

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**URANİL BASKILI POLİ(PİROLOBENZOMETAKRİLAMİD-CO-METAKRİLİK ASİT-CO-DİVİNİL BENZEN) PMDU POLİMERİNİN
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE
KULLANIMI**

Tezi Hazırlayan
Perihan KARAMAN KÖSE

Tezi Yöneten
Doç. Dr. Orhan HAZER

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2018
YOZGAT

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**URANİL BASKILI POLİ(PİROLOBENZOMETAKRİLAMİD-CO-METAKRİLİK ASİT-CO-DİVİNİL BENZEN) PMDU POLİMERİNİN
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE
KULLANIMI**

Tezi Hazırlayan
Perihan KARAMAN KÖSE

Tezi Yöneten
Doç. Dr. Orhan HAZER

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 6601-FBE/17-127 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2018

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110116012 numaralı öğrencisi Perihan KARAMAN KÖSE 'nin hazırladığı "Uranil Baskılı Poli(Pirolobenzometakrilamid-Co-Metakrilik Asit-Co-Divinil Benzen) PMDU Polimerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı" başlıklı Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 20/06/2018 Çarşamba günü saat 10:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İsmail AKDENİZ



Üye : Doç. Dr. Orhan HAZER (Danışman)



Üye : Doç. Dr. Serkan ŞAHAN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 27.../6.../2018 tarih ve 25... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Fuat KÖKSAL
Müdür



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. URANYUM.....	4
2.1. Uranyumun Tarihçesi	4
2.2. Uranyum Kaynakları	5
3. AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME	12
3.1. Eser Element ve Zenginleştirme Yöntemleri	12
3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	15
3.3. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri.....	15
3.3.1. Kolon Tekniği	15
3.3.2. Süzme Tekniği.....	17
3.3.3. Çalkalama (Batch) Tekniği	17
3.4. Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları	18
3.5. Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorbanlar	19
3.5.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	20
3.5.2. İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	20
3.5.3. İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	21

3.5.4. İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	21
4. BASKILI POLİMERLER.....	22
4.1. Moleküler Baskılı Polimer	23
4.1.1. Moleküler Baskılama Tekniğinin Uygulama Alanları	24
4.2. İyon Baskılı Polimerler	25
4.2.1. İyon Baskılı Polimerlerin Genel Özellikleri.....	25
4.2.2. İyon Baskılama Sisteminin Bileşenleri	28
4.2.2.1. Kalıp molekül (Ligand)	28
4.2.2.2. Fonksiyonel Monomerler	28
4.2.2.3. Çapraz Bağlayıcılar	28
4.2.2.4. Polimerleşme İçin Çözücüler	29
4.2.2.5. Başlatıcılar	29
4.2.3. İyon Baskılı Polimerlerin Uygulama Alanları	30
5. UV-VIS SPEKTROSKOPİSİ.....	32
5.1. Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri	35
5.1.1. Işık Kaynakları	35
5.1.2. Dedektörler	35
5.1.3. Monokromatörler	35
5.1.4. Örnek Kabı	35
5.2. Validasyon.....	35
5.2.1. Metot Validasyonu	36
5.2.2. Metot Validasyon Parametreleri.....	36
5.2.2.1. Doğruluk (Accuracy).....	36
5.2.2.2. Kesinlik (Precision).....	36
5.2.2.3. Tekrarlanabilirlik (Repeatability).....	37

5.2.2.4. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)	37
5.2.2.5. Duyarlılık (Sensitivity).....	37
5.2.2.6. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD).....	37
5.2.2.7. Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)	37
5.2.2.8. Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity).....	37
5.2.2.9. Doğrusal Aralık (Linear Range).....	37
5.2.2.10. Sağlamlık (Robustness).....	37
5.2.2.11. Geri Kazanım (Recovery)	38
5.2.3. Validasyon Araçları.....	38
5.2.4. Standart Metodun Validasyonu	38
5.2.5. Metodun Tekrar Validasyonu.....	38
5.3. Uranyumun Spektroskopik Tayini	39
6.MATERYAL	41
6.1. Kullanılan Reaktifler	41
6.2. Kullanılan Cihazlar	42
7. URANİL BASKILI POLİ (PİROLOBENZOMETAKRİLAMİD-CO-METAKRİLİK ASİT-CO-DİVİNİL BENZEN) PMDU POLİMERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	43
7.1. Pirolobenzometakrilamid(PMA) Sentezi ve Karakterizasyonu	43
7.2. Uranil Baskılı Poli(Pirolobenzometakrilamid-Co-Metakrilik Asit-Co-Divinil Benzen) PMDU Polimerinin Sentezi	44
7.3. Non Imprinted Polimer Sentezi.....	47
7.4. İyon Baskılı Polimerden Hedef İyonun Uzaklaştırılması	48
7.5. Poli (pirolobenzometakrilamid-co-metakrilik asit-co-divinil benzen) PMDU Polimerinin Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı	49
7.5.1. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine pH'ın Etkisi.....	49

7.5.2. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacmi'nin Etkisi.....	50
7.5.3. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Akış Hızı'nın Etkisi	51
7.5.4. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Akış Hızı'nın Etkisi.....	52
7.5.5. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacmi'nin Etkisi	53
7.5.6. Tekrarlanabilirlik.....	54
7.5.7. Gözlenebilme Sınırı.....	54
7.5.8. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Matriks Etkisi.....	55
7.5.9. Örnek Uygulaması.....	56
7.5.9.1. Karadeniz Ereğli Deniz Suyu Örnek Uygulaması.....	56
7.5.9.2. İzmit Deniz Suyu Örnek Uygulaması	56
7.5.10. SRM Analizi.....	57
7.5.11. Kapasite Çalışması	58
8. SONUÇ VE YORUM.....	60
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	68

**URANİL BASKILI POLİ(PİROLOBENZOMETAKRİLAMİD-CO-METAKRİLİK ASİT-CO-DİVİNİL BENZEN) PMDU POLİMERİNİN
SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE
KULLANIMI**

Perihan KARAMAN KÖSE

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2018; Sayfa: 84

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan HAZER

ÖZET

1-(2-Aminofenil)pirol ve metakriloil klorür ile elde edilen monomer ve metakrilik asit monomeri kullanılarak yeni bir uranil(UO_2^{2+}) iyon baskılı polimer sentezlendi ve karakterize edildi. Sentezlenen imprinted polimer uranyumun katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanıldı ve optimum deneysel şartlar belirlendi. PMDU imprinted polimeri için belirlenen şartlar: pH: 5, elüent türü: 3 M $HClO_4$, elüent akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, örnek akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, elüent hacmi: 20 mL ve örnek hacmi: 750 mL olarak belirlendi. Uranyum ölçümleri ise UV-VIS Spektrometre ile yapıldı. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı, zenginleştirme faktörü ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0.95 µg.L⁻¹, 37.5 ve 96.15 mg.g⁻¹ olarak bulundu. Sentezlenen bu polimer, deniz suyu örneklerindeki U(VI) iyonunun ayırma ve zenginleştirmesinde kullanıldı. Aynı zamanda geliştirilen yöntemin doğruluk kontrolleri için standart referans madde (SRM) örneklerine uygulandı ve U(VI) iyonu kantitatif olarak tayin edildi.

Anahtar Kelime: Uranyum, İmprinted Polimer, Katı Faz Ekstraksiyonu, Zenginleştirme, UV-VIS Spektroskopisi.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF URANYL IMPRINTED
POLYMER POLY (PYROLOBENZOMETHACRYLAMIDE-CO-
METHACRYLIC ACID-CO-DIVINYLBENZENE)PMDU AND USAGE IN
URANIUM ENRICHMENT**

Perihan KARAMAN KÖSE

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis**

2018; Page: 84

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Orhan HAZER

ABSTRACT

A novel uranyl (UO_2^{2+}) ion-imprinted polymer containing methacrylic acid monomer and obtained monomer from 1- (2-Aminophenyl) pyrrole and methacryloyl chloride was synthesized and characterized. The synthesized imprinted polymer was used as an adsorbent for enrichment of uranium by solid phase extraction and determined optimum experimental conditions. Determined conditions for PMDU imprinted polymer were; pH: 5, eluent type: 3 M HClO_4 , eluent flow rate: 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, sample flow rate: 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, eluent volume: 20 mL and sample volume: 750 mL. Uranium measurements were made with UV-VIS spectrometer. Detection limit, enrichment factor and adsorption capacity of the developed method were found 0.95 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 37.5 and 96.15 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. This synthesized polymer was used in the separation and preconcentration of U(VI) ion in seawater samples. At the same time, developed method were applied standard reference material (SRM) samples for validation and U(VI) ion was determined quantitatively.

Keyword: Uranium, Imprinted Polymer, Solid Phase Extraction, Enrichment, UV-VIS Spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince her türlü yardım ve ilgisini gördüğüm, yapıcı eleştirileriyle beni sürekli yönlendiren, büyük bir sabır göstererek destekleyen, yaşantım boyunca kendisini daima minnetle hatırlayacağım değerli tez danışmanım Doç. Dr. Orhan HAZER' e ,

Hazırlamış olduğumuz projemize desteklerinden dolayı Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi kadrosuna ve Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi(No: 6601-FBE/17-127),

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen yol gösterici sayın hocalarıma,

Araştırma laboratuvarında birlikte çalıştığımız arkadaşlarım Merve PELTEK, Gonca KARAYEL ve Murat EROĞLU' na,

Eğitime her daim önem veren Karadeniz Ereğli Devlet Hastanesi Biyokimya Uzmanı Handan NALBANT ve Mikrobiyoloji Uzmanı Aybars ÖZSOY'a, Laboratuvar Teknisyeni Nuri BÜYÜKİNAL' a, benden desteğini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma,

Beni bugünlere getiren aileme ve gecenin bir yarısı beni otogardan almaya gelen eniştelere, can dostum Kübra KESKİN'e, her ne olursa olsun beni yalnız bırakmayan hayat yoldaşım,eşim Anılcan KÖSE' ye sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum.

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Uranyumun doğada bulunuşu	6
Tablo 2.2. Türkiye uranyum rezervi 2017 yılı	8
Tablo 2.3. Uranyumun fiziksel özellikleri.....	9
Tablo 6.1. Tampon çözelti hazırlığı için gerekli miktarlar.....	41
Tablo 7.1. PMDU Polimeri İleUranyumun Geri Kazanımı Üzerine pH'ın Etkisi	49
Tablo 7.2. PMDU Polimeri İleUranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacmi'nin Etkisi	50
Tablo 7.3. PMDU Polimeri İleUranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Akış Hızı'nın Etkisi	51
Tablo 7.4. PMDU Polimeri İleUranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Akış Hızı'nın Etkisi	52
Tablo 7.5. PMDU Polimeri İleUranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacmi'nin Etkisi	53
Tablo 7.6. Yöntemin tekrarlanabilirliği.....	54
Tablo 7.7. Gözlenebilme sınırı için kalibrasyon verileri	54
Tablo 7.8. Gözlenebilme sınırını	55
Tablo 7.9. PMDU Polimeri İleUranyumun Geri Kazanımı Üzerine Sentetik Deniz Suyu (S.D.S.) Matrisinin Etkisi.....	55
Tablo 7.10. Karadeniz Ereğli Deniz Suyunda Uranyum Tayini ve Geri Kazanım Değerleri.....	56
Tablo 7.11. İzmit Körfez Deniz Suyunda Uranyum Tayini Ve Geri Kazanım Değerleri.....	57

Tablo 7.12. SRM analizi.....	57
Tablo 7.13. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(VI) miktarı.	58
Tablo 7.14. U(VI) metalinin artan derişimine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları	59
Tablo 8.1. Geliştirilen yöntem için belirlenen optimum deneysel parametreler	60
Tablo 8.2. Analitik performanslar	61
Tablo 8.3. Literatürde mevcut değerlerle karşılaştırma.....	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Dünya uranyum rezervi % dağılımı.....	7
Şekil 2.2. Dünya uranyum üretimi dağılımı	7
Şekil 2.3. Türkiye uranyum ve toryum oluşumlarının dağılımı	8
Şekil 2.4. Uranyum madeninin görünüşü	9
Şekil 3.1. Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu.....	16
Şekil 3.2. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları.	16
Şekil 3.3. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan adsorbanlar.	20
Şekil 4.1. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi.....	23
Şekil 4.2. IIP sentez mekanizmalarının sınıflandırılması	27
Şekil 5.1. Elektromanyetik spektrum.....	32
Şekil 5.2. UV-VIS Spektrometresi	33
Şekil 5.3. Yansıma ve saçılma kayıpları	34
Şekil 5.4. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri	34
Şekil 5.5. Uranyum için kalibrasyon doğrusu.....	40
Şekil 7.1. Pirolobenzometakrilamid bileşiğinin sentezi.....	43
Şekil 7.2. Poli(Pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen) bileşiğinin FT-IR Spektrumu	44
Şekil 7.3. U(VI) iyon baskılı poli(Pirolobenzometakrilamid-Co-Metakrilik Asit-Co- Divinil Benzen) bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	45

Şekil 7.5. Poli(Pirolobenzometakrilamid-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) bileşiğinin FT-IR spektrumu	46
Şekil 7.6. U(VI) IIP, NIP ve Liç Edilmiş Polimerlerin SEM görüntüleri.....	47
Şekil 7.7. PMDU polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine pH'ın etkisi	49
Şekil 7.8. PMDU polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent hacmi'nin etkisi	50
Şekil 7.9. PMDU polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek akış hızı'nın etkisi	51
Şekil 7.10. PMDU polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent akış hızı'nın etkisi	52
Şekil 7.11. PMDU polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek hacmi'nin etkisi	53
Şekil 7.12. U(VI) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi	58
Şekil 7.13. U(VI) metali için Langmuir doğrusu	59

KISALTMALAR LİSTESİ

PMDU	: Uranil BaskılıPoli(Pirolobenzometakrilamid-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen)
PMA	: Pirolobenzometakrilamid
MIP	: Moleküler İmprinted Polimer
IIP	: İyon İmprinted Polimer
NIP	: Non İmprinted Polimer
DVB	: Divinilbenzen
AIBN	: Azobisisobütironitril
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-VIS	:Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopu
SRM	:Standart Referans Madde

1. GİRİŞ

Dünya nüfusu sürekli artmakta, ekonomik gelişmeler yaşanmakta, bunaparaalel olarak ihtiyaçlardan doğan birçok gereksinimler ve problemler bu yönde ortaya çıkmaktadır. Dünya genelinde enerji tüketimi sürekli artarak, enerji talebi debuna paralel olarak her geçen gün artış göstermektedir. Bu yüzden enerjikaynaklarının verimli kullanılması ve yeni enerji kaynakları bulunması zorunlu hale gelmiştir. Yenilenemeyen enerji kaynağı olarak bilinen fosil yakıtların artan enerjiihtiyacını karşılaması pek mümkün görülmemektedir[1].

Giderek artan enerji ihtiyacını karşılamak üzere 20. Yüzyılın ikinci yarısında alternatif enerji kaynaklarının araştırılması yoğunlaşmış ve yeni enerji kaynakları arasında teknolojisi en çok gelişen nükleer enerji olmuştur. Nükleer enerji günümüzün en önemli konuları içindedir. Nükleer enerjinin ana hammaddesi uranyumdur[2]. Uranyum stratejik ve ekonomik önemi olan bir elementtir. Karalardaki uranyum kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenmesi beklendiğinden son yıllarda yapılan araştırmalar uranyumun cevher dışındaki kaynaklardan kazanılmasına yöneliktir. Bu kaynaklar kömür, yer altı suları ($0.1-10 \text{ mg U.m}^{-3}$) ve özellikle de deniz suyudur ($2.8-3.3 \text{ mg U.m}^{-3}$). Ayrıca, uranyum cevherlerinin az da olsa suda çözünmesiyle ortaya çıkan ($0.1-15 \text{ mg U.m}^{-3}$) uranyumun giderilmesi de önemli bir çevre sorunudur[3]. Ayrıca yeryüzündeki okyanuslar Dünya'nın bütün büyük şehirlerine binlerce yıl enerji sağlayabilecek miktarda uranyum içermektedir. Tabii ki uranyumun sudan ayrılabilmesi, bu noktadaki en büyük problemdir. Uranyumun deniz suyundan elde edilmesi halen verimsiz ve pahalı olsa da, geleceğin nükleer enerji planlamalarında önemli bir adım olan uranyum cevheri madenciliğine alternatif sunmaktadır. Karasal kaynaklardan elde edilen uranyumun 100 ila 200 yıl daha dayanabileceği öngörüsü düşünülürse; yeni yöntemlerle uranyum madenciliği yapmak, gelecek için oldukça önemlidir[4].

Ağır metaller çevresel su örneklerinde (göl suyu ve deniz suyu gibi) genellikle eser düzeylerde (mg.L^{-1} ya da $\mu\text{g.L}^{-1}$) bulunurlar. Ağır metallerin taşıdıkları teknolojik önem, çevre kirliliği ve canlıların sağlığına etkileri göz önüne alındığında, ağır

metallerin uzaklaştırılması ya da geri kazanılması büyük önem taşımaktadır.Eser düzeylerdeki ağır metallerin modernenstrümantal cihazlar ile doğrudan tayini, hem düşük derişimlerde bulunmasından hem de ortam bileşenlerinin girişimlerinden dolayı sınırlı duyarlılık ve seçimliliğe sahiptir.Bu yüzden, eser elementlerin analizden önce bir ayırma/zenginleştirme işlemine tabiitutulması çok önemli bir gereksinimdir[5].

Eser metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmalarında, kolondolgu maddesi olarak bir çok doğal ve yapay madde kullanılmaktadır.Bu amaçla birçok yöntem kullanılabilmesine rağmen adsorpsiyon en ucuz ve kolay metotlardan biridir. Adsorpsiyon ile zenginleştirme çalışmalarında, analitin organik ve anorganik kompleks yapıcımaddelerle oluşturduğu kompleksin adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir. Katı faz üzerinde tutulan kompleks uygun bir elüsyon çözeltisi ile elüe edilir. Elüsyon çözeltisinin içeriği enstrümental yöntemlerle tayin edilebilmektedir[6].

Metallerin adsorpsiyonunda farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. Bunlar yapay adsorbanlar olabildiği gibi sentetik polimerler de olabilir.Polimer küçük basit moleküllerin devamlı olarak birbirini takip etmesi sonucuoluşan makro bileşiklerdir. Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli,kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasalaçıdan inert ve korozyana uğramama gibi özelliklere sahiptir[7]. Son zamanlarda farklı fiziksel özelliklere ve kimyasal yapılara sahip polimerler sentezlenmektedir. Bunlar arasında metal baskılama yöntemi ile geliştirilmiş baskılı (imprinted) polimerlergibi farklı yapılar da bulunmaktadır[3].

İyon baskılı polimerlerin sentezinde baskı iyonu olarak metal katyonları görev yaparlar. Uygun ligand grupları katyonla kompleks oluşturmak için muamele edilip, daha sonra da çapraz bağlı polimere dönüştürülür. Baskı metal iyonu polimerden uzaklaştırıldıktan sonra, polimerin içerisinde metal iyonuna özgü bağlanma bölgeleri oluşur. Elde edilen polimerin baskı iyonuna karşı absorpsiyonu artar ve pek çok durumda daha seçici davranır[8].

Bu çalışmada yeni bir uranil(UO_2^{2+}) iyon baskılıPoli(Pirolobenzometakrilamid-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PMDU) imprinted polimeri sentezlenip karakterize edildi.

Sentezlenen imprinted polimer uranyumun katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanıldı.Geliştirilen yöntem optimum şartlarda sentetik deniz suyu ve gerçek deniz suyu örneklerine uygulandı ve yöntemin doğruluğunu test etmek için SRM analizleri yapıldı.



2. URANYUM

2.1. Uranyumun Tarihçesi

Uranyum, 1789 yılında Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth tarafından; o dönemde Avusturya'nın eyaleti olan Bohemya'daki St. Joachimsthal bölgesinde bulunan pitchblend cevherinin analizi esnasında keşfedilmiştir. Klaproth 'pitchblend' cevherinden sarı renkli uranat tozu çöktürmüş ve karbon kullanarak bu tozu siyah renkli uranyum dioksit (UO_2) indirgemıştır. Ancak elde ettiği bu tozu uranyumun element hali olduğunu zannetmiş ve adını 1781 yılında William Herschel tarafından keşfedilen Uranüs (Yunan mitolojisindeki gökyüzü tanrısı Uranos) gezegeninden esinlenerek “Uranyum” olarak vermiştir[9].

1841 yılında, E.M. Peligot, platin bir kapta potasyumla, anhidrit uranyum tetra klorürü indirgeyerek, uranyum elde ettiğini duyurmuştur. 1856 yılında, havasız bir ortamda, sodyumlu uranyum tetra klorürü indirgeyerek saf metal elde etmeyi başarmıştır. 1890'lı yıllarda H. Moissan metalik uranyum üretmek için yeni bir yol bulmuştur. Sodyum uranil klorür elektrolizi ile en saf metali ($> 99\%$ uranyum) elde etti. 19. yüzyılın sonunda, uranyumun cam ve seramik endüstrisinde bazı kullanım alanları keşfedilmiştir. 1 Mart 1896'da uranyumla yapılan bir deneyin sonucunda, A.H. Becquerel radyoaktiviteyi keşfetmiştir. Becquerel potasyum uranil sülfatı doğrudan güneş ışığına maruz bırakmıştır ve yayılan ışınların fotoğrafik tabakayı kararttığını gözlemlemiştir. Bulutların bu deneye etkisi sonucu ışığa maruz bırakılmayan uranyum tuzlarının güneş ışığı ile ilgisi olmayan bir çeşit radyasyon ürettiği kanısına varmıştır. Uranyum tarihi 1898 yılında, P. ve M. Curie tarafından pitchblend içindeki radyum ve polonyum keşfi ile yakından ilgilidir. 1938'de O. Hahn ve F. Strassman tarafından ^{235}U izotopunun fisyon reaksiyonu keşfedilmiştir. Bu keşfi yoğun araştırmalar ve akabinde ilk olarak insan yapımı zincirleme nükleer reaksiyon, Chicago'da E. Fermi tarafından, 2 Aralık 1942'de gerçekleştirilmiştir. İkinci dünya savaşının yaşanması, nükleer araştırmalara ve dolayısıyla nükleer silah yapımı için yapılan araştırmalara hız vermiştir. 1943'te elektromanyetik proses ile Oak Ridge'de, bir yıl sonrada Tennessee'de gaz difüzyon prensibi ile bir başka uranyum zenginleştirme tesis açılmıştır. İkinci dünya savaşından sonra, nükleer

enerjinin barışçıl amaçlarla kullanılması için araştırmalar yapıldı ve geniş ölçekli rezervler keşfedilmiştir. 1960'lı yıllarda, askeri kullanım ön plandaydı. 1970'li yılların sonunda nükleer enerji barışçıl amaçlar için önem kazanmaya başlanmıştır. Hafif su reaktörleri için zenginleştirilmiş uranyum gerekmektedir. Böylece araştırmalar zenginleştirme başlığı altında toplanmıştır. Gaz difüzyon prosesleri ile zenginleştirme, Amerika ve Fransa tarafından kullanılırken, Hollanda, Almanya ve İngiltere ultrasantrifüj tekniğini kullanarak üç zenginleştirme tesisi geliştirmiştir. Almanya tarafından geliştirilen jet nozzle ayırıştırma tekniği, Brezilya'da ve Güney Afrika'da pilot tesiste kullanılmıştır. Literatür araştırmaları açığa çıkarmıştır ki 1980'li yıllarda batı, nükleer enerji üretimi ve ona bağlı teknolojileri geniş ölçüde tamamlamıştır. Fakat, lazer ve kimyasal proses zenginleştirme teknolojileri devam etmektedir[10].

Dünyadaki uranyum kaynakları görünür ve muhtemel olarak çeşitli üretim maliyetlerine göre sınıflandırılmaktadır. Günümüzde uranyum, görünür rezervlerden 80 dolar/kg'a mal edilerek üretilmektedir. 1991 yılı itibariyle dünyada 80 dolar/kg'a mal edilebilen 1.449.140 ton görünür uranyum rezervi vardır. Bunun bir bölümü işletilebilir rezerv, bir bölümü ise yerinde rezervdir. Yakın geçmişte de dünya uranyum üretimi, sürekli olarak tüketimin altında kalmıştır. Ülkemizde ise, elektrik üretiminde kullanılabilecek rezerv ve kaynakların uzun ömürlü olmayışından dolayı ileriki yıllarda enerji ihtiyacını karşılayabilmek için nükleer enerji kullanımına geçiş kaçınılmaz olacaktır[11].

2.2. Uranyum Kaynakları

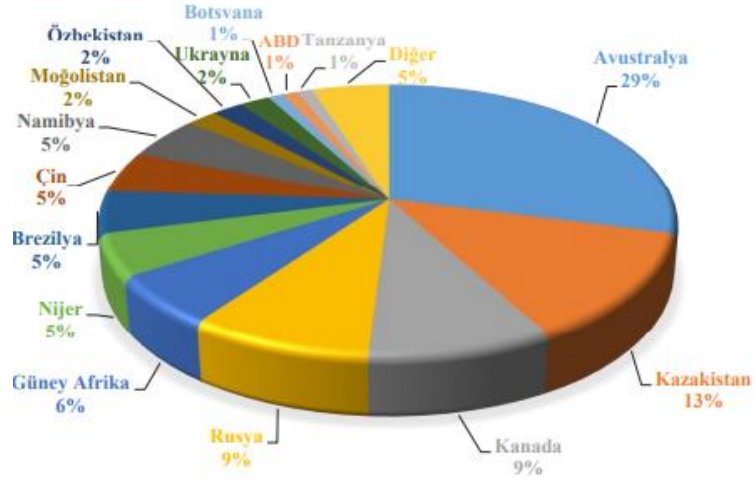
Uranyum doğada yaygın olarak dağılmıştır. Önemli yoğunluklarda kayalarda, okyanusta ve meteoritlerde rastlanır. Uranyum silikatlarla kolay bileşik yapan elementlerdendir ve yeryüzünde genel olarak silikat kayalar içerisinde bulunur. Granit, pegmatit gibi asidik kayalarda ortalamanın üzerinde, bazalt gibi bazik kayalarda ortalamanın altında uranyum bulunur. Fosfat, kumtaşı ve şist kayaları gibi sediment kayalarında da ortalamanın altında uranyum bulunmasına rağmen dünyadaki rezervlerin %90'ı bu tür kaynaklar oluşturmaktadır.

Tablo2.1.Uranyumun doğada bulunuşu[9]

YER	URANYUM KONSTRASYONU (mg.L ⁻¹ / mg.kg ⁻¹)
<i>Volkanik Kayalar</i>	
Basalt	0.6
Granit (Normal)	4.8
Kumtaşı,Kabuklar, Kireçtaşı	1.2-1.3
Yer Kabuğu	2.1
Deniz Suyu	0.002-0.003
Karasal	2.8
Meteroitler	0.05
Kumlu, Çakıllı Göktaşı	0.011
<i>Uranyum İçeren Materyaller</i>	
Yüksek Tenörlü Damarlar	(3-8.5)*10 ⁵
Kumtaşı Cevherleri	(0.5-4)*10 ³
AltınCevherleri (Güney Afrika)	150-600
Uranyum İçeren Fosfatlar	50-300
Uranyum İçeren Granitler	15-100

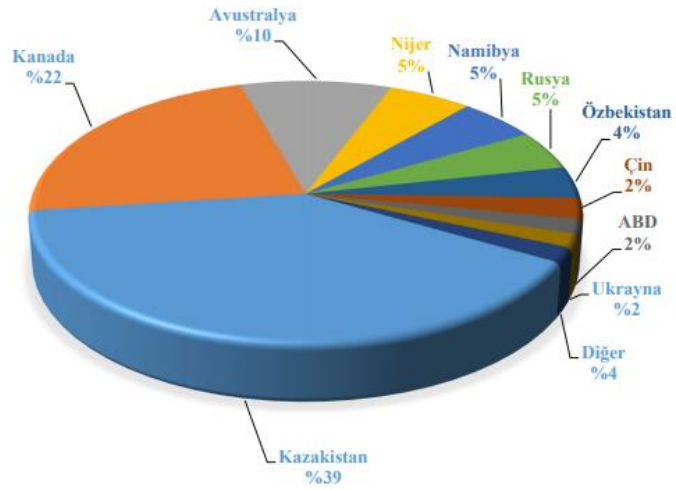
Ülkemizde uranyum yataklarının çoğu sedimanter oluşumlar olup, Neojen yaşlı karasal kumtaşları ve konglomeralar içinde bulunmaktadır. Köprübaşı, Fakılı, Küçükçavdar ve Sorgun uranyum yatakları sedimanter tip yataklardır. Sadece Demirtepe yatağı damar tipi uranyum yatağı grubundadır[4-12]. Jeolojik yapılarına göre dünya uranyum rezervleri; görünür rezervler, muhtemel rezervler (I), bilinen rezervler, muhtemel rezervler (II), mümkün rezervler ve diğer bilinen rezervler olmak üzere sınıflandırılırlar. Dünyadaki uranyum kaynakları;

- Görünür Uranyum Kaynağı : 3 169 238 ton U
- Muhtemel (I)Uranyum Kaynağı : 1 419 450 tonU
- Muhtemel (II)Uranyum Kaynağı : 2 254 500 tonU
- Mümkün Uranyum Kaynağı :7539 300 ton U[13].



Şekil 2.1. Dünya uranyum rezervi % dağılımı

Dünya uranyum rezervinde Avustralya ilk sırada yer alırken, bilinen uranyum rezervinin 1milyon 664 bin tonu Avustralya'da, 745 bin tonu Kazakistan'da, 509 bin tonu Kanada'da ve 507 bin tonu Rusya'da bulunmaktadır.



Şekil 2.2. Dünya uranyum üretimi dağılımı (%)

Nükleer enerji santrallerinin yakıtı olarak kullanılan uranyum üretiminde 2016 yılı verilerine göre Kazakistan, Kanada ve Avustralya başta gelmektedir. Bu üç ülke toplam uranyum üretiminin % 71'ini gerçekleştirmektedir.

Tablo 2.2. Türkiye uranyum rezervi 2017 yılı

BÖLGE	TENÖR (% U_3O_8)	REZERV (ton)
Manisa - Köprübaşı	0.04 - 0.07	3.487
Uşak - Eşma - Fakılı	0.05	490
Yozgat - Sorgun	0.1	6.700
Aydın - Küçükçavdar	0.04	208
Aydın - Demirtepe	0.08	1.729
TOPLAM		12.614



Şekil 2.3. Türkiye uranyum ve toryum oluşumlarının dağılımı [14].

Ülkemizdeki mevcut yatakların ortalama tenör ve rezervleri, aranıp bulundukları yıllarda, dünyaca kabul edilen ekonomik sınırlarda olmalarına rağmen, günümüzde bu değerler söz konusu sınırların altında kalmasının sebebi son yıllarda nükleer santral planlamalarında önemli değişiklikler olması ve özellikle Kanada ve Avustralya'da yüksek tenörlü ve üretim maliyetleri düşük olan uranyum yataklarının bulunmasıdır.

Uranyumun kullanım alanları;

- Nükleer enerji santral yakıtı olarak,
- Uranil asetat analitik uygulamalarında,
- Zırh kaplama, gemi ve uçak yapımında,
- Seramiğe renk vermek amacıyla,
- Üretim reaktörlerinde, plütonyum hidrojen bombası yapımında,
- Nükleer patlayıcı yapımında kullanılır[4].

2.3. Uranyum ve Özellikleri

Doğada bulunmakta olan radyoaktif elementler, dünyanın oluşumu esnasında yüksekenerji içeren nükleer reaksiyonlar sonucu meydana gelmiştir. Uranyum gümüşümsü beyaz renktedir. Atom numarası 92, atom ağırlığı $238.03 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dür. Aktinit serisi elementi olup elektronik konfigürasyonu $5f^3 6d^1 7s^2$ dir. Kuvvetli elektropozitif özellik gösterdiğinden havada birkaç saat içinde esmer bir oksit tabakası ile kaplanır. Yerkabuğunda ortalama değeri 4 ppm civarındadır. Uranyumun tümüne yakın kısmı yerkabuğunun 10 km kalınlığındaki üst kabuğunda toplanmıştır[15].



Şekil 2.4. Uranyum madeninin görünüşü[4]

Tablo 2.3. Uranyumun fiziksel özellikleri[12]

Atom numarası	92
Simge	U
Kütle numarası	238.0289
Kaynama Noktası($^{\circ}\text{C}$)	3818
Erime Noktası($^{\circ}\text{C}$)	1132
Yoğunluk(g.cm^{-3})	19.07
Buharlaştırma Isısı($\text{kcal. (g-atom)}^{-1}$)	110
Kaynaştırma (Füzyon) Isısı($\text{kcal. (g-atom)}^{-1}$)	2.7
Elektriksel İletkenlik(ohm^{-1})	0.034
Özgül Isı Kapasitesi(cal.g^{-1})	0.028
Manyetik Susceptibilitesi($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	268 K' de $1.66 \cdot 10^{-6}$
Termal Geçirgenlik($\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	268 K' de 27.60

Uranyum yataklarının oluşumunda en önemli faktör uranyum için kaynak olabilecek kayaçların varlığıdır. Bu kayaçlar asit karakterli magmatik kayaçlar olup uranyum taşıyıcı durumdadır[15].

Uranyum doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmadığından dolayı çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini meydana getirir. Genel mineral formları Uraninit (U_3O_8), karnotit $K_2U_2(VO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [6]. III, IV, V ve VI olmak üzere dört oksidasyon durumundan sadece IV ve VI önemli derecede kararlıdır ve ekonomik değere sahiptir. IV formunda uraninit volkanik kayalarda yaygın olarak kararlı halde bulunur. Eğer VI haline yükseltgenirse suda çözünür hale geçip yeraltı sularına karışabilir. Uranyumun VI halinin sudaki yüksek çözünürlüğü onun deniz suyunda, içme suyunda ve hidrotermal kaynaklarda yaygın bir şekilde dağılmasına sebep olur .

Çok sayıda α ve β ışıması yaparak kararlı bir elemente dönüşür. Doğal uranyum, her biri farklı kaynaklarda genellikle aynı miktarda bulunan üç farklı izotoptan oluşmaktadır. Doğal uranyumun %99.276'si ^{238}U , %0.7182'sini ^{235}U ve %0.0056'sını ^{234}U oluşturur[16].

En kolay oksijenle birleşir. Uranil iyonları pek çok anyonla kompleks oluşturur. Sülfat, florür veya karbonat iyonlarının yüksek derişimlerinde, uranil iyonları kompleksleri uranilnitrata göre organik solventlerle çok daha az ekstrakte olurlar. Oldukça kararlıolan uranil sülfat ve karbonat kompleks anyonları anyon değıştirici reçinelerdekuvvetle tutulurlar ve liç çözeltilerinden uranyumun saflaştırılması ve gerikazanımında sıklıkla kullanılırlar[15-17].

Kompleksleştirici bir reaktifin bulunmadığı sulu çözeltilerde uranyum farklıkimyasal formlarının bağıl dağılımları, pH 1-4 aralığında baskın tür UO_2^{2+} , pH4-6'da sırasıyla $UO_2(OH)^+$ iyonları %2.2- %18.6 oranında bulunmuştur. $UO_2(OH)_2$ yüzdesi, pH 4'te %1.5 olarak hesaplanmış ve pH8'de maksimum değeri %99.40 olmuştur. pH<10'da $UO_2(OH)_3$ ihmal edilebilecekkadar azdır[17].

Uranyum, nükleer endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır ve yüksek oranda radyoaktiftir. Hem sulu hem de sulu olmayan ortamda nükleer reaktörlerden gelen yıkama akışlarında düşük miktarlarda bulunur ve bu akıntıların yüksek aktivite

içeriğinde uranyumun mevcudiyeti açısından izlenmesi esastır. İçme suyu ve deniz suyundaki maksimum uranyum konsantrasyonunun, sırasıyla 9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ve 1–3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ den daha az olduğu bildirilmiştir. Diğer iyonların nispeten yüksek konsantrasyonlarının varlığında bu aşırı dilüsyon, doğrudan uranyum iyonlarını belirlemeyi güçleştirir ve küçük konsantrasyonları tespit etmek için rafine edilmiş analitik yöntemler kullanılmalıdır. Bu amaçla daha etkili ekstraksiyon için polimerik reçineler, aktif karbon, naftalin ve silika jel gibi yeni emici malzemeler geliştirilmiştir. Bununla birlikte, bazı sorbentler, uzun ön konsantrasyon süresi, sorbentin düşük mekanik stabilitesi, yavaş kinetikler, hedefin geri dönüşümsüz adsorpsiyonu ve şişmesi gibi birtakım dezavantajlara sahiptir. Dolayısıyla, hala U(VI) iyonları için iyi bir sorbent geliştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır[18].

3. AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME

3.1. Eser Element ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element, genel olarak katılarda % 10^{-2} 'nin altındaki derişimde, çözeltilerde mg.L^{-1} veya $\mu\text{g.L}^{-1}$ düzeyindeki derişimde bulunan elementler için kullanılır[19]. Büyük miktardaki ortamda düşükderişimlerdeki elementlerin tayini için esereanaliz terimi kullanılmaktadır. Bu eser elementin bulunduğu ortamların içeriğı ise metaller, madenler, mineraller, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddelerden oluşabilir. Birçok durumda eser elementtayinine, ortam olumsuz etki yapar. Bu etki matriks (ortam) etkisi olarak,derişimi değışmeyen eser elementin farklı ortamlarda, farklı analitik sinyaller oluşturmasıdır[20].Eser elementlerin matriksten ayrılması için kullanılan yöntemlereönderişirme veya zenginleştirme denir. Ayırma ise bir maddenin temasta bulunduğu ikifaz arasında değışik oranda dağılması esasına dayanır.Genel olarak eser element analizinde kullanılan ayırma yöntemlerinin üç uygulaması vardır.Birincisi makro – mikro ayırma; ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken,eser bileşenler çözeltide kalır, ikincisi mikro– makro ayırma; eser bileşenler katı veyaçözölmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır, üçüncüsü mikro –mikro ayırma; eser bileşenler diğere eser bileşenlerden ayrılır.Eser analizde ana bileşen ayrılırken,beraberinde eser elementleri de sürükleyebileceğinden dolayı ilk uygulama çok kullanılmaz. Diğere iki uygulama eser analizde dahafazla kullanılmaktadır[21].Eser element tayininde dört temel problemle karşılaşılır. Bu problemler şöyledir;

1. Doğrudan tayin edilemeyecek kadar küçük derişime sahip olması,
2. Çok büyük miktardaki bir örnekten, tayini yapılacak eser elementin ayrılması,
3. Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinden; ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin tayini,
4. Tayin kapasitesini artırmak ve ortam girişimlerini önlemek adına analiti bu ortamdan ayırarak küçük bir hacimde toplamak[20].

Zenginleştirme yöntemleriyle eser elementler, bozucu etki yapan ortam bileşenlerinden ayrılarak daha küçük hacim içerisine alınıp değiştirilir. Ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken, değiştirme işlemi ile bileşenin derişimi artar[21]. Ayırma-değişirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır:

- Örneğin heterojen olmasından kaynaklanan hatalar önlenir.
- Eser element derişimi arttırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- Matriksli ortamdan ayırma işlemi gerçekleştiğinde, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- Bozucu etki gösteren ortamdan uygun ortama geçildiğinde zemin girişimi azalır.
- Seçimlilik artar[20-21].

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde geri kazanma verimi zenginleştirme katsayısı gibi ölçütler kullanılır. Geri kazanma verimi R ile gösterilir.

$$\%R = \left[\frac{Q}{Q_0} \right] \times 100$$

Denklemden yer alan;

Q_0 : Numunedeki analit miktarı,

Q : Önderişirme sonrası ikinci ortamdaki analitin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır. Pratikte bu değere ulaşmak pek mümkün olmadığından dolayı amaca göre ve sonuçların hesabında dikkate alınmak koşulu ile daha düşük geri kazanma değerleri de bazen kullanılmaktadır.

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde önemli faktör olan zenginleştirme katsayısı ise aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$F_{T/M} = \frac{C_T/C_M}{Q_T/Q_M}$$

Q_T ve Q_M : Numunedeki analit ve matriksin miktarı

C_T ve C_M : Zenginleştirme sonrası ortamda bulunan analit ve matriksin miktarı

$F_{T/M}$: Ayırma faktörü[19]

Analitik yöntemlerin değerlendirilmesinde gözlenebilme sınırı,duyarlık,doğruluk ve kesinlik ölçütleri de önderiştirme yöntemlerinde en önemli ölçütler olarak dikkate alınır[7].

Eser element zenginleştirme yöntemleri seçilirken şu ölçütler dikkate alınmalıdır;

1. Zenginleştirme yöntemini takip eden tayin yöntemi
2. Analiz edilecek eser element sayısı
3. Eser elementlerin en düşük derişim sınırları
4. Yöntemin geri kazanma değeri
5. Zenginleştirme faktörü
6. Kontaminasyon
7. Örnek büyüklüğü
8. Örnek sayısı
9. Tekniğin karmaşıklığı
10. Zenginleştirme için geçen süre
11. Fiyat ve laboratuvar şartları[22].

Eser element analizinde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri şunlardır.

- Sıvı-sıvı özütleme yöntemi
- İyon değıştirme yöntemi
- Elektrolitik biriktirme yöntemi
- Birlikte çöktürme yöntemi
- Uçurma yöntemi
- Katı faz özütleme yöntemi[20].

3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Sulu ortamda metal iyonu ekstraksiyonu ve ölçümü, yüksek toksisiteleri, kalıcılığı ve yüksek kanserojen etkisi nedeniyle önemli bir konudur. Mevzuatlar artık çeşitli su kaynaklarında metal türlerinin kontrolünü ve / veya azaltılmasını gerektirmektedir. Metal iyonu ayırma için en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri katı faz ekstraksiyonudur[23]. Katı faz ekstraksiyon yöntemi, küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı örneklerini istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matriks yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır.

Bu metotta maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler ile açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol indüklenmiş dipol (Van der Waals) bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur[24]. Yöntemin temeli, sıvı örneğin kartuş, reçine ya da bir disk gibi analitleri tutan bir kolondan geçirilmesi ve daha sonra tutunan analitlerin uygun bir çözücü ile geri kazanılmasını içermektedir. Bu yöntem, analitlerin çözücüden adsorpsiyon ile bir katı adsorban üzerinde zenginleştirilmesine ve saflaştırılmasına olanak sağlar.

3.3.Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

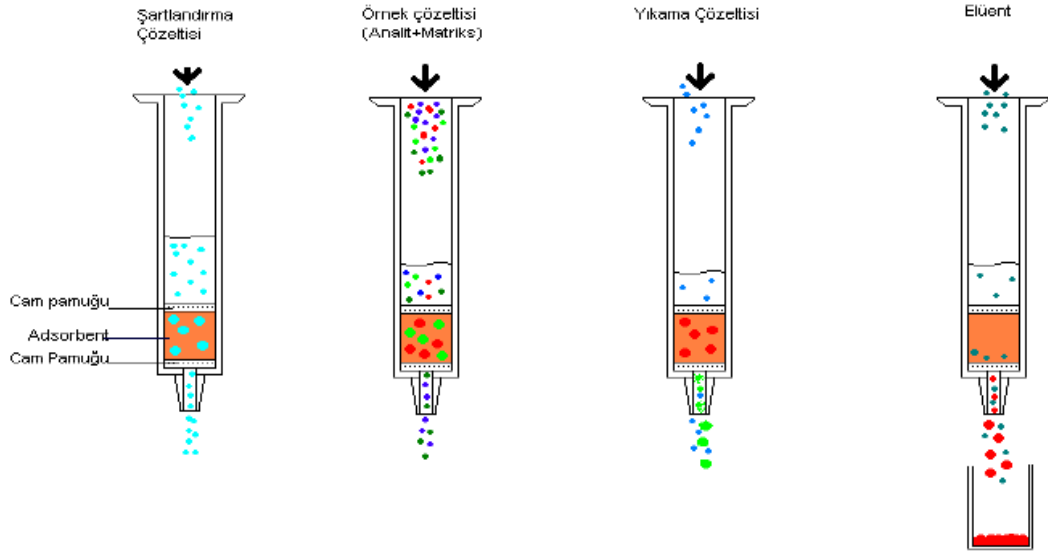
3.3.1. Kolon Tekniği

Uzun zamandır kullanılan kolon kromatografisi ile eser elementlerin zenginleştirilmesi yöntemi, kolona yerleştirilmiş olan katı faz, pH gibi ortam şartları ayarlanarak katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılması esasına dayanır.

Elüent çözeltisi olarak seyreltik asit çözeltileri, sulu veya organik çözücüler kullanılır. Analit belli hacimde elüe edilir ve elüe edilen analit çözeltisinin hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur.



Şekil 3.1.Katı Faz Ekstraksiyon Kolonu



Şekil 3.2. Katı faz ekstraksiyonu uygulama basamakları[25].

Bu basamaklar; yıkama-şartlandırma, katı fazı analit ile yükleme, yıkama, elüsyon başlıkları altında toplanır.

a) Yıkama ve Şartlandırma

Katı faza analitin yüklenmesinden önce katı fazın uygun bir çözücü ile yıkanarak temizlenmesi gerekir. Daha sonra analit çözeltisinin çözücüsü ile katı faz uzun bir müddet beraber bekletilerek katı fazın örnek çözücüsü ile doyurulması gerekir. Böylece analit ile katı faz benzer ortama sahip olarak tutunma verimi artırılır.

b) Yükleme

Eser elementlerin katı adsorban üzerinde fiziksel yada kimyasal kuvvetlerle tutunması işlemidir. Bu işlemin kantitatif olması beklenir. Kantitatif tutunma için birkaç deneysel parametre optimize edilir.

c) Yıkama

Analit katı faza tutunmasından sonra katı fazda kalan ve analizi etkileyebilecek matriks bileşenleri analiti katı fazdan ayırmayacak bir çözücü ile yıkanarak katı faz temizlenir.

d) Elüsyon

Analitin, katı fazdan uygun bir elüent çözeltisi ile ayrılması ve küçük bir hacimde toplanması işlemidir[23].

3.3.2. Süzme Tekniği

Büyük tutunma hızına vedağılma katsayısına sahip elementlerde uygulanan bu teknikte analit çözeltisi tutucu özelliği olan bir diskten süzülür ve daha sonra diskte tutunmuş olan elementler uygun bir elüent ile alınarak tayini yapılır.

3.3.3. Çalkalama (Batch) Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye katı faz maddesi konarak, belirli bir süre hızlı bir şekilde sorpsiyon dengesine ulaşmak için birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik ya da ultrasonik sistemlerle yapılabilir. Çözeltideki analit katı faza tutunduktan sonrasüzme veya dekantasyon ile katı faz çözeltiden ayrılır[3].

3.4. Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları

Katı faz özütleme yöntemi çeşitli zenginleştirme yöntemleri arasında ucuz, hızlı, basit ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili çoklu element zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Yöntemin önemli avantajları şunlardır:

- Analitin küçük elüent hacmiyle hızlı bir şekilde kolondan alınması
- Analitik ayırmalarda çevresel sorunlar oluşturmayacak kadar az çözücü miktarlarının kullanılması
- Katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesi
- Yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür.

Katı faz özütleme işlemleri akışa enjeksiyon tekniğı ile kolaylıkla kombine edilerek hat üstü zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlar[26].

- Metot çok pratik olduğundan bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir.
- Yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.
- Geri kazanım (recovery) oranı yüksektir. Yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.
- Çevreyi kirlenme riski daha düşüktür[24].

Bunlarla birlikte ortamda bulunan başka iyonların ve organik maddeler ile birlikte düşük derişimlerde bulunan metal iyonlarının belirlenmesi basamağında analitin matriksten ayrılması için çeşitli ayırma yöntemleri kullanılmaktadır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, ortama eklenen reaktif, hedef metal ile kompleks oluşturur ve oluşan kompleksin çözünürlüğü az olduğu için eklenen organik çözücü içine göçmesi sağlanır. Bu durum fazla miktarda organik çözücü kullanıldığı için dezavantaj yaratmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonun yerini aşağıdaki sebeplerden dolayı almaktadır;

- yüksek zenginleştirme faktörü,
- emülsiyon yokluğu,

- düşük iç maliyetler,
- düşük çözücü tüketimi,
- daha kısa işlem süreleri,
- daha basit işleme prosedürleri,
- otomasyon ve çevre dostu[27].

Birlikte çöktürmede yönteminde de, oluşacak yeni bileşiklerin çözünürlükleri farkından yararlanılır. Çökelek miktarının az olması veya çökeleğin çözünürlüğünün az olması gibi istenmeyen durumları bulunmaktadır. Ayrıca ifade edilen ayırma yöntemlerinde fazla miktarda ikincil atıkların ortama verilmesi, zaman alıcı işlemler gerektirmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Katı faz ekstraksiyonunda, katı faz, metal iyonlarının adsorpsiyonu için farklı boyut ve gözenekte hedef analite karşı seçici fonksiyonel gruplar içerir. Katı bir adsorbentin belirlenen özelliklerde hazırlanabilmesi, bu nedenle de veriminin yüksek olması diğer ayırma yöntemlerinden daha üstün olmasını sağlar. Uygun adsorbentlerin üretimi üzerine çalışmalar yapılmakta ve bunlar metal iyonlarının bulundukları ortamdan uzaklaştırılması ve tayini için kullanılmaktadır. [28].

3.5. Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorbanlar

Katı faz ekstraksiyonunda katı bir sorbent seçerken esas şartlar şunlardır:

*Geniş bir pH aralığında çok sayıda eser element çıkarma ihtimali (analitin matriks iyonlarına karşı seçiciliği ile birlikte)

*Niceliksel sorpsiyon ve elüsyon

*Kinetiksel olarak daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizması

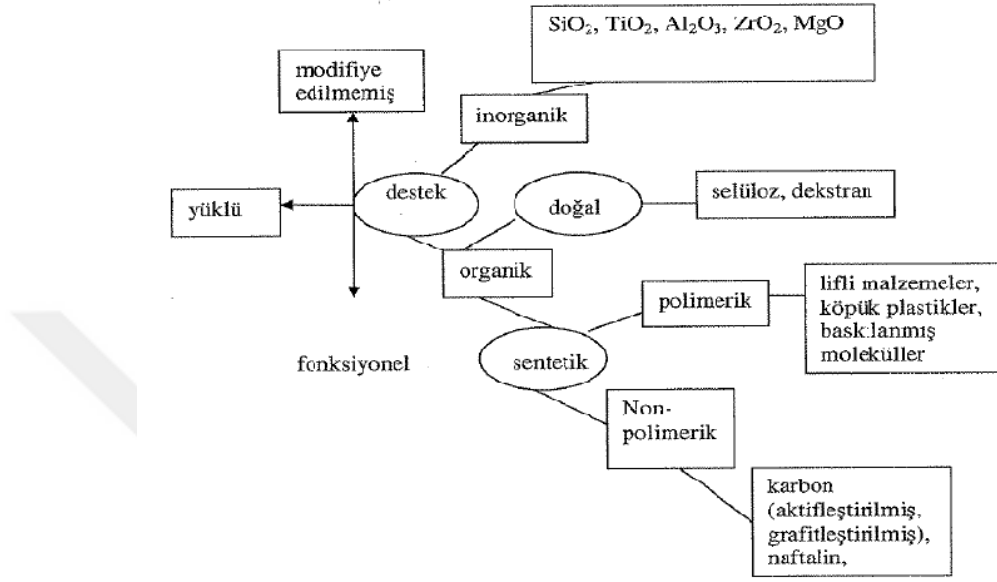
*Tekrar kullanılabilirlik

*Yüksek tutma kapasitesi

*Ulaşılabilirlik

*Mekanik ve kimyasal dayanım[29].

Adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında gelir. Plastikler, katılar, metaller, az ya da çok adsorplama gücüne sahip olan adsorbanlardır[30].Anlatılanlar Şekil 3.3.'te özetlenmiştir.



Şekil 3.3. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan adsorbanlar[6].

3.5.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde reçine üzerindeki fonksiyonel gruplar ya da adsorban özelliği kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Herhangi bir modifikasyona tabi tutulmayan reçine doğal olabileceği gibi yapay reçineler de olabilir, eser elementin tutunması için ise reçinenin yüzey alanı önemli bir yer tutmaktadır.

3.5.2. İmpregne (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Katı adsorbanın şelat yapıcı bir reaktif çözeltisiyle muamelesi sonucu adsorban yüzeyinin şelatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur, yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

3.5.3. İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

İmmobilizasyon işlemi, katı adsorbanın yüzeyine şelat yapıcı grupların kimyasal işlemle bağlanması temeline dayanır. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında kimyasal bir bağ oluşarak yeni bir şelatlayıcı yüzey elde edilmiş olur ve bu elde edilen adsorbanın kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır.

3.5.4. İmprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Polimerizasyona uğrayacak monomerlere ağır metal ile şelat kompleksi oluşturduktan sonra polimerleştirilerek katı adsorban oluşturur. Bu adsorban uygun bir elüentle işleme sokularak üzerindeki ağır metal elüe edilir ve adsorban üzerinde o ağır metale özgü boşluklar oluşturularak katı fazın belirli bir ağır metal için spesifik olması sağlanır. Diğer reçinelere göre matriks etkisi daha az görülür[31].

4. BASKILI POLİMERLER

19. yüzyılın ortalarında organik kimyacılar tarafından rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlenmiştir, devamında ise polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bualanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bundan sonra polimer konusu çok daha fazla araştırılmaya başlayan bir konu haline gelmiştir. “Poli” latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır[7].

Doğada, moleküler tanımlama örneğın antibadiler, enzimler ve reseptörlerde biyolojik aktivitede belli bir rol oynar. Birkaç bilim adamı seçici ve çok daha seçici tanımlama sistemlerinin nasıl gelişeceğini araştırmıştır. Moleküllerin uzaysal düzenlenmesiyle bağlanma bölgelerine ve orada konaklayacak maddelere eş şekli olan yuva elde etmişlerdir. Yuva formu olarak, düşük molekül ağırlıklı zincir ağda kafes sistemleri örneğın taç eterler, cyclodekstrin, cryptates, cyclophanes yada konkav moleküllerin kullanılabileceğı gösterilmiştir. Benzer yuvalar sentetik polimerlerde de meydana getirilebilmiştir. Çapraz bağı polimerler bir baskı gibi etkisi olan bir molekül yada iyon çevresinde şekillenmiş ve bu baskı daha sonra uzaklaştırılmıştır.

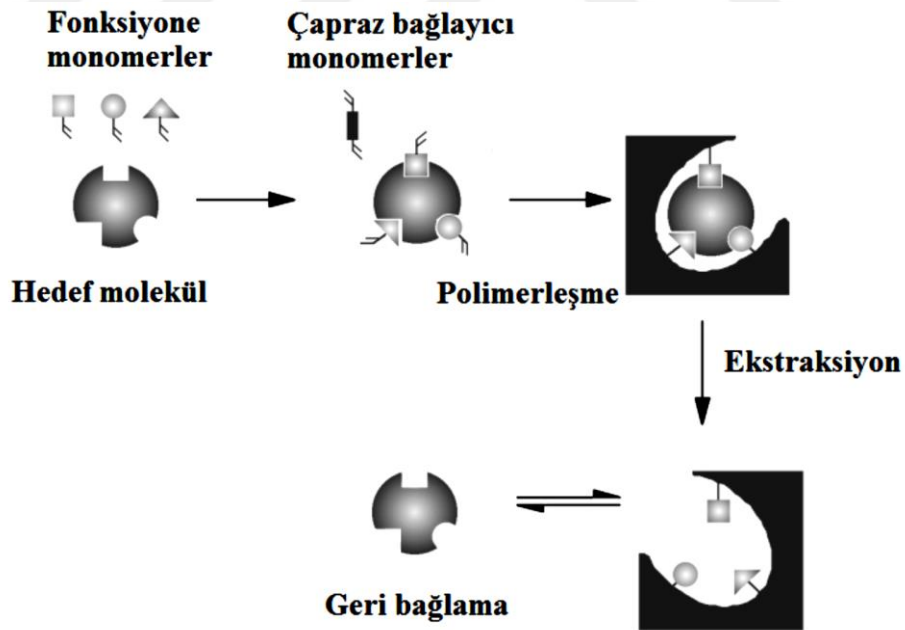
Polimer matriksi içinde hazırlanan bağlanma bölgeleri, fonksiyonel grupların şekil ve boyutunda analiti tamamlayıcı özelliğē sahiptir. Bu sebepten dolayı bu teknik, seçici moleküler özelliklere sahip yüksek kararlılıklı sentetik polimerlerin meydana gelmesine yol açmaktadır. Söz edilen polimerlerin bazıları monoklonal antibadiler veya reseptörler gibi doğal olarak meydana geldiğı bilinen sensör (biomimetik) sistemleriyle kıyaslanabilen yüksek seçiciliğē sahiptirler.

Baskılı polimerler moleküler baskılı (MIP) ve iyon baskılı polimerler (IIP) olmak üzere ikiye ayrılır[3].

4.1.Moleküler Baskılı Polimer

Moleküler baskılı polimerler ile ilgili çalışmalar 1980'lerin ortalarına kadar durağan olarak devam etmiş, 1990'lı yıllardan 1997'li yıllara kadar çok hızlı bir artış göstermiştir. Günümüzde pek çok araştırma grubu yeni moleküler baskılanmış polimer sentezi ve analitik uygulamaları ile ilgili çalışmalar yapmaktadır[31].

Moleküler baskılama yöntemi, spesifik moleküler tanıma özelliklere sahip polimerlerin hazırlanması için hızla geliştirilen bir tekniktir. İlk olarak, polimerizasyon öncesinde kararlı taslak-monomer kompleksi oluşturulur. Daha sonra, çapraz bağlayıcı bir molekül ve başlatıcı varlığında kompleks polimerleştirilir. Sonuç olarak, elde edilen molekül baskılı polimerin (MIP), sahip olduğu üç boyutlu gözenekli yapı içerisinde, hedef molekül için tamamlayıcı mikro kavisler oluşturulur.



Şekil 4.1. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi[32]

Baskılama tekniği Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi 3 aşamada sentezlenir;

i) Hedef molekül ilekendiliğinden polimerleşebilecek fonksiyonel gruplara sahip monomerler arasındaki kovalent veya kovalent olmayan etkileşimlere dayalı kompleksleşir.

ii) Kompleks ortamına çapraz bağlayıcı ve uygun bir por oluşumunu sağlayan uygun bir çözücü ve başlatıcı eklenir. Ortama gerekli enerji verilerek polimerleşme başlatılır. Böylelikle hedef moleküle ait spesifik boşluklar oluşturulur.

iii) Hedef molekül elüsyon ile polimerden uzaklaştırılır ve tekrar ortama eklendiğinde bu boşluklar kalıp molekülün boyutunu, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanıır, seçici ve etkin olarak hedef moleküle tekrar bağlayabilir[6].

MIP'lerin ısıya ve basınca olan dirençleri, fiziksel olarak sağlamlıkları, zorlayıcı şartların varlığında yüksek kararlılıkları sebebiyle oldukça dayanıklıdır ve birkaç yıl boyunca performansında değişim olmaksızın saklanabilir. Ucuz, kararlı, kolay hazırlanabilir ve moleküler tanıma yeteneğine sahip olmaları gibi çekici özellikleriyle yeni bir tür adsorban olarak araştırmacıların konusu olmuştur[8].

Bu şekilde hazırlanan polimer, kalıp molekülün boyutunu, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanıır ve herhangi bir ortamda bu kalıba karşı seçici ve etkin olarak davranarak kalıp molekülü bağlar[33].

4.1.1. Moleküler Baskılama Tekniğinin Uygulama Alanları

Analitik, farmakolojik, kontrollü salınım sistemlerinde ve biyolojik seçici moleküller tanıma alanlarında yoğun bir şekilde kullanım alanı bulunan moleküler baskılama tekniğinin analitik tekniklerde kullanımı sürekli artmaktadır[33].

MIP'lerin düşük maliyeti, kolay hazırlama yöntemleri, yüksek sıcaklık ve farklı ortamlara karşı yüksek direnci ve yapay biyolojik algılayıcıların taklidi olarak davranabilmeleri nedeniyle uygulama alanı son derece geniştir. Farklı sentez yöntemleriyle farklı uygulamalar için film, küre ve blok gibi farklı yapılarda moleküler baskılı polimerler hazırlanmıştır. Bunun da sağladığı avantaj ile moleküler baskılı polimerler afinite ayırımları, katı-faz ekstraksiyonu, algılayıcı ve ilaç salım sistemlerinde daha etkin bir şekilde kullanılmaktadır[34]. Bunun yanı sıra sersörlerde

tanıma elemanı olarak çevresel denetimde, gıda ve biyomedikal analizlerde kullanılırlar[6].

Gıda maddeleri, yer altı ve içme sularındaki pestisit, herbisit, hormon ve antibiyotik gibi atıkların belirlenmesi için örnek hazırlanması amacıyla hızlı analitik malzemelerin hazırlanması gerekmektedir. Çevresel ve biyolojik bileşiklerin pek çoğu analiz öncesinde zenginleştirme veya temizleme basamağı gerektirdiğinden moleküler baskılı polimerlerin katı faz ekstraksiyonu giderek ilgi çeken bir yöntem olmuştur. Moleküler baskılı polimerlerin adsorban olarak yer aldığı katı faz ekstraksiyonu uygulamaları kolesterol, triazinler, kafein, naproksen, benzopiren ve dioksinivalenol gibi pek çok farklı konuk molekül için kullanılmıştır[34].

4.2. İyon Baskılı Polimerler

4.2.1. İyon Baskılı Polimerlerin Genel Özellikleri

İlk IIP'ler, 1972'de, Wulff ve Klotz bağımsız olarak ilk moleküler polimer baskılı materyallerin hazırlanmasını yayınladıktan sonra, Nishide ve arkadaşları tarafından 1976'da tarif edilmiştir. Metal iyonlarının seçici olarak tanınması, analitik alanda (ekstraksiyon tespit ve miktar tayini için) çok çeşitli uygulamalar için gerçek bir sorundur. Bu amaçla, iyon imprinted polimerler (IIP) moleküler imprinted polimerler (MIP) prensibi son 15 yıl boyunca giderek daha fazla geliştirilmiştir. Baskılı malzemeler, biyolojik varlıkların bağlanma yerlerini taklit etmek ve şablon türlerinin daha iyi tanınmasını sağlamak için tasarlanmıştır[23]. Şimdiye kadar, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katyon değiştiriciler, kimyasal olarak modifiye edilmiş veya impregne edilmiş silika, aktif karbon ve Amberlite XAD reçineleri kullanılarak katı faz ekstraksiyonu gibi uranil iyonu için çeşitli ayırma / ön-deriştirme teknikleri kullanılmıştır. Katı fazlı sorbentin hazırlanması için yeni geliştirilen tekniklerden biri, uranyum gibi eser metallerin seçici olarak ayrılması ve ön-deriştirme için kullanılabilen iyon baskılama tekniğidir[35]. IIP detaylandırması için genel prosedür, polimer ağı içinde üç boyutlu tanıma boşlukları oluşturmak için bir ligand-metal kompleksinin ve bir çapraz-bağlayıcı ile kopolimerizasyonunun hazırlanmasından ibarettir[23]. Baskılı polimerlerin sentezinde baskı iyonu olarak metal katyonları görev yaparlar. Uygun ligand grupları katyonla kompleks oluşturmak için muamele

edilip, daha sonra da çapraz bağlı polimere dönüştürülür. Baskı metal iyonu polimerden uzaklaştırıldıktan sonra, polimerin içerisinde metal iyonuna özgü bağlanma bölgeleri oluşur. Elde edilen polimerin baskı iyonuna karşı absorpsiyonu artar ve pek çok durumda daha seçici davranır[8]. Bu seçiciliğin bağlı olduğu faktörler; ligand ile katyon etkileşimine, katyonun koordinasyon geometrisi, koordinasyon sayısı, katyonun yükü, boyutu ve uzunluğudur[3].

Organik baskılı polimerler esas olarak serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlandığından, vinil grupları bu amaç için uygun olan klasik polimerize edilebilir fonksiyonlardır. Polimerize edilebilir ligandlar genellikle iki fonksiyonlu reaktifler olarak isimlendirilirler: bir işlevselliği şelatlama yeteneklerinden ve diğeri vinil fonksiyonlarından kaynaklanır.

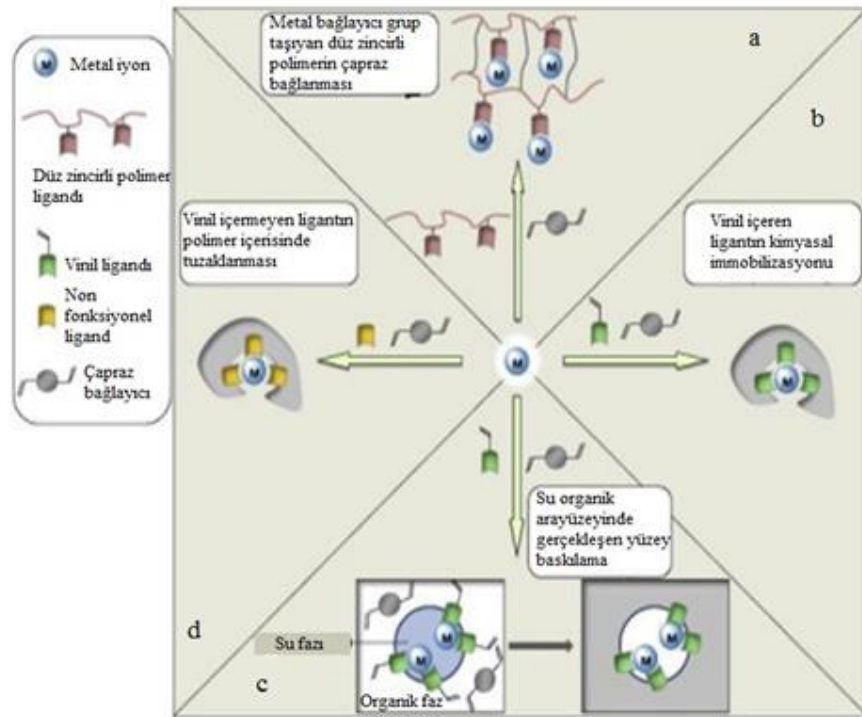
Bu yaklaşım yaygın bir şekilde uygulanmasına rağmen, IIP'leri hazırlamak için daha basit bir yöntem, polimerize olmayan ligandın kullanılmasını içerir. Bu durumda, ligand, bazı yakalama işlemiyle polimer matrisinin içine gömülür. Ligand seçme seçeneği ne olursa olsun, polimer çerçeve ve karmaşık iyon arasındaki etkileşimler, bazı elektron veren heteroatomlardan (oksijen, azot veya sülfür gibi) metal iyonlarının dış küresinin doldurulmamış orbitallerine olan koordinasyon bağlarına dayanır. İyon baskılı polimerler, preparasyon işleminden kaynaklanan bir hafıza etkisine bağlı olarak hedef iyonla karşı yüksek seçicilikleri nedeniyle dikkat çekicidir.

Bu yüksek seçicilikten iki ana faktör sorumludur: baskılanmış metal iyonu için ligandın afinitesi, üretilen oyukların boyutu ve şeklidir. Baskılı polimerler, spesifik tanıma özelliklerinden dolayı genellikle biyomimetik malzemeler olarak adlandırılır. Baskılı polimerlerin biyolojik sistemlere olan ana avantajları dayanıklılık, kolay hazırlama ve düşük maliyetlerdir. Çapraz bağlanmış polimerler oldukları için, IIP'ler dayanıklıdır ve aktivite kaybı olmadan yeniden kullanılabilirler. Klasik şelatlama reçineleri olarak, doğal sistemlerin tolere etmeyeceği çözücü, pH, sıcaklık ve basınç koşullarında saklanabilir ve kullanılabilir[23].

IIP sentezinde çözücünün (porojenin) mantıklı seçimi önemlidir çünkü polimerizasyon sırasında, analit, kovalent veya kovalent olmayan kuvvetler tarafından porojenin varlığında bağlanma bölgelerini etkili bir şekilde oluşturmuştur.

Shea ve Sellergren, porojenin hidrojen bağlama kapasitesi ve polimer seçiciliği arasında bir korelasyon gözlemlemişlerdir. Etkileşimlerin gücü, baskılama aşamasında kullanılan porojenin hidrojen bağ kapasitesi ve polaritesi açısından büyük ölçüde etkilenir. Bu makalede, farklı porojenler kullanılarak sentezlenen IIP parçacıkları kullanılarak, porojenin uranyumun ön konsantrasyonuna ve toryumdan ayrılmasına etkisi incelenmiştir[36].

IIP hazırlama işlemi sırasında, çapraz bağlama, bağlanma oyuklarının oluşumuna yol açan temel adımdır. Bununla birlikte, bu çapraz bağlama aşaması ya bir ligand tarafından fonksiyonel hale getirilmiş bir monomer varlığında ya polimerize olmayan bir ligandın varlığında ya da doğrusal zincir polimerleri ile gerçekleştirilebilir. Rao ve arkadaşları, bu farklı mekanizmaların bir sınıflandırmasını oluşturdular:



Şekil 4.2. IIP sentez mekanizmalarının sınıflandırılması[37]

- Metal bağlama gruplarını taşıyan lineer zincir polimerlerinin çapraz bağlanması,
- Çapraz bağlanma yoluyla metal iyonlarıyla etkileşime giren, vinilize edilmiş ligandların kimyasal immobilizasyonu,
- Sulu organik arayüz üzerinde gerçekleştirilen yüzey baskılama,

- Polimer ağın içinde fonksiyonel olmayan ligandın yakalanması.

4.2.2. İyon Baskılama Sisteminin Bileşenleri

İyon baskılama işleminde kullanılan kimyasallar;

1. Kalıp molekül (Ligand)
2. Fonksiyonel monomerler
3. Çapraz bağlayıcılar
4. Polimerizasyon için çözücüler
5. Başlatıcılar

4.2.2.1. Kalıp molekül (Ligand)

IIP'lerdeki kalıp bir iyon olduğu için, dış kürenin doldurulmamış orbitalleri ile reaksiyona girerek, polimer matrisi ile olan başlıca etkileşimler, bazı elektron veren heteroatomlar ile gerçekleşecektir. Bu nedenle ligandın rolü, iyon şelasyonunun tanıma işlemine dahil olması nedeniyle temeldir.

4.2.2.2. Fonksiyonel Monomerler

Baskılı polimerlerdeki bağlanma bölgelerinden monomerlerin fonksiyonel grupları sorumludur. Baskılama işlemi esnasında monomer ile kalıp kompleksinin kararlı olması için fonksiyonel monomer seçimi ve ayrıca kalıp molekülün ve fonksiyonel monomerin fonksiyonel grupları da oldukça önemlidir. Baskılama çalışmalarında genellikle tek fonksiyonel monomer seçilmesine rağmen iki veya daha fazla fonksiyonel monomerin aynı anda kullanımı da tanıma kapasitesinin geliştirilmesi için kullanılmaktadır[32-38].

4.2.2.3. Çapraz Bağlayıcılar

Baskılama yapabilmenin ilk basamağı bir tanıma bölgesi oluşturmak ve uygun bir baskılama stratejisi belirlemektir. Bir sonraki basamak ise polimeri sentezlemektir. Baskılı polimerlerin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntem serbest radikal polimerizasyonudur. Bu teknikte elde edilen baskılı polimerlerin en önemli özelliği yüksek miktarda çapraz bağ oranına (%70-90) sahip olmalarıdır. Baskılama sisteminde kullanılan çapraz bağlayıcının üç temel işlevi vardır. Bunlardan ilki,

çapraz bağlayıcının polimer ağ yapının morfolojisi (jel tipi, makroporoz veya mikrojel toz) üzerindeki etkisidir. İkincisi ise bağlanma bölgelerinin ağ yapı içinde kararlılığını sağlar. Son olarak da yapıya mekanik dayanım kazandırır. Polimerizasyon açısından bakıldığında yüksek orandaki çapraz bağlayıcı mekanik dayanıma sahip kalıcı gözenekli (makroporoz) yapı elde etmek için tercih edilir. Bu nedenle bağlanma bölgelerinin kararlılığını korumak amacıyla yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanılmalıdır[37].

EDMA, IIP'nin hazırlanması için yaklaşımın seçimi ne olursa olsun tartışmasız en çok kullanılan çapraz bağlayıcıdır. İkincisi isedivinilbenzen (DVB)'dir. Rammika ve arkadaşları DVB tercihlerini daha az polar ve dolayısıyla şablon ve monomerle daha az etkileşime girmesiyle açıklıyorlar. 3- (akriloiloksi) -2-hidroksipropil metakrilat, Lopes Pinheiro ve diğerleri tarafından geliştirilmiş su uyumluluğu nedeniyle seçilmiştir.

4.2.2.4. Polimerleşme İçin Çözücüler

- Polimerizasyon öncesinde monomer ve çapraz bağlayıcıları çözer.
- Kalıp molekül-fonksiyonel monomerin oluşturduğu polimerizasyon öncesi kompleks kararlılığını sağlar.
- Elde edilen baskılı polimerin gözenekliliğini kontrol eden bir "porojen" olarak davranır. Çözücünün en önemli görevi kovalent olmayan baskılama sürecinde konuk molekül-monomer kompleks kararlılığını sağlamaktır[37].

En iyi çözücüler, toluen ve diklorometan gibi dielektrik sabiti düşük olan çözücülerdir. Hazırlanan polimerin ortalama gözenek çapı da çözücü tipine bağlıdır[20]. Çözücülerin bir diğer rolü de polimerizasyon sırasında reaksiyon ısını eşit olarak yaymaktır[30].

4.2.2.5. Başlatıcılar

Serbest radikal polimerizasyonunun başlamasını sağlayan moleküllerdir. Farklı kimyasal özelliklere sahip birçok kimyasal başlatıcı, serbest radikal polimerizasyonda radikal kaynak olarak ve monomerlere göre yaklaşık olarak % 1 oranında kullanılırlar.

Radikaller başlatıcının termal ayrışmasıyla üretildiğinde, AIBN (2,2'-azobisisobutyronitril) kullanılır çünkü polimerizasyon ayrışma sıcaklığı çözücülerle uyumludur. En çok kullanılan başlatıcılar ise; AIBN, benzoilperoksit (BPO), azobisdimetilvaleronitril (ABDV), 4,4'-azo(4-siyanovalerik asit)'tir.

4.2.3. İyon Baskılı Polimerlerin Uygulama Alanları

İyon baskılı polimerlerin özellikle ümit verici bir uygulaması olan eser miktarda bulunan analitlerin katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle ön konsantrasyonu veya diğerleriyle var olan türlerden veya karmaşık matrislerden ayrılmasıdır. Bununla birlikte, uranyum için geliştirilen IIP-SPE prosedürü, toprak ve tortu örneklerinin analizi için UV-vis spektrofotometri gibi basit tekniklerin kullanılmasını sağlar. Daha fazla IIP, çeşitli metallerin türetilmesinde ve akış enjeksiyonu ve iyon kromatografisi için katalizörler, sensörler ve kolon materyallerinin hazırlanmasında uygulamaları bulabilir[39]. IIP'lerin uygulamaları artık sensörlere uzanmaktadır. Elektrokimyasal sensörlere dahil olduklarında, yakalanan metal iyonu sinyal oluşumundan sorumludur. İyon seçici elektrot hazırlamak için IIP partikülleri bazı karbon macunu ile karıştırılabilir veya bir PVC membran içerisine dahil edilebilir. İyon baskılama stratejisi, camsı bir karbon elektrotun yüzeyindeki elektropolimerleşmiş mikro gözenekli poli (2-merkaptobenzotiazol) filmlere de uygulanmaktadır. Optik sensörler söz konusu olduğunda, metal iyonu sinyali kendi başına üretmez. Optik bir prob gereklidir. Bu rol, şablon iyonu tarafından kompleksleştirildikten sonra floresan özelliklerinde bir değişim sergileyen bir ligand tarafından alınabilir.

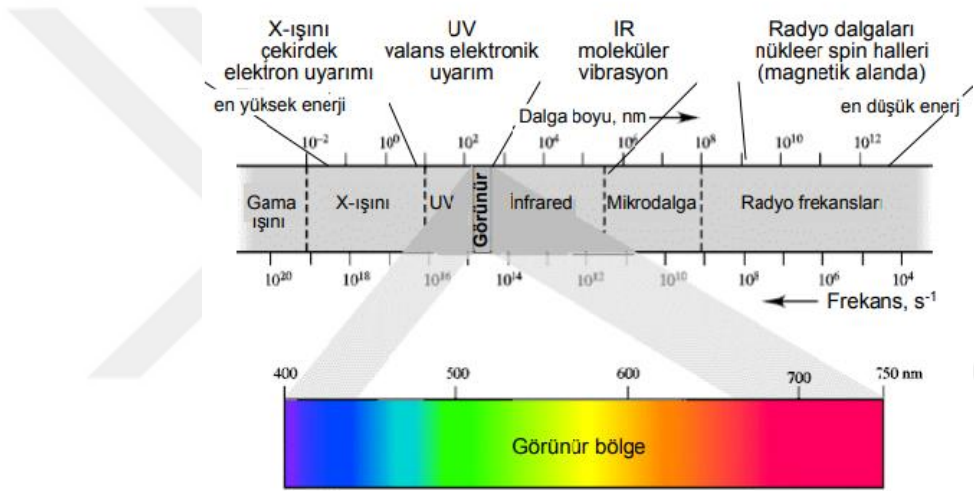
Optrotitler ayrıca bir monomerin absorbans modülasyonuna dayandırılabilir, bir metal iyon ile etkileşir ve transmittans veya reflektans ile ölçülebilir. Bu tür sistemler akış cihazlarına entegre edilmiştir. Son zamanlarda, IIP'ler sensör cihazlarını tasarlamak için kuvars kristal mikro denklemlerle (QCM) birleştirilmiştir. IIP'ler ilk olarak SPE uygulamaları için emici olarak bir ekstraksiyon amacı için geliştirilmiştir. Yakın zamanda ve artan bir ilgi şu anda duyu fazı olarak IIP'leri kullanarak metal iyon sensörlerinin detaylandırılmasında yatmaktadır. Bu baskılı polimerler, Rao ve Coll tarafından gösterildiği gibi ilaç dağıtım sistemleri olarak da kullanılabilir.

Numune işlemlerine ve kalite kontrolüne yönelik artan talep, biyomimetik sensörlerde SPE emici veya algılama cihazları olarak iyon baskı teknolojisinin gelecekteki gelişimi için önemli bir neden olacaktır.

Bazı pahalı ve / veya nadir metallerin çıkarılması ve geri dönüştürülmesi önümüzdeki on yılda önemli bir sorun olacaktır. Bu nikel, krom, çinko veya kadmiyum gibi metal iyonlarının hidrometalurjik süreçlerde veya nükleer endüstrideki radyoaktif elementlerde geri kazanılmasıyla ilgili olacaktır. Nadir toprak elementleri, onları yeni teknolojilerin geliştirilmesinde önemli kılan olağanüstü özellikleriyle de ilgilenecektir. Gerçekten de geri dönüşümlerinin vazgeçilmez olduğu ve iyon baskılı malzemelerin bu süreçte önemli bir rol oynayabileceği iyi bilinmektedir[23].

5. UV-VISSPEKTROSKOPİSİ

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-VIS) absorpsiyon spektrofotometresi, belirli dalgaboyunda bir örneğin konsantrasyonunun ölçülmesini sağlayan cihazdır. Bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek tarafından yansıtıldıktan sonra ışının azalması esasına dayalı olarak ölçüm yapmaktadır. Işığın şiddetinin azalması absorplamanın arttığını gösterir. UV-VIS spektroskopi genellikle çözeltideki moleküller veya inorganik iyon ve komplekslerin ölçümünde kullanılır[40].



Şekil 5.1. Elektromanyetik spektrum

Ultraviyole ve görünür absorpsiyon spektroskopisinde molar absorbtiviteler 0-10⁵ aralığında değişir. Herhangi bir pikin ϵ değerinin büyüklüğü, taneciklerin yakalama kesitine ve bir enerji absorpsiyon geçişi olasılığına dayanır.

Tipik organik moleküller için alan elektron difraksiyonu ve X-ışını çalışmaları ile yaklaşık olarak bulunabilir; değeri 10⁻¹⁵ cm² dolayındadır. Geçiş olasılığı değeri ise sıfırdan bire kadar değişir. Kuantum mekaniğinin izin verdiği geçişler için P değeri 0.1-1 arasındadır ve kuvvetli absorpsiyon bandları elde edilir. Molar absorbtiviteleri 10³'ten küçük olan pikler düşük şiddetli pikler olarak sınıflandırılır. Bunlar, oluşum olasılıkları 0.01'den daha küçük olan yasaklanmış geçişlerden meydana gelir[41].



Şekil 5.2. UV-VIS Spektrometresi

Absorplanan ışığın miktarı absorbans olarak ifade edilir. Absorbans maddenin cinsine, ışığın dalga boyuna, ışığın çözelti içinde aldığı yolun uzunluğuna ve çözelti derişimine bağlıdır. Bu durum Lambert-Beer Kanunu olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\text{Absorbans} = \log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

I_0 = Çözeltiye giren ışığın şiddeti

I_t = Çözeltiden çıkan ışığın şiddeti

ϵ = Çözünen maddeye ve ışığın dalga boyuna bağlı absorptivite katsayısı

l = Işığın çözelti içinde aldığı yol

C = Çözelti derişimi

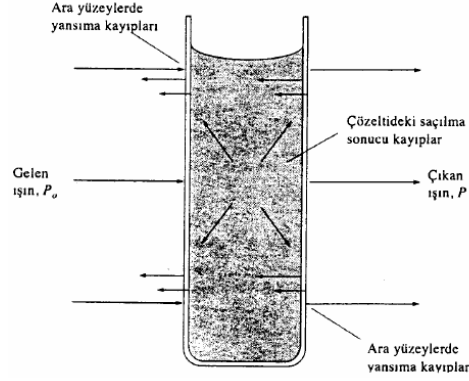
ϵ ve l sabit tutulduğunda, a , ϵ ve l 'yi içeren orantı katsayısı olmak üzere Lambert-Beer ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$\text{Absorbans} = a \cdot C$$

Bu durumda absorbans, çözelti derişimi ile orantılı olup, absorbansın derişimle değişimini veren grafik orijinden geçen bir doğru şeklindedir. Bilinen derişimlerdeki çözeltilerin absorbansları ölçülüp, derişim absorbans grafiği elde edilir. Bilinmeyen derişimdeki maddenin aynı şartlarda absorbansı okunarak kalibrasyon eğrisinden

derişimi bulunabilir. Gerçek geçirgenlik ve absorbansa çok yakın deneysel geçirgenlik ve absorbans değerleri bu eşitlikten bulunur:

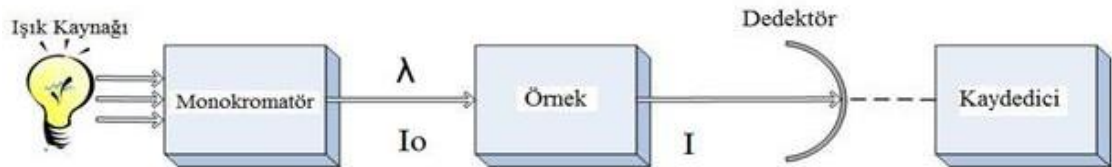
$$T=(P_{\text{çözelti}}/P_{\text{çözücü}})=P/P_0$$



Şekil 5.3. Yansımaya ve saçılma kayıpları

Tek ışın yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışın yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve ışın yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır veya bilgisayar kontrollü cihazlarda çözücünün spektrumu alınır ve analitin spektrumundan çıkarılarak, çözücüden kaynaklanan absorbansın girişimi önlenir.

Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri de kullanılır.



Şekil 5.4. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri

Spektrofotometrik yöntemlerin önemli özellikleri şunlardır:

- Uygulama alanına geniştir.
- Yüksek hassasiyetle çalışılır.
- Orta ve yüksek seçicilik söz konusudur.
- Doğru veriler sunmaktadır.
- Kolaylık ve rahatlık sağlamaktadır[41-42].

5.1. Spektrofotometrenin Temel Bileşenleri

5.1.1. Işık Kaynakları

Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen veya döteryum elektriksel boşalım lambaları ile sürekli spektrum elde edilir. H_2 veya D_2 gazı içeren bu lambalarda düşük basınçta (5 mmHg) 40 voltluk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir ve 180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve uzun ömürlü olan D_2 lambasının yaydığı ışığın şiddeti H_2 lambasına göre çok daha fazladır.

5.1.2. Dedektörler

Dedektör, maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için, ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşenlerdir. Bir dedektörden beklenenler; ışığa karşı duyarlı olması, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesidir. Ultraviyole ve görünür bölgede kullanılabilen üç çeşit dedektör vardır. Fotovoltatik dedektörler, fototüpler, foto çoğaltıcı tüplerdir.

5.1.3. Monokromatörler

Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini sağlayan düzeneklere monokromatör denir. Absorbansın ölçülmesi esnasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilmesini sağlar. UV ve görünür bölgede monokromatörler prizmalar ve optik ağlar kullanılır.

5.1.4. Örnek Kabı

Cam veya kuartz örnek kabı kullanılabilir. 200-320 nm aralığında çalışılırken kuartz, 320-700 nm aralığında ise cam örnek kabı kullanılır. Kuartz küvetler cam küvetlere göre daha pahalıdır[42-43].

5.2. Validasyon

Validasyon; bir cihazın, metodun veya sistemin performansının belirlenme ve koşullara uygun olduğunu göstermek için yapılan işlemlerin tümüdür. Başka bir deyişle validasyon; bir cihazın, metodun veya ölçüm sisteminin belirlenen amaca uygun olduğunun test edilerek yazılı kayıtlarla onaylanmasıdır.

5.2.1. Metot Validasyonu

Bir ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır.

5.2.2. Metot Validasyon Parametreleri

- Doğruluk (Accuracy)
- Kesinlik (Precision)
- Tekrarlanabilirlik (Repeatability)
- Tekrar Gerçekleştirilebilirlik (Reproducibility)
- Duyarlılık (Sensitivity)
- Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD)
- Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)
- Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)
- Ölçüm/Çalışma Aralığı (Working Range)
- Doğrusal Aralık (Linear Range)
- Sağlamlık (Robustness)
- Geri Kazanım (Recovery)

5.2.2.1. Doğruluk (Accuracy)

Ölçülen değerin doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir. Doğruluk nitel bir kavramdır, rakamsal olarak ifade edilemez. Hata ile ifade edilir.

5.2.2.2. Kesinlik (Precision)

Ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür ve ölçüm sonuçlarının ortalama değer etrafındaki dağılımını gösterir. Standart sapma veya % RSD olarak ifade edilir.

5.2.2.3. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)

Bir metodun; aynı laboratuarda, aynı cihazla, aynı kişi tarafından kısa zaman aralığında yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür.

5.2.2.4. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)

Bir metodun; farklı laboratuarda, farklı cihazla, farklı kişi tarafından, farklı kimyasallar kullanılarak, farklı günlerde yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsü tekrar üretilebilirliği ifade eder.

5.2.2.5. Duyarlılık (Sensitivity)

Birim analit derişimi için cihazın vermiş olduğu sinyalin büyüklüğüdür. Bir ölçüm cihazının veya metodunun duyarlılığı o metot veya cihazla yapılacak analizin en düşük tayin sınırını belirler.

5.2.2.6. Gözlenebilir Sınır (Limit of Detection, LOD)

Örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktardır.

5.2.2.7. Tayin Sınır (Limit of Quantification, LOQ)

Kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişimdir.

5.2.2.8. Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)

Metodun, bir karışım veya bir matriksin içindeki belirli analitleri benzer davranış gösteren diğer bileşimlerin girişimi olmadan belirleme yeteneğini ifade eder.

5.2.2.9. Doğrusal Aralık (Linear Range)

Tayin edilebilen en düşük derişimden (LOQ), kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği (doğrusallık sınırı veya LOL) derişime kadar olan aralığı kapsar.

5.2.2.10. Sağlamlık (Robustness)

Metodu uygularken koşullardaki değişimin analiz sonucuna etkisinin ölçüsüdür. Bir metot koşullardaki ufak değişimlerden ne kadar az etkileniyorsa o kadar sağlamdır.

5.2.2.11. Geri Kazanım (Recovery)

Analitik metotlar ile her zaman örnekteki analit miktarı tam olarak tayin edilemeyebilir. Geri kazanım, kullanılan metodun analit miktarının tamamını tespit edebilme etkinliğini ifade eden bir büyüklüktür.

Geri kazanım üçşekilde yapılabilmektedir:

- 1- Numuneye bilinen miktarda analit eklenerek
- 2- Sertifikalı referans malzeme kullanılarak
- 3- Referans metotla analiz yapıp incelenerek.

5.2.3. Validasyon Araçları

Tekrarlanabilirlik için homojen test örneği, doğruluk ve geri kazanım testi için sertifikalı referans madde (aynı matrikste olmalı), kalibrasyon standardı, gerekli kimyasal reaktifler (istenen özelliklerde), test örneğinden analiz amacıyla alınan kısmı olan örnek, analiz yapana kadar örnek hazırlamak için kullanılan tüm reaktifleri içeren reaktif körüçözültisi, ölçülen bileşeni içermeyen örnek körü maddeleri gerekir.

5.2.4. Standart Metodun Validasyonu

Laboratuvar kullandığı her metodun valide edilmiş olduğunu yazılı belgelerle kanıtlamak zorundadır. Standart metotlar kullanılıyorsa, standart metodun validasyon sonuçlarının laboratuvarın analiz ihtiyaçlarına uygunluğu doğrulanmalıdır. Laboratuvarın metotta belirtilen performansı sağladığı doğrulanmalıdır. Standart metotta validasyon parametreleri ile ilgili yeterli bilgiler yoksa tam validasyon yapılmalıdır.

5.2.5. Metodun Tekrar Validasyonu

Metot ilk defa valide edilirken metodun sağlamlığı testlerinde metot parametrelerindeki değişikliğin metot performansına etkisi ölçülmeli ve hangi koşullarda yeniden validasyon yapılacağı belirlenmelidir. Metodun uygulama koşullarında veya kapsamında değişiklik olduğu zaman tekrar validasyonu gerekir. Örneğin kolon çalışma sıcaklığı 30-40°C için validasyon yapılmışsa ve parametre

45°C olarak uygulanacaksa veya farklı bir matrikste analiz yapılacaksa yeniden validasyon gerekir[37].

5.3. Uranyumun Spektroskopik Tayini

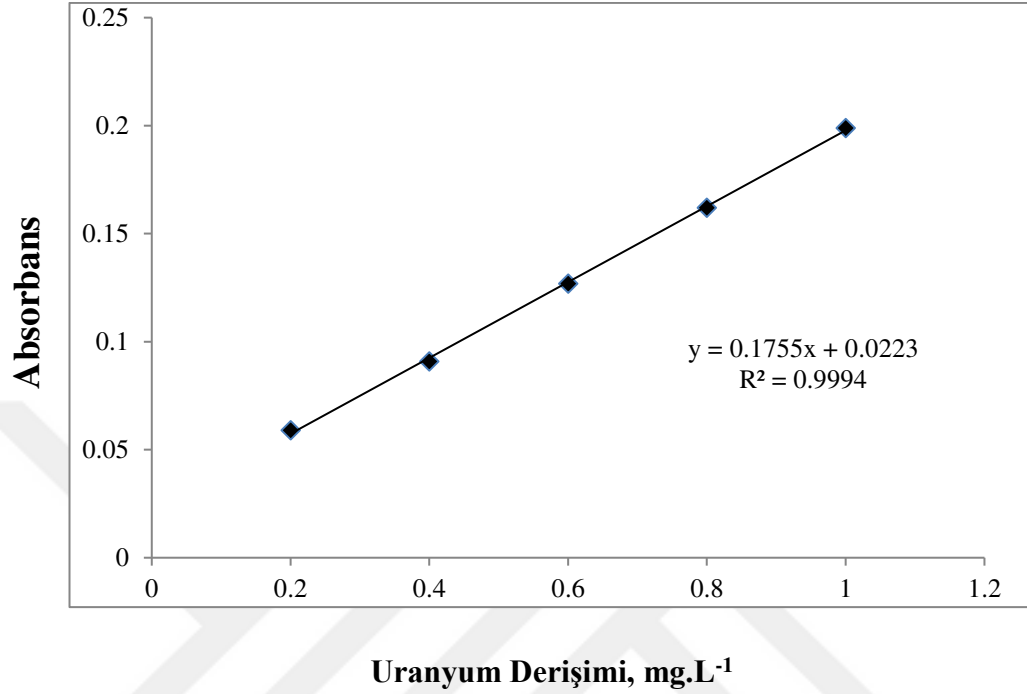
Uranyumun belirlenmesi, diğer elementlerle güçlü ilişkisi nedeniyle yüksek seçicilik gerektirir. Uranyum tespiti için birçok eser düzeyde yaş kimya analitik teknikleri rapor edilmiştir, ancak bunların çoğu sıkıcı ve özenli prosedürleri içermektedir. Uranyum dahil olmak üzere aktinitlerin spektrofotometrik tayini için organik boyaların çeşitli materyallerde basit ve seçici olduğu ve geniş çapta araştırıldığı bildirilmiştir. Uranyum ve diğer aktinitlerin belirlenmesi için azo-boyalara dayanan organik reaktifler kullanılmıştır. Bunlar arasında, arsenazo-III'ün sodyum tuzunun, çeşitli materyallerde uranyumun belirlenmesi için, arsenazo-I ve thoran gibi diğer kromojenik reaktiflerden daha hassas olduğu bildirilmiştir.

Khan ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu 3 M HClO₄ ortamında Arsenazo-III ile 651 nm'de ölçüme dayanan tayin yöntemi, araçsal tekniklerin mevcut olmadığı veya rutin kullanım için çok pahalı olduğu durumlarda uranyumun belirlenmesi içindir.

Bununla birlikte, ICP-MS ve XRF'nin, diğerlerinin yanı sıra, numune hazırlama için sıkıcı ve özenli prosedürler gerektirmeyen ve doğruluk, hassasiyet ve seçicilik açısından sağlam olan teknikler olduğu belirtilmektedir. Arsenazo-III'ün reaktivitesinin yararı, kompleks oluşumu yüksek pH' ye bağlı olan metallerin, kuvvetli asidik ortamda kompleksler veren Th, Zr, Pu ve Np gibi diğer elementlerin belirlenmesine müdahale etmemesi gerçeğinde yatmaktadır. Başka bir deyişle, pH belirterek arsenazo-III'ü çok seçici olarak kullanmak mümkündür. Hem suda hem de seyreltik mineral asitlerde eşit olarak çözünen ticari bir üründür. Uranyumun belirlenmesinde daha uygun bir yaş kimyası yöntemi bulmak için tasarlanan bu çalışmada, perklorik asit, uranyum tespit aralığını, metal kompleksinin stabilitesini ve müdahale edici iyonların çoğunun ortadan kaldırılmasını geliştirmek için belirleme ortamı olarak başarıyla kullanılmıştır[44].

Yapılan çalışmada uranyumun tayininde bu yöntem kullanılmıştır. Çalışma aralığı 0.2-1 mg.L⁻¹ olarak belirlenmiştir ve Şekil 5.5'te görüldüğü gibi lineer bir kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Deneysel çalışma boyunca uranyum tayini için

yeni hazırlanmış % 0.1'lik arsenazo-III çözeltisinden ölçümü alınacak numunelere 1 mL ilave edilerek tayinler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5. Uranyum için kalibrasyon doğrusu

6.MATERYAL

6.1. Kullanılan Reaktifler

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıkta olup, yapılan tüm çalışmalarda saf su kullanılmıştır.

- %0.1'lik Arsenazo çözeltisi; 0.01 g arsenazo 2 mL etil alkolde çözülerek 3M HClO₄ ile son hacmi 10 mL'ye tamamlandı.
- 3M HClO₄ çözeltisi; Yoğunluğu 1.68 kg.L⁻¹ olan %70'lik HClO₄'den 128.2 mL alındı ve saf su ile son hacim 500 mL' ye tamamlandı.
- 100 mL 100 µg.mL⁻¹U(VI) stok çözeltisi; 0.0157 g UO₂(CH₃COO)₂.2H₂O tuzundan alınıp hafif ısı ile karıştırarak çözüldükten sonra son hacmi 100 mL tamamlandı.

Tablo 6.1. Tampon çözelti hazırlığı için gerekli miktarlar

pH 2 tamponu	3.12 g katı NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O az miktar suda çözüldü ve üzerine 245 µL derişik H ₃ PO ₄ ilave edilerek saf su ile 100 ml'ye tamamlandı.
pH 4 tamponu	3.8 g CH ₃ COONa suda çözüldü, 25.3 mL 14.3 M CH ₃ COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı
pH 5 tamponu	3.8 g CH ₃ COONa suda çözüldü, 2.5 mL 14.3 M CH ₃ COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı
pH 6 tamponu	3.8 g CH ₃ COONa suda çözüldü, 0.25 mL 14.3 M CH ₃ COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı
pH 8 tamponu	1.07 g NH ₄ Cl suda çözüldü. Üzerine 80 µL 14.7 M NH ₃ eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı

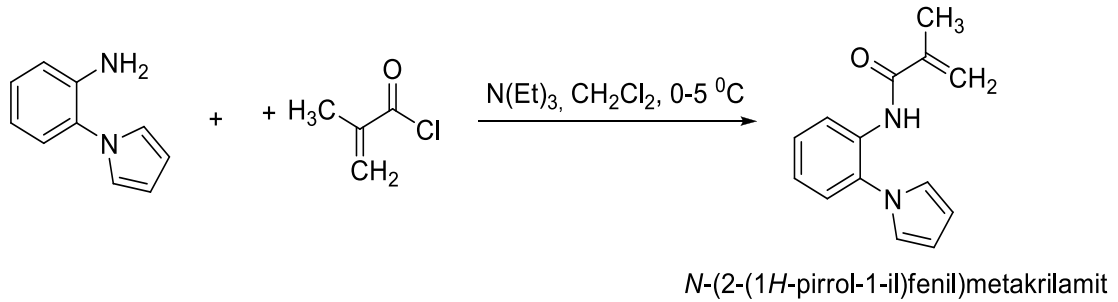
6.2. Kullanılan Cihazlar

- UV-VIS Spektrofotometre: DR 5000
- Hassas Terazı - Shimadzu - AUX320
- pH Metre - Consort - C931
- Ultra Saf Su Cihazı - MP Minipure - Super Up Oto
- FT-IR Spektrometresi - Perkin Elmer - Two
- Taramalı Elektron Mikroskobu (Alan Emisyonlu - Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılım Spektrometresi (FE-ESEM-EDS))
- Etüv - Nüve

7.URANİL BASKILI POLİ(PİROLOBENZOMETAKRİLAMİD-CO-METAKRİLİK ASİT-CO-DİVİNİL BENZEN) PMDU POLİMERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

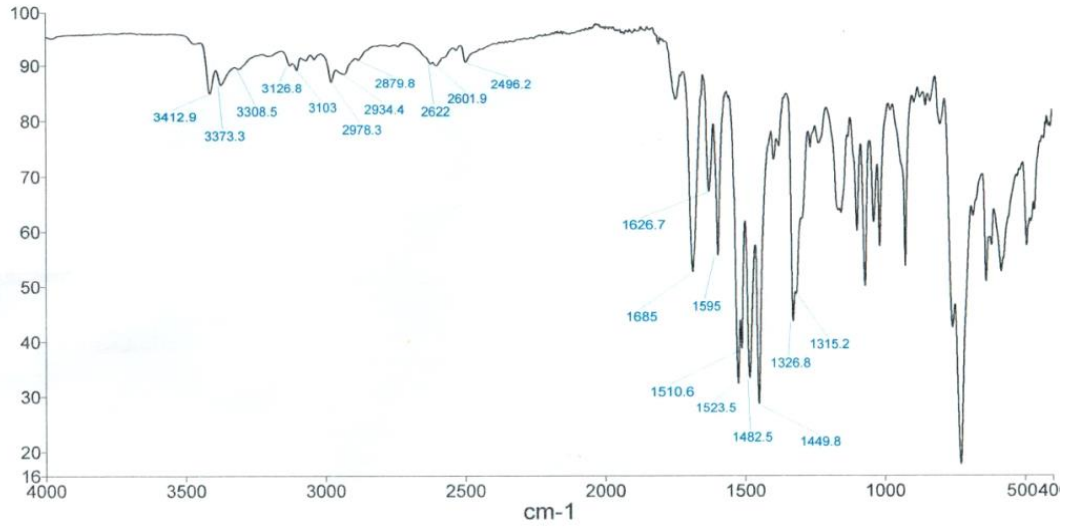
7.1. Pirolobenzometakrilamid(PMA) Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

0.7910 g(0.005 mol) 1- (2- aminofenil) pirol balona alındı ve üzerine 15 mL diklormetan (CH_2Cl_2) ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde çözüldü. Çözeltiliye 1.40 mL (0.005 mol)triethylamin $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ilave edildi. Damlatma hunisine5 mL diklormetan içerisinde çözülen0.50 mL (0.005 mol) metakriloil klorür karışımı konularak 1- (2- aminofenil)pirol çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. 0-5°C'de gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüden çözücünün uzaklaşması için rotary evaporator kullanıldı ve pirolobenzometakrilamid monomer eldesi gerçekleşti. Oda sıcaklığında kurutuldu[34].



Şekil 7.1.Pirolobenzometakrilamid bileşiğinin sentezi

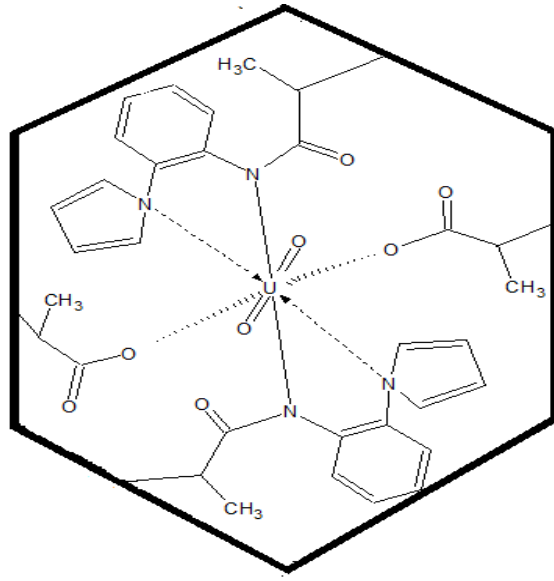
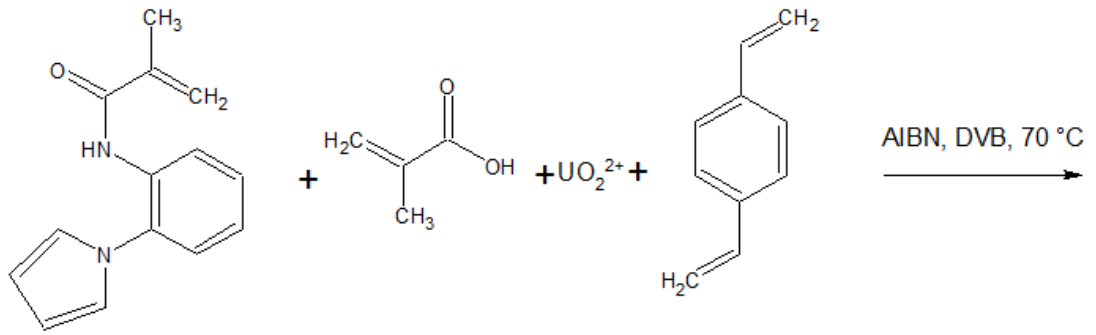
Şekil 7.2.'de verilen FT-IR spektrumunda 3373-3412 cm^{-1} 'de N-H pikinin, 1685 cm^{-1} 'de karbonil(C=O) pikinin ve 1626 cm^{-1} 'de alken grubuna ait(C=C) pikinin,1315-1326 cm^{-1} 'de ise N-C pikinin olduğu görülmektedir.1400-1600 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) pikinin olduğu gözlenmektedir. Elde edilen bileşiğin yapısı ile FT-IR uyumludur.



Şekil 7.2.Pirolobenzometakrilamid bileşiğinin FT-IR Spektrumu

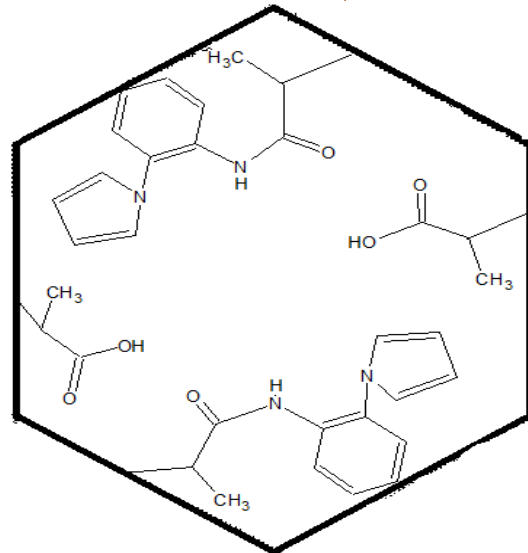
7.2. Uranil Baskılı Poli(Pirolobenzometakrilamid-Co-Metakrilik Asit-Co-Divinil Benzen) PMDU Polimerinin Sentezi

0.1132 g (0.5 mmol) PMA 1,4-dioksan ile çözülerek 0.042 mL (0.5 mmol) metakrilik asit ile polimerizasyon tüpünde karıştırılıp kompleks ortamı hazırlandı. Üzerine 0.1060 g (0.25 mmol) $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1,4-dioksanda çözülerek ilave edildi. Daha sonra 0.536 mL (3.75 mmol) divinilbenzen çapraz bağlayıcısı ve başlatıcı olan 0.0160 g AIBN eklenerek 5 dk N_2 gazından geçirilip kapatılarak 70°C 'de 24 saat bekletilerek polimer oluşması sağlandı. Oluşan kahverengi polimer 40°C 'de 24 saat kurutuldu. Daha sonra çözücüsünde yıkanıp arkasından saf su ile yıkandı ve tekrar 40°C 'de kurumaya bırakıldı. Sentez reaksiyonu Şekil 7.3.'te verilmiştir.



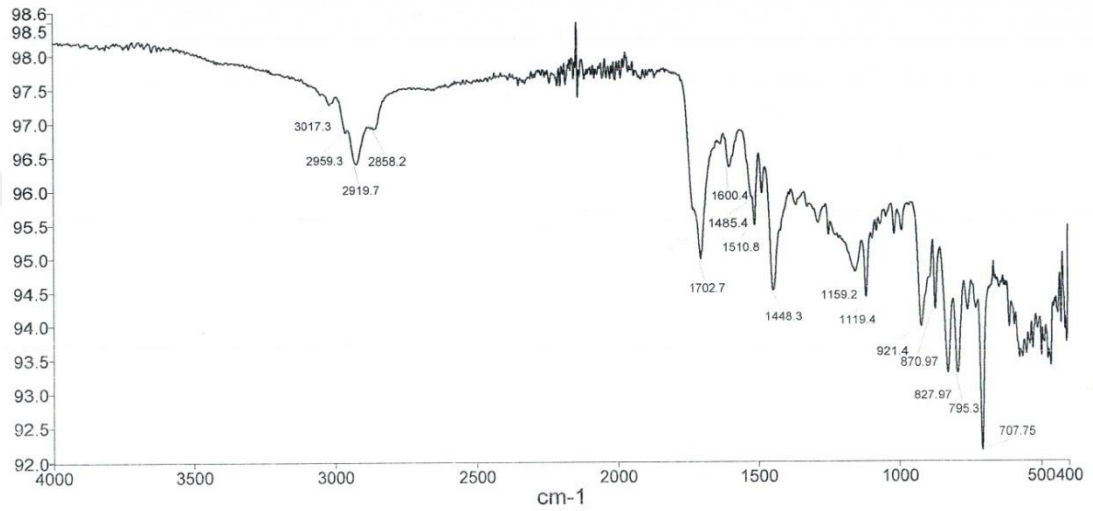
3 M HClO₄

Leach



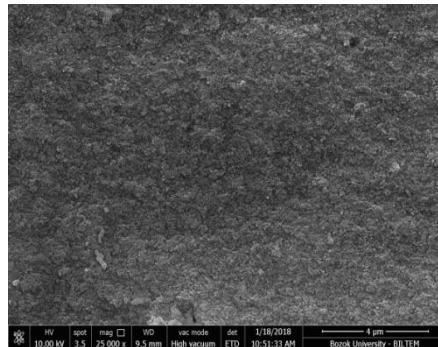
Şekil 7.3.U(VI) iyon baskılı Poli(Pirolobenzometakrilamid-Co-Metakrilik Asit-Co-Divinil Benzen) bileşiğinin sentez reaksiyonu

Şekil 7.4.'te verilen PMDU polimerine ait FT-IR spektrumunda 2858-3017 cm^{-1} 'de özellikle divinil benzen yapısında bulunan alifatik (C-H) pikleri 1448-1600 cm^{-1} arasında aromatik(C-H) pikleri görülmektedir. Polimer yapısında bulunan karbonil piki 1702 cm^{-1} 'de görülmekte iken monomerde bulunan ve 1625 cm^{-1} 'de görülen alken grubuna ait (C=C) pikinin kaybolduğu görüldü.921 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise uranyuma ait U-O bandıdır.

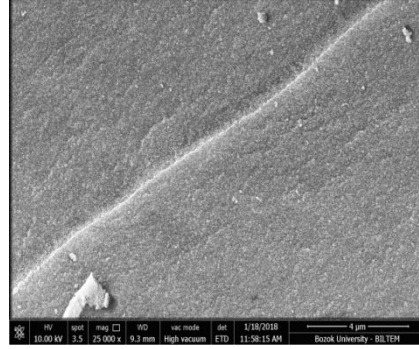


Şekil 7.4.Poli(pirolobenzometakrilamid-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) bileşiğinin FT-IR spektrumu

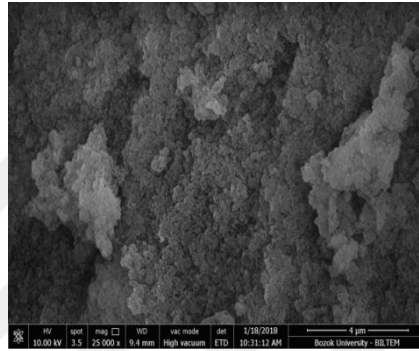
U(VI)-İyon imprinted baskılı polimer, non imprinted polimer(NIP) ve baskılanmış polimerin içi boşaltılmış (Leach) yapıları, yüksek büyütme sağlaması nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.



a)



b)



c)

Şekil 7.5. SEM görüntüleri (25 000x)

a) İyon İmprinted Polimer IIP

b) Nonimprinted Polimer NIP

c) Liç Edilmiş Polimer

Literatürde de verildiği gibi iyon baskılı polimerin yüzey morfolojisinin pürüzlü olduğu, baskılı olmayan polimerin ise pürüzsüz bir yüzeyden meydana geldiği sentezlenen polimerin SEM görüntülerinde görülmektedir[34].

7.3. Non Imprinted Polimer Sentezi

0.11317 g (0.5 mmol) PMA 1,4-dioksan ile çözülerek 0.0424 mL (0.5 mmol) metakrilik asit ile polimerizasyon tüpünde karıştırılıp kompleks ortamı hazırlandı. Üzerine 0.536 mL (3.75 mmol) divinilbenzen çapraz bağlayıcısı ve başlatıcı olan 0.0160 g AIBN eklenerek 5 dk N₂ gazından geçirilip kapağı kapatılarak 70⁰C 'de 24

saat bekletilerek polimer oluşması sağlandı. Oluşan sarı renkli polimer 40⁰C'de 24 saat kurutuldu.

Baskılanmamış polimerde uranil olmadan tüm koşullar sabit tutularak sentezlenmiştir.

7.4. İyon Baskılı Polimerden Hedef İyonun Uzaklaştırılması(Leach işlemi)

Uranil baskılı polimer 100 mL saf su ile üç kez yıkama işlemi yapıldı. Ardından uranyumu adsorbandan (0.5 g) ayırmak için 3M perklorik asitle 50 mL çözelti kullanılarak 10 defa ve her seferinde 100 devir.dk⁻¹'de yarım saat karıştırılarak toplamda 500 mL 3 M HClO₄kullanılarak uzaklaştırıldı. Süzüntüden ayrılan polimerik adsorban 70⁰C'de 12 saat etüvde kurutularak uranyum iyonunun geri kazanımı için hazır hale getirildi.

7.5. Poli (Pirolobenzometakrilamid-co-metakrilik asit-co-divinil benzen) PMDUPolimerinin Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı

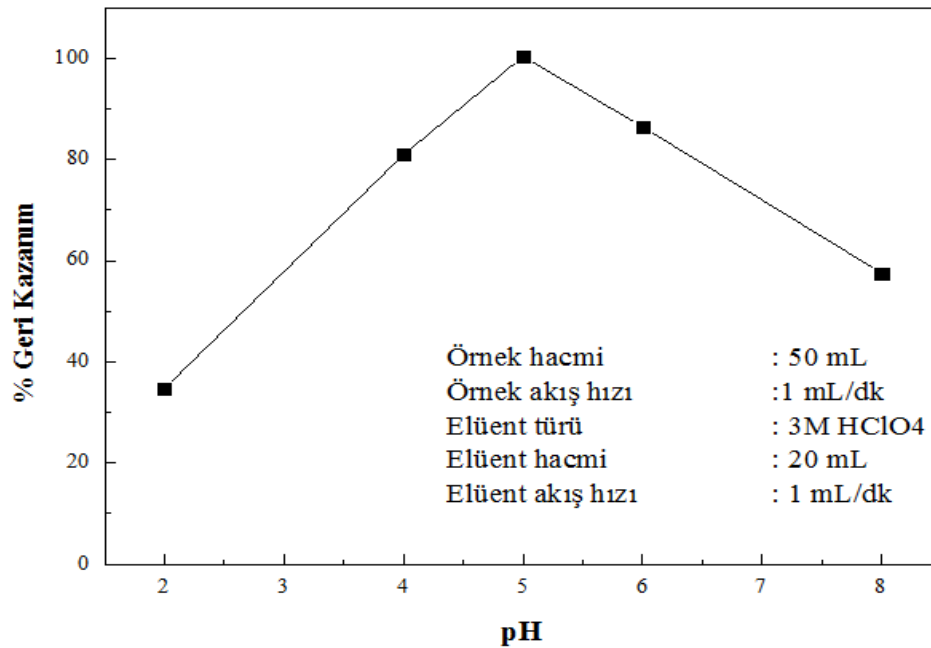
7.5.1. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine pH'ın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02mg uranyum içeren model çözeltilerin değişik pH'lar da tamponlanarak (Asidik Bölge için: $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$, Bazik Bölge için: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) hazırlandı. Bu çözeltiler $1\text{ mL}.\text{dk}^{-1}$ akış hızı ile kolondan geçirildi. 20 mL 3 M HClO_4 $1\text{ mL}.\text{dk}^{-1}$ akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 7.1'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanım değeri pH: 5'te elde edildi.

Tablo 7.1. PMDU Polimeriile Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine pH'ın Etkisi

pH	2	4	5	6	8
% Geri Kazanım	34.7 ± 6.0	80.9 ± 6.7	100.3 ± 4.0	86.4 ± 4.2	57.5 ± 8.4

N=3



Şekil 7.6. PMDU polimeriile uranyumun geri kazanımı üzerine pH'ın etkisi

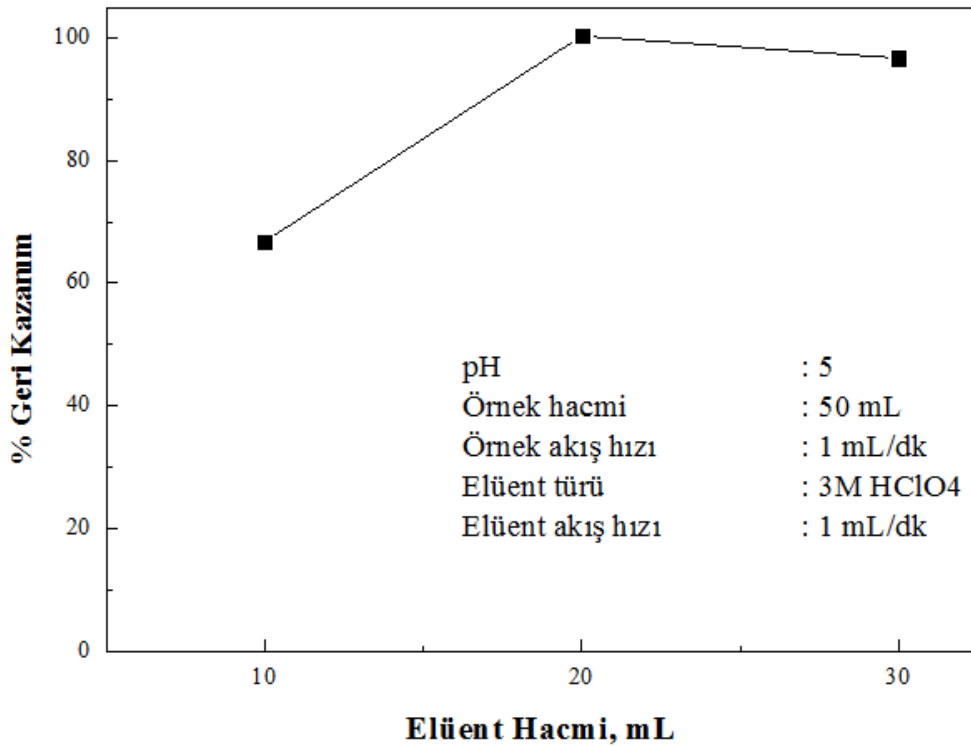
7.5.2. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacmi'nin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02mg uranyum içeren model çözeltiler $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik hacimlerde 3 M HClO_4 1 mL.dk⁻¹akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 7.2'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanım değeri 20 mL'de elde edildi.

Tablo 7.2. PMDU Polimeri ile Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacmi'nin Etkisi

Elüent Hacmi mL	10	20	30
%Geri Kazanım	66.8±5.2	100.3±4.0	96.7±2.1

N=3



Şekil 7.7. PMDU polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent hacminin etkisi

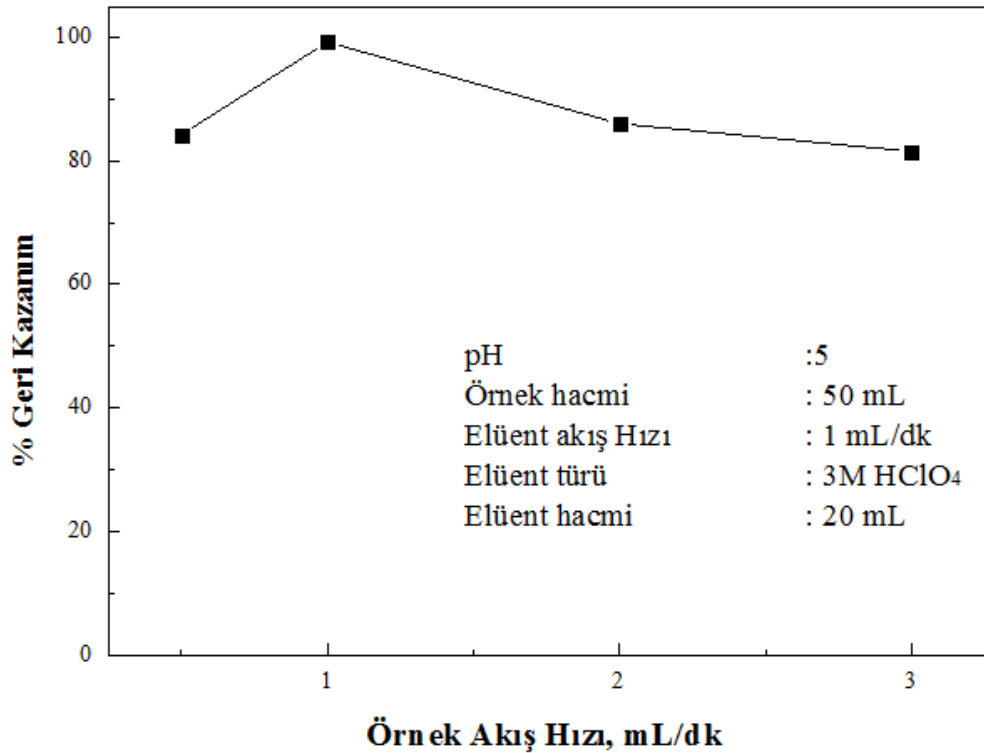
7.5.3. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Akış Hızı'nın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02mg uranyum içeren model çözeltiler $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızları ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M HClO_4 1 mL.dk⁻¹akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 7.3'te verilmiştir. Uranyumun en uygun geri kazanım değeri 1mL.dk⁻¹olarak belirlendi.

Tablo 7.3.PMDUPolimeri İleUranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Akış Hızı'nın Etkisi

Örnek Akış Hızı mL.dk ⁻¹	0.5	1.0	2.0	3.0
%Geri Kazanım	84.2±1.7	99.2±4.0	86.0±3.6	81.5±5.0

N=3



Şekil 7.8. PMDU polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi

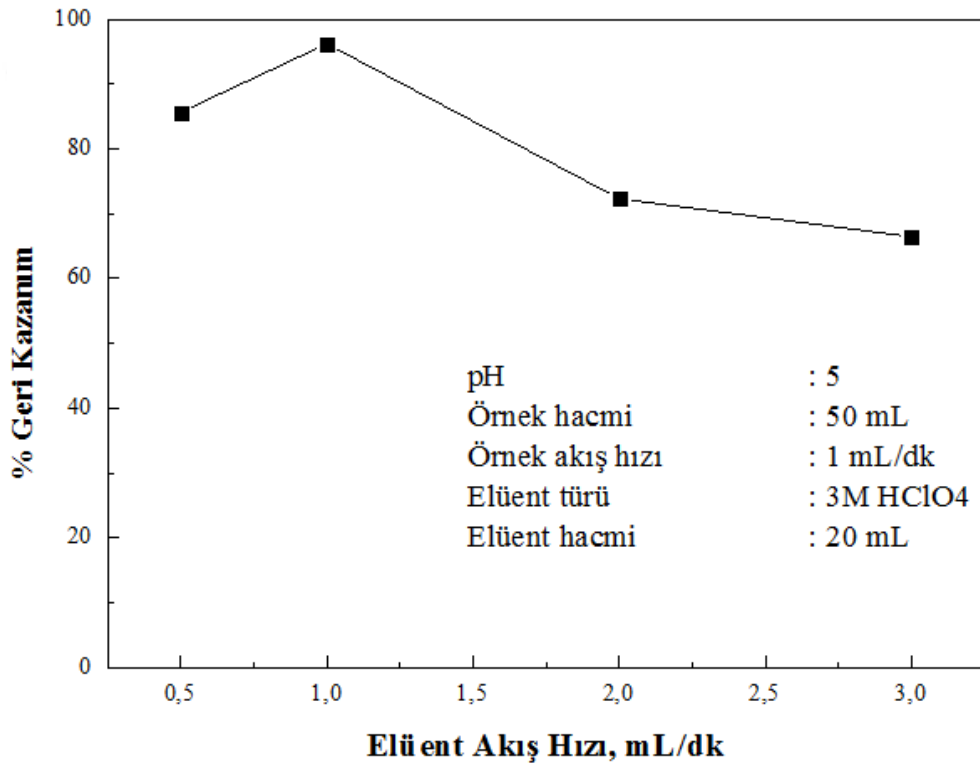
7.5.4. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Akış Hızı'nın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02mg uranyum içeren model çözeltiler $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M HClO_4 ile değişik akış hızlarında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 7.4'te verilmiştir. Uranyumun geri kazanımı için en uygun elüent akış hızı değeri 1 mL.dk⁻¹ olarak belirlendi.

Tablo 7.4. PMDU Polimeri İle Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Akış Hızı'nın Etkisi

Elüent Akış Hızı mL.dk ⁻¹	0.5	1.0	2.0	3.0
%Geri Kazanım	85.6±3.6	96.2±1.5	72.3±6.8	66.4±1.9

N=3



Şekil 7.9. PMDU polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent akış hızının etkisi

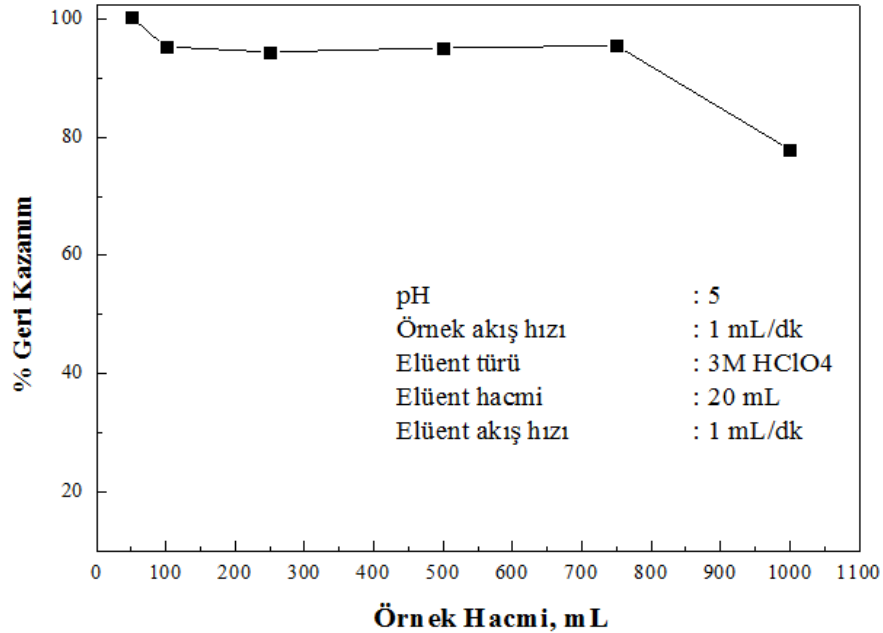
7.5.5. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacmi'nin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan farklı hacimlerde 0.02mg uranyum içeren model çözeltiler $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk^{-1} akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M HClO_4 ile 1 mL.dk^{-1} akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 7.5'te verilmiştir. Uranyumun geri kazanımı için 750 mL örnek hacmi değerine kadar kantitatif değerler elde edildi. Zenginleştirme faktörü 37.5 olarak belirlendi.

Tablo 7.5. PMDUPolimeri İle Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacmi'nin Etkisi

Örnek Hacmi mL	50	100	250	500	750	1000
% Geri Kazanım	100.3 ±8.9	95.3 ±4.5	94.5 ±13.9	95.1 ±1.3	95.6 ±2.3	77.9 ±13.8

N=3



Şekil 7.10. PMDUPolimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek hacminin etkisi

7.5.6. Tekrarlanabilirlik

50 mL'lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre PMDUdolgulu kolondan geçirilerek yöntemin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Sonuçlar Tablo 7.6'da görülmektedir.

Tablo7.6. Yöntemin tekrarlanabilirliği

Tekrarlanabilirlik*	
U(VI)	101.3 ±2.3

$$* (\%GK \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}) , P = 0.95, N = 7, t:2.45$$

Bağıl Standart Sapma: %2.77

7.5.7. Gözlenebilme Sınırı

Tablo 7.7.Gözlenebilme sınırı için kalibrasyon verileri

Derişim ppm	ABS
0.2	0.050
0.4	0.088
0.6	0.119
0.8	0.158
1.00	0.195

$$y=0.18x+0.0148 \quad R^2=0.9998$$

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, geliştirilen gözlenebilme sınırını incelemek amacıyla hazırlanan 50 mL'lik model çözeltiler, PMDUdolgulu kolondan geçirilip zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.8'de görülmektedir. Gözlenebilme sınırı değerleri $x = \bar{x}_{\text{kör}} + 3SD_{\text{kör}}$ formülü zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı.

Tablo 7.8. Gözlenebilme sınırını (DL)

Analit	DL, $(X_{ort} + 3SD)/ZF \mu g.L^{-1}$	N
U (VI)	0.95	21

7.5.8. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Matriks Etkisi

Sentetik deniz Suyu (SDS) hazırlanması ve aynı anda içerdiği iyonların konsantrasyonları aşağıdaki gibidir.

1 litre suda 23.479 g NaCl, 4.981 g MgCl₂, 3.917 g Na₂SO₄, 1.102 g CaCl₂, 0.664 g KCl, 0.192 g NaHCO₃, 0.096 g KBr, 0.026 g H₃BO₃, 0.024 g SrCl₂, 0.03 g NaF çözülerek hazırlandı. SDS çözeltisi aşağıdaki oranlarda iyonlar içermektedir[3];

Na ⁺ :10569 ppm	Sr ²⁺ :13 ppm	Br ⁻ :65.5 ppm
K ⁺ :379 ppm	Cl :18990 ppm	BO ₂ ¹⁻ :18 ppm
Mg ²⁺ :1270 ppm	SO ₄ ²⁻ :2648 ppm	F ⁻ :14 ppm
Ca ²⁺ :397 ppm	HCO ₃ ⁻ :139 ppm	

Uranyumun geri kazanımına matriks bileşenlerinin etkisini incelemek amacı yukarıda bileşimi verilen sentetik deniz suyu (S.D.S.) kullanılarak 100 mL hacimde 0.02mg uranyum içeren model çözelti hazırlandı ve NaCH₃COO/CH₃COOH tampon çözeltisi kullanılarak pH: 5'e ayarlandı. Bu çözelti 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M HClO₄ ile 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 7.9'da verilmiştir.

Tablo 7.9. PMDUPolimeri İle Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Sentetik Deniz Suyu (SDS) Matriksinin Etkisi

Matriks Bileşimi	S.D.S
%Geri Kazanım	99.6±4.5

7.5.9. Örnek Uygulaması

7.5.9.1. Karadeniz Ereğli Deniz Suyu Örnek Uygulaması

Batı Karadeniz Bölgesi Karadeniz Ereğli'den örnek alma kurallarına uygun olarak alınıp asitlendirilen deniz suyu örnekleri, membran filtre ile filtre edildikten sonra uranyumun ayırma ve zenginleştirilmesi gerçekleştirildi ve tayini yapıldı. Bu amaçla 100 mL hacminde optimum şartlarda (pH: 5, elüent hacmi: 20 mL, elüent türü: 3M HClO₄, örnek akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, elüent akış hızı: 1 mL.dk⁻¹) 3 paralel çalışma yapıldı ve yöntemin geri kazanım değerleri belirlendi.

Tablo 7.10. Karadeniz Ereğli Deniz Suyunda Uranyum Tayini ve Geri Kazanım Değerleri

		Deniz Suyu	
	Eklenen µg.L ⁻¹	Bulunan µg.L ⁻¹	%G.K.
U	0	1.9 ±0.71	
	100	98.5 ±3.12	96.6 ±3.3
	200	200.8 ±2.58	99.6 ±1.6

7.5.9.2. İzmit Deniz Suyu Örnek Uygulaması

Marmara Bölgesi İzmit körfezinden örnek alma kurallarına uygun olarak alınıp asitlendirilen deniz suyu örnekleri, membran filtre ile filtre edildikten sonra uranyumun ayırma ve zenginleştirilmesi gerçekleştirildi ve tayini yapıldı. Bu amaçla 100 mL hacminde optimum şartlarda (pH: 5, elüent hacmi: 20 mL, elüent türü: 3M HClO₄, örnek akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, elüent akış hızı: 1 mL.dk⁻¹) 3 paralel çalışma yapıldı ve yöntemin geri kazanım değerleri belirlendi.

Tablo 7.11.İzmit Körfez Deniz Suyunda Uranyum Tayini Ve Geri Kazanım Değerleri

	Eklenen $\mu\text{g.L}^{-1}$	Deniz Suyu	
		Bulunan $\mu\text{g.L}^{-1}$	%G.K.
U	0	2.49 $\pm$ 0.71	
	100	102.8 $\pm$ 1.87	100.4 $\pm$ 2.1
	200	201.7 $\pm$ 3.24	99.6 $\pm$ 2.0

7.5.10. SRM Analizi

TMDA 52.3 ve TMDA 70, SRM numunelerinden 50'şer mL alınarak optimum şartlarda katı faz içeren kolondan geçirilen örnekler daha sonra, 1 mL.dk⁻¹ elüent akış hızında ve 20 mL 3M HClO₄ ile elüe edildi. 4 paralel çalışma yapıldı. Elde edilen sonuçların sertifikalı değerlerle karşılaştırması Tablo 7.12'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere U(VI) elementi için bulunan değerle sertifikalı değer uyumiçindedir ve geri kazanım değerleri sırasıyla %97.6, %98.6 olarak bulunmuştur.

Tablo 7.12. SRM analizi

Analit	Metal Konsantrasyonu ($\mu\text{g.L}^{-1}$)				
	Sertifikalı değer *		Bulunan değer *		
	TMDA70	TMDA52.3	TMDA70 % GK	TMDA52.3 % GK	
U	55.7	22.7	54.93 $\pm$ 1.02	98.622.15 $\pm$ 1.19	97.6

* %95 güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N =3, t=3,18

7.5.11. Kapasite Çalışması

U(VI) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

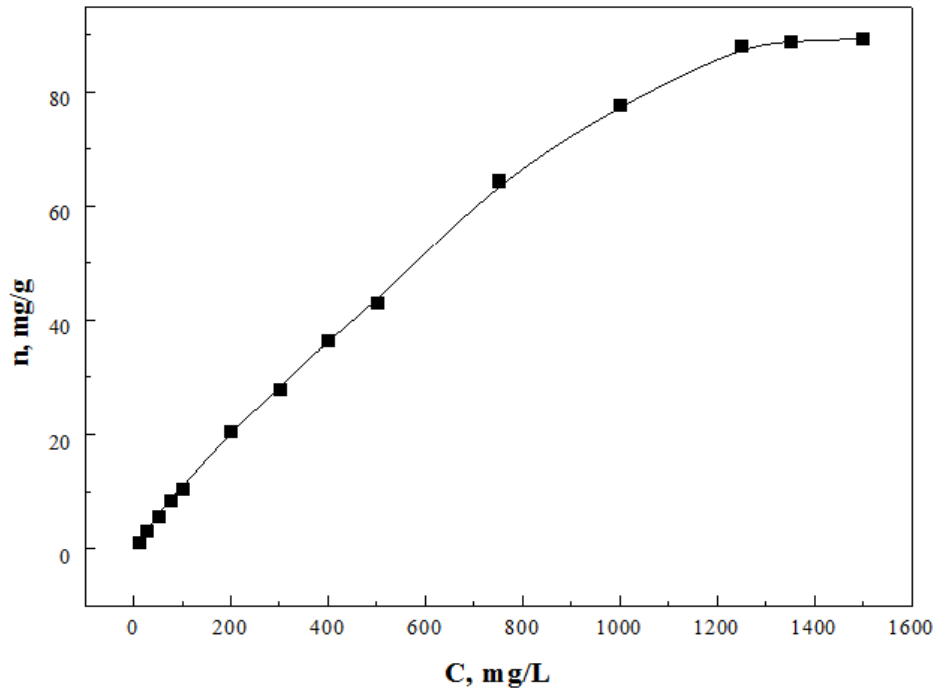
50 mL'lik çözeltideki elementin artan derişimlerine göre 1g reçinenin şelatlaştırdığı U(VI) miktarı Tablo 7.13'te görölmektedir.

Tablo 7.13.Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(VI) miktarı.

C,mg.L⁻¹	10	25	50	75	100	200	300
n±SD,	1,29	3,24	5,69	8,56	10,56	20,6	27,94
mg.g ⁻¹	±0,06	±0,12	±0,20	±0,50	±0,28	±0,40	±0,13

C,mg.L⁻¹	400	500	750	1000	1250	1350	1500
n±SD,	36,53	43,2	64,49	77,82	88,07	88,51	89,30
mg.g ⁻¹	±0,22	±1,55	±3,72	±2,47	±3,17	±2,17	±2,34

U(VI) için çalışılan adsorpsiyon izotermi Şekil 7.11'de görölmektedir.

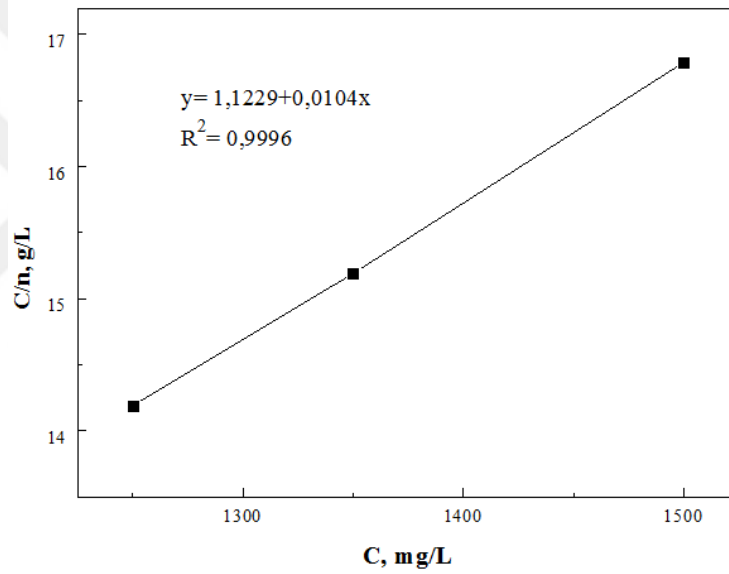


Şekil 7.11. U(VI) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

Grafik Langmuir izotermiyle uyumludur. Langmuir doğrusu Şekil 7.12’de ve U(VI) metalinin artan derişimine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları Tablo 7.14’te gösterilmiştir;

Tablo 7.14. U(VI) metalinin artan derişimine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları

C, mg.L ⁻¹	1250	1350	1500
C/n, g.L ⁻¹	14.19	15.18	16.80



Şekil 7.12. U(VI) metali için Langmuir doğrusu

$$C/n = 1/n_m K + (1/n_m) C \quad (y=a+bx)$$

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi } n_m = 1/b, \quad n_m = 1/0.0104 = 96.15 \text{ mg.g}^{-1}$$

$$\text{Bağlanma denge sabiti } K = 0.0087 \text{ L.mg}^{-1}$$

8. SONUÇ VE YORUM

Tez çalışmasında poli(pirolobenzometakrilamid-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PMDU)kopolimeri ve baskılı olmayan nonimprinted polimer sentezlendi.

Sentezlenen bileşikler FT-IR spektrometri kullanılarak karakterize edildi ve yüzey morfolojisi için SEM görüntüleri alındı.

Yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen baskılı polimerin uranyum zenginleştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanımı araştırıldı ve bu amaçla gerekli parametreler incelenerek optimize edildi. Optimum şartlar Tablo 8.1’de verildi.

Tablo 8.1. Geliştirilen yöntem için belirlenen optimum deneysel parametreler

Parametre	PMDU kopolimeri
pH	5
Örnek Akış Hızı	1 mL.dk ⁻¹
Elüent Akış Hızı	1mL.dk ⁻¹
Elüent Türü	3 M HClO ₄
Elüent Hacmi	20 mL
Örnek Hacmi	750 mL

Optimum parametreler belirlendikten sonra baskılı olmayan nonimprinted polimere geliştirilen yöntem uygulandı. % Geri kazanma değeri 54.72±0.98 olarak bulundu budabaskılanmanın net olarak etkisini göstermektedir.

Sentezlenen polimerin analitik performansları belirlenerek Tablo 8.2’ de verildi.

Tablo 8.2. Analitik performanslar

PARAMETRE	PMDU kopolimeri
Adsorpsiyon kapasitesi	96.15 mg.g ⁻¹
Zenginleştirme faktörü	37.5
Gözlenebilme sınırı	0.95 µg.L ⁻¹
Matriks etkisi	SDS

Sentezlenen polimer ile geliştirilen metodun analitik performanslarına bakıldığında Tablo 8.3'te de görüldüğü üzere literatürde yapılan bazı çalışmalara göre oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve düşük gözlenebilme sınırı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca optimum şartlarda metodun yoğun matriks içeren deniz suyu ortamından etkilenmediği görüldü. Geliştirilen yöntem iki farklı deniz suyu örneklerine başarıyla uygulanarak yöntemin doğruluk çalışması yine iki farklı SRM analiziyle (TMDA52.3, TMDA70) gerçekleştirildi.

Tablo 8.3.Bazı literatür değerleri ile karşılaştırma

Adsorban	Gözlenebilme sınırı(µg.L ⁻¹)	Adsorpsiyon Kapasitesi(mg.g ⁻¹)	
5,7-Diklorokinolin-8-ol,4-vinil piridin ile hazırlanan uranyum imprinted polimeri	5µg.L ⁻¹	34.05mg.g ⁻¹	[45]
Isonitroso-4-methyl-2-pentanone impregne edilmiş Amberlite XAD-4	0.41µg.L ⁻¹	18.69 mg.g ⁻¹	[46]

Suksinik Asit, Amberlite XAD-4	2 µg.L ⁻¹	12.3 mg.g ⁻¹	[47]
Aktif Karbon	5 µg.L ⁻¹	18.35 mg.g ⁻¹	[48]
PMDU kopolimeri	0.95 µg.L ⁻¹	96.15 mg.g ⁻¹	Bu çalışma

Nihai olarak bu çalışmada uranyumun zenginleştirilmesi için yüksek seçiciliğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirildi.

Bu çalışma ile literatüre, yüksek seçiciliğe sahip bir adsorban sentezlenerek yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi ve iyon baskılı polimerler konusunda da katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Akyüzlü, Ö. F., Nükleer Reaktör Yakıt İmalatı Öncesi Uranyumun Saflaştırılması Ve Zenginleştirme Prosesleri, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2008.
2. Kaçmaz, H., Manisa-Salihli-Köprübaşı Uranyum Zuhurunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2007.
3. Hazer, O., Yeni Şelat Yapıcı Reçine Sentezleri Ve Uranyum Zenginleştirmesinde Uygulanması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
4. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Uranyum-Toryum.pdf>, Mayıs 2018.
5. Turan, Ş., Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2013.
6. Kariper, İ.A., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Eser Element Zenginleştirmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
7. Sönmez, S., Klorür Katkılı Polipirolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2010.
8. Yılmaz, V., Yeni Baskılı Polimer Ve Şelat Yapıcı Reçineler Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopik Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2011.
9. Çelik, F., Uranyum Geri Kazanımı İçin Çok Tabakalı Nanoreaktörlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2013.
10. Dağışan, D., Uranyumun Cevher Hazırlama Metodları İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2007.

11. Esen Erden, K., Sıvı Membran Tekniği İle Uranyum İyonlarının Farklı Taşıyıcı Ligandlarla Seçimli Ekstraksiyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2013.
12. Sert, Ş., Düzenli Mezopor Yapısına Sahip SiO₂ Temelli Adsorban Sentezi ve Uranyum Sorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2009.
13. Zararsız, S., Uranyum, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Rapor, Ankara, 2005.
14. Şen, Ö., Köprübaşı (Manisa) Uranyum Yatağı Çevresinde Toprak, Su Ve Bitki Örneklerinde Uranyum Düzeyleri Ve Olası Çevresel Etkilerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2009.
15. Başoğlu, S., Uranyumun Asidik Atık Çözeltilerinden Geri Kazanılmasında TBP İmpregne Edilmiş Katıların Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2014.
16. Amık, O., AC/PAN Kompozit Adsorban Kullanılarak Uranyum Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2014.
17. Yalçıntaş, E., Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçine İle Auc Prosesi Çözeltilerinden Uranyumun Kazanılmasının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2011.
18. Sadeghi, S., Sheikhzadeh E., Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples, Journal of Hazardous Materials 163, 861–868, 2009.
19. Topalak, Z., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Metal Önderiştirmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2012.
20. Anılan, B., Bakır ve Kadmiyumun Dimetilglioksim-Modifiye Silikajel ile Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2009.

21. Özcan, S.G., Karbon Nanotüpler Kullanılarak Metal İyonlarının Katı-Faz Ekstraksiyonu Ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2010.
22. Arsav, S., Şelat Yapıcı Polimer Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi Ve FAAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2009.
23. Branger, C., Meouche W., Margaillan A., Recent advances on ion-imprinted polymers, *Reactive & Functional Polymers*, 73, 859–875, 2013.
24. Duman, E.T., Fenikollerin Moleküler Baskılanmış Polimerlerden Kullanımı İle Sulu Çözeltilerinden Katı Faz Ekstraksiyonu Ve GC-MS Analizi Prosedürlerinin Validasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 2014.
25. Dinçtürk Atalay, E., Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Endüstriyel Atık Sulardaki Kromun Tayini Ve Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2012.
26. Saygı, K. Ö., Katı Faz Ekstraksiyonu Ve Birlikte Çöktürme İle Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi Ve Türlendirilmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 2010.
27. Saraji, M., Yousefi H., Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1152–1157, 2009.
28. Poyraz, B., Mezopor Silika Partiküller İle Metal İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2016.
29. Esen, C., Kurşunun Katı Faz Ekstraksiyonu İçin Kurşun (II) Baskılanmış Polimer Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2007.
30. Akalın, Ç., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Ponceau 4R Ve Sudan Orange G Boyalarının Zenginleştirilmesi Ve Spektroskopik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi, Nevşehir, 2012.

31. Danacı, S., Toryuma Seçici İyon Baskılı Polimerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans, Ege Üniversitesi, İzmir, 2013.
32. Bektaşoğlu, E., Ligand Değişimine Dayanan Dimetoat Baskılı Polimerlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ve Potansiyometrik Sensör Uygulamaları, Yüksek Lisans, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2011.
33. Yılmaz, T.F., Yeni Nesil İyon Baskılı Polimerik Oksim Adsorbentlerin Sentezi Ni(II) Ve Cu(II) İyonlarına Olan İlginin İcp-Oes İle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2012.
34. Akbulut, M., Radyasyonla Başlatılan Aşılama Ve Polimerizasyon Yöntemleri İle Atrazin Baskılı Polimerlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2013.
35. Sadeghi, S., Mofrad A. A., Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, Reactive & Functional Polymers, 67, 966–976, 2007.
36. Gladis, J. M., Rao T. P., Effect of Porogen Type on the Synthesis of Uranium Ion Imprinted Polymer Materials for the Preconcentration=Separation of Traces of Uranium, Microchim. Acta, 146, 251–258, 2004.
37. Peltek, M., Platin İyon Baskılı Polimer Sentezi Ve Elektronik Atıklarda Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2017.
38. Çubuk Demiralay, E., Nikel Baskılanmış Monolitik Kolonlar, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2007.
39. Prasada Rao, T., Daniel S., Gladis J. M., Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 1, 2004.
40. <http://merlab.kastamonu.edu.tr/cihaz/uv-vis-spektrofotometresi/>, Mayıs 2018.
41. http://www.bayar.edu.tr/besergil/7_BOLUM_4.pdf, Mayıs 2018.
42. <http://biyokure.org/uv-gorunur-bolge-spektroskopisi/5276/>, Mayıs 2018.

43. <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FCA5B4D05CCFE6697666DD6A3>, Mayıs 2018.
44. Khan, M. H., Warwick, P., Evans, N., Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid, *Chemosphere*, 63, 1165-1169, 2006.
45. Metilda, P., Mary Gladis J., Prasada Rao T., Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials, *Analytica Chimica Acta*, 512, 63–73, 2004.
46. Sandesh, R. Tetgurea, Bharat C. Choudharya, Dipak J. Garoleab, Amulrao U. Borsea, Arun D. Sawantc, Surendra Prasad, Novel extractant impregnated resin for preconcentration and determination of uranium from environmental samples, *Microchemical Journal*, 442-451, 2017.
47. Metilda, P. et al., Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium(VI). *Talanta*. 65, 192-200, 2005.
48. Starvin, A.M., Rao, T.P., Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon, *Talanta*, 63, 225-232, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Perihan KARAMAN KÖSE

Baba Adı : Ramadan

Anne Adı : Döndü

Doğum Yeri :Karadeniz Ereğli

Doğum Yılı :28.09.1990

Öğrenimine Gümeli İlköğretim Okulu ve Alaplı Atalay Lisesi başlamış ve 2008 yılında Yozgat Bozok Üniversitesi Kimya Bölümünü kazanarak 2012 yılında mezun olmuştur. 2013 yılında Karadeniz Ereğli Devlet Hastanesi Biyokimya Laboratuvarında çalışmaya başlamış ve 2016 yılında çalışırken ise yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim dalında Doç. Dr. Orhan HAZER danışmanlığında başlamıştır. 2018 yılında hazırladığı “Uranil Baskılı Poli(Pirolobenzometakrilamid-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PMDU)”başlıklı tezi ile mezun olmaya hak kazanmıştır.

İletişim Bilgileri

Adres :Zonguldak/Alaplı/TOKİ Konutları

Telefon :05531877746

e-mail :kimyagerperihan@hotmail.com