



T.C.

**YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ ŞEKİL HAFIZALI POLİMER İLE URANYUM
ADSORPSİYONU**

ARSLAN KARAKÖSE

DOKTORA TEZİ

Danışman: Prof. Dr. ORHAN HAZER

AĞUSTOS – 2023

YOZGAT

T.C.

**YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ ŞEKİL HAFIZALI POLİMER İLE URANYUM
ADSORPSİYONU**

ARSLAN KARAKÖSE

DOKTORA TEZİ

Danışman: Prof. Dr. ORHAN HAZER

AĞUSTOS – 2023

YOZGAT



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ONAY FORMU

T.C.

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Doktora Programı öğrencisi ARSLAN KARAKÖSE'nin hazırladığı “Yeni şekil hafızalı polimer ile uranyum adsorpsiyonu” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 01/08/2023 günü saat 11:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği/oy çokluğu ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Uğur ŞAHİN
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Orhan HAZER
Jüri Üyesi : Prof. Dr. İsmail AKDENİZ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ali DELİBAŞ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Serkan ŞAHAN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

...../...../.....

Prof. Dr. Hasan Güner BERKANT

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan eder, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğini beyan ederim.

Arslan KARAKÖSE

01/08/2023

ÖNSÖZ

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı tanıyan danışmanım sayın Prof. Dr. Orhan HAZER'e şükranlarımı sunarım.

Çalışmam boyunca bana sonsuz destek veren sayın Prof. Dr. Ali DELİBAŞ ve Prof. Dr. Ramazan COŞKUN hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamda tüm sıkıntılara göğüs geren ve bana desteğini esirgemeyen eşim Ayşe KARAKÖSE 'ye değerli vakitlerini bilimsel çalışmalara harcadığım oğlum ve kızıma sabır ve anlayışları için teşekkürü bir borç biliyorum.

Arslan KARAKÖSE

01/08/2023

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YENİ ŞEKİL HAFIZALI POLİMER İLE URANYUM ADSORPSİYONU

ARSLAN KARAKÖSE

YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ORHAN HAZER

Bu çalışmada, yeni bir ısıya duyarlı şekil hafızalı polimer olan poli(stiren- ko- akrilonitril- ko- metakrilik asit- ko- n-butilakrilat- ko- divinil benzen) (SAMB) çözelti polimerizasyonu ile monomer olarak stiren, akrilonitril, metakrilik asit, n-butil akrilat kullanılarak sentezlendi. Çapraz bağlayıcı olarak divinil benzen ve başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanıldı. Poli(stiren- ko- akrilamidoksim- ko- metakrilik asit- ko- n-bütül akrilat- ko- divinil benzen)(SAMB-Aox) hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) kullanılarak amidoksimleme ile sentezlendi. SAMB ve SAMB-Aox'un yapısı FTIR ile karakterize edildi. Bu polimerlerin yüzey morfolojisi SEM ve XRD ile belirlendi. SAMB ve SAMB-Aox'un termal özellikleri de DSC, DMA ve TMA ile belirlendi. Şekil hafıza özellikleri ise bükme testi ile analiz edildi. SAMB-Aox uranyum geri kazanımında katı faz olarak kullanımı araştırıldı ve yöntemin optimizasyonu gerçekleştirildi. Elüent temas süresinin geri kazanım üzerine etkisi incelendiğinde elüent temas süresinde ciddi oranda bir azalma gözlemlendi. Elüent hacminin de yarıya indiği belirlendi. Bu da şekil hafıza özelliği ile yöntemin süresinde ve zenginleştirme faktöründe ciddi bir gelişme olarak görüldü.

2023-xv+ 52 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Isıya duyarlı şekil hafızalı polimer, Akrilonitril, Stiren, N-butil akrilat, Metakrilik asit, Amidoksimleme, Uranyum, Katı faz ekstraksiyonu

ABSTRACT

DOCTORATE THESIS

URANIUM ADSORPTION WITH A NOVEL SHAPE MEMORY POLYMER

ARSLAN KARAKÖSE

**YOZGAT BOZOK UNIVERSITY
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

SUPERVISOR: PROF. DR. ORHAN HAZER

In this study, poly(styrene- co- acrylonitrile- co- methacrylic acid- co- n-butylacrylate- co- diviniyl benzene) (SAMB), a new heat sensitive shape memory polymer, was synthesized by solution polymerization using styrene, acrylonitrile, methacrylic acid, n-butyl acrylate as monomer. Divinyl benzene was used as crosslinker and benzoyl peroxide was used as initiator. Poly(styrene- co- acrylamidoxime- co- methacrylic acid- co- n-butyl acrylate- co- divinyl benzene) (SAMB-Aox) was synthesized by amidoximation reaction using hydroxylamine hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). The structure of SAMB and SAMB-Aox was characterized by FTIR. The surface morphology of these polymers was determined by SEM and XRD. The thermal properties of SAMB and SAMB-Aox were also determined by DSC, DMA and TMA. Shape memory properties were analyzed by bending test. The use of SAMB-Aox as a solid phase in uranium recovery was investigated and the method was optimized. When the effect of eluent contact time on recovery was examined, a significant decrease in eluent contact time was observed. It was determined that the eluent volume was also halved. This was seen as a significant improvement in the shape memory feature, the duration of the method and the enrichment factor.

2023-xv+ 52 Pages

Keywords: Heat sensitive shape memory polymer, Acrylonitrile, Styrene, N-butyl acrylate, Methacrylic acid, Amidoximing, Uranium, Solid phase extraction

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAYI.....	ii
TEZ BEYANI.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. ŞEKİL HAFIZALI POLİMERLER.....	3
2.1. Şekil Hafızalı Polimerler.....	4
2.2. Şekil Hafızalı Polimerlerin Tasarım ve Dizaynı.....	4
2.3. Şekil Hafızalı Polimerlerin Karakterizasyonu.....	7
3. ESER ELEMENT AYIRMA VE ZENGİNLEŞİRME YÖNTEMLERİ.....	8
3.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme.....	9
3.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....	9
3.3. Elektrolitik Zenginleştirme.....	9
3.4. İyon Değişirme ile Zenginleştirme.....	10
3.5. Uçurma ile Zenginleştirme.....	10
3.6. Katı Faz ile Zenginleştirme.....	10
3.6.1 Kolon Tekniği.....	11
3.6.2. Çalkalama (batch) Tekniği.....	12
4. URANYUMUN SPEKTROSKOPİK TAYİNİ.....	14

5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
5.1. Kullanılan Reaktifler.....	15
5.2. Kullanılan Cihazlar.....	16
5.3. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi ve Uranyum Analizi.....	17
6. ISIYA DUYARLI YENİ BİR ŞEKİL HAFIZALI POLİMER SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI.....	19
6.1. Isıya Duyarlı Şekil Hafızalı Polimerin Sentezi.....	19
6.2. Polimerin Karakterizasyonu.....	20
6.3. SAMB and SAMB-Aox'ın Thermomekanik ve Termal Özellikler.....	25
6.4. SAMB ve SAMB-Aox'un Şekil Belleği Özellikleri.....	27
6.5. SAMB-Aox'ın Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı.....	28
6.5.1. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi.....	30
6.5.2. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacmi'nin Etkisi.....	31
6.5.3. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacmi'nin Etkisi.....	32
6.5.4. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Temas Süresi'nin Etkisi.....	33
6.5.5. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Temas Süresi'nin Etkisi.....	34
6.5.6. SAMB-Aox ile Şekil Hafıza Özelliğinin Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Temas Süresi'nin Etkisi.....	35
6.5.7. SAMB-Aox ile Şekil Hafıza Özelliğinin Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüsyon Temas Süresi'nin Etkisi.....	38
6.6. Gözlemlenebilme Sınırı.....	40
6.7. Tekrarlanabilirlik.....	41
6.8. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Matriks Etkisi.....	41
6.9. Yöntemin Doğrulanması ve Örnek Uygulaması.....	42

	<u>Sayfa</u>
6.10. Kapasite Çalışması.....	42
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
8. KAYNAKLAR.....	48



TABLÖLER LİSTESİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
Tablo 5.1	Kullanılan reaktifler.....	16
Tablo 5.2	3 M HClO ₄ için kalibrasyon grafiği.....	17
Tablo 6.1.	SAMB'nin mol oranları.....	19
Tablo 6.2	Polimerin içeriği ve SAMB and SAMB-Aox'nin ısı özellikleri....	29
Tablo 6.3.	SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine pH'ın etkisi.....	31
Tablo 6.4.	SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek hacmi'nin etkisi.....	32
Tablo 6.5.	SAMB-Aox polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent hacmi'nin etkisi.....	33
Tablo 6.6.	SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek temas süresi'nin etkisi.....	34
Tablo 6.7.	SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent temas süresi'nin etkisi.....	35
Tablo 6.8	Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine 25 dakika adsorpsiyon süresi üzerine etkisi	36
Tablo 6.9	Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine 60 dakika adsorpsiyon süresi üzerine etkisi	37
Tablo 6.10.	SAMB-Aox İle Şekil hafıza özelliğinin uranyumun geri kazanımı üzerine elüsyon temas süresi'nin etkisi	38
Tablo 6.11.	SAMB-Aox ile şekil hafıza özelliğinin uranyumun geri kazanımı üzerine elüsyon temas süresi'nin etkisi.....	39
Tablo 6.12.	Uranyum (VI) için gözlenebilirlik sınırı (DL).....	40
Tablo 6.13.	Yöntemin tekrarlanabilirliği.....	41

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
Tablo 6.14.	SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine sentetik deniz suyu (s.d.s.) matriksinin etkisi.....	42
Tablo 6.15.	Gerçek örnek analizleri (($\mu\text{g L}^{-1}$)).....	42
Tablo 6.16.	U(IV) Elementinin adsorpsiyon izotermi.....	43
Tablo 6.17.	U(IV) metalinin artan derişimine karşı SAMB-Aox'ın adsorplanmayan miktarlar.....	43
Tablo 7.1.	Optimum deneysel parametreler	46
Tablo 7.2.	Analitik performanslar.....	47

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Termal olarak uyarılmış şekil hafızası etkisinin moleküler Mekanizmanın şematik Gösterimi a) bir multiblok kopolimer (Tgeçiş =Tm) b) kovalent olarak çapraz bağlı bir polimer (Tgeçiş= Tm) ve c) Bir polimer ağı (Tgeçiş= Tg)	5
Şekil 2.2.	Şekil hafıza etkisinin gösterim şeması (1W-SMP SME, 2W-SMP SME and 3W-SMP SME)	6
Şekil 2.3.	SAMB ve SAMB-Aox'ın yapısı.....	6
Şekil 3.1.	Katı faz özütlem kolonu.....	11
Şekil 3.2.	Katı faz özütlem kolonu ve katı faz özütlem işlemi.....	12
Şekil 5.1.	3M HClO ₄ ile Kalibrasyon grafiği.....	18
Şekil 6.1.	SAMB ve SAMB-Aox polimerlerinin sentezinin şematik Gösterimi.....	20
Şekil 6.2.	SAMB'nin FTIR spektrumu.....	21
Şekil 6.3.	SAMB-Aox'ın FTIR spektrumu.....	21
Şekil 6.4.	SAMB'nin XRD spektrumu a) SMP-Programlanmamış b) SMP-Programlanmış.....	22
Şekil 6.5.	SAMB-Aox'ın XRD spektrumu a) SMP-Programlanmamış b) SMP-Programlanmış.....	22
Şekil 6.6.	SEM digital görüntüleri a) SAMB-SMP Programlanmamış 5.00.KX, b) SAMB- programlanmış 5.00.KX, c) SAMB-Aox'ın SMP programlanmamış 5.00.KX, d) SAMB-Aox SMP programlanmış 5.00.KX	23
Şekil 6.7.	SAMB'nin SMP-programlanmamış edaks analiz spektrumu.....	24
Şekil 6.8.	SAMB-Aox'ın SMP-Programlanmamış edaks analiz spektrumu.....	24
Şekil 6.9.	SAMB'nin TG/DTG/DTA spektrumu.....	25
Şekil 6.10.	SAMB-Aox'ın TG/DTG/DTA spektrumu.....	26
Şekil 6.11.	a) SAMB'nin b) SAMB-Aox'ün DSC spektrumu.....	26

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 6.12.	a) SMP Programlanmamış b) SMP Programlanmış SAMB'nin depolama modülü	27
Şekil 6.13.	a) SMP Programlanmamış b) SMP Programlanmış SAMB Aox' i depolama modülü.....	27
Şekil 6.14.	a) SAMB b) SAMB-Aox'ün TMA Analizi.....	28
Şekil 6.15.	SAMB'nin şekil hafızası davranışlarını gösteren bir dizi Fotoğraf.....	29
Şekil 6.16.	SAMB-Aox'nin şekil hafızası davranışlarını gösteren bir dizi Fotoğraf.....	29
Şekil 6.17.	SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine pH'ın etkisi.....	31
Şekil 6.18.	Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine 6 dakika adsorpsiyon süresi üzerine etkisi.....	32
Şekil 6.19	SAMB-Aox polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent hacmi'nin etkisi.....	33
Şekil 6.20.	SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek kontakt süresinin etkisi.....	34
Şekil 6.21.	SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent kontak süresi'nin etkisi.....	35
Şekil 6.22.	Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine 2 dakika adsorpsiyon süresi üzerine etkisi.....	36
Şekil 6.23.	SAMB-Aox İle Şekil hafıza özelliğinin Uranyumun Geri Kazanır Üzerine Örnek Kontak Süresi'nin Etkisi.....	37
Şekil 6.24.	SAMB-Aox İle Şekil hafıza özelliğinin Uranyumun Geri Kazanır Üzerine Elüsyon Kontak Süresi'nin Etkisi	39
Şekil 6.25.	Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent kontak süresi üzerine etkisi.....	40
Şekil 6.26.	U(IV) Elementinin adsorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 6.27.	U(IV) metali için langmuir doğrusu.....	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklamalar
SMP	: Şekil Hafızalı Polimer
SCE	: Şekil Değiştirme Etkileri
SCC	: Şekil Değiştirme Kapasitesi
1W-SMP	: Tek Yönlü Şekil Hafızalı Polimer
2W-SMP	: İki Yönlü Şekil Hafızalı Polimer
3W-SMP	: Üç Yönlü Şekil Hafızalı Polimer
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_{geçiş}	: Fazlar Arası Geçiş Sıcaklığı
AN	: Akrilonitril
MMA	: Metakrilik Asit
MBA	: N-N'-Metilen Bis Akrilamid
(BzO)₂	: Benzoil Peroksit
SAMB	: Poli(akrilonitril ko metilakrilik asid ko divinilbenzen ko stiren ko n - butil akrilat)
SAMB-Aox	: Poli(akrilamidoksim ko metakrilik asit ko diviniil benzen ko stiren ko n - bütıl akrilat)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınım Spektroskopisi
DMA	: Dinamik Mekanik Analizi
TMA	: Termomekanik Analizi

DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

SRM : Sertifikalı Referans Madde



1. GİRİŞ

Uranyum, periyodik tablonun aktinit serisindeki dördüncü elementtir. Atom numarası 92 ve atom ağırlığı 238,03 olan radyoaktif bir elementtir. Uranyum doğada U-234 %0,0055, U-235 %0,72 ve U-238 %99,27 izotopları halinde bulunur. Dört oksidasyon durumu varken, IV ve VI oksidasyonu daha karardır ve ekonomik değere sahiptir. Volkanik kayalarda yaygın olarak +4 değerlikli uranit ve pitchblend olarak bulunurken, nemli ortamlarda pH'ın artmasıyla oksitlenerek +6 değerlikli uranyum içeren ikincil mineral iyonlarına dönüşür (Amık, 2014; Yılmaz, 2022).

Günlük hayatımızda her an kullanmak durumunda kaldığımız plastik malzemeler, diğer bir deyişle polimerler son yüzyılın en önemli gelişmelerindendir. Hayvan ve bitkilerden elde edilen yün, pamuk, deri, ipek, protein, enzim, nişasta, selüloz gibi biyolojik ve fizyolojik süreçlerde önemli olan doğal polimerlerin yanında polimer biliminin gelişmesinden sonra oluşan sentetik polimerler hayatımızın birer parçası olmaya devam etmektedirler.

Birçok alanda kullanılan polimerlerin en ilginç olanlarından biri ise şekil hafızalı polimerlerdir. Son yıllarda yapılan birçok çalışmada örneğin uzay ve havacılık alanlarında güneş panellerinde, serbest bırakma mekanizmalarında, biyomedikal uygulamalarda kalp kapakçıklarının onarımında, kan pıhtısının bulunduğu yerden kolayca çıkarılmasını sağlayan akıllı sondalarda kullanılmaktadırlar. Uçaklarda akıllı cam olarak karşımıza çıkarken iş yerlerinde akıllı pencere olarak kullanılmaktadırlar (Hager vd., 2015; Açıkşarı vd., 2018; Jayalath vd., 2023).

Vücudumuzda fizyolojik etkileri olmadığı bilinen bazı eser elementler örneğin bor, germanyum, titanyum, stronsiyum gibi toksik olmadıkları bulunmuştur. Diğer taraftan kadmiyum, arsenik, uranyum gibi çeşitli ağır metaller ise toksik etkiye sahiptir. (Çaylak,2019). Bundan dolayı çevresel numunelerde ve özellikle denizlerde eser element tayinleri ve miktarlarının izlenmesi için uygun maliyetli yöntemlerin geliştirilmesi önemlidir.

Bazı çalışmalarda ön deriştirme diye ifade edilen zenginleştirme, istenen eser elementin derişiminin orijinal matrise oranını artırmak ve tayin için istenilen yeni bir matrikse dönüştürme işlemidir. Zenginleştirme yöntemlerinden birisi de katı faz ekstraksiyon

yöntemidir. Hızlı ve otomasyona uygunluğu, basit laboratuvar araçları ile yapıldığından çevre dostudur (Çaylak, 2019; Yavuz,2017).

Polimerlerin ucuz ve kolay kullanım alanlarından biride metallerin adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmasıdır. Bu çalışmada, şekil hafızalı SAMB ve SAMB-Aox polimerleri sentezlendi. Şekil hafızalı polimer özelliklerinin morfolojik değişiminin uranyum geri kazanımı ve elüsyonu üzerindeki etkileri incelendi. Sentezlenen SAMB-Aox uranyumun katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanılması ile batch tekniği kullanılarak yeni bir yöntem geliştirildi. Bu amaçla yöntemin optimizasyonu gerçekleştirildi. Geliştirilen yöntem gerçek örneklerle uygulandı.



2. ŞEKİL HAFIZALI POLİMERLER

2.1. Şekil Hafızalı Polimerler

Kimyacılar ve malzeme bilimciler doğadaki yaratılmış özel özelliklere sahip doğal maddeleri takip ve taklit ederler. Bu özellikler ahtapotun, kalamarın renk değiştirerek ortama uyum sağlamaları, bukalemunun hem cinslerini etkilemek için renk değiştirebilme kabiliyetini kullanması, ağına yapışan kurbanları ve bu kurbanların kurtulmaması için kuvvetlenen ve yumuşayan yapıya bürünen örümcek ağı, ağaçların güneşe doğru büyümesine yön veren maddeler olarak karşımıza çıkar. Bu özelliklerden örümcek ağının şekil hafıza özelliği olduğu görülmektedir (Emile vd., 2006; Bellamkonda, 2008; Kempaiah & Nie, 2014).

Şekil hafızalı polimerler, çevresel uyaranların etkisiyle şeklini değiştiren, uyaran etkisi sonrası gerçek şeklini hatırlayarak başlangıç şekline dönebilen polimerler şeklinde tanımlayabiliriz. Çevresel uyaranlar, ısı etkisi (direkt ısıtma, elektriksel ısıtma, kızılötesi/radyon etkisiyle ısıtma, lazerli ısıtma), ışık, nem, çözücü, pH veya uygulanan kuvvet etkisidir. Bu uyaranların etkisiyle şekil hafızalı polimerler algılama ve harekete geçirme sensörleri olarak kontrol ünitelerinde kullanılmakla beraber birçok uygulamalarda da kullanılmaktadırlar (Behl & Lendlein, 2010).

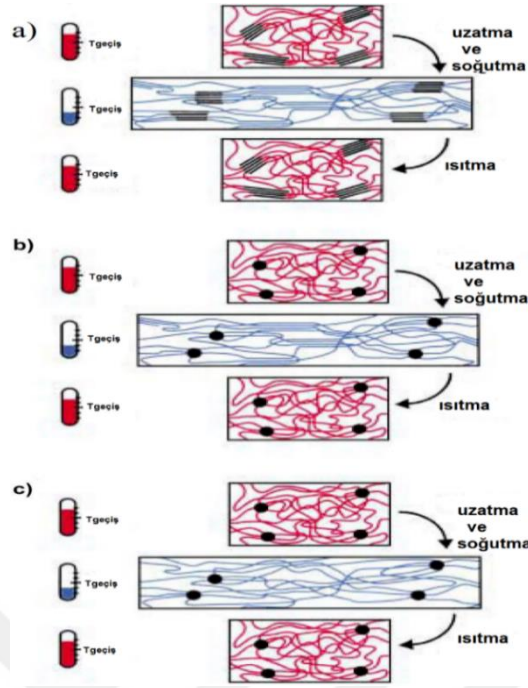
Şekil hafızalı polimerler sıra dışı özelliklere sahiptirler. Bu sıra dışı özellikler, yüksek elastik deformasyonları, biyoyuymululuklarının ve biyobozunurluklarının iyi olması, zehirli olmamaları, geniş uygulanabilir mekanik özellikler, muhteşem kimyasal özellikler, ucuz maliyetli ve kolay işlenebilir ve düşük yoğunluklu olmasıdır (Mu vd., 2018).

Şekil hafızalı polimerler, kimyasal bileşimleri, zincir yapıları gibi özellikleri dikkate alınarak sınıflandırılabilirler. Kimyasal bileşimi bakımından incelendiğinde şekil hafızalı poliüretanlar, şekil hafızalı polistiren gibi sınıflandırılırlar. Bazı çalışmalarda olduğu gibi moleküler zincir yapısına göre amorf şekil hafızalı polimerler, çapraz bağlı şekil hafızalı polimer başlığı altında da sınıflandırılabilirler. Diğer bazı çalışmalarda ise SMP'ler dış uyaranlara verdikleri tepkilere dikkate alınarak ısıya duyarlı SMP'ler, ışığa duyarlı SMP'ler, elektro-aktif SMP'ler, su, nem, çözücüye duyarlı SMP'ler, pH'a duyarlı SMP'ler ve manyetik duyarlı SMP'ler olarak sınıflandırılmışlardır. Bin'e (2011) göre şekil hafızalı polimerler, moleküler yapılarına göre kimyasal bileşimlerine göre şekil hafızalı polistiren,

şekil hafızalı poliüretan olarak sınıflandırılırken zincir yapılarına göre ise amorf şekil hafızalı polimerler ve çapraz bağlı polimerler olarak ikiye ayrılırlar. Hu'ya (2012) göre ise camsı geçiş ve erime geçiş bölgelerine göre dört sınıfa ayrılır. Bunlar, sınıf I: kovalent çapraz bağlı camsı termoset ağlar (anahtar bölge: moleküler değişim noktaları, camsı geçiş), sınıf II: kovalent çapraz bağlı yarı kristal ağlar (anahtar bölge: moleküler değişim noktaları, erime geçişi), sınıf III: fiziksel çapraz bağlı camsı kopolimerler (anahtar bölge : moleküler değişim noktaları, camsı geçiş veya erime geçişi); ve sınıf IV: fiziksel çapraz bağlı yarı kristal blok kopolimerler (anahtar bölge : moleküler değişim noktaları, camsı geçiş veya erime geçişi). Bu sınıflar, anahtarlama bölgeleri olarak SMP'nin yumuşak fazı ile ilgilidir.

2.2. Şekil Hafızalı Polimerlerin Tasarım ve Dizaynı

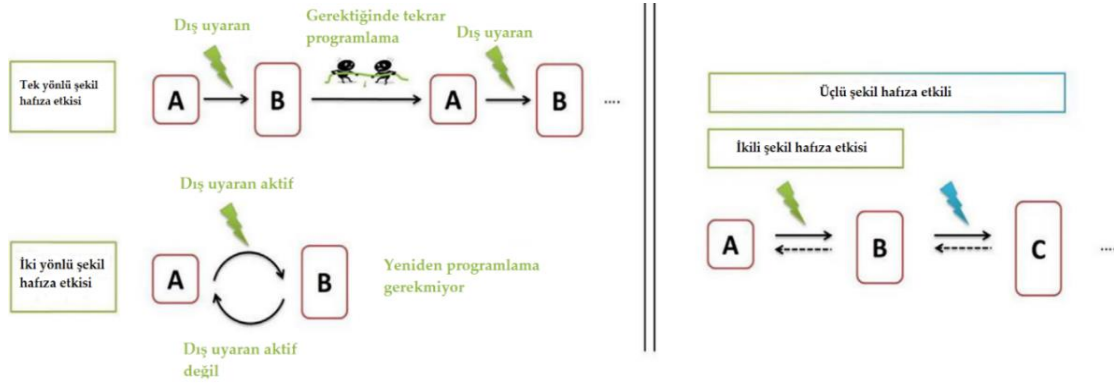
Şekil değiştirme etkileri (SCE'ler) veya şekil değiştirme kapasitesi (SCC), şekil hafızalı polimerlerin doğal özelliklerindendir ve bu durum polimerin morfolojisi ve programlama prosedürü ile yakından ilişkilidir. Her iki olgu da fonksiyonel gruplara ve anahtarlama bölümlerine bağlıdır. SCE'nin SME'den farkı, uyaran kaldırıldıktan sonra polimerin orijinal şeklini almasıdır (Behl vd., 2010; Huang vd., 2012). Programlama, polimere geçiş sıcaklığının (T_g , T_m veya başka herhangi bir sıcaklık, $T_g < T_{geçiş} < T_m$ olabilir) üzerindeki sınırlar içinde yumuşadığında ve aniden geçiş sıcaklığının altına soğuttuğunda geçici şeklini verme işlemidir (Hu, 2012). Polimerin morfolojisi, şekil hafıza etkisi için çok önemlidir Polimerin kristal ve amorf fazları varsa, bunlardan birine veya her ikisine birden sahip olabilir, polimer bir camsı geçiş sıcaklığına ve bir erime sıcaklığına sahip olabilir. Bu programlama için geçiş sıcaklığının belirlenmesi çok önemli olmakla birlikte uygulanacak maksimum gerininin ne olacağının belirlenmesi de önemlidir (Behl & Lendlein, 2007). Şekil 2.1.a 'da lineer multiblok kopolimerlerin oluşturduğu bir polimerin şekil hafıza etkisinin anlatıldığı bir mekanizma örneği olarak verilebilir. Kristal bölgelerin erime noktaları geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Şekil 2.1.a'dan farklı olarak, Şekil 2.1.b'de iki çapraz bağlı alanın varlığını görüyoruz. Şekil 2.1.a'da olduğu gibi, geçiş sıcaklığı yine kristal bölgenin erime noktasıdır, ancak sert fazda çapraz bağlı alanların aynı iken yumuşak bölgede aynı olması dikkat çekicidir. Şekil 2.1.c'de, Şekil 2.1.b'nin aksine kristal bölge yoktur. Geçiş sıcaklığı amorf bölgenin camsı geçiş sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Lendlein & Kelch, 2002).



Şekil 2.1. Termal olarak uyarılmış şekil hafızası etkisinin moleküler mekanizmanın şematik Gösterimi a) bir multiblok kopolimer ($T_{geçiş} = T_m$) b) kovalent olarak çapraz bağlı bir polimer ($T_{geçiş} = T_m$) ve c) Bir polimer ağı ($T_{geçiş} = T_g$) (Lendlein & Kelch, 2002).

Eğer sıcaklıktaki artış anahtarlama segmentlerinin $T_{geçiş}$ değerinden yüksekse, bu segmentler esnektir (kırmızı ile gösterilmiştir) ve polimer elastik olarak deforme olabilir. Geçici şekil, $T_{geçiş}$ 'in altına soğutulurak sabitlenir (mavi ile gösterilmiştir). Polimer tekrar ısıtılırsa, kalıcı şekil geri kazanılır (Lendlein & Kelch, 2002).

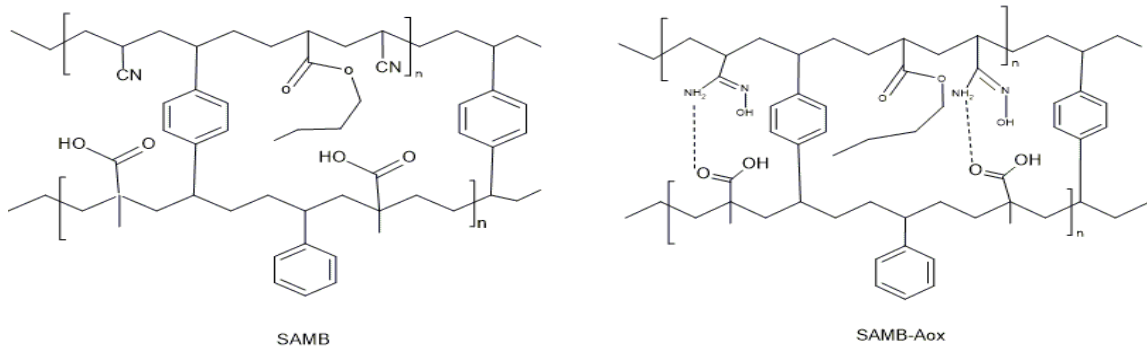
Literatürde belirtildiği gibi ayrıntılı sınıflandırmalara gerek yoktur, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, tek yönlü şekil hafızalı polimer-1 W-SMP ve iki yönlü şekil hafızalı polimer-2 W-SMP'den kısaca bahsetmek uygun olacaktır. 1W-SMP'ler orijinal şeklini bir kez hatırlayabilen polimerler, ancak 2W-SMP'ler yeniden programlamaya ihtiyaç duymadan uyarının etkisi altında orijinal şeklini hatırlayabilen polimerlerdir. Bu polimerler lamine polimer kompozitler, sıvı kristal elastomerler ve çapraz bağlı kristal polimerlerdir (Hui vd., 2020). Çift şekil hafızalı polimer, 1 W-SMP veya 2 W-SMP olabilir. Üçlü şekil hafıza efektinde iki geçici şekil varken, bir orijinal şekil vardır. Programlama işlemi yukarıda bahsedildiği gibi uygulanmaktadır. Geçiş sıcaklığını belirlemek için en az iki farklı fazın mevcut olması gerekir (Zare vd., 2019).



Şekil 2.2. Şekil hafıza etkisinin gösterim şeması (1W-SMP SME, 2W-SMP SME and 3W-SMP SME)(Hager vd., 2015).

Wongjaikham vd. (2018) yapılan çalışmada akrilonitril (AN) ve metakrilik asit (MAA) monomerlerini ve çapraz bağlayıcı olarak N, N'-Metilen bisakrilamid (MBA) kullanarak polimeri sentezlemiş ve uranyum adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanmıştır. De Santa Maria vd. (2001) yaptıkları çalışmada başlatıcı olarak azo-bis-izobütironitril (AIBN) monomer olarak akrilonitril ve divinil benzen kullanılarak süspansiyon polimerizasyonu ile polimeri sentezlenmişlerdir. Sentezlenen polimer ağır metallerin tayininde adsorban olarak kullanmıştır. Literatüre bakıldığında benzer çalışmalar olmakla birlikte çapraz bağlayıcı olarak divinil benzen monomer olarak akrilonitril, metakrilik asit, n-butylakrilat, stiren, ve başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılan polimerlere rastlanmamıştır.

Bu çalışmada yeni bir şekil hafızalı polimer olarak poli (akrilonitril- ko- divinilbenzen- ko- metakrilik asit- ko- n-bütül akrilat- ko- stiren) (SAMB) ve poli (akrilamidoksim- ko- divinilbenzen- ko- metakrilik asit- ko- n-bütül akrilat- ko- stiren) (SAMB-Aox) sentezlendi ve karakterize edildi.



Şekil 2.3. SAMB ve SAMB-Aox'in yapısı

2.3. Şekil Hafızalı Polimerlerin Karakterizasyonu

Şekil hafızalı polimerlerin karakterizasyonu için birçok teknik mevcut olmakla beraber ana karakterizasyon teknikleri kimyasal yapıları aydınlatmak için FTIR, raman spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans (NMR) gibi teknikler kullanılırken polimer morfolojisi ise SEM, TEM, atomik kuvvet mikroskopisi, optik mikroskopisi ile beraber XRD kullanılmaktadır. Termal özellikler ise TGA, DSC ile belirlenirken, termomekanik özellikler ise DMA, TMA gibi yöntemlerle belirlenir. Şekil hafıza özellikler ise termomekanik testler ve bükme testi ile tayin edilir (Wu vd., 2016; Wagermaier vd., 2010).



3. ESER ELEMENT AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Mevcut olan bir ortamda diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementlere eser element denir. 100 µg/g'dan az olan derişimlere eser element, 10 ng/g'dan düşük derişimlere ise ultra eser element denilmektedir. Bu durum 1950'lerde % 10^{-3} - 10^{-5} iken 1965'lerde % 10^{-6} - 10^{-8} olmakla birlikte bugün ise % 10^{-2} - 10^{-6} eser element olarak adlandırılırken 10^{-6} altı ise ultra eser element olarak adlandırılmaktadır. Bu adlandırmanın 1973 yılında ilk defa Kaiser tarafından yapılmıştır. Kaiser eser elementi ppm(10^{-4}), ppb (10^{-7}) olarak tanımlamıştır. Günümüzde ise ng/g ve pg/g olarak yüksek doğruluk ve kesinlikte tayinler yapılabilmektedir (Hazer, 2008).

Eser elementler canlılar için büyük öneme sahiptirler. İnsan vücudunda özellikle enzim sistemlerinde önemli rol oynarlar. İnsan vücudunda bulunan toplam eser element miktarı 10 gramdır. Örnek olarak bunlardan bazıları Cr, Co, Mn, Cu ve Selenyumdur. Bu elementlerin fazla veya eksik olması vücudumuzda olumsuz etkilere yol açmaktadır. Cd,Hg,Pb ve uranyum gibi bazı eser elementlerin varlığı ise vücudumuzda istenmeyen etkilere ve eser düzeyde bulunması bile toksik etkilere neden olabilmektedir (Karatepe, 2006).

Bu sebeple birçok bilimsel çalışma su, toprak ve deniz suyu gibi çevre örneklerinin analizine yöneliktir. Eser element analizinde çok büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşan matriks olarak adlandırılan, analiz elementi dışındaki diğer bileşenler analiz sonuçlarına olumsuz etkiler yapabilir. Matriks ortamında bazen yeterli doğruluk, kesinlikte ve yeterli duyarlılıkta sonuçlar alınamaz. Bazen tayin yapmak bile imkânsız hale gelebilir. Eser element derişimi belli düzeyin üzerinde olmalıdır. Alınan sinyal cihazın zemin sinyalinin altında kalmaması eser elementin tayini için önemlidir. Eser element analizinde çok düşük miktarlar çalışıldığı için hassas analiz teknikleri kullanmak önemlidir. Bu tekniklerin hassasiyeti doğruluğu ve kesinliği analiz edilen elemente, matrikse, analiz cihazına ve deney koşullarına bağlıdır (Bakırcıoğlu, 2000; Çalışır, 2008).

Karmaşık ortamlarda bulunan eser elementlerin tayini, tayin basamağından önce ön muamelesini içeren analitik uygulamaların maliyet, zaman bakımından uygun olmaması

ve kullanılan ekstra cam malzemeler nedeniyle kirliliğin artması, derişim ve girişim problemleri nedeniyle mümkün olmayabilir. Bundan dolayı sulardaki eser elementin tayin basamağı öncesi girişim yapacak elementlerin uzaklaştırılması ve deriştirilmesi için ayırma ve zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir.

İdeal geliştirme yöntemi, yüksek zenginleştirme faktörü, düşük kirlilik sayesinde ortamdan gelen girişimlerin giderilmesi nedeniyle zemin girimleri azalmış, artırılmış seçimlilik sayesinde üstün bir nitelik kazanmış olur. Ayrıca ideal zenginleştirme metodu basit olmalı, daha az basamak ve daha az reaktif gerektirmelidir (Karatepe, 2006; Hazer, 2008).

3.1. Ekstraksiyon İle Zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir maddenin birbiri ile karışmayan iki çözücü içerisinde geçirilmesi işlemidir. İki ayrı uygulaması mevcuttur. Birincisinde eser element suda bırakılırken diğer bileşenler ortamdan uzaklaştırılır. İkincisinde ise sulu fazdaki eser element adsorbanlar aracılığıyla organik faza geçirilir. En kullanışlı olan yöntem ikincisidir (Çıtak, 2010).

3.2. Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme

Eser elementlerin inorganik ve organik yapıda oluşturulan bir çökelek üzerine adsorbe edilmesi yöntemine birlikte çöktürme denir. İnorganik yapıdaki çökeleklere örnek olarak hidroksitler, sülfürler, kısmen oksitler verilebilirken organik yapıdaki çökeleklere ise ya bir organik ligandı veya onun dimerleşmiş ürünleri olabilir (Çıtak, 2010).

3.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser elementin zenginleştirilmesinde çok kullanılan bir yöntem olan elektroliz yöntemi, eser elementin elektrolitik olarak bir elektrot üzerine biriktirilmesi mantığına dayanır. Biriktirme örneğin bileşimine, elektrot türü ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlı olarak değişkenlik gösterir (Karatepe, 2006).

3.4. İyon Değiştirme İle Zenginleştirme

Bu yöntemde eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri kolona yerleştirilen iyon değiştirici reçinelerden geçirilerek eser elementin reçineye tutulması sağlanır. Sonra eser element uygun bir elüentle alınır. Fonksiyonel grupların seçiciliği, değiştirme kapasitesi, iyon değiştiricinin yenilenmesi ve elüent uygunluğu bu yöntemin uygulamasında dikkat edilmesi gereken hususlar olarak öne çıkmaktadır (Karatepe, 2006; Çalışır, 2008, Hazer, 2008).

3.5. Uçurma İle Zenginleştirme

Uçuculuğu yüksek olan ve kolaylıkla uçucu bileşenlere dönüşebilen eser elementler için kullanılmaktadır. En eski yöntemlerden biridir. Uçurma işleminin başarılı olabilmesi için eser elementle matriksin arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekmektedir. Bundan dolayı inorganik analizlerde pek kullanılmaz (Karatepe, 2006; Çalışır, 2008, Hazer, 2008; Uluözlü, 2010).

3.6. Katı Faz İle Zenginleştirme

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, karmaşık bir matriks içinde bulunan eser elementin katı bir faz üzerine biriktirilmesine dayanan bir yöntemdir. Basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü nedeniyle tercih edilmektedir.

Diğer yöntemlere göre;

- Sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde iki fazın çalkalanması ve bu fazların dikkatlice ayrılması işlemlerinin elle yapılması gerekmektedir. Bunun aksine kolondan örnek çözelti hızlıca geçirilebilir ve uygun bir çözücü ile kolayca elüe edilebilir.
- Geri alma çözeltisi katı faz ekstraksiyonunda küçük miktarlarda kullanılır. Genellikle 10 mL'yi geçmez. Bu çözeltinin fazla kullanımı tayin edilen türün kirlenmesine neden olur.
- Katı faz tekrar kullanım imkanına sahiptir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıvı her uygulamada yenilenmelidir.
- Katı faz ekstraksiyonu yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Zenginleştirme faktörü örneğe oranla tayin edilecek eser elementin kaç kez daha derişik hale

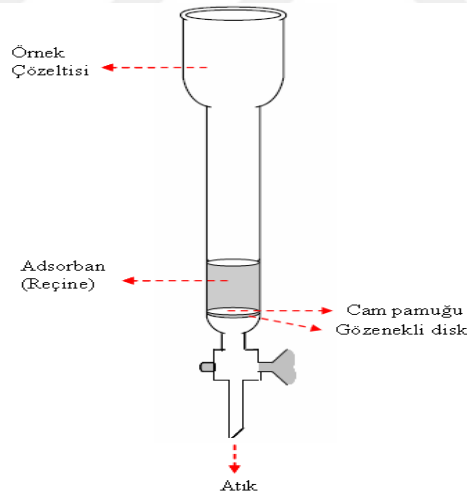
geldiğinin ölçüsüdür.

- Katı faz ekstraksiyonu akış aşamasında enjeksiyonla kolayca entegre olabildiği için ciddi kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.

Katı faz estraksiyon yöntemi genellikle üç ayrı şekilde yapılır. Bunlar kolon tekniği, çalkalama yöntemi ve yarı geçirgen disk ile süzme tekniğidir (Karatepe, 2006; Çalışır, 2008, Hazer, 2008; Uluözlü, 2010; Aydın, 2008).

3.6.1. Kolon Tekniği

Bu yöntemde 0.5-1 cm.çapında, 10-15 cm uzunluğunda musluklu mini kolonlar kullanıldığı gibi şekil 3.1’de verildiği gibi kolonlarda kullanılır. Eser elementi tutacak adsorban kromatografik kolona doldurulur. Kolon yönteminin basamaklarını özetleyecek olursak yıkama/şartlandırma, yükleme (tutunma), yıkama ve elüsyon olarak özetleyebiliriz.



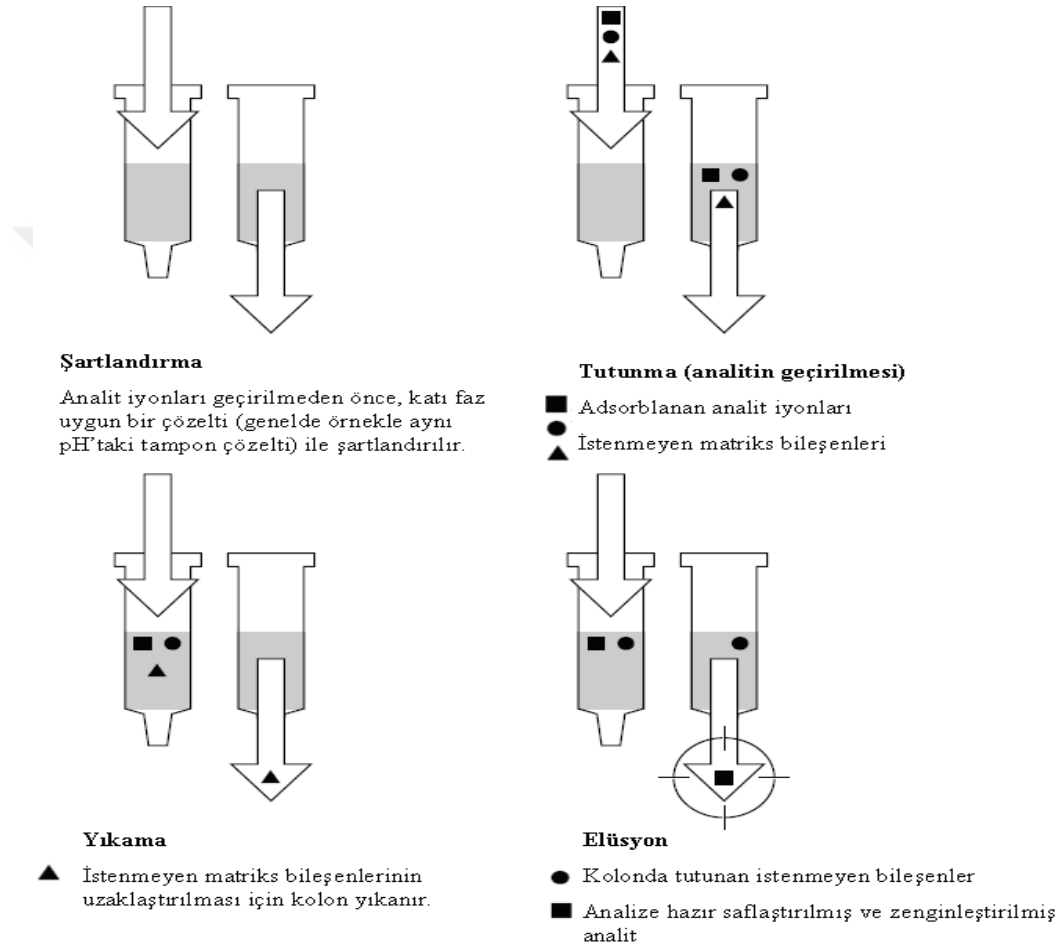
Şekil 3.1. Katı faz özütleme kolonu (Aydın, 2008).

Yıkama ve şartlandırma aşamasında adsorbanla uyumlu bir çözücü ile şartlandırılması ve rafine edilmesi gerekir. Sonrasında katı faz analiti çözücü ile doyurulurak yüksek oranda temas yüzeyine sahip olması sağlanır. Katı adsorban üzerine analitin eklenmesi işlemi analit iyonlarının adsorban üzerine fiziksel ve kimyasal kuvvetlerle tutunur. Kantitatif tutunma için bazı deneysel parametreler optimize edilir.

Eser element analizini etkileyebilecek matriksin uygun bir çözücü ile yıkanarak

uzaklaştırılması ve saflaştırılması sağlanır.

Son olarak analit katı fazdan elüent ile küçük bir hacime alınarak zenginleştirilmiş olur. Bu yöntemin tamamı şekil 3.2’de özetlenmiştir (Karatepe, 2006; Çalışır,2008, Hazer, 2008; Uluözlü, 2010; Aydın, 2008).



Şekil 3.2. Katı faz özütleme kolonu ve katı faz özütleme işlemi (Aydın, 2008).

3.6.2. Çalkalama (Batch) Tekniği

Bu yöntem adsorbanın uygun bir pH’da bir miktar katı adsorbanın analitin bulunduğu çözücü ortamında tutunmanın sağlanıncaya kadar çalkalanması işlemidir. Tutunma sonrası adsorban dekantasyon veya filtrasyonla alınır ve uygun bir elüent ile eser element adsorbandan ayrılır ve tayin yapılır (Aydın, 2008; Uluözlü, 2010).

4. URANYUMUN SPEKTROSKOPİK TAYİNİ

Uranyum, enerji bağımlılığının arttığı günümüzde stratejik ve ekonomik öneme sahip radyoaktif bir elementtir (Jauberty, 2013). Alternatif enerji kaynaklarının öneminin artmasına rağmen, yenilenebilir enerji kaynaklarının ve karbon salınımını azaltan nükleer enerji kaynaklarının önemi her geçen gün artmaktadır (Jungseung, 2013).

Uranyum periyodik tablonun aktinit serisinin dördüncü elementidir. Atom numarası 92, atom ağırlığı 238,03 olan radyoaktif bir elementtir. Uranyum doğada izotoplar halinde U-234 %0,0057, U-235 %0,71 ve U-238 %99,2846 olarak bulunur. Dört oksidasyon durumu varken IV ve VI oksidasyonu daha karardır ve ekonomik değeri taşır. Volkanik kayalarda yaygın olarak +4 değerlik formunda uranitit ve pitchblende olarak bulunurken nemli ortamlarda pH'ın artmasıyla yükseltgenerek, +6 değerlikli uranyum içeren sekonder mineralli iyonlara dönüşür. Uranyum mineralleri uranitit, pitchblende primery olarak bulunurken autonit, torbernite, carnotite, brenerit ve coffinite sekonder uranyum minerali olarak bulunmaktadır. Karalardaki uranyum kaynaklarının tükenmesi sonrası uranyum cevher dışındaki kaynaklardan elde edilmesi önem kazanmıştır. Yeraltı sularında 0,1 mg U/m³ özellikle deniz suyunda 2,8-3,3 mg U/m³ bulunmaktadır. Uranyumun suda çözünmesi ve bu çözünen uranyumun giderilmesi önemli bir çevre sorunudur (Hazer, 2008; Gök, 2010).

Uranyum tayini için kullanılan yöntemler;

- Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS),
- İndüktif eşlemeli plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES),
- İndüktif eşlemeli plazma kütle spektrometresi (ICP-MS),
- γ -spektroskopisi

Bu yöntemlerde kullanılan cihazların maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle uranyumun spektroskopik tayini maliyet açısından öne çıkmaktadır. Literatürde birçok spektrofotometrik yöntem mevcuttur (Entesar vd., 2019).

Şekil hafızalı akıllı polimerlerin analitik kimya uygulamalarının azlığı dikkat çekicidir. Liu vd. (2011) yapılan çalışmada ısı duyarlı bir hidrojel (Yarı iletken Poly(N-isopropylacry-

lamide)/Chitosan) elde etmişler ve sıcaklık değişiminin adsorpsiyonun kinetik etkilerini incelemişlerdir. Yang vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada ısıya duyarlı manyetik özellikli imprinted bir polimer geliştirilerek, seçici ayırma ve kolay geri kazanımda etkili olduğu ortaya konulmuştur. Tang v. (2021) tarafından yapılan çalışmada N-izopropil akrilamid ile sodyum alginat bazlı UO_2^{2+} imprinted ısıya duyarlı hidrojel (SUIT) ile α -polilysine(α -PL) ile hazırlan diğer bir hidrojel SPUIT'i sentezlemişler, karakterize etmişler ve kolon tekniği kullanılarak adsorban olarak kullanmışlardır. Son yıllarda şekil hafızalı polimerler kullanılarak yapılan analitik kimya ile ilgili çalışmaların sınırlı sayıda olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada yeni şekil hafızalı polimerler olan poli(akrilonitril- ko- divinilbenzen- ko- metakrilik asit- ko- n-bütül akrilat- ko- stiren)(SAMB) ve poli (akrilamidoksim- ko- divinilbenzen- ko- metakrilik asit- ko- n-bütül akrilat- ko- stiren)(SAMB-Aox) sentezlendi ve karakterize edildi. SAMB-Aox'ın ısı ile şekil hafıza etkisinin uranyum geri kazanım ve elüsyon üzerine etkileri çalışıldı.

5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Reaktifler

Tüm çalışmalarda destile su kullanılmıştır.

1,28 M arsenazo(III) çözeltisi: 0,025 g arsenazo, 2,5 mL etil alkolde çözülerek 3 M HClO₄' le 25 mL'ye tamamlanarak hazırlandı.

50 mL, 1000 µg/mL'lik U(VI) stok çözeltisi: 0,0891 g UO₂(CH₃COO)₂.2H₂O (424 g/mol) alınarak HClO₄ ile 50 mL'ye tamamlandı.

50 mL, 100 µg/mL'lik U(VI) ara stok çözeltisi: 1000 µg/mL'lik stok çözeltiden 5 mL alınarak 50 mL'ye tamamlandı.

50 mL, 10 µg/mL'lik U(VI) ara stok çözeltisi: 100 µg/mL'lik stok çözeltiden 5 mL alınarak 50 mL'ye tamamlandı.

Uranyum asetatından 1000 µg/mL'lik, 100 µg/mL'lik stok çözelti hazırlandı. 100 µg/mL'lik ara stok çözeltisinden 10 µg/mL'lik ara stok çözeltisi hazırlandı.

3 M HClO₄ çözeltisi; Yoğunluğu 1,53 kg/L olan %60'lik HClO₄'ten 329 mL alınıp saf su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH 3 tamponu: 0,38 g CH₃COONa suda çözülde, 25,3 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 3,8 g CH₃COONa suda çözülde, 25,3 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 5 tamponu: 3,8 g CH₃COONa suda çözülde, 2,5 mL 14.3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 6 tamponu: 3,8 g CH₃COONa suda çözülde, 0,25 mL 14,3 M CH₃COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8 tamponu: 1,07 g NH₄Cl suda çözülde. Üzerine 80 µL 14,7 M NH₃ eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9 tamponu: 1,07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 800 μL 14,7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

Doğal su örnekleri: 0,45 μm gözenekli membran filtreden (MSF Advantec Inc.,) süzülükten sonra derişik HNO_3 ile %0,1 oranında asitlendirilerek saklanmıştır.

Polimer sentezinde kullanılan çözücüler dışındaki reaktif ve monomerlerin listesi Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan reaktifler

Reaktif/Monomer	Firma	Kullanımı
Benzoil peroksit	Merck	Başlatıcı
Akrilonitril	Merck	Monomer
Metakrilik asit	Merck	Monomer
Stiren	Merck	Monomer
n-Butil akrilat	Merck	Monomer
Divinil benzen	Merck	Çapraz bağlayıcı
Arsenazo(III)	Merck	Reaktif
1,4 Dioksan	Merck	Solvent
Metanol	Merck	Solvent
Hidroksil amonyum klorür	Merck	Reaktif
Sodyum hidroksit	Merck	Reaktif

5.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada uranyumun tayini için **Hach-Lange marka DR 5000 model UV-VIS spektrofotometre (Kyoto, Japan)** kullanıldı. Arsenazo-III ile kompleksinin tayini için 653 nm'de çalışıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi.

Çözeltilerin pH ölçümleri için **Consort Marka C931 Model dijital pH metre** kullanıldı. Sentezlenen SAMB ve SAMB-Aox polimerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için

Perkin Elmer markalı 400 model FT-IR spektrometresi kullanıldı. Polimerin yüzeyi Erciyes Üniversitesi Taum bünyesinde bulunan **Zeiss markalı Gemini 500 model taramalı elektron mikroskopisi** ve Yozgat Bozok Üniversitesi araştırma laboratuvarı analiz cihazlarından **Panalytical marka Empyrean model XRD** ile yapıldı. Termal özellikler ise Erciyes Üniversitesi Taum cihazlarından **Perkin Elmer markalı diamond model TGA cihazı** ile belirlenirken, termomekanik özellikler ise **Perkin Elmer markalı DMA 8000 model DMA ve Mettler Toledo markalı SDTA 841 model TMA** ile yapıldı. Termomekanik özelliklerden camısı geçiş sıcaklığı ise Hitit Üniversitesi Hübtüam bünyesinde bulunan **Mettler – Toledo DSC 1 700 DSC cihazı** ile belirlendi.

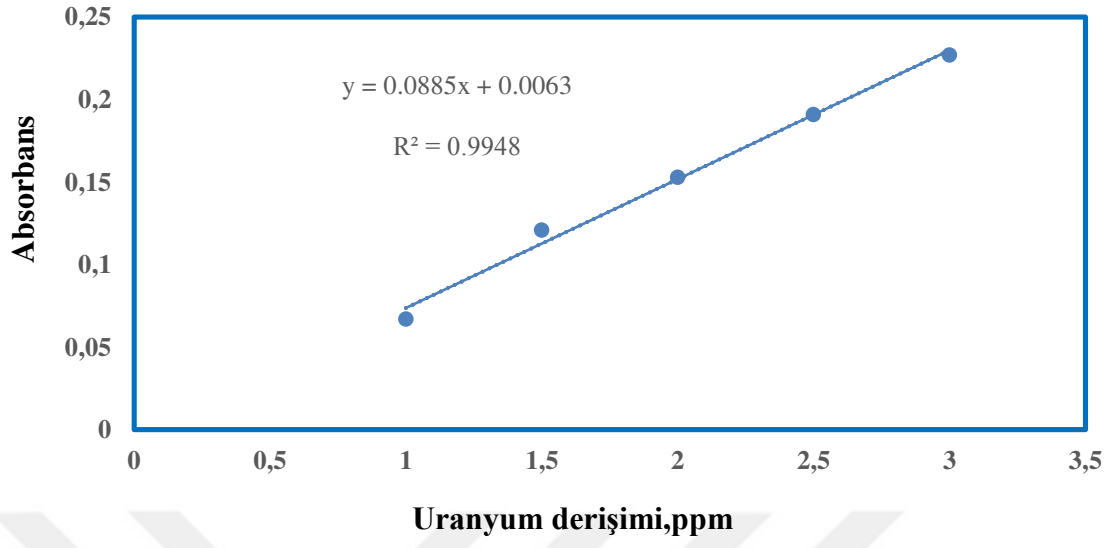
5.3. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi ve Uranyum Analizi

Katı faz ile zenginleştirmede batch yöntemi kullanılmıştır. SAMB-Aox adsorban olarak kullanılmış, uranyum analizinde arsenazo (III) ile spektrofotometrik yöntemle 653 nm.de tayin yapılmıştır (Khan, 2006).

Çalışma aralığı 0.2-1 ppm olarak belirlendi ve Şekil 5.1’de 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 gerçekleştirildi.

Tablo 5.2. 3 M HClO₄ için kalibrasyon grafiği

Derişim, ppm	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Absorbans	0,022	0,044	0,059	0,079	0,093



Şekil 5.1. 3M HClO₄ ile Kalibrasyon grafiğı,

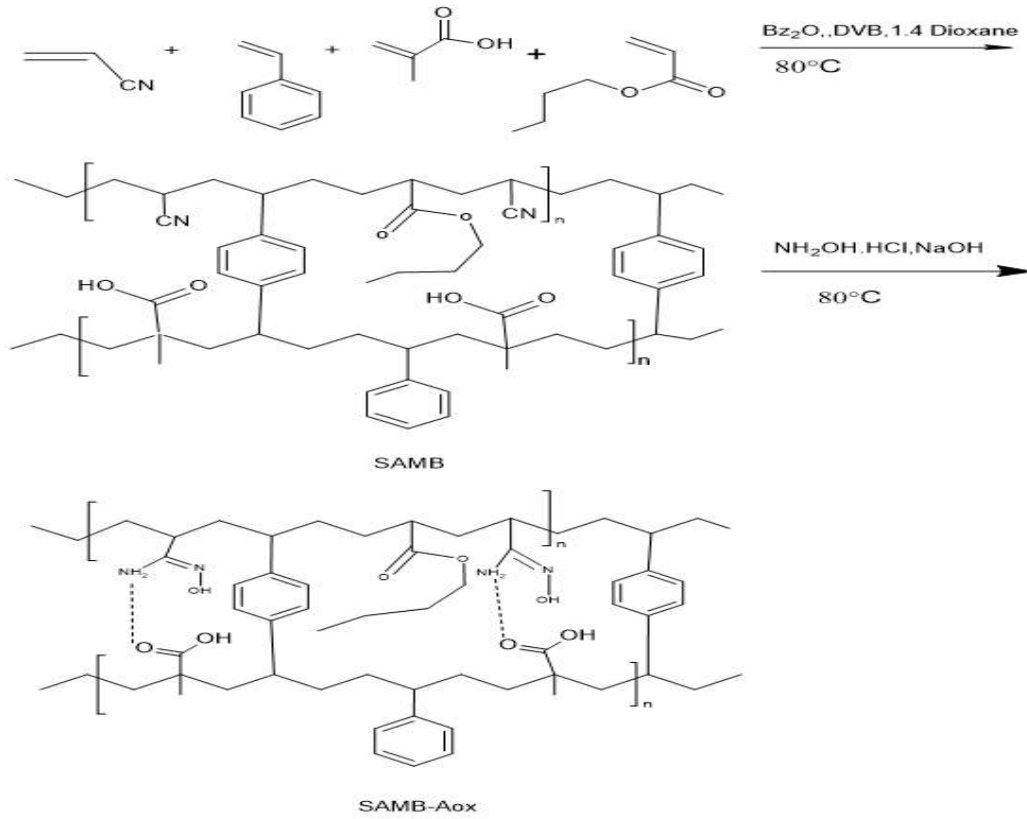
6. ISIYA DUYARLI YENİ BİR ŞEKİL HAFIZALI POLİMER SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

6.1. Isıya Duyarlı Şekil Hafızalı Polimerin Sentezi

Polimerleşmede çözücü olarak 1,4 dioksan, başlatıcı olarak (0,320 g) benzoil peroksit (BzO_2), monomer olarak akrilonitril (32 mL, 0,5 mol), metakrilik asit (16 mL, 0,19 mol), stiren (3,2 mL, 0,03 mol), n-butilakrilat (16 mL, 0,11 mol), çapraz bağlayıcı olarak divinil benzen (1 mL, 0,007 mol) kullanıldı. Tüm monomerler manyetik karıştırıcıda 1400 devirde bir saat boyunca karıştırıldı ve homojenizatörde 15000 devirde 30 dakika karıştırıldı. Manyetik karıştırıcıda tekraren 1400 devirde 30 dakika karıştırıldıktan sonra başlatıcı, benzoil peroksit karışıma eklendi. Azot gazı ortamında 80 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırılmıştır. Oluşan polimer çözeltisi kalıplara dökülmüş ve oda sıcaklığında 3 gün boyunca kurutulmuş ve ultra saf su ile yıkanmıştır. Poli (akrilonitril- ko- metilakrilik asid- ko- divinilbenzen- ko- stiren- ko- n-butil akrilat) (SAMB) sentezlendi. 7,6 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 100 mL metanolde çözüldü. 4,4 g NaOH 20 mL saf suda çözülerek yavaş yavaş ilave edildi. Oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Çözeltinin pH'sı 7'ye ayarlandı. 15 g SAMB polimeri 80 °C'de 24 saat karıştırıldı. Süzülerek saf suda yıkandı ve kurutuldu.

Tablo 6.1. SAMB'nin mol oranları

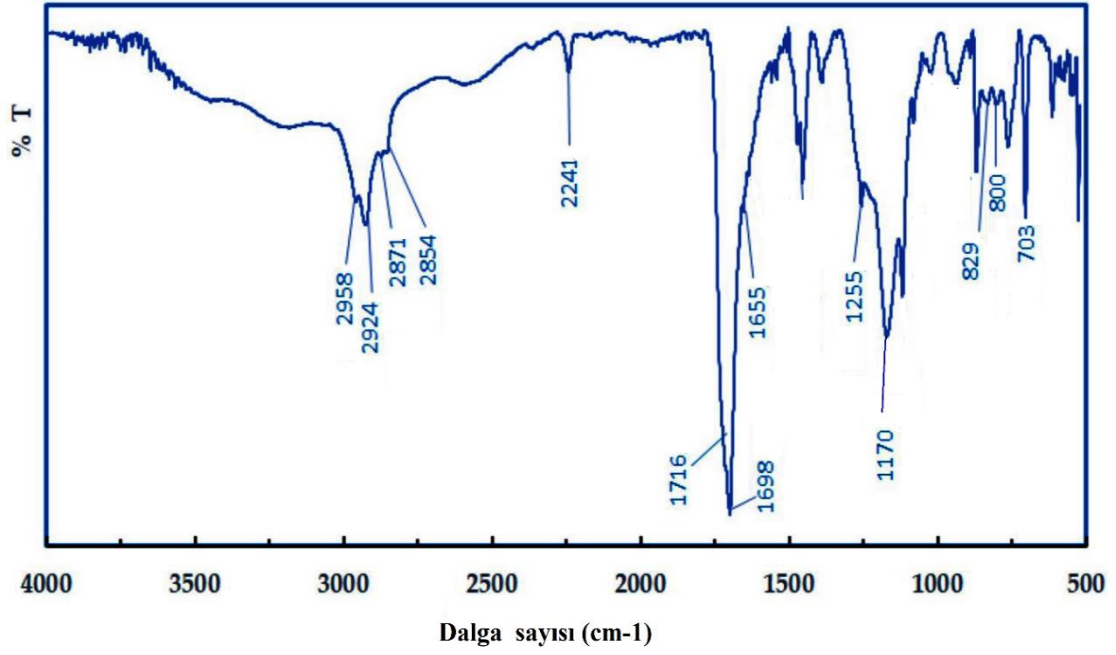
SMP	Akrilonitril, %	Metakrilik Asit, %	Stiren, %	N-Butil akrilat, %	Divinil Benzen, %
SAMB	59,70	22,70	3,58	13,10	0,84



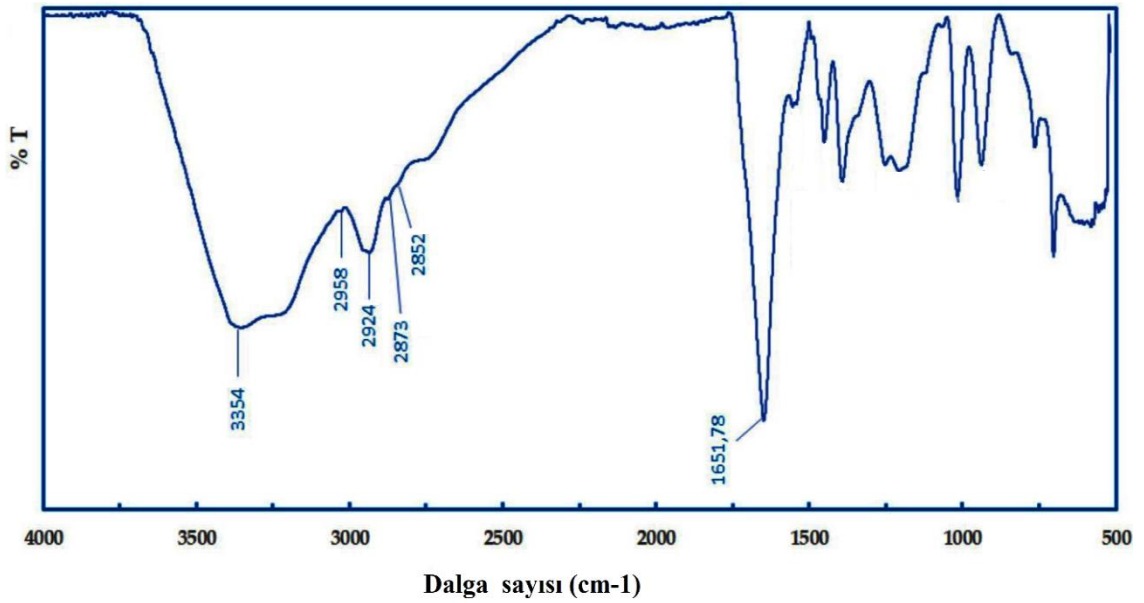
Şekil 6.1. SAMB ve SAMB-Aox polimerlerinin sentezinin şematik gösterimi

6.2. Polimerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada SAMB ve SAMB-Aox'in moleküler yapısı FT-IR spektroskopisi kullanılarak incelendi. SAMB'nin Şekil 6.2'de verilen simetrik ve asimetrik -C-H bağlarına ait 2871 cm^{-1} - 2854 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} ve 2958 cm^{-1} , aromatik -C-H bağlarına ait 703 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} and 829 cm^{-1} pikler ise divinilbenzen ve stiren ile ilgilidir. 2241 cm^{-1} 'de görülen $\text{-C}\equiv\text{N}$ piki yapıda akrilonitrilin varlığını göstermektedir. Metakrilik asidin karbonil grubu ve n- butilakrilatın ester grubu 1716 cm^{-1} ve 1655 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. N-butilakrilat -C-C-O , -C-C-C , -O-C-C titreşimlerinin varlığı 1255 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} 'deki pikleri ile ortaya kondu. $3100\text{ -}3600\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir karboksilik -O-H gerilme piki gözlenmiştir. -N-H piki, amidoksimlenme sonrası bu piklerde çakışmaların mevcut olduğu görüldü. -N-H pikinin ortaya çıkması ve 2241 cm^{-1} 'de uzanan $\text{-C}\equiv\text{N}$ pikinin tamamen kaybolması, SAMB'nin başarılı bir şekilde amidoksimlendiğini gösterdi.



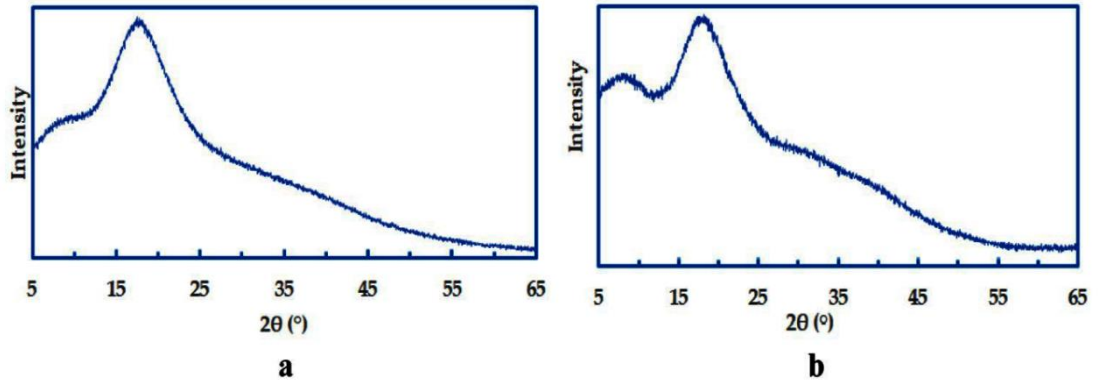
Şekil.6.2. SAMB'nin FTIR spektrumu



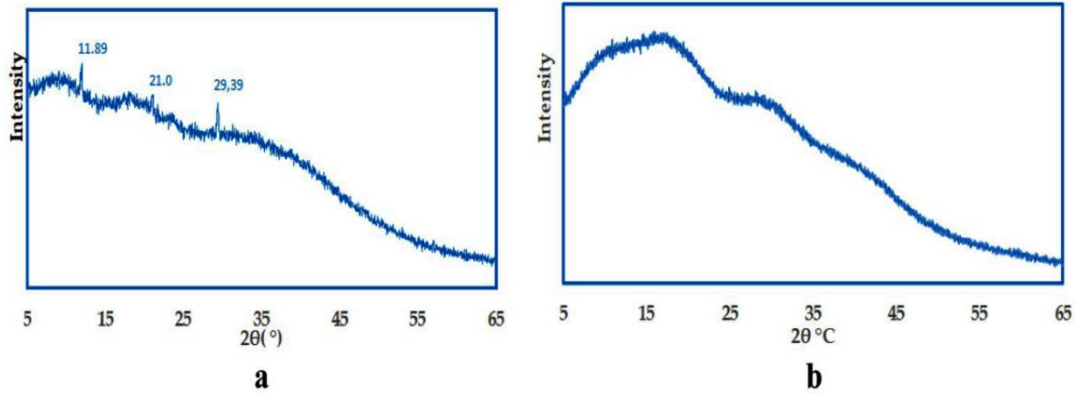
Şekil 6.3. SAMB-Aox'in FTIR spektrumu

SAMB ve SAMB-Aox'un yapısını belirlemek için XRD kullanıldı. Şekil 6.4'de görüldüğü gibi $2\theta = 7.42^\circ$, $2\theta = 18.42^\circ$ 'de iki adet geniş pikin oluştuğu görüldü ve $d_{001}(A^\circ)$ katman aralığı değerleri $11.89 A^\circ$, $4.81 A^\circ$ bulundu. Şekil hafıza özelliği verildikten sonra bu bu değerler $2\theta = 8^\circ$, $2\theta = 18.05^\circ$ ve $10.84 A^\circ$, $4.90 A^\circ$ 'ye kaymıştır. SAMB'nin amidoksimlenmesi sonrası $2\theta = 17.7^\circ$, $2\theta = 31^\circ$ 'de çoklu geniş pikler görülmüş hatta şekil 6.5'de verildiği gibi, $2\theta = 11.892^\circ$, $2\theta = 21^\circ$, $2\theta = 29.39^\circ$,

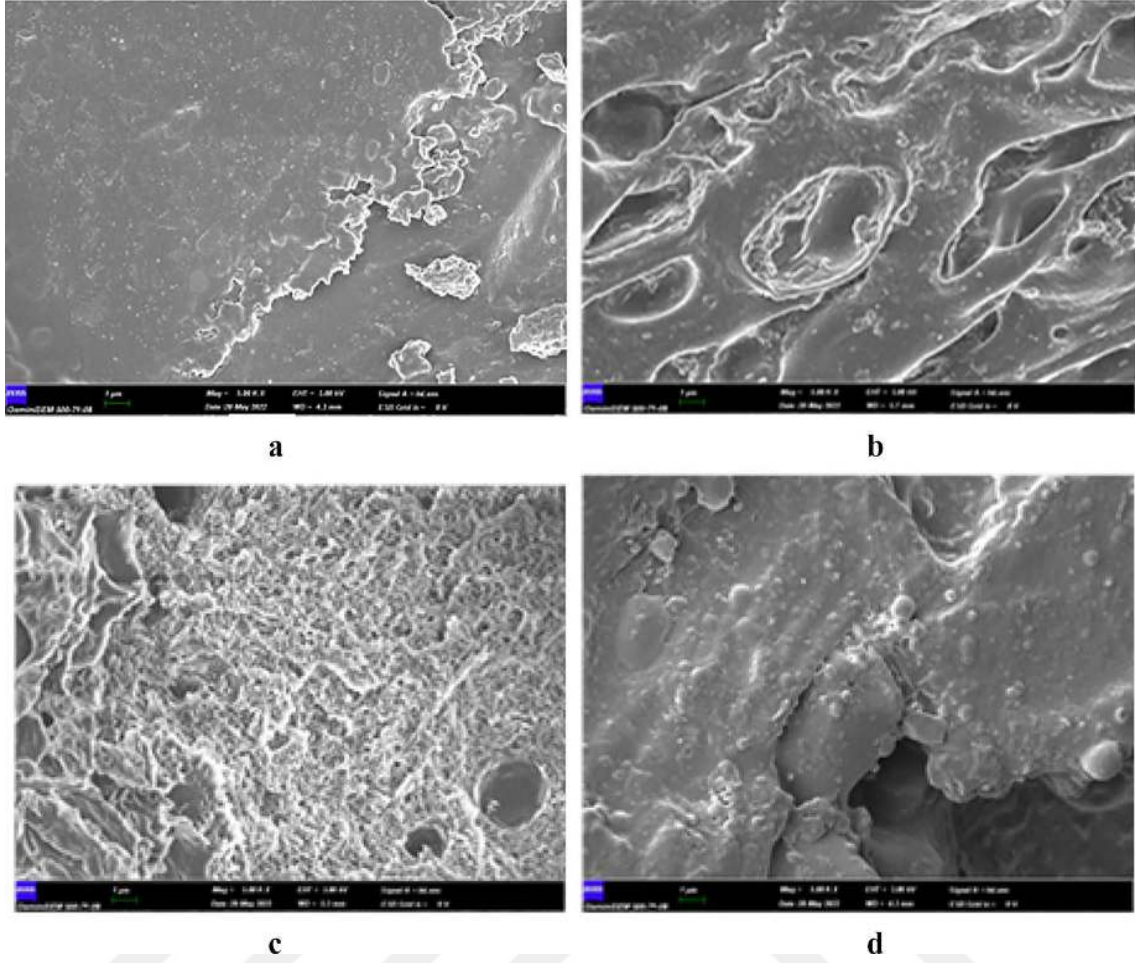
küçük kristal fazları oluşmuştur. Amorf piklerin katmanlar arası uzaklıkları 5 Å° , 2.97 Å° olarak ölçülmüş, kristaller arası uzaklıklar ise 7.41 Å° , 4.2 Å° , 3.03 Å° olarak ölçülmüştür. Şekil hafızalı programlama öncesi ve sonrası arasında anlamlı bir fark yok gibi görünse de 2θ değerleri ve fazlar arası mesafeler hesaplandığında faz ayrımlarının olduğu görülmektedir. Geniş bir küt kırınım eğrisine sahip oldukları görülmekle birlikte, kristal yapının boyutunun küçük olması, amorf yapının yoğun olması veya kristal yapının amorf yapı içinde dağılmış olması ihtimalinden kaynaklanabilir. XRD değerleri TMA'daki bulgularla desteklenmektedir (Canbay vd. 2021).



Şekil 6.4. SAMB'nin XRD spektrumu a) SMP-Programlanmamış b) SMP-Programlanmış



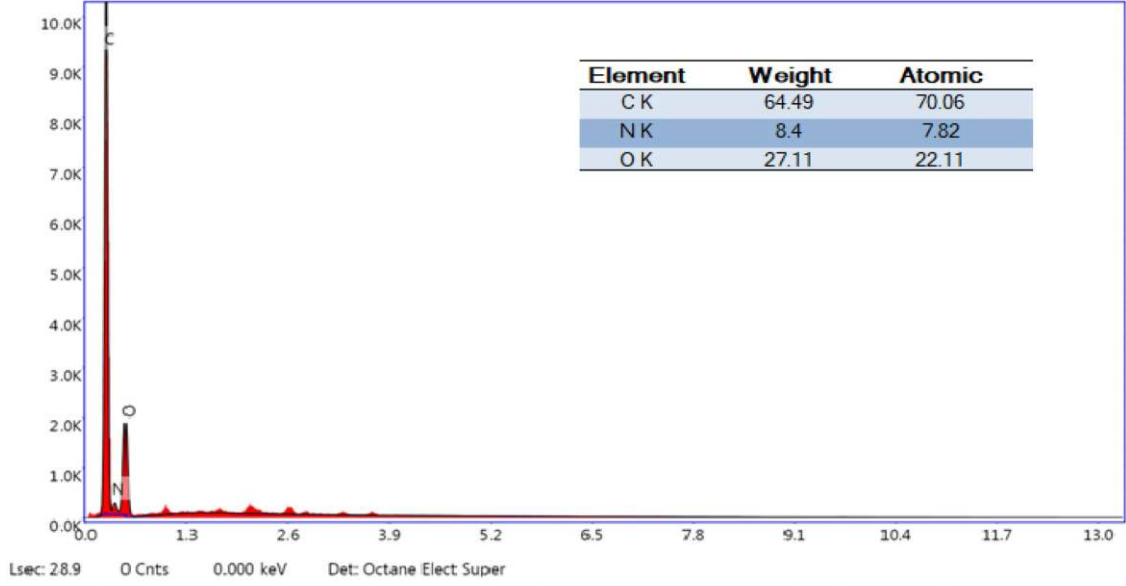
Şekil 6.5. SAMB-Aox'in XRD spektrumu a) Programlanmamış b) Programlanmış



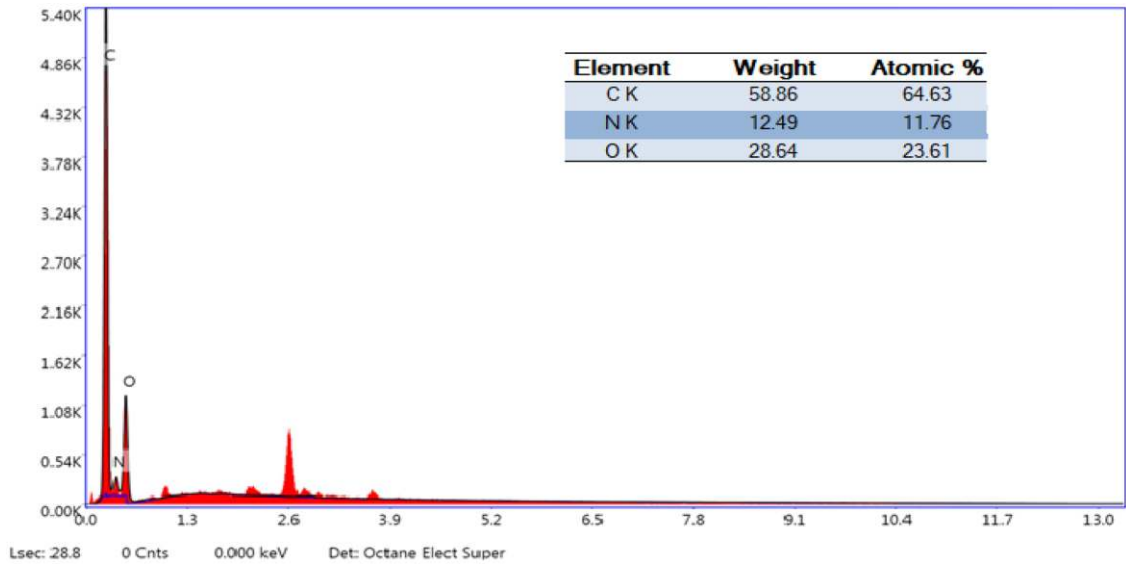
Şekil 6.6. SEM digital görüntüleri a) SAMB-SMP Programlanmamış 5000X b) SAMB-SMP programlanmış 5000X c) SAMB-Aox'in SMP programlanmamış 5000X, d) SAMB-Aox- SMP programlanmış 5000X

Bu, TMA analizinde Şekil 6.14'de görülen 55 °C'ye kadar tersine çevrilebilir bir elastik bölgenin varlığının ve bu alandan sonra meydana gelen büzülmenin kısmi bir kristalin alana, mikrokristalin fazlara sahip olabileceğini gösterir. Aynı durumda, Şekil 6.14.a'da mikrokristal bir yapı vardır, ancak 142 °C'den sonra gözlenen büzülme de $2\theta = 11,92^\circ$, $2\theta = 21^\circ$, $2\theta = 29,37^\circ$ 'de görülen kristal yapının varlığını desteklemektedir. SAMB-Aox'in şekil hafızası özelliği verildiğinde mikrokristal fazların kaybolduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde, SAMB'nin yüzeyinin bir bölümü (Şekil 6.6'da) düzgün bir yüzey olarak görülürken, diğer bölümünün düzensiz olduğu görülmektedir. SAMB, şekil hafıza özelliği için programlandığında, gözenekli bir yüzey özelliği görüldü. SAMB'nin amidoksimasyonundan sonra SAMB-Aox'un yüzeyi süngerimsi hale geldiği SAMB-Aox'un yüzeyinde bir artış olduğu gözlemlendi. Son resimlerde, SAMB-Aox ayrıca şekil hafıza özelliği için programlandığında Şekil 6.6.d'daki gibi

düzensiz bir yüzeye dönmüş oluğu görüldü. SEM görüntülerinde görülen fazların durumu ile XRD spektrum sonuçları uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6). Kopolimerin bileşimi hakkında temel bilgileri elde etmek için EDAX Analizi yapıldı. Şekil 6.6.a ve c’de 3 farklı nokta rastgele seçilmiştir. SAMB'deki azot miktarı %8,4 iken, amidoksimlenme sonrası bu miktar %12,49'a yükselmiştir. Oksijen miktarı SAMB'de %27,11 iken, SAMB-Aox'ta bu oran %28,64'tür (Şekil 6.7 ve Şekil 6.8) (Wagermaier vd., 2010).



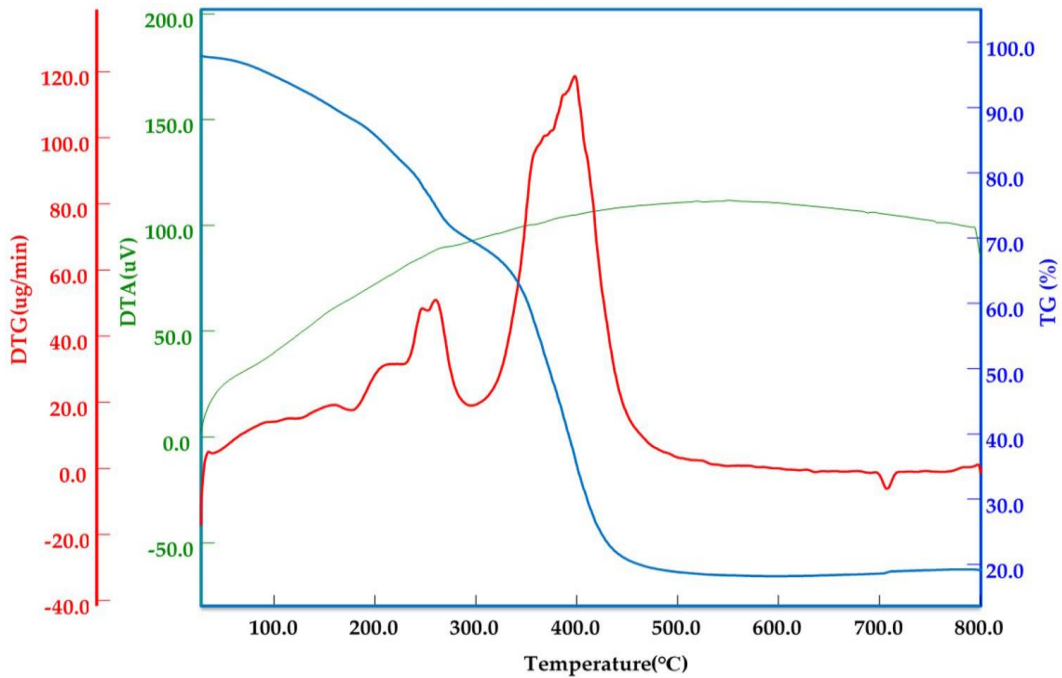
Şekil 6.7. SAMB’nin SMP-programlanmamış EDAX analiz spektrumu



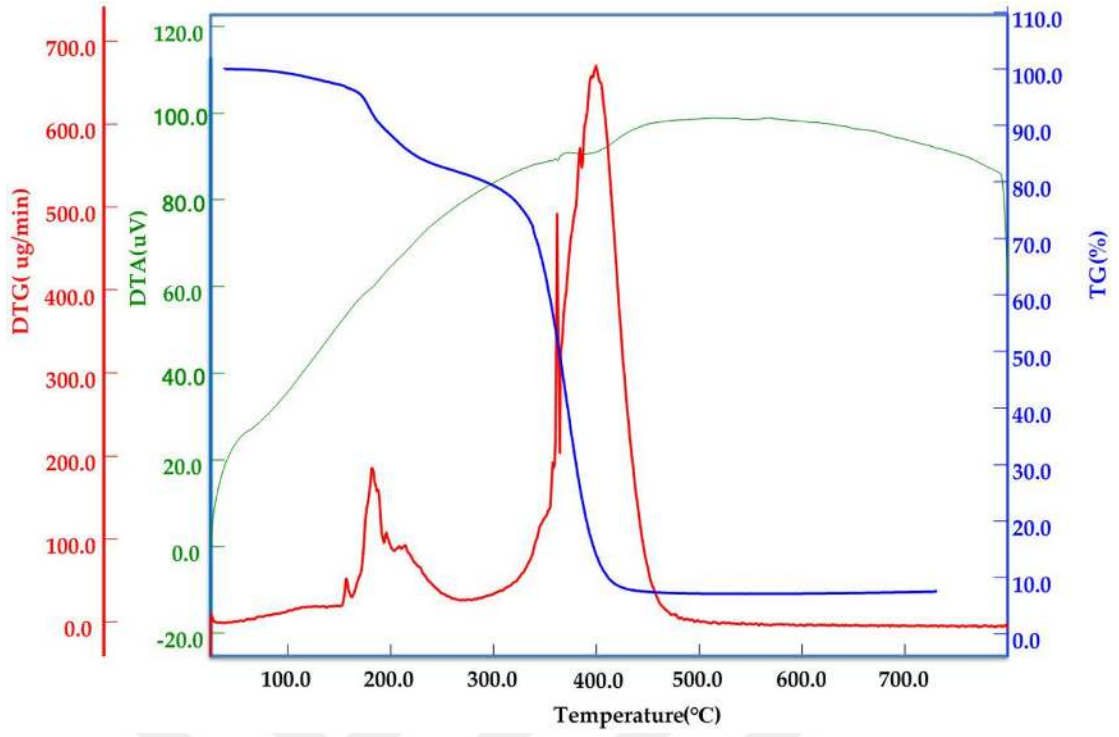
Şekil 6.8. SAMB-Aox’in SMP-Programlanmamış EDAX analiz spektrumu

6.3. SAMB ve SAMB-Aox'ın Termomekanik ve Termal Özellikleri

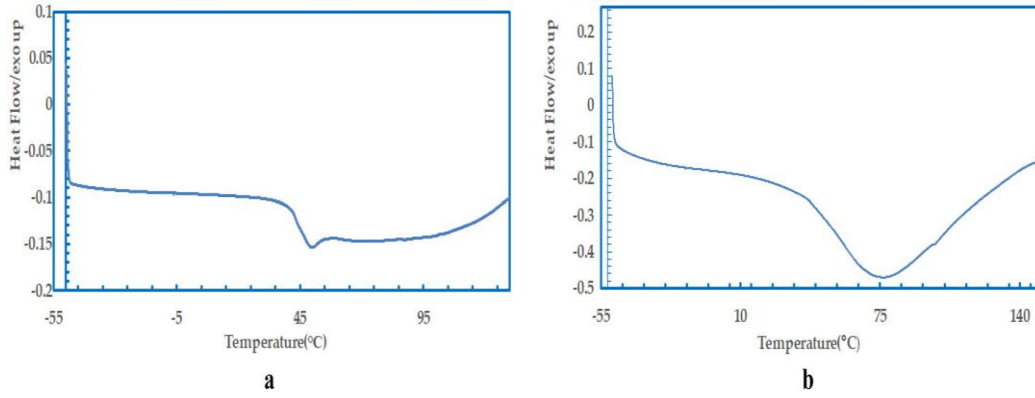
Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'de verilen TG/DTG termogramları SAMB-Aox'un termal olarak SAMB'den daha kararlı olduğunu göstermektedir. Amidoksimlenmiş polimerin termal kararlılığın arttığı gözlemlendi. SAMB'nin DSC spektrumları, Şekil 6.9'da amidoksimlenmiş olandan daha erken yumuşamaya başladığını açıkça göstermektedir. N-H'nin hidrojen bağı ve metakrilik asit ve n-bütül akrilatın karbonil grupları nedeniyle, SAMB-Aox'un cam sıcaklığı SAMB'den daha yüksektir. Camı geçiş sıcaklıkları, Şekil 6.11'de görüldüğü gibi DSC spektrumunda açıkça gösterilmiştir. Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de görüldüğü gibi, SAMB ve SAMB-Aox deformasyon sıcaklıklarından önce iki maksimum bölge olmasına rağmen, pikin maksimum değeri Tg olarak değerlendirildi ve diğeri küçük pik ise Şekil 6.14.a'da -31°C 'de ve Şekil 6.12.a ve Şekil 6.13.a'da -20°C civarında görüldüğü gibi polimer zincirlerinin oryantasyonu ve moleküler içi hareketlerin başlangıcı olarak değerlendirildi. SAMB'nin camı geçiş sıcaklığı DMA ile $47,5^{\circ}\text{C}$ ve DSC ile 45°C olarak belirlendi. SAMB-Aox'un camı sıcaklığı da Tablo 6.2'de belirtildiği gibi DMA ile 70°C ve DSC ile 75°C olarak belirlendi (Wagermaier, 2010; Merlin, 2007).



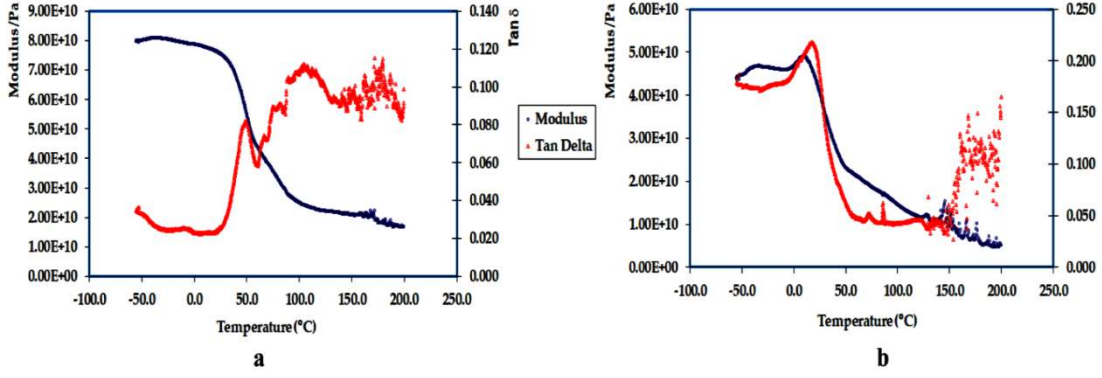
Şekil 6.9. SAMB'nin TG/DTG/DTA spektrumu



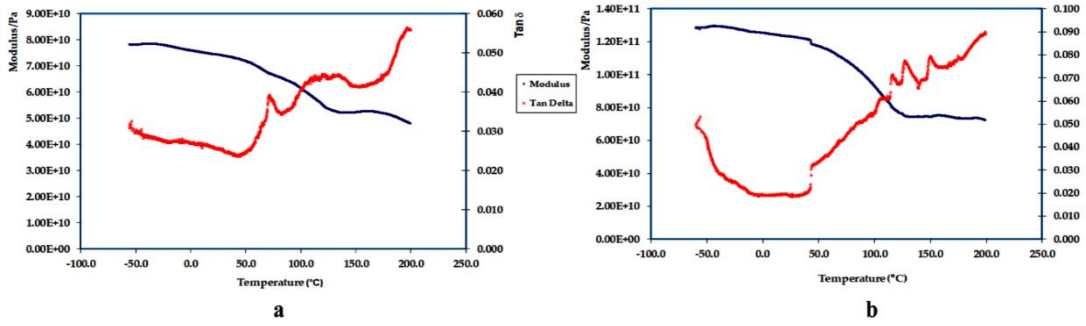
Şekil 6.10. SAMB-Aox'ın TG/DTG/DTA spektrumu



Şekil 6.11. a) SAMB'nin b) SAMB-Aox'ün DSC spektrumu

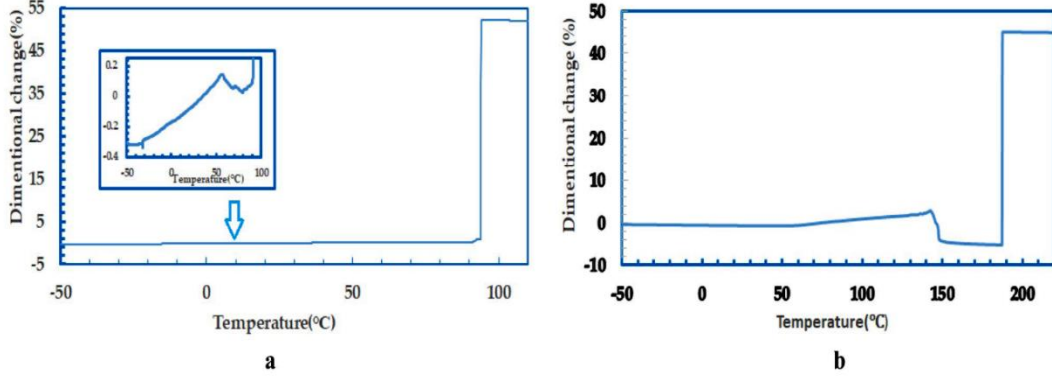


Şekil 6.12. a) SMP Programlanmamış b) SMP Programlanmış SAMB'nin depolama modülü



Şekil 6.13. a) SMP Programlanmamış b) SMP Programlanmış SAMB-Aox'ın depolama modülü

Termomekanik özellikler, Şekil 6.14'de belirtildiği gibi azot ortamı kullanılarak 5 °C artış ve 0,05 N/dk kuvvetle -50 °C /220°C arasında ölçülmüştür. SAMB polimeri -50 °C /90 °C sıcaklık aralığında termal olarak kararlı olmasına rağmen, bu aralık genişletildiğinde -31 °C ile 55 °C aralığında geri kazanılabilen geri dönüşümlü elastik bir bölgenin mevcut olduğu görülmektedir. 55 °C ile 80 °C arasında, amorf bölgenin küçük bir kristal yapıya dönüşmesi nedeniyle büzülme gözlemlendi. TG ve TMA analizlerinden de polimerin 80 °C 'den sonra bozulduğu görülmektedir. SAMB-Aox polimeri için 142 °C 'ye kadar termal olarak kararlıdır. 50 °C ile 142 °C arasında geri kazanılabilen geri dönüşümlü elastik bir bölge varken, 142 °C 'den sonra polimerde bozulmalar olduğu için çekme ve uzama nedenlerini sorgulamaya gerek yoktur (Chang, 2008).



Şekil 6.14. a) SAMB b) SAMB-Aox'ün TMA analizi

6.4. SAMB Ve SAMB-Aox'un Şekil Hafıza Özellikleri

SAMB ve SAMB-Aox'un şekil hafızası özellikleri incelendi. SAMB'nin geçiş sıcaklığı, T_{trans} 'ı SAMB'nin camsı geçiş sıcaklığı ($T_{g,SAMB} = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$) olarak belirlendi ve SAMB-Aox'un geçiş sıcaklığı da SAMBAox'un camsı geçiş sıcaklığı ($T_{g,SAMB-Aox} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$) olarak belirlendi. SAMB, sulu bir ortamda, deformasyon sıcaklığı olan T_{high} 65°C 'ye kadar ısıtıldı. T_{low} her zaman T_g 'den daha düşüktür ve bu durum geri kazanım tepkisine bağlı olarak T_g 'nin üstünde ve altında seçilebilir. Bu ısıtılmış durumda SAMB'nin sıcaklığı sabit tutuldu ve yumuşayan polimer kuvvet uygulanarak deforme edildi ve Şekil 6.15'de verildiği gibi şekillendirildi. Daha sonra uygulanan kuvvet kaldırılmadan SAMB T_{low} olarak $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. Daha sonra uygulanan kuvvet kaldırıldı. SAMB, 65°C 'ye yeniden ısıtıldı. SAMB 9 saniyede orijinal şekline kavuştu. Yukarıda açıklanan mekanizmada belirtildiği gibi, SAMB-Aox'un şekil hafıza özelliği $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de belirlendi. Şekil hafıza özelliği eğilme testi ile incelendi (Wagermaier,2010). Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da görüldüğü gibi SAMB ve SAMB-Aox'un şekil hafızası özelliklerinin analizlerinde şeklin geri kazanımı SAMB'nin amidoksimasyonu ile %76'dan %33'ye düştüğünü gözlemlendi. Bu şeklin geri kazanım performansının, kopolimerin kimyasal bileşimine ve polimer zincirlerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki bağlara, yani SAMB-Aox zincirlerindeki $-\text{NH}_2$ fonksiyonel grupları ile $-\text{C}=\text{O}$ fonksiyonel grupları arasındaki hidrojen bağlarının gücünün etkisine bağlı olduğunu göstermektedir.

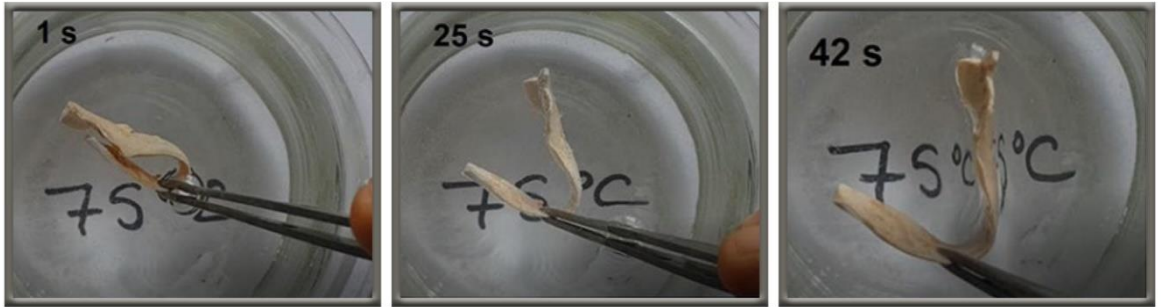
Tablo 6.2. Polimerin içeriği ve SAMB and SAMB-Aox'nin ısıt özellikleri

Polimerler	Katı Faz(%) ^a	Yumuşak faz(%) ^a	T _g (°C) ^b	T _g (°C) ^c	T _{trans} (°C)
SAMB	% 72,89	27,11	45	47,5	45
SAMB-Aox	% 71,36	28,64	75	70	75

^a Polimerin kopolizasyonu EDAX-Analizi ile belirlenmiştir., Katı Faz: Akrilonitril, Divinilbenzen, Stiren, Yumuşak Faz: Metakrilik asid, n-butil akrilat ^b DSC analizi ile belirlenmiştir. ^c DMA analizi ile belirlenmiştir.



Şekil 6.15. SAMB'nin şekil hafızası davranışlarını gösteren bir dizi fotoğraf



Şekil 6.16. SAMB-Aox'in şekil hafızası davranışlarını gösteren bir dizi fotoğraf

Amidoksimlenmiş SAMB, termal olarak daha kararlı ve daha dirençli olup, SEM görüntülerinde görüldüğü gibi daha gözenekli bir polimer yüzeyi elde edildi. Polimerin yüzey alanı arttı. SAMB amidoksimlendiğinde, -CN, siyanür grubu -CN₂H₂O akrilamidoksim grubuna dönüştü ve bu gruptaki nitril grubunun polimer zincirindeki karboksilik ve ester gruplarındaki -CO bağları ile etkileşmesiyle oluşan hidrojen bağlarının şekil hafıza özelliğine etkisi açıkça görüldü. Şekil hafızası özelliğinden sonra SAMB'nin şekil geri kazanımı %76 olurken, SAMB-Aox'un %33'te kaldı. Buradaki düşüşün nedeni, yarı kristal SAMB-Aox'un polimer zincirleri arasındaki bu hidrojen bağlarının etkisiyle şekil hafıza özelliği programından sonra tamamen amorf bir yapıya dönüşmesi olarak ifade edilebilir. Bazı araştırmacılar bunu sert faz için durağan faz ve yumuşak faz için tersinir faz olarak ifade etmektedir. Her iki faz da faz değişimleriyle

ilgilidir. Sert alan, sabit faz, polimerik zincir ve kimyasal ve fiziksel çapraz bağlı noktaların birbirine karışması ile ilgiliyken, yumuşak faz, tersinir faz, kristalleşme ve H-bağı gibi fiziksel olaylarla ilgilidir (Merlin, 2007). Bu çalışmada, sert bölge, divinilbenzenin kimyasal çapraz bağlanması ve akrilonitril zincir ve stiren zincirlerinin dolaşıklığıdır. Yumuşak alan, n-bütillakrilatın amorf bölgesidir ve metakrilik asit ve akrilamidoksimin –O-H ve –N-H grubundaki hidrojenin n-bütillakrilatın karboksilik grubu içindeki oksijen ile etkileşmesiyle oluşan H-bağı ile ilgilidir.

SAMB'nin bileşimi, sert faz ve yumuşak faz oranı EDAX analizi ile belirlendi. Yumuşak faz tahmini metakrilik asit ve n-bütillakrilattan, sert faz ise akrilonitril, divinil benzen ve stirenden oluşur. Sert faz, sabit fazdan oluştururken, yumuşak faz anahtarlama görevini üstlenir. Tablo 6.2'de görüldüğü gibi SAMB'nin sert faz oranı %72,89 iken, yumuşak faz oranı %27,11, SAMB-Aox'un sert faz oranı %71,36 ve yumuşak faz oranı %28,64'tür. SAMB-Aox'un yumuşak fazının artması çok ilginçtir ancak şaşırtıcı bir sonuç olarak reaksiyona giren metakrilik asit ve/veya n-bütillakrilat miktarının artmasına karşın amidoksimasyon ile polimer üzerindeki azotun artması anlaşılır bir durumdur. Bu durum polimer üzerinde şekil hafıza özelliklerinde azalma olarak da değerlendirilebilir.

6.5. SAMB-Aox'ın Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı

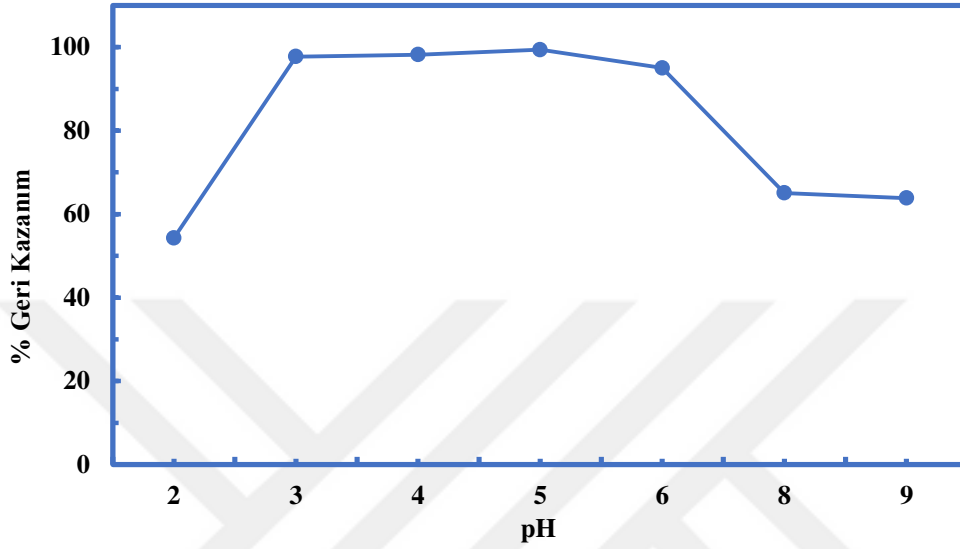
6.5.1. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 100 mL 25 µg uranyum içeren model çözeltiler değişik pH'lara tamponlandı. (Asidik Bölge için: $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ Bazik Bölge için: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) Hazırlanan model çözeltilere 6 g SAMB-Aox polimeri ilave edilerek üç boyutlu karıştırıcı üzerinde 200 dakika karıştırıldı. Bu çözeltilerden akıllı polimer süzülerek ayrıldı ve 3 M HClO_4 ile 40 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 100 dakika karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo(III) ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.3'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanım değeri pH:5'de elde edildi.

Tablo 6.3. SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine pH'ın etkisi

*pH	2	3	4	5	6	8	9
% Geri Kazanım	54,30±2,71	97,74±2,35	98,19±0,78	99,38±1,07	95,02±1,36	65,06±3,61	63,86±2,76

(*N=3, U(IV): 25 µg)



Şekil 6.17. SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine pH'ın etkisi

Parametreler:

Örnek Hacmi : 100 mL Örnek Temas Süresi: 200 dk

Elüent Türü : 3 M HClO₄ Elüent Hacmi : 40 mL Elüent Temas Süresi: 200 dk

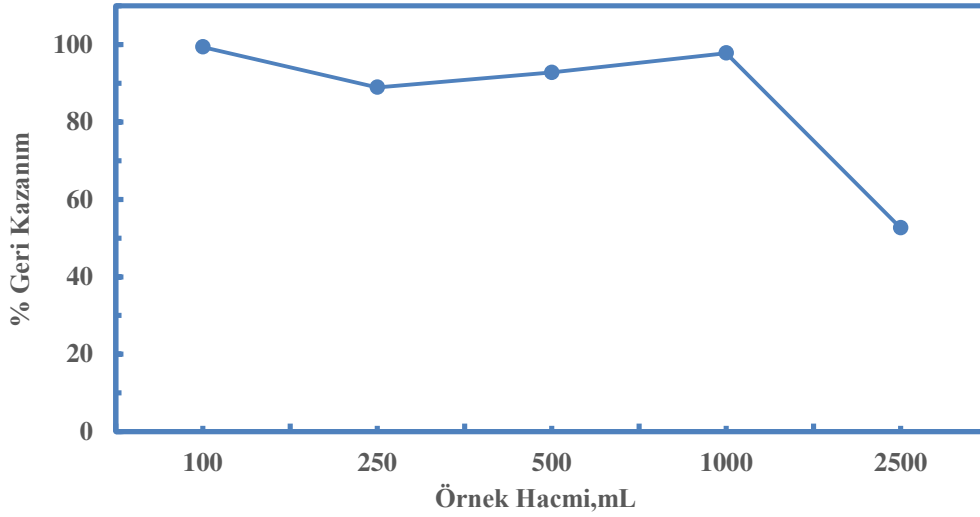
6.5.2. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacmi'nin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için 25 µg uranyum içeren farklı hacimlerde model çözeltiler hazırlanarak pH:5'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere 6 g SAMB-Aox polimeri ilave edilerek üç boyutlu karıştırıcı üzerinde 200 dakika süreyle karıştırıldı. Bu çözeltilerden SAMB-Aox süzülerek ayrıldı ve 3 M HClO₄ ile 40 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 100 dakika karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo(III) ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.4'de verilmiştir. 1000 mL örnek hacminde kantitatif geri kazanım değerleri elde edildi.

Tablo 6.4. SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek hacmi'nin etkisi

*Örnek Hacmi, mL	100	250	500	1000	2500
% Geri Kazanım	99,38±1,07	88,95±0,95	92,81±1,66	97,79±1,66	52,63±2,28

(*N=3, U(IV): 25 µg)



Şekil 6.18. SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek hacmi'nin etkisi

Parametreler:

pH : 5 Örnek Temas Süresi : 200 dk
Elüent Türü : 3 M HClO₄ Elüent Hacmi : 40 mL Elüent temas Süresi: 100 dk

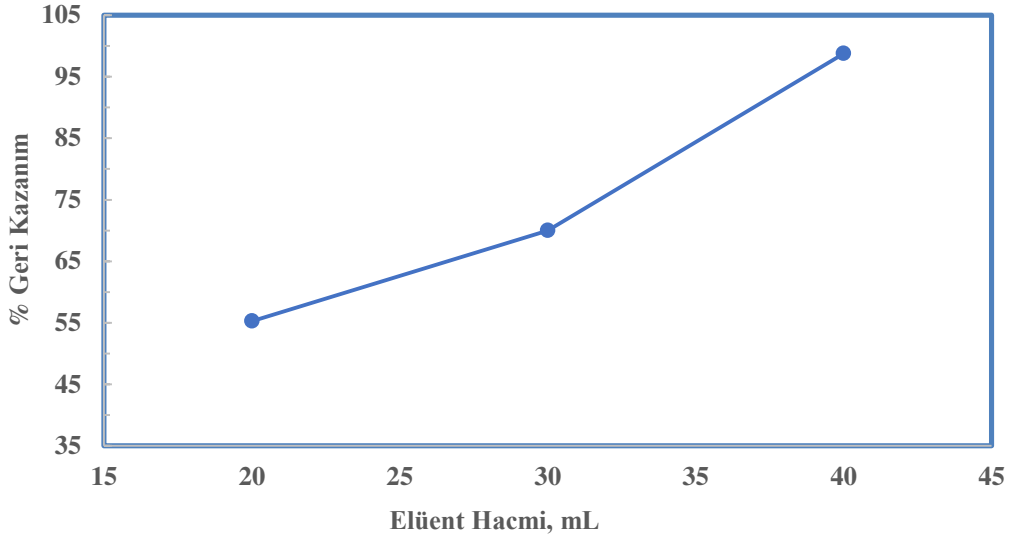
6.5.3. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacmi'nin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 100 mL 25 µg uranyum içeren model çözeltiler pH:5'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere 6 g SAMB-Aox polimeri ilave edilerek üç boyutlu karıştırıcı üzerinde 200 dakika karıştırıldı. Bu çözeltilerden polimer süzülerek ayrıldı ve 3 M HClO₄ ile 20-30-40 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 100 dakika karıştırıldı. Model çözeltilerin bir kısmı alınarak 1 mL arsenazol(III) ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.5'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanım değeri 40 mL 3 M HClO₄ kullanıldığında elde edildi.

Tablo 6.5. SAMB-Aox polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent hacmi'nin etkisi

*Elüent Hacmi, mL	20	30	40
% Geri Kazanım	55,26±3,95	70,00±5,00	98,77±2,14

(*N=3, U(IV): 25 µg)



Şekil 6.19. SAMB-Aox polimeri ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent hacmi'nin etkisi

Parametreler:

pH : 5 Örnek Hacmi : 100 mL Örnek Temas Süresi : 200 dk

Elüent Türü : 3 M HClO₄ Elüent Temas Süresi: 100 dk

6.5.4. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Temas Süresi'nin Etkisi

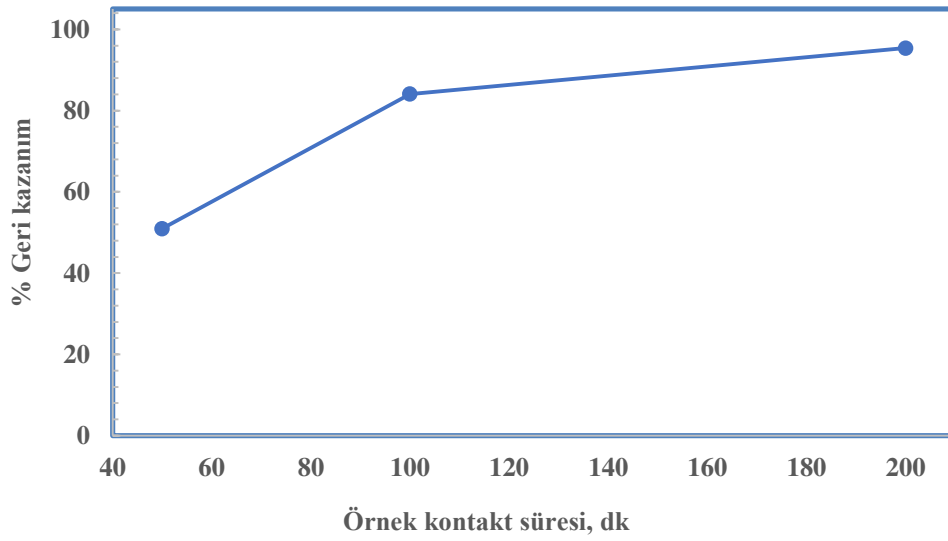
Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 100 mL 25 µg uranyum içeren model çözeltiler pH:5'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere farklı miktarlarda SAMB-Aox polimeri ilave edilerek üç boyutlu karıştırıcı üzerinde farklı sürelerde karıştırıldı. Bu çözeltilerden polimer süzülerek ayrıldı ve 3 M HClO₄ ile 40 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 100 dakika karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo(III) ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı.

Geri kazanım değerleri Tablo 6.6’da verilmiştir. Uranyumun kantitatif geri kazanım değeri 200 dakikada elde edildi.

Tablo 6.6. SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek temas süresi’nin etkisi

*Örnek Temas Süresi, dk	50	100	200
% Geri Kazanım	46,50±2,21	84,08±6,89	95,40±1,99

(*N=3, U(IV): 25 µg)



Şekil 6.20. SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine örnek temas süresinin etkisi

Parametreler:

pH : 5 Örnek Hacmi : 100 mL

Elüent Türü : 3 M HClO₄ Elüent Hacmi : 40 mL Elüent Temas Süresi: 100 dk

6.5.5. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Temas Süresi’nin Etkisi

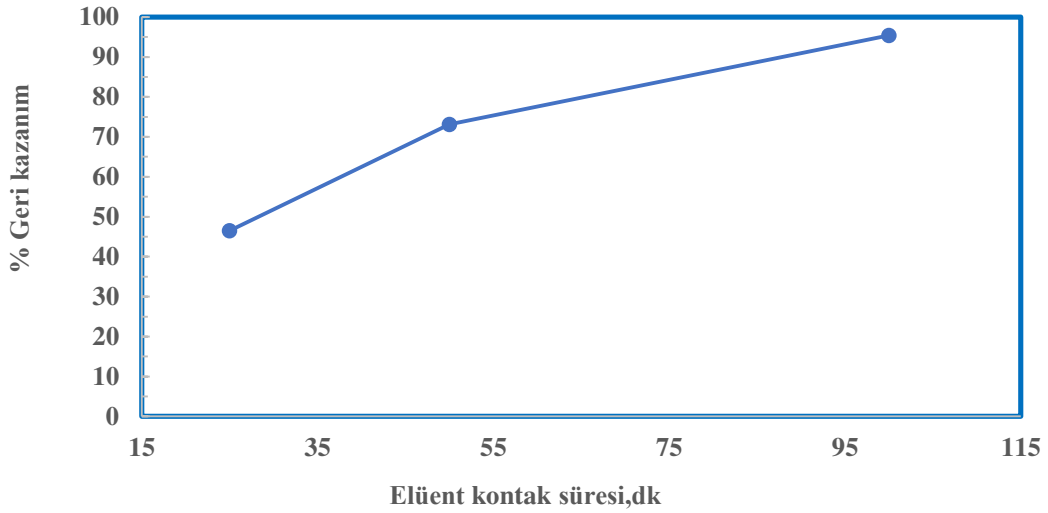
Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 100 mL 25 µg uranyum içeren model çözeltiler pH:5’e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere 6g SAMB-Aox polimeri ilave edilerek üç boyutlu karıştırıcı üzerinde 200 dakika süreyle karıştırıldı. Bu çözeltilerden polimerler süzülerek ayrıldı ve 3 M HClO₄ ile 20 mL’ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile farklı sürelerde karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL’si alınarak üzerine 1 mL arsenazo(III) ilave edildi ve 653 nm’de ölçümler alındı. Üç

paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.7’de verilmiştir. Uranyumun kantitatif geri kazanım değeri 100 dk ve üzeri değerlerde elde edildi.

Tablo 6.7. SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent temas süresi’nin etkisi

*Elüent Temas Süresi dk	25	50	100
% Geri Kazanım	46,50 ±1,10	73,11 ±0,60	95,40±1,99

(*N=3, U(IV): 25 µg)



Şekil 6.21. SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent temas süresi’nin etkisi

Parametreler:

pH : 5

Örnek Hacmi : 100 mL, Elüent Türü: 3 M HClO₄ Elüent Hacmi : 40 mL

6.5.6. SAMB-Aox İle Şekil Hafıza Özelliğinin Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Temas Süresi’nin Etkisi

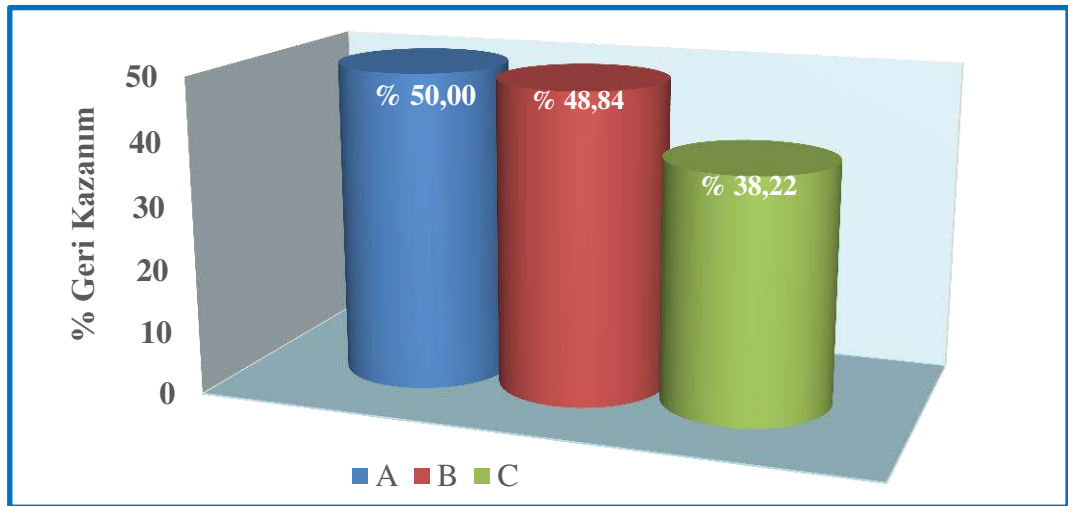
Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 100 mL 25 µg uranyum içeren model çözeltiler pH:5’e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere 6 g SAMB-Aox polimeri ilave edildi. Şekil hafıza programlaması ile şekil 6.16’da verildiği gibi

programlanarak geçici şekli verildi ve örnekler eklendi. Isıtıcı çalkalayıcıda 25 dakika ve 50 dakika süreyle karıştırıldı. Örnek 70 °C'ye kadar ısıtıldı. Elüsyon süresi 100 dakika çalışıldı. Süzülerek alınan polimerler 3 M HClO₄ 20 mL'ye tamamlandı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo(III) ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.8 ve Tablo 6.9'da verildi. SAMB-Aox'in uranyumun kantitatif geri kazanım değeri ısıtılmadan ve şekil hafızasız %38,22 elde edilirken, ısıtılarak ve şekil hafızasız polimerin uranyum geri kazanım değeri %48,84 olurken şekil hafıza özelliği verilen polimerin 70 °C'de kalıcı şeklini geri kazandığında uranyum geri kazanım değeri %50 olarak elde edildi. Adsorpsiyon süresi 25 dakika olarak yapılan çalışmada ve 50 dakika olan çalışmada şekil hafıza etkisi ile geri kazanım değerlerin bir miktar düşüş gözlemlendi.

Tablo 6.8. Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine 25 dakika adsorpsiyon süresi üzerine etkisi

* Örnek Temas Süresi, dk	A	B	C
% Geri Kazanım	50,00 ±2,01	48,84 ±2,10	38,22±3,10

(*N=3, U(IV): 25 µg), *Adsorpsiyon süresi: 25 dakika A- Isı ile şekil hafızasız SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi, B-Isı ile şekil hafızalı SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi, C-Isıtılmadan şekil hafızasız SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi

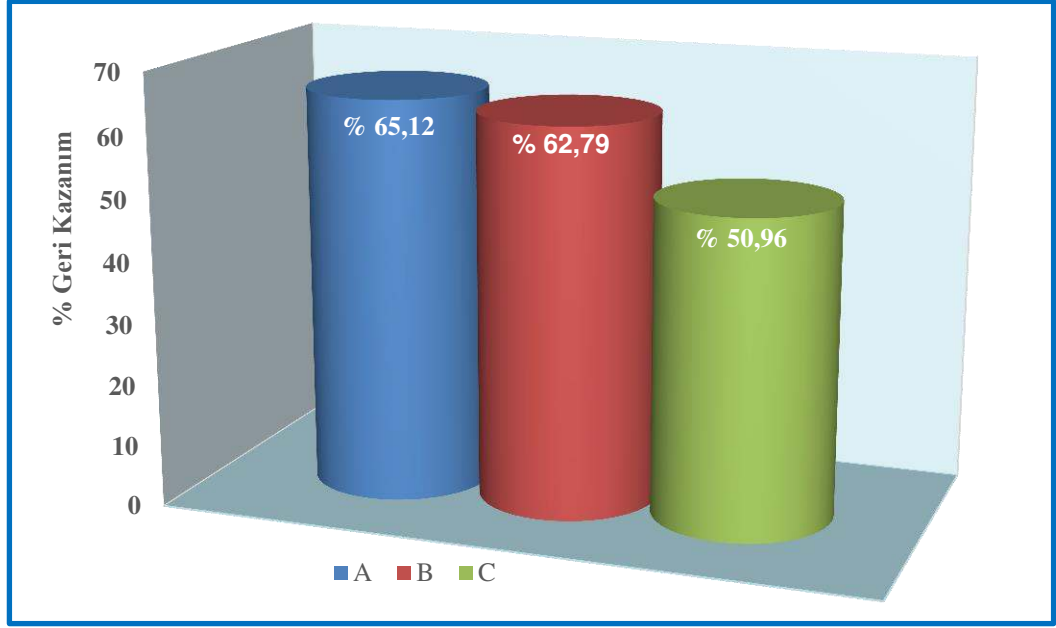


Şekil 6.22. Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine 25 dakika adsorpsiyon süresi üzerine etkisi, Adsorpsiyon süresi: 25 dakika A- Isı ile şekil hafızasız SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi, B-Isı ile şekil hafızalı

SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi, C-Isıtılmadan şekil hafızasız
SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi

Parametreler:

pH : 5 Örnek Hacmi : 100 mL Örnek Temas Süresi: 25 dk.
Elüent Türü : 3 M HClO₄ Elüent Hacmi : 40 mL Elüent Temas Süresi: 100 dk.



Şekil 6.23. Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine 60 dakika adsorpsiyon süresi üzerine etkisi, Adsorpsiyon süresi: 60 dakika A- ısı ile şekil hafızasız SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi, B- ısı ile şekil hafızalı SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi, C-Isıtılmadan şekil hafızasız SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi

Tablo 6.9. Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine 60 dakika adsorpsiyon süresi üzerine etkisi

*Örnek Temas Süresi, dk	A	B	C
% Geri Kazanım	50,96 ±5,33	62,79 ±3,49	50,96±2,21

(*N=3, U(IV): 25 µg), *Adsorpsiyon süresi: 60 dakika A- ısı ile şekil hafızasız SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi, B- ısı ile şekil hafızalı SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi, C-Isıtılmadan şekil hafızasız SAMB-Aox polimerinin örnek temas süresine etkisi

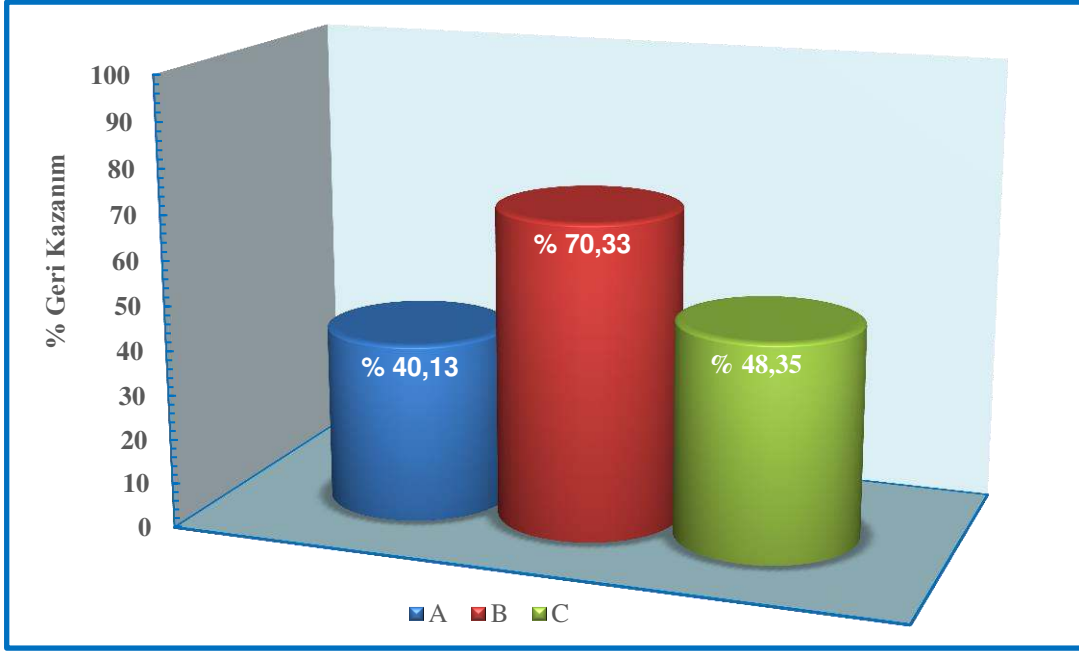
6.5.7. SAMB-Aox İle Şekil Hafıza Özelliğinin Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüsyon Temas Süresi'nin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 100 mL 25 µg uranyum içeren model çözeltiler pH:5'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere 6 g SAMB-Aox polimeri ilave edilerek üç boyutlu karıştırıcı üzerinde 200 dakika süreyle karıştırıldı. Elüsyon süresi 25 ve 60 dakika çalışıldı. Bu çözeltilerden polimerler süzülerek ayrıldı, şekil hafıza programlaması ile şekil 6.16'da verildiği gibi programlanarak geçici şekli verildi ve 3 M HClO₄ ile 20 mL'ye tamamlandı, 70 °C'ye ısıtıldı ve elüsyon amacı ile farklı sürelerde karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo(III) ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de verilmiştir. Uranyumun kantitatif geri kazanım değeri üzeri ısıtılmadan ve şekil hafızasız SAMB-Aox'in %40,13 elde edilirken, ısıtılarak ve şekil hafızasız polimerin geri kazanım değeri %48,35 olurken şekil hafıza özelliği verilen polimerin 70 °C'de kalıcı şeklini geri kazandığında geri kazanım değeri %70,33 olarak elde edildi. Elüent süresi 25 dakika olarak yapılan çalışmada elüent hacmi 20 mL olarak çalışılmış iki katına azaltılmış olmasına rağmen şekil hafızalı polimerin geri kazanım oranını yaklaşık iki kat artırmışken, sıcaklığın etkisi sınırlı kaldı. Elüent süresi 60 dakika, elüent hacmi 20 mL olarak çalışılmış, elüent süresi iki katına azaltılmış olmasına rağmen şekil hafızalı polimerin geri kazanım oranını %94,67 olarak kantitatif bir değer elde edildi.

Tablo 6.10. SAMB-Aox ile şekil hafıza özelliğinin uranyumun geri kazanımı üzerine elüsyon temas süresi'nin etkisi

*Elüent Temas Süresi, dk	A	B	C
% Geri Kazanım	40,13±3,10	70,33 ±2,10	48,35 ±1,90

(*N=3, U(IV): 25 µg), *A-25 dakika elüsyon ve ısıtılmadan şekil hafızasız polimerin temas süresine etkisi, B-25 dakika elüsyon ve ısı ile şekil hafızalı polimerin temas süresine etkisi, C-25 dakika elüsyon ve ısı ile şekil hafızasız polimerin temas süresine etkisi,



Şekil 6.24. Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent temas süresi üzerine etkisi, A-25 dakika elüsyon ve ısı ile şekil hafızasız polimerin temas süresine etkisi, B-25 dakika elüsyon ve ısı ile şekil hafızalı polimerin temas süresine etkisi, C-25 dakika elüsyon ve ısıtılmadan şekil hafızasız polimerin temas süresine etkisi

Parametreler:

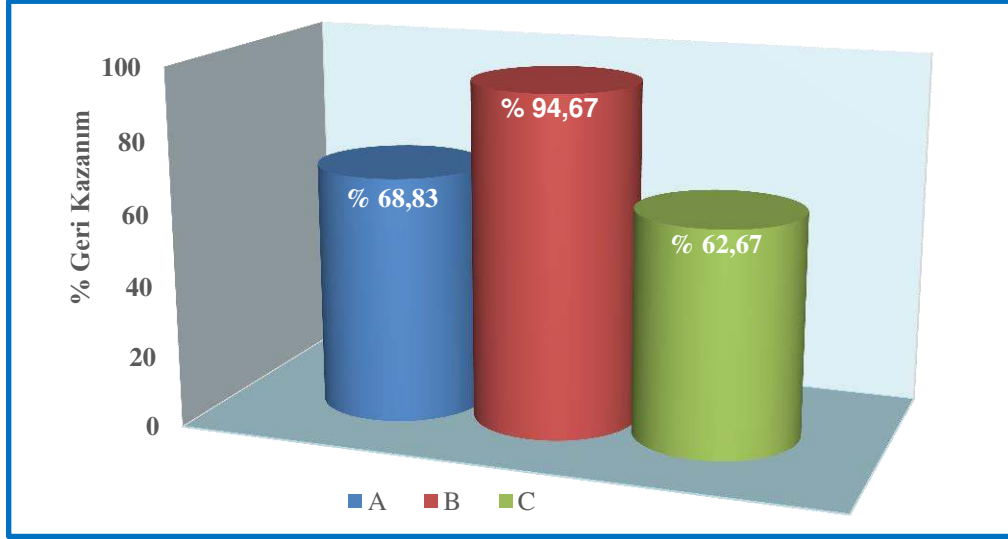
pH : 5 Örnek Hacmi : 100 mL Örnek Temas Süresi : 200 dk.

Elüent Türü : 3M HClO₄ Elüent Hacmi : 20 mL Elüent Temas Süresi: 25 dk.

Tablo 6.11. SAMB-Aox ile şekil hafıza özelliğinin uranyumun geri kazanımı üzerine elüsyon temas süresi'nin etkisi

*Elüent Kontak Süresi dk	A	B	C
% Geri Kazanım	62,67 ±2,31	94,67 ±2,10	68,83±3,10

(*N=3, U(IV): 25 µg), *A-60 dakika elüsyon ve ısıtılmadan şekil hafızasız polimerin temas süresine etkisi B-60 dakika elüsyon ve ısı ile şekil hafızalı polimerin temas süresine etkisi, C-60 dakika elüsyon ve ısı ile şekil hafızasız polimerin temas süresine etkisi,



Şekil 6.25. Şekil hafızalı SAMB-Aox ile uranyumun geri kazanımı üzerine elüent temas süresi üzerine etkisi, A-60 dakika elüsyon ve ısı ile şekil hafızasız polimerin temas süresine etkisi, B-60 dakika elüsyon ve ısı ile şekil hafızalı polimerin temas süresine etkisi, C-60 dakika elüsyon ve ısıtılmadan şekil hafızasız polimerin temas süresine etkisi

Parametreler:

pH : 5 Örnek Hacmi : 100 mL Örnek Temas Süresi : 200 dk.

Elüent Türü : 3M HClO₄ Elüent Hacmi : 20 mL Elüent Temas Süresi: 60 dk.

6.6. Gözlemlenebilirlik Sınırı

Optimum zenginleştirme şartları çalışıldıktan sonra, geliştirilen gözlemlenebilirlik sınırını incelemek amacıyla hazırlanan 1000 mL'lik model çözeltiler, SAMB-Aox polimeri kullanılarak zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.12'de verildi. Gözlemlenebilirlik sınırı değerleri $x = \bar{x}_{kör} + 3SD$ kör formülü zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı. Gözlemlenebilirlik sınırı 2.02 µg/L olarak bulundu.

Tablo 6.12. Uranyum (VI) için gözlemlenebilirlik sınırı (DL).

*Analit	DL, ($\bar{x}_{ort} + 3SD$)/ZF µg/L
U (IV)	2.02

(*N=20)

6.7. Tekrarlanabilirlik

SAMB-Aox polimeri kullanılarak 100 mL'lik model çözeltilerle optimize edilerek tekrarlanabilirlik çalışması yapıldı. Sonuçlar tablo 6.13'de verildi. Bağlı standart sapma %1,7 olarak bulundu.

Tablo 6.13. Yöntemin Tekrarlanabilirliği

U(IV)	% σ *	% BSS *
	1,6	1,7

(*Standart sapma ve bağlı standart sapma, N=7, U(IV): 25 μ g)

6.8. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Matriks Etkisi

Saraydın, D.'nin çalışmasında olduğu gibi Sentetik deniz Suyu (SDS) ve içerdiği iyonların konsantrasyonları aşağıdaki belirtildiği şekilde hazırlandı (Saraydın,1992).

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;

Na⁺: 10 569 ppm; K⁺: 379 ppm; Mg²⁺: 1270 ppm; Ca²⁺: 397 ppm; Sr²⁺: 13 ppm; Cl⁻: 18 990 ppm; SO₄²⁻: 2 648 ppm; Br⁻: 65,5 ppm; BO₂¹⁻: 18 ppm; F⁻: 14 ppm; HCO₃⁻: 139 ppm

Uranyumun geri kazanımına matriks bileşenlerinin etkisini incelemek amacı yukarıda bileşimi verilen sentetik deniz suyu (S.D.S.) kullanılarak 100 mL hacimde 25 μ g uranyum içeren model çözeltiler hazırlandı ve NaCH₃COO/CH₃COOH tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Hazırlanan model çözeltilere 6 g SAMB-Aox polimeri ilave edilerek üç boyutlu karıştırıcı üzerinde 200 dakika süreyle karıştırıldı. Bu çözeltilerden polimer süzülerek ayrıldı ve 3 M HClO₄ ile 20 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 100 dakika süreyle karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo III ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 6.14'de verilmiştir.

Tablo 6.14. SAMB-Aox İle Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Sentetik Deniz Suyu (S.D.S.) Matriksinin Etkisi

*Matriks ileşimi	S.D.S
%Geri Kazanım	96,30±3,21

(*N=3, U(IV): 25 µg)

6.9. Yöntemin Doğrulanması Ve Örnek Uygulaması

Mersin bölgesinden, Yozgat Sorgun ve Yozgat Sarıkaya bölgesinden kaplıca suyundan numune alınmış, asitlendirilip filtre edildikten sonra ayırma ve zenginleştirme gerçekleştirilip uranyum tayini yapıldı. Bu amaçla 1000 mL örnek hacimde 4 paralel çalışma yapıldı. Geri kazanım amacıyla 25 µg uranyum ilave edilerek çalışıldı ve geri kazanım değerleri tablo 6.15’de verildi.

Tablo 6.15. Gerçek örnek analizleri ((µg L⁻¹))

Örnek	Uranium (U(VI)),		% Geri kazanım
	Eklene (µg L ⁻¹)	Bulunan(µg L ⁻¹)	
Mersin bölgesi deniz suyu (Akdeniz)	0	4,73 ± 1,19	--
	25	29,9±1,03	99,6±2,06
Yozgat Sorgun Bölgesi kaplıca suyu	0	3,36 ± 1,03	--
	25	28,3±1,17	99,7±4,07

TMDA 70.2 sertifikalı referans malzemeler 100'er mL 3 paralel alınarak zenginleştirme uygunlandı. Uranyum U(VI) iyonu için bulunan değerle (55,3 µg L⁻¹ ± 1,2 µg L⁻¹) sertifikalı malzemenin değeri (58,1 µg L⁻¹ ±4,65 µg L⁻¹ dahil) birbiri ile uyum içindedir. Geri kazanım değeri %95,2 olarak bulunmuştur.

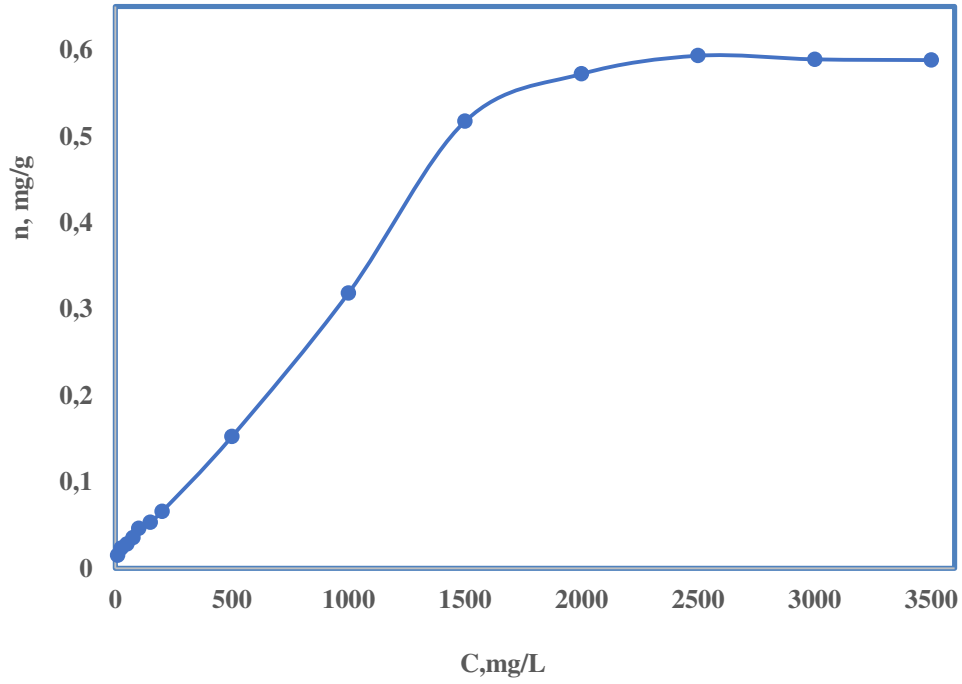
6.10. Kapasite Çalışması

100 mL'lik örnek hacmindeki uranyumun 10-3500 ppm arasındaki derişimlerine göre 6 g SAMB-Aox'in U(IV) miktarı Tablo 6.16 ve Tablo 6.17 'de verildi. SAMB-Aox'in kapasitesi 0,61 mg/g olarak bulundu.

Tablo 6.16. SAMB-Aox'in gram başına adsorbe ettiği uranyum U(IV) miktarı.

C, mg/L	10	25	50	75	100	150	200	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500
n $\pm$ SD, mg/g	0,015	0,023	0,028	0,036	0,046	0,053	0,066	0,153	0,319	0,517	0,572	0,589	0,589	0,588

U(IV) için çalışılan adsorpsiyon izotermini Şekil 6.26'da görülmektedir.

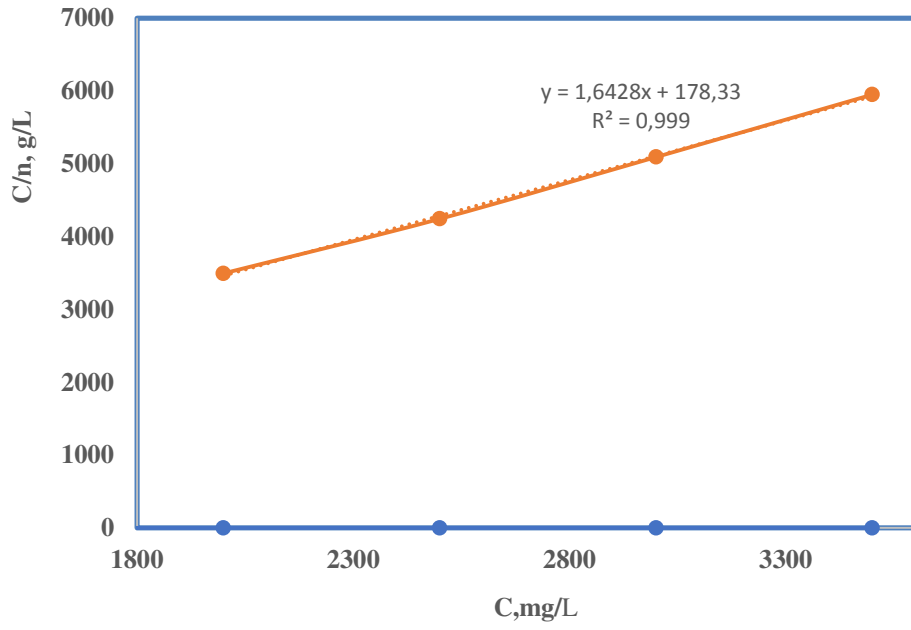


Şekil 6.26. U(IV) Elementinin Adsorpsiyon İzotermini.

Grafik Langmuir izoterminiyle uyumludur. Langmuir doğrusu Şekil 6.27'de ve U(IV) metalinin artan derişimine karşı SAMB-Aox'in adsorplanmayan miktarları Tablo 6.17'de gösterildi.

Tablo 6.17. U(IV) metalinin artan derişimine karşı SAMB-Aox'in adsorplanmayan miktarları

C, mg/L	1500	2000	2500	3000	3500
C/n, g/L	2899,72	3495,74	4214,33	5093,41	5950,83



Şekil 6.27. U(IV) metali için Langmuir doğrusu.

$$C/n = 1/nmK + (1/nm) C \quad (y=a+bx)$$

C: Denge anında çözeltide kalan U(IV) derişimi (mg/L),

n: Denge anında birim adsorban kütlesi başına adsorplanan U(IV) miktarı (mg/g),

nm: Adsorpsiyon kapasitesi,

K: Bağlanma denge sabiti,

Adsorpsiyon kapasitesi $nm = 1/b$, $nm = 1/1,64 = 0,61$ mg/g

Bağlanma denge sabiti $K = 0,0092$ L/mg

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, poli (akrilonitril- ko- stiren- ko- metakrilik asit- ko- n-butilakrilat- ko- divinilbenzen), SAMB ve poli (akrilamidoksim- ko- stiren- ko- metakrilik asit- ko- n-butilakrilat- ko- divinilbenzen), SAMB-Aox polimerleri sentezlendi ve karakterize edildi.

SAMB-Aox'ın ısıya duyarlı şekil hafıza özelliklerinin olduğu kanıtlandı. Yeni bir polimer olan akrilonitril, stiren, metakrilik asit, n-butil akrilat, divinilbenzen kullanılarak elde edilen SAMB ve SAMB-Aox'ın ısıya duyarlı polimer oldukları görüldü. SAMB-Aox içerisindeki zincirler arası hidrojen bağları gibi moleküller arası bağlar şekil hafıza özelliğini etkilese de bu bağların sulu ortamda zayıfladığı ve polimerin morfolojisinde önemli değişikliklere neden olduğu gözlemlendi. Şekil hafıza özelliğinden sonra kristal bölgeler amorf bölgelere döndü. Sonuç olarak polimerin morfolojisinde önemli değişikliklere sebep oldu. Dolayısıyla amidoksimlenen polimer termal stabilite sağlarken, moleküller arası bağların etkisiyle şekil hafıza özelliğinin geri kazanım ve geri kazanım sürelerini etkilediği gözlemlendi. Şekil hafızalı programlamadan sonra, polimerin yüzey alanının değişmesine ciddi etkilerinin olduğu görüldü.

Sentezlenen ve karakterize edilen şekil hafızalı SAMB-Aox polimeri uranyumun katı faz ekstraksiyonu ile geri kazanımında adsorban olarak kullanıldı ve batch tekniği ile yeni bir zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Bu amaçla elde edilen sonuçlar optimum deneysel parametreler tablo 7.1'de verildi.

Şekil hafızalı polimerlerin morfolojik yapıları ve şekil hafızalı özellikleri detaylı olarak incelenerek deneysel kısımda verildi. Geliştirilen yöntemin analitik performansları tablo 7.2.de verildi.

Tablo 7.1. Optimum deneysel parametreler

Parametreler	SAMB-Aox
pH	5
Eluent türü	3 M HClO ₄
Polimer miktarı	6 g
Örnek hacmi,	1000 mL
Elüent hacmi,	40 mL
Örnek kontrakt süresi,	200 dakika
Elüent kontakt süresi,	100 dakika
SAMB-Aox ile örnek hacmi,	1000 mL
SAMB-Aox ile elüent hacmi,	20 mL
SAMB-Aox ile örnek kontakt süresi	200 dakika
SAMB-Aox ile elüent kontakt süresi	60 dakika

N=3

Optimizasyon parametrelerinden olan elüent temas süresinin geri kazanım üzerine etkisi incelendi. Adsorpsiyon sonrası şekil hafıza özelliği verilmiş SAMB-Aox'ın elüent temas süresinin geri kazanım üzerine etkisi incelendiğinde SAMB-Aox ısıtılmadan ve şekil hafıza özelliği verilmeden elde edilen uranyumun geri kazanım değeri %62,67 olarak bulundu. Isıtılarak ve şekil hafıza özelliği verilmeden yapılan çalışmada uranyumun geri kazanım değeri %68,83 olarak elde edildi. Şekil hafıza özelliği verilerek yapılan çalışmada SAMB-Aox $T_{geçiş}(>75\text{ }^{\circ}\text{C})$ sıcaklığı üzerine ısıtıldığında orijinal şeklini geri kazanırken uranyumun kantitatif geri kazanımı değeri % 94.67 olarak bulundu. Elde edilen kantitatif değer elüent hacmi 20 mL'de iken elde edildi. Isının etkisi %6'da kalırken, ısıtılan ve şeklini geri kazanan polimerin geri kazanım üzerine etkisi %32 olarak ısının etkisinin 5 katı etki gösterdi. Elüent hacmi 40 mL'de kantitatif değer elde edilmişken şekil hafızalı polimer özelliğinin etkisi ile zenginleştirme faktörü iki katına çıktı.

Tablo 7.2.Analitik performanslar

Parametreler	SAMB-Aox
Adsorpsiyon kapasitesi	0,61 mg/g
Zenginleştirme faktörü	25
SMP'li SAMB-Aox ile Zenginleştirme faktörü	50
Gözlemlenebilme sınırı	2,02 µg/L
Matriks etkisi(sentetik deniz suyu)	%96,3 GK
Tekrarlanabilirlik	% 1,7 BSS

Yöntemin optimizasyonundan sonra deniz suyu ve kaplıca suyu örneklerine uygulandı. Sonuçlar tablo 6.15'de verildi. Yöntemin doğruluğunu tespit için uranyum katkı sertifikalı referans madde (SRM) kullanıldı. $58,1 \mu\text{g} \pm 4,65 \mu\text{g L}^{-1}$ sertifikalı değere sahip TMDA 70.2 standart referans madde SAMB-Aox ile geliştirilen yöntemle analiz edildiğinde uranyum miktarı $55,3 \mu\text{g} \pm 1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulundu. Geri kazanım %95,2 belirlendi.

Bu çalışma sonucunda yeni bir şekil hafızalı polimer sentezlendi. Sentezlenen polimer adsorban olarak kullanılmasıyla yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirildi. Gerçek örneklerle uygulandı. SRM analizi ile yöntemin doğruluğu belirlendi. En önemli bulgu şekil hafıza özelliği, elüent miktarı ve elent temas süresinde azalma ile görüldü. Bu ise sadece şekil hafıza özelliği ile yöntemin süresinde ve zenginleştirme faktöründe ciddi bir gelişme olarak gözlemlendi. Şekil hafızalı polimerler ile bundan sonra yapılabilecek analitik çalışmalara farklı bir teknik katkı sağlayacağı ön görüldü.

8. KAYNAKLAR

1. Açıksarı, C. & Karasu, B. (2018). Akıllı camlar ve teknolojik gelişimleri. *El-Cezerî. Journal of Science and Engineering*, 5(2) (437-457).
2. Amık, O. (2014). Ac / Pan kompozit adsorban kullanılarak uranyum adsorpsiyonunun incelenmesi (Yayın no. 382559). [Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
3. Aydın, F. (2008). Birlikte çöktürme ve katı faz özütlemesi ile bazı ağır metal iyonlarının zenginleştirilmeleri (Yayın no. 232214). [Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
4. Bakırcıoğlu, Y. (2000). Bazı eser elementlerin deta(dietilentriamin) polimeri üzerinde zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini (Yayın No. 95284). [Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
5. Behl M., Zotzmann J. & Lendlein A. (2010). Shape memory polymers and shape-changing polymers. *Adv Polym Sci* 226:1–40.
6. Behl M. & Lendlein, A. (2007). Shape-memory polymers. *Materials Today*, 10, 20-28
7. Behl, M., Razzaq M.Y. & Lendlein, A. (2010). Multifunctional shape-memory polymers, *Advanced Materials*, 22, 3388-3410. DOI: 10.1002/adma.200904447.
8. Bellamkonda, R.V. (2008) Biomimetic materials: marine inspiration. *Nat Mater*; 7:347–8.,
9. Bin, X. (2008). Shape memory polymeric nano composites for biological application (Publication No. 2012-05-10T10:03:43Z). [Doctoral Dissertation, Heriot-Watt University, London]. ROS Theses Repository.
10. Canbay, C.A & Ünlü, N (2021). Production and characterization of shape memory polymeric nanocomposite materials. *Journal of Molecular Structure*, 1227 (2021) 129708,
11. Chang W.Y, Fang T.H, Liu S.Y, Lin Y.C. (2008). Phase transformation and thermomechanical characteristics of stretchend polyvinylidene fluoride. *Mater Sci Eng A*, 480:477–482.
12. Çalışır, F. (2008), Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde bazı eser elementlerin tayin öncesi çeşitli yöntemlerle ayrılması ve zenginleştirilmesi (Yayın No. 281713). [Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.]. Ulusal Tez Merkezi.

13. Çaylak, O. (2019). Polimerik reçine ile cıva türlemesi ve manyetik nanoparçacık kullanımıyla eser elementlerin katı faz ekstraksiyonu (Yayın No. 536523) [Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
14. Çıtak, D. (2010). Katı faz ekstraksiyonu, birlikte çöktürme ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile bazı metallerin zenginleştirilmesi ve türlemesi (Yayın No. 277027) [Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
15. De Santa Maria, L.C., Amorim M.C., Aguiara M.R., Guimarães P.I.C., Costaa M.A., de Aguiar A.P., Rezende P.R., de Carvalho M.S., Barbosa F.G., Andrade J.M. & Ribeiro R.C. (2001) Chemical modification of cross-linked resin based on acrylonitrile for anchoring metal ions. *React Funct Polym*, 49:133–143.
16. Emile, O., Le Floch, A. & Vollrath F. (2006). Shape memory in spider draglines., *Nature*, 440:621–31.
17. Entesar M. El Gammal & Sherien H. (2019) Ahmed, comparison of four analytical techniques for determining uranium in different rock samples, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 322:1975–1982. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06911-0>.
18. Gök, C. (2010). Uranyum ve toryumun adsorpsiyonu için aljinat biyopolimerlerinin hazırlanması ve çeşitli uygulama alanlarının incelenmesi (Yayın No. 285118) [Doktora Tezi, Ege Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
19. Hager, M.D., Bode S., Weber C. & Schubert U.S. (2015). Shape memory polymers: past, present and future developments. *Prog Polym Sci*, 49–50:3–33. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.04.002>
20. Hazer, O. (2008). Yeni şelat yapıcı reçine sentezleri ve uranyum zenginleştirilmesinde uygulanması (Yayın No. 232217) [Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
21. Hazer, O. (2009). Synthesis of a novel chelating resin for the separation and preconcentration of uranium(vi) and its spectrophotometric determination. *Analytical Sciences*, 25,547-551.
22. Huang, W.M., Zhao, Y., Wang, C.C., Ding, Z., Purnawali, H., Tang, C. & Zhang, J.L. (2012) Thermo/chemo-responsive shape memory effect in polymers: a sketch of working mechanisms, fundamentals and optimization. *J Polym Res*, 19:9952.
23. Hu, J., Zhu Y., Huang, H. & Jing, Lu (2012) Recent advances in shape-memory polymers: structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Prog Polym Sci*, 37:1720–1763. DOI: 10.1533/9780857098542.1.

24. Hui J, X. H., Chen, H., Qiu, Y., Yaqing, F., Ni, Q.Q. (2020) Two-way reversible shape memory polymer: synthesis and characterization of benzoyl peroxide-crosslinked poly(ethylene-co-vinyl acetate). *Materials Letters*, 258, 126762. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126762>.
25. Jauberty, L., Drogat, N., Decossas, J.L., Delpech, V., Gloaguen, V., Sol V. (2013). Optimization of the arsenazo-III method for the determination of uranium in water and plant samples. *Talanta*, 115:751–754.
26. Jayalath, S., Herath, M., Epaarachchi, J., Trifoni, E., Gdoutos, E.E., Fang, L. (2023). Durability and long-term behaviour of shape memory polymers and composites for the space industry - a review of current status and future perspectives. *Polymer Degradation and Stability*, 211, 110297. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110297>
27. Kim, J., Tsouris, C., Mayes, R., Oyola, Y., Saito, T., Janke, C., Dai, S., Schneider, E. & Sachde D. (2013) Recovery of uranium from seawater: a review of current status and future research needs separation. *Science and Technology*, 48: 367–387.
28. Karatepe, A. (2006). Chromosorb-105 reçinesi ve membran filtre kullanarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve türlemesi (Yayın No. 177689) [Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
29. Kempaiah, R., Nie, Z. (2014). From nature to synthetic systems: shape transformation in soft materials. *J. Mater Chem. B*, 2:2357–68.
30. Khan, M. H., Warwick, P., Evans, N., Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid, *Chemosphere*, 63, 1165-1169, 2006.
31. Lendlein, A. & Kelch S. (2002). Shape-memory polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 2034 – 2057.
32. Liu, Y., Liu, Y., Cao, X., Hua, R., Wang, Y., Li, Q. (2011). Temperature swing adsorption of uranium (VI) ions on poly(n-isopropylacrylamide) / chitosan semi-ipn. *IJNESE* 1,1(8-14).
33. Merline, J.D., Nair, C.P., Gouri, C., Shrisudha, T., Ninan, K.N. (2007). Shape memory characterization of polytetra methylene oxide / poly(acrylic acid co acrylonitrile) complexed gel. *J. Mater Science*, 42:5897–5902.
34. Mu, T., Liu, L., Lan, X., Liu, Y. & Leng, J. (2018). Shape memory polymers for composites. *Composites Science and Technology*, 160:169-198.

35. Saraydın, D., Akrilamit-maleik asit hidrojellerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve bazı su kirleticilerinin tutulmasında kullanımı [Basılmamış doktora tezi. Cumhuriyet Üniversitesi].
36. Skatter, S., Kucera, B. (1997). Spiral grain – an adaptation of trees to withstand stem breakage caused by wind-induced torsion. *Holz Roh Werkst*, 55:207–13.
37. Steinfatt, I., Schmidt, N.G. (2001). Free radical co- and terpolymerization reactions of methyl methacrylate, acrylonitrile, 4-vinylpyridine, and styrene in microemulsion. *Macromol Chem Phys*, 202:3198–3204.
38. Tang, L., Ren, S., Zhang, T., Wei, X., Li, M., Yin, X. (2021). UO_2^{2+} -imprinted thermoresponsive hydrogel for accumulation of uranium from seawater. *Chemical Engineering Journal*, 425, 130589. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130589>.
39. Uluözlü, Ö.D. (2010). Bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi, türlendirilmesi ve biyosorpsiyonu (Yayın No. 255662) [Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
40. Wagermaier, W., Kratz, K., Heuchel, M. & Lendlein A. (2010). Characterization methods for shape-memory polymers. *Adv Polym Sci* 226:97–145. https://doi.org/10.1007/12_2009_25.
41. Wongjaikhama, W., Wongsawaenga, D., Hosemannb, P., Kanokworakana, C. & Ratnitsaic, V. (2018). Enhancement of uranium recovery from seawater using amidoximated polymer gel synthesized from radiation polymerization and crosslinking of acrylonitrile and methacrylic acid monomers. *J Environ Chem Eng*, 6:2768–2777.
42. Wu, X.L., Huang, W.M., Lu, H.B., Wang, C.C. & Cui, H.P. (2016). Characterization of polymeric shape memory materials. *J Polym Eng*, 37(1) 1–20. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2015-0370>.
43. Yang, S., Xu, M., Yin, J., Zhao, T., Li, C. & Hua, D. (2020), Thermal-responsive ion-imprinted magnetic microspheres for selective separation and controllable release of uranium from highly saline radioactive effluents. *Separation and Purification Technology*, 246-116917.

44. Yavuz, E. (2017). Nano metal oksit ve grafen bazlı kompozitlerin sentezi, karakterizasyonu ve eser elementlerin katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde kullanılması / synthesis, characterization of nano metal oxide and graphene based composites and their use for preconcentration of trace elements by solid phase extraction (Yayın No. 484417) [Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
45. Yılmaz, C. E. (2022). Aktif karbon-nikel oksit nanokompozitin fuzzy mantık sistemi ile sentezlenmesi ve uranyum gideriminin yüzey yanıt yöntemi ile modellenmesi (Yayın No. 774113) [Doktora Tezi, Ege Üniversitesi]. Ulusal Tez Merkezi.
46. Zarea, M., Prabhakarana, M.P., Parvinb, N., Seeram, R. (2019). Thermally-induced two-way shape memory polymers: mechanisms, structures, and applications. Chem Eng J, 374:706–720.