları ve çözeltideki asitliğin etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon için yüksek H^+ konsantrasyonu gerektiği görülmüştür. Selenit iyonların adsorpsiyonu için optimum asitlik 6 M HCl konsantrasyonu, optimum mol oranları ise 1/0,5 ve 1/2 seçilmiştir.

Selenit iyonlarının adsorpsiyonu farklı başlangıç konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. Izoterm sabitlerine bakıldığında, 1/0,5 mol oranıyla hazırlanmış poli(1,8-DAN) polimerinin Freundlich izotermine, 1/2 mol oranıyla hazırlanmış poli(1,8-DAN) polimerinin ise Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. 1/0,5 mol oranlı polimerin Langmuir izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi 75,188 mg/g Se; 1/2 mol oranlı polimerin Langmuir izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi 45,05 mg/g Se olarak hesaplanmıştır.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada farklı mol oranlarında poli(1,8-diaminonaftalen) polimeri sentezlenmiştir. Elde edilen poli(1,8-DAN) polimeri ile farklı asitlik değerlerinde çözeltilerden selenyum adsorpsiyonu çalışılmıştır.

Farklı mol oranlarında hazırlanan poli(1,8-DAN) polimerleri ile farklı asitlik değerlerinde yapılan selenyum adsorpsiyon çalışmalarına bakıldığında her mol oranındaki polimer ile selenyum adsorpsiyonun farklı olduğu görülmüştür. Polimer yapısındaki amin grupları derişik asit konsantrasyonunda $>NH_2^+SeCl_5^-$ ve $-NH_3^+SeCl_6^{2-}$ olacak şekilde iyonik etkileşim ile piazoselenol yapılarına benzer yapılar şeklinde bağlanabildiği saptanmıştır.

Selenit iyonlarının adsorpsiyonuna asitlik-bazlık etkisinin incelendiği çalışmalardan selenyum adsorpsiyonu için yüksek asitlik gerektiği bulunmuş ve optimum asitlik olarak da 6 M HCl konsantrasyonlarının uygun olduğu görülmüştür. Bu durum selenyumun diğer iyonların yanında seçimli olarak adsorpsiyonuna imkan verebilir.

Selenyum bitki, hayvan ve insanlar için eser düzeyde bulunan bir element olduğundan eser düzeydeki selenyum analizleri önemlidir. 1,8-diaminonaftalen polimeri eser düzeydeki selenyum konsantrasyonlarının zenginleştirilmesinde kullanılabilir.

Yapılacak yeni çalışmalarda selenyumun 1,8-diaminonaftalen polimeri ile adsorpsiyonundan sonra selenyumun geri kazanım çalışmaları düşünülebilir. Ayrıca selenyumun diğer iyonlar varlığında seçimli olarak adsorpsiyonu araştırılabilir.

Poli(1,8-DAN) polimerinin sentezi sırasında ortama ilave edilecek selenit iyonları poli(1,8-DAN) polimerinin iletkenlik veya kararlılık gibi özelliklerine farklı bir etki

yapabilir. Ayrıca bu şekilde selenyum baskılı (imprinted) bir polimer de elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] ARSAL, S., Determination of selenium content of fruits and vegetables by AAS methods, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eylül 2008.
- [2] EROSA, MSD., HÖLL, WH., HORST, J., Sorption of selenium species onto weakly basic anion exchangers: I. Equilibrium studies, *React. Funct. Polym.* 2009; 69(8), 576-585,
- [3] PEZZAROSSA, B., PICCOTINO, D., PETRUZZELLI, G., Sorption and desorption of selenium in different soils of the Mediterranean area, *Soil Sci. and Plant Anal.* 1999; 30:19-20, 2669-2679
- [4] ZHANG, N., LIN, LS., GANG, DC., Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents, *Water Res.* 2008; 42(14), 3809-3816.
- [5] SABARUDIN, A., OSHITA, K., OSHIMA, M., MOTOMIZU, S., Synthesis of chitosan resin possessing 3,4-diamino benzoic acid moiety for the collection/concentration of arsenic and selenium in water samples and their measurement by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 2005; 542(2), 207–215.
- [6] NISHIMURA, T., HASHIMOTO, H., Removal of selenium (VI) from aqueous solution with polyamine-type weakly basic ion exchange resin, *Separ. Sci. Technol.* 2007; 42(14), 3155-3167.
- [7] TANZER, D., HEUMANN, K. G., Determination of dissolved selenium species in environmental water samples using isotope dilution mass spectrometry, *Anal. Chem.* 1991; 63, 1984-1989.
- [8] TÜZEN, M., SOYLAK, M., ESENER (MELEK), E., SAYGI, K. Ö., Selenyumun katı faz ekstraksiyonu ile türlemesi ve çeşitli matriks ortamlarında tayini, TÜBİTAK, TBAG (104T448).
- [9] DEMİRCİ, S., Melamin-formaldehit reçinesi ile selenium zenginleştirme koşullarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 1997.
- [10] İNAM, R., Selenyumun adsorptive sıyırma voltametriseve diferansiyel puls polarografisi ile tayini için yöntem geliştirilmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1997.
- [11] US, M. F., Tetrazol halkası içeren sülfonamitlerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan 2006.

- [12] SELAMOĞLU, Z., Sentetik organoselenyum bileşiklerinin antioksidatif özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [13] GÜZEL, R., Çeşitli flotasyon atıklarının değerlendirilmesi ve cevherden çıkarılarak Se, Te, Sb, As uzaklaştırılması ve selenyum ile tellürün saflaştırılması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2008.
- [14] ATEŞŞAHİN, A., Deneysel olarak selenyum zehirlenmesi oluşturulan koyunlarda kan ve doku selenyum düzeylerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Veterinerlik Fakültesi, 1999.
- [15] GEZER, N., Tiyoüre-formaldehit reçinesi ile selenit ve selenat iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2010.
- [16] CONDE, J. E., SANZ, A. M., Selenium concentrations in natural and environmental waters, *Nutrition and Food Sci. Chem. Rev.* 1997; 97 (6), pp 1979–2004.
- [17] YILMAZ, S., Selenyum uygulamalarının arpada (*hordeum vulgare* L.) selenyum, kükürt ve azot alımına ve amino asit içeriğine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2006.
- [18] YAMAN, S., Selenyum'un sitoprotektif etkileri, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Ocak 2009.
- [19] SHRIVAS, K., PATEL, D. K., Ultrasound assisted-hollow fibre liquid-phase microextraction for the determination of selenium in vegetable and fruit samples by using GF-AAS, *Food Chem.* 124 (2011); 1673–1677.
- [20] GÜRKAN, R., Selenyumun katalizlediği (indikatör-redoks) tepkimelere dayalı olarak eser deriçimde selenyumun kinetik-spektrofotometrik yöntemle belirlenmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 2002.
- [21] EROL, E., Tavuk eti, yemi, yumurtasında hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile selenyum tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2006.
- [22] DHILLON, S. K., DHILLON, K. S., Adsorption–desorption reactions of selenium in some soils of India, *Geoderma* 93(1999); 19–31
- [23] CHWASTOWSKA, J., SKWARA, W., DUDEK, J., STERLINSKA, E., PSZONICKI, L., Speciation analysis of selenium in mineral waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on dithizone sorbent, *Chem. Anal. (Warsaw)* 2007; 52, 253.

- [24] IPPOLITO, J. A., SCHECKEL, K. G., BARBARICK, K. A., Selenium adsorption to aluminum-based water treatment residuals, *J. of Colloid and Int. Sci.* 338 (2009); 48–55.
- [25] SUZUKI, MT., TANCO, ML., TANAKA, DAP., MATSUNAGA, H., YOKOYAMA, T., Adsorption characteristics and removal of oxo-anions of arsenic and selenium on the porous polymers loaded with monoclinic hydrous zirconium oxide, *Separ. Sci. Technol.* 2008; 36(1), 103-111.
- [26] YOU, Y., VANCE, G. F., ZHAO, H., Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 20 (2001); 13–25.
- [27] WASEWAR, K., PRASAD, B., GULIPALLI, S., Adsorption of selenium using bagasse Fly Ash, *Clean* 2009; 37 (7), 534 – 543.
- [28] AOYAMA, E., AKAMATSU, K., NAKAGAWA, T., TANAKA, H., Flow injection analysis with on-line preconcentration of trace selenium, *Anal. Sci.* 1991; 7, 617-621.
- [29] JOHN, M. K., SAUNDERS, W. M. H., WATKINSON, J. H., Selenium adsorption by New Zealand soils, *New Zealand J. Agri. Res.* 1975; 19:2, 143-151.
- [30] AFKHAMI, A., MADRAKIAN, T., Kinetic-spectrophotometric determination of selenium in natural water after preconcentration of elemental selenium on activated carbon, *Talanta* 2002; 58, 311-317.
- [31] PEAK, D., SPARKS, D. L., Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides, *Environ. Sci. Technol.* 2002; 36, 1460-1466.
- [32] ŞAHİN, F., VOLKAN, M., HOWARD, AG., ATAMAN, OY., Selective pre-concentration of selenite from aqueous samples using mercapto-silica, *Talanta* 2003; 60(5), 1003-1009.
- [33] DEPECKER, G., BRANGER, C., MARGAILLAN, A., PIGOT, T., BLANC, S., ROBERT-PEILLARD, F., COULOMB, B., BOUDENNE, JL., Synthesis and applications of XAD-4-DAN chelate resin for the separation and determination of Se (IV), *React. Funct. Polym.* 2009; 69, 877- 883.
- [34] DAI, J., REN, L. F., TAO, C. Y., BAI, Y., Synthesis of cross-linked chitosan and Application to Adsorption and Speciation of Se (VI) and Se (IV) in Environmental Water Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Int. J. Molecular Sci.* 2011; 12, 4009-4020.
- [35] LIN, TS., Inorganic selenium speciation in groundwaters by solid phase extraction on Dowex 1X2, *J. Hazard. Mater.* 2007; 149(1), 80–85.

- [36] MISHAEL, Y. G., BLEIMAN, N., Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan–clay composites and oxides: Batch and columns tests, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010); 590–595
- [37] ZHANG, N., Selenite removal using GAC based iron-coated adsorbents, Master of Science, West Virginia University, Eng. and Min. Research. 2008.
- [38] ALÍA, JM., EDWARDS, HGM., FERNÁNDEZ, A., GARCÍANAVARRO, FJ., PRIETO, M., FT-Raman spectra of cis-(bis)thioureaselenium (II) chloride and bromide, *J. Mol. Struct.* 1999; 510, 107- 112.
- [39] EL-SHAFFEY, EL., Sorption of Cd (II) and Se (IV) from aqueous solution using modified rice husk, *J. Hazard. Mater.* 2007; 147, 546-555.
- [40] KURT, G., Yeni şelatlaştırıcı reçinelerin sentezi, uygulama alanlarının araştırılması, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [41] COŞKUN, K., Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerlerin sentezi ve membran uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [42] PARVEEN, S., AHAMAD, T., MALIK, A., NISHAT, N., Antimicrobial activity of aniline-formaldehyde resin modified by adding piperazine moiety and its metal polychelates, *Polym. Adv. Technol.* 2008; 19: 1779–1786.
- [43] KUMAR, S., VERMA, R., GANGADHARAN, S., Application of poly(aniline) as an ion exchanger for the separation of palladium, iridium, platinum and gold prior to their determination by neutron activation analysis, *Analyst* 1993; 118:1085-1087.
- [44] KUMAR, P.A., RAY, M., CHAKRABORTY, S., Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel, *J. Hazard. Mater.* 2007; 143(1-2):24–32.
- [45] LIU, G., FREUND, M. S., New approach for the controlled cross-linking of polyaniline: synthesis and characterization, *Macromolecules* 1997; 30(19):5660-5665.
- [46] YASAR, M., HCl katkılı polianilin (pani) hazırlanması ve uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2010.
- [47] GUPTA, V., MIURA, N., Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network a high-performance electrode material for redox supercapacitor, *Electrochem. Solid St.* 2005; 8(12):A630-A632.

- [48] ERİM, Ü. C., 1,8 - Diaminonaftalen–formaldehit polimerinin altın adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık 2011.
- [49] KILIAN, K., PYRZYNSKA, K., Affinity of some metal ions towards 1,8-diaminonaphthalene conductive polymer. *React, Funct. Polym.* 2008; 68(5):974–980.
- [50] LI, X. G., HUANG, M. R., LI, S. X., Facile synthesis of poly(1,8-diaminonaphthalene) microparticles with a very high silver-ion adsorbability by a chemical oxidative polymerization, *Acta Mater.* 2004; 52:5363–5374.
- [51] NATEGHI, M. R., MEHRALIAN, F., ZARANDI, M. B., MOSSLEMIN, M. H., Fabrication and evaluation of electrical properties of poly(1,8-diaminonaphthalene) based schottky diode, *Iranian Polymer Journal* 2009; 633-641.
- [52] NASALSKA, A., SKOMPESKA, M., Removal of toxic chromate ions by the films of poly(1,8-diaminonaphthalene). *J. Appl. Electrochem.* 2003; 33:113–119.
- [53] RUTKOWSKA, J., KILIAN, K., PYRZYNSKA, K., Removal and enrichment of copper from aqueous solution by 1,8-diaminonaphthalene polymer, *Eu. Polym. J.* 44(2008); 2108-2114.
- [54] SOPCIC, S., ROKOVIC, M. K., MANDIC, Z., INZELT, G., Preparation and characterization of RuO₂/polyaniline composite electrodes, *Electrochem.* 2010; 14:2021-2026.
- [55] RAO, S. P., SATHYANARAYANA, D. N., PALANIAPPAN, S., Polymerization of aniline in an organic peroxide system by the inverted emulsion process, *Macromolecules* 2002; 35(13), pp4988-4996.
- [56] TÜRKKAN, B.E., İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [57] SRINIVAS, C., KUMAR, C. N. S. S. P., RAO, V. J., PALANIAPPAN, S., Efficient convenient and reusable polyaniline-sulfate salt catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives, *J. Molecular Cat. A: Chemical* 265(2007); 227-230.
- [58] PALANIAPPAN, S., SARAVANAN, C., JOHN, A., Emulsion polymerization pathway for preparation of polyaniline-sulfate salt, using non-ionic surfactant, *Pure and Chem.* 2007; 42:7, 891-900.
- [59] HUANG, J., KANER, R. B., A general chemical route to polyaniline nanofibers, *J. Am. Chem. Soc.* 2004; 126 (3), pp 851–855.

- [60] PALYS, B.j., SKOMPSKA, M., JACKOWSKA, K., Sensitivity of poly(1,8-diaminonaphthalene) to heavy metal ions electrochemical and vibrational spectra studies, *Electroanalytical Chem.* 433(1997); 41-48.
- [61] KUTANİS, S., Poli(etilenteraftalat) dokumalar üzerine anilinin kimyasal polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [62] REECE, D. A., Development of conducting polymers for separations, PhD Thesis, Department of Chemistry, University of Wollongong, 2002.
- [63] DING, Y., PADIAS, A.B., HALL, H.K., JR., Chemical trapping experiments support a cation-radical mechanism for the oxidative polymerization of aniline, *Polymer Chem.* 1999; 2569-2579.
- [64] SKOMPSKA, M., HILLMAN, A.R., Electrochemical quartz crystal microbalance studies of the electropolymerization, electroactivity and complexing properties of poly(1,8-diaminonaphthalene) films, *J. Chem. Soc.* 1996; 92, 4101-4108.
- [65] LI, X. G., LIU, R., HUANG, M. R., Facile synthesis and highly reactive silver ion adsorption of novel microparticles of sulfodiphenylamine and diaminonaphthalene copolymers, *Chem. Mater.* 2005; 17,5411-5419.
- [66] LAHAINE, P., MILNE, J., Chloro and oxochloro anions of selenium(IV), *Inorg. Chem.* 1979; 18 (3), pp 632–637.
- [67] ZHANG, Q., TANG, R., ZHAI, J., Preparation of poly(aniline-1,8diaminonaphthalene) and its application as adsorbent for selective removal of Cr(VI) ions, *Chem. Eng. J.* 173 (2011); 715–721
- [68] LIU, Y., Some consideration on the Langmuir isotherm equation, *Physicochem Eng.* 274(2006); 34-36.
- [69] LI, Q., SUN, L., ZHANG, Y., QIAN, Y., ZHAI, J., Characteristic of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II) and Cr(VI) by polyaniline/humic acid composite, *Desalination* 266(2006); 188-194.

ÖZGEÇMİŞ

Seda FINDIK, 1986 yılında Kocaeli’de doğdu. İlköğrenimini Kocatepe İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini İzmit İnkılap Lisesi’nde tamamladı. 2004 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında kimyager olarak mezun oldu. 2011 yılında Klas Medikal Cihazlar San. İç ve Tic. Ltd. Şti.’nde Ar-Ge personeli olarak başladığı görevine devam etmektedir.