

**T.C.  
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
2014-YL-55**

**Zn(II) İYON BASKILANMIŞ POLİMER VE  
ANALİTİK UYGULAMASI**

**Ebru SÖZEN**

**Tez Danışmanı:  
Yrd. Doç. Dr. Cem ESEN**

**AYDIN**



**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

*Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Ebru SÖZEN tarafından hazırlanan Zn(II) İyon Baskılanmış Polimer ve Analitik Uygulaması başlıklı tez, 29.08.2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.*

Ünvanı, Adı Soyadı

Kurumu

İmzası

Başkan :

Üye :

Üye :

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu *Yüksek Lisans* tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun ..... sayılı kararıyla ..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü



**T.C.**  
**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

29/08/2014

Ebru SÖZEN



## ÖZET

### Zn(II) İYON BASKILANMIŞ POLİMER VE ANALİTİK UYGULAMASI

Ebru SÖZEN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Cem ESEN

2014, 65 Sayfa

Bu çalışmanın amacı, yığın polimerizasyonu yöntemiyle yeni bir iyon baskılanmış polimer sentezlemek ve elde edilen bu polimerin sulu ortamdan Zn(II) iyonunu seçici olarak adsorplamada kullanılabilirliğini araştırmaktır. İyon baskılama yönteminde, polimerik adsorbentin seçiciliği iyonların koordinasyon sayısı, koordinasyon geometrisi, yükü ve boyutuna bağlıdır.

Çalışmada Zn(II) kaynağı olarak çinko metakrilat tuzu ve ligand monomer olarak n-vinil karbazol (NVC) kullanılmıştır. Polimerizasyon esnasında vinil grubundaki çift bağın açılmasıyla NVC reaksiyona katılarak hem monomer hem de çinko ile kompleks oluşturarak ligand görevi üstlenmiştir. Polimerizasyonda başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanılmıştır. Isıl olarak başlatılan reaksiyondan elde edilen polimer öğütüldükten sonra elenerek 50-100  $\mu$ m aralığındaki partiküller deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bu partiküllerden asit ekstraksiyonu yöntemiyle kalıp iyon olan çinko uzaklaştırılarak Zn(II) iyon baskılanmış polimer (Zn-IIP) elde edilmiştir. Daha sonra polimerik yapıdan çinkonun uzaklaştırılması ile oluşan oyuklara aynı metal iyonunun seçici olarak adsorpsiyonu test edilmiştir. Baskılanmamış kontrol polimeri aynı yöntemle kalıp metal iyonu olan Zn(II) kullanılmadan sentezlenmiş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

İyon baskılanmış polimerik sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 8,29 mg/g olarak bulunmuştur. Baskılanmamış kontrol polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise 6,40 mg/g'dır. Zn-IIP için çinko adsorpsiyonunun kontrol polimerine göre yüksek oluşu baskılama etkisinden kaynaklanmaktadır.

**Anahtar sözcükler:** İyon baskılama, metal iyon baskılanmış polimer, çinko tayini, n-vinil karbazol.



## ABSTRACT

### **Zn(II) ION-IMPRINTED POLYMER AND ITS ANALYTICAL APPLICATION**

Ebru SÖZEN

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Cem ESEN

2014, 65 pages

The goal of this study is to synthesize a new Zn(II) ion-imprinted polymeric sorbent and to investigate the use of this synthesized polymeric sorbent for selective Zn(II) ion adsorption in aqueous medium. In the ion imprinting method, the selectivity of the polymeric adsorbent depends on the coordination number, coordination geometry, charge and size of ions.

In this study, zinc methacrylate was used as the source of zinc ion and n-vinylcarbazole (NVC) was used as the ligand monomer. NVC acts both as the monomer by participating in the reaction via the opening of double bond in vinyl group during polymerization process and as the ligand by forming a complex with the zinc ion. Azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as the initiator and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) was used as the cross-linker in polymerization. The polymer which was obtained from the thermally initiated reaction has been ground, sieved and the particles within the range of 50-100  $\mu\text{m}$  have been used throughout the experimental study. The template zinc ion was removed from these particles by acid extraction and then zinc ion-imprinted polymer (Zn-IIP) was obtained. Afterwards, the selective adsorption of the same metal ion into the cavities which were formed after removal of zinc ion has been tested. Non-imprinted control polymer was synthesized using the same procedure without the template Zn(II) ion and has been used in the adsorption experiments as well.

Maximum adsorption capacity of ion-imprinted polymeric material was calculated as 8.29 mg/g, whereas maximum adsorption capacity of non-imprinted control polymer was 6.40 mg/g.

**Keywords:** Ion imprinting, metal ion-imprinted polymer, determination of zinc, n-vinyl carbazole.



## ÖNSÖZ

Moleküler baskılanmış polimerler, son yıllarda kimya alanında bilim çevrelerinde sıkça çalışılan popüler bir konudur. Sanayileşmenin getirdiği bir çok yenilik ve kolaylığın yanı sıra maalesef çevreyi bozan ve kirleten etkilerini de göz ardı etmemek gerekir. Arıtma ve saflaştırma en başta yaşam kaynağı suyun geri kazanımında kullanılan bir yöntemdir ve bunun için çeşitli sistemler, yeni teknolojiler her geçen gün piyasaya sunulmaktadır. Moleküler baskılama teknolojisini böyle bir amaca yönelik kullanıp analitik uygulama çalışmalarını yapmama olanak sağladığı için başta danışmanım Yrd. Doç. Dr. Cem ESEN'e,

Tez çalışmalarım için FEF-13022 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine,

Kimya Bölümü Elektroanalitik Laboratuvarı imkanlarından yararlanmamı sağlayan Prof. Dr. Ersin KARAGÖZLER'e,

Merkez Araştırma Laboratuvarı ICP analizleri için hakkını ödeyemeyeceğim, çok sevdiğim değerli hocam Dr. Gülşen GÜVEN'e,

Deneylerin ICP ölçüm aşamasında tüm imkanlarından faydalandığımız Merkez Araştırma Laboratuvarının personeline,

Elektroanalitik laboratuvarında deney aralarındaki hoş sohbetleri ile motivasyonumu ve enerjimi korumama yardımcı olan yüksek lisans öğrencileri, değerli arkadaşlarım Kübra GENÇDAĞ, Merve NACAR ve Hasan AYDOĞAN'a,

Bana kimyayı ve özellikle analitik kimyayı sevdiren ve bu çalışmayı yapmamda ilham aldığım değerli hocam Prof. Dr. Güleren ALSANCAK hocama,

Son olarak, benim için herkesten ve her şeyden önemli olan haklarını asla ödeyemeyeceğim anneme ve babama bu çalışmamda da bana destek oldukları için teşekkür ederim.

Ebru SÖZEN



## İÇİNDEKİLER

|                                                      |      |
|------------------------------------------------------|------|
| KABUL VE ONAY SAYFASI.....                           | iii  |
| BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI.....                  | v    |
| ÖZET.....                                            | vii  |
| ABSTRACT.....                                        | ix   |
| ÖNSÖZ.....                                           | xi   |
| SİMGELER DİZİNİ.....                                 | xvii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                 | xix  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                              | xxi  |
| 1. GİRİŞ.....                                        | 1    |
| 1.1. Teorik Bilgi .....                              | 3    |
| 1.1.1. Moleküler Baskılama Teknolojisi .....         | 3    |
| 1.1.2. Moleküler Baskılama Prosesi.....              | 6    |
| 1.1.2.1. Polimerizasyon Çalışmaları.....             | 8    |
| 1.1.2.2. MIP Sentezinin Optimizasyonu .....          | 10   |
| 1.1.2.3. MIP'in Fiziksel Formları ve Metodları ..... | 13   |
| 1.1.3. Metal İyon Baskılanmış Polimerler.....        | 14   |
| 1.1.3.1. IIP'nin Genel Özellikleri.....              | 15   |
| 1.1.3.2. IIP Sentezinde Farklı Yaklaşımlar .....     | 17   |
| 1.1.4. IIP'nin Kullanım Alanları .....               | 18   |
| 1.2. Adsorpsiyon .....                               | 18   |
| 1.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....        | 19   |
| 1.2.2. Adsorpsiyon İzotermi.....                     | 19   |
| 1.2.2.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....         | 20   |
| 1.2.2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....        | 21   |
| 1.2.2.3. BET Adsorpsiyon İzotermi .....              | 22   |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.3. Atomik Emisyon Spektroskopisi .....                                            | 23 |
| 1.3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi.....                                 | 24 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ .....                                                            | 27 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM .....                                                         | 31 |
| 3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar.....                                            | 31 |
| 3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar.....                                               | 31 |
| 3.3. ICP-OES Cihaz Koşulları.....                                                   | 32 |
| 3.4. Deneyde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması .....                            | 32 |
| 3.4.1. Stok Çözeltilerin Hazırlanması.....                                          | 32 |
| 3.4.2. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması.....                                        | 33 |
| 3.5. Zn(II) İyon Baskılanmış Polimerin Sentezi.....                                 | 33 |
| 3.6. Çinko İyonunun Uzaklaştırılması.....                                           | 35 |
| 3.7. Zn-IIP'nin Karakterizasyonu .....                                              | 35 |
| 3.7.1. Yüzey Morfolojisi .....                                                      | 35 |
| 3.7.2. FTIR Analizi.....                                                            | 35 |
| 3.8. Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları.....                                       | 36 |
| 3.9. Seçicilik Deneyleri .....                                                      | 36 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                                        | 37 |
| 4.1. Çinko Baskılanmış Polimerin Karakterizasyonu.....                              | 37 |
| 4.1.1. Yüzey Morfolojisi .....                                                      | 37 |
| 4.1.2. FTIR Analizi.....                                                            | 39 |
| 4.2. Sulu Çözeltilerden Çinko Adsorpsiyonu .....                                    | 41 |
| 4.2.1. Zn <sup>2+</sup> Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....                               | 41 |
| 4.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....                                                    | 42 |
| 4.2.3. Başlangıç Zn <sup>2+</sup> Konsantrasyonunun IIP Adsorpsiyonuna Etkisi ..... | 43 |
| 4.2.4. Adsorpsiyon Verilerinin Kinetik Modellere Göre Değerlendirilmesi .....       | 43 |

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.5. Deney Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermlerine Göre Değerlendirilmesi | 47 |
| 4.2.5.1. Langmuir İzotermi .....                                           | 47 |
| 4.2.5.2. Freundlich İzotermi .....                                         | 48 |
| 4.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanım .....                                | 50 |
| 4.2.7. Seçicilik Deneyleri .....                                           | 50 |
| 5. SONUÇLAR .....                                                          | 54 |
| KAYNAKLAR .....                                                            | 57 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                             | 65 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|         |                                                       |
|---------|-------------------------------------------------------|
| MAA     | Metakrilik asit                                       |
| VP      | Vinil pirolidon                                       |
| AIBN    | 2,2'-azobisizobütironitril                            |
| EGDMA   | Etilen glikol dimetakrilat                            |
| DVB     | Divinil benzen                                        |
| NVC     | n-vinil karbazol                                      |
| ICP-OES | İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi |
| FT-IR   | Fourier transform infrared spektroskopisi             |
| 8-AOQ   | 8-akrilooksikinolin                                   |
| SEM     | Taramalı elektron mikroskobu                          |
| SPE     | Katı-faz ekstraksiyon                                 |
| MIP     | Moleküler baskılanmış polimer                         |
| IIP     | İyon baskılanmış polimer                              |
| NIP     | Baskılanmamış (kontrol) polimer                       |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. MIP üzerine yayınlanan bilimsel makale sayısının yıllara göre dağılımı.....                               | 3  |
| Şekil 1.2. Moleküler baskılamanın şematik gösterimi.....                                                             | 5  |
| Şekil 1.3. Moleküler baskılama prosesinin aşamaları.....                                                             | 6  |
| Şekil 1.4. Kalıp uzaklaştırmasındaki zorluklar.....                                                                  | 9  |
| Şekil 1.5. MIP sentezinde kullanılan fonksiyonel monomerler.....                                                     | 11 |
| Şekil 1.6. MIP sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcıların yapıları.....                                             | 12 |
| Şekil 1.7. IIP üzerine yayın sayısının yıllara göre dağılımı.....                                                    | 15 |
| Şekil 1.8. IIP prosesi.....                                                                                          | 16 |
| Şekil 1.9. IIP sentez mekanizmalarının sınıflandırılması .....                                                       | 18 |
| Şekil 1.10. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....                                                    | 21 |
| Şekil 1.11. Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin grafiksel ifadesi.....                                                | 22 |
| Şekil 1.12. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....                                                  | 22 |
| Şekil 1.13. BET adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli .....                                                        | 23 |
| Şekil 1.14. Plazmanın yapısı.....                                                                                    | 25 |
| Şekil 1.15. ICP-OES ile analizi yapılabilen elementler.....                                                          | 26 |
| Şekil 4.1. Zn-IIP polimerinin SEM fotoğrafları (a).....                                                              | 37 |
| Şekil 4.2. Zn-IIP polimerinin SEM fotoğrafları (b).....                                                              | 38 |
| Şekil 4.3. Kontrol polimerinin (NIP) SEM fotoğrafları (a).....                                                       | 38 |
| Şekil 4.4. Kontrol polimerinin (NIP) SEM fotoğrafları (b).....                                                       | 39 |
| Şekil 4.5. Zn-IIP Polimerinin yapısı.....                                                                            | 40 |
| Şekil 4.6. (a) IIP (b) NIP (c) EGDMA yapılarının karşılaştırmalı FTIR Spektrumu.....                                 | 40 |
| Şekil 4.7. Çinko adsorpsiyonuna pH etkisi (başlangıç konsantrasyonu 5 mg/L, adsorpsiyon süresi 60 dk, T: 25 °C)..... | 41 |

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.8. Zn-IIP partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi<br>(başlangıç derişimi 5 mg/L, pH 6, sıcaklık 25 °C).....              | 42 |
| Şekil 4.9. Zn-IIP adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....                                                                                  | 43 |
| Şekil 4.10. Zn-IIP polimeri için pseudo-birinci dereceden adsorpsiyon<br>Kinetiği.....                                                              | 45 |
| Şekil 4.11. Kontrol polimerinin pseudo-birinci dereceden adsorpsiyon grafiğı.....                                                                   | 45 |
| Şekil 4.12. Zn-IIP polimeri için pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğı.....                                                                  | 46 |
| Şekil 4.13. Kontrol polimerinin pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon Grafiğı.....                                                                    | 46 |
| Şekil 4.14. Zn-IIP polimerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu.....                                                                         | 48 |
| Şekil 4.15. Zn-IIP polimerin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu.....                                                                       | 49 |
| Şekil 4.16. Zn-IIP partiküllerinin tekrar kullanımı.....                                                                                            | 50 |
| Şekil 4.17. Seçicilik deney sonuçlarının grafiksek gösterimi , mg/g (başlangıç<br>derişimi 5 ppm, pH 6, sıcaklık 20 °C, polimer miktarı 25 mg)..... | 53 |
| Şekil 5.1. Kalıp iyon tarafından oluşturulan spesifik oyukların şematik<br>Gösterimi.....                                                           | 54 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1. IIP polimerizasyon reçetesi .....                                                                | 34 |
| Çizelge 3.2. NIP polimerizasyon reçetesi .....                                                                | 34 |
| Çizelge 4.1. Zn-IIP polimeri için pseudo birinci ve ikinci derece kinetik verileri .....                      | 47 |
| Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin kinetik sabitleri .....                                    | 49 |
| Çizelge 4.3. Seçicilikte yarışmalı iyonların iyonik özellikleri .....                                         | 51 |
| Çizelge 4.4. Seçicilik deney sonuçları .....                                                                  | 52 |
| Çizelge 4.5. $Zn^{2+}$ karşısında $Ni^{2+}$ , $Cd^{2+}$ ve $Cu^{2+}$ için $K_d$ , $k$ ve $k'$ değerleri ..... | 52 |



## 1. GİRİŞ

Ağır metaller, toprak ve su alıcı ortamlarının en önemli kirleticilerindendir. Metal temizleme ve kaplama banyoları, kağıt ve gübre endüstrisi, pigmentler gibi çeşitli endüstriyel kaynaklardan deşarj edilerek sebep olduğu bu kirlilik, ciddi çevre problemlerine neden olurken insan sağlığı ve ekolojik sistem açısından da tehdit oluşturmaktadır (Ren vd., 2008).

Bir ağır metal olan çinko ise günümüzde çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Bunun nedeni kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesidir. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır (DPT, 1995).

Biyolojik açıdan insan vücudunun normal fonksiyonları ve gelişimi için mutlak gerekli elementler arasında yer alan çinko yüzden fazla enzimin yapısına girerek birçok hayati fonksiyonun yerine getirilmesinde rol oynar (Arcasoy, 1998). Çinko eksikliğinin çocuklarda büyüme ve gelişme bozukluğuna neden olmasının yanında özellikle enfeksiyonlara karşı zayıf olma, çocuklarda öğrenme yeteneğinin sınırlı olması, büyümedeki aksaklıklar, saç dökülmesi, soğuk el ve ayaklar, tırnaklarda beyaz lekeler, koklama ve tat almada azalma ve kısırlık gibi belirtileri vardır.

Vücuttaki çinko fazlalığı ise çeşitli deri hastalıkları, nefes yollarında tahriş, zatürre, akciğerlerde su toplanması gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır (Doğan, 1998).

Bu yüzden çinkonun endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması ve çeşitli alıcı ortamlara karışmadan bertaraf edilmesi önemlidir. Bilindiği gibi sanayide atıksu arıtma işlemlerinde en yaygın kullanılan yöntemler; kimyasal çöktürme, kimyasal indirgenme ve yükseltgenme, iyon değişimi, elektroliz, ters ozmos ve adsorpsiyondur (Al-Qodah, 2004; Keleş, 2006). Ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, etkili bir yöntemdir. Günümüzde, çeşitli fonksiyonel gruplara (-COOH, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H) sahip çapraz bağlı polimerik partiküller bu tür atık su proseslerinde kullanılabilmektedirler (Özkahraman vd., 2011). Alternatif olarak daha seçici polimerik partiküller elde etmeye yarayan moleküler baskılama yöntemi, hedef moleküle karşı yüksek afiniteye sahip baskılanmış polimerlerin hazırlandığı hızla gelişen bir tekniktir (Liu vd., 2004).

Bu teknik ayrıca literatürde anahtar-kilit modeli olarak da geçer (Li vd., 2008; Tong vd., 2008). Moleküler baskılama tekniği kullanılarak hazırlanan polimerler (MIP), moleküler tanımayı sağlayan materyaller olarak SPE, sensör yapımı, ilaç salımı ve membran ayırmaları gibi birçok alanda kullanılırlar (An ve Gao 2009). İyon baskılama tekniği ise kalıp olarak kullanılan metal iyonunun polimerize olabilen bir ligandla kompleks oluşturması, bu kompleksin kopolimerizasyonu ve kalıp iyonun uzaklaştırılması aşamalarını kapsar (Esen vd., 2009; Ahmadi vd., 2010). Bu teknikle elde edilen polimerlerin MIP'ten farkı, kalıp olarak molekül yerine iyon ve genellikle metal iyonu kullanılmasıdır (Zhai vd., 2007). Bu yöntemle üretilen hedef metal iyonuna özgü kimyasal forma sahip seçici sorbentler yoluyla metal iyonlarının uzaklaştırılması etkili bir şekilde gerçekleştirilebilir (Dakova vd., 2007).

IIP'lerin en önemli özelliği spesifik hafızalarının olması ve bu yüzden de kalıp metal iyonuna karşı özel afinite, yüksek seçicilik ve çok iyi tanıma göstermeleridir (Li vd., 2008; P.Y. Chen, 2010). IIPler bunun yanında, kararlı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikler, yüksek basınç ve sıcaklığa dayanma kabiliyeti, asit, alkali ortam, yüksek derişimli iyonlar ve organik çözücülere karşı güçlü direnç, sentez kolaylığı, uzun raf ömrü, tekrar kullanılabilme özelliği gibi birçok diğer üstün karakteristiklere de sahiptirler (Yan ve Row, 2006).

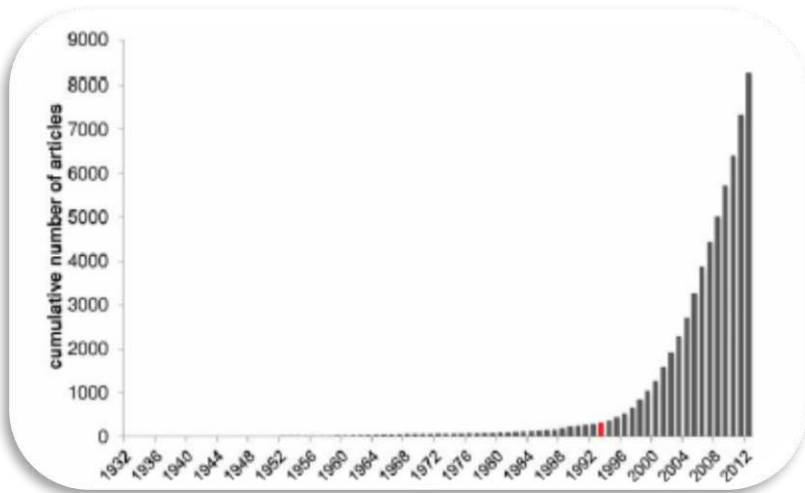
Gerçekleştirilen çalışmanın amacı, Zn(II) iyonu baskılanmış polimerik partiküller sentezlemek, bu partiküllerin çinkoya karşı seçiciliğini araştırmak, elde edilen adsorbentin optimum çalışma koşullarını, niteliklerini, kapasitesini ve tekrar kullanılabilirliğini belirlemek ve çinkoya karşı yüksek seçiciliği olan yeni bir adsorbent önermektir. IIP sentezinde ligand olarak floresans aktif özelliği olan 9-vinil karbazol, fonksiyonel monomer olarak çinko metakrilat, yapıya üç boyutlu polimerik ağ özelliği kazandırmak için çapraz bağlayıcı olarak EGDMA ve başlatıcı olarak da AIBN kullanılmıştır. Hazırlanan bu adsorbentin sulu ortamdan çinko iyonunu uzaklaştırma, seçicilik ve adsorpsiyon-desorpsiyon davranışları incelenmiştir.

## 1.1. Teorik Bilgi

### 1.1.1. Moleküler Baskılama Teknolojisi

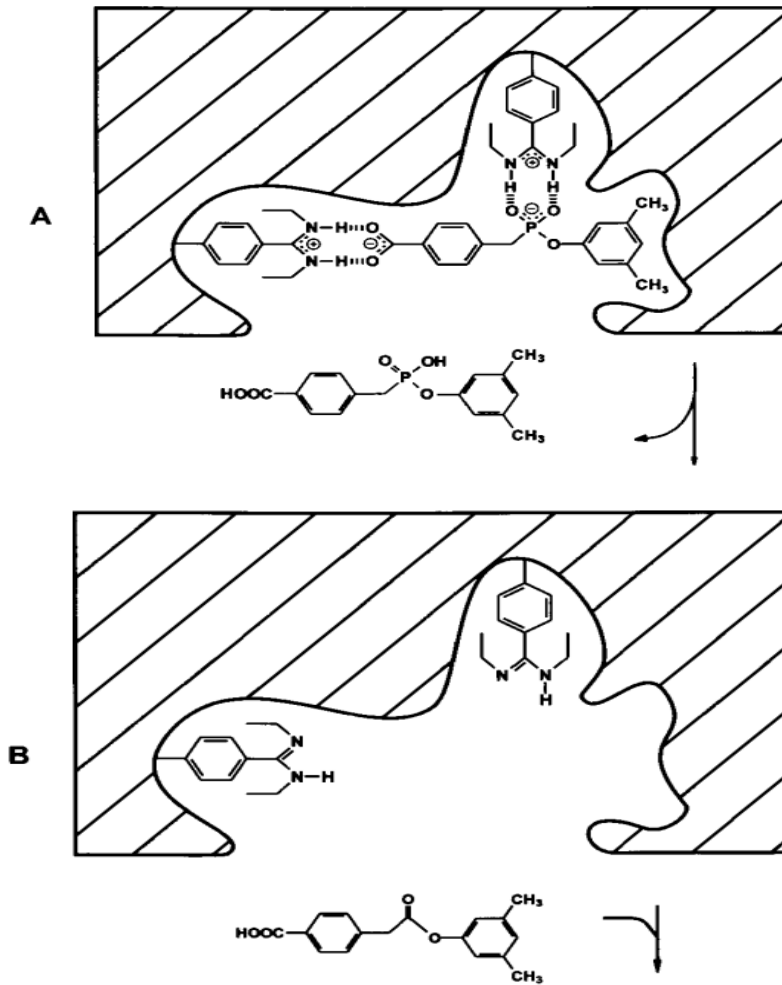
Doğadaki moleküllerin birbirini tanıma mekanizmasını taklit edebilen sentetik materyallerin tasarımı son yıllarda oldukça popüler bir araştırma konusudur. Moleküler baskılama, tanıma kabiliyeti olan bu sentetik malzemelerin eldesinde izlenen stratejilerden biridir. Genel anlamda kimyada ayırma ve sensörler konusunda inovatif gelişmeler sağlayan bu yöntem artık günümüzde tıptan biyokimyaya kalıntı analizlerine kadar birçok farklı alanda kullanılan bir teknoloji haline gelmiştir. Moleküler baskılama teknolojisinin dayandığı prensip, kalıp molekül varlığında fonksiyonel monomerin polimerizasyonu ve polimer matriks içinde bu yapıların bir araya gelmesi şeklinde izah edilmektedir.

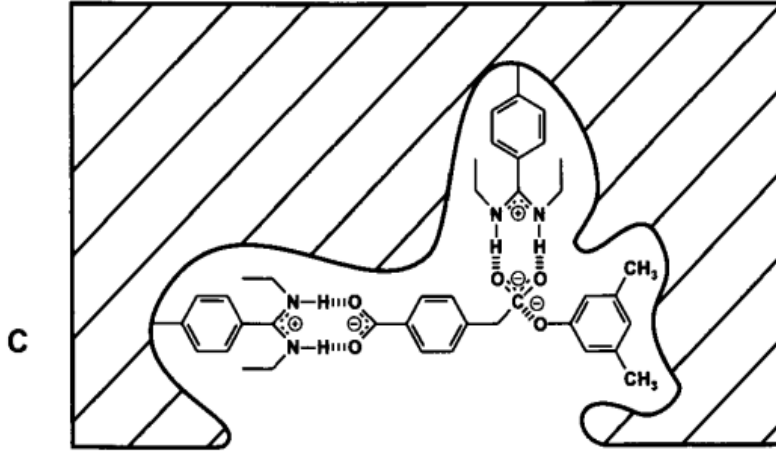
2012'nin Ağustos ayında “moleküler baskılama” terimini çalışmalarında (Wulff ve Sarhan, 1972) ilk kez kullanan Alman bilim insanı Günter Wulff'un organik molekülleri baskıladığı yayınının 40.yılı kutlandı. Günter Wulff'un o gün “organik polimerleri biyokimyada nasıl kullanırım?” fikriyle başladığı çalışmaların zamanla bilimsel çevrelerce kabul görmesi, geliştirilmesi (Vlatakis ve Mosbach, 1993) ve yeni yaklaşımlarla çeşitlendirilmesi sonucu Moleküler Baskılama Teknolojisi (MIT) bugünkü halini almıştır (Cormack ve Elorza, 2004).



Şekil 1.1. MIP üzerine yayınlanan bilimsel makale sayısının yıllara göre dağılımı (Shakerian vd., 2012)

Bu teknolojiye kullanılan polimer diğeri adıyla MIP, kalıp olarak adlandırılan bir molekül etrafında etkileşime giren monomerlerin bulunduğu bir ortamda hazırlanır. Yüksek oranda çapraz bağlayıcıyla birlikte bu monomerler uygun şartlarda polimerize edilip ortamdan kalıp molekül uzaklaştırıldığında polimerde kalıbın şekil, boyut ve kimyasal fonksiyonelliklerine uygun, tamamlayıcı oyuklar oluşur. Böylece bu tanıma bölgeleri sayesinde MIP ile bir analitin, bulunduğu ortamdan istenilen seçicilik ve spesifiklikte ayrılması sağlanır. Şekil 1.2’de kalıp molekülün polimer yapı üzerinde nasıl etkileşim bölgeleri meydana getirdiği şematik olarak gösterilmiştir.



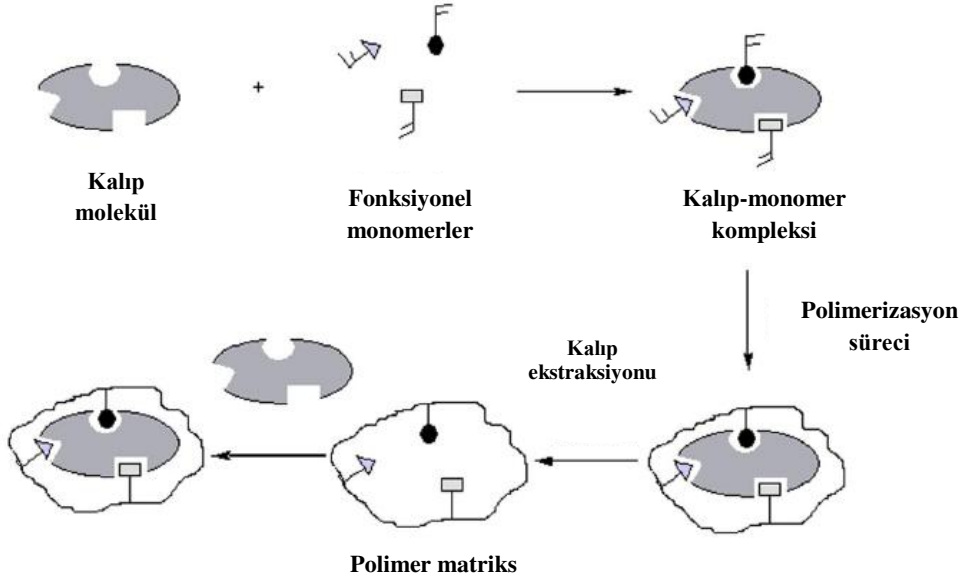


Şekil 1.2. Moleküler baskılamanın şematik gösterimi: a) Kalıp varlığında polimerizasyon b) Kalıp molekülün uzaklaştırılması c) Kalıp olarak kullanılan veya analogu olan molekülün geri bağlanması

Polimer matriksinde bulunan kalıp molekül ve fonksiyonel gruplar (monomerler) arasındaki moleküler tanıma fenomenini yöneten etkileşimler genellikle moleküller arası hidrojen bağları, hidrofobik-hidrofilik etkileşimler, dipol-dipol etkileşimleri ve iyonik etkileşimlerdir. Sonuç olarak, nihayi polimer yalnızca kalıp molekülü tanır ve seçici olarak bu kalıp molekülün yapıya bağlanmasını sağlar.

MIP'in en önemli avantajı baskılama prosesinde kullanılan kalıp moleküle olan afinitesi ve yüksek seçiciliğidir. MIP'ler, protein ve nükleik asitler gibi biyolojik sistemler ile kıyaslandığında daha sağlam, kararlı, değiştirilen basınç ve sıcaklıklara karşı dirençli bir fiziksel yapıya sahiptirler. Ayrıca asit, baz, metal iyonu ve organik solventlere karşı inerttirler. Buna ek olarak, sentezlenmesi nispeten daha düşük maliyetlidir, raf ömrü oldukça uzundur, oda koşullarında özelliklerini yitirmeden birkaç yıl saklanabilmektedir.

### 1.1.2. Moleküler Baskılama Prosesi



Şekil 1.3. Moleküler baskılama prosesinin aşamaları

Yukarıda bahsedildiği gibi moleküler baskılama, seçici moleküler tanıma yapabilen yüksek çapraz bağlı polimerlerin sentezlendiği bir tekniktir. Proses; kalıp, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ajan ve başlatıcının porojenik yani gözenekler oluşturan solvent içerisine çözünmesi ile başlar. Fonksiyonel monomerlerin stabil bir kalıp-monomer kompleksi oluşturacak şekilde seçilmesi, moleküler tanımanın gerçekleşmesinde başarının esasıdır. Monomerler uzaysal olarak kalıp molekül etrafında yönelir ve bir çapraz bağlayıcının kopolimerizasyonu ile bu yönelim sabitlenir. Kalıp molekülün solventle yıkanarak polimerden uzaklaştırılması ile geride kalıp molekülün şekil olarak tamamlayıcısı olan bağlanma bölgeleri kalır. Yıkamadan sonra polimer incelendiğinde kalıp molekül ya da iyonla özgü üç boyutlu mikrooyukları olan gözenekli bir matriks olduğu görülür. Bu sayede nihayi polimer, kalıp molekülünü seçici olarak tanır ve bağlar (Şekil 1.3).

Polimerizasyon sürecinde oluşan etkileşimlere bağlı olarak bağlanma bölgeleri farklı karakteristikler gösterir. MIP'ler bu polimerizasyon sürecindeki monomer-kalıp etkileşimine göre kovalent ve kovalent olmayan baskılama şeklinde sınıflandırılır. Bunlara paralel olarak yarı-kovalent dediğimiz ve her iki

mekanizmanın kombinasyonu ile avantaj sağlayan yani baskılama aşamasından güçlü kovalent bağlanmanın kullanıldığı ve kalıp polimerden ayrıldıktan sonra, kovalent olmayan etkileşimlerin polimerin hedef yapıyı tanımada kullandığı diğer bir yaklaşım da literatürde yer almaktadır (Prasada Rao vd., 2006).

MIP'ler çözünmeyen yapılarından dolayı kolay karakterize edilemezler. Yine de kimyasal ve morfolojik karakterizasyonu için bazı analitik tekniklerden faydalanılabilir. Katı NMR (Annamma, 2011), elementel mikroanaliz, FT-IR (Del Sole vd., 2007) gibi tekniklerle polimerin kompozisyonundaki kimyasal yapı aydınlatılabilir. Bu çözünmeyen polimerlerin karakterizasyonunda katı NMR kullanışlı bir teknik olsa bile birkaç çalışmada (Annamma, 2011) onun yerine CP-MAS (cross polarization magic angle spinning) spektrumu alınmıştır. Genellikle MIP karakterizasyonu FT-IR analizi ile yapılır. Spektrumların değerlendirilmesi, polimerdeki fonksiyonel grup birleşmelerini göz önüne alarak, polimer ve fonksiyonel monomer spektrumlarının kıyaslanması ve karbon çift bağının açılmasıyla buna bağlı sinyallerin yok olmasının yorumlanması yoluyla gerçekleştirilir (Del Sole, R. vd., 2007).

MIP'lerin morfolojik özellikleri çeşitli mikroskopik tekniklerle incelenir. Işık mikroskobuyla polimerin bütünlüğü, doğası görüntülenebilirken SEM ile polimerin gözenek yapısı incelenebilir (Cacho vd., 2004; Del Sole vd., 2007). BET kullanılarak azot sorpsiyon porozimetrisi yöntemiyle yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı ve ortalama gözenek çapı belirlenebilir. Civa intruziyon porozimetrisi ise bazen başvurulan genellikle büyük gözenekli yapıların karakterizasyonunda kullanışlı olan bir tekniktir.

MIP'lerde karakterizasyonun en önemli adımlarından biri moleküler tanıma davranışının incelenmesidir. Bunun için en iyi yöntemlerden biri olan kesikli adsorpsiyon deneyleri ile bağlanma ve seçicilik belirlenerek bağlanma kapasitesi hesaplanabilir. Ayrıca baskılanmış polimerin kromatografik durgun faz olarak kullanılması bağlanma özelliklerini belirlemede kolay ve hızlı bir metottur (Cacho, 2004; Lee, 2008; Haginaka, 2008). Bağlanma bölgelerinin homojenizasyonu ile ilgili bize bilgi veren Scatchard yöntemi kesikli geri bağlanma deneylerinde MIP'in bağlanma davranışını değerlendirirken kullanılan diğer bir yöntemdir. Tipik olarak, non-kovalent bağlanmada, kalıp ve fonksiyonel monomer arasında Scatchard diyagramı, iki düz çizginin polimerdeki bağlanma bölgelerinin heterojen

afinitesini belirttiği, yüksek ve düşük afiniteli bağlanma bölgelerine ait iki birleşme sabitiyle hesaplanan bir grafikdir (Longo vd., 2010).

Diğer taraftan Freundlich ve Langmuir-Freundlich (LF) izotermi MIP kolonlarının kromatografik niteliklerini anlamada ve karakterize etmede en uygun modellerdir. Sürekli heterojen bağlanma modelleri olarak da bilinen bu metodlarla bağlanma bölgelerinin toplam sayısı, heterojenite indeksi ve ortamala bağlanma afinitesi hesaplayarak MIP'ler karakterize edilebilir (Lee vd.; 2008).

Kontrol polimeriyle kıyaslandığında, kalıp varlığında polimerizasyonun gerçekleşmesinden dolayı MIP'in polimer morfolojisinde porozite ve yüzey alanı gibi genel değişimler meydana gelir. Bağlanma farklılıklarından da görüleceği gibi tümüyle bunun sebebi baskılanmış bölgelerin varlığıdır. Diğer taraftan baskılama faktörünü seçicilik sonuçlarıyla birlikte değerlendirmek gerekir çünkü bir bileşiğin diğerine göre daha iyi ya da daha kötü tutulması, spesifik baskılanma bölgelerinden çok belki sadece ona özgü fizikokimyasal özelliklerinde dolayı da gerçekleşebilir.

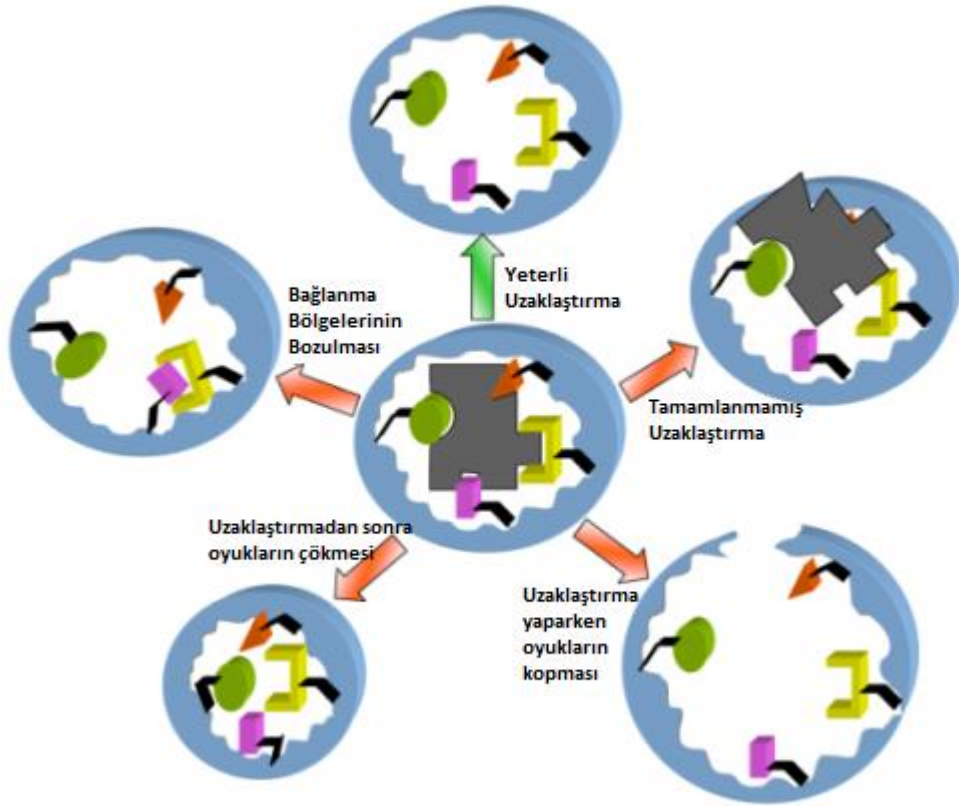
#### 1.1.2.1. Polimerizasyon Çalışmaları

Tanıma bölgeleri olan üç boyutlu MIP ağ yapısını elde etmek için ilk ve önemli olan konu kalıp ve monomer arasında iyi bir etkileşim meydana getirebilmektir.

Kalıpla monomer arasındaki bu etkileşimlerin oluş mekanizmalarına bakıldığında bugün iki ana yaklaşım söz konusudur:

**Non-Kovalent bağlanma (Mosbach ve Arshady, 1981):** Biyolojik tanıma sistemlerine benzer şekilde, hidrojen bağı, van der Waals etkileşimi, iyon veya hidrofobik etkileşimler, metal koordinasyon etkileşimleri gibi kovalent bağa göre daha zayıf etkileşimleri kapsar.

**Kovalent bağlanma (Wulff ve Sarhan, 1972):** Daha homojen bağlanma bölgeleri popülasyonu vermek ve spesifik olmayan bölgeleri azaltmak için kovalent, tersinir bağları kullanır. Dezavantajı kalıbın polimer matriksten uzaklaştırılması için kovalent bağın kırılmasının güç oluşu dolayısıyla kalıp uzaklaştırmadaki zorluktur (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Kalıp uzaklaştırmasındaki zorluklar

MIP'in hazırlanmasında daha çok kabul gören ve kullanılan yaklaşım, non-kovalent bağlanmanın olduğu yaklaşımdır. Kompleks oluşumu ve ayrışmanın kolaylığı, neredeyse her tür kalıpla etkileşebilen fonksiyonel monomer bulunabilmesi hususundaki esneklikten dolayı tercih edilmektedir. Ancak bu MIP'ler kovalentle hazırlanana göre daha düşük bağlanma afinitesi gösterirler.

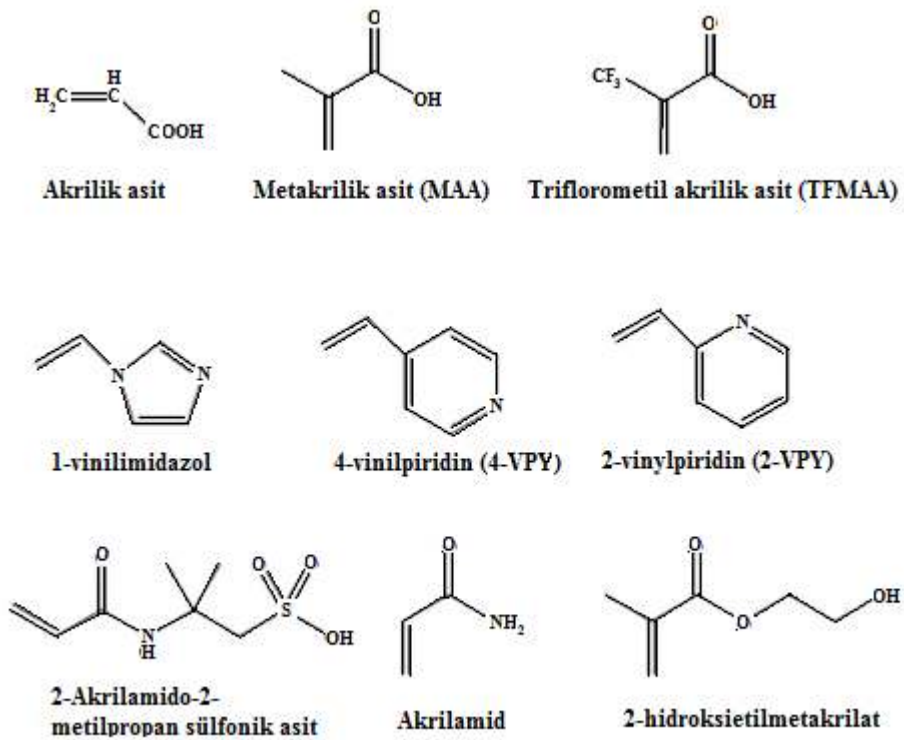
Bugün kimyada birçok alana girmiş olan bilgisayarlı modelleme yöntemiyle farklı monomerler denenerek en uygun monomer seçilebilir (Yanez vd., 2009). Ancak, özellikle polimerizasyon ve bağlanma farklı çözeltilerde gerçekleştirildiğinde her zaman teorik ve pratik uyumabilir.

### 1.1.2.2. MIP Sentezinin Optimizasyonu

MIP sentezinde, polimerin morfolojisini, özelliklerini ve performansını etkileyebildiği için birçok parametre aynı anda belirlenmelidir. Bilim adamları farklı parametrelerin MIP hazırlanmasındaki rollerini araştırmaya ve anlamaya devam etse de bunların tamamını aydınlatmak zordur. Onun yerine sentezin bazı püf noktaları vurgulanabilir (Piletska vd., 2009).

Günümüzde MIP sentezinde en yaygın yöntem serbest radikal polimerizasyonudur. Genellikle presedür orta dereceli koşullarda gerçekleştirilir (80 °C'nin altındaki sıcaklık ve atmosfer basıncı gibi). Yığın veya çözelti ortamında gerçekleşir ve reaksiyon geniş bir aralıkta fonksiyonel grup ve kalıp yapısını tolere eder. Genellikle AIBN gibi bir azo-başlatıcının ısı veya ışıkla etkinleştirildiği polimerizasyon çok hızlı gerçekleşir. Çalışmalar gösteriyor ki 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç olan termal başlatıcıya göre düşük sıcaklıklarda ışınla başlayan polimerizasyon, önpolimerizasyon kompleksinin kinetik enerjisini düşürür, stabilitesini arttırarak daha iyi bağlanma kapasitesi ve seçicilik sağlar (Spivak vd., 1997; Puoci vd., 2007; Athikomrattanakul vd., 2009). MIP sentezinde yeterli fonksiyonellikte polimer elde edebilmek için en önemli nokta kimyasal reaktif seçimidir. İlaç, aminoasit, karbonhidrat, protein, hormonlar, pestisitler, ko-enzimler gibi çok geniş aralıkta kalıp molekül bu alanda başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Bossi vd., 2007; Baggiani vd., 2007). Kalıp moleküle özgü yüksek seçicilikte oyuklar elde etmek için monomer seçimi de son derece önemlidir. Yaygın kullanılan fonksiyonel monomerler (Şekil 1.5.), karboksilik asitler, sülfonik asitler, heteroaromatik bazlardır. Non-kovalent yaklaşımda monomer-kalıp oluşumuna yardımcı olmak için kalıp mol sayısı ile kıyaslandığında monomerin fazlası kullanılır. Gerçekte, monomer ile kalıp arasındaki birleşme bir kimyasal denge tarafından yönetilir ve kompleks oluşumunu kolaylaştırmak için ortama kalıbın mol sayısına göre fonksiyonel monomerin fazlası eklenmelidir, bu oran genellikle 1:4 olarak bilinir.

Kullanılan orana bağlı olarak final MIP'te farklı afinite sabitlerine sahip heterojen bağlanma bölgeleri olan çok sayıda farklı fonksiyonel monomer- kalıp kompleksi oluşur. Şekil 1.5.'deki fonksiyonel monomerlerden MAA'nın yaygın kullanımının sebebi hem hidrojen bağı ve proton donörü oluşturması hem de hidrojen bağı alıcısı olmasındandır.

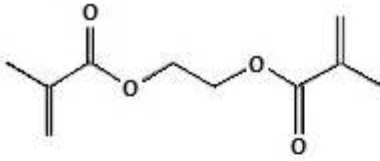


Şekil 1.5. MIP sentezinde kullanılan fonksiyonel monomerler

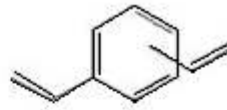
MIP sentezinde çapraz bağlayıcı da önemli bir fonksiyonu yerine getirir. Polimer matriksin morfolojisini kontrol eder, baskılanmış bağlanma bölgelerinin stabilize edilmesini sağlar, polimer matrikste moleküler tanıma kabiliyetinin kalabilmesi için yapıya mekanik stabilite kazandırır (Selligren, 1999).

Bu alanda yeterli mekanik stabiliteleri olan kalıcı gözenekler oluşturmak için farklı çapraz bağlayıcılar kullanılmıştır (Şekil 6). EGDMA ve TRIM en yaygın kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Genellikle yüksek çapraz bağ oranları tercih edilir. Kalıp-monomer arasındaki spesifik etkileşimler üzerinde çok daha az etkili olmalarına karşın polimerlerin fiziksel karakterlerinde başlıca etkindir (Navarro-Villoslada vd., 2004; Molinelli vd., 2005; Shi vd., 2007). Çapraz bağlayıcı olarak TRIM kullanıldığında çok daha sert (rijit) ve EGDMA'ya göre daha etkili bağlanma bölgeleri elde edilir.

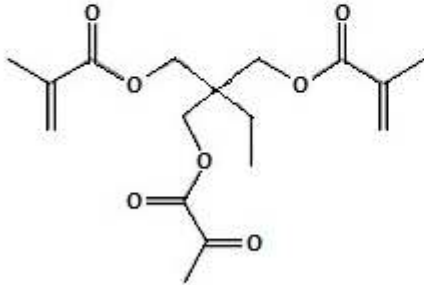
Çöktürme metoduyla gerçekleştirilen polimerizasyonlarda, çapraz bağlayıcı miktarının optimize edilmesi ve kalıp konsantrasyonunun düşürülmesiyle polimerin bağlanma özellikleri artarken non-spesifik bağlanma bölgelerinin sayısı azalmıştır (Ye vd., 2000). Bir başka çalışmada ise çapraz bağlayıcının türünün MIP nanopartiküllerin boyutunu ve verimini önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir (Yoshimatsu vd., 2007). Pratikte, çapraz bağlayıcı olarak DVB kullanıldığında MIP partikülleri düşük verimle elde edilirken, TRIM kullanıldığında yüksek verimle (%90) üstelik eş boyutlu nanopartiküller elde edilmiştir.



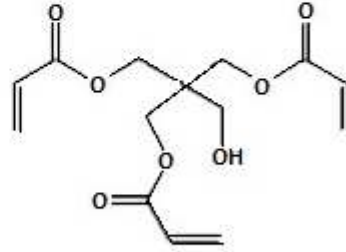
**Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA)**



**Divinilbenzen (DVB)**



**Trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM)**



**Pentaeritritol triakrilat (PETRA)**

**Şekil 1.6. MIP sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcıların yapıları**

MIP prosesinde kullanılan çözücünün yapısı ve hacmi de önemli rol oynar. En çok kullanılan çözücüler toluen, kloroform, diklorometan ve asetonitrildir. Çözücü,

polimerizasyonda bütün bileşenleri tek bir fazda tutmayı sağlar ayrıca polimer üzerinde gözenekler oluşturur. Nihayi polimerin iyi akış özellikleri gösterebilmesi için çözücünün geniş gözenekler üretmesi gerekir ki çözücü hacminin artırılmasıyla polimerdeki gözenek hacminin de arttığı bilinmektedir. Bu nedenle

genellikle çözücünden por yani gözenek oluşturduğu için “porogen” şeklinde bahsedilir. Non-kovalent baskılama polimerizasyonunda kullanılacak olan porogen belirlenirken, kalıp-monomer kompleks oluşumunu arttırması sağlanacak şekilde seçilmelidir. Kloroform ve toluen gibi polaritesi düşük solventler, hidrojen bağı gibi polar non-kovalent etkileşimleri kolaşlaştırarak kompleks oluşumunu arttırır, daha polar solventler önpolimer kompleksinde non-kovalent etkileşimleri ayırır, özellikle protik solventler yüksek oranda hidrojen bağlarını bozar.

Genellikle MIP sentezinde toluen, kloroform gibi apolar, non-protik çözücüler kullanılırken, kompleksleşme sürecine hidrofobik etkileşimler hakim ise su veya diğer protik çözücüler seçilebilir.

Bir başka tespit de polimerizasyondan sonra, baskılama için kullanılan çözücüde çalışılırsa geri bağlanma performansı optimize edilebilir. Diğer bir deyişle, optimum geri bağlanma şartları, polimerizasyonda kullanılanın aynı ya da benzer çözünme şartları oluşturulduğunda gerçekleşir.

### **1.1.2.3. MIP’in Fiziksel Formları ve Metotları**

MIP’ler uygulama amaçlarına göre farklı metotlar kullanılarak çeşitli fiziksel formlarda hazırlanabilmektedir (Wei ve Mizaikoff, 2007; Poma vd., 2010).

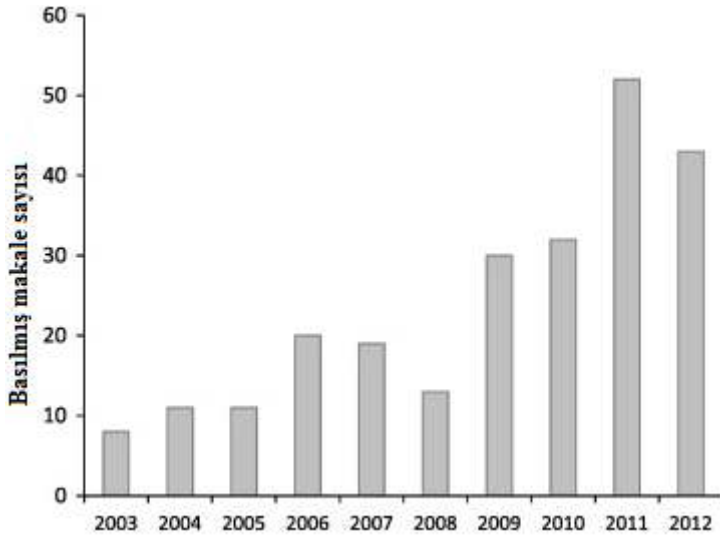
MIP sentezinde yaygın olan yaklaşım; yığın polimerizasyonu ile sentez, daha sonra öğütme ve uygulamanın gerektirdiği aralıkta partiküller elde etmek için öğütülen bu polimerin elenmesidir. Basit olduğu için bu yöntem en yaygın olanıdır. Ancak öğütme ve eleme hem sıkıcı ve zaman alıcı bir aşamadır hem de polimerin fazla ezilmesiyle istenmeyen boyutlarda partiküller elde edilmesine sebep olur. Ek olarak, öğütme sürecinde bazı etkileşim bölgeleri zarar gördüğünden MIP’in yükleme kapasitesi de düşer. Bütün bu zorluklara rağmen bu tezde de olduğu gibi çoğu baskılama yayınları hala bu metodun kullanımına dayalıdır. Son yıllarda bu problemleri bertaraf etmek için mikroküre, membran, monolit, yüzey baskılama, moleküler baskılanmış tek tabakalar gibi alternatif metodlar geliştirilmiştir (Poma vd., 2010).

Çöktürme polimerizasyonu yöntemiyle düzgün kürecikler elde edilebilir. Bu teknikte kullanılan reaksiyon karışımı aynıdır fakat porogenin fazlası kullanılır. Reaksiyon karışımında çözünmez hale gelebilecek uzunlukta zincirler oluşana dek polimer zincirleri büyümeye devam eder. Daha sonra yıkama ve santrifüjleme ile

polimer kürecikler kolaylıkla elde edilir. Bu teknik kolaydır, yığın polimerizasyonundan daha az zaman alır ve yüksek verimlerde düzgün mikroküreler elde edilmesini sağlar. Porogen hacminin artmasıyla partiküllerin yarıçapları azalır. Bunun nedeni muhtemelen seyreltik koşullar altında daha az oligomer ve çekirdek oluşumudur. Polimerin akış kabiliyetinin artması ile daha az monomer ve çapraz bağlayıcı yüzeye difüzlenir ve küçük partiküller halinde polimerize olur.

### **1.1.3. Metal İyon Baskılanmış Polimerler**

Analitik kimyada metal iyonlarının seçici olarak tanınması ve buna dayalı yöntem geliştirmede (ekstraksiyon, dedeksiyon, miktar tayini vs.) bir takım zorluklar yaşanmaktadır. Bu amaçla MIP prensibine dayalı iyon baskılanmış polimerlerin (IIP) geliştirilmesine özellikle son 10 yılda artan bir ilgi olmuştur (Şekil 1.7.). Aslında metal iyonlarının sulu ortamdan ayrılması için bir çok yöntem kullanılabilir. Bunlar arasında sıvı-sıvı ve katı-sıvı (SPE) ekstraksiyonu (Beauvais ve Alexandratos, 1998), kimyasal çöktürme (Feng vd., 2000), membran filtrasyonu (Sirkar, 2008), yüzdürme (Rubio, 2002), elektrokimyasal (Chen, 2003) ve biofiltration yöntemleri (Srivastava ve Majumder, 2008) sayılabilir. SPE bu yöntemler arasında gerek yöntemin basitliği gerekse solvent ve diğer atıkları azaltmasından dolayı maliyeti düşürüp maruziyeti azaltsa da yeterli seçicilikte bir ayırma gerçekleştirememektedir. Bu alandaki eksikliği ise seçicilik özelliğinden dolayı iyon baskılanmış polimerler doldurmaktadır.

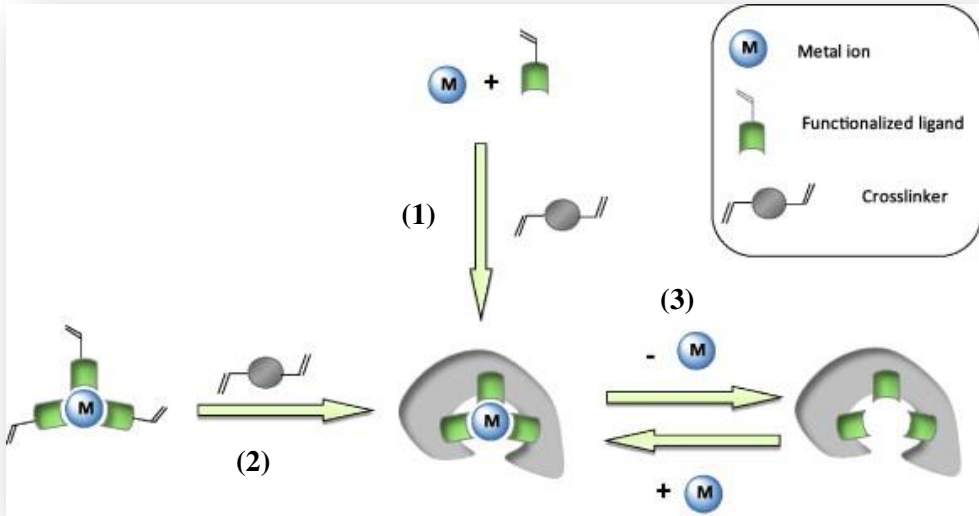


Şekil 1.7. IIP üzerine yayın sayısının yıllara göre dağılımı

IIP'ler ilk kez Nishide (1976) ve çalışma grubu tarafından metal iyon varlığında poli(4-vinilpiridin)in 1,4-dibromobütan ile çapraz bağlanması ile elde edilmiştir. MIP eldesinden farklı olarak burada kalıp molekülün yerini metal iyonu almıştır. Ayrıca MIP'te kalıp molekül, klasik fonksiyonel monomerlerle (AA, MAA, HEMA veya VP gibi) hidrojen bağları veya Van der Waals etkileşimleri yoluyla bağ yaparken IIP sözkonusu olduğunda işin içine koordinasyon kimyası girmektedir. IIP'lerin hazırlanmasında metal iyonuyla kompleks oluşturması için bir liganta ihtiyaç vardır. Bu ligant, metalin yıkanıp uzaklaştırılmasından sonra burada seçici bağlanma bölgeleri oluşmaktadır.

#### 1.1.3.1. IIP'nin Genel Özellikleri

IIP'nin genel prosedürü, metal-ligant kompleksinin hazırlanması ve polimerik yapı içinde üç boyutlu tanıma bölgeleri oluşturmak için bu kompleksin çapraz bağlayıcı ile kopolimerizasyonunu içermektedir. Denizli ve arkadaşları bu prosesi aşağıdaki gibi üç adımda tanımlamaktadır (Saatçılar vd., 2006).



Şekil 1.8. IIP prosesi (1) Polimerleşebilen ligant ile metal iyonun oluşturduğu kompleks (2) Bu kompleksin polimerizasyonu (3) Polimerizasyondan sonra kalıp iyonun uzaklaştırılması

Tıpkı MIP'deki gibi burada da reaksiyon serbest radikal üzerinden yürümekte ve vinil grupları kullanılmaktadır. Literatürde ligantlar genellikle bifonksiyonel reaktif olarak geçer. Çünkü fonksiyonelliği hem metal ile şelatlaşma kalıbilietinden hem de aynı zamanda vinil grubu sayesinde polimerleşebilmesinden gelmektedir. IIP sentezinde bifonksiyonellik dışında bir diğer yaklaşımda “trapping” olarak adlandırılan ligantın polimer matriks ile herhangi bir kimyasal bağ yapmadığı gömülü halde olduğu IIP türüdür. Fakat hangi tür ligant kullanılırsa kullanılsın polimer yapı ile metal iyonu arasındaki etkileşim oksijen, azot, sülfür gibi donör heteroatomlarla metal iyonları arasında meydana gelen koordinasyon bağına dayanır.

IIP'lerin özellikleri, hazırlanma prosesleri sonucunda oluşan hafıza etkisinden dolayı hedef iyonla karşı yüksek seçicilik gösterdiğinden oldukça dikkat çekicidir. Bu yüksek seçicilik için iki ana faktör söz konusudur: 1) Kullanılan ligantın metal iyonuna olan afinitesi (Lopes Pinheiro vd., 2012). 2) Kalıp iyon-ligant kompleksinden sonra yapının çapraz bağlanması ve metal iyonunun uzaklaştırılmasıyla elde edilen tanıma bölgelerinin bu çapraz bağlanmayla stabil hale gelişi ve böylece hedef iyonun yük, boyut ve koordinasyon sayısına göre

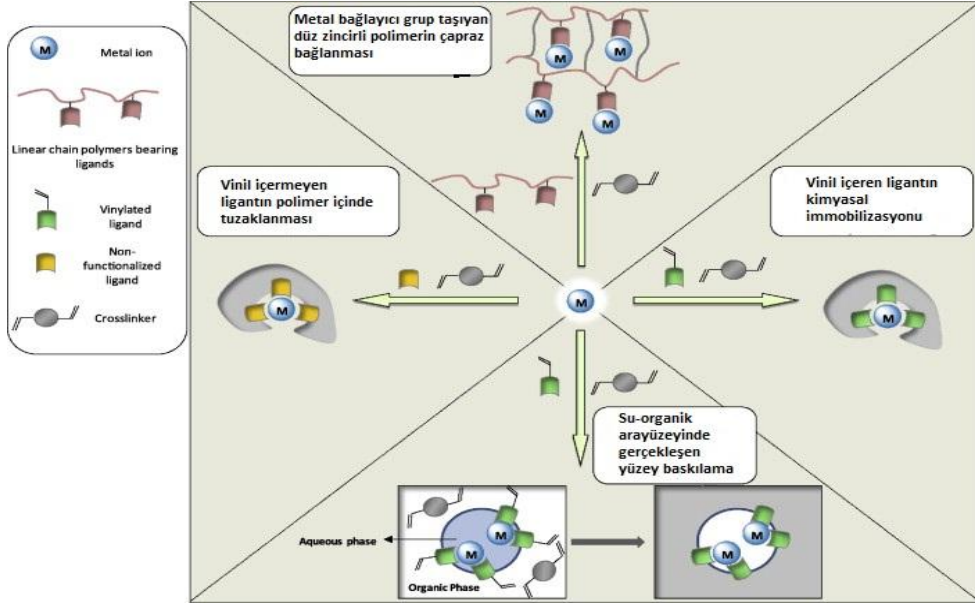
tekrar geri bağlanabilmesinin sağlanması (Andaç vd., 2006). Bütün bu özelliklerinden dolayı IIP'lere yapay afinite materyalleri denebilir.

Biyolojik sistemlere göre önemli avantajı, sağlamlığı, hazırlama kolaylığı ve düşük maliyetli oluşudur. Yapılarının yüksek oranda çapraz bağ içermesinden dolayı dayanıklıdır, raf ömrü uzundur ve dikkate değer bir aktivite azalması olmadan tekrar kullanılabilirler. Klasik şelatlaştırıcı reçineler gibi solvante, farklı pH'lara, farklı sıcaklık ve basınç koşullarına dayanıklıdır ki bu koşulları doğal sistemler (enzimler gibi) tolere edemezler (Özkara vd., 2011; Rammika vd., 2011).

### **1.1.3.2. IIP Sentezinde Farklı Yaklaşımlar**

Bağlanma bölgelerinin oluşmasını sağlaması açısından çapraz bağlayıcının olduğu aşama IIP prosesi açısından her ne kadar kritik olsa da sınıflandırma ön komplekste kullanılan ligant üzerinden yapılmıştır. Ligant, polimerize olabilen vinil grubu içerebilir veya vinil grubu içermeyen bir ligant olabilir ya da düz zincirli bir polimer de olabilmektedir. Rao ve arkadaşları bu farklı mekanizmaları şu şekilde özetlemektedir (Rao vd., 2006):

- a)** Metal bağlayıcı grup içeren düz zincirli polimerlerin çapraz bağlanması
- b)** Metal iyonu ile etkileşime giren ve vinil grubu içeren ligantların kimyasal immobilizasyonu
- c)** Su-organiz faz arayüzeyinde gerçekleşen yüzey baskılama
- d)** Vinil grubu içermeyen ligantın polimer yapı içerisinde tuzaklanması (Şekil 1.9.)



Şekil 1.9. IIP sentez mekanizmalarının sınıflandırılması

#### 1.1.4. IIP'nin Kullanım Alanları

IIP'lerin özellikle umut vaat edici olduğu alan katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile yapılan ayırmalardır. Burada eser miktarda bulunan analitin özenginleştirilmesi veya ortamdaki diğer türlerin varlığında ayırmayı gerçekleştirmek amacıyla kullanılır. Yüksek seçiciliği ve hedef analite olan afinitesi sayesinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi daha eski yöntemlerle ulaşılamayan limitlere inmeyi sağlamaktadır. Diğer önemli kullanım alanları ise sensörler ve membran ayırmalarıdır (Prasada Rao vd., 2006).

Hastalıkların teşhisinde, çevre örneklerinin analizinde, gıda analizlerinde, kirlilik görüntüleme, kimyasal silah ajanlarının tespiti, yasadışı ilaçların tespiti gibi önemli alanlarda potansiyel uygulamalarından dolayı IIP'nin de içinde olduğu kimyasal ve biyosensörlere artan bir ilgi vardır.

### 1.2. Adsorpsiyon

Bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini artırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Yüzeyde tutulan maddeye

‘adsorplanan’, yüzeyinde tutanlara ‘adsorban’ denir. Adsorpsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasından oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir. Adsorpsiyon ve absorpsiyonun ortak adına ‘sorpsiyon’ denir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

### 1.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır (Ardalı, 1990 );

**Sıcaklık :** Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun da tipini karakterize eder.

**Ortamanın pH Değeri :** Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler.

**Adsorbanın Parçacık Boyutu :** Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirtilmiştir (Weber ve Moris, 1964).

**Adsorbanın Yüzey Alanı :** Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınır. Adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan madde miktarı artar.

**Başlangıç Adsorban Konsantrasyonu :** Adsorpsiyon hızı çözünen adsorban konsantrasyonu ile orantılıdır.

**Denge Süresi :** Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarır.

### 1.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim (C) ile adsorblayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (q) arasındaki ilişkiler ‘adsorpsiyon’ izotermi olarak tanımlanır.

Adsorpsiyon izotermlerinin matematik açıdan uygun formüllerle ifadesi için başlıca üç yaklaşım geliştirilmiştir (Şengül ve Küçükgül, 1990).

- Langmuir Adsorpsiyon İzotermi
- Freundlich Adsorpsiyon İzotermi
- BET Adsorpsiyon İzotermi

### 1.2.2.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = X/M = a \cdot b \cdot C / (1 + bC)$$

Burada ;

$q_e = X/M$  = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, (g/g)

$a$  = Birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı ile ilgili sabit

$b$  = Enerji ile ilgili sabit

$C$  = Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

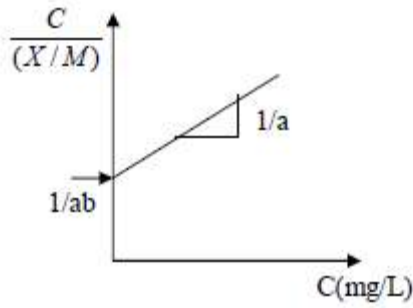
Langmuir adsorpsiyon izotermi linerize edilmiş şekli ile

$$C/q_e = C/(X/M) = 1/a \cdot b + C/a$$

veya;

$1/q_e = 1/(X/M) = 1/a + (1/a \cdot b) (1/C)$  denklemi elde edilir.

$C$ 'ye karşı  $C/(X/M)$  değerleri veya  $1/C$ 'ye karşı  $1/(X/M)$  değerleri kullanılarak elde edilen bu grafikler yardımı ile  $a$  ve  $b$  değerleri hesaplanabilir.



Şekil 1.10. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Langmuir, 1916)

### 1.2.2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir:

$$q_e = X/M = K_F \cdot C^{1/n}$$

Burada;

$q_e = X/M$  = Birim adsorblayıcı başına adsorblanmış madde miktarı(g/g)

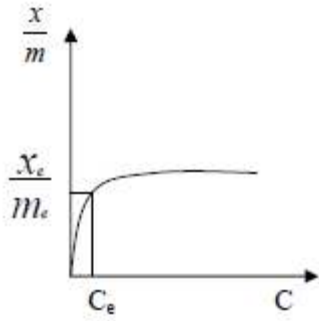
$M$  = Adsorblayıcı maddenin ağırlığı (g)

$X$  = Adsorblanan madde miktarı (g)

$K_F$  = Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit

$n$  = Enerji ile ilgili sabit ( $n > 1$ )

$C$  = Adsorblanan maddenin çözeltideki kalıntı derişimi, (mg/L)



Şekil 1.11 Freundlich Adsorpsiyon İzoterminin grafiksel ifadesi

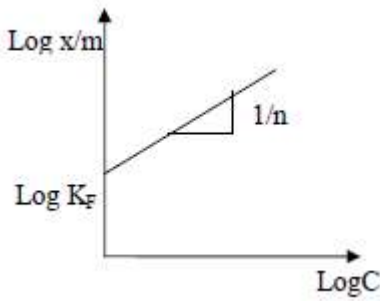
Freundlich bağıntısının lineerize edilmesi ile

$$\log (X / M) = \text{Log } K_F + 1 / n \log C$$

elde edilir .

Log C ye karşı log (X/M) değerleri kullanılarak elde edilen bu grafik

Şekil 1.12. yardımı ile  $K_F$  ve  $n$  değerleri hesaplanabilir.



Şekil 1.12. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Freundlich, 1906)

### 1.2.2.3. BET Adsorpsiyon İzoterminin

BET adsorpsiyon izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir.

$$q_e = X / M = B C Q_0 / (C_S - C)[1 + (B - 1) (C / C_S)]$$

Burada;

$B, Q_0 = \text{Sabitler}$

$B = \text{Yüzey ile enerji alış veriş ile ilgili bir sabit}$

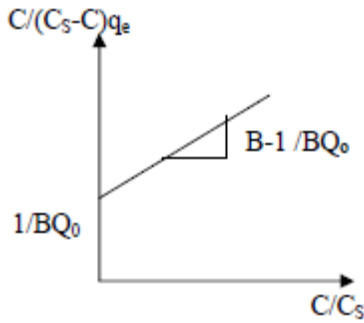
Yukarıdaki bağıntı lineerize edilirse

$$C / (C_S - C) q_e = 1 / BQ_0 + [(B-1) / BQ_0] (C/C_S)$$

elde edilir.

$C/C_S$  ye karşı  $1 / (C_S - C) q_e$  değerleri kullanılarak elde edilen grafik

(Şekil 1.13.) yardımı ile  $B$  ve  $Q_0$  sabitleri hesaplanabilir.



Şekil 1.13. BET adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli (Brunauer vd., 1938)

### 1.3. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik emisyon spektroskopisi (aynı zamanda alev emisyon spektroskopisi veya alev fotometresi de denir) elementel analizlerde çok kullanılır. En yaygın kullanım yerleri, özellikle biyolojik sıvılar ve kültürlerde sodyum, potasyum, lityum, ve kalsiyum analizleridir. Kolaylığı, sürati ve kısmen de olsa girişim etkilerinin azlığı nedeniyle alev emisyon yöntemi tercih edilir. Periyodik sistemdeki elementlerin yarıya yakını bu yöntemle (farklı hassasiyetlerde) analiz edilebilirler. Bu da alev emisyon spektrofotometresinin analizlerde kullanılan en önemli cihazlardan biri olduğunu gösterir.

Alev emisyonu çalışmalarında kullanılan cihazlar, alev absorpsiyonu cihazlarına benzer, aradaki fark emisyonda alevin ışın kaynağı olmasıdır; bu nedenle oyuk katot lambası ve choppere gerek yoktur.

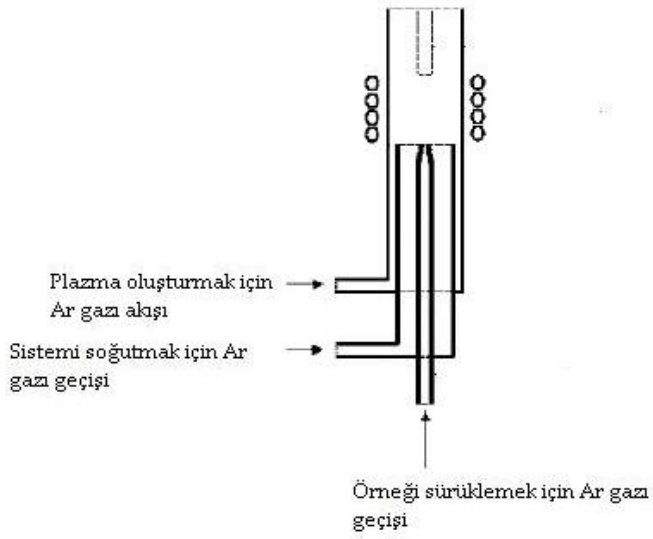
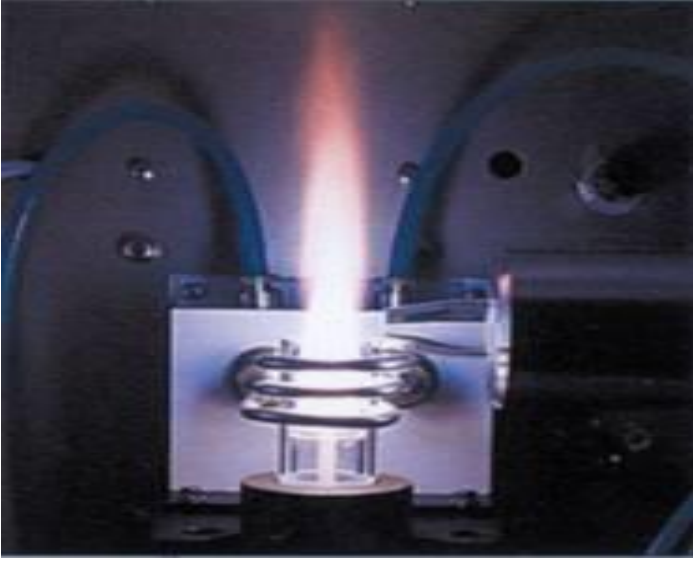
### 1.3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi

İndüktif eşleşmiş plazma (ICP), düşük derişimdeki elementlerin ölçüldüğü bir analitik tekniktir. Örnek, 6000°-10000°K sıcaklığındaki argon plazmaya gönderilir. Plazma içinde moleküler bağlar kırılır, atom ve iyonlar oluşur. Bu oluşan atom ve iyonlar plazma içinde uyarıldıktan hemen sonra karakteristik dalga boylarında ışıyım yaparak tekrar eski enerji seviyelerine dönerler. Emisyon sinyalleri Echelle polikromatör dizilim detektör sistemiyle ölçülmektedir. Gözlenebilme sınırları µg/L düzeyindedir.

Katyon ve elektronlardan meydana gelen ve elektrik akımını ileten ortama plazma denir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da tanımlanabilir. Plazmanın dışarıya yükü sıfırdır. Yani negatif yüklerin toplamı yaklaşık pozitif yüklerin toplamına eşittir. Plazmadaki katyonlar farklı katyonlardan meydana gelir.

Örneğin argon plazmasında, argon katyonları, elektronlar ve analiz yapılan numuneden buharlaşan atomların katyonları bulunmaktadır. Numuneden buharlaşan atomların katyonları miktar olarak argon katyonları ve elektronlardan azdır.

Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halinin sürdürülmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir. Yani argon katyonları enerji absorplar ve ortam sıcaklığı yaklaşık 10000 K'de sabit olarak tutulur. Aşağıda plazmanın şekli gösterilmiştir (Skoog and West, 1981).



şekil 1.14. Plazmanın yapısı



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

IIP'ler daha önce de bahsedildiği gibi elde edilmelerinin nispeten kolay oluşu, maliyetinin uygun oluşu ve dayanıklılığı gibi sebeplerden dolayı seçiciliğinden yararlanıldığı şimdiye kadar bir çok çalışma yapılmıştır. Daha özele indirgeyecek olursak  $Zn^{2+}$  iyonu için seçici özelliğe sahip polimerik malzemelerin üretimi çeşitli akademik çalışmalara konu olmuştur. Bu bölümde şimdiye kadar yapılan çalışmalardan kısaca bahsedilecek ve elde edilen bulgular hakkında bilgi verilecektir.

Yaklaşık bir yıl önce İran'da yapılan bir çalışmada, (Shamsipur vd., 2013) çinko baskılanmış nanopartiküller sentezlenmiş ve bu polimerin diğer metaller yanında seçiciliği kanıtlanmıştır.  $Zn^{2+}$  baskılanmış bu nanopartiküllerin sentezinde ligant olarak 3,5,7,20,40-pentahidroksiflavon, porogen olarak etanol:asetonitril (2:1) (v/v) kullanılmıştır. Fonksiyonel monomer olarak MAA, çapraz bağlayıcı olarak da EGDMA tercih edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen IIP, gerçek örneklerle de çalışılmış, çinkoyu seçici olarak bağlayabilen bir polimer olduğu görülmüştür.

Çinko ve diğer metal iyonlarının baskılanması yeni fikirlere ışık tutmuş ve metal iyonlarının farklı matrislerden tespitinde yeni yöntemler geliştirilmesini sağlamıştır. Prasad vd. (2013)'nin gerçekleştirdiği iki farklı iyonun tek bir polimere baskılanarak, diğer iyonların da bulunduğu sulu çözeltiden bu iki iyonun non-spesifik etkileşim olmadan ayrılabilmesidir. Bu çalışma için monomer 2-akrilamido etildihidrojen fosfat, ligant l-histidin ve kalıp iyon olarak da Cu(II) ve Cd(II) seçilmiştir. Tuzaklama yöntemiyle polimere dahil edilen ligant sadece Cu(II) ve Cd(II) iyonlarıyla metal-ligant bağı oluşturmuştur. Grafit elektrot bu polimerle kaplanarak ve IIP'nin iyon baskılama özelliğinden yararlanılarak elektrokimyasal yöntemle diğer tayin yöntemlerine (ICP-OES, AAS vs.) göre çok daha ekonomik ve pratik bir analitik yöntem geliştirilmiştir.

$Zn(II)$ 'nin kalıp iyon olarak kullanıldığı çalışmada (Kim vd.; 2013), 2,2-bipiridil/4-vinilpiridin (sırasıyla kompleks yapıcı ve fonksiyonel monomer) ve kalıp iyon arasında kendiliğinden bir düzenlenme gerçekleşmiş, kalıp iyonun uzaklaştırılması neticesinde porozlu küresel partiküller elde edilmiştir.

Çinkonun diğer adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalara örnek verecek olursak; Ramos vd., (2002) piyasada bulunan çeşitli ticari aktif

karbonlar üzerine sulu ortamda çinko iyonu adsorpsiyonunu incelemiştir. C, F-400, F-300 ve Centaur HSL'nin her biri için çinko adsorpsiyon izotermi kesikli adsorpsiyon yöntemiyle oluşturulmuştur. Sonuçlar kıyaslandığında diğer üç tipe göre C markalı aktif karbon neredeyse 3 kat daha fazla adsorpsiyon gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin pH'a bağıllığı gözlemlendi ve yapılan deneylerde pH 2,0'nin altında adsorpsiyonun gerçekleşmediği ve 3'ten 7'ye kadar arttığı gözlemlenmiştir.

Benzer bir çalışmada, demir bazlı nanosorbentlerle sudan çinkonun uzaklaştırılması sağlanmıştır (Deliyanni, 2007). Burada hem kesikli adsorpsiyon deneyleri hem de kolon uygulamaları gerçekleştirilmiştir. İnorganik adsorbent olarak sentetik nanokristal yapıları akagenitin kullanıldığı çalışmada, adsorbent miktarının, çinko iyonu konsantrasyonunun, pH değerinin, iyonik gücün ve sıcaklığın prosese etkisi incelenmiştir.

Aynı yıl yapılan bir diğer çalışmada ise moleküler baskılama tekniğiyle hazırlanan çinko iyonu baskılanmış polimer, katı faz ekstraksiyon uygulamasında kullanılmıştır (Zhao, 2007). Bunu için 8-AOQ, EGDMA ile kopolimerize edilmiş ve başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 3,9 mg/g bulunmuştur. Ortam pH'ının ve akış hızının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Ayrıca  $Zn^{2+}$  iyonunun, Cu(II), Co(II), Ni(II)'e göre seçiciliği incelenmiştir.

Shek vd.'nin yaptığı çalışmada (2009) çinko uzaklaştırmasında bu kez iyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Kullanılan reçinenin denge değiştirme kapasitesi 2,7 mmol/g bulunmuştur. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson kullanılarak deneysel veriler analiz edilmiş ve en uygunu Redlich-Peterson bulunmuştur. Başlangıç çinko konsantrasyonu, reçinenin kütlesi ve partikül boyutu gibi parametreler ışığında adsorpsiyon optimize edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği farklı modeller kullanılarak açıklanmaya çalışılmış ve en iyi korelasyonu kemisorpsiyon prosesini öneren Elovich modeli ile göstermiştir.

2011'de yapılan bir çalışmada, sentezlenen hidrokalumit ile sulu çözeltiden çinko iyonu uzaklaştırılmış ve prosesi doğrulamak için Visual MINTEQ yazılımı kullanılmıştır (Liu, 2011). Sonuçta çinko uzaklaştırma kapasiteleri  $SO_4^{2-}$  için 7,34;  $NO_3^-$  için 6,72 ve  $Cl^-$  için 7,57 mmol  $L^{-1}$  bulunmuştur. Araştırma, hidrokalumitin

Çinko için etkili bir adsorbent olduğunu kanıtlamış ve bu ispat Visual MINTEQ ile doğrulanmıştır.

Aynı yıl yapılan, bu kez moleküler baskılama tekniğinin kullanıldığı çalışmada ise sulu çözeltiden çinko iyonunun uzaklaştırılması için çinko baskılanmış polimerik adsorbentler sentezlenmiştir (zkahraman, 2011). Bu çalışmada fonksiyonel monomer olarak MAA ve VP, kalıp iyon olarak çinko asetat, EGDMA apraz bağlayıcı, AIBN başlatıcı, hidroksietil selüloz emülgatör ve toluen porogen olarak kullanılmıştır. Süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen partiküllerin seçicilik deneyleri için Ni(II), Co(II) ve Cd(II) ile aynı ortamda adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçta inko için adsorpsiyon kapasitesi 7,5 mol/g olarak bulunmuş ve seçicilik deneylerinde kontrol polimerine karşı baskılanmış polimer 1,5 kat daha fazla çinkoyu adsorbe ederken diğer iyonlar açısından herhangi bir fark gözlenmemiştir.

Daha güncel bir çalışmada, DVB ile çapraz bağlı polistiren yapısına sahip Purolite C-100 ticari isimli reçine ile çinko iyonu uzaklaştırılması çalışılmıştır (Abdelwahab, 2013). Başlangıç inko iyonu konsantrasyonu, rotasyon hızı ve sıcaklık gibi çeşitli parametreler incelenmiştir ve adsorpsiyon prosesinin Elovich eşitliğine uyduğu gözlenmiştir.

Aynı yıl yapılan İran'daki bir çalışmada, nanogözenek buyutunda iyon baskılanmış polimerlerin sentezi, katı faz ekstraksiyonunda kullanımı ve farklı matrikslerden çinko iyonunun uzaklaştırılması çalışılmıştır (Shakerian, 2012). Ligant olarak 8-hidroksikinolin kullanılmış, çinko ile n kompleks oluşturulduktan sonra karışıma diğer monomerler de eklenerek EGDMA ile çapraz bağlı polistiren yapı elde edilmiştir. Çinkonun asit ekstraksiyonu ile uzaklaştırılmasıyla seçici ayırma yapan bir polimer elde edilmiştir. Burada tuzaklama yöntemi ile yani polimerizasyona katılmayan yalnızca polimerik yapı içerisinde hapsolmüş liganta bağlı bir adsorpsiyon gerçekleşeceğinden diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları vardır. Polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2,73 mg/g bulunmuştur. Optimizasyon alışmaları Multisimplex kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metod, inko tayini için farklı su örneklerinde, tahıl örneklerinde ve sertifikalı referans örneklerde başarıyla uygulanmıştır.

Genel olarak IIP'lerin analitik uygulamalarına bakıldığında, katı faz ekstraksiyonunda sorbent olarak ayırma ve zenginleştirme amaçlı kullanıldığını

görüyoruz. Nehir , göl, çeşme, yer altı kaynak suyu gibi farklı su örneklerinin incelendiği çalışmalar buna örnek verilebilir (Esen vd., 2009; Shamsipur vd., 2011; Khajeh ve Sanchooli, 2010). Dikkate değer tanıma özelliğinden dolayı IIP'ler daha kompleks matrislere de uygulanarak çalışmalar genişletilmiştir. Örneğin deniz suyu (Singh ve Mishra, 2010; Romani vd., 2008; Dakova vd., 2007), endüstriyel atık su (Li vd., 2011; Zhang vd., 2010), nükleer atık su (Bhaskarapillai vd., 2009; Nishad vd., 2012), şarap (Dakova vd., 2012), insan plazması (Ozkara vd., 2008; Candan vd., 2009) ve serum (Andac vd., 2007) bunlardan bazılarıdır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

| Kimyasal Adı          | Marka         |
|-----------------------|---------------|
| NVC .....             | Sigma-Aldrich |
| Çinko metakrilat..... | Sigma-Aldrich |
| EGDMA.....            | Sigma-Aldrich |
| AIBN.....             | Fluka         |
| 1,4-Dioxane.....      | Sigma-Aldrich |
| MAA.....              | Sigma-Aldrich |
| Hidroklorik asit..... | Sigma-Aldrich |
| Nitrik asit.....      | Sigma-Aldrich |

#### 3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

| Cihaz Adı            | Marka-Model                             |
|----------------------|-----------------------------------------|
| ICP-OES              | ICP-OES/Teledyne Leeman-Prism           |
| SEM                  | Phillips XL-30S FEG, Fei Quanta 250 FEG |
| FT-IR                | Varian FTS 800                          |
| pH metre             | Orion Star, Thermo Scientific           |
| Terazi               | XB Serisi, Precisa                      |
| Vorteks              | Classic, Velp Scientifica               |
| Manyetik Karıştırıcı | MS 3000 serisi, Misung Scientific Co.   |

|                     |                  |
|---------------------|------------------|
| Vakum Etivü         | Nüve EV018       |
| Ultra Saf Su Cihazı | Millipore        |
| Sonikatör           | Bandelin Sonorex |

### 3.3. ICP-OES Cihaz Koşulları

|                        |                                                       |
|------------------------|-------------------------------------------------------|
| Radyon frekans gücü    | 1300 (W)                                              |
| Peristaltik pompa hızı | 1.5 (mL min <sup>-1</sup> )                           |
| Stabilizasyon süresi   | 45 (s)                                                |
| Tekrar sayısı          | 3                                                     |
| Nebulayzır tipi        | Çapraz akış                                           |
| Aksiyel mod            |                                                       |
| Gaz akışı              | 18 (L min <sup>-1</sup> )                             |
| Dedeksiyon dalgaboyu   | Zn 213,856(nm); Cd 228,802;<br>Cu 327,396; Ni 231,604 |

### 3.4. Deneylerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanmaları

#### 3.4.1. Stok Çözeltilerin Hazırlanması

1000 ppm Zn<sup>2+</sup> stok çözeltisi: 2,274 g Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılıp, ultra saf su ile hazırlanan %1'lik(v/v) HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 500 mL'ye tamamlandı.

1000 ppm Cu<sup>2+</sup> stok çözeltisi: 0,9125 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.21/2H<sub>2</sub>O tartılıp ultra saf su ile hazırlanan %1'lik(v/v) HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 250 mL'ye tamamlandı.

1000 ppm Ni<sup>2+</sup> stok çözeltisi: 1,235 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tartılıp ultra saf su ile hazırlanan %1'lik(v/v) HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 250 mL'ye tamamlandı.

1000 ppm  $\text{Cd}^{2+}$  stok çözeltisi: 0,685 g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tartılıp ultra saf su ile hazırlanan %1'lik(v/v)  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile 250 mL'ye tamamlandı.

### 3.4.2. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

Asetat tamponunun hazırlanışı:

0,1 M  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ : 3,402 g sodyum asetat ( $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ) tartılıp ultra saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 1,43 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (% 100, d= 1.05 g/mL) cam pipetle alınıp 250 mL'lik balon jöjeye aktarıldı ve ultra saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

Bu iki çözeltiden ph metre yardımıyla manyetik karıştırıcı ile 0,1 M asetik asit çözeltisi sürekli karıştırılırken üzerine 0,1 M'lık sodyum asetat çözeltisi ilave edilerek istenilen pH'larda çözeltiler hazırlandı.

0,1 M Britton-Robinson tampon çözeltisinin hazırlanması: 6,1830 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 6,75 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (%85, d=1.71 g/mL), 5,75 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (% 100, d= 1.05 g/mL) ve 7,45 g KCl karıştırılarak ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan stok tampon çözeltiden alınan 250 mL'lik kısımlar üzerine 2 M NaOH çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH'sı istenilen değere ayarlandı. pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri elde edilerek bu pH'larda çalışmalar yapıldı.

### 3.5. Zn(II) İyon Baskılanmış Polimerin Sentezi

Çinko iyonu baskılanmış polimerik sorbent, şu şekilde hazırlandı: 0,0386 g (0,2 mmol) n-vinil karbazol ve 0,0117 g (0,05 mmol) çinko metakrilat ön kompleks oluşturmak için 5 mL dioksan içerisine sırasıyla ilave edildi ve 10 dakika sonikatörde, daha sonra 5 dakika vortekste karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlandı. Daha sonra bu çözeltiye çapraz bağlayıcı olarak 940  $\mu\text{L}$  EGDMA eklenerek 15 dakika daha sonikatörde karıştırıldı. Başlatıcı olarak 25 mg AIBN eklenip oda sıcaklığında çözeltiden azot gazı geçirilerek kapağı sıkıca kapatıldı. 60 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat bekletilerek ısı polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. 24 saat etüvde bekleyen polimer, çözücünün tamamen uzaklaştırılması için bu kez vakum etüvünde 48 saat süre ile 50 °C'de bekletildi. Bu çalışma ile

paralel olarak çinko metakrilat yerine eşdeğer oranda metakrilik asitin kullanıldığı kontrol polimeri hazırlandı. Polimerizasyon reçetesi Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Zn-IIP polimerizasyon reçetesi

| <b>IIP</b>       | <b>mmol</b> | <b>g</b> | <b>Ma (g/mol)</b> |
|------------------|-------------|----------|-------------------|
| 9-vinil karbazol | 0,20        | 0,0386   | 193,24            |
| Çinko metakrilat | 0,05        | 0,0117   | 235,55            |
| EGDMA            | 5,00        | 940 µL   | 198               |
| AIBN             | 0,15        | 0,025    | 164,21            |
| Dioxane          | 58,60       | 5 mL     | 88,11             |

Çizelge 3.2. NIP polimerizasyon reçetesi

| <b>NIP</b>       | <b>mmol</b> | <b>g</b> | <b>Ma (g/mol)</b> |
|------------------|-------------|----------|-------------------|
| 9-vinil karbazol | 0,2         | 0,0386   | 193,24            |
| MAA              | 0,1         | 8,5 µL   | 235,55            |
| EGDMA            | 5,00        | 940 µL   | 198               |
| AIBN             | 0,15        | 0,025    | 164,21            |
| Dioxane          | 58,6        | 5 mL     | 88,11             |

### 3.6. Çinko İyonunun Uzaklaştırılması

Yığın polimerizasyonu yöntemiyle elde edilen polimerden çinko iyonunun rahat sökülebilmesi için öncelikle öğütme işlemi gerçekleştirildi. Porselen havanda küçük parçalar haline getirildikten sonra 50 mL'lik behere alınan polimer, 2,0 M'lık HCl çözeltisi ile yıkandı. 50 mL'lik hacimlerde eklenen asit çözeltisi ile polimer yıkandı ve yıkama işlemi için toplam 500 mL asit kullanıldı. Her seferinde polimere ilave edilen HCl, manyetik karıştırıcıda orta devirde 2 saat karıştırılarak siyah bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan polimere daha sonra taze asit çözeltisi ilave edilerek 2 saat süre ile karıştırıldı. Bu şekilde 500 mL, 2,0 M HCl asit çözeltisi bitinceye kadar işleme devam edildi. Son süzüntü ayrılarak içeriğindeki çinko derişimi tayin edilmek üzere ICP analizi gerçekleştirildi. Bu şekilde polimerde çinko iyonunun kalmadığı kantitatif olarak doğrulandı. Asit yıkamasında uygulanan tüm işlemler kontrol polimerine de uygulandı. ICP-OES'de analizleri neticesindeki veriler doğrultusunda çinkonun uzaklaştırıldığı gözlenen polimer, 1M NaOH çözeltisi ile nötrleştirildi. Daha sonra IIP ve kontrol polimeri saf su ile 3 kez yıkanarak 50 °C'de 24 saat etüvde bekletilerek kurutuldu. Buradan çıkarılıp vakum etüvüne alınan polimerler 48 saat de burada bekletilerek yapıdaki suyun tamamen uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen IIP ve NIP polimerlerinin eşboyutlu hale gelebilmesi için tamamı porselen havanda öğütüldü ve mikroeleden elenerek 50-100 µm aralığındaki partiküller deney prosedüründe kullanılmak üzere ayrıldı ve bir petri kabında muhafaza edildi.

### 3.7. Zn-IIP'nin Karakterizasyonu

#### 3.7.1. Yüzey Morfolojisi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak polimerlerin yüzey morfolojisi incelendi. Örnekler analiz edilmeden önce 25 °C'de bir hafta kurutuldu. Kurutulan polimerler SEM cihazına yerleştirilerek tarama işlemine geçildi. İstenilen hassasiyette polimerin yüzeyi taranarak çalışma gerçekleştirildi.

#### 3.7.2. FTIR Analizi

FTIR spektrometresi kullanılarak örneğin spektrumu alındı (FTIR 800, Varian, USA). Yaklaşık 0,1 g alınan kuru polimerler tamamen KBr ile karıştırılarak

preslendi ve pelet haline getirildi. Ölçüm  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında gerçekleştirildi ve çapraz bağlayıcı olarak yapıya katılan EGDMA'nın, çinko baskılanmış polimerin ve kontrol polimerinin FTIR'ları alınarak kırılan ve oluşan kimyasal bağlar incelendi.

### 3.8. Adsorpsiyon-Desorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözeltiden  $\text{Zn}^{2+}$ 'nin adsorpsiyonu deneylerini gerçekleştirmek için kesikli sistem tercih edildi. Başlangıç  $\text{Zn(II)}$  derişimi, ortamın pH'sı, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon kapasitesi incelendi. Sodyum asetat ve asetik asit ile asetat tamponu hazırlandı. Deneyler pH 6,0'da, 25 mg polimer kullanılarak 25 mL hacimli tampon çözeltiilerde 5 ppm  $\text{Zn(II)}$  ile gerçekleştirildi. Adsorpsiyon deneyleri tamamlandığında sulu çözeltide kalan  $\text{Zn}^{2+}$  konsantrasyonu ICP-OES cihazı ile ölçülerek analitik veriler elde edildi. Cihazda her ölçüm 3 kez tekrarlanarak aritmetik ortalamaları alındı. Her analiz için adsorpsiyon değerleri mg/g cinsinden hesaplandı.

Desorpsiyon çalışmaları bir önceki deneyde  $\text{Zn(II)}$  adsorplanan polimerin uygun şartlarda 10 mL hacminde 2,0 M'lık HCl çözeltisiyle 1 saat karıştırılarak polimerik oyuklardan çinko iyonunun sökölmesiyle gerçekleştirildi. Burada zayıf olan koordinasyon bağları kırılarak  $\text{Zn(Cl)}_2$  bileşiiği şeklinde hedef iyon çözeltiye geçmiştir. pH 6,0'da hazırlanan ve 5 ppm  $\text{Zn(II)}$  içeren 25 mL çözelti ile sökölmiş polimer tekrar muamele edildi ve  $\text{Zn(II)}$ 'nun tekrar yapıya bağlanması sağlanmıştır. Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü bu şekilde 3 kez tekrarlandı ve sonuçlar değerlendirildi.

### 3.9. Seçicilik Deneyleri

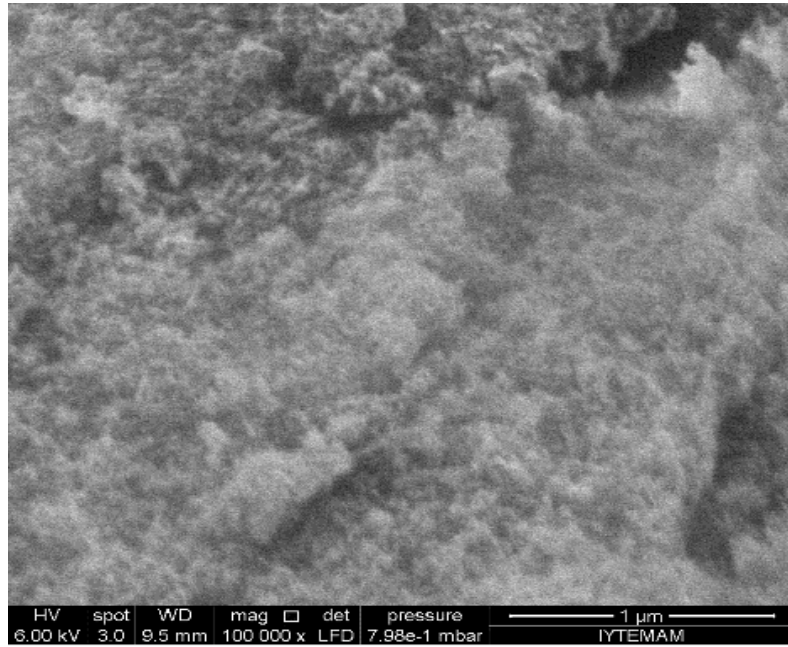
$\text{Zn(II)}$  iyonuna karşı elde edilen polimerin seçiciliğini araştırmak için  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  ve  $\text{Cd(II)}$  iyonları ile çalışıldı. Bunun için nitratlı bileşiklerinden elde edilen bu iyonların her birinin çinko ile ikili karışımları, 25 mL'de 5,0 mg/L  $\text{Zn(II)}$  ve 5,0 mg/L diğeri yarışmalı iyon içerecek şekilde hazırlandı. 25'er mg  $\text{Zn-IIP}$  ve  $\text{NIP}$  bu hazırlanan pH 6,0'daki çözeltiilerle manyetik karıştırıcıda 600 rpm devirde 1 saat süre ile karıştırıldı. Süzöntülerin ICP-OES analizleri yapıldı.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

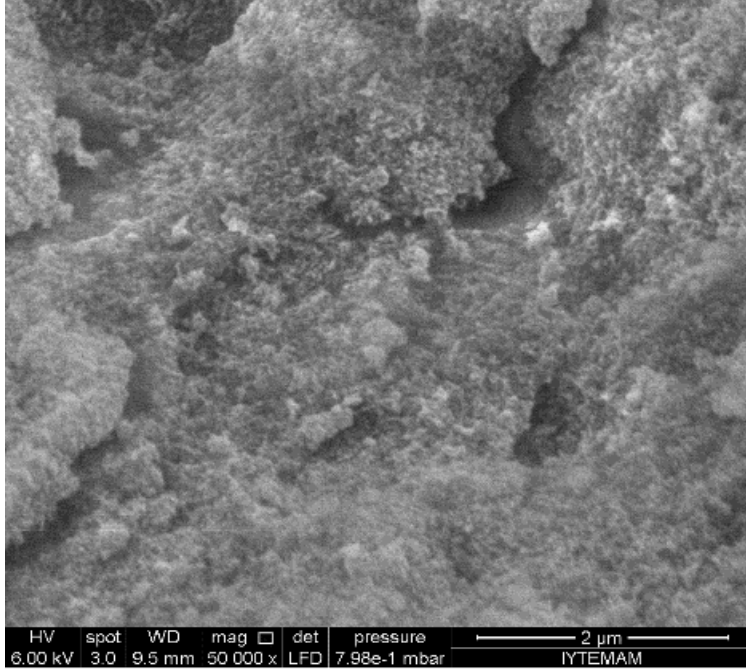
### 4.1. Çinko Baskılanmış Polimerin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Yüzey Morfolojisi

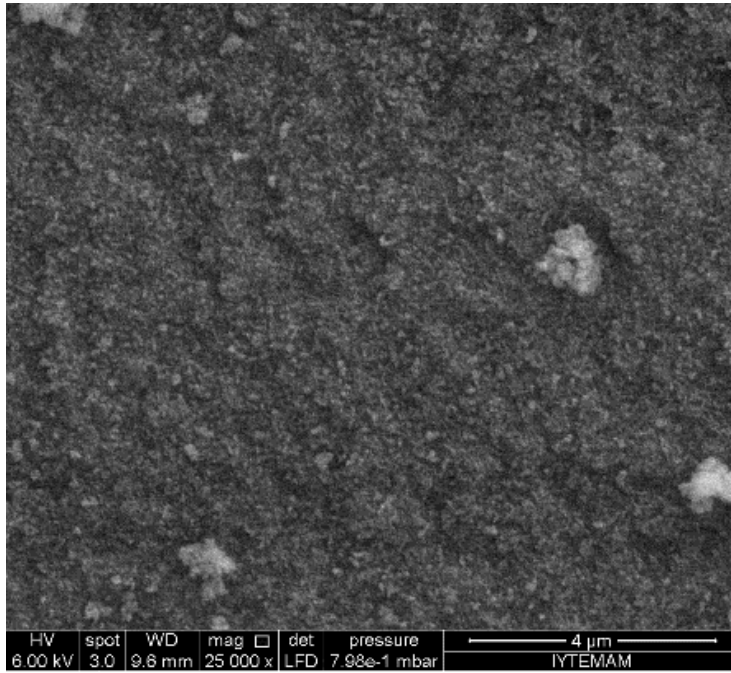
Yığın polimerizasyonu ile elde edilen polimerik partiküller, vakum altında altınla kaplandıktan sonra yüzey morfolojisi incelenmiştir. SEM ile elde edilen bu görüntüler Şekil 4.1-Şekil 4.4'deki gibidir. Buradan da açıkça anlaşılabacağı gibi polimerik partiküller porozlu ve sert bir yüzeye sahiptir. Bu porozlu yapı, ısı polimerizasyon sürecinde kullanılan çözücü tarafından karakterize edilmektedir. Porozlu yapı polimerin yüzey alanını arttırdığı için kütle transferini kolaylaştırarak adsorpsiyon kinetiğine olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Ayrıca, Zn(II) iyon baskılanmış polimer, baskılanmamış polimere göre daha gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu özellik baskılama sürecinde kalıp iyonun polimerik yapıdan sökülmesi ile gerçekleşmiştir. Sonuç olarak baskılanmış polimerde daha geniş ve daha pürüzlü bir yüzey elde edilmiştir.



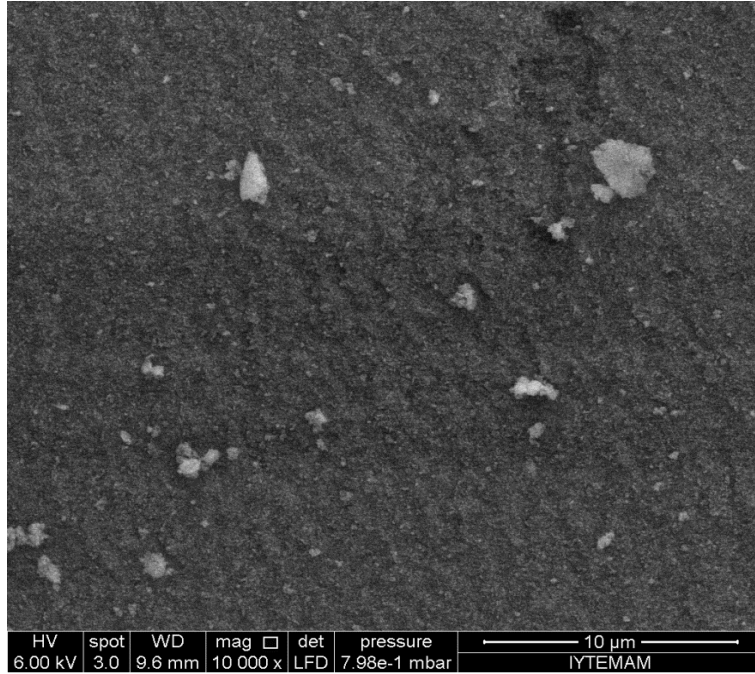
Şekil 4.1. Zn-IIP polimerinin SEM fotoğrafları (a)



Şekil 4.2. Zn-IIP polimerinin SEM fotoğrafları (b)



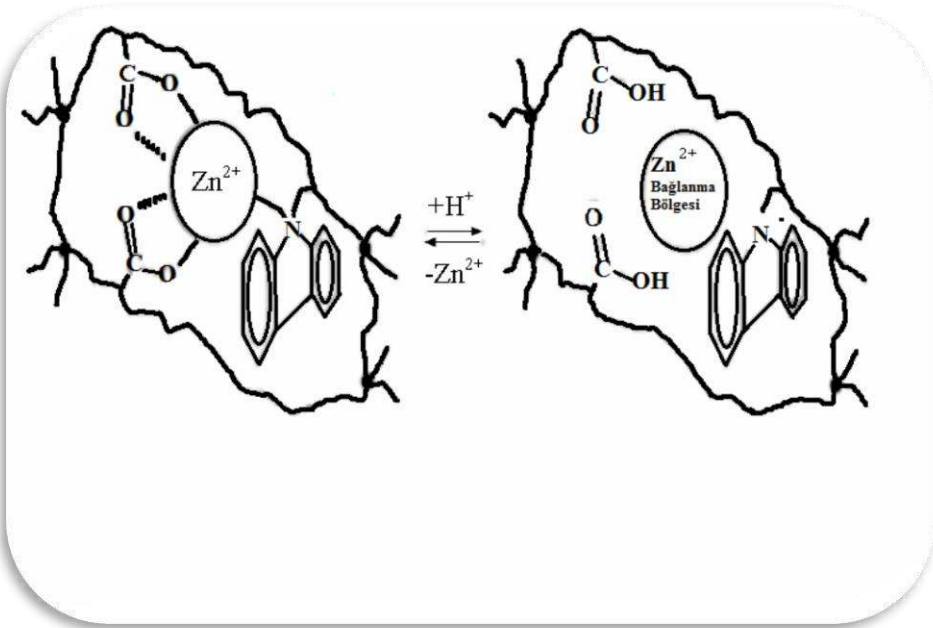
Şekil 4.3. Kontrol polimerinin (NIP) SEM fotoğrafları (a)



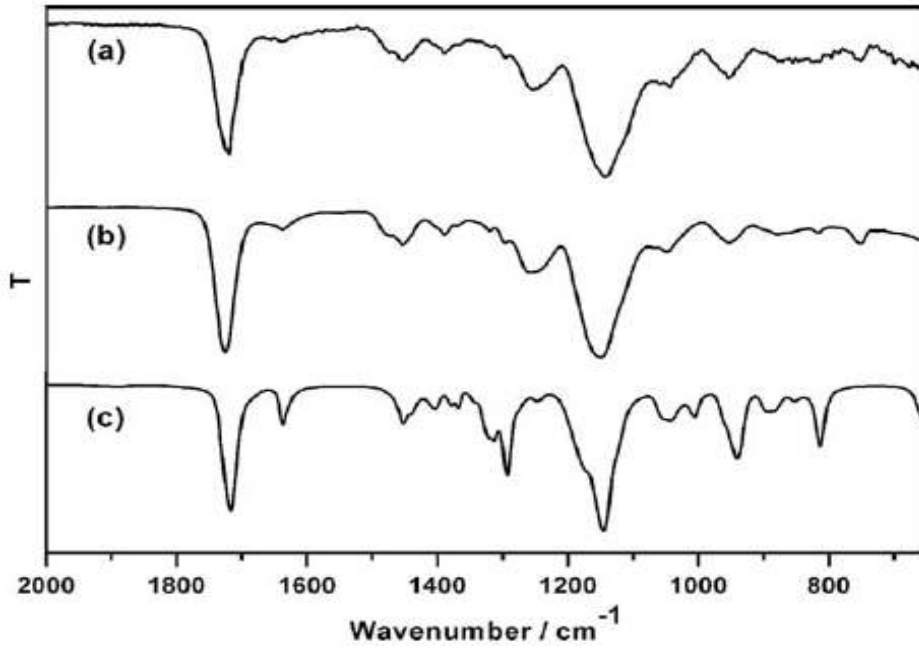
Şekil 4.4. Kontrol polimerinin (NIP) SEM fotoğrafları (b)

#### 4.1.2. FTIR Analizi

Çinko iyonu baskılanmış polimer elde etmek için çinko metakrilat ile n-vinil karbazol monomeri kopolimerize edilmiştir. Burada n-vinil karbazol polimerleşebilen ligand olarak seçilmiş ve bu bileşik vinil grubundan polimerizasyona katılırken yapısındaki bir çift azot elektronu ise Şekil 4.5.'deki gibi çinko ile etkileşimi sağlamıştır. Bir mol çinko iyonu ile 2 mol vinil karbazol ligandının reaksiyona girdiği ön görülmüştür. Şekil 4.6.'da EGDMA,  $Zn^{2+}$  baskılanmış IIP ve NIP polimerlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlar, Varian FTS 800 FT-IR spektrofometresi ile KBr diskler hazırlanarak elde edilmiştir. 1722 ve 1716  $cm^{-1}$  deki pikler karbonil gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan karşılık gelen 1635  $cm^{-1}$  deki pik azalmıştır, ki bu da, polimerizasyonun tamamlandığını göstermektedir. Sonuç olarak IIP ve NIP polimerlerin temel yapısındaki kimyasal benzerlik nedeniyle, FTIR spektrumları benzer karakteristik pikler göstermektedir.



Şekil 4.5. Zn-IIP Polimerinin yapısı



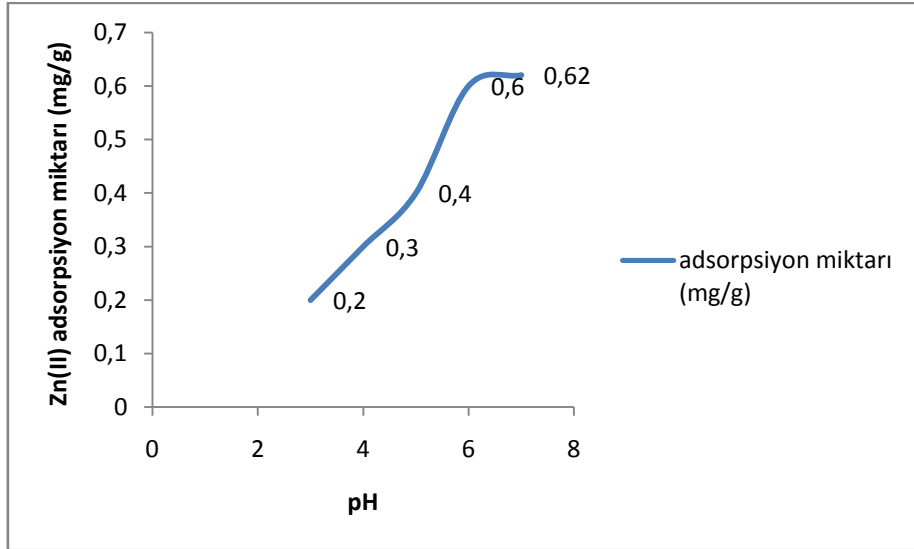
Şekil 4.6. (a) IIP (b) NIP (c) EGDMA

## 4.2. Sulu Çözeltilerden Çinko Adsorpsiyonu

### 4.2.1. $Zn^{2+}$ Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Adsorpsiyon prosesinin verimliliği açısından pH optimizasyonu önemli bir parametredir. Bu parametre, farklı pH'larda 5,0 ppm çinko çözeltileri hazırlanarak ve eşit miktardaki polimerlerin söz konusu çözeltilerdeki  $Zn(II)$  adsorpsiyonları incelenerek ortaya konmuştur. Çinko iyonu +2 değerlikli olup sulu çözeltideki hidroksil iyonu derişiminden doğrudan etkilenir ve yüksek pH'larda  $Zn(OH)_2$  bileşiği oluşturma eğilimindedir.

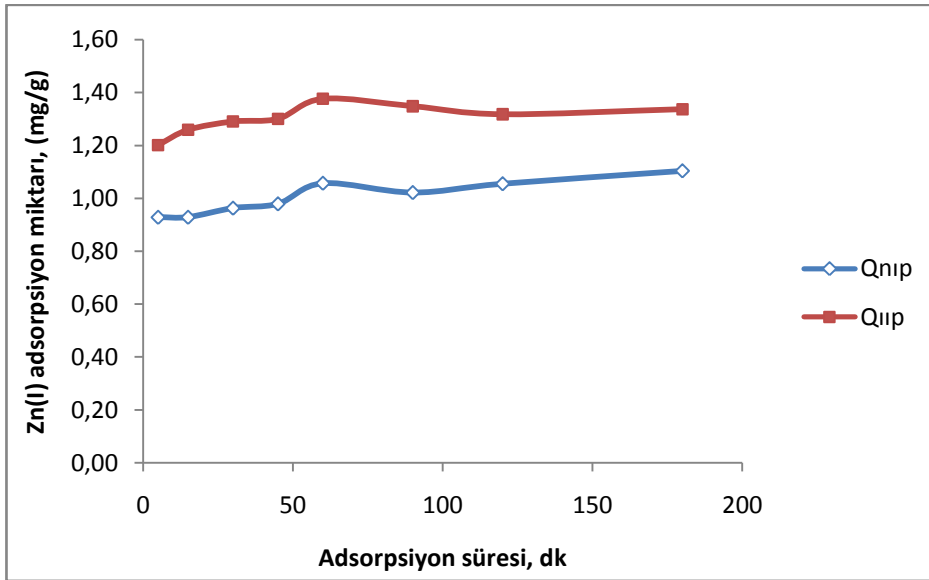
Şekil 4.7.'de de görüldüğü gibi ortam pH değerinin artması ile adsorpsiyon artmaktadır. Asidik pH'da polimerin yapısındaki azot atomu ile koordinasyon bağı oluşturan çinko iyonu, bazik bölgede yerini  $Zn(OH)_2$  bileşiğine bırakmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi en yüksek bağlanma kapasitesi pH 6,0'da gerçekleşmiştir.



Şekil 4.7.  $Zn(II)$  baskılanmış polimerin  $Zn(II)$  adsorpsiyonuna pH etkisi ( $Zn(II)$  derişimi 5,0 mg/L, adsorpsiyon süresi 60 dk, t: 25 °C)

#### 4.2.2. Adsorpsiyon Kinetiği

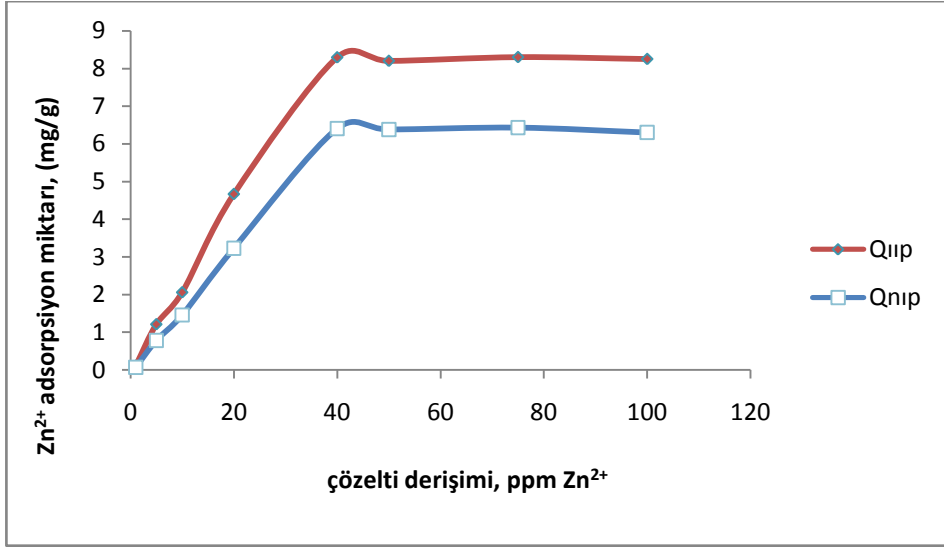
Çinko baskılanmış ve baskılanmamış polimerlere sulu ortamda çinko adsorpsiyonu, kesikli sistemde incelenmiştir. pH 6,0'da çinko iyonlarının IIP ve NIP polimerlerine adsorpsiyonunun incelendiği deneyin sonuçları Şekil 4.8.'de gösterilmektedir. Buna göre adsorpsiyonun doygunluğa ulaştığı süre 60 dk olarak tespit edilmiş ve sürenin daha da uzatılması ile kayda değer bir adsorpsiyon artışı olmadığı gözlemlenmiştir. Elde edilen ICP-OES sonuçlarına göre,  $Zn^{2+}$  iyonlarının 60 dakika süre sonundaki IIP yüzeyine adsorpsiyonu maksimum 1,37 mg/g, NIP yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ise 1,05 mg/g olarak tayin edilmiştir. IIP ve NIP arasındaki bu adsorpsiyon farkı, kalıp iyonun dahil olduğu polimerizasyonda moleküllerin yöneliminin NIP'e göre farklılaşarak çinkoya özgü oyuklar oluşturması ve bu sayede çinkonun yapıya daha kolay geri bağlanabilmesi şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.8. Zn-IIP partiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (başlangıç derişimi 5,0 mg/L, pH 6,0, t: 25 °C)

#### 4.2.3. Başlangıç Zn(II) Derişiminin IIP Adsorpsiyonuna Etkisi

Başlangıç çinko iyonu derişiminin IIP-Zn(II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi kesikli sistemde incelenmiştir. Bunun için 25 mL hacimli farklı derişimlerdeki Zn(II) sulu çözeltileri ile 25 mg IIP ve NIP polimerleri ayrı ayrı 600 rpm devirli manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 24 saat sonundaki adsorpsiyonları ICP-OES analizlerinden elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Zn-IIP ile Zn(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

Şekil 4.9.'dan da görüldüğü gibi IIP partiküllerinin çinko adsorpsiyonu yaklaşık 40 ppm civarında doygunluğa ulaşmıştır. Diğer bir deyişle, 40 ppm başlangıç Zn(II) derişiminde plato bölgesine ulaşılmıştır.

#### 4.2.4. Adsorpsiyon Verilerinin Kinetik Modellere Göre Değerlendirilmesi

Kütle transferi ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon işlemini kontrol eden mekanizmaların belirlenmesi için deneysel verilere birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Ölçülen derişimlerin adsorbentin yüzey derişimine eşit olduğu varsayılmıştır. Lagergren'in birinci derece hız eşitliği, sıvı çözeltiden çözünenin adsorpsiyonunda en çok kullanılan eşitliktir (Cheung vd., 2001).

Aşağıdaki formülle ifade edilir;

$$dq_t/dt = k_1(q_{eq} - q_t)$$

Eşitlikte  $k_1$ , pseudo-birinci derece adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dakika}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  ve  $q_t$  sırasıyla denge zamanında ve herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde miktarını ( $\text{mg/g}$ ) göstermektedir.  $t = 0$ 'da  $q_t = 0$  ve  $t = t$  anında  $q_t = q_t$  sınır koşulların uygulanıp integralinin alınması;

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

eşitliğini vermektedir. Bu eşitlik tekrar düzenlenerek doğrusallaştırılabilir.

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

$\log(q_{eq} - q_t)$ 'e karşı  $t$  grafiğinin doğrusallığı, kinetik modelin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Adsorpsiyon denge kapasitesine dayalı pseudo-ikinci derece eşitlik, aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$dq_t/dt = k_2 (q_{eq} - q_t)^2$$

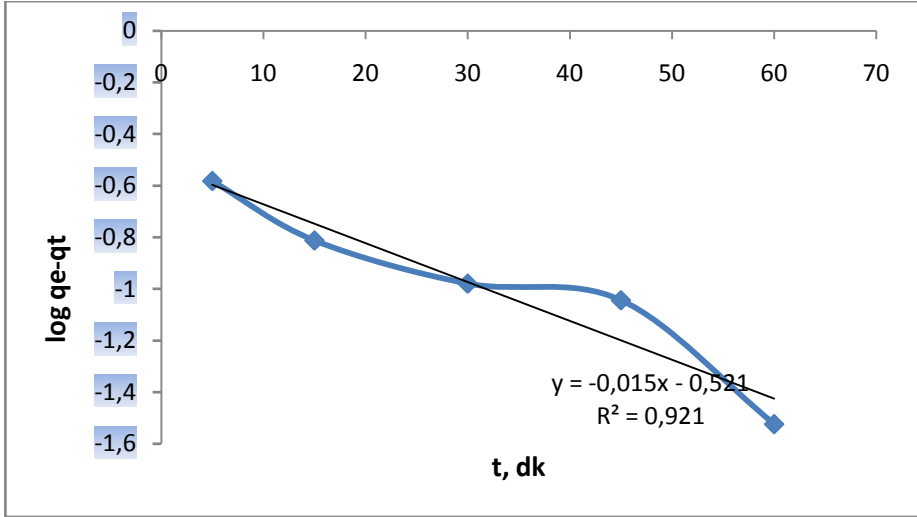
Eşitlikte  $k_2$  pseudo-ikinci derece hız sabitidir ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{dakika}^{-1}$ ). Burada,  $t = 0$  da  $q_t = 0$  ve  $t = t$ 'de  $q_t = q_t$  sınır koşullarının uygulanması ile;

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

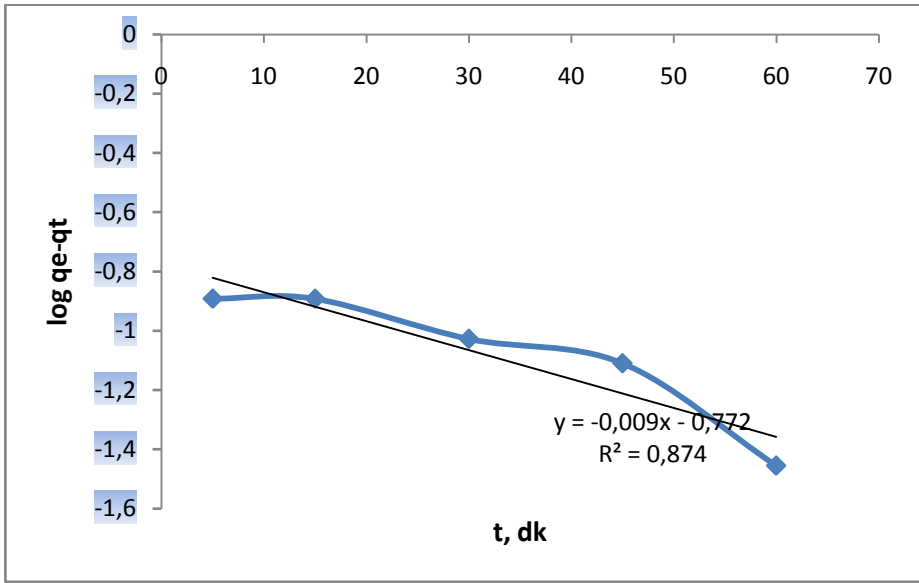
eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin doğrusal hali aşağıdaki gibidir:

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

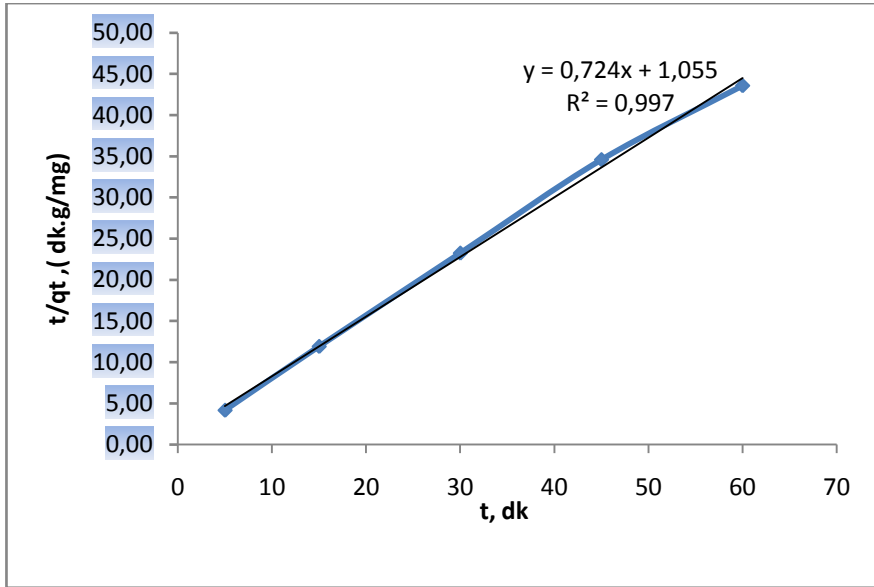
İkinci derece kinetiğin uygulanabilir olması için  $t/q_t$  ye karşı  $t$  grafiğinin doğrusal olması gereklidir. Hız sabiti ( $k_2$ ) ve denge adsorpsiyonu ( $q_{eq}$ ) sırasıyla kesim noktası ve eğimden hesaplanır.



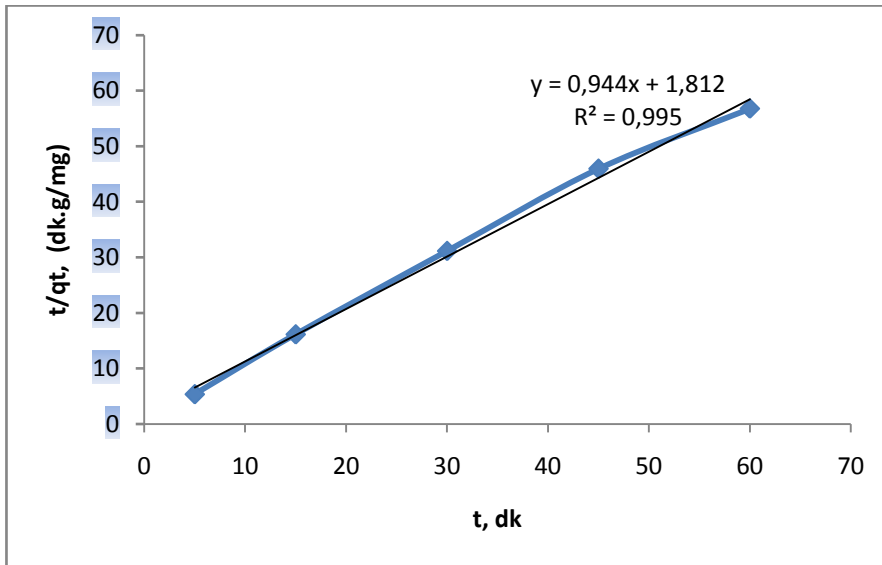
Şekil 4.10. Zn-IIP polimeri için pseudo-birinci dereceden adsorpsiyon grafiği



Şekil 4.11. Kontrol polimerinin pseudo-birinci dereceden adsorpsiyon grafiği



Şekil 4.12. Zn-IIP polimeri için pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon grafiği



Şekil 4.13. Kontrol polimerinin pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon grafiği

Çizelge 4.1. Zn-IIP polimeri için pseudo birinci ve ikinci derece kinetik verileri

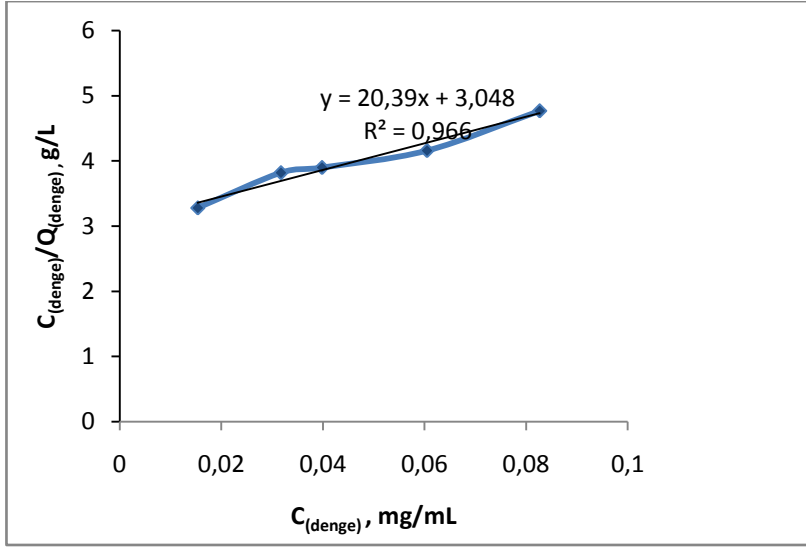
| Deneyssel          | Pseudo-birinci derece |                     |       | Pseudo-ikinci derece   |                     |       |
|--------------------|-----------------------|---------------------|-------|------------------------|---------------------|-------|
| $q_e(\text{mg/g})$ | eğim                  | kayma               | $R^2$ | kayma                  | eğim                | $R^2$ |
| 1,37               | $k_1 (1/\text{dk})$   | $q_1 (\text{mg/g})$ |       | $k_2 (\text{g/mg.dk})$ | $q_2 (\text{mg/g})$ |       |
|                    | 0,03                  | 0,301               |       | 0,50                   | 1,38                |       |

Deneyssel adsorpsiyon kapasitesi ile teorik olarak elde edilen denge adsorpsiyon değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Korelasyon katsayılarından ve deneyssel verilerle elde edilen teorik (mg/g) denge adsorpsiyon değerlerinin karşılaştırılmasında da anlaşılacağı gibi iyon baskılanmış bu sistemde, polimere çinko adsorpsiyonu sürecinde hız belirleyici basamak kimyasal kontrollüdür ve reaksiyon ikinci dereceden kinetiğe daha çok uymaktadır.

#### 4.2.5. Deney Sonuçlarının Adsorpsiyon İzotermine Göre Değerlendirilmesi

##### 4.2.5.1. Langmuir İzotermi

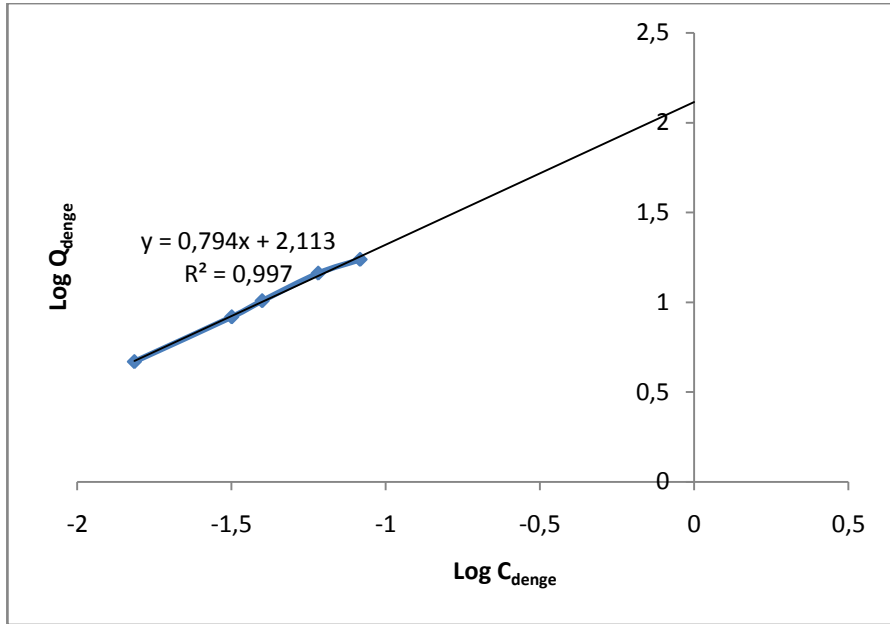
Langmuir adsorpsiyon izotermi birbirleri ile etkileşime girmeyen aktif bölgeleri olan bir adsorbana tek tabakalı adsorpsiyonu ön görür (Langmuir 1918). Sentezlenen IIP’nin çinko adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerin izoterm uygunluğu Şekil 4.14.’de görülmektedir.



Şekil 4.14. Zn-IIP polimerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu

#### 4.2.5.2. Freundlich İzotermi

Üstel bir model olan Freundlich adsorpsiyon modeli, oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmuştur. Çok tabakalı adsorpsiyonları açıklamada kullanılır (Freundlich, 1907). Sentezlenen IIP'nin çinko adsorpsiyonu için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerin Freundlich izotermine uygunluğu Şekil 4.15.'de görülmektedir.



Şekil 4.15. Zn-IIP polimerin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu

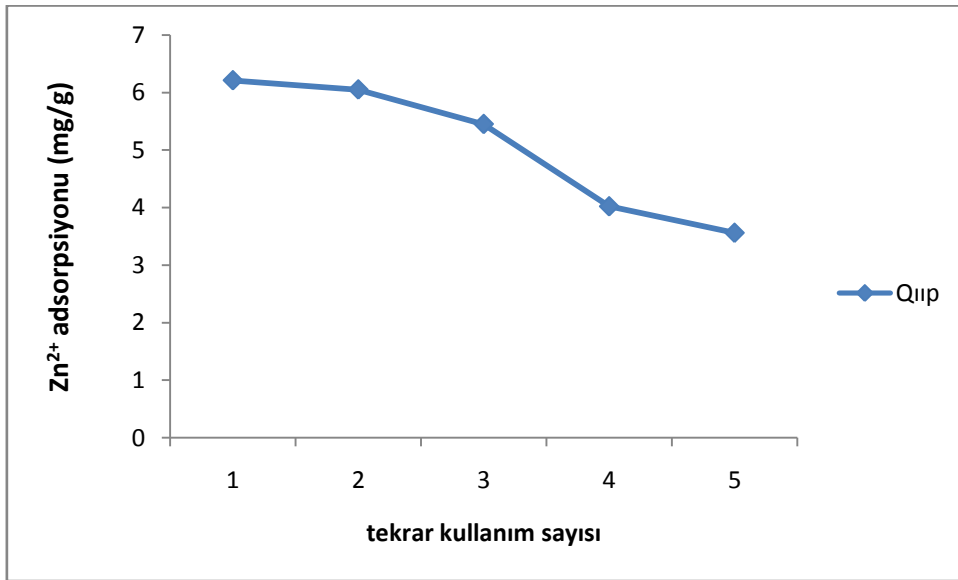
Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich izotermlerinin kinetik sabitleri

| Deneysel                  | Langmuir Sabitleri |       |       | Freundlich Sabitleri |       |       |
|---------------------------|--------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|
| $Q_{\text{denge}}$ (mg/g) | a                  | b     | $R^2$ | $K_F$                | n     | $R^2$ |
| 0,57                      | 0,049              | 6,698 | 0,966 | 129,92               | 1,259 | 0,997 |

Langmuir ve Freundlich izotermi için hesaplanan değerler Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Korelasyon katsayıları, elde edilen iyon baskılanmış polimerin her iki izotermle de uygunluk sağladığını göstermektedir. Yapı yığın polimerizasyonu ile sentezlendiğinden daha heterojen bir yüzeye sahiptir bu yüzden tek tabakalı homojen aktif bölgeleri öneren Langmuir izotermine uygunluğu biraz daha düşük çıkmıştır.

#### 4.2.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Adsorpsiyon özelliği için kullanılan polimerlerin en önemli özelliklerinden biri de tekrar kullanılabilme olanağıdır. Bunun için desorpsiyon çözeltisi olarak 2,0 M'lık HCl çözeltisi seçilmiştir. İlk iki kullanımdan sonra dejenerasyona uğrayan Zn-IIP partiküllerine ait deneysel sonuçlar aşağıdaki grafikte verilmiştir.



Şekil 4.16. Zn-IIP partiküllerinin tekrar kullanımı

#### 4.2.7. Seçicilik Deneyleri

Zn-IIP polimerinin seçicilik deneyleri iyon yarıçapları çinkoya yakın olan (Çizelge 4.3.)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu iyonların Ni-Zn, Cd-Zn ve Cu-Zn şeklinde ikili çözeltileri hazırlanarak Zn-IIP'ne yarışmalı adsorpsiyonları araştırılmıştır. Toplam 1 saatlik adsorpsiyon süresi sonunda çözeltide kalan iyon derişiminin ICP-OES cihazı ile ölçümünden yola çıkılarak polimere adsorplanan iyon miktarları hesaplanmıştır. Polimerin  $t=0$  anında her iki iyon için de adsorpsiyonu sıfır kabul edilmiştir.

Çizelge 4.3. Seçicilikte yarışmalı iyonların iyonik özellikleri

| İyon             | Mol kütlesi (g/mol) | İyon yarıçapı (pm) |
|------------------|---------------------|--------------------|
| Zn <sup>2+</sup> | 65,39               | 74                 |
| Cu <sup>2+</sup> | 63,55               | 72                 |
| Ni <sup>2+</sup> | 58,69               | 69                 |
| Cd <sup>2+</sup> | 112,41              | 114                |

Ölçümler sonucunda her bir iyon için hesaplanan adsorpsiyon değerleri Çizelge 4.4.'de görülmektedir. Bu değerler kullanılarak Zn(II) iyonuna karşı diğer iyonlar yanında polimerin seçicilik katsayıları ve bağıl seçicilik katsayıları aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

$$K_d = [C_i - C_f / C_f] \cdot v \text{ (ml)} / m \text{ (mg)}$$

Burada;

$K_d$  = Seçicilik katsayısı

$C_i$  :başlangıç derişimi

$C_f$  :denge derişimi      şeklindedir.

$K_d$  değerleri kullanılarak bağıl seçicilik katsayısı ( $k$ ) aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$k = K_{d(\text{kalıp metal})} / K_{d(\text{girişimci metal})}$$

Zn-IIP ve NIP polimerlerine ait seçicilik değerlerinin birbirine oranından aşağıdaki formül yardımıyla baskılamanın seçiciliğe etkisi ( $k'$ ) değeri hesaplanır:

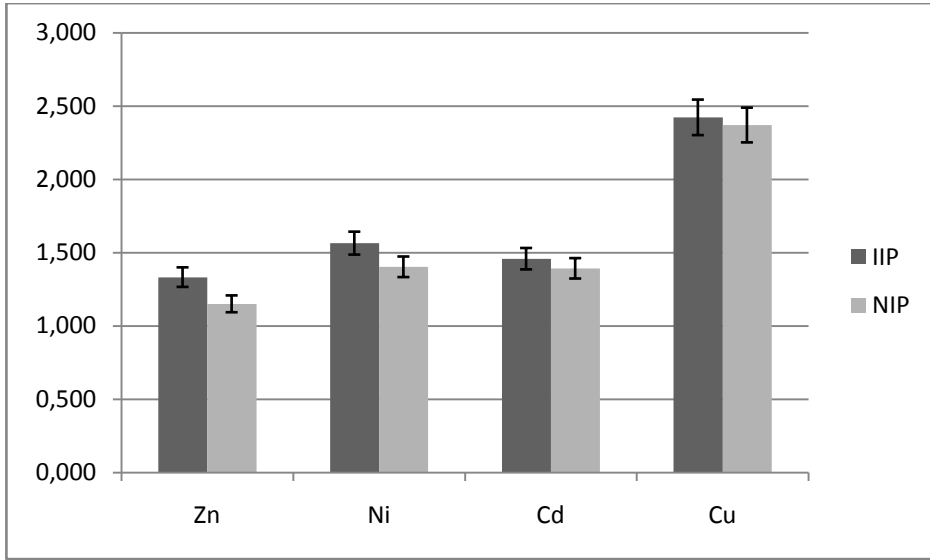
$$k' = k_{\text{IIP}} / k_{\text{NIP}}$$

Çizelge 4.4. Seçicilik deney sonuçları

| Polimer | İyon Türü | Adsorpsiyon değeri,<br>mg/g | standart<br>sapma |
|---------|-----------|-----------------------------|-------------------|
| IIP     | Zn        | 1,333                       | 0,291             |
|         | Ni        | 1,565                       | 0,262             |
|         | Cd        | 1,459                       | 0,296             |
|         | Cu        | 2,423                       | 0,387             |
| NIP     | Zn        | 1,150                       | 0,194             |
|         | Ni        | 1,403                       | 0,165             |
|         | Cd        | 1,393                       | 0,202             |
|         | Cu        | 2,370                       | 0,328             |

Çizelge 4.5.  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  için  $K_d$ , k ve k' değerleri

| Metal<br>iyonu | IIP    |        | NIP    |        | k'     |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                | $K_d$  | k      | $K_d$  | k      |        |
| $Zn^{2+}$      | 0,363  | -      | 0,2989 | -      | -      |
| $Ni^{2+}$      | 0,4555 | 0,7969 | 0,3901 | 0,7662 | 1,0401 |
| $Cd^{2+}$      | 0,4118 | 0,8815 | 0,3861 | 0,7742 | 1,1386 |
| $Cu^{2+}$      | 0,9399 | 0,3862 | 0,9014 | 0,3316 | 1,1647 |

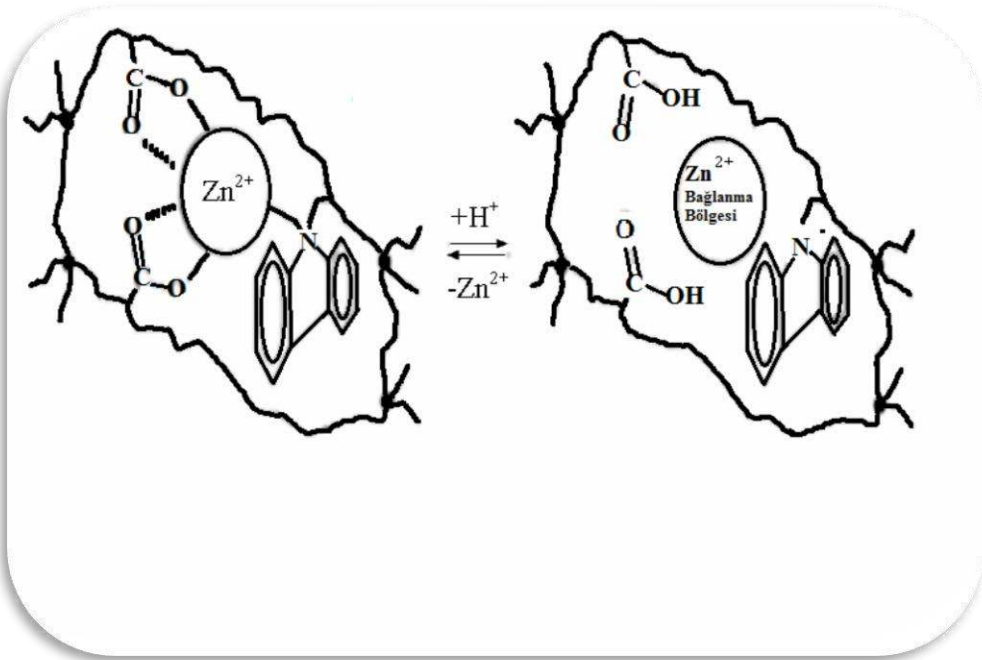


Şekil 4.17. Seçicilik deney sonuçlarının grafiksek gösterimi , mg/g (başlangıç derişimi 5,0 ppm, pH 6,0, sıcaklık 25 °C, polimer miktarı 25 mg)

Seçicilik çalışması sonucunda elde edilen verilere göre Zn-IIP, kontrol polimere göre daha fazla Zn(II), Ni(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonu adsorplamaktadır. Ayrıca  $k'$  değerinin yarışmacı üç iyon için de 1 civarında olması Zn-IIP'nin Zn(II) için seçiciliğinin diğer yarışmacı iyonlarla yaklaşık aynı olduğunu göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR

Yığın polimerizasyonu tekniğiyle elde edilen çinko iyonu baskılanmış polimerler öğütülüp elenerek 50-100 mikron boyutunda partiküller haline getirilmiştir. SEM görüntüleri ve FTIR spektrumu incelenmiş buna göre Zn-IIP'nin porozlu bir yapıya sahip olduğu ve Şekil 5.1'de gösterilen polimerin sentezlendiği FTIR spektrumu ile ispatlanmıştır.



Şekil 5.1. Kalıp iyon tarafından oluşturulan spesifik oyukların şematik gösterimi

Zn-IIP partiküllerinin çinko iyonu adsorpsiyonunda optimum pH 6,0 olarak bulunmuştur. pH 6,0'da yapılan deneylerde baskılanmış polimerin baskılanmamış kontrol polimerine göre daha fazla çinko iyonunu yapısında tuttuğu gözlemlenmiştir. Bu farkın polimerizasyon aşamasında yapıya dahil edilen çinko kalıp iyonununun kaynaklandığı düşünülmektedir. Çinkonun polimerde kendine özgü oyuklar oluşturması geri bağlanmayı kolaylaştırmış bu da Zn-IIP'nin adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır.

Adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve gerçekleşen adsorpsiyonun pseudo-ikinci dereceden kinetik modele uyduğu anlaşılmıştır. Ayrıca bu da kimyasal kontrollü bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini ifade etmektedir.

Deneyssel verilerin değerlendirilmesiyle adsorpsiyonun hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uyduğu ancak Freundlich için daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Seçicilik deneylerinde kullanılan yarışmalı iyonların çinkoya göre adsorpsiyonlarının iyi olması elde edilen oyukların spesifikliği hakkında kuşku uyandırmaktadır.

Ancak, bu tezde sentezlenen ve kullanılan Zn-IIP partiküllerin yapısı literatürde ilk kez yer almaktadır. Polimer sentezinde bazı değeriklikler yapılarak istenilen seçicilik özelliklerinin de kazandırılmasıyla, Zn-IIP çok daha fonksiyonel hale getirileceği düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Abdelwahab, O.; Amin, N.K.; El-Ashtoukhy, E.S. 2013. Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin. **Chem. Eng. Res. Des.**, 91: 165-173.
- Ahmadia, S.J.; Noori-Kalkhoranb, O.; Shirvani-Arania, S. 2010. Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) ions. **J. Hazard. Mater.**, 175: 193-197.
- Al-Qodah, Z. 2004. Biosorption of heavy metals ions from aqueous solutions by activated sludge. **Desalination**: 196, 164-176.
- An, F.; Gao, B. 2009. Adsorption characteristics of Cr(II) ionic imprinting polyamine on silica gel surface. **Desalination**, 249: 1390-1396.
- Andaç, M.; Özyapı, E.; Şenel, S.; Say, R.; Denizli, A. 2006. Ion-selective imprinted beads for aluminum removal from aqueous solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45: 1780-1786.
- Andac, M.; Mirel, S.; Senel, S.; Say, R.; Ersoz, A.; Denizli, A. (2007) Ion-imprinted PHEMA based monolith for the removal of Fe<sup>3+</sup> ions from aqueous solutions. **Int. J. Biol. Macromol.**, 40: 159-166.
- Annamma, K.M.; Mathew, B. 2011. Design of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid imprinted polymer with high specificity and selectivity. **Mater. Sci. Appl.**, 2: 131-140.
- Anonim, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
- Arcasoy, A. 1998. İnsan Sağlığında Çinkonun Önemi. I. Ulusal Çinko Kongresi, 12-16 Mayıs, Eskişehir, 11-17.
- Ardalı, Y. 1990. Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması. 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118s.
- Arshady, R.; Mosbach, K. 1981. Synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization. **Macromol. Chem. Phys.**, 182: 687-692.
- Athikomrattanakul, U.; Katterle, M.; Gajovic-Eichelmann, N.; Scheller, F.W. 2009. Development of molecularly imprinted polymers for the binding of nitrofurantoin. **Biosens. Bioelectron**, 25: 82-87.

- Baggiani, C.; Anfossi, L.; Giovannoli, C. 2007. Solid phase extraction of food contaminants using molecular imprinted polymers. **Anal. Chim. Acta**, 591: 29-39.
- Bhaskarapillai, A.; Sevilimedu, N.V.; Selligren, B. 2009. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48: 3730-3737.
- Beauvais, R.; Alexandratos, S. 1998. Polymer-supported reagents for the selective complexation of metal ions: an overview. **React. Funct. Polym.**, 36: 113-123.
- Bossi, A.; Bonini, F.; Turner, A.P.F. 2007. Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: The state of the art. **Biosens. Bioelectron**, 22: 1131-1137.
- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, 60: 309-340.
- Cacho, C.; Turiel, E.; Martin-Esteban, A.; Perez-Code, C.; Camara, C. 2004. Characterisation and quality assessment of binding sites on a propazine-imprinted polymer prepared by precipitation polymerisation. **J. Chromatogr. B**, 802: 347-353.
- Candan, N.; Tuzmen, N.; Andac, M.; Andac, C.A.; Say, R.; Denizli, A. 2009. Ion-imprinted supermacroporous cryogel, for in vitro removal of iron out of human plasma with beta thalassemia. **Mater. Sci. Eng.**, 29: 144-152.
- Chen, G. 2003. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Sep. Purif. Technol.**, 38: 11-41.
- Chen, P.Y.; Vittal, R.; Nien, P.C.; Liou G.S.; Ho, K.C. 2010. **Talanta**, 80: 1145.
- Cormack, P.; Elorza, A. 2004. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. **J. Chromatogr. B**, 804: 173-182.
- Dakova, I.; Karadjova, I.; Ivanov, I.; Georgieva, V.; Evtimova, B.; Georgiev, G. 2007. Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads. **Anal. Chim. Acta**, 584: 196-203.
- Dakova, I.; Yordanova, T.; Karadjova, I. 2012. **J. Hazard. Mater.**, 232: 49-56.
- Del Sole, R.; de Luca, A.; Catalano, M.; Mele, G.; Vasapollo, G. 2007. Noncovalent imprinted microsphere: Preparation, evaluation and selectivity of DBU template. **J. Appl. Polym. Sci.**, 105: 2190-2197.

- Deliyanni, E.A.; Peleka, E.N.; Matis, K.A. 2007. Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent. **J. Hazard Mater.**, 141: 176-184.
- Doğan, F. 1998. Uygulamalı Çevre Bilimi ve Çevre Epidemiyolojisi. Ege Üniversitesi Ödemiş Sağlık Meslek Yüksekokulu Yayınları, No:1, E.Ü. Basımevi, İzmir.
- Esen, C.; Andac, M.; Bereli, N.; Say, R.; Henden, E.; Denizli, A. 2009. Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of  $Pb^{2+}$  ions. **Mater. Sci. Eng. C**, 29: 2464-2470.
- Feng, D.; Aldrich, C.; Tan, H. 2000. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. **Miner. Eng.**, 13: 623-642.
- Freundlich, HMF. 1906. Over the adsorption-in solutions. **Z. Phys. Chem.**, 57: 385-470.
- Freundlich, H. 1907. Über die adsorption in Lösungen. **Z. Physik.-Chem (Leipzig)**, 57: 385-470.
- Haginaka, J. 2008. Monodispersed, molecularly imprinted polymers as affinity-based chromatography media. **J. Chromatogr. B**, 802: 347-353.
- Keleş, S.; Güçlü, G. 2006. Competitive removal of heavy metal ions by starch-graft-acrylic acid copolymers. **Polym-Plast. Technol. Eng.**, 45: 365-371.
- Khajeh, M.; Sanchooli, E. 2010. Imprinted polymer particles for preconcentration of copper from water and biological samples. **Polym. Bull.**, 67:413-425.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, 38: 2221-2235.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass Mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, 40:1361-1403.
- Lee, W.C.; Cheng, C.H.; Pan, H.H.; Chung, T.H.; Hwang, C.C. 2008. Chromatographic characterization of molecularly imprinted polymers. **Anal. Bioanal. Chem.**, 390: 1101-1109.
- Li, S.J.; Li, W.K.; Zheng, M.X.; Zhang, J.M.; 2008. Rationally designing molecularly imprinted polymer towards a high specific recognition by using a stoichiometric self-assembly. **Polym-Plast. Technol. Eng.**, 47: 936-942.
- Li, W.C; Lei, X.; Cao, Y.B.; Wang, J.; He, W.L. 2008. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. **Trans. Microsyst. Technol.**, 27: 332-334.

- Li, Z.C.; Fan, H.T.; Sun, T. 2011. Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injection-flame atomic absorption spectrometry. **Adv. Mater. Res.**, 213: 441-444.
- Liu, X.Y.; Guan, Y.; Ding, X.B.; Peng, Y.X.; Long, X.P.; Wang, X.C.; Chang, K. 2004. Design of temperature sensitive imprinted polymer hydrogels based on multiple-point hydrogen bonding. **Macromol. Biosci.**, 4: 680-684.
- Liu, Q.; Li, Y.; Zhang, J.; Chi, Y.; Ruan, X.; Liu, J.; Qian, G. 2011. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite. **Chem. Eng. J.**, 175: 33-38.
- Longo, L.; Scorrano, S.; Vasapollo, G. 2010. RNA nucleoside recognition by phthalocyanine-based molecularly imprinted polymers. **J. Polym. Res.**, 17: 683-687.
- Lopes Pinheiro, S.C.; Descalzo, A.B.; Raimundo Jr., I.M.; Orellana, G.; Moreno-Bondi, M.C. 2012. Fluorescent ion-imprinted polymers for selective Cu(II) optosensing. **Anal. Bioanal. Chem.**, 402: 3253-3260.
- Molinelli, A.; O'Mahony, J.; Nolan, K.; Smyth, M.R.; Jakusch, M.; Mizaikoff, B. 2005. Analyzing the mechanisms of selectivity in biomimetic self-assemblies via IR and NMR spectroscopy of propolymerization solutions and molecular Dynamics simulations. **Anal. Chem.**, 77: 5196-5204.
- Navarro-Villoslada, F.N.; San Vicente, B.; Moreno-Bondi, M. 2004. Application of multivariate analysis to the screening of molecularly imprinted polymers for bisphenol A. **Anal. Chim. Acta**, 504: 149-162.
- Nishide, H.; Deguchi, J.; Tsuchida, E. 1976. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. **Chem. Lett.**, 5: 169-174.
- Nishad, P.A.; Bhaskarapillai, A.; Velmurugan, S.; Narasimhan, S.V. 2012. Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of  $Pb^{2+}$  ions. **Carbohydr. Polym.**, 87: 2690-2696.
- Özkahraman, B.; Acar, I.; Güçlü, K.; Güçlü, G. 2011. Synthesis of Zn(II) Ion-Imprinted Polymeric Adsorbent for Selective Removal of Zinc from Aqueous Solutions. **Polym-Plast. Technol. Eng.**, 50: 216-219.
- Özkara, S.; Say, R.; Andac, C.; Denizli, A. 2008. An ion-imprinted monolith for in vitro removal of iron out of human plasma with Beta Thalassemia. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 47: 7849-7856.

- Özkara, S.; Andaç, M.; Karakoç, V.; Say, R.; Denizli, A. 2011. Ion-imprinted PHEMA based monolith for the removal of Fe<sup>3+</sup> ions from aqueous solutions. **J. Appl. Polym. Sci.**, 120: 1829-1836.
- Piletska, E.V.; Guerreiro, A.R.; Whitcombe, M.J.; Piletsky, S.A. 2009. Influence of the polymerization conditions on the performance of molecularly imprinted polymers. **Macromol.**, 42: 4921-4928.
- Poma, A.; Turner, A.P.F.; Piletsky, S.A. 2010. Advances in the manufacture of MIP nanoparticles. **Trends Biotechnol.**, 28: 629-637.
- Prasad, B. B.; Jauhari, D.; Verma, A. 2013. A dual-ion imprinted polymer embedded in sol-gel matrix for the ultra trace simultaneous analysis of cadmium and copper. **Talanta**, 120: 398-407.
- Prasada Rao, T.; Kala, R.; Daniel, S. 2006. Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics. **Anal. Chim. Acta**, 578: 105-116.
- Puoci, F.; Cirillo, G.; Curcio, M.; Iemma, F.; Spizzirri, U.G.; Picci, N. 2007. Molecularly imprinted solid phase extraction for the selective HPLC determination of  $\alpha$ -tocopherol in bay leaves. **Anal. Chim. Acta**, 593: 164-170.
- Rammika, M.; Darko, G.; Torto, N. 2011. Incorporation of Ni(II)-dimethylglyoxime ion-imprinted polymer into electrospun polysulphone nanofibre for the determination of Ni(II) ions from aqueous samples. **Water SA**, 37: 539-546.
- Ramos, R.; Jacome, L.A.; Barron, M.; Rubio, L.F.; Coronado, R.M. 2002. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. **J. Hazard. Mater.**, 90: 27-38.
- Rao, T.P.; Kala, R.; Daniel, S. 2006. Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics. **Anal. Chim. Acta**, 578: 105-116.
- Romani, J.; Pineiro, A.; Barrera, P.; Esteban, A. 2008. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. **Anal. Chim. Acta**, 630: 1-9.
- Rubio, J.; Souza, M.L.; Smith, R.W. 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Miner. Eng.**, 15: 139-155.

- Saatçılar, Ö.; Şatiroğlu, N.; Say, R.; Bektaş, S.; Denizli, A. 2006. Binding behavior of  $\text{Fe}^{3+}$  ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications. **J. Appl. Polym. Sci.**, 101: 3520-3528.
- Sellergren, B. 1999. Polymer and template-related factors influencing the efficiency in molecularly imprinted solid-phase extractions. **Trends Anal. Chem.**, 18: 164-174.
- Shakerian, F.; Dadfarnia, S.; Shabani, A.M.H. 2012. Synthesis and application of nano-pore size ion imprinted polymer for solid phase extraction and determination of zinc in different matrices. **Food Chem.**, 134: 488-493.
- Shamsipur, M.; Besharati-Seidani, A. 2011. Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media **React. Funct. Polym.**, 71: 131-139.
- Shamsipur, M.; Rajabi, H. R.; Pourmortazavi, S. M.; Roushani, M. 2013. Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices. **Spectrochim. Acta, Part A**, 117: 24-33.
- Shek, T.; Ma, A.; Lee, V.; McKay, G. 2009. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin. **Chem. Eng. J.**, 146: 63-70.
- Shi, X.; Wu, A.; Qu, G.; Li, R.; Zhang, D. 2007. Development and characterizations of molecularly imprinted polymers based on methacrylic acid for selective recognition of drugs. **Biomater. Sci.**, 28: 3741-3749.
- Singh, D.K.; Mishra, S. 2010. Room Temperature Ferromagnetism in ZnO Nanoparticles Synthesized by Auto Combustion Technique **Appl. Surf. Sci.**, 256: 7632-7637.
- Sirkar, K.K. 2008. Membranes, phase interfaces and separations: Novel techniques and membranes- An Overview. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 47: 5250-5266.
- Skoog, D.A.; West, D.M. 1981. Atomic spectroscopy. Principles of Instrumental Analysis (Skoog, D.A. and West, D.M. Eds.), Saunders Co., pp.432-435, New York.
- Spivak, D.; Gilmore, M.A.; Shea, K.J. 1997. Evaluation of binding and origins of specificity of 9-ethyladenine imprinted polymers. **J. Am. Chem. Soc.**, 119: 4388-4393.
- Srivastava, N.K.; Majumder, C.B. 2008. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. **J. Hazard. Mater.**, 151: 1-8.

- Şengül, F.; Küçükgül, E.Y. 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. DEÜ Mih. Fak. Basım Ünitesi, İzmir, 211s.
- Tong, K.; Xiao, S.; Li, S.; Wang, J. 2008. Molecular recognition and catalysis by molecularly imprinted polymer catalysts: Thermodynamic and kinetic surveys on the specific behaviors. **J. Inorg. Organomet. Polym.**, 18: 426-433.
- Vlatakis, G.; Mosbach, K. 1993. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting. **Nature**, 361: 645-647.
- Wei, S.; Mizaikoff, B. 2007. Recent advances on noncovalent molecular imprints for affinity separations. **J. Sep. Sci.**, 30: 1794-1805.
- Wulff, G.; Sarhan, A. 1972. Use of polymers with enzyme-analogous structures for resolution of racemates. **Angew Chem Int Ed Engl.**, 11: 341.
- Yan, H.; Row, K. 2006. Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer. **Int. J. Mol. Sci.**, 7: 155.
- Yanez, F.; Chianella, I.; Piletsky, S.; Concheiro, A.; Alvarez-Lorenzo, C. 2009. Computational modeling and molecular imprinting for the development of acrylic polymers with high affinity for bile salts. **Anal. Chim. Acta**, 659: 178-185.
- Ye, L.; Weiss, R.; Mosbach, K. 2000. Synthesis and characterization of molecularly imprinted microspheres. **Macromolecules**, 33: 8239-8245.
- Yoshimatsu, K.; Reimhult, K.; Krozer, A.; Mosbach, K.; Sode, K.; Ye, L. 2007. Uniform molecularly imprinted microspheres and nanoparticles prepared by precipitation polymerization: The control of particle size suitable for different analytical applications. **Anal. Chim. Acta**, 584: 112-121.
- Zhai, Y.; Liu, Y.; Chang, X.; Chen, S.; Huang, X. 2007. Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. **Anal. Chim. Acta**, 593: 123-128.
- Zhang, Z.; Xu, X.; Yan, Y. 2010. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon nanotubes. **Desalination**, 263: 97-106.
- Zhao, J.; Han, B.; Zhang, Y.; Wang, D. 2007. Synthesis of Zn (II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. **Anal. Chim. Acta**, 603: 87-92.



## **ÖZGEÇMİŞ**

### **KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı : Ebru SÖZEN  
Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın / 26.08.1980

### **EĞİTİM DURUMU**

Lisans Öğrenimi : Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 1998-2002

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Kimya Bölümü, 2011-2014

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### **BİLİMSEL FAALİYETLERİ**

a) Katıldığı Kongreler

Kromatografi 2008 – Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2008

Kromatografi 2009 – Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2009

Affinite Yüksek Lisans Yaz Okulu – Aksaray Üniversitesi, Aksaray, 2010

### **İŞ DENEYİMİ**

MSA İlaç ve Mak. San. Tic. Ltd. Şti.(İzmir): Lab Şefi, 2004

Safa Tarım AŞ.(Konya): Analist, 2006

Chrysamed Kimya San. Tic. Ltd. Şti.(İzmir): Sorumlu Müdür, 2008

Koru-San Çevre Koruma Kim. San. Tic. Ltd. Şti.(Uşak): Sorumlu Müdür, 2009

Aykim Aluminium AŞ.(Aydın): Kalite ve Sistem Geliştirme Sorumlusu, 2011

Redokslab Ltd Şti.(Ankara): Teknik Satış Sorumlusu, 2014 (halen)

### **İLETİŞİM**

E-posta Adresi : ebrusozen@msn.com  
Telefon : 0 545 6030565