T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ŞELAT YAPICI REÇİNE SENTEZLERİ VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE UYGULANMASI

Tezi Hazırlayan
Orhan HAZER

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Şenol KARTAL

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Ağustos 2008
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ŞELAT YAPICI REÇİNE SENTEZLERİ VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE UYGULANMASI

Tezi Hazırlayan
Orhan HAZER

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Şenol KARTAL

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBT-06-04 kodu ile desteklenmiştir.

Ağustos 2008
KAYSERİ

Prof. Dr. Şenol KARTAL danışmanlığında **Orhan HAZER** tarafından hazırlanan **"Yeni Şelat Yapıcı Reçine Sentezleri ve Uranyum Zenginleştirilmesinde Uygulanması"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

01/08/2008

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Üye : Prof. Dr. Şenol KARTAL

Üye : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT

Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 05/08/2008 tarih ve 2008/23-39 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

05 / 08 / 2008

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan danışmanım sayın Prof. Dr. Şenol KARTAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı sayın Doç Dr. Cengiz SOYKAN'a, Yrd. Doç Dr. Ramazan COŞKUN'a ve Araş Gör. Ali DELİBAŞ'a teşekkür ederim.

Bana her konuda olduğu gibi bu çalışmada da desteğini ve yardımını esirgemeyen aileme ve hayat arkadaşım, eşim Çilem HAZER'e teşekkür ederim.

YENİ ŞELAT YAPICI REÇİNE SENTEZLERİ VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE UYGULANMASI

Orhan HAZER

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Ağustos 2008
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şenol KARTAL

ÖZET

Amidoksim (–C(NH_2)=NOH), azo (–N=N–), karboksilik asit (–COOH) ve sülfonik asit (-SO_3H) gibi farklı fonksiyonel gruplar içeren üç yeni şelat yapıcı reçine sentezlendi. Bu reçineler; Poli(akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit) (APM) reçinesi, Poli(akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit) (PAMSA) hidrojeli ve uranil (UO_2^{2+}) baskılı Poli(akrilamidoksim-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PAMAD-U) imprinted polimerleridir. Sentezlenen reçineler elementel analiz ve FT-IR ile karakterize edildi.

Sentezlenen reçineler uranyumun zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanıldı ve optimum deneysel şartlar belirlendi. APM reçinesi için optimum şartlar: pH 5; elüent: 3 M $HClO_4$; elüent hacmi: 20 mL; örnek akış hızı: 1 mL/dk; elüent akış hızı: 1 mL/dk; örnek hacmi: 750 mL; PAMSA hidrojeli için: pH 3; elüent türü: 3 M $HClO_4$; elüent hacmi: 20 mL; örnek temas süresi: 300 dk; elüent temas süresi: 120 dk; örnek hacmi: 400 mL; PAMAD-U imprinted polimeri için: pH 5; elüent türü: 3 M $HClO_4$; elüent hacmi: 20 mL; örnek akış hızı: 1 mL/dk; elüent akış hızı: 1mL/dk; örnek hacmi: 1000 mL olarak belirlendi. Ayrıca sentezlenen PAMSA hidojelinin şişme özellikleri incelendi. APM reçinesi, PAMSA hidrojeli ve PAMAD-U imprinted polimerlerinin U(VI) için gözlenebilme sınırı ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.6, 2.8, 1.1 μg/L ve 24.2, 39.5, 31.4 mg/g olarak bulundu. Bu reçineler, deniz suyu ve kaplıca suyu örneklerindeki U(VI) iyonunun ayırma ve zenginleştirilmesinde kullanıldı. Reçineler aynı zamanda geliştirilen yöntemlerin doğruluk kontrolleri için standart referans madde (SRM) örneklerine uygulandı ve U(VI) iyonu kantitatif olarak tayin edildi. Sentezlenen her bir reçinenin uranyum adsorpsiyonunda kullanılabilirliği karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Şelat yapıcı reçineler, Hidrojel, İmprinted polimer, Amidoksim, Uranyum, Zenginleştirme.

SYNTHESIS OF NOVEL CHELATING RESINS AND URANIUM PRECONCENTRATION APPLICATION

Orhan HAZER

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences,
Ph.D. Thesis, August 2008
Thesis Supervisor: Prof. Dr. Şenol KARTAL

ABSTRACT

Three novel chelating resins including different functional groups such as amidoxime (–C(NH_2)=NOH), azo (–N=N–), carboxylic acid (–COOH) and sulphonic acid (-SO_3H) were synthesized. These resins are poly((acrylamidoxime-co-(1-(2-pirydylazo)-2-naphtyl-2-methacrylate)-co-methacrylicacid) (APM) resin, poly(acrylamid oxime-co-2-acrylamido-2-methyl propane sulphonic acide) (PAMSA) hydrogel and uranyl (UO_2^{2+}) imprinted poly(acrylamidoxime-co-methacrylicacid-co-divinylbenzene) (PAMAD-U) imprinted polymer. The synthesized resins were characterized by FT–IR and elemental analyses.

The synthesized resins were used as adsorbent for enrichment of uranium and optimum experimental conditions were determined. Optimum conditions were found to be pH 5; eluent: 3 M $HClO_4$; eluent volume: 20 mL; sample flow rate: 1 mL/min, eluent flow rate: 1 mL/min, sample volume: 750 mL for APM resin; pH 3; eluent: 3 M $HClO_4$; eluent volume: 20 mL; sample contact time: 300 min, eluent contact time: 120 min; sample volume: 400 mL for PAMSA hydrogel; and pH 5; eluent: 3 M $HClO_4$; eluent volume: 20 mL; sample flow rate: 1 mL/min; eluent flow rate: 1 mL/min; sample volume: 1000 mL for PAMAD-U imprinted polymer. On the other hand, swelling behaviors of the synthesized PAMSA hydrogel were investigated. Detection limits and adsorption capacities of APM resin, PAMSA hydrogel and PAMAD-U imprinted polymer for U(VI) were found to be 1.6, 2.8, 1.1 μg/L and 24.2, 39.5, 31.4 mg/g, respectively. These resins were used for separating and preconcentrating the uranyl ion existing in sea water and thermal spring water samples. At the same time, these resins were applied to certified reference material (CRM) samples and the U(VI) ion was determined quantitatively. Useability of the synthesized resins for uranium adsorption was compared with each other.

Keywords: Chelating Resins, Hydrogel, Imprinted Polymer, Amidoxime, Uranium, Preconcentration.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY i
TEŞEKKÜR.....ii
ÖZET.....iii
ABSTRACT.....iv
KISALTMALAR xii
TABLOLAR LİSTESİ.....xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ xvi

1. BÖLÜM

GİRİŞ 1

2. BÖLÜM

POLİMERLER

2.1. Polimerin Tarihsel Gelişimi 4
2.2. Genel Kavramlar 5
2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması.....7
2.4. Polimerleşme Reaksiyonları.....7
2.4.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....7
2.4.1.1. Başlatıcılar.....8
2.4.1.2. Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler.....9
2.4.2. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği 10
2.4.2.1. Başlama Basamağı 10
2.4.2.2. Büyüme Basamağı 10
2.4.2.3. Sonlanma Basamağı.....10
2.5. Polimerizasyon Sistemleri.....11
2.5.1. Çözelti Polimerizasyonu 11
2.5.2. Kütle (Blok) Polimerizasyonu.....12
2.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu.....12
2.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu 13

2.6. Polimerlerin Analizleri....13
2.7. Şelat Yapıcı Polimerler (Reçineler)....14
2.7.1. Şelat Yapıcı Polimerlerin Hazırlanması....14
2.7.2. Şelat Yapıcı Polimerlerle Metallerin Ayrılması....17
2.7.2.1. Impregnated Sistemler....17
2.7.2.2. Immobilize Sistemler....17
2.7.2.3. Imprinted (Baskılı) Sistemler....19
2.7.2.4. Hidrojel Sistemler....20
2.7.2.5. Şelat Yapıcı Reçine Sentez Sistemleri....21

3. BÖLÜM

HİDROJELLER

3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması....23
3.1.1. Hazırlama Yöntemine Göre....23
3.1.2. İyonik Yüklerine Göre....23
3.1.3. Fiziksel Yapılarına Göre....23
3.2. Hidrojel Yüzeyi ve Şişme Mekanizması....24
3.3. Hidrojeller ve Çapraz Bağlanma....24
3.4. Hidrojellerin Hazırlanması....25
3.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma....25
3.4.2. Işınla Çapraz Bağlanma....26
3.5. Hidrojellerin Karakterizasyonu....29
3.5.1. Spektroskopik Analiz....29
3.5.2. Termal Analiz....30
3.5.3. Ağ Yapı Analizi....30
3.6. Hidrojellerin % Şişme Oranlarının Belirlenmesi....30
3.7. Süper Absorban Polimerler (S.A.P.)....31
3.8. Akıllı Jelller....31
3.9. Hidrojellerle Metallerin Ayrılması....32

4. BÖLÜM

BASKILI (IMPRINTED) POLİMERLER

4.1. Moleküler Baskılı Polimerler (MIP) 37
4.1.1. Kovalent Moleküler Baskılama.....38
4.1.2. Non-kovalent Moleküler Baskılama 39
4.1.3. Moleküler Baskılamada Kullanılan Reaktifler 40
4.1.3.1. Kalıp Molekül 40
4.1.3.2. Fonksiyonel Monomer 40
4.1.3.3. Çapraz Bağlayıcı 41
4.1.3.4. Çözücü (Porojen) 41
4.1.3.5. Başlatıcı.....42
4.1.4. MIP'lerin Kullanım Alanları.....43
4.1.4.1. Moleküler Olarak Baskılanmış Hidrojellerin Kontrollü İlaç Salınımında Kullanımı 43
4.1.4.2 Ayırma İşlemleri 45
4.2. İyon Baskılı Polimerler(IIP).....46
4.2.1. İyon Baskılı Polimer Hazırlama Yöntemleri 46
4.2.1.1. Lineer Polimerler Kullanılarak Hazırlama.....47
4.2.1.2 Monomer İçeren Bir Kompleks Grup Karışımının Polimerizasyonu 47
4.2.1.3. Metal Katyonların Belirli Polimerize Olabilen Karışımlarının Saf Madde Olarak Hazırlanması 47
4.2.1.4. Yüzey Baskılama Metodu 48
4.2.2. İyon Baskılı Polimerlerin (IIP) Metallerin Ayrılmasında Kullanımı.....49

5. BÖLÜM

ESER ELEMENT AYIRMA VE ZENGİNLEŞİRME YÖNTEMLERİ

5.1. Eser Element Analizlerinde Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri 52
5.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme.....54
5.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme.....56
5.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme 56

5.1.4. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme 57
5.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme.....57
5.1.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi 57
5.1.6.1. Kolon Tekniği.....59
5.1.6.2. Çalkalama (Batch) Tekniği 60
5.1.6.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk İle Süzme Tekniği. 60

6. BÖLÜM

URANYUM VE SPEKTROSKOPİK TAYİNİ

6.1. Uranyum Kaynakları.....62
6.1.1. Türkiye'de Uranyum Kaynakları 62
6.2. Uranyumun Spektroskopik Tayini 63

7. BÖLÜM

MATERYAL

7.1. Kullanılan Reaktifler. 66
7.2.Kullanılan Cihazlar 67

8. BÖLÜM

POLİ(AKRİLAMİDOKSİM-CO-(1-(2-PİRİDİLAZO)-2-NAFTİL-2-METAKRİLAT)-CO-METAKRİLİKASİT)(A.P.M.) KOPOLİMERİNİN SENTEZİ KARAKTERİ ZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

8.1. Poli(Akrilamidoksim-co-(1-(2-Piridilazo)-2-Naftil-2-Metakrilat)-co-Metakrilik asit)(APM) Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 70
8.2.Poli(Akrilamidoksim-co-(1-(2-Piridilazo)-2-Naftil-2-Metakrilat)-co-Metakrilik asit) (APM) Kopolimerinin Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı 74
8.2.1. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi.....74
8.2.2. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi 75
8.2.3. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi.....76

8.2.4. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızının Etkisi 77
8.2.5. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi.....78
8.2.6. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi.....79
8.2.7. Gözlenebilme Sınırı 80
8.2.8. Örnek Uygulaması 81
8.2.9. SRM Analizi 81
8.2.10. Tekrarlanabilirlik.....82
8.2.11. Kapasite Çalışması.....82

9. BÖLÜM

POLİ (AKRİLAMİDOKSİM-CO-2-AKRİLAMİDO-2-METİL PROPAN SÜLFONİK ASİT)(PAMSA) HİDROJELİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU ŞİŞME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

9.1. Poli (Akrilamidoksim-co-2-Akrilamido-2-Metil Propan Sülfonik Asit) (PAMSA) Hidrojelinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....85
9.1.1. Poli(Akrilonitril-co-2–akrilamido–2–metilpropan sülfonikasit (AN-AMPS) Kopolimerinin Sentezi.....85
9.1.2. Poli (Akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonikasit (PAMSA) Hidrojelinin Sentezi.....87
9.1.3. Poli (Akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonikasit (PAMSA) Hidrojelinin Karakterizasyon 89
9.2. Poli (Akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit) (PAMSA) Hidrojelinin Şişme Özelliklerinin Belirlenmesi 90
9.2.1. Monomer Oranlarının Şişme Üzerine Etkisi.....90
9.2.2. Polimerizasyon Sıcaklığının Şişme Üzerine Etkisi.....91
9.2.3. Başlatıcı Miktarının Şişme Üzerine Etkisi.....92
9.2.4. Çapraz Bağlayıcı Miktarının Şişme Üzerine Etkisi 93
9.2.5. AAmox/AMPS Hidrojelinin Şişme Kinetiği 94
9.2.6. AAmox/AMPS Hidrojelinin Şişme Oranına pH'ın etkisi.....95
9.2.7. AAmox/AMPS Hidrojelinin Şişme Oranına Ortam Sıcaklığının Etkisi.....96
9.2.8. AAmox/AMPS Hidrojelinin Şişme Oranına Elektrolit Miktarının Etkisi 97

9.3. Poli (Akrilamidoksim-co-2-Akrilamido-2-Metil Propan Sülfonik Asit) (PAMSA) Hidrojelinin Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı 98
9.3.1. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi 98
9.3.2. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Jel Miktarının Etkisi.....99
9.3.3. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi 100
9.3.4. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Temas Süresinin Etkisi.....101
9.3.5. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Temas Süresinin Etkisi.....102
9.3.6. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi.....103
9.3.7. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi.....104
9.3.8. Gözlenebilme Sınırı 105
9.3.9. Örnek Uygulaması 106
9.3.10. SRM Analizi 107
9.3.11. Tekrarlanabilirlik.....107
9.3.12. Kapasite Çalışması.....108

10. BÖLÜM

URANİL (UO_2^{2+}) BASKILI POLİ (AKRİLAMİDOKSİM-CO-METAKRİLİK ASİT-CO-DİVİNİLBENZEN) (PAMAD-U) POLİMERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

10.1. Akrilamidoksim Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....110
10.2. Uranyum Akrilamidoksim Metakrilik Asit Kompleks Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 111
10.3. Uranil (UO_2^{2+}) Baskılı Poli (Akrilamidoksim-co-Metakrilik Asit-co-Divinilbenzen) (PAMAD-U) Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 112
10.4. Uranil (UO_2^{2+}) Baskılı Poli (Akrilamidoksim-co-Metakrilik Asit-co-Divinilbenzen) (PAMAD-U) İmprinted Polimerinin Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı 115
10.4.1. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi 115
10.4.2. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi 116
10.4.3. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi....117

10.4.4. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızının Etkisi ...118
10.4.5. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi.....119
10.4.6. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi.....120
10.4.7. Gözlenebilme Sınırı 121
10.4.8. Örnek Uygulaması 121
10.4.9. SRM Analizi 122
10.4.10. Tekrarlanabilirlik.....123
10.4.11. Kapasite Çalışması.....123

11. BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ.....126
KAYNAKLAR 130
ÖZGEÇMİŞ 138

KISALTMALAR

APM	:Poli (akrilamidoksim-co- (1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit)
PAMSA	:Poli (akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit)
PAMAD-U	:Uranil (UO_2^{2+}) baskılı poli (akrilamidoksim-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen)
PAN	:1-(2-piridilazo)-2-naftol
AN	:Akrilonitril
AMPS	:2-akrilamido-2-metilpropan sülfonikasit
AAmox	:Akrilamidoksim
MA	:Metakrilik asit
MCl	:Metakriloil klorür
AIBN	:Azobisizobutironitril
KPS	:Potasyum persülfat
BAAM	:N,N'-metilen bisakrilamit
DVB	:Divinil benzen
MIP	:Moleküler imprinted polimer
IIP	:İyon imprinted polimer
SDS	:Sentetik deniz suyu
SRM	:Standart referans madde

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Polimerlerin analiz yöntemleri 13
Tablo 2.2. Şelat yapıcı gruplar ve polimerik ligandların tekrarlayan birimleri 15
Tablo 4.1. İyon seçici baskılı polimer örnekleri 47
Tablo 6.1. Uranyum için kalibrasyon doğrusu.....64
Tablo 7.1. Kullanılan bazı reaktifler 67
Tablo 8.1. Elementel analiz sonuçları. 73
Tablo 8.2. Kopolimerlerin mol oranları 73
Tablo 8.3. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi 74
Tablo 8.4. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi.....75
Tablo 8.5. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek akış hızının etkisi 76
Tablo 8.6. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi 77
Tablo 8.7. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi.....78
Tablo 8.8. Sentetik Deniz Suyu (SDS) bileşimi 79
Tablo 8.9. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine Sentetik Deniz Suyu (SDS) matriksinin etkisi 80
Tablo 8.10. Gözlenebilme sınırını (DL).....80
Tablo 8.11. Su örneklerinde uranyum tayini ve geri kazanma değerleri 81
Tablo 8.12. SRM analizi 82
Tablo 8.13. Yöntemin tekrarlanabilirliği 82
Tablo 8.14. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(IV) miktarı.....83
Tablo 8.15. U(IV) metali için Langmuir doğrusu.....83
Tablo 9.1. Kopolimer bileşiminde AMPS oranı 89
Tablo 9.2. Kopolimer bileşiminde AMPS oranı 90
Tablo 9.3. AN/AMPS mol oranlarının % şişme üzerine etkisi 90
Tablo 9.4. Polimerizasyon sıcaklığının şişme üzerine etkisi 91
Tablo 9.5. Başlatıcı miktarının şişme üzerine etkisi 92

Tablo 9.6. Çapraz bağlayıcı (BAAm) miktarının şişme üzerine etkisi 93
Tablo 9.7. AAmox/AMPS hidrojeli şişme kinetiği.....94
Tablo 9.8. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına pH'ın etkisi.....95
Tablo 9.9. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına ortam sıcaklığının etkisi 96
Tablo 9.10. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına elektrolit miktarının etkisi ..97
Tablo 9.11. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi.....99
Tablo 9.12. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine jel miktarının etkisi.....100
Tablo 9.13. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi.....101
Tablo 9.14. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek temas süresinin etkisi 102
Tablo 9.15. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent temas süresinin etkisi.....103
Tablo 9.16. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi 104
Tablo 9.17. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine sentetik deniz suyu (SDS) matriksinin etkisi.....105
Tablo 9.18. Gözlenebilme sınırını (DL).....106
Tablo 9.19. Su örneklerinde uranyum tayini ve geri kazanma değerleri 106
Tablo 9.20. SRM analizi 107
Tablo 9.21. Yöntemin tekrarlanabilirliği 107
Tablo 9.22. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(IV) miktarı.....108
Tablo 9.23. U(IV) metali için Langmuir doğrusu 109
Tablo 10.1. Elementel analiz sonuçları.....114
Tablo 10.2.PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi.....115
Tablo 10.3. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi.....116
Tablo 10.4. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek akış hızının etkisi.....117

Tablo 10.5. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi 118
Tablo 10.6. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi 119
Tablo 10.7. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine Sentetik Deniz Suyu (SDS) matriksinin etkisi 120
Tablo 10.8. Uranyum (VI) için gözlenebilme sınırı (DL).....121
Tablo 10.9. Su örneklerinde uranyum tayini ve geri kazanma değerleri 122
Tablo 10.10. SRM analizi. 122
Tablo 10.11. Yöntemin tekrarlanabilirliği. 123
Tablo 10.12 . Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(IV) miktarı. 123
Tablo 10.13. U(IV) metali için Langmuir doğrusu 124
Tablo 11.1. Optimum parametreler 127
Tablo 11.2. Analitik performanslar 128
Tablo 11.3. Adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde mevcut değerlerle karşılaştırılması 128
Tablo 11.4. Gerçek örnek analizleri (µg/L) 129

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Çapraz bağlı (ağ-yapı) polimer 6
Şekil 2.2. Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) başlatıcıları.....8
Şekil 2.3. Benzoilperoksit(BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....8
Şekil 2.4. Azobisizobütironitril (AIBN) baslatıcısının parçalanma reaksiyonu 9
Şekil 2.5. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler 9
Şekil 3.1. Çapraz bağlı hidrojel yapısı 25
Şekil 3.2. Çözeltide ışınlama ile oluşan olayların gösterimi.....29
Şekil 4.1. Moleküler baskılama işleminin şematik gösterimi 38
Şekil 4.2. İyon seçici polimerlerin hazırlanmasında yüzey baskılama 48
Şekil 5.1. Ayırma (a) ve Deriştirme (b) 53
Şekil 5.2. Kolon tekniğinin uygulama basamakları.....75
Şekil 6.1. Uranyum için kalibrasyon doğrusu.....64
Şekil 8.1. APM polimerinin sentezinin şematik gösterimi 69
Şekil 8.2. Poli(akrilonitril-co-metakriloilklorür) bileşiğinin polimerizasyon reaksiyonu.....70
Şekil 8.3. Poli (akrilonitril-co-metakriloil klorür) bileşiğinin FTIR spektrumu 70
Şekil 8.4. Poli (akrilonitril-co- (1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakriloil klorür) bileşiği sentez reaksiyonu 71
Şekil 8.5. Poli (akrilonitril-co- (1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakriloil klorür) bileşiği FTIR spektrumu 71
Şekil 8.6. Poli (akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit) kopolimeri bileşiğinin sentez reaksiyonu. 72
Şekil 8.7. Poli (akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit) kopolimeri bileşiği FTIR spektrumu 72
Şekil 8.8. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi 74
Şekil 8.9. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi.....75
Şekil 8.10. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek akış hızının etkisi 76

Şekil 8.11. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi 77
Şekil 8.12. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi 78
Şekil 8.13. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine Sentetik Deniz Suyu (SDS) matriksinin etkisi 80
Şekil 8.14. U(IV) elementinin adsorpsiyon izotermi 83
Şekil 8.15. U(IV) metali için Langmuir doğrusu 84
Şekil 9.1. Farklı mol oranlarında beslenen AN/AMPS kopolimerinin FT-IR spektrumu 86
Şekil 9.2. Farklı mol oranlarında beslenen AN/AMPS kopolimerinden elde edilen AAox/AMPS FT-IR spektrumu 88
Şekil 9.3. AN/AMPS mol oranlarının % şişme üzerine etkisi 91
Şekil 9.4. Polimerizasyon sıcaklığının şişme üzerine etkisi 92
Şekil 9.5. Başlatıcı miktarının şişme üzerine etkisi 93
Şekil 9.6. Çapraz bağlayıcı (BAAm) miktarının şişme üzerine etkisi 94
Şekil 9.7. AAmox/AMPS hidrojeli şişme kinetiği.....95
Şekil 9.8. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına pH'ın etkisi.....96
Şekil 9.9. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına ortam sıcaklığının etkisi 97
Şekil 9.10. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına elektrolit miktarının etkisi ...98
Şekil 9.11. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pHın etkisi 99
Şekil 9.12. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine jel miktarının etkisi.....100
Şekil 9.13. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi 101
Şekil 9.14. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek temas süresinin etkisi 102
Şekil 9.15. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent temas süresinin etkisi 103
Şekil 9.16. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi 104

Şekil 9.17. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine Sentetik Deniz Suyu (SDS) matriksinin etkisi 105
Şekil 9.18. U(IV) Elementinin adsorpsiyon izotermi.....108
Şekil 9.19. U(IV) metali için Langmuir doğrusu 109
Şekil 10.1. Akrilamidoksim monomerinin sentez reaksiyonu 110
Şekil 10.2. Akrilamidoksim monomerinin FT-IR spektrumu. 111
Şekil 10.3. Uranyum Akrilamidoksim Metakrilik Asit kompleks monomerinin sentezi.....111
Şekil 10.4. Uranyum Akrilamidoksim Metakrilik Asit kompleks monomerinin FT-IR spektrumu 112
Şekil 10.5. Uranil (UO_2^{2+}) Baskılı Poli (Akrilamidoksim-co-Metakrilik Asit-co-Divinilbenzen) (PAMAD-U) polimerinin sentez reaksiyonu 112
Şekil 10.6. Uranil (UO_2^{2+}) Baskılı Poli (Akrilamidoksim-co-MetakrilikAsit-co-Divinilbenzen) (PAMAD-U) polimerinin üç boyutlu görünümü 113
Şekil 10.7. a) PAMAD-U imprinted polimerinin FT-IR spektrumu
b) Elüe edilmiş PAMAD imprinted polimerinin FT-IR spektrumu.....114
Şekil 10.8. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi.....115
Şekil 10.9. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi 116
Şekil 10.10. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek akış hızının etkisi.....117
Şekil 10.11. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi.....118
Şekil 10.12. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi 119
Şekil 10.13. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine Sentetik Deniz Suyu (SDS) matriksinin etkisi.....120
Şekil 10.14. U(IV) Elementinin adsorpsiyon izotermi.....124
Şekil 10.15. U(IV) metali için Langmuir doğrusu 125

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Günümüz endüstri toplumunda daha iyi, kaliteli, ucuz ve yüksek performanslı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu malzemeler arasında en önemlileri polimerlerdir. Polimerler, tarımdan yapay organ yapımına, sensörlerden çevre kirliliğinin önlenmesine kadar çok değişik alanlarda başarı ile uygulanmaktadır [1-5].

Kimya biliminin en önemli sahalarından biri olan polimer kimyası bir bilim dalı olarak 20. yüzyılın ilk çeyreğinden itibaren gelişmeye başlamıştır. Disiplinler arası teknolojinin ve bilimin öneminin anlaşılmasıyla birlikte bugün analitik kimya, fizikokimya gibi diğer bilim dallarının birçoğu da polimer kimyası ile uğraşmaktadır.

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirlerden oluşmuş iri moleküller topluluğu ya da makro moleküllerdir. Polimeri oluşturan monomerlerin aynı türden olması ile "*Homopolimer*" oluşurken değişik monomerlerden oluşan polimerler "*Kopolimer*" olarak nitelendirilir [6-7]. Polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarının birbirine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan yapıya "*çapraz bağlı polimer"* denir. Çapraz bağlı polimerler endüstri açısından son derece önemlidir. Bunun en önemli nedeni, çapraz bağlı polimerik malzemelerin, fiziksel ve kimyasal açıdan gösterdikleri kararlılıktır.

Ağır metallerin taşıdıkları teknolojik önem, çevre kirliliği ve canlıların sağlığına etkileri göz önüne alındığında, ağır metallerin uzaklaştırılması ya da geri kazanılması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla birçok yöntem kullanılabilmesine rağmen adsorpsiyon en ucuz ve kolay metotlardan biridir.

Metallerin adsorpsiyonunda farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. Bunlar yapay adsorbanlar olabildiği gibi sentetik polimerler de olabilir. Son zamanlarda farklı fiziksel

özelliklere ve kimyasal yapılara sahip polimerler sentezlenmektedir. Bunlar arasında şelat yapıcı reçinelerin sentezi en yaygın metotlardandır.

Şelat yapma özelliğine sahip polimer yapıları arasında modifiye edilmiş polimerler, su ile şişebilen *hidojel* yapıları ve metal baskılama yöntemi ile geliştirilmiş *imprinted polimerler* gibi farklı yapılar bulunmaktadır [8-13].

Uranyum stratejik ve ekonomik önemi olan bir elementtir. Karalardaki uranyum kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenmesi beklendiğinden son yıllarda yapılan araştırmalar uranyumun cevher dışındaki kaynaklardan kazanılmasına yöneliktir. Bu kaynaklar kömür, yer altı suları (0.1-10 mg U/m^3) ve özellikle de deniz suyudur (2.8-3.3 mg U/m^3). Ayrıca, uranyum cevherlerinin az da olsa suda çözünmesiyle ortaya çıkan (0.1-15 mg U/m^3) uranyumun giderilmesi de önemli bir çevre sorunudur [14].

Sulardaki uranyumun tutulabilmesi için hızlı, seçici ve adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasının yanında ortama karşı yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık gösteren adsorbanlara gereksinim vardır. Bunun için amidoksim grubu içeren adsorbanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Amidoksim grubu yanında hidrofilik gruplar içeren adsorbanların adsorplama kapasitesi daha da yükselmektedir [15-17].

Bu çalışmada, amidoksim grubu baz alınarak yeni üç farklı polimer sentezlendi. Bunlar;

1. Üç farklı, amidoksim (NH_2-C=N-OH), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ve metakrilik asit (-H_2C-CH(CH_3)COOH) gruplarını içeren poli*(akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilikasit) (APM)* kopolimeri,
2. *Poli(akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit) (PAMSA)* hidrojeli,
3. Uranil (UO_2^{2+}) baskılı *poli(akrilamidoksim-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PAMAD-U)* imprinted polimeridir.

Sentezlenen polimer uranyumun katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanıldı ve daha sonra arsenazo-III yöntemi kullanılarak 653 nm'de spektrofotometrik olarak tayin edildi [18].

Her üç polimer için de yöntemin optimizasyonu amacı ile pH'nın, reçine miktarının, elüent derişiminin, örnek ve elüent hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve ortam bileşenlerinin geri kazanma değerine etkileri incelenerek, optimum şartlardaki adsorpsiyon izotermi ve her bir reçinenin adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Yöntemlerin kesinliği, gözlenebilme sınırı ve geri kazanma değerleri incelendi. Geliştirilen yöntemler optimum şartlarda deniz suyu ve kaplıca suyu örneklerine ve yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans göl suyu örneklerine uygulandı ve nihai olarak uranyum adsorpsiyonunda kullanılan bu polimerlerin adsorpsiyon kapasiteleri, gözlenebilme sınırları ve seçicilikleri gibi farklı özellikleri kıyaslandı.

2. BÖLÜM

POLİMERLER

2.1. Polimerin Tarihsel Gelişimi

Türk Dil Kurumu Sözlüğünde polimer; *tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler* olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise "poli + meros (çok + parçalı)" olarak Yunanca'dan gelmektedir [19].

İnsanoğlu varoluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmiştir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta vb. polimer maddelerdir. Yine bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomisinde büyük yer tutarlar [20].

Bazı maddelerin moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920'de Staundinger tarafından ortaya atılmıştır. Staudinger'in bu önerisi 10 yıl sonra 1930'da kabul edilmiş ve *polimer* kelimesi de 1930'lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır [21].

1930'lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaşından sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, kevlar ve nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan daha iyi olan poli(metil metakrilat)'tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir [20].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekilendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

2.2. Genel Kavramlar

Monomer: Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük molekül ağırlıklı kimyasal maddelerdir [22].

Polimer: Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Monomerin polimer içindeki haline mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı birkaç taneden milyonlara kadar değişebilir. Genellikle bu sayı 10^2-10^6 arasındadır [22,23].

Homopolimer: Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen addır. Örneğin saf haldeki polietilen, polipropilen, polistiren gibi polimerler homopolimerdir.

Kopolimer: Zincirlerinde, kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer içeren polimerlerdir. Kopolimer türleri şunlardır [6];

(a) ***Rastgele kopolimer:*** A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belirli bir düzen yoktur. Stiren ve metil metakrilat arasındaki serbest radikal polimerleşmesi ile bir rastgele kopolimer elde edilir.

-A-B-B-A-A-A-B-A-B-B-B-A-B-

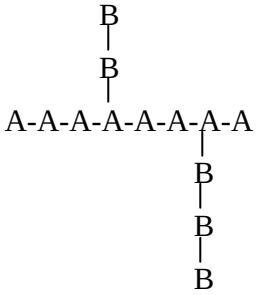
(b) ***Ardışık kopolimer:*** A ve B monomer birimleri polimer zinciri boyunca bir A bir B olacak şekilde sıralanmışlardır. Stiren ve maleik anhidridin kopolimerleşmesi ile ardışık bir kopolimer elde edilir.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-

(c) ***Blok kopolimer:*** Kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. Stiren ve izopren monomerleri, uygun koşullarda blok kopolimeri verirler.

-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A

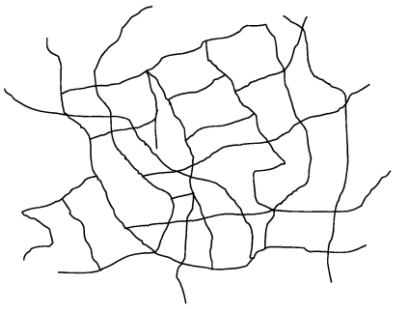
(d) ***Aşı kopolimer:*** Kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. Aşı kopolimerlerine örnek olarak metil metakrilat ile aşılanmış uzun stiren zincirleri gösterilebilir.



Çapraz Bağlı Polimer

Polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarının birbirine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan yapıya *çapraz bağlı polimer* denir. Çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir.

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ-yapılı) polimerler çözücülerden etkilenmez [22].



Şekil 2.1. Çapraz bağlı (ağ-yapı) polimer.

Çapraz bağlanma değişik yolarla gerçekleşebilir [24]:
-Kopolimerizasyon ile çapraz bağlanma,
-Radikalik birleşme ile çapraz bağlanma,
-Fonksiyonlu gruplar ile çapraz bağlanma.

2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri şunlardır [25]:

- **a)** Doğada bulunup bulunmamasına ve sentez biçimine göre: *Doğal-Yapay*
- **b)** Organik ve inorganik olmalarına göre: *Organik-inorganik polimerler*
- **c)** Molekül ağırlıklarına göre: *Oligomer-makromolekül*
- **d)** Isısal davranışlarına göre: *Termoplastik-termosetting*
- **e)** Sentez tepkimesine göre: *Basamaklı-zincir*
- **f)** Zincir kimyasal ve fiziksel yapısına göre: *Lineer-dallanmış-çapraz bağlı-kristal amorf polimer*
- **g)** Zincir yapısına göre: *Homopolimer-kopolimer.*

2.4. Polimerleşme Reaksiyonları [20]

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

1- Kondenzasyon polimerizasyonu.
2- Katılma polimerizasyonu.
  a) Serbest radikal polimerizasyonu.
  b) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu.

2.4.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

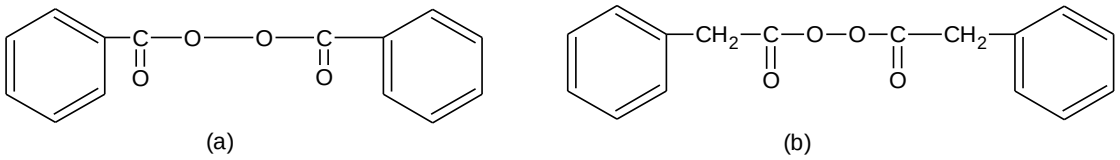
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir moleküllü oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetden dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen

ara ürünlerdir. Bu prosesde her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer moleküleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır.

2.4.1.1 Başlatıcılar

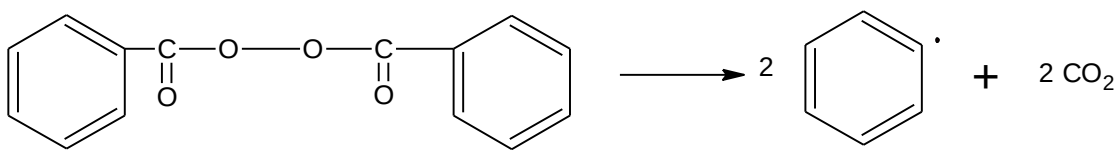
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

a) *Peroksit Bileşikleri:* Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoil peroksit ve bisfenilasetil peroksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetil peroksit bileşiği 0 °C'de parçalanırken, benzoilperoksit 70 °C'de parçalanır.



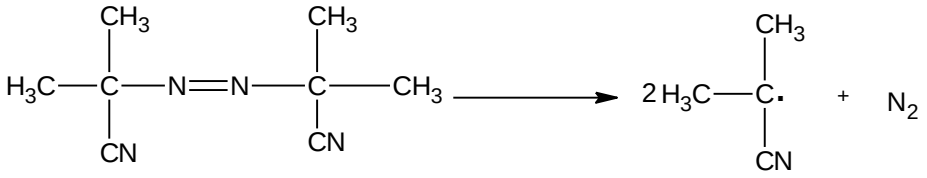
Şekil 2.2. Benzoilperoksit (a) ve Bisfenilasetil peroksit (b) başlatıcıları.

Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup, 60-70 °C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



Şekil 2.3. Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.

b) *Azobisizobütironitril (AIBN);* 60–70°C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.



Şekil 2.4. Azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.

c) *Dikümil peroksit.*

d) *N–Nitrosoakrilanilit.*

e) *p-Brombenzen diazo hidroksit.*

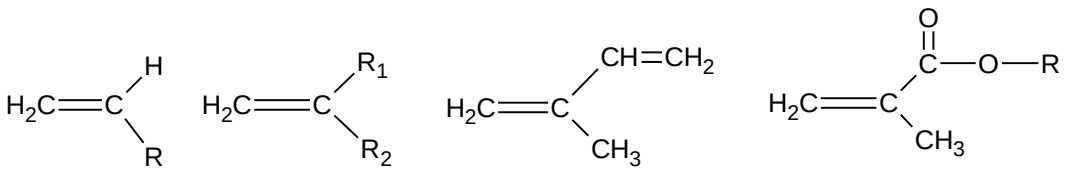
f) *Trifenilmetil azobenzen.*

g) *Tetrafenil süksinonitril.*

h) *Persülfatlar.*

2.4.1.2 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler

Genel olarak monomerlerin yapıları aşağıdaki gibi olabilir. Olefinik yapıdakiler, monosübstitüe alkenler, 1,1-disübstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler.



R: H, Cl, metil, fenil, piridin, v.b.

Şekil 2.5. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler.

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir *s* ve iki *p* orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi (π), diğeri sigma (σ) bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır. Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest radikaldeki tek elektron, çift bağın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan

elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

2.4.2. Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

2.4.2.1. Başlama Basamağı

Bu basamakta başlatıcının türüne bağlı olarak genellikle ısıl etkiyle bozulması (I) sağlanarak primer radikaller (R•) meydana getirilir ve ilk monomer (M) birimi bu radikal ile reaksiyona girerek aktive edilmiş monomer radikali (M_1•) oluşur [26].

$$\text{I (başlatıcı)} \xrightarrow{k_d} 2\,R\bullet$$

$$R\bullet + M \xrightarrow{k_i} RM_1\bullet$$

2.4.2.2. Büyüme Basamağı

Aktive edilmiş monomer radikaline monomer moleküllerinin katılması bu basamakta olur ve zincir çok kısa sürede büyüyerek yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur. k_p; büyüme basamağı reaksiyonu hız sabitidir ve birçok monomerde 10^2-10^4 L/mol sn olup kimyasal reaksiyonlara kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir.

$$RM_1\bullet + M \xrightarrow{k_p} RM_2\bullet$$

$$RM_x\bullet + M \xrightarrow{k_p} RM_{x+1}\bullet$$

2.4.2.3. Sonlanma Basamağı

Büyümekte olan aktif uçlu polimer zincirlerinin birbirleriyle reaksiyonu sonucunda radikal aktifliğini kaybederek sonlanmanın gerçekleştiği bu basamak iki şekilde olabilir; RM_x• ve RM_y• büyüyen iki zincir radikali olsun;

Birleşme (combination) ile sonlanma:

$$RM_x\bullet + RM_y\bullet \xrightarrow{k_{tc}} R_2M_{x+y}$$

Orantısız (disproportionation) sonlanma:

$$RM_x\bullet + RM_y\bullet \xrightarrow{k_{tc}} RM_x + RM_y$$

Radikal polimerizasyonunda sonlanma basamağı her iki şekilde olabildiği gibi tamamen birleşme veya orantısız da olabilir. Polimerizasyon hızı aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$Rp = -d[M] / dt = k_p(f.k_i/k_t)^{0.5} [M][I]^{0.5}$$

R_p: Polimer oluşum hızı,
[M] ve [I]: monomer ve başlatıcı konsantrasyonları,
f: Başlatıcı etkinlik faktörü,
k_i, k_p ve k_t: Başlama, büyüme ve sonlanma hız sabitleri,
t: zaman

2.5. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon sistemleri başlıca dört ana gruba ayrılabilir [6,21,25]:

a) Çözelti polimerizasyonu
b) Kütle (blok) polimerizasyonu
c) Süspansiyon polimerizasyonu
d) Emülsiyon polimerizasyonu

2.5.1. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hemde başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Çözücünün polimerizasyon sırasında polimeri de çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır (*homojen çözelti polimerizasyonu*). Stiren monomerinin toluen veya benzen içerisindeki, N-vinil karbazol monomerinin diklormetan içerisindeki, akrilamit monomerinin su içerisindeki polimerizasyonları homojen çözelti polimerizasyonlarına örnektir.

Çözücünün monomeri çözmesi, polimeri çözmemesi durumunda; ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır. Bu tür çözelti polimerizasyon sistemlerine ayrıca *heterojen çözelti polimerizasyonu* veya *çökelti polimerizasyonu* adı

verilir. Akrilonitrilin su içerisinde, N-vinil karbazolün asetonitril içerisindeki polimerizasyonları heterojen ortamda ilerler.

Çözelti polimerizasyonunda kullanılacak çözücünün seçimi önemlidir. Çözücüler; pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Çözücülerden ayrıca; polimerizasyon koşullarına uygun erime veya kaynama noktası, polimerden kolay uzaklaştırılma, düşük alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme gibi özellikler beklenir. Bu koşulları daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler karşılarlar.

2.5.2. Kütle (Blok) Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, blok polimerizasyon olarak da adlandırılmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer, doğrudan doğruya ya da çok az katkı maddeleri ile birlikte belli sıcaklık ve basınçta polimerleştirilir. Bu polimerizasyonda, yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı çok azdır. Bu nedenle oldukça saf polimerler kütle polimerizasyonuyla sentezlenmektedir.

Kütle polimerizasyonu genellikle kondenzasyon polimerizasyonuna uğratılan monomerin polimerizasyonu için uygun bir yöntemdir. Çünkü bu tür polimerizasyon reaksiyonunda, polimerizasyon süresince zincirlerin boyu adım adım yavaş bir şekilde artmakta ve yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri reaksiyonun son aşamalarında oluşmaktadır. Böylece reaksiyon ortamının viskozitesi ani olarak yükselmeyerek, düşük kalarak, reaktantların karıştırılmasına olanak sağlamaktadır.

2.5.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı sudur. Çoğu monomer suda çözünmediği için, su ile karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılır (su-zeytin yağı karışımı gibi). Süspansiyon polimerizasyonunda iyi bir karıştırma yapılarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Su içerisinde dağılan monomer damlalarının çapı 0.1-5 mm arasında değişir ve ortama ayrıca monomer damlalarının birleşmesini önleyen ve stabilizör denilen kimyasallar katılır. Stabilizatörler, organik karakterdeki monomer damlarlı ile polar su moleküllerinin temas yüzeylerini azaltan maddelerdir.

2.5.4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir.

2.6. Polimerlerin Analizleri

Polimerler analizlerinde en yaygın kullanımı olan kimyasal ve fiziksel analiz yöntemleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Polimerlerin kimyasal analizleri temelde, küçük molekül ağırlıklı organik bileşiklerden önemli farklılıklar göstermez. Ancak polimerik madde tek bir molekül olmayıp, uzun zincirlerin bir karışımı olduğundan, analiz yöntemlerinde çözünürlük veya reaksiyona uygun ortamların hazırlanması gibi bazı modifikasyonlara gereksinim vardır. Polimerlerin sentez ve karakterizasyonu konularında çok sayıda yayın bulunmaktadır [27].

Tablo 2.1. Polimerlerin analiz yöntemleri.

Analiz veya test tipi	**Analiz yöntemi**
1. Kimyasal analizler	Kütle spektrometresi (MS)
	Gaz kromatografisi (GC)
2. Spektroskopik yöntemler	İnfrared spektroskopisi (IR)
	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR)
	Elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi (EPR)
3. X-Işını kırınımı	X-Işını kırınımı analizleri
4. Mikroskobik yöntemler	Işık mikroskobu
	Elektron mikroskobu
	Taramalı elektron mikroskobu

5. Termal analizler	Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
	Diferansiyel termal analiz (DTA)
	Termomekanik analiz
6. Fiziksel testler	Mekanik Özellikler
	Isıl (termal) özellikler
	Optik özellikler
	Elektriksel özellikler
	Reolojik özellikler

2.7. Şelat Yapıcı Polimerler (Reçineler)

Şelat yapıcı polimerlerin gelişimi yaklaşık altmış yıl öncesine dayanmaktadır, ama bu alandaki en büyük gelişmeler son 30 yıl içerisinde olmuştur. 1935-1965 yılları arasında ilk iyon değiştiriciler sentezlenmiştir. 1960-1970 yılları arasında ise elektro- ve foto-iletken birimlere sahip polimerler elde edilmiştir. Son yıllarda ise şelat yapıcı gruplar yardımıyla özellikle sensör yapımında kullanılan imprinted (baskılı) polimerler geliştirilmiştir. Bu polimerler bugün, başta fizikokimya ve analitik kimya olmak üzere kimyanın hemen hemen tüm dallarında uygulama alanı bulabilmektedir.

Şelat yapıcı polimerler özellikle metal ayırma yöntemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

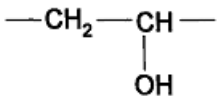
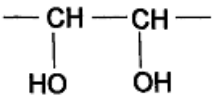
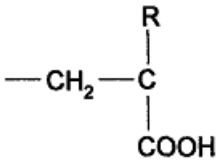
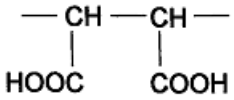
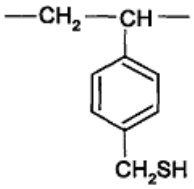
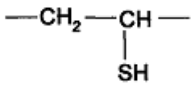
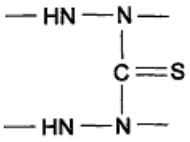
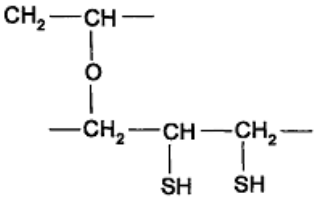
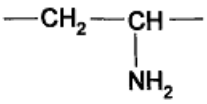
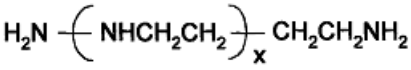
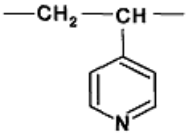
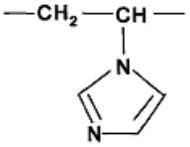
2.7.1. Şelat Yapıcı Polimerlerin Hazırlanması

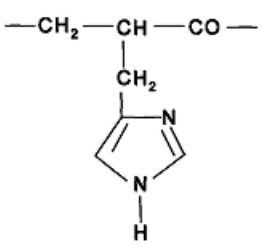
Şelat yapıcı polimerler kullanılarak metallerin ayrılmasında, sahip oldukları fonsiyonel grupların önemi büyüktür. Ayrılması istenen metale göre farklı polimerler sentezlenebilir veya modifiye edilebilir.

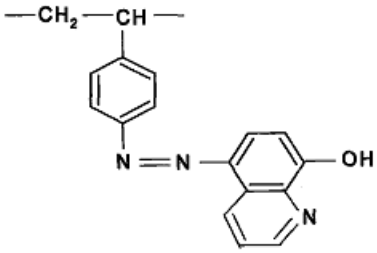
Bir çok fonksiyonel grup atomu eser elementler ile şelat oluşturmaya elverişlidir. Şelat oluşturabilen fonksiyonlu grup atomları genellikle oksijen, azot ve kükürt atomları içerirler. Azot yapıda birincil, ikincil ve üçüncül amin, nitro, nitrazo, azo, diazo, nitril, amid ve diğer gruplar şeklinde bulunur. Oksijen fenol, karbonil, karboksil, hidroksil, eter veya fosforil ve kükürt de tiyol, tiyoester, ditiyokarbamat ve disülfit grupları

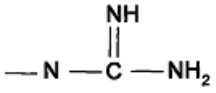
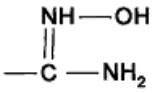
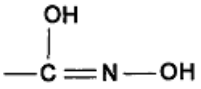
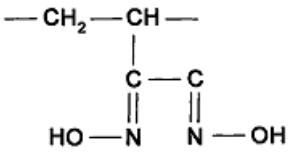
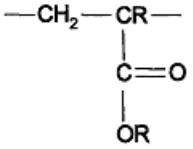
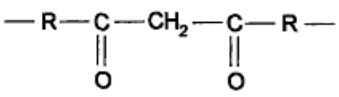
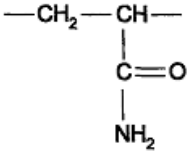
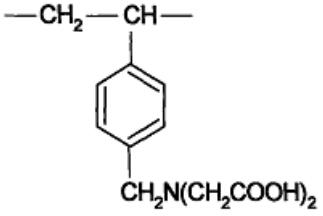
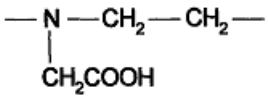
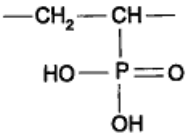
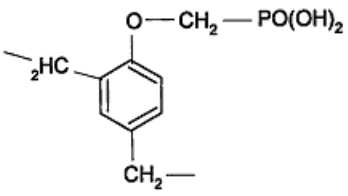
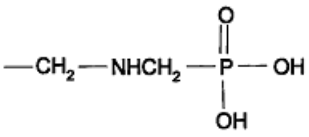
şeklinde bulunmaktadır. Şelat oluşumunda metal iyonları şelatlaştırıcının ortaklaşmamış elektron çiftine sahip fonksiyonel atomları (N, O ve S atomları) ile yada π elektronları içeren bağlar ile koordine olarak şelatlaşabilirler. Bazı şelat yapıcı fonsiyonel gruplar Tablo 2.2'de verilmiştir [24].

Tablo 2.2. Şelat yapıcı gruplar ve polimerik ligandların tekrarlayan birimleri.

Alkoller		
Karboksilik asitler		
Tiyoller		
		
Aminler		
Heterosiklik Azot		





Schiff Bazları	 	 
Ketonlar, Esterler ve Amitler	 	
Amino karboksilik asitler		
Fosforik Asitler	 	

2.7.2. Şelat Yapıcı Polimerlerle Metallerin Ayrılması

Metal iyonlarını ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılan şelatlaştırıcı polimerik adsorbanlar ve kullanımları şu şekildedir;

2.7.2.1. Impregnated Sistemler

Impregnated sistemler çoğunlukla Amberlite XAD türevleri gibi yapay ve bazı doğal polimerler üzerine şelat yapıcı ligandların fiziksel adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorbanların kullanıldığı sistemlerdir [28-33]. Bu sistemler için bazı örnekler şu şekildedir:

Ferreira ve arkadaşları, Amberlite XAD-2 reçinesini 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ile yükleyerek deniz suyu matriksinde nikel ayırma ve zenginleştirmesini gerçekleştirerek ICP-AES'de tayin etmişlerdir [28].

Hazer, bazı metal iyonlarının ayırma ve zenginleştirilmesi için PAN yüklü Amberlite XAD-1180 reçinesi kullanmış ve FAAS'de bu metalleri tayin etmiştir [34].

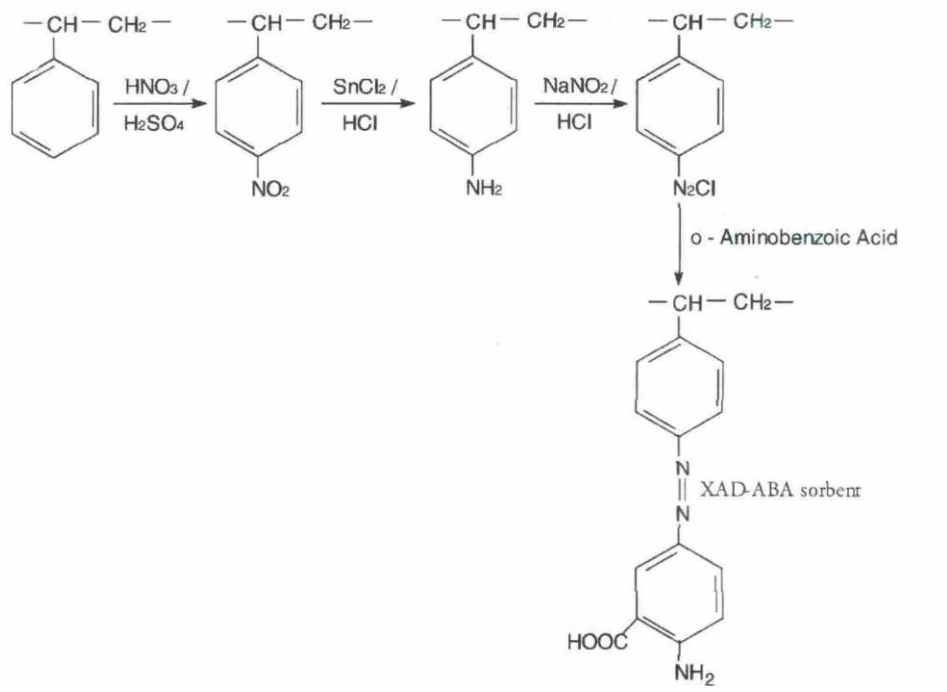
Benamor ve arkadaşları, Amberlite XAD-7 üzerine di(2-etilhekzil)fosforik asit impregne ederek kadmiyum iyonu için adsorpsiyon kinetiği çalışmalarını yapmışlardır [35].

2.7.2.2. Immobilize Sistemler

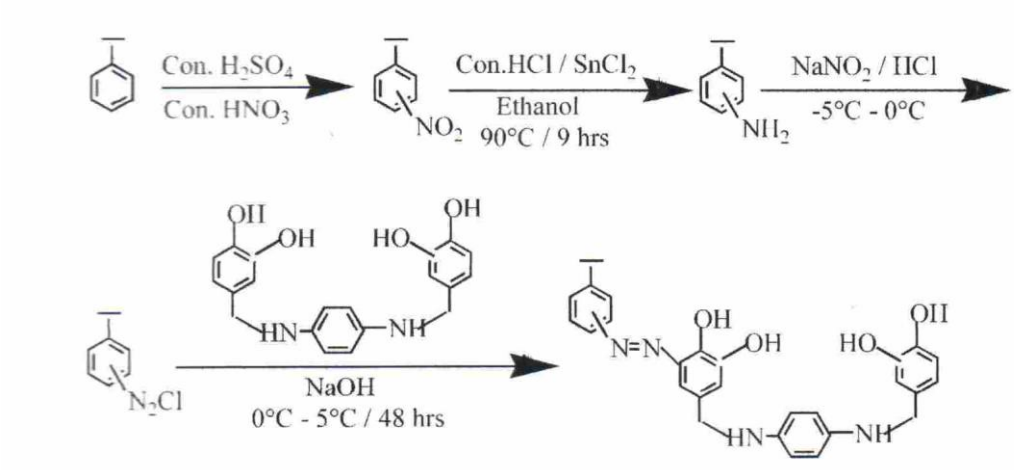
Immobilize sistemler, şelat yapıcı ligandın adsorban üzerine kimyasal modifikasyonu ile elde edilen polimerlerin kullanıldığı sistemlerdir [36-38]. Aşağıdaki örneklerde görüldüğü gibi genellikle diazolama ve kenetleme reaksiyonları sonucu kimyasal modifikasyon gerçekleştirilir.

Maiti ve Singh Amberlit XAD-4 reçinesini 8-hidroksikinolin ile modifiye ederek uranyumun ayrılması ve zenginleştirlmesinde kullanmışlardır [39].

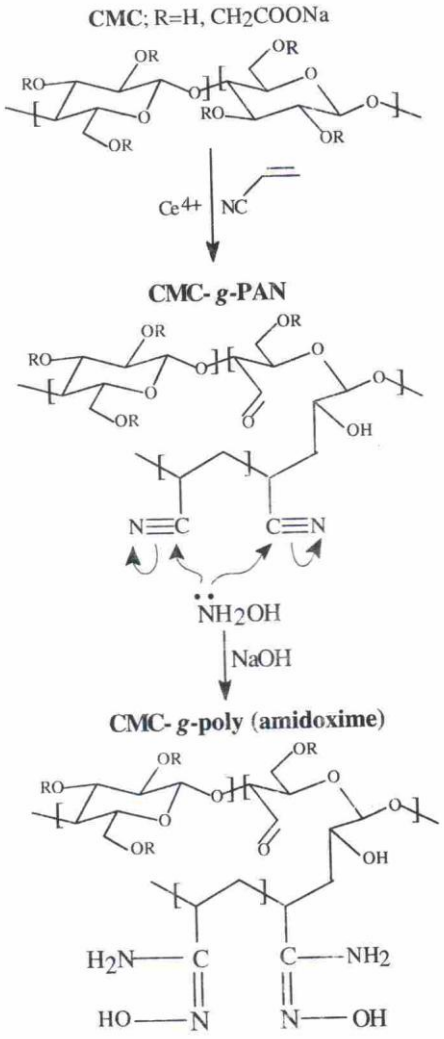
Apak ve arkadaşları, Amberlite XAD-4 reçinesini o-aminobenzoik asit ile immobilize ederek bazı ağır metallerin ayırma ve zenginleştirmesinde kullanmıştır [40].



Subramanian ve Prabhakaran, U(VI) ve Th(IV) iyonlarının ekstraksiyonu için Amberlite XAD-2 reçinesini modifiye etmişlerdir [41].



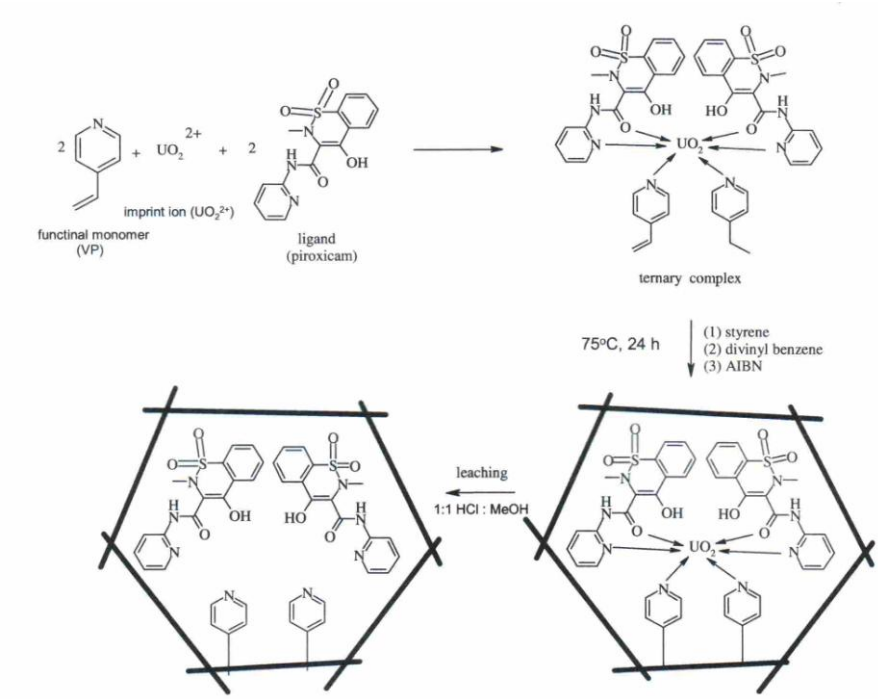
Pourjavadi ve arakadaşları, karboksimetilselüloz'un (CMC) modifikasyonu sonucu amidoksim grubu içeren yüksek kapasiteli yeni bir polimer sentezlemiştir [42].



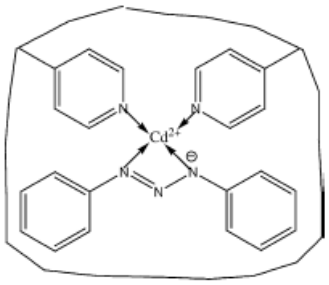
2.7.2.3. Imprinted (Baskılı) Sistemler

Imprinted (baskılı) sistemler; öncelikli olarak kompleks yapıcı monomer ile metal kompleksi gerçekleştirilir. Daha sonra bu monomerin polimerizasyonu ile elde edilen polimer üzerinden metal elüe edilerek metale özgü boşlukların bulunduğu adsorban sentezlenir. Bu şekilde elde edilen imprinted polimerlerin kullanıldığı sistemler imprinted sistemlerdir.

Sadeghi ve Mofrad, yeni bir iyon baskılı polimer sentezleyerek eser düzeyde uranyumu ayırma ve zenginleştirmede kullanmışlardır [43].



Liu ve arkadaşları, kadmiyumun katı faz ekstraksiyonu için diazoaminobenzen, vinilpiridin ve çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat kullanarak Cd(II) baskılı yeni bir polimer sentezlemişlerdir [44].



2.7.2.4. Hidrojel Sistemler

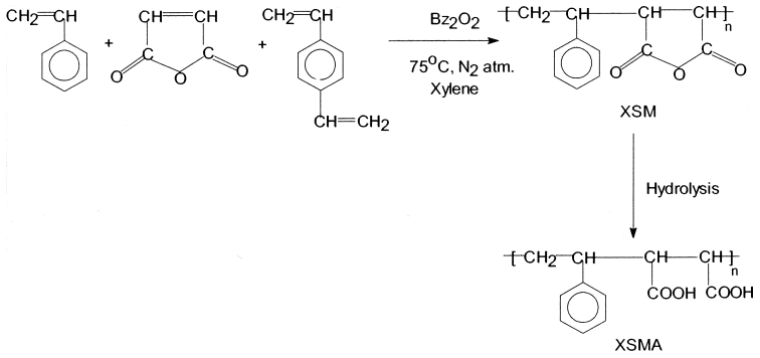
Hidrojel sistemler; su tutma yeteneğine sahip polimerlerin sentezi veya modifikasyonu sonucu metal adsorpsiyonunda kullanıldığı sistemlerdir.

El-Hag Ali ve arkadaşları, poli(vinilpirolidon/akrilik asit) hidrojelini sentezleyerek karakaterize etmişler ve sulu çözeltilerden bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır [45].

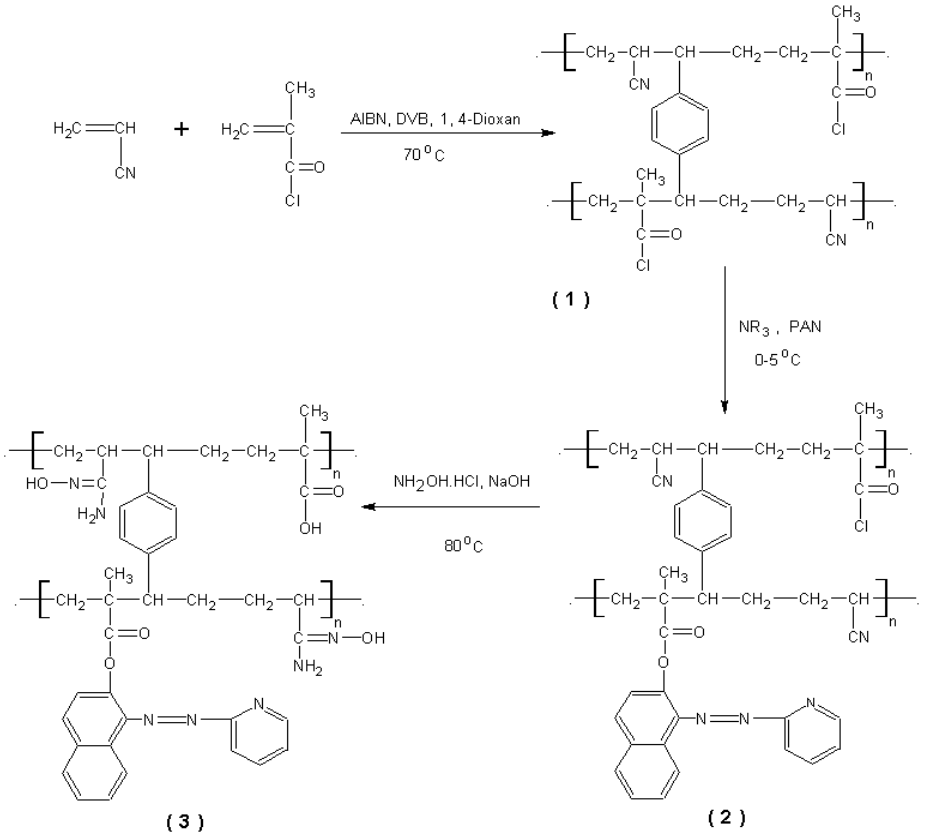
2.7.2.5. Şelat Yapıcı Reçine Sentez Sistemleri

Şelat yapıcı fonksiyonel gruplara sahip monomerik ligandların polimerizasyonu sonucu elde edilen fonksiyonel polimerlerin kullanıldığı sistemlerdir [46-50].

Roy ve arkadaşları, eser düzeydeki bazı ağır metallerin ekstraksiyonu için çapraz bağlı stiren/maleik asit kopolimerini sentezlemişlerdir [51].



Yapılan tez çalışmasında benzer şekilde üç farklı fonksiyonel gruba sahip polimer sentezlenerek uranyumun adsorpsiyonunda kullanılmıştır.



3. BÖLÜM

HİDROJELLER

Hidrojeller sulu ortamda şişebilen ağ yapılı polimerik maddelerdir. Yapılarına çözücü alabilen ve çözücü alma kapasitesi kendi kütlesinin en az %20'si olan, çapraz bağlı polimerler **kserojel** olarak adlandırılır. Çözücü olarak su kullanıldığında kserojel, **hidrojel** olarak adlandırılır. Eğer su içeriği kendi kütlesinin %100 kadarı veya daha fazlası ise hidrojel, süper adsorban olarak adlandırılmaktadır [52].

1960 yılından önce polimerler üzerine çalışmalar yapan araştırmacılar hidrojellerin özellikle biyotıp ve eczacılık alanında büyük bir potansiyel olduğunu öngörmüşlerdir. Wichterle ve Lim ise kontakt lens yapımında kullanılan poli(hidroksi metakrilat) hidrojellerini hazırlayarak bu alanda ilk çalışmayı yapmışlardır. 1976 yılında Andrade'nin editörlüğünü yapmış olduğu hidrojellerle ilgili ilk kitap hidrojellerin hazırlanması ve biyotıptaki uygulama alanlarından birçok bilginin güvenilir kaynağıdır [53].

Hidrojeller günümüzde biyotıp, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik ve gıda endüstrisi ile tarım alanında başarı ile kullanılmaktadır. Hidrojeller daha çok kontrollü salınım teknolojisinde kullanılmaktadır. Kontrollü salınım teknolojisi, araştırılan aktif bir maddenin (ilaç, enzim, tarım ilaçları, gübre v.b.) gibi aktif kontrol edilen bir hız ile planlanan bir etki sonunda çevreye salınımlarını sağlayan bir teknolojidir. Bu teknoloji özellikle tıp ve eczacılık alanında çok kullanılmaktadır. İlaç dozlarının istenen düzeyde olması ve sabit kalması yönündeki çalışmalarda hidrojellerin kullanımı oldukça yaygındır. Kontrollü salınım sistemleri geliştirilerek yapay organ yapımı, kontak lens yapımı, enzim taşıyıcı sistemler ve ilaç taşıyıcı sistemler yapılmıştır [52].

3.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması

Hidrojeller hazırlama yöntemine, iyonik yük ve fiziksel yapılarına göre sınıflandırılabilir.

3.1.1. Hazırlama Yöntemine Göre

Hazırlama yöntemine göre 4 tür hidrojel bulunmaktadır.

a) *Homopolimerik Hidrojel:* Tek bir hidrofilik monomerin çapraz bağlanması ile oluşurlar.

b) *Kopolimerik Hidrojeller:* İki komonomerin çapraz bağlanması ile hazırlanırlar, ancak monomerlerden biri hidrofilik yapıda olmalıdır.

c) *Çoklu Polimerik Hidrojeller***:** İki ya da daha fazla komonomerin reaksiyonu ile oluşurlar.

d) *IPN (Interpenetrating)Hidrojeller:* Çapraz bağlı iki polimerik örgünün fiziksel olarak karışması ile oluşurlar.

3.1.2. İyonik Yüklerine Göre

İyonik yüklerine göre 4 tür hidrojel bulunmaktadır.

a) *Nötral Hidrojeller:* 2-Hidroksietilmetakrilat ve akrilamit türü gibi monomerlerden hazırlanan yüksüz hidrojellerdir.

b) *Anyonik Hidrojeller:* Krotonik asit ve akrilik asit gibi monomerlerden hazırlanan negatif yüklü hidrojellerdir.

c) *Katyonik Hidrojeller:* Vinil piridin gibi monomerlerden hazırlanan pozitif yüklü hidrojellerdir.

d) *Amfolitik Hidrojeller:* Yapısında hem pozitif hem de negatif yük bulunduran hidrojellerdir.

3.1.3. Fiziksel Yapılarına Göre

Fiziksel yapılarına göre hidrojeller 3 sınıfa ayrılabilir.

a) *Amorf Hidrojeller:* Makromelekül zincirleri dağınık yerleşmiş hidrojellerdir.

b) *Yarı Kristalin Hidrojeller:* Makromolekül zincirlerinin kısmi olarak düzenli yerleştiği yoğun kısımlar içeren hidrojellerdir.

c) *Hidrojen Bağ Yapılı Hidrojeller:* Yapısında hidrojen bağları bulunduran hidrojellerdir.

3.2. Hidrojel Yüzeyi ve Şişme Mekanizması

Bir jelin hidrojel olabilmesi için yapısında, -OH, $-NH_2$, -COOH, -COOR vb. gibi polar hidrofilik fonksiyonel gruplar içermesi gerekmektedir. Bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağları oluştururular. Bağlı duruma geçen su ile çevrilen hidrofilik gruplardan dolayı jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Bir jeldeki hidrofilik grupların fazlalığı şişmeyi daha da artırır.

Şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır;

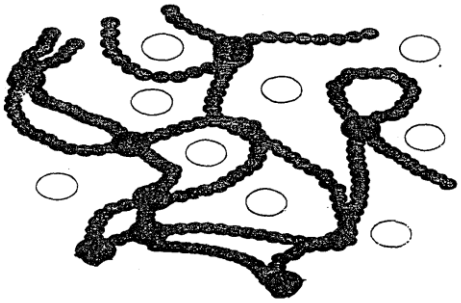
- *Bağlı su:* Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
- *Ara yüzey suyu:* Polimerin hidrofobik grubu çevresinde toplanan sudur. Yapıya çok sıkı bağlı değildir.
-*Serbest (kütle) su:* Polimerin gözeneklerini dolduran bu su normal su gibi davranır ve polimerle etkileşmez.

3.3. Hidrojeller ve Çapraz Bağlanma

Kimyasal çapraz bağlı hidrojellerin hazırlanmasında, monomer, doğrusal veya dallanmış homopolimer veya kopolimer ile birlikte bir miktar çapraz bağlayıcı da kullanılmaktadır. Hidrojellerin şişme oranı, yapısı ve esnekliği gibi parametreler çapraz bağlayıcı miktarına bağlıdır. Çapraz bağlayıcıların, hidrofilik özellikleri ve fonksiyonaliteleri hidrojellerin yapısını etkiler. Hidrojellerin hazırlanmasında iki veya daha çok fonksiyonel gruba sahip çapraz bağlayıcılar kullanılabilir. Çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcıların kullanıldığı polimerlerin ağ yapısı daha sıkıdır. Bu çapraz bağlayıcılarla sentezlenmiş jellerin şişme davranışları farklılıklar gösterir. Hidrojel sentezinde, hidrofilik bir çapraz bağlayıcı kullanıldığı zaman hidrojel polar grupları nedeniyle su ile etkileşir. Hidrofilik çapraz bağlayıcıdaki polar grupların polariteleri arttıkça hidrojelin faz geçiş derecesi artar [54].

Hidrojel oluşumunda kullanılan kopolimerleşme-çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikiside kullanılabilir. Kopolimerleşme-çapraz bağlanma tepkime mekanizması dört basamaktan oluşur. Bu basamaklar başlama, zincir büyümesi ve çapraz bağlanma, birleşme veya ayrı ayrı sonlanmadır [52]. Şekil 3.1.'de çapraz bağlı bir hidrojel yapısı görülmektedir.

Hidrjellerin hazırlanmasında;
MBAAm : Metilen bisakrilamit
EGDMA: Etilenglikol dimetakrilat
gibi çapraz bağlayıcılar en çok kullanılanlarıdır.



Şekil 3.1. Çapraz bağlı hidrojel yapısı.

3.4. Hidrojellerin Hazırlanması

Hidrojeller iki yöntemle hazırlanabilir.

a) Bir yada daha çok fonksiyonlu monomerin çapraz bağlı kopolimerleşmesi.
b) Çözelti yada katı durumda homopolimer yada kopolimerin çapraz bağlanması.

3.4.1. Kimyasal Çapraz Bağlanma

Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan iki temel teknikten birisi çok az çapraz bağlı madde kullanımı ile doğrusal ya da dallanmış homopolimer ya da kopolimerin doğrudan çapraz bağlanması tekniğidir. Bu tepkime çözeltide (genelde sulu çözeltilerde) yürütülür. Bununla birlikte çok küçük tanecikli olan hidrojellerin üretiminde süspansiyon polimerleşmesi de kullanılabilir.

Çoğu hidrofilik polimerlerde, hidroksil grubu da içeren iki ya da çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı madde kullanılır. Formaldehit, asetaldehit ve glutaraldehit gibi aldehitler, maleik ve okzalik asit, dimetil üre, poli akrolein, diizosiyanatlar, divinil sülfat ve seryum yükseltgeme-indirgeme sistemleri çapraz bağlayıcı maddeler olarak bu tür hidrojel hazırlama tekniğinde kullanılır.

Hidrojel üretiminde kullanılan kopolimerleşme-çapraz bağlanma tepkimelerinde başlatıcı bir madde ile tepkime başlatılır. Bu tür tepkimelerde anyonik ve radikalik başlatıcıların her ikisi de kullanılabilir. En çok kullanılan başlatıcılar, azobisizobütil-nitril (AIBN) ile benzoil ve kumil peroksit gibi peroksitlerdir. Tepkime sırasında viskozite azaldıkça çözücü eklenir. Bu tür teknikte zincir aktarımı önemli bir problem oluşturur. Çok tanecikli hidrojellerin üretiminde yeni süspansiyon polimerleşme teknikleri de geliştirilmiştir.

Kopolimerleşme-çapraz bağlanma tepkime mekanizması dört basamakta oluşur. Bu basamaklar; başlama, zincir büyümesi ve çapraz bağlanma, birleşme ya da ayrı ayrı sonlanma ve monomere zincir aktarımıdır [53].

3.4.2. Işınla Çapraz Bağlanma

İyonlaştırıcı ışın hem suda hem de havada basit molekülleri iyonlaştıracak düzeyde yüksek enerjili elektromanyetik ışındır. Elektronlar ve γ ışınları polimerleri çapraz bağlamada kullanılmıştır. 0.5 ile 20 MeV arasında enerji sağlayan, yapay olarak hızlandırılmış elektronlar çeşitli sistemlere uygulanmıştır.

En çok kullanılan Van de Graft hızlandırıcısı gibi elektron hızlandırıcıları 2 ile 10 MeV arasında enerji sağlar. Hızlandırıcı 10 dan 2×10^5 rad/s doz hızına kadar ayarlanabilir. Bir ışın alanında bulunan maddenin aldığı ışın **doz** olarak bilinir. Işın kaynağından 1 g polimere aktarılan enerjinin erg olarak değeri dozun birimini verir ve 1 g ışınlanmış polimerin aldığı 100 erglik enerji 1 rad olarak tanımlanır. Işın dozunun SI birim sistemindeki birimi ise Gray'dir ve Gy ile gösterilir. Gray, iyonlaştırıcı ışınların tekdüze 1 J'lük enerji yüklediği 1 kg kütleli maddenin (polimerin) soğurduğu ışın miktarıdır. 1 Gy 100 rad'a eşittir.

γ-Işınları radyoaktif izotoplardan yayılır ve geniş bir enerji aralığını kapsar. 1.17 ve 1.33 MeV enerjili iki monokromatik γ-ışını kaynağı olan ^{60}Co yaygın bir biçimde kullanılır. γ-Işınlarının giriciliği çok yüksektir ve doz hızı 5 ile 100 rad/s arasında değişir. ^{60}Co'ın yarılanma süresi 5.3 yıl olduğundan doz hızı, sürekli ölçüm yapılarak bulunmalıdır.

Eğer soğurulan ışının enerjisi, iyonlaşma geriliminden daha büyükse, makromolekülün soğurduğu ışın iyonlaşmaya neden olur. İyonlaşmayı serbest radikal oluşumu izler. Bu şekilde oluşan hidrojen radikalleri polimer radikalleri ile tepkimeye girebilir (yeniden birleşme tepkimesi). Bununla birlikte, çoğu durumda polimerin serbest radikalleri, polimer zincirleri ve ağ yapılar (çapraz bağlanma) oluşturmak üzere tepkime verirken, bazı polimer zincirlerine de zarar verir ve kısa zincirler oluşur (zincir kesilmesi).

Polimerler ışınlandıklarında kimyasal yapılarına göre çapraz bağlanma ya da zincir kesilmesi tepkimesi verebilirler. Işınlandıklarında çapraz bağlanma tepkimesi veren polimerler; polietilen, polipropilen, polistiren, poliakrilatlar, poliakrilamit, poli(vinil klorür), poli(vinil alkol), poli(N-vinil-2-prolidon), polisiloksan, poliesterler ve poliamitlerdir. Işınlandıklarında zincir kesilmesi veren polimerler ise poliizobütilen, polimetakrilat, polimetakrilamit, poli(viniliden klorür), selüloz ve türevleri ile bazı florlu polietilenlerdir.

Çapraz bağlanma ya da zincir kesilmesi polimer ana zincirinde grupların büyüklüğüne ve dallanma yoğunluğuna bağlı olarak denetlenebilir. Bu belirtilen sterik etken, yüksek polimerleşme ısısını gerektirir. Böylece çapraz bağlanma eğilimi ile polimerleşme ısısı arasında kesin bir ilişki olduğu ortaya çıkar. Bundan dolayı polimerleşme ısısı yüksek olan polimer, genellikle ışın etkisiyle çapraz bağlanacaktır. Chapiro'ya göre polimerleşme ısısı 67 kJ/mol'den daha büyük olan polimerler çapraz bağlanmaya eğilimlidir. Işın etkisiyle hem çapraz bağlanmanın hem de zincir kesilmesinin eş zamanlı olduğu polimerler de vardır.

Işınlama süresince hidrojen radikallerinin birleşerek H_2 oluşturması gibi gaz çıkışı nedeniyle hidrojelde bu gaz tuzaklanabilir (yapı bozukluğu). Oksijen etkisiyle ise düşük ışınlama dozlarında zincir kesilmesi olabilir.

Çözeltide bulunan polimerlerin ışınlanması ile bazı polimerler çapraz bağlanabilirken, bazıları zincir kesilmesi tepkimesi verebilir. Polimer zincirlerine radyoliz ürünlerinin etkisi ve çözeltinin düşük vizkozitesinin serbest radikal difüzyonuna etkisinden dolayı, çözeltide polimerin ışınlanması ile çapraz bağlanması katı polimerler için gerekenden daha düşük dozda olur. Çözeltide tipik bir ışınlama ile polimerleşme tepkimesi, PH polimer, ÇH çözücüyü göstermek üzere;

1. Etkinleşme;

$$PH \rightarrow PH^*$$
$$ÇH \rightarrow ÇH^*$$

2. Serbest radikal oluşumu;

$$PH^* \rightarrow P^* + H^*$$
$$ÇH^* \rightarrow Ç^* + H^*$$

3. Gaz Çıkışı

$$H^* + H^* \rightarrow H_2$$

4. Yeniden birleşme;

$$P^* + H^* \rightarrow PH$$
$$Ç^* + H^* \rightarrow ÇH$$

5. Enerji aktarımı;

$$PH + ÇH^* \rightarrow PH^* + ÇH$$
$$PH^* + ÇH \rightarrow PH + ÇH^*$$

6. Radikal aktarımı

$$PH + Ç^* \rightarrow P^* + ÇH$$
$$P^* + ÇH \rightarrow Ç^* + PH$$

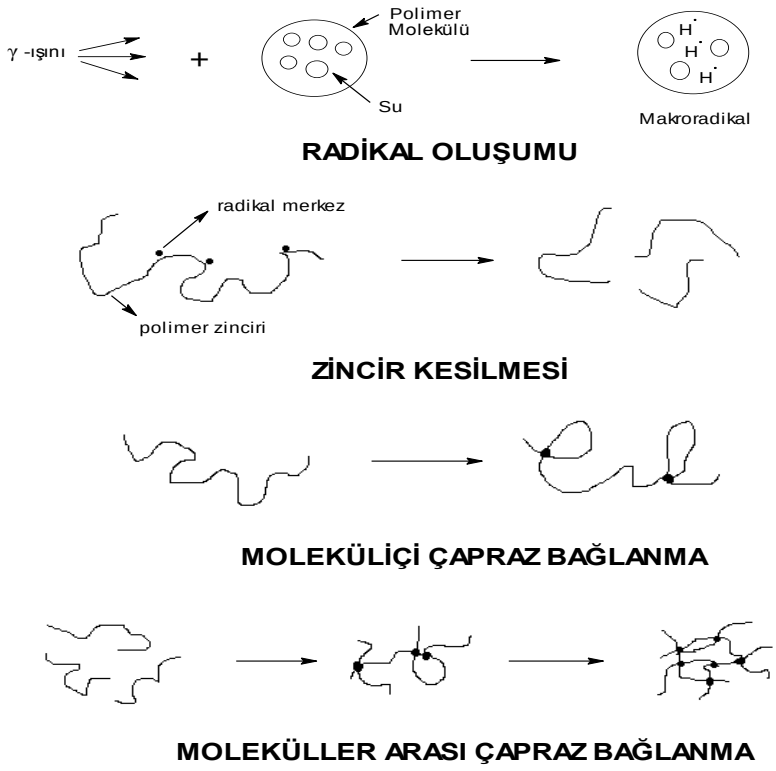
7. Çapraz bağlanma;

$$P + P^* \rightarrow P\text{-}P$$

8. Zincir kesilmesi;

$$P^*\ m+n \rightarrow Pm + P^*n$$

Basamakları mekanizması ile yürür. Çözeltide ışınlama ile oluşan olaylar Şekil 3.2'de verilmiştir [52,53].



Şekil 3.2. Çözeltide ışınlama ile oluşan olayların gösterimi.

3.5. Hidrojellerin Karakterizasyonu

Hidrojellerin karakterizasyonunda şu yöntemler kullanılır.

1. Spektroskopik Analiz
2. Termal Analiz
3. Ağ yapı analizi

3.5.1. Spektroskopik Analiz

Hidrojellerin kimyasal yapılarının aydınlatılmasında birçok spektroskopik yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin en başında ise FT-IR spektroskopik yöntem gelmektedir. FT-IR kopolimer yapısının hem nicel hem de nitel analizi hakkında bilgi verir. Polimerlerin yapı analizinde kullanılan diğer spektroskopik yöntemler şunlardır:

- UV-VIS spektrofotometri,
- Nükleer Manyetik Rezonans (NMR),
- Elementel Analiz.

3.5.2. Termal Analiz

Polimerlerin mekanik kararlılığının yanında termal kararlılığının da bilinmesi önemlidir. Termal kararlılık, bir polimerik maddenin ısıtıldığında özelliklerini hiç değiştirmeden koruyabilme yeteneği olarak bilinmektedir. Jel yapılarının termal özelliklerini saptamak için çabuk ve kolay sonuç alınan termal analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve termogravimetri (TG) en bilinen ısısal analiz yöntemleridir.

Polimerde camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve kristal erime sıcaklığı (Tm) maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen önemli büyüklüklerdir. Polimerlerin katı olarak kullanılabilmeleri için çalışma sıcaklığının Tg'nin altında olması gerekir. Camsı geçiş sıcaklığından sonra polimer katı durumdan elastik duruma geçer, erime sıcaklığı üzerinde ise sıvılaşır. Yüksek oranda çapraz bağlanmış polimerlerde zincirler birbirine güçlü kovalent bağlarla bağlandıklarından, ısıtıldıklarında sıvılaşmazlar. Yüksek sıcaklıklarda bağların bozunmasıyla parçalanır. Bu sebeple çapraz bağlı polimerlerin erime sıcaklıkları yoktur.

3.5.3. Ağ Yapı Analizi

Polimerlerin ağ yapı analizi şu basamaklardan oluşur [52];

a) Çapraz bağlar arası molekül kütlesi (Mc) ve polimer-çözücü etkileşim parametresinin (x) belirlenmesi,
b) Polimerlerin çözünürlüğü,
c) Polar sistemlerin Kohezif enerji parametreleri,
d) Grup katkı metotları,
e) Şişme ölçümleri ile polimerlerin çözünürlük parametrelerinin belirlenmesi.

3.6. Hidrojellerin % Şişme Oranlarının Belirlenmesi

Hidrojellerin % şişme oranları, şiştikten sonraki sulu ağırlıklarından (m_s) kuru haldeki ağırlıklarının (m_k) çıkarılıp tekrar kuru haldeki ağırlıklarına bölünmesi ile bulunur.

$$\%\ Şişme\ Oranı = \frac{m_s - m_k}{m_s} x\ 100$$

3.7. Süper Absorban Polimerler (SAP)

Süper absorban hidrojeller, çok yüksek absorpsiyon ve şişebilme yetenekleri ile kendi ağırlıklarının yüzlerce katı kadar su tutabilen gevşekçe çapraz bağlanmış hidrofilik polimerlerdir. Süper absorban hidrojeller ilk kez A.B.D'de zirai uygulamalarda su tutucu ajan olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir. Daha sonra yetmişli yılların ortalarında Japonya'da kişisel bakım ve hijyenik ürünler olarak geliştirilmiştir. Bir süper absorban hidrojel için arzu edilen özellikler yüksek şişme kapasitesine, yüksek şişme hızına ve iyi bir jel dayanımına sahip olmasıdır. Süper absorban hidrojellerle ilgili yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda bu özelliklerden sadece birincisine (yüksek şişme kapasitesi) değinilmiştir. Süper absorban hidrojellerin termal kararlılıklarını ve jel dayanımını artırmaya yönelik çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır.

Süper absorban hidrojeller kendi ağırlıklarının yüzlerce katı kadar su tutabilmelerinden dolayı zirai uygulamalarda su tutucu ajan ve yapay toprak olarak kullanılmakla birlikte, farmakolojide kontrollü ilaç salınım uygulamalarında, kayak alanlarının yapımında yapay kar, kişisel bakım ve hijyenik ürünlerinde kullanılmaktadır. Bir süper absorban hidrojelin sadece yüksek su tutabilme kapasitesine sahip olması zirai uygulamalar için yeterli olmamaktadır. Süper absorban hidrojellerin ayrıca termal kararlılığa , iyi bir jel dayanımına ve yüksek şişme hızına sahip olması istenir.

Mikron boyutundaki montmorillonite, bentonite, sercite ve mica gibi inorganik maddelerin kullanımıyla monomerlerin sulandırılmış çözeltisinden direkt polimerizasyonla elde edilmiş süper absorban bileşiklerin sentezi ve şişme davranışları son zamanlarda araştırılmıştır. Hidrofilik doğalarından dolayı killerin su absorplayıcı madde olarak hidrojellere modifiye edilmesi daha uygundur. Killerin süper absorban hidrojellerin ağ örgüsüne modifiye edilmesi üretim maliyetinin önemli ölçüde düşmesine neden olur. Ayrıca killer polimer hidrojellerin bir eksikliği olarak kabul edilen jel dayanımı konusunda yeni bir yaklaşım ortaya koymaktadır [55].

3.8. Akıllı Jeller

Hidrojellerin en önemli özelliklerinden birisi sulu ortamda şişebilmesidir. Fakat sadece şişme ve büzülme davranışı, hidrojellerle ilgilenmek için yeterli değildir. Son

zamanlarda birçok araştırmacı hidrojellere bazı fonksiyonlu gruplar takarak bir sinyale cevap verebilen (şişen, büzülen, bozulan) yeni hidrojeller hazırlamıştır. Takılan fonksiyonel gruplarla birlikte bu hidrojeller, ***akıllı jeller*** olarak adlandırılmaktadır.

Jel sentezinde kullanılan monomerden, yapılarına bağlı olarak belirli çevresel uyarılara cevap verebilen akıllı jel sentezleri yapılmaktadır. Süper absorban hidrojeller bu amaçla yapılmış akıllı polimerlerdir. Süper absorban hidrojeller hidrojel yapısında gözenek oluşturmak suretiyle hazırlanabileceği gibi jele asılı gruplar takılarak veya jel boyutları düşürülerek de hazırlanabilir.

En iyi bilinen akıllı jeller, çevre koşullarındaki küçük değişikliklere ani tepkiler verebilen jellerdir. Bu sebepten dolayı bu tür jeller çevre duyarlı jeller olarak da bilinmektedir. Çevre duyarlı jellerin eşsiz özelliklerinden birisi de şişme oranlarını, çok keskin bir şekilde çevrelerindeki küçük değişikliklere tepki olarak değiştirmeleridir. Akıllı yani çevre duyarlı jeller;

- Elektrik ve manyetik duyarlı,
- pH duyarlı,
- Işık duyarlı,
- Sıcaklık duyarlı,
- Çözücü duyarlı olmak üzere 5 sınıfa ayrılabilir.

Akıllı polimerler jellerin, çevreden gelen uyarılara karşı gösterdikleri tepkiler;

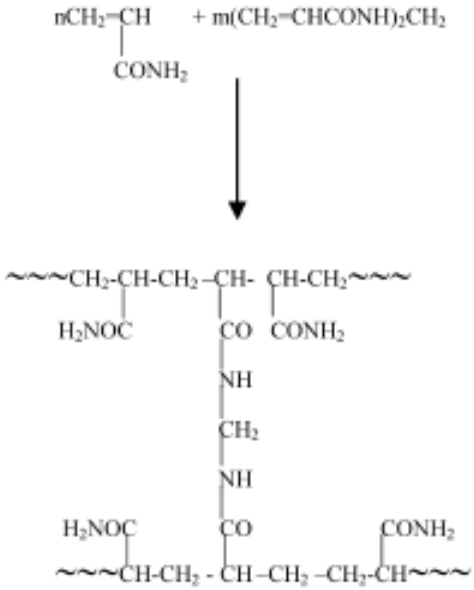
- Şekilsel,
- Mekaniksel,
- Yüzey enerjisi,
- Faz değişimi,
- Elektriksel alan,
- Reaksiyon hızı,
- Çökme hızı,
- Moleküler düzenlenme şeklinde sıralanabilir [54].

3.9. Hidrojellerle Metallerin Ayrılması

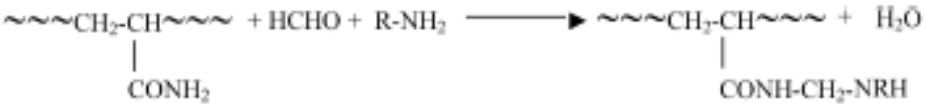
Metal iyonlarını ayırma işlemlerinde hidrojeller de adsorban olarak kullanılmaktadır [56-58]. Hidrojellerin kullanıldığı bazı çalışmalar şu şekildedir;

Denizli ve arkadaşları, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve vinil imidazol (VIM) monomerlerini kullanarak poli(EGDMA-VIM) hidrojelini sentezlemişler ve Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) iyonları için adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir [59].

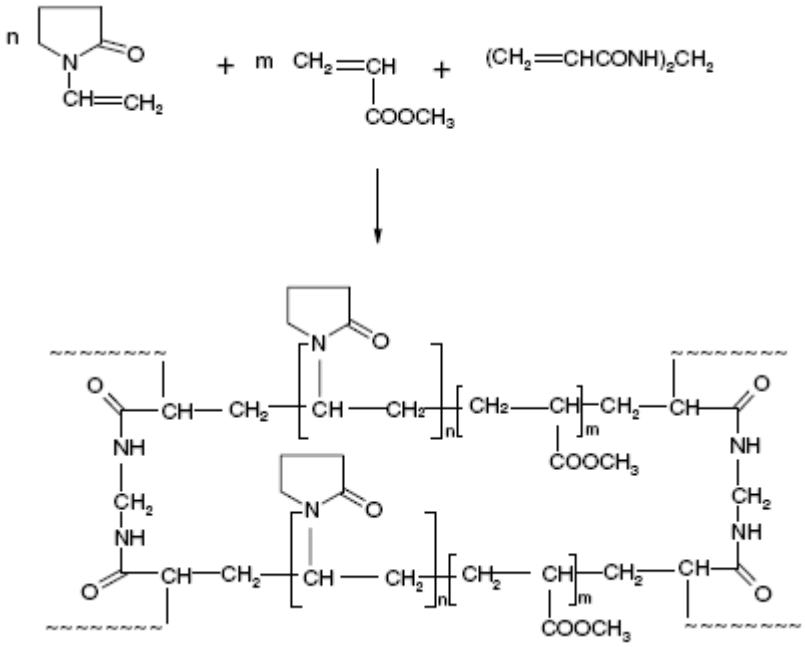
Kaşgöz ve arkadaşları, poliakrilamit hidrojelini modifiye ederek bazı ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanmışlardır [60].



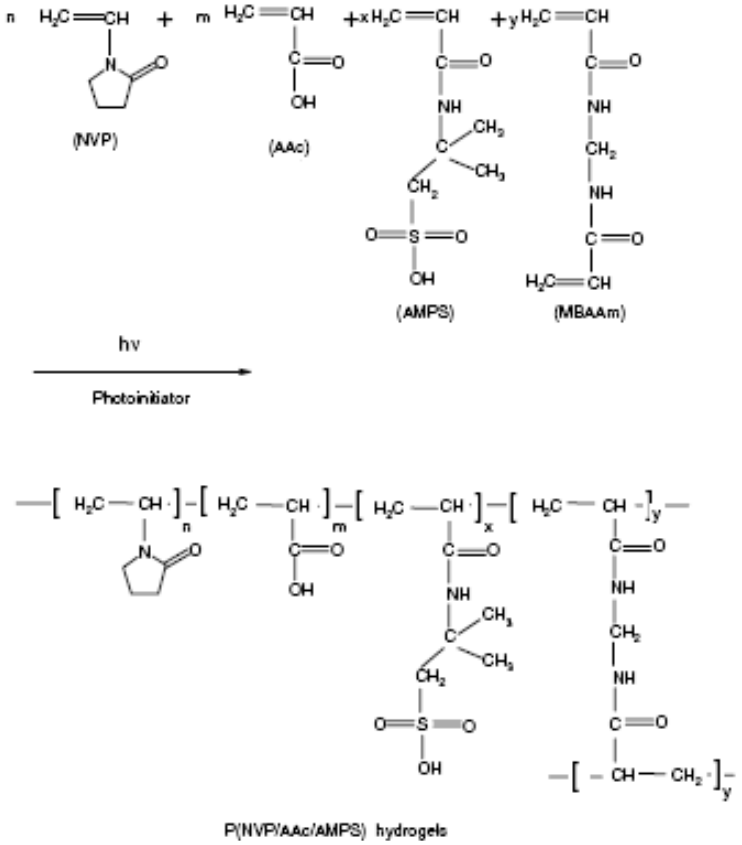
Mannich reaksiyonu:



Essawy ve İbrahim, poli(vinilpirolidon-metakrilat) hidrojelini metilen bisakrilamit çapraz bağlayıcısı kullanarak sentezlemişler, karakterize etmişler ve atık sulardan bazı ağır metalleri uzaklaştırma ve geri kazama çalışmalarında kullanmışlardır [61].

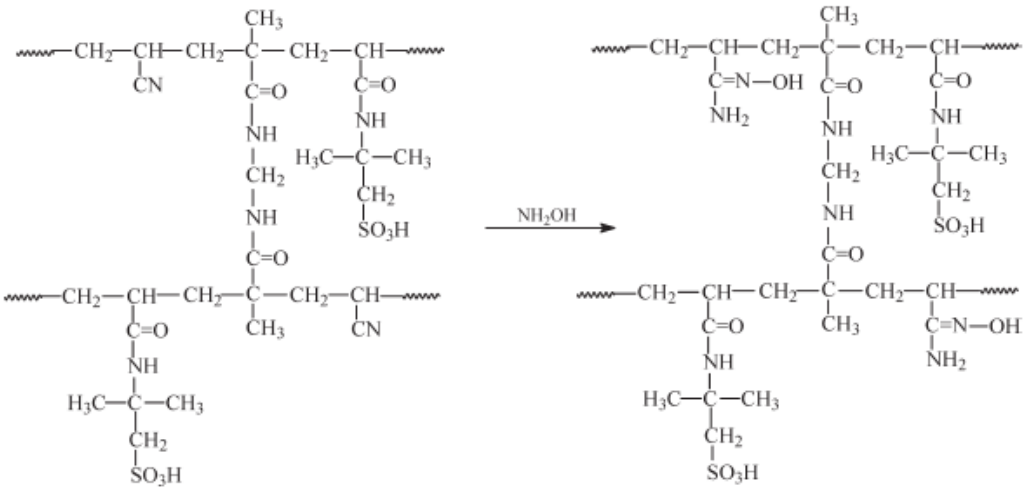


Apohan ve arkadaşları poli(N-vinilpirolidon/akrilik asit/2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit) hidrojelini sentezlemişler, karakateriz etmişler ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında uygulamışlardır [62].



P(NVP/AAc/AMPS) hydrogels

Tez çalışmasında, poli(akrilonitril/2-akrilamido-2-propan sülfonik asit) sentezlenmiş ve amidoksime çevrilerek uranyum ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında kullanılmıştır.



4. BÖLÜM

BASKILI (IMPRINTED) POLİMERLER

Kırk yıl önce Linus Pauling belirli antibadilerin sınırsız gözüken çeşitlerini ortaya çıkartacak bağışıklık sisteminin faaliyetini açıkladığında, yanlış yorumladı. Vücudu, kale gibi ören baskının varlığını vurguladı. Gerçekte bağışıklık sistemi antibadilerin çokluğuna bağlıdır. Temel bilimciler bu stratejinin pratik çekiciliğinden etkilendiler. Antibadilerin vücudun belirli bölümlerini çevrelemeye ihtiyaç duyduğu gibi, kimyasal yapılarda da bu tür çevrelemelerinin söz konusu olabileceğini düşündüler. Bilim adamları karışımlardan seçilen molekülleri ayırabilme veya reaksiyon göstererek belirli molekülleri tetikleyebilmeye ihtiyaçtan hareketle 1970'li yılların başında, Düsseldorf Üniversitesinden Gunter Wulf ve çalışma arkadaşları genel baskı yapma olasılığı veya arzu edilen hedef molekülleri "baskılamayı" gündeme getirdiler. O zamandan beri kimyagerler, baskı etrafında kendilerini oluşturacak doğru yapı bloklarını meydana getirmeye ve daha sonra baskıyı yapıdan serbest bırakacak malzemeleri bulmaya çalışmaktadırlar [63].

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

Polimer matriksi içinde hazırlanan bağlanma bölgeleri, fonksiyonel grupların şekil ve boyutunda analiti tamamlayıcı özelliğe sahiptir. Bu sebepten dolayı bu teknik, seçici

moleküler özelliklere sahip yüksek kararlılıklı sentetik polimerlerin meydana gelmesine yol açmaktadır. Söz edilen polimerlerin bazıları monoklonal antibadiler veya reseptörler gibi doğal olarak meydana geldiği bilinen sensör (biomimetik) sistemleriyle kıyaslanabilen yüksek seçiciliğe sahiptirler.

Baskılı polimerler iki gruba ayrılabilir.

1. Molaküler Baskılı Polimerler (MIP)
2. İyon Bakılı Polimerler (IIP)

4.1. Moleküler Baskılı Polimerler (MIP)

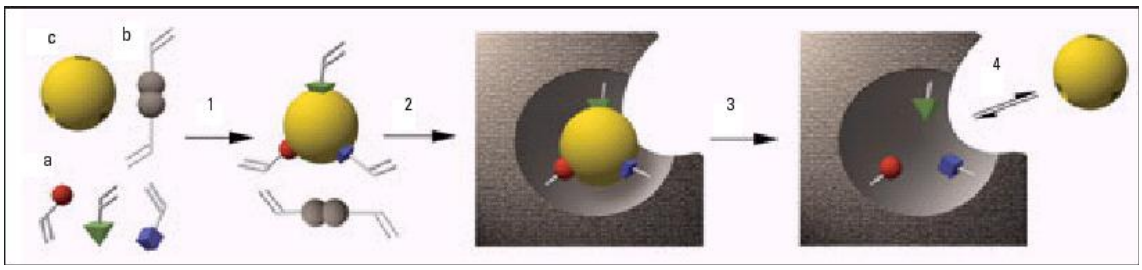
Moleküler baskılamanın temeli "moleküler tanıma" kavramına dayanır. "Moleküler tanıma" kavramı Cram, Lehn ve Pederson'ın 1987 yılında Nobel ödülünü almalarıyla tüm dünyada öğrenilmiştir. Ancak bu konunun temelleri çok daha eskilere, 1890'lı yıllarda Fischer'in öne sürdüğü "anahtar-kilit modeli"ne kadar gitmektedir [64].

MIP'ler, biyolojik reseptörlerin spesifik kalıp molekülü tanıma ve bağlanma gibi iki en önemli özelliğine sahiptirler. Ancak MIP'ler polimerizasyon sırasında yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanıldığından rijit, büyük ve çözünmez oluşlarıyla biyolojik reseptörlerden farklıdırlar. Biyolojik reseptörler, daha küçük, esnek ve çoğunlukla çözünürdürler. Elde edilen polimerin boyutlarına bağlı olarak MIP'ler yüzlerce hatta binlerce bağlanma merkezi içerebilirler, biyolojik moleküller ise çok daha az sayıda bağlanma merkezine sahiptir. [64].

Moleküler baskılama alanında yapılan çalışmalarla, pek çok molekül başarılı bir şekilde baskılanmıştır. Şimdiye kadar baskılanmış moleküller arasında çeşitli ilaçlar, hormonlar, proteinler, amino asitler, karbonhidratlar, boyalar, böcek ilaçları, nükleotitler, koenzimler ve kolesterol gibi steroitler sayılabilir.

Moleküler baskılama kısaca, üzerinde hedef molekülü tanıma özelliği taşıyan merkezler içeren polimerlerin sentezlenmesi işlemidir. Sentez için iki temel gereksinim vardır: 1) hedef molekül veya diğer bir deyişle baskılanacak molekül, 2) hedef molekül ile etkileşebilecek (kovalent ya da non-kovalent bağlanma ile) işlevsel bir monomer. Bu temel gereksinimlerin yanı sıra çözücü, çapraz-bağlayıcı gibi yan gereksinimler de mevcuttur.

Moleküler baskılama işlemi, Şekil 4.1'de özetlendiği gibi üç basamaktan oluşur. İlk basamakta baskılanacak molekül (c) ile fonksiyonel monomerler (a) etkileşerek bir kompleks oluştururlar. İkinci basamakta bu kompleks yapı, işlevsel monomer üzerinden (b) polimerleştirilir. Polimerizasyon gerçekleştikten sonra baskılanan molekül, yıkama işlemiyle polimerik yapıdan uzaklaştırılır. Böylelikle geride baskılanmış bağlanma bölgelerine sahip bir polimer kalır. Artık bu polimer hedef molekül için yüksek seçicilik ve ilgiye sahiptir. Örneğin, hedef molekülü içeren bir karışım, baskılanan polimer ile etkileşecek olursa, sahip olduğu bağlanma bölgeleri nedeniyle yalnızca hedef molekülü tanıyarak ona bağlanacak ve böylelikle hedef molekülün karışım ortamından uzaklaştırılması, yani saflaştırılması sağlanacaktır.



Şekil 4.1. Moleküler baskılama işleminin şematik gösterimi.

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

4.1.1. Kovalent Moleküler Baskılama

İlk kovalent moleküler baskılama 1977 yılında Wulff ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde polimerizasyon öncesi, fonksiyonel monomer ve kalıp molekül birbirine kovalent bağ ile bağlanır. Oluşan kovalent konjugat, moleküller arası kovalent bağ korunarak polimerize edilir. Polimerizasyon sonrası kovalent bağ yıkılır ve kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır.

Kovalent moleküler baskılamanın avantajları şöyle sıralanabilir:

i) Monomer-kalıp konjugatı kararlı ve stokiyometrik orandadır ve bunun sonucu olarak moleküler baskılama prosesi ve polimer üzerindeki bağlanma merkezlerinin yapısı daha kesindir.
ii) Monomer-kalıp arasındaki kovalent bağların kararlı oluşu nedeniyle çok çeşitli polimerizasyon şartları (örneğin; yüksek sıcaklık, yüksek ya da düşük pH, polar çözücü gibi) uygulanabilir.

Dezavantajları ise şöyledir:

i) Monomer-kalıp molekül konjugatının sentezi genellikle zahmetli ve pahalıdır.
ii) Oluşabilecek tersinir kovalent bağ çeşitleri sınırlıdır.
iii) Üçüncü basamaktaki kalıp uzaklaştırma işlemi sırasında kovalent bağlar koparken baskılamanın etkisi kısıtlanabilir.
iv) Tekrar bağlanma ve salım, kovalent bağların oluşup tekrar yıkılması gerektiğinden, yavaştır.

4.1.2. Non-kovalent Moleküler Baskılama

Mosbach ve arkadaşları kalıp ve fonksiyonel monomer arasında kovalent bağlanmanın her zaman gerekli olmadığını ortaya koymuştur. Non-kovalent moleküler baskılamada fonksiyonel monomer ile kalıp molekülünü birbirine bağlamak için hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağlarının oluşumu gibi non-kovalent etkileşimler kullanılır. Bu etkileşimler, bileşenlerin reaksiyon karışımına eklenmesiyle kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon sonrası, kalıp molekül, polimer yapı içinden uygun çözücüler ile uzaklaştırılır.

Non-kovalent moleküler baskılamanın avantajları şöyledir:

i) Monomer-kalıp konjugatını sentezlemeye gerek yoktur.
ii) Bağlanma sadece zayıf non-kovalent etkileşimlerle gerçekleştiğinden, kalıp molekül çok yumuşak şartlarda kolayca polimerik yapıdan uzaklaştırılır.
iii) Tanıma merkezlerine tekrar bağlanma ve ayrılma hızlı ve kolaydır.

Dezavantajları ise şu şekilde ifade edilebilir:

i) Baskılama prosesi ve oluşan tanıma merkezleri kesin değildir ve stokiyometrik bağlanma gözlenmez.
ii) Polimerizasyon koşulları, non-kovalent etkileşimleri maksimuma ulaştırmak için çok dikkatli seçilmelidir.
iii) Yüksek oranda kullanılan fonksiyonel monomer (dengeyi etkileşim oluşumu yönüne kaydırmak için) spesifik olmayan bağlanma merkezlerinin oluşumuna ve bağlanma seçiciliğinin azalmasına neden olur.

4.1.3. Moleküler Baskılamada Kullanılan Reaktifler

Moleküler baskılama son derece basit bir işlem olarak gözüküyor olsa da yöntemin başarısında pek çok faktör rol oynar. Bu faktörler, kalıbın doğası ve büyüklüğü, fonksiyonel monomer, çapraz-bağlayıcı, çözücü ve başlatıcının kimyasal yapısı ve özellikleri olarak sıralanabilir.

4.1.3.1. Kalıp Molekül

Tüm moleküler baskılama proseslerinde kalıp molekül, baskılamanın başarısı açısından kilit rol oynar. Bağlanan fonksiyonel monomerler üzerindeki fonksiyonel gruplar kalıp molekülle etkileşime girer. Ancak, tüm kalıp moleküller çeşitli nedenlerle doğrudan kalıp olmaya elverişli olmayabilir. Polimerizasyon reçetesiyle uyumsuzluğa yol açmaması bakımından, kalıp molekül polimerizasyon şartlarında kimyasal olarak inert olmalıdır. Kalıp molekülün farklı reaksiyonlara girmesi ya da herhangi bir nedenle polimerizasyon koşullarında kararsız olması gibi durumlarda alternatif baskılama stratejileri ortaya çıkabilir. Bu durumda oluşan tanıma merkezleri beklenildiği gibi olmayacak, dolayısıyla moleküler baskılama, istenilen başarıyı gösteremeyecektir.

4.1.3.2. Fonksiyonel Monomer

Fonksiyonel monomerler, baskılanmış tanıma merkezlerindeki bağlanma etkileşimlerinden sorumludurlar. Non-kovalent bağlanma protokollerinde kalıp molekül ile fonksiyonel monomer etkileşimini artırmak için fazla oranda fonksiyonel monomer kullanılır (kalıp/fonksiyonel monomer oranı 1:4 veya üzerinde olabilir). Diğer bir önemli faktör de kalıp molekülün fonksiyonalitesiyle fonksiyonel monomerin

fonksiyonalitesinin uyumudur (örneğin; hidrojen bağı vericisi, hidrojen bağı alıcısı). Bu uyum kompleks oluşumunu dolayısıyla da baskılamanın etkisini arttırır. Birden fazla monomerin bir arada kullanıldığı durumlarda, monomerlerin reaktiflik oranlarının kopolimerleşmeyi desteklediğinden emin olmak gerekir. Moleküler baskılamada kullanılan tipik fonksiyonel monomerler karboksilik asitler, sülfonik asitler ve heteroarmik bazlardır.

4.1.3.3. Çapraz Bağlayıcı

Baskılanmış polimerlerde çapraz-bağlayıcının üç temel fonksiyonu vardır. İlk olarak çapraz-bağlayıcı, polimerin matriks yapısını kontrol eder buna bağlı olarak polimer jel formunda, makro gözenekli veya mikrojel pudra şeklinde olabilir. İkinci fonksiyon baskılanmış bağlanma merkezinin kararlılığının sağlanmasıdır. Çapraz bağlayıcı son olarak, polimer matriksin kararlılığını belirler. Moleküler baskılama işlemlerinde genellikle yüksek oranda çapraz bağlayıcı, baskılanmış polimerlerin tanıma merkezlerinin kararlılığını arttırmasının yanı sıra, makro gözenekli ve mekanik dayanıklılığı yüksek malzemeler elde edilmesi bakımından da tercih edilir. Bu nedenle moleküler olarak baskılanmış polimerler genelde %80'in üzerinde çapraz bağlayıcı içerirler.

Çapraz bağlayıcı ajanın fonksiyonel monomere olan mol yüzdesi oranı da bir diğer önemli parametredir. Eğer oran çok küçükse, tanıma merkezleri birbirine çok yakın konumdadır ve birbirlerinden bağımsız olarak fonksiyon gösteremezler. Örneğin bir tanıma merkezine bir molekül bağlandığında bu bağlanma birçok komşu bağlanma merkezini inhibe edebilir. Aşırı yüksek mol oranlarında ise, çapraz bağlayıcı reaktif fonksiyonel monomerler veya kalıp molekülle non-kovalent etkileşimlere girerek moleküler baskılamanın etkisini azaltabilir.

4.1.3.4. Çözücü (Porojen)

Çözücü; kalıp molekül, fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve tüm bileşenlerin tek bir fazda bir araya gelmesini sağlaması nedeniyle önemli bir reaktiftir. Bunun yanı sıra gözenek oluşumunu gerçekleştirerek makro gözenekli yapılar elde edilmesini sağlaması da bir diğer önemli fonksiyonudur. Bu nedenle "çözücü" kelimesi

yerine sıklıkla “porojen” kelimesi de kullanılır. Polimerizasyon esnasında, çözücü molekülleri polimer yapı içinde dağılır ve polimerizasyon sonrasında çözücünün uzaklaşmasıyla polimer yapıda gözenekler oluşur. Makro gözenekli polimerik yapı hazırlanırken, porojenin özellikleri, polimerin morfolojisinin ve toplam gözenek hacminin kontrol edilmesinde kullanılabilir. Termodinamik açıdan iyi özelliklere sahip çözücüler kullanılması, düzgün gözenek oluşumu ve yüksek spesifik yüzey alanı oluşumunu sağlarken, termodinamik açıdan zayıf çözücüler düzensiz gözenek oluşumuna ve düşük spesifik yüzey alanı oluşumuna neden olur. Çözücünün hacminin arttırılması, gözenek hacminin de arttırılmasını sağlar. Oluşan gözenekler, kalıp molekülün yapıdan uzaklaştırılmasında ve tekrar spesifik bağlanmayı sağlamada önemli ölçüde etkindirler.

Çözücü seçimi aynı zamanda baskılamanın çeşidine de bağlıdır. Kovalent baskılamada bileşenleri istenen şekilde çözmesi halinde pek çok çözücü kullanılabilir. Ancak non-kovalent baskılama proseslerinde, çözücü, kalıp ve fonksiyonel monomer arasındaki etkileşim, kompleks oluşumunda kritik bir rol oynar. Çözücünün bu oluşumu desteklemesi ve dolayısıyla baskılamanın etkisini arttırıcı rol oynaması beklenir. En iyi çözücüler, toluen ve diklorometan gibi dielektrik sabiti düşük olan çözücülerdir. Polar çözücülerin kullanımı, kalıp molekül ile fonksiyonel monomer arasında oluşacak etkileşim kuvvetlerini azaltacak, bu da tanıma kapasitesini düşürecektir. Diğer yandan hazırlanan polimerin ortalama gözenek çapı da çözücü tipine bağlıdır. Örneğin, asetonitril oldukça polar bir çözücüdür ve dielektrik sabiti ε=36’dır. Bu nedenle, asetonitril varlığında kloroformdan (ε=5) daha makro gözenekli polimerler oluşur. Yüzey alanı ve makro gözenekliliğin azalması tanıma bölgelerine erişimi azaltacağından “moleküler tanıma”nın azalmasına neden olacaktır.

4.1.3.5. Başlatıcı

Temel olarak her tür başlatıcı, moleküler baskılama işlemlerinde kullanılabilir. Ancak polimerizasyon sisteminin özellikleri gibi çeşitli kısıtlamalar başlatıcı seçiminde önemli rol oynar. Örneğin, kalıp molekül fotokimyasal ya da termal olarak kararsız ise bu tip başlatıcıların kullanılması uygun olmayacaktır. Kalıp molekül ile fonksiyonel monomer arasındaki etkileşimin hidrojen bağı ile sağlandığı durumlarda düşük polimerizasyon

sıcaklığı tercih edileceğinden düşük sıcaklıklarda kullanılabilecek fotokimyasal başlatıcılar seçilmelidir.

4.1.4. MIP'lerin Kullanım Alanları

MIP'ler en çok ayırma sistemlerinde, biyomedikal, çevresel işlemler ve gıda analizi gibi işlemlerde endüstriyel olarak uygulama alanı bulmuştur.

4.1.4.1. Moleküler Olarak Baskılanmış Hidrojellerin Kontrollü İlaç Salımında Kullanımı

Hidrojeller, suda çözünmeyen, hidrofilik homo veya hetero kopolimerlerden oluşmuş, belirli ölçüde su absorplama kapasitesine sahip çapraz bağlı polimerik yapılardır. Hidrojeller diğer polimerik yapılardan farklı olarak düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahiptirler ve çeşitli ilaçlar, peptitler ve proteinler için taşıyıcı olarak kullanılırlar. Hidrojellerin pH, sıcaklık, iyon derişimi gibi uyarılara cevap verebilmesi kontrollü ilaç salım sistemlerinin temelini oluşturur. Tüm bu nedenlerden dolayı hidrojeller de moleküler baskılama için ilgi odağı oluşturan yapılardır. Ancak hidrojeller, yüksek oranda şiştiğinden ve yüksek oranlarda hidrofilik çözücü içerdiklerinden, tanıma merkezlerinin konformasyonlarının korunması, dolayısıyla tekrar bağlanma çalışmalarında, diğer polimerik yapılardaki kadar olumlu sonuçlar vermezler.

Moleküler baskılama, ilaçlar, biyoaktif moleküller gibi çeşitli bileşiklerin ayrıldığı ve tayin edildiği analitik uygulamalarda başarıyla uygulanan bir yöntemdir. Ayırma bazlı teknolojilerden elde edilen sentez yöntemleri ve optimum performans için gereklilikler baskılanmış kontrollü salım sistemleri yaratılmasında iyi bir başlangıç noktasıdır. Ancak, uygulamada bu sistemler arasındaki farklar dikkate alınmalıdır.

Dikkate alınması gereken en önemli fark, hidrojel sistemlerinin esneklik gerekliliği nedeniyle baskılama merkezlerinin korunmasının güçlüğüdür. Baskılanmış merkezlerin konformasyonu kalıp molekülün olmadığı durumlarda da yeterince kararlı olmalı ancak kalıp molekülün yapı içinden salınması ve yüklenmesi arasında hızlı bir denge oluşumunu sağlaması açısından esnek olmalıdır. Bu durum polimerin bir teşhis

cihazında tanıma elemanı olarak kullanılacağı ya da toksik bir madde taşıyıcısı olarak kullanılacağı durumlarda daha da önemlidir. Bu bakımdan değerlendirildiğinde non-kovalent yaklaşım, kovalent yaklaşımdan daha hızlı denge kinetiği sağlar. Daha önce de bahsedildiği gibi polimerin mekanik özellikleri ve baskılama merkezlerinin konformasyonu büyük ölçüde çapraz bağlayıcı miktarına bağlıdır. Analitik uygulamalarda kullanılan moleküler olarak baskılanmış polimerlerin çoğu %25–90 oranında çapraz bağlayıcı içerir. Bu yüksek çapraz bağlanma oranı ağ yapının hidrofobik özelliğini arttırır ve konformasyonunun değişmesine engel olur. Bunların sonucu olarak, kalıp moleküle gösterilen afinite dış değişkenlerden bağımsızdır. Polimerin içinde bulunduğu ortamın fizikokimyasal özelliklerindeki değişikliklere yada belirli bir kimyasal bileşiğe karşı polimerik yapının tepkisindeki eksiklik bu polimerlerin "*activation"* veya *"feedback-modulated"* kontrollü salım sistemleri olarak kullanılmalarını kısıtlar. Bunun yanı sıra yüksek çapraz bağ oranı nedeniyle oluşan sıkı yapı, dokularda sürtünmeye bağlı hasara neden olabilir (örneğin göz içi implantlar).

Moleküler olarak baskılanmış hidrojellerle ilgili bir diğer önemli nokta da kimyasal kararlılıktır. İlaç salımında kullanılacak baskılanmış polimerlerin, enzimatik ve kimyasal ataklara karşı yeterince kararlı olması gerekir. Bunun nedeni, biyolojik sıvıların kompleks bileşimlerinin ve farklı pH değerlerinin enzimatik aktiviteyi arttırmasıdır. Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve benzeri çapraz bağlayıcıların, *in vitro* şartlarda geniş pH ve sıcaklık aralıklarında kararlı ağ yapılar oluşturdukları kanıtlanmıştır. Ancak *in vivo* ortamlardaki davranışlarıyla ilgili bilgi elde etmek için daha fazla araştırma yapılmalıdır. Çünkü *in vivo* şartlarda, esteraz enzimleri ve çok yüksek/çok düşük pH değerleri hidroliz reaksiyonunu katalizleyebilir.

Buna ek olarak, moleküler baskılama teknolojisinin ilaç salım sistemlerine uygulanması için sistemlerin güvenilirliğinin ve toksik özelliklerinin dikkate alınması gerekir. Hassas dokularla temasa girecek malzemeler yüksek biyo uyumluluğa sahip olmalıdır. Bu yüzden, moleküler baskılama sisteminin dikkatli seçilmesi gerekir. Diğer yandan pek çok klasik olarak baskılanmış polimer, elektrostatik etkileşimlerdeki ve hidrojen bağı oluşumundaki avantajın kullanılabilmesi için organik çözücü varlığında sentezlenmiştir. Organik çözücünün polimerik yapı içinde kalması hücresel zarara neden olabilir. Bu yüzden çözücünün tam olarak uzaklaşıp uzaklaşmadığı kontrol edilmelidir. Bu durum

su varlığında sentezlenen ve saflaştırılan hidrofilik polimerlerin organik çözücü varlığında sentezlenen polimerlere tercih edilmesi sonucunu doğurur.

Pek çok hidrojelin ilaç salımında yararlı olduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır. Moleküler baskılamanın su ortamında gerçekleştirilmesi, polar çözücü içerisinde elektrostatik etkileşimlerin ve hidrojen bağı etkileşimlerinin zayıflığı nedeniyle zorluklar yaratır. Bu durumu ortadan kaldırmak ve moleküler olarak baskılanmış polimerin liganda karşı ilgi ve seçiciliğini arttırmak için çalışmalar devam etmektedir. Ancak hidrofobik etkileşimler ve metal koordinasyon etkileşimleri, su ortamında kalıp molekül ile fonksiyonel monomerin etkileşimlerini arttırma yönünde umut vericidir.

Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda, polimer bileşimi ve çözücü iyi bir moleküler baskılama için anahtar parametreler olsa da fonksiyonalite ve biyo uyumluluk arasındaki tercih dikkatli yapılmalıdır. Malzemenin kullanımındaki temel işlev dikkate alınarak baskılanmış sistemin performansı ve güvenliği açısından denge sağlanmalıdır.

Baskılanmış hidrojellerin ilaç salımında kullanımıyla ilgili yapılan bir çalışmada moleküler baskılamanın, düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip hidrojellerin yükleme kapasitesi üzerine etkisini belirlenmesi amaçlanmış ve bu nedenle kontakt lenslerde timolol salımında kullanımı incelenmiştir. Moleküler baskılamanın hem ilaç yükleme, hem de ilacın tekrar salımında olumlu etkisi olduğu saptanmıştır.

4.1.4.2. Ayırma İşlemleri

Moleküler baskılama, ayırma malzemesinin önceden belirlenmiş bir seçiciliğe sahip olmasını sağlayan basit ve açık bir yöntemdir. Bunun yanı sıra, moleküler baskılama, ayırma işleminde hedeflenen moleküle özgü tepki verebilen moleküllerin olmadığı, elde edilmesinin zor ya da pahalı olduğu, molekülün çok hassas olması nedeniyle uygulamanın kısıtlandığı durumlarda, ucuz, basit ve dayanıklı bir alternatif oluşturur. Özellikle ilaç sanayiinde, üretilen ilaçlarda kullanılan molekülün saf olmasının yanı sıra tek bir optik formda bulunması da istenir. Rasemik karışımların kiral ayırma işlemleri MIP'lerle yoğun olarak çalışılmıştır ve geniş uygulama bulmuştur. Naproxen, timolol gibi farmasötik malzemelerin kiral ayırma işlemleri gerçekleştirilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Bunların yanı sıra, geleneksel kolon kromatografisi ve diğer ayırma sistemlerinde de MIP'ler ile gelişmeler elde edilmiştir. MIP'lerin kullanıldığı bir diğer ilgi çekici yaklaşım da ince tabaka kromatografisidir. Bu konuda yapılan bir çalışmada, L-fenil alanin baskılanmış polimerik parçacıklar cam plakalar üzerine kaplanmış ve bu şekilde ince tabaka kromatografi ile baskılanmış molekül ve onun optik antipod'u arasında tanıma gerçekleşmiştir. Ayırma alanında bir başka gelişme de MIP'lerin kapiler elektroforezde kullanılmasıdır. Polimerler, direkt olarak kapilerler içinde antiparazit ilaç olan pentamidine baskılanmışlar ve kapilerler elektroforez sisteminde kullanılmışlardır.

4.2. İyon Baskılı Polimerler (IIP)

Metal katyonlar, baskılı çapraz-bağlı polimerler sentezinde baskı olarak görev yapabilirler. Uygun ligand grupları katyonla kompleks oluşturmak için muamele edilir. Daha sonra çapraz bağlı polimere dönüştürülür. Baskı uzaklaştırıldıktan sonra, polimerin katyona karşı absorpsiyonu artar ve pek çok durumda daha seçici görünür [63].

Seçicilik değişik faktörlere bağlıdır:

- Katyon ile ligandın etkileşimine,
- Katyonların koordinasyon geometrisi ve koordinasyon sayısı,
- Katyonların yükü,
- Katyonların boyutu, uzunluğu

Metal-şelat antibadilerinin birleştiği moleküler baskılı polimerlerin bağlanmadaki seçiciliği, ligandın şekli ve metal iyonlarının rolünü incelemek için kullanılmıştır.

4.2.1. İyon Baskılı Polimer Hazırlama Yöntemleri

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, polimerler değişik yöntemler ile hazırlanabilir.

Tablo 4.1. İyon seçici baskılı polimer örnekleri.

Baskılama metodu	Fonksiyonel polimer monomer	Baskılayıcı katyon	Çapraz bağlayıcı
A	Poli(4-vinilpiridin)	Cu^{2+}	1,4-bromobütan
A	Poli(etilenpoliamin)	Cu^{2+}, Ni^{2+}	Epiklorohidrin
B	Vinilimidazol	Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}	1-Vinil-2-pirolidon ve γ-ışını
C	Cu_2(metakrilat)$_4$(H_2O)$_2$	Cu^{2+}	EDMA
C	Cu_2(akrilat)$_4$(4-vinilpiridin)$_2$	Cu^{2+}	Divinilbenzen
D	Karboksilli mikropartiküller	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	Divinilbenzen

A: Lineer polimer yöntemi.

B: Monomer içeren bir kompleks grup karışımının polimerizasyonu.

C: Metal katyonlarının belirli polimerize olabilen karışımlarını saf madde olarak hazırlanması.

D: Yüzey baskılama metodu.

4.2.1.1. Lineer Polimerler Kullanarak Hazırlama

Metalin bağlanabildiği (örneğin poli(4-vinilpiridin)) gruplu lineer polimerler çözeltideki belirli lineer polimerler ile muamele edilebilir ve zaman zaman dengeleme fırsatı verir. Metal-polimer kompleksleri polimer zincirinin optimize olduğu konformasyonda oluşur ve pek çok koordinasyon mümkün olur. Bu kompleksler daha sonra optimum polimer konformasyonun kararlılığı için çapraz bağlanır ve metal ortamdan uzaklaştırılır.

4.2.1.2. Monomer İçeren Bir Kompleks Grup Karışımının Polimerizasyonu

Belirli metal katyonların varlığında ara ürün kompleksi oluşur ve çapraz bağlanma ile polimerize edilir. Yöntem çok basittir. Fakat seçicilik oldukça zayıftır.

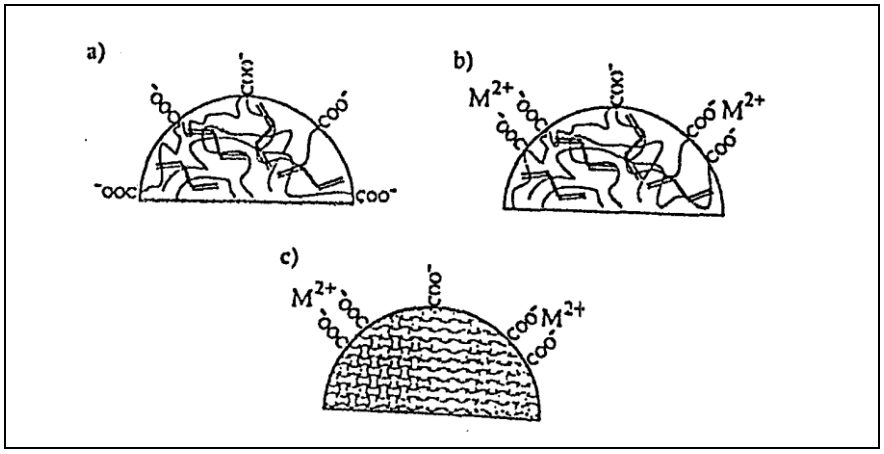
4.2.1.3. Metal Katyonların Belirli Polimerize Olabilen Karışımlarının Saf Madde Olarak Hazırlanması

Bu yöntem, polarize olabilen ligand ile metal iyonunun kompleksleşmesi ve daha sonra polimerleşmesi temeline dayanmaktadır. Metal iyonu uzaklaştırıldığında polimerde

metal iyonuna seçici yuvalar ortaya çıkmaktadır. Polimerizasyon ortamının seçimi önemli olabilir. W. Kuchen ve çalışma grubu çok seçici iyon değiştiricilerinin metakrilik asit ve 4-vinil piridinin belirli metalik komplekslerinin yardımı ile hazırlanabileceğini göstermiştir. Baskılama da yüksek seçicilik, katyon karışımları dengelendiğinde gözlemlenmiştir. Aynı konsantrayonlarda farklı tür metal iyonlarının bulunduğu ortamda sorbentin seçiciliği iyonun koordinasyon sayısı, koordinasyon geometrisi, yükü ve boyutu ayrıca ligandın türüne bağlıdır. Çapraz bağlanmanın daha düşük dereceleri ile seçicilik azalmakta fakat kapasite yükselmektedir.

4.2.1.4. Yüzey Baskılama Metodu

Seçici şelat reçineleri, yüzey baskılamanın yeni bir yöntemi ile hazırlanabilir. Komonomerlerden biri olarak metakrilik asit ile emülsiyon polimerizasyonu mikro partiküller üretmek için kullanılabilmektedir (d=0.4 – 0.7 μm). Daha sonra küçük partiküller çapraz bağlayıcı ile şişirilir ve karboksil grupları NaOH'ın etkisi ile yüzeyde yoğunlaşır. Daha sonra Cu^{2+}, Co^{2+} veya Ni^{2+} iyonları ile kompleks düzenlenir ve bu düzenleme daha sonraki çapraz bağlanma aşamasıyla sabitlenir (Şekil 4.2).



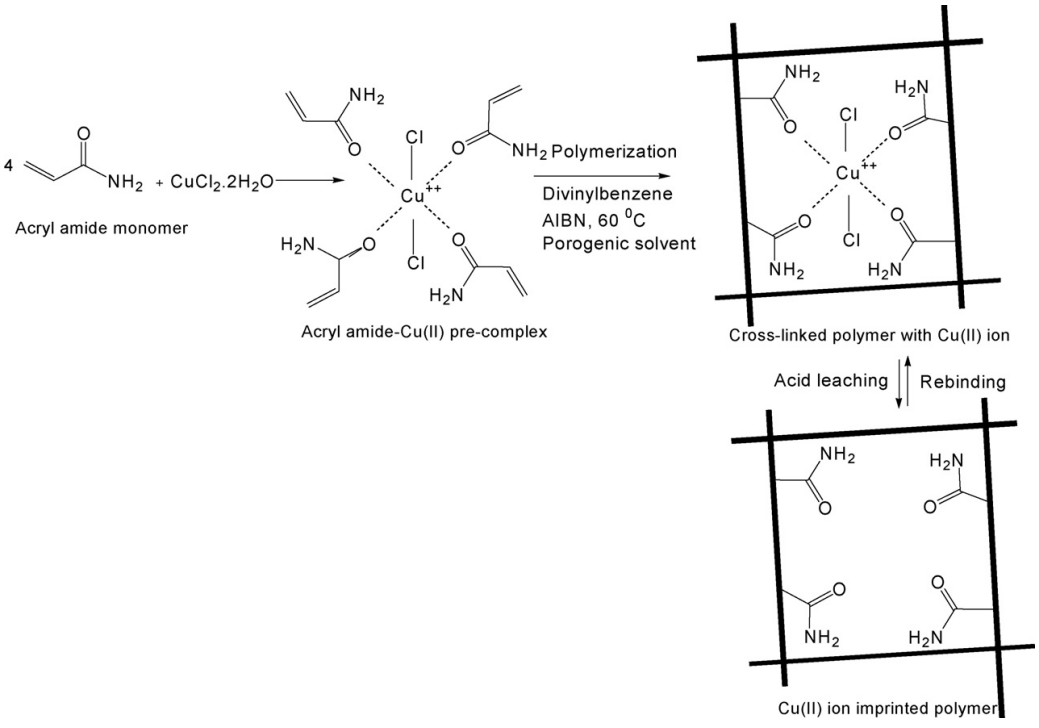
Şekil 4.2. İyon seçici polimerlerin hazırlanmasında yüzey baskılama:
a) Karboksil grubu içeren mikro partiküller divinil benzenle şişirilir ve NaOH ile muamele edilir,
b) Karboksil grupları katyon yardımı ile belirli biçimde tutulur,
c) Çapraz bağlanır.

4.2.2. İyon Baskılı Polimerlerin (IIP) Metallerin Ayrılmasında Kullanımı

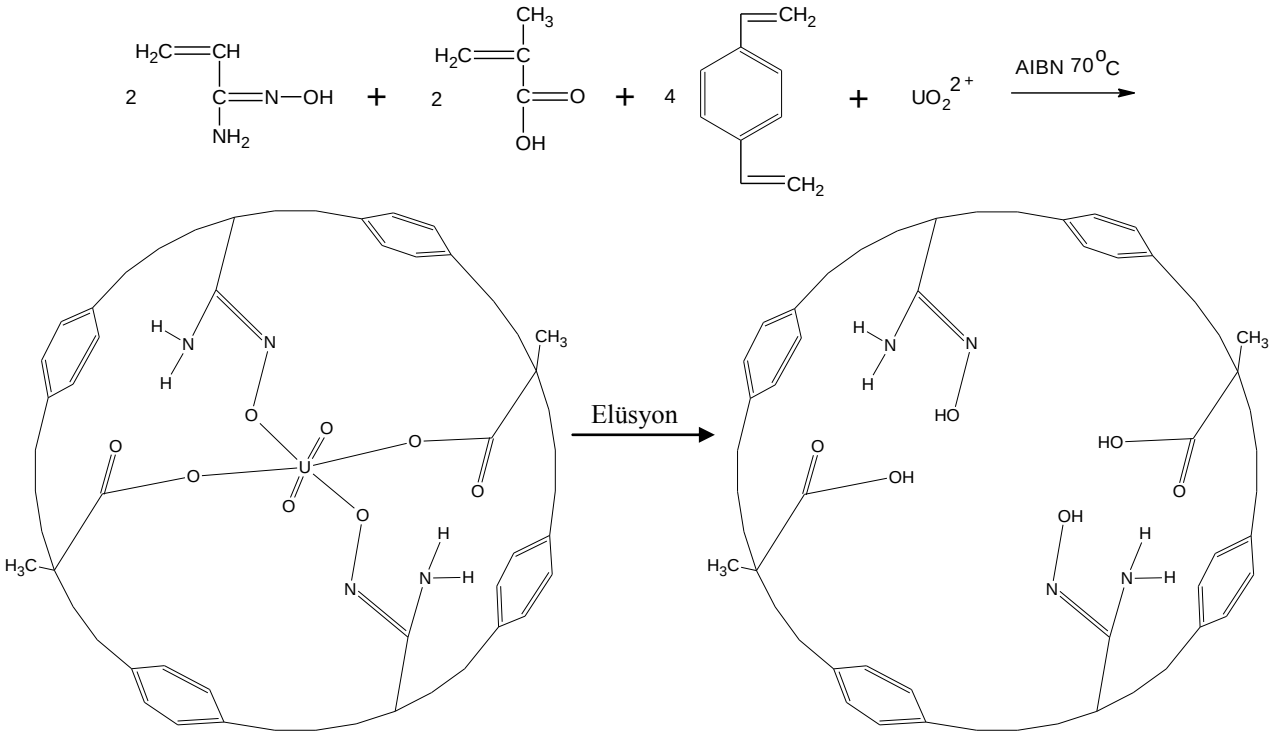
Literatürde metal iyonlarını ayırma işlemlerinde iyon baskılı polimerlerin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar dikkat çekmektedir [65-71]. Bunlardan bazıları şu şekildedir;

Ersöz ve arkadaşları, Nikel ile metakriloilhistidin hidratın (MAH) kompleks monomerini sentezleyerek, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı ile Ni baskılı Poli(MAH-EGDMA) polimerini sentezlemişler ve nikelin katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirilmesinde dolgu maddesi olarak kullanmışlardır [72].

Baghel ve çalışma grubu, bakıra seçici iyon baskılı polimer sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu polimeri kullanarak bakıra duyarlı iyon seçici elektrot geliştirmişleridir [73].



Hazırlanan tez çalışmasında *uranil (UO_2^{2+}) baskılı poli (akrilamidoksim-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen)(PAMAD-U)* polimeri sentezlenerek karakterize edildi ve uranyumu ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında kullanıldı.



PAMAD-U PAMAD

5. BÖLÜM

ESER ELEMENT AYIRMA VE ZENGİNLEŞİRME YÖNTEMLERİ

"Eser derişimi" olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940'lardan önce, $\%10^{-1}$-10^{-2}, seyrek olarakta $\%10^{-3}$ eser derişimi olarak kabul edilirken, 1950'lerde $\%10^{-3}$-10^{-5} , 1965'lerde ise $\%10^{-6}$-10^{-8} eser derişim olarak belirtilmiştir. Bu planda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise $\%10^{-2}$-10^{-6} derişim aralığı **eser**, $\%10^{-6}$'nın altındaki derişimler de **ultra eser** olarak bilinmektedir [34,55,74].

Eser analizde, eser elementler matriks olarak adlandırılan örneğin ana bileşenlerinin bulunduğu ortam içinde tayin edilebilirler. Bu ortamlar ise metaller, madenler, mineraller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, organik ve biyolojik maddeler olarak sıralanabilir. Matriks adı verilen ortam eser element analizlerinde olumsuz etki yapabilir. Böyle ortamlarda yeterli duyarlık, kesinlik ve doğrulukla sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkansızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları şunlardır [34]:

1- Eser element derişiminin doğrudan tayin yapılamayacak kadar küçük olması.
2- Çok küçük miktardaki başlangıç örneğinde ana bileşen, yan bileşen ve eser elementlerin analizi.
3- Çok büyük miktardaki bir örnekten tayini yapılacak eser elementlerin ayrılması.
4- Ortam girişimlerini önlemek ve tayin kapasitesini artırmak için analiti ortamdan kurtarmak ve küçük bir hacimde toplamaktır.

Kimyasal enstrümantasyonun gelişmesiyle birlikte su örneklerindeki eser elementlerin modern enstrümental tekniklerle doğrudan tayini yapılabilir hale gelmiştir. Deniz suyu, göl suyu ve kaynak suyu gibi su örnekleri, atomik floresans spektroskopisi (AFS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi (GF-AAS), indüktif eşlemeli plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), indüktif eşlemeli plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS), nötron aktivasyon (NAA) ile analiz edilmektedir. Enstrümental tekniklerin seçimi, duyarlık, analizin kolay ve hızlı olması, elde edilebilirlik ve maliyet gibi faktörlere bağlıdır [75].

Doğrudan analiz, tayin basamağından önce örnek ön muamelesini içeren analitik işlemlerin, genellikle zaman alıcı olmasından ve ekstra kimyasal ve cam malzemenin sisteme girmesiyle kirlilik riskini arttırmasından dolayı tercih edilmektedir. Ancak eser elementlerin bulundukları düzeyler genellikle pek çok enstrümantal tekniğin gözlenebilme sınırının altındadır ve bunların doğrudan tayini her zaman mümkün olmayabilir. Deniz suyu ve diğer tuzlu ortamlarda bazı elementlerin kantitatif tayini, klorür ve sodyum gibi girişim yapma potansiyeline sahip elementlerin varlığında daha da zorlaşmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, sulardaki eser elementlerin tayin basamağından önce deriştirilmesi ve aynı zamanda girişim yapabilecek elementlerin uzaklaştırılması için birçok ayırma ve zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir.

İdeal zenginleştirme metodu birçok üstün özelliğe sahip olmalıdır, en önemlisi ilgili element için yüksek zenginleştirme faktörü ve girişim yapan elementlere nazaran düşük kirlilik faktörü içermesidir. Metot ayrıca basit olmalı, örneğin kirlenme riskini minimum yapmak için mümkün olduğunca az basamak ve az reaktif gerektirmelidir.

5.1. Eser Element Analizlerinde Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

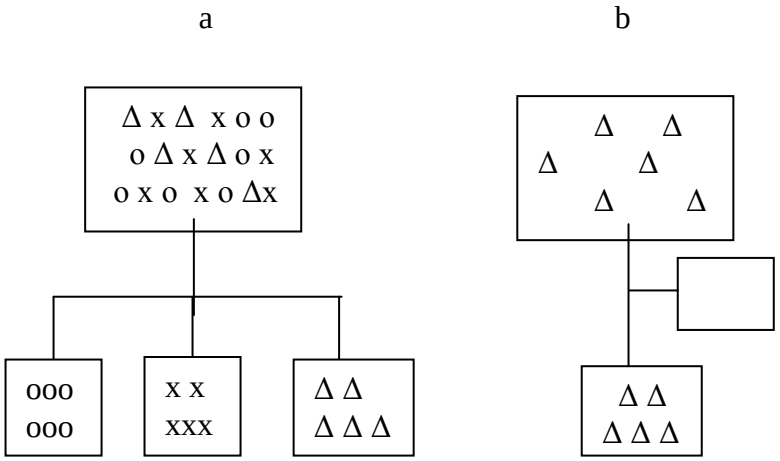
Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı–sıvı, sıvı–sıvı, sıvı–gaz ve katı–gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin üç ayrı uygulaması vardır. Bunlar [75,76];

Makro–mikro ayırma: Ana bileşen numuneden uzaklaştırılırken, eser bileşenler çözeltide kalır.

Mikro–makro ayırma: Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.
Mikro–mikro ayırma: Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser analizde ilk uygulama pek kullanılmaz. Çünkü ana bileşen ayrılırken, beraberinde eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde daha çok kullanılmaktadır.

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler bozucu ortam bileşenlerinden ayrılarak, daha küçük hacim içerisine alınıp deriştirilir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken deriştirme işlemi ile bileşenin derişimi artmıştır.



Şekil 5.1. Ayırma (a) ve Deriştirme (b)

Ayırma-deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır [34]:

1- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.
2- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
3- Ayırma işlemi ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içinden alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
4- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır.
5- Seçimlilik artar

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi "geri kazanma verimi"dir (R) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\%R_A = \frac{Q_A}{Q_A^0} x100$$

Burada

Q_A^0 : Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı,

Q_A : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analiz elementinin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Kantitatif geri kazanma verimi olarak kabul edilir. İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır ($R_T/_M$) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$R_T/_M = \frac{Q_T / Q_T^0}{Q_M / Q_M^0}$$

Burada: M matriksi, T ise söz konusu elementi göstermek üzere;

Q^0_T ve Q^0_M: Numunedeki T ve M miktarı,

Q_T ve Q_M: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M miktarıdır.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

5.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon, bir kimyasal bileşiğin bir sıvı fazdan bununla karışmayan başka bir sıvı içerisine geçmesi işlemidir. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür [24].

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır: *Dağılma katsayıları* ve *dağılma oranı.* Bu iki terimin arasındaki farkın açık bir şekilde anlaşılması önemlidir [34].

Dağılma katsayısı

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu bir çözeltisi, hekzan gibi organik bir çözücü ile çalkalandığında hemen aşağıdaki eşitlikle gösterilen bir denge kurulur:

$$A_{(suda)} \rightleftharpoons A_{(org)}$$

Burada (suda) ve (org) sulu ve organik fazı gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir:

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}}$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı adını alır. Köşeli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözeltideki A türünün aktivitesidir, ancak çoğu kez ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar derişimler de kullanılabilir. K_d, çoğunlukla A'nın iki çözeltideki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa, denge şu şekilde olur:

$$xA_y\ (suda) \rightleftharpoons yA_x\ (org)$$

ve dağılma katsayısı şöyledir:

$$K_d = \frac{[A_x]^y_{org}}{[A_y]^x_{suda}}$$

Dağılma Oranı

Bir analitin dağılma oranı D, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik derişimlerinin oranı olarak tanımlanır. Eşitlikte belirtildiği gibi basit bir sistem için,

dağılma oranı dağılma katsayısıyla aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar derişimleridir.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}}$$

Kısaca dağılma katsayısı, türün molar derişimlerinin bir oranıdır. Dağılma oranı ise, analitik molar derişimlerin bir oranıdır [34].

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şekli vardır. Bunlardan birincisi ana bileşen ortamdan uzaklaştırılırken, eserler sulu fazda bırakılır. İkinci uygulama ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilirler.

Ekstraksiyon işleminde seçimlilik, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır.

5.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Çöktürme yöntemlerinin elementlerin ayrılmasında kullanılması sulu çözeltilerde bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanır. İnorganik veya organik karakterli büyük yüzeyli çökelek oluşturularak, eserlerin bu çökelek yüzeyinde adsorplanması sağlanır. Çöktürme yöntemleri çoğunlukla eser elementlerin tek başına ayrılmasında kullanıldığı gibi, ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılmasında da kullanılır. Çöktürme pH'sı denetlenerek seçimlilik sağlanır. Ana bileşeni eser bileşenden ayırmak için çöktürme işleminin kullanılması yaygın değildir. Çünkü ana bileşen çökerken eser bileşenleri de sürükleyip birlikte çöktürebilir. Bu da madde kaybına yol açar.

5.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Eser miktardaki ağır metallerin çeşitli çözeltilerden ayrılmasında elektroliz yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan potansiyel kontrollü elektrolizin yanı sıra sıyırma yöntemleri (anodik sıyırma voltametri gibi) de yaygın olarak kullanılır. Bir elementin elektrolitik olarak biriktirilmesi, büyük ölçüde elektrolit ve

örneğin bileşimine, elektrot türüne ve şekline, elektroliz hücresine ve diğer deneysel değişkenlere bağlıdır.

5.1.4. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

İyon değiştirme tekniğinde eser elementlerin büyük hacimli çözeltileri küçük bir kolondan geçirilerek seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutunan bu eser elementler daha küçük hacimli bir elüent ile alınır. Bu son hacim buharlaştırma ile daha da azaltılabilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır.

5.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme

Kolay uçucu veya kolaylıkla uçucu bileşenlerine dönüştürülebilen bazı elementler için son derece uygun bir yöntemdir. Uçurma ile zenginleştirmede matriks ile eser element arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. Uçurma ile ayırma işlemi hem matriks hem de eser element uçurularak iki şekilde yapılabilir. Ancak inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir.

5.1.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerine toplanmasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile tayin edilecek element hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir. Zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyon yöntemi, basit, hızlı, ucuz ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Son yıllarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu yerine katı faz ekstraksiyonu eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilmektedir. Bu yöntem sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre bir çok önemli üstünlükleri vardır. Bunlar [74];

- Katı faz ekstraksiyonu kolonda yapıldığında, analiz yapılacak örnek çözeltisi katı faz ekstraksiyonu kolon boyunca hızlıca geçirilebilir. Tutunan türler bir organik çözücü veya bir başka uygun geri alma çözeltisinin küçük bir hacmi ile hızla

kolondan alınır. Bunun aksine, basit sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, ekstraksiyon sıvısının eklenmesi, çalkalanması, emülsiyonun ayrılmasının beklenmesi ve iki sıvı fazın dikkatlice ayrılması gibi elle yapılan önemli işlem basamakları içerir.

- Katı faz ekstraksiyon yönteminde geri alma çözeltisi olarak inorganik (çoğunlukla) ve organik çözücüler kullanılır. Geri alma çözeltisi olarak kullanılan çözelti miktarı genellikle 10 mL'yi aşmaz. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur. Ayrıca, organik çözücüler nispeten büyük hacimlerde kullanıldığı zaman, tayin edilecek türün kirlenme riski artar.

- Katı faz ekstraksiyon yönteminin diğer bir üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir. Halbuki sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıvı faz her defasında yenilenmelidir.

- Katı faz ekstraksiyon yöntemi yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür.

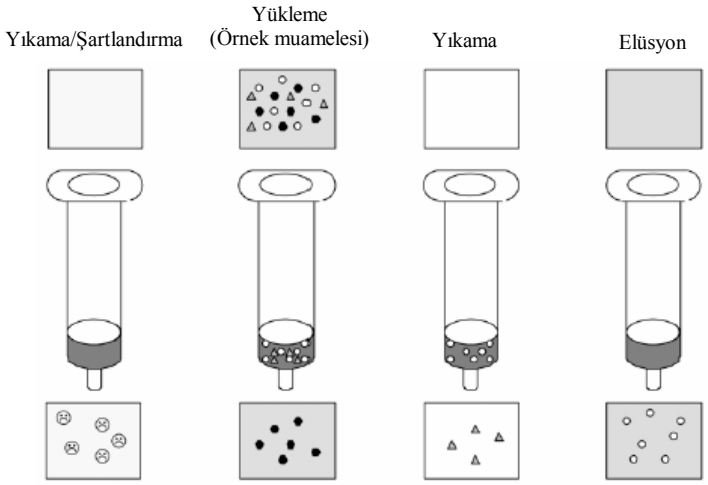
- Ayrıca, katı faz ekstraksiyon işlemleri, akışa enjeksiyon tekniği ile kolaylıkla birleştirilmektedir. Bu nedenle zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlanmaktadır.

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı fazın karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz ekstraksiyon yöntemi genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına bağlıdır.

Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde katı faz ekstraksiyon yöntemi genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, çalkalama tekniği ve yarı geçirgen disk ile süzme tekniğidir.

5.1.6.1. Kolon Tekniği

Katı faz ekstraksiyonunda en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmesinde genellikle 100-500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bu teknikte kullanılan örnek hacmi, çoğunlukla tayin edilecek türün derişimine bağlıdır. Genellikle kullanılan örnek hacmi 2 L'den daha azdır. Kolonda alıkonan tayin edilecek tür, küçük geri alma çözeltisi ile geri kazanılabilir. Böylelikle 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir. Bir kolon tekniği Şekil 5.2'de görülen basamaklardan oluşur.



Şekil 5.2. Kolon tekniğinin uygulama basamakları [75].

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

a) Yıkama ve Şartlandırma

Katı faza analitin yüklenmesinden önce katı fazın uygun bir çözücü ile yıkanarak saflaştırılması gerekir. Daha sonra analit çözeltisinin çözücüsü ile katı faz uzun bir müddet beraber bekletilerek katı fazın çözücüsü ile doyurulması gerekir. Böylece analit ile katı faz en yüksek oranda temas yüzeyine sahip olur.

b) Yükleme

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

c) Yıkama

Analit katı faza tutunmasından sonra katı fazda kalan ve analizi etkileyebilecek matriks bileşenleri analitin katı fazdan ayırmayacak bir çözücü ile yıkanarak saflaştırma yapılır.

d) Elüsyon

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

5.1.6.2. Çalkalama (Batch) Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra tayin edilebilir. Bu tür tayinlerde adsorbanın uygun bir çözücü ile çözelti halinde dönüştürülmesi gereklidir.

5.1.6.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk ile Süzme Tekniği

Yarı geçirgen tutucu disk ile süzme tekniğinde örnek çözeltisi tutucu özelliğe sahip bir diskten süzülür. Diskte tutunan elementler uygun bir geri alma çözeltisi ile geri kazanılır ve tayin edilir. Bu teknik, büyük dağılma katsayısına ve çok büyük tutunma hızına sahip elementlere uygulanır.

6. BÖLÜM

URANYUM VE SPEKTROSKOPİK TAYİNİ

Uranyum 1789 yılında Alman kimyacı Martin Kaproth tarafından bulunmuş olup periyodik tabloda atom numarası 92, atom ağırlığı 238 g mol^{-1} ve yoğunluğu 18.95 g cm^{-3} olan gümüş beyazlığında radyoaktif bir elementtir. Doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz. Çeşitli elementlerle birleşerek uranyumun minerallerini meydana getirir. En kolay oksijenle birleşir. Hemen her tip kayaç içerisinde ve sularda eser miktarda da olsa bulunabilir.

Uranyum +6 ve +4 değerlikli olarak bulunur. +4 Değerlikli uranyum mineralleri primer uranyum mineralleri olup suda çözünmezler. Ancak uygun şartlarda +6 değerlikli uranyum içeren ve suda çözünen sekonder uranyum minerallerine dönüşürler. Yer altı suyunun yüzeye yakın yerlerinde bulunan +6 değerlikli uranyum içeren sekonder uranyum mineralleri sudaki pH'ın artmasıyla kolayca çözünebilir. Taşınma sırasında uygun koşullar oluşturulduğunda +4 değerlikli uranyuma indirgenerek uranitit ve pitchblende halinde çökelir ve böylece uranyum yatakları oluşur. Uranyum içeren mineraller;

Primer uranyum mineralleri: uranitit, pitchblende.

Sekonder uranyum mineralleri: autonit, torbernite, carnotite, brenerit, coffinite şeklinde sıralanır.

Uranyum stratejik ve ekonomik önemi olan bir elementtir. Karalardaki uranyum kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenmesi beklendiğinden son yıllarda yapılan araştırmalar uranyumun cevher dışındaki kaynaklardan kazanılmasına yöneliktir. Bu kaynaklar kömür, yer altı suları (0.1-10 mg U/m^3) ve özellikle de deniz suyudur (2.8-3.3 mg U/m^3). Ayrıca, uranyum cevherlerinin az da olsa suda çözünmesiyle ortaya çıkan (0.1-15 mg U/m^3) uranyumun giderilmesi de önemli bir çevre sorunudur [14].

6.1. Uranyum Kaynakları

Dünyadaki nükleer enerji üretim programları paralelinde, nükleer hammadde potansiyeli ve yakıt çevrimleri konusundaki çalışmalar ve araştırmalar sürdürülmektedir. Nükleer gücün uzun süreli enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi, bu santrallerde yakıt olarak kullanılan ve stratejik bir madde olan uranyumun yeterince sağlanabilmesine bağlıdır.

Uranyum rezervleri, jeolojik yapılarına göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır [77]:

Görünür Rezervler: Bilinen mineral yataklarında bulunan ve günümüz teknolojisi ile belirlenen üretim maliyet sınırları içinde elde edilebilir uranyumu ifade eder.

Muhtemel Rezervler (I): Görünür rezervlere ilaveten jeolojik yapısı nedeniyle iyi araştırılmış bölgelerin uzantılarında ve jeolojik sürekliliği belirlenmiş yataklarda bulunması beklenen uranyumu ifade eder.

Bilinen Rezervler: Görünür Rezervler ve Muhtemel Rezervler (I)'in toplamı olarak tanımlanır.

Muhtemel Rezervler (II): Muhtemel Rezervler (I)'e ilaveten mineralleşmenin olduğu bilinen yatakların bulunduğu bölgelerdeki veya iyi bilinen jeolojik eğilimlerde bulunması beklenen uranyumu ifade eder. Bu rezervlerin güvenilirliği Muhtemel Rezervler (I)'den daha azdır.

Mümkün Rezervler: Muhtemel Rezervler (II)'ye ek olarak dünyada bulunduğu kabul edilen fakat keşfedilmemiş rezervlerdir.

Diğer Bilinen Rezervler: Yukarıdaki tanımlara tam olarak uymayan rezervlerdir.

6.1.1. Türkiye'de Uranyum Kaynakları

Türkiye'de bugüne kadar bulunmuş uranyum yataklarının büyük çoğunluğu sedimenter tip yataklardır. Köprübaşı, Fakılı, Küçükçavdar ve Sorgun yatakları bu türdendir. Sadece Demirtepe yatağı damar tipi uranyum yatakları grubuna girmektedir.

Türkiye'de aramalar sonucu 9129 ton uranyum bulunmuştur. Bulunan uranyum yataklarının tenör ve rezervleri şöyledir.

Köprübaşı, Salihli, Manisa: %0.04-0.05 U_3O_8 ortalama tenörlü toplam 2582 ton görünür rezerv vardır.

Fakılı, Aydın: %0.05 U_3O_8 ortalama tenörlü, 490 ton görünür rezerv vardır.

Küçükçavdar, Söke, Aydın: %0.04 U_3O_8 ortalama tenörlü, 208 ton görünür rezerv vardır.

Sorgun, Yozgat: %0.1 U_3O_8 ortalama tenörlü, 3850 ton görünür rezerv vardır.

Demirtepe, Söke, Aydın: %0.08 U_3O_8 ortalama tenörlü, 1729 ton görünür rezerv vardır.

Yukarıda adı geçen sahaların; ortalama tenör ve rezervleri bulundukları yıllarda dünyaca kabul edilen ekonomik sınırlarda olmalarına rağmen bugün bu sınırların çok altında kalmaları, rezervlerin oldukça küçük olmasının gerektirdiği küçük kapasiteli tesislerin ekonomik olarak çalıştırılamaması ve dünyadaki uranyum fiyatlarının düşüklüğü gibi nedenlerle teknik ve ekonomik olarak işletilmelerinin mümkün olmadığı görülmüştür.

6.2. Uranyumun Spektroskopik Tayini

Uranyum grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS), indüktif eşlemeli plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), indüktif eşlemeli plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ve γ-spektroskopisi gibi spektroskopik yöntemlerle tayin edilebilir [78-81].

Uranyumun tayininde kullanılan bu cihazların maliyetlerinin çok yüksek olması ve her laboratuvarda bulunmaması nedeniyle uranyumun spektrofotometrik tayini de önem kazanmaktadır. Literatürde organik boyar maddelerin ve organik reaktiflerin kullanıldığı birçok spektrofotometrik analiz yöntemi bulunmaktadır [82-84]. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir. Fakat birçoğunda analiz esnasında girişim problemi yaşanmaktadır.

Jain ve arkaşları, calix[4]rezorsinaren-hidroksamik asit (C4RAHA) kullanarak uranyum kompleksini 356 nm'de spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir [85].

Hosseini ve Yavari, 4,4'-diaminophenylmethane kullanarak uranyum kompleksini 591 nm'de spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir [86].

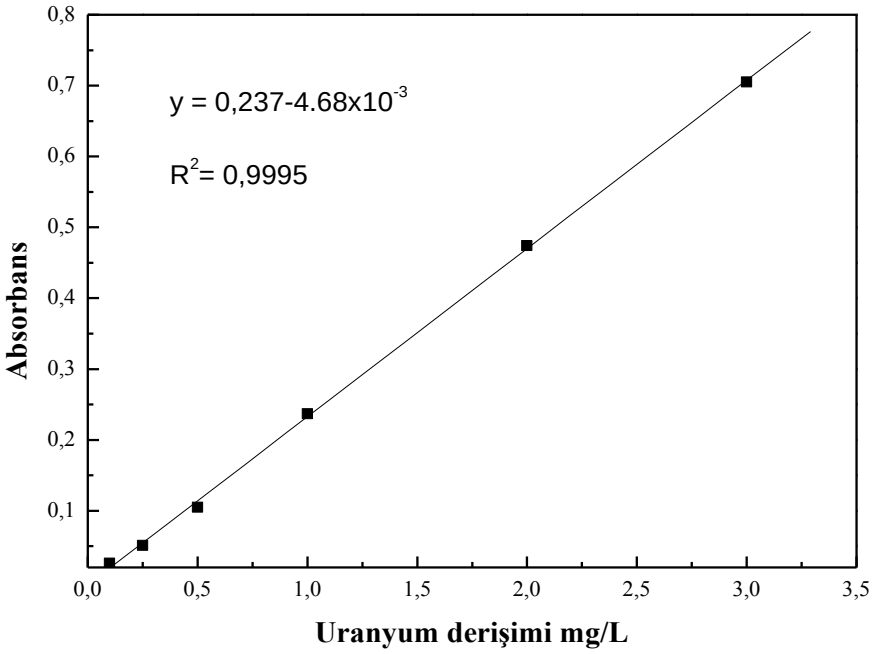
Literatürde bulunan tayin yöntemlerinden birisi de Khan ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu yöntemdir. Khan ve arkadaşları 3 M $HClO_4$ ortamında Arzenazo-III ile 651 nm'de ölçüme dayanan tayin yöntemini geliştirmişlerdir [18]. Yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Ortam kuvvetli asidik olduğundan girişim olasılığı azdır.
- Arsenazo-III sulu ortamda çözünmektedir.
- pH ayarlamasına gerek yoktur.
- Kompleks asidik ortamda uzun süre bozunmamaktadır.
- Yüksek duyarlığa sahiptir.

Yapılan çalışmada uranyumun tayininde bu yöntem kullanılmıştır. Çalışma aralığı 0.1-3 mg/L olarak belirlendi ve Şekil 6.1'de görüldüğü gibi lineer bir kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Deneysel çalışma boyunca uranyum tayini için yeni hazırlanmış % 0.1'lik arsenazo-III çözeltisinden ölçümü alınacak numunelere 1 mL ilave edilerek tayinler gerçekleştirildi.

Tablo 6.1. Uranyum için kalibrasyon doğrusu.

Derişim mg/L	0.10	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00
Absorbans	0.026	0.051	0.105	0.237	0.474	0.705



Şekil 6.1. Uranyum için kalibrasyon doğrusu.

7. BÖLÜM

MATERYAL

7.1. Kullanılan Reaktifler

Tüm çalışmalarda destile su kullanılmıştır.
3 M $HClO_4$ çözeltisi; Yoğunluğu 1.53 kg/L olan %60'lik $HClO_4$'ten 329 mL alınıp saf su ile 1 L'ye tamamlandı.

pH 3 tamponu: 0.38 g CH_3COONa suda çözüldü, 25.3 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 4 tamponu: 3.8 g CH_3COONa suda çözüldü, 25.3 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 5 tamponu: 3.8 g CH_3COONa suda çözüldü, 2.5 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 6 tamponu: 3.8 g CH_3COONa suda çözüldü, 0.25 mL 14.3 M CH_3COOH ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 7.1 tamponu: 1.244 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ ve 1.067 g $Na_2HPO_4.7H_2O$ suda çözüldü, karıştırılarak saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 80 µL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 9 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü. Üzerine 800 µL 14.7 M NH_3 eklendi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 10 tamponu: 1.07 g NH_4Cl suda çözüldü, 7.8 mL 14.7 M NH_3 ilave edildi ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

50 mL 1000 µg/mL'lik U(VI) stok çözeltisi: 0.0891 g $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$ (424 g/mol) alınarak 3 M $HClO_4$ ile 50 ml'ye tamamlandı.

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

Doğal su örnekleri: 0.45 µm gözenekli membran filtreden (MSF Advantec Inc.,) süzüldükten sonra derişik HNO_3 ile %0.1 oranında asitlendirilerek saklanmıştır.

Polimer sentezinde kullanılan çözücüler dışındaki reaktif ve monomerlerin listesi Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1. Kullanılan bazı reaktifler.

Reaktif/Monomer	**Firma**	**Kullanımı**
Metakriloil klorür	Alfa Aesar	Monomer
1-(2-Piridilazo)2-naftol (PAN)	Merck	Reaktif
Metakrilik asit	Merck	Monomer
Akrilonitril	Merck	Monomer
Hidroksilamin·hidroklorür	Merck	Reaktif
AIBN	Merck	Başlatıcı
Potasyum persülfat (KPS)	Surechem	Başlatıcı
Hidrokinon	Merck	Durdurucu
2–Akrilamido–2–metilpropan sülfonikasit (AMPS)	Merck	Monomer
Arsenazo-III	Merck	Reaktif

7.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada uranyumun tayini için Shimadzu marka 1208 model UV-VIS spektrofotometre (Kyoto, Japan) kullanıldı. Arsenazo-III ile kompleksinin tayini için 653 nm'de çalışıldı. Tayinler kalibrasyon yöntemi ile gerçekleştirildi.

Çözeltilerin pH ölçümleri için Consort marka C931 model dijital pH metre kullanıldı.

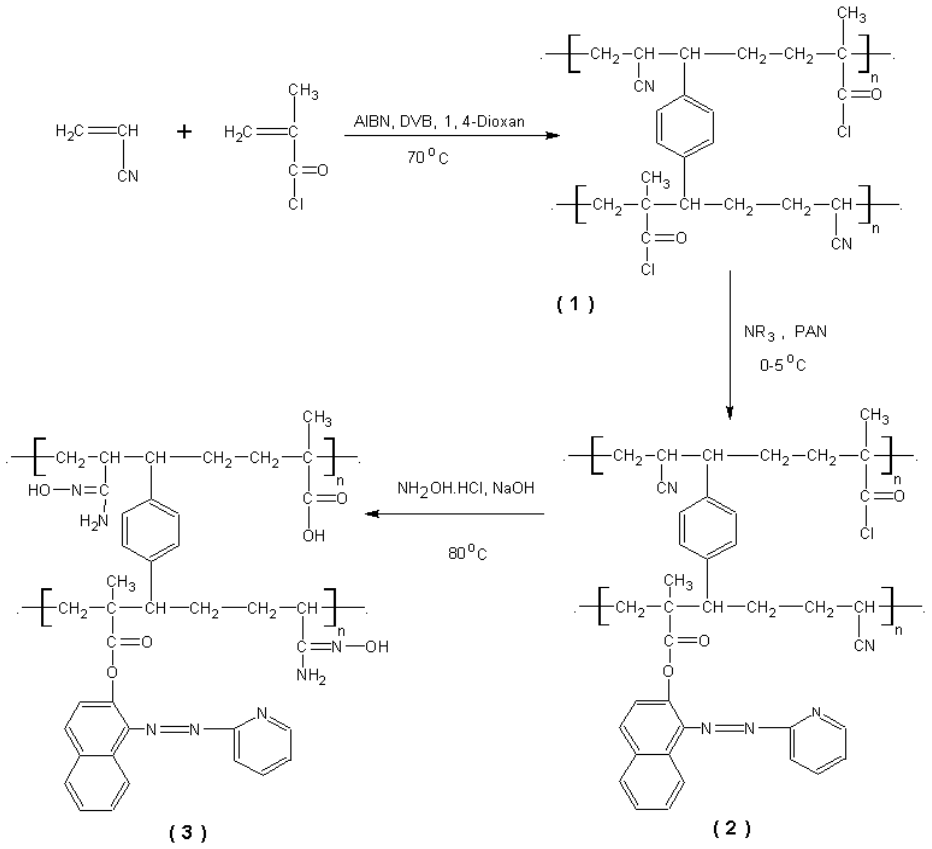
Sentezlenen şelatlaştırıcı reçinenin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Jasco Plus marka 460 model FT-IR spektrometresi (Japan) (KBr pellet ile) kullanıldı.

Elementel analizler LECO-932 CHNS-O Elementel analiz cihazı ile yapıldı.

8. BÖLÜM

POLİ*(AKRİLAMİDOKSİM-CO-(1-(2-PİRİDİLAZO)-2-NAFTİL-2-METAKRİLAT)-CO-METAKRİLİKASİT)(APM)* KOPOLİMERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

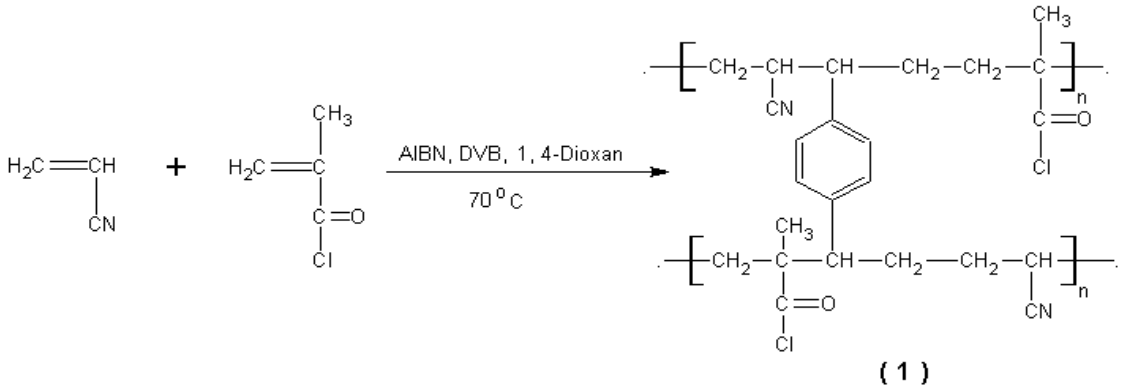
Bu bölümde amidoksim (NH_2-C=N-OH), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ve metakrilik asit (-H_2C-CH(CH_3)COOH) gruplarını içeren APM polimeri Şekil 8.1'de görüldüğü gibi üç basamakta sentezlenerek karakterize edildi. Daha sonra elde dilen bu polimer uranyumun ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında kullanıldı ve örnek uygulaması gerçekleştirildi.



Şekil 8.1. APM polimerinin sentezinin şematik gösterimi.

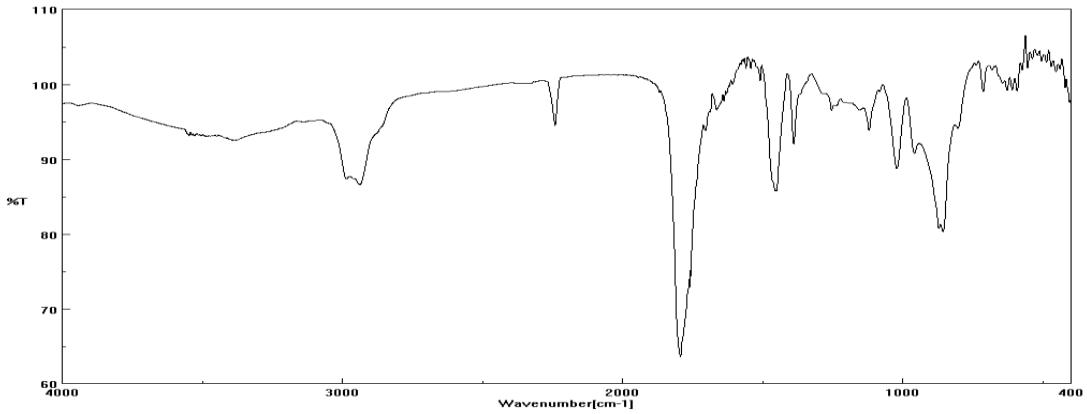
8.1. *Poli(Akrilamidoksim-co-(1-(2-Piridilazo)-2-Naftil-2-Metakrilat)-co-Metakrilik asit) (APM)* Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Poli(akrilonitril-co-metakriloil klorür)(1): 0.03 mol 1.96 mL akrilonitril, 0.03 mol 3.46 mL metakriloil klorür, çapraz bağlayıcı olarak %8, 0.87 mL divinil benzen ve %1, 0.068g AIBN 50 mL'lik ağzı şilifli bir tüpe alındı ve üzerine 30 mL 1,4-dioksan ilave edilerek çözüldü. Çözünmüş oksijenden arındırılması için çözeltiden 5 dak. N_2 gazı geçirildi ve tüpün ağzı hemen kapatıldı. Çözelti 70 °C'da şartlandırılmış su banyosunda 2 gün bekletildi. Daha sonra viskoz çözelti 250 mL n-hekzan içinde çöktürüldü. Saflaştırmak için çözücüsünde çözülerek tekrar su içinde çöktürüldü. Açık havada kurutuldu (Şekil 8.2).



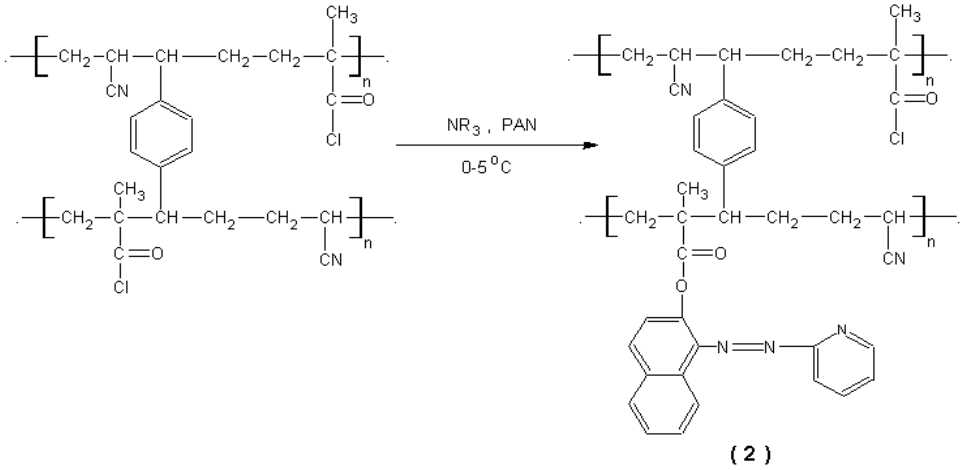
Şekil 8.2. Poli(akrilonitril-co-metakriloilklorür) bileşiğinin polimerizasyon reaksiyonu.

IR spektrumunda 2240cm^{-1}'de C≡N pikinin ve 1792cm^{-1}'de ise karbonil (C=O) pikinin oluştuğu görüldü. Elde edilen bileşiğin yapısı IR spektrumu ile uyumludur (Şekil 8.3).



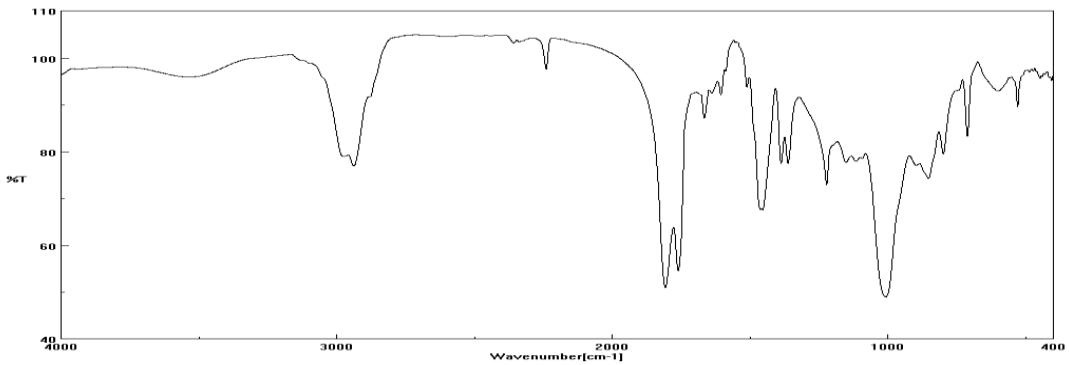
Şekil 8.3. Poli(akrilonitril-co-metakriloil klorür) bileşiğinin FTIR spektrumu.

Poli(akrilonitril-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakriloil klorür)(2): 0.01 mol, 5 g 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) 100 mL asetonda çözüldü. Üzerine 0.0075 mol, 1 mL trietilamin ilave edildi. Damlatma hunisi içerisine ise 2 g poli(akrilonitril-co-metakriloil klorür) alınarak üzerine 15 mL aseton ilave edildi ve tuz-buz banyosunda 0-5 $^{\circ}$C'ye getirildi. Üzerine ilk çözelti damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözelti kısmı 400-500 mL n-hekzan içinde çöktürüldü. Kahverengi polimer süzülerek alkol, n-hekzan ve su ile yıkandıktan sonra kurutuldu (Şekil 8.4).



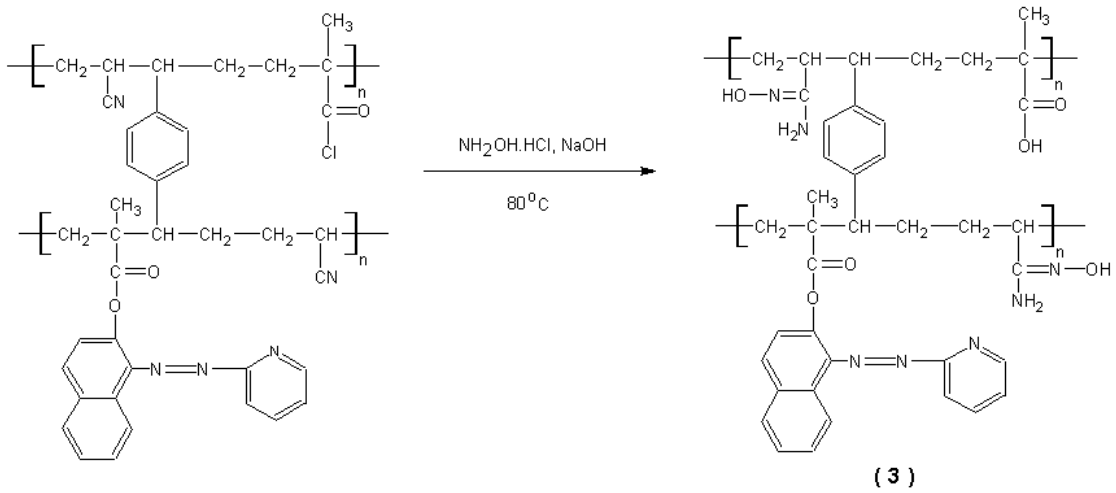
Şekil 8.4. Poli(akrilonitril-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakriloil klorür) bileşiği sentez reaksiyonu.

IR spektrumunda 1221cm^{-1}'de C-O pikinin, 1758 ve 1807 cm^{-1}'de ise karbonil (C=O) pikinin oluştuğu görülmektedir. Elde edilen bileşiğin yapısı IR spektrumu ile uyumludur (Şekil 8.5).



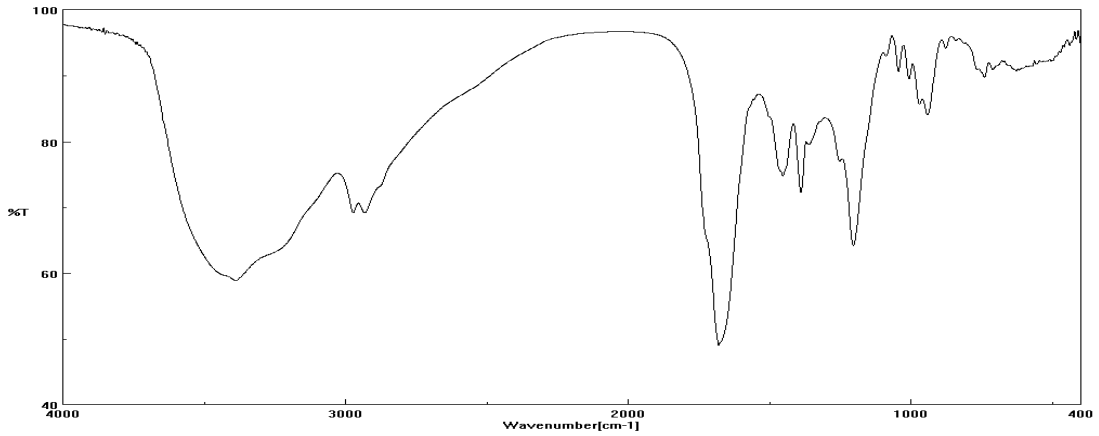
Şekil 8.5. Poli(akrilonitril-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakriloil klorür) bileşiği FT-IR spektrumu.

Poli(akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit) kopolimeri: 0.76g $NH_2OH{\cdot}HCl$ 10 mL metanolde çözüldü. 0.44 g NaOH 2 ml saf suda çözülerek üzerine yavaşça ilave edildi. Oluşan NaCl tuzu süzülerek ayrıldı. Çözelti pH'sı yaklaşık 7 olarak ayarlandı ve çözelti içine 1 g polimer katılarak 80 °C'de 24 saat karıştırıldı ve daha sonra süzüldü. Saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu (Şekil 8.6).



Şekil 8.6. *Poli(akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit) kopolimeri* bileşiğinin sentez reaksiyonu.

IR spektrumunda hidrojen köprüsü bağları nedeni ile pikler yayvanlaşmakta ve piklerde kaymalara neden olmaktadır. Ayrıca 3200 ile 3380cm^{-1}'de NH_2 piklerinin oluşumu ve 2240'da gözlenen nitril (C≡N) pikinin kaybolduğu görülmektedir. Elde edilen bileşiğin yapısı IR spektrumu ile uyumludur (Şekil 8.7).



Şekil 8.7. *Poli(akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit) kopolimeri* bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Sentezlenen kopolimerin bileşim oranının bulunması amacı ile elde edilen bileşiklerin elementel analizleri alındı (Tablo 8.1).

Tablo 8.1. Elementel analiz sonuçları.

	%C	**%H**	**%N**	**%S**
Poli(akrilonitril-co-metakriloil klorür)	52.42	5.12	3.40	-
Poli(akrilonitril-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakriloil klorür)	58.48	5.11	6.51	-
Poli(akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit) kopolimeri	59.71	6.48	10.07	-

Bu sonuçlara göre hesaplanan yaklaşık mol oranları ise Tablo 8.2'de görülmektedir.

Tablo 8.2. Kopolimerlerin mol oranları.

	%AN	**%MCl**	**%MA**	**%PAN-M**	**%Aox**	**%DVB**
Poli(akrilonitril-co-metakriloil klorür)	22.90	71.35	-	-	-	5.75
Poli(akrilonitril-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakriloil klorür)	26.67	58.51	-	8.12	-	6.70
Poli(akrilamidoksim-co- (1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilik asit) kopolimeri	-	-	58.51	8.12	26.67	6.70

AN: Akrilonitril, MCl: Metakriloil klorür, MA: Metakrilik asit, Aox: Akrilamidoksim
PAN-M: 1-(2-Piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat, DVB: Divinil benzen.

APM kopolimeri yukarıda belirtilen sentez yöntemi kullanılarak sentezlendi ve muhtemel yapı FT-IR ile karakterize edildi. Kopolimer mol oranları elementel analiz sonuçlarına göre belirlendi.

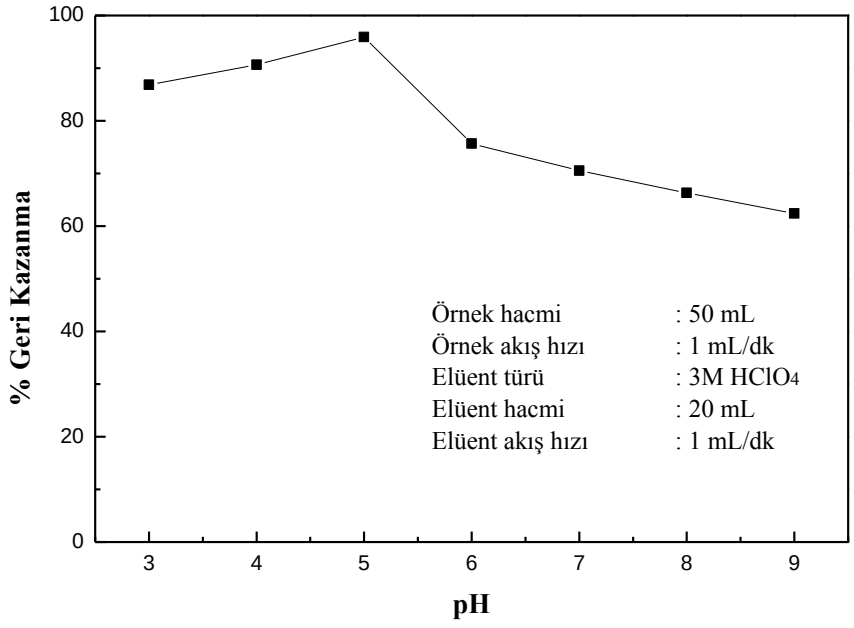
8.2..*Poli(Akrilamidoksim-co-(1-(2-Piridilazo)-2-Naftil-2-Metakrilat)-co-Metakrilik asit)* (APM) Kopolimerinin Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı

8.2.1. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler değişik pH değerlerinde tamponlanarak (asidik bölge için: $NaCH_3COO/CH_3COOH$, bazik bölge için: NH_3/NH_4Cl) hazırlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi. 20 mL 3 M $HClO_4$ 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 8.3'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanma değeri pH5'de elde edildi.

Tablo 8.3. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi (N=3).

pH	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
%Geri Kazanma	86.9 ± 2.1	90.6 ± 1.3	95.9 ± 0.7	75.7 ± 1.2	70.5 ± 1.2	66.3 ± 5.1	62.4 ± 7.0



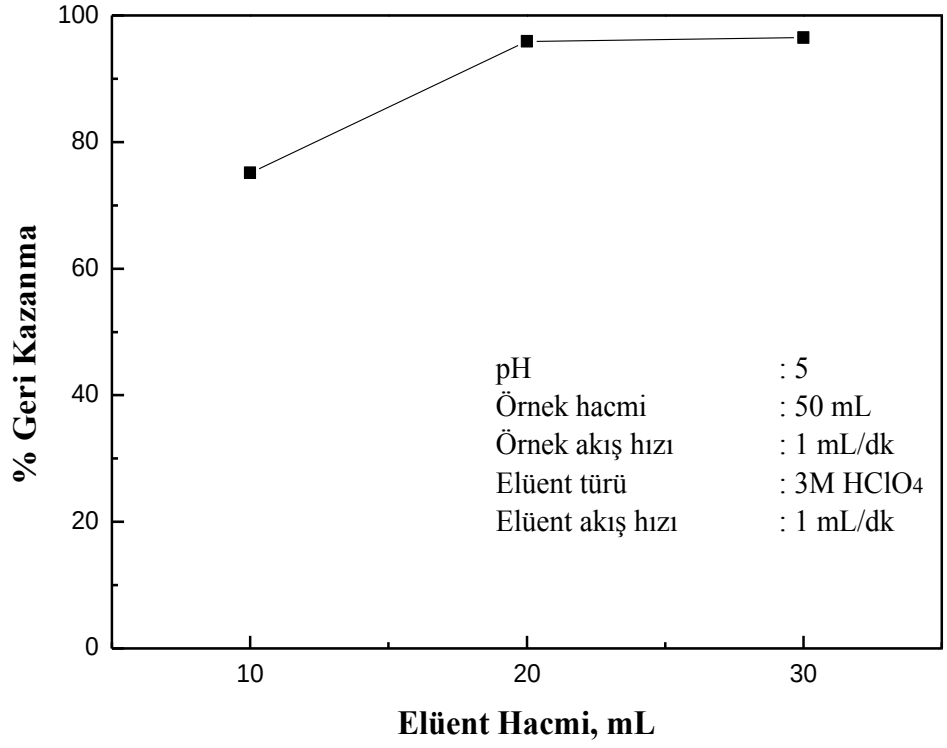
Şekil 8.8. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi.

8.2.2. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik hacimlerde 3 M $HClO_4$ ile 1 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 8.4'de verilmiştir. Uranyumun kantitatif geri kazanma değeri 20 ve 30 mL elüent hacminde elde edildi.

Tablo 8.4. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi (N=3).

Elüent hacmi mL	**10**	**20**	**30**
%Geri kazanma	75.1 ± 0.5	95.9 ± 0.7	96.5 ± 1.7



Şekil 8.9. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi.

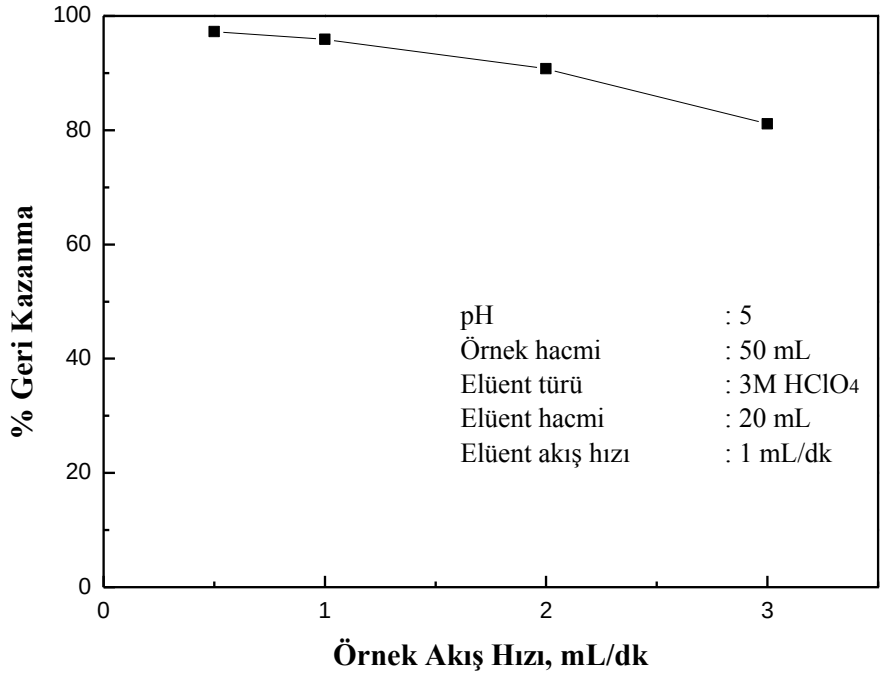
8.2.3. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak pH5'e ayarlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızları ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M $HClO_4$ kullanılarak 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 8.5'de verilmiştir. Uranyumun kantitatif geri kazanma değeri 0.5 ve 1 mL/dk'lık örnek akış hızında elde edildi.

Tablo 8.5. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek akış hızının etkisi.

Örnek akış hızı, mL/dk	**0.5**	**1.0**	**2.0**	**3.0**
%Geri kazanma	97.2 ± 6.4	95.9 ± 0.7	90.7 ± 5.3	81.1 ± 1.0

N=3



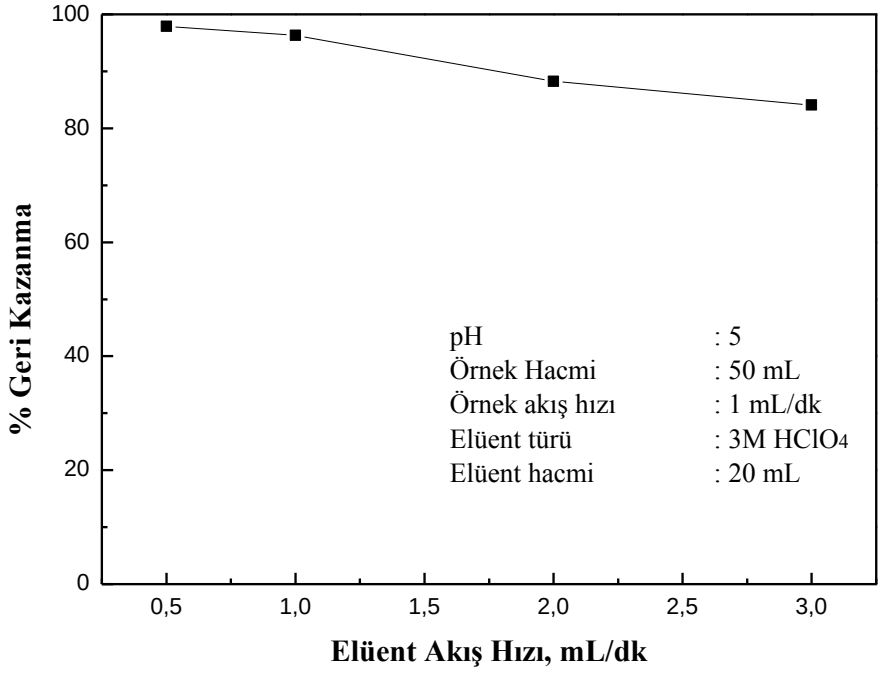
Şekil 8.10. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek akış hızının etkisi.

8.2.4. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızının Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak pH 5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M $HClO_4$ ile değişik akış hızlarında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 8.6'de verilmiştir. Uranyumun için kantitatif geri kazanma değerleri 0.5 ve 1 mL/dk elüent akış hızında elde edildi.

Tablo 8.6. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi (N=3).

Elüent akış hızı, mL/dk	**0.5**	**1.0**	**2.0**	**3.0**
%Geri kazanma	97.9 ± 1.0	96.3 ± 1.5	88.2 ± 1.1	84.1 ± 1.0



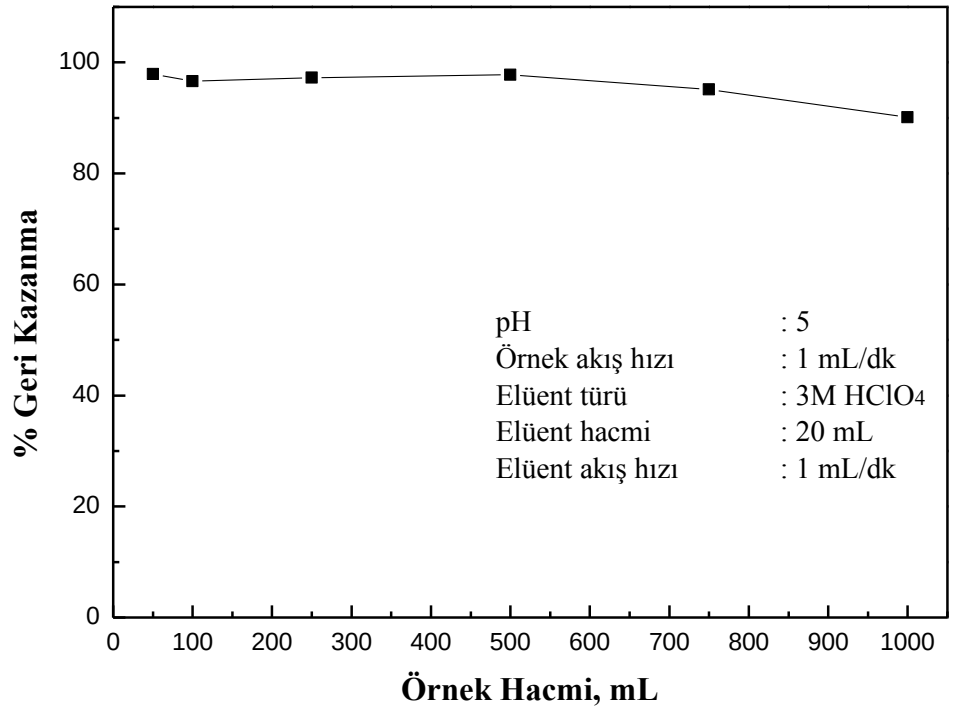
Şekil 8.11. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi.

8.2.5. Uranyumun Geri Kazanma Değerlerinin Üzerine Örnek Hacminin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan farklı hacimlerde 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak pH 5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL 3 M $HClO_4$ ile 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 8.7'de verilmiştir. Uranyumun için 750 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi. Zenginleştirme faktörü 37.5 olarak belirlendi.

Tablo 8.7. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi (N=3).

Örnek hacmi, mL	**50**	**100**	**250**	**500**	**750**	**1000**
%Geri kazanma	97.9 ± 1.0	96.6 ± 1.1	97.3 ± 1.7	97.8 ± 1.1	95.1 ± 1.0	90.1 ± 0.3



Şekil 8.12. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi.

8.2.6. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi

Sentetik deniz suyu (SDS) hazırlanması ve aynı anda içerdiği iyonların derişimleri aşağıdaki gibidir [75].

1 Litre suda 23.479 g NaCl, 4.981 g $MgCl_2$, 3.917 g Na_2SO_4, 1.102 g $CaCl_2$, 0.664 g KCl, 0.192 g $NaHCO_3$, 0.096 g KBr, 0.026 g H_3BO_3, 0.024 g $SrCl_2$, 0.03 g NaF çözülerek hazırlandı. SDS çözeltisi aşağıdaki oranlarda iyonlar içermektedir;

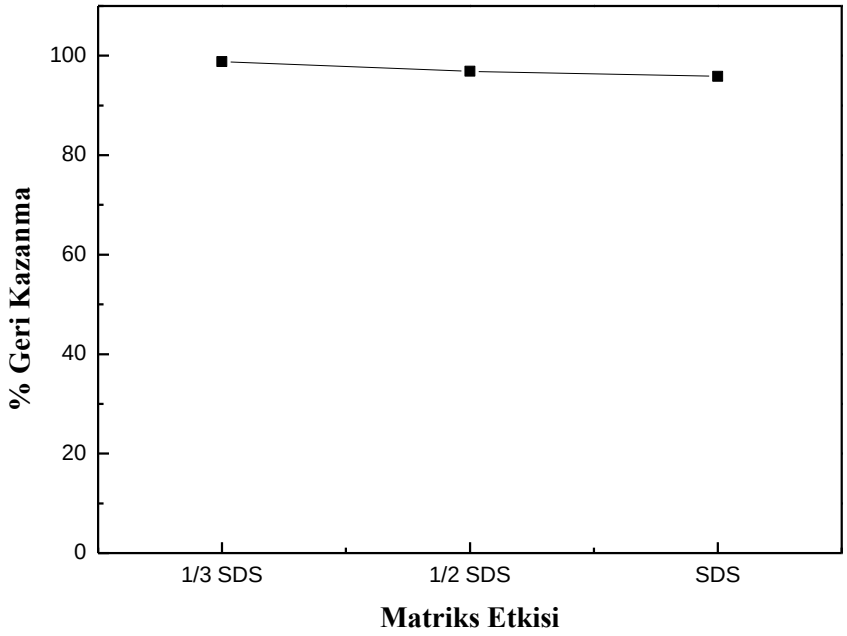
Tablo 8.8. Sentetik deniz suyunun (SDS) bileşimi.

	Derişim	
İyon	**mg/L**	**mmol/L**
Na^+	10 569	459.5
Mg^{2+}	1270	52.3
K^+	379	9.7
Ca^{2+}	397	9.9
Sr^{2+}	13	0.15
Cl^-	18 990	534.9
SO_4^{2-}	2 648	27.6
HCO_3^-	139	2.3
Br^-	65.5	0.8
BO_2^-	18	0.42
F^-	14	0.74
Toplam	**34 502.5**	**1098.3**

Uranyumun geri kazanma değerleri üzerine matriks bileşenlerinin etkisini incelemek amacı yukarıda bileşimi verilen sentetik deniz suyu (SDS) kullanılarak 100 mL hacimde 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler hazırlandı ve $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak pH 5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 ml hacimde 3 M $HClO_4$ ile 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 8.9'da verilmiştir.

Tablo 8.9. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine sentetik deniz suyu (SDS) matriksinin etkisi (N=3).

Matriks bileşimi	**1/3 SDS**	**1/2 SDS**	**SDS**
%Geri kazanma	98.8 ± 1.7	96.9 ± 1.5	95.8 ± 2.7



Şekil 8.13. APM polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine sentetik deniz duyu (SDS) matriksinin etkisi.

8.2.7. Gözlenebilme Sınırı

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemle gözlenebilme sınırını incelemek amacıyla hazırlanan model çözeltiler, APM dolgulu kolondan geçirilip zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.10'da görülmektedir. Gözlenebilme sınırı değerleri $x = \bar{x}_{kör} + 3SD_{kör}$ formülü zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı.

Tablo 8.10. Gözlenebilme sınırı (DL).

Analit	DL = [(X_{ort} + 3SD)/ZF] (µg/L)	N
U(IV)	1.57	20

8.2.8. Örnek Uygulaması

Ege Denizi İzmir Bölgesinden, Marmara Denizi İstanbul Bölgesinden ve Yozgat Sorgun Bölgesi kaplıca suyundan örnek alma kurallarına uygun olarak alınıp asitlendirilen su örnekleri, membran filtre ile filtre edildikten sonra uranyumun ayırma ve zenginleştirilmesi gerçekleştirildi ve tayini yapıldı. Bu amaçla 750 mL hacminde 4 paralel çalışma yapıldı ve yöntem için geri kazanma uygulamasının yapılabilmesi amacı ile 0.01 mg ve 0.02 mg uranyum ilave edilerek geri kazanma değerleri belirlendi (Tablo 8.11).

Tablo 8.11. Su örneklerinde uranyum tayini ve geri kazanma değerleri (GK) (N=4).

Örnek		Eklenen, µg/L	Bulunan, µg/L	%GK
Ege Denizi İzmir Bölgesi deniz suyu	U(VI)	0	4.14 ± 0.30	
		13.33	17.27 ± 0.28	98.5 ± 2.1
		26.67	30.63 ± 0.26	99.3 ± 1.0
Marmara Denizi İstanbul Bölgesi deniz suyu	U(VI)	0	4.94 ± 0.28	
		13.33	17.73 ± 0.25	96.0 ± 1.9
		26.67	30.73 ± 0.23	96.7 ± 0.9
Yozgat Sorgun Bölgesi kaplıca suyu	U(VI)	0	2.41 ± 0.31	
		13.33	15.42 ± 0.33	97.6 ± 2.5
		26.67	27.98 ± 0.29	95.9 ± 1.1

8.2.9. SRM Analizi

TMDA 70, SRM numunesinden 50'şer mL alınarak optimum şartlarda katı faz içeren kolondan geçirilen örnekler daha sonra, 1 mL/dk elüent akış hızında ve 20 mL 3 M $HClO_4$ ile elüe edildi. 4 paralel çalışma yapıldı. Elde edilen sonuçların sertifikalı değerlerle karşılaştırması Tablo 8.12'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere U(IV) elementi için bulunan değerle sertifikalı değer uyum içindedir ve geri kazanma değeri %97.5 olarak bulunmuştur.

Tablo 8.12. SRM analizi.

Analit	Metal derişimi (µg/L)		
	Sertifikalı değer	Bulunan değer *	% GK
	TMDA 70	TMDA 70	-
U	55.8 ± 0.8	54.4 ± 1.4	97.5

* %95 Güvenle, ($\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$), N = 4.

8.2.10. Tekrarlanabilirlik

50 mL'lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre APM dolgulu kolondan geçirilerek yöntemin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Sonuçlar Tablo 8.13'de görülmektedir.

Tablo 8.13. Yöntemin tekrarlanabilirliği.

Analit	%BSS*
U(IV)	1.3

*Bağıl Standart Sapma, N = 7.

8.2.11. Kapasite Çalışması

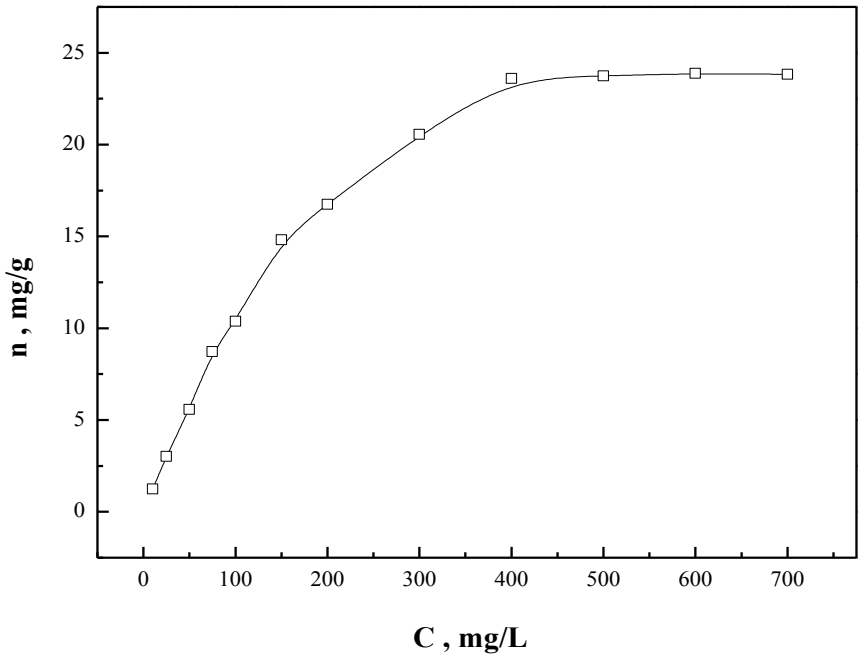
U(IV) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

50 mL'lik çözeltideki elementin artan derişimlerine göre 1 g reçinenin şelatlaştırdığı U(IV) miktarı Tablo 8.14'de görülmektedir.

Tablo 8.14. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(IV) miktarı.

C, mg\L	10	25	50	75	100	150	200	300	400	500	600	700
n ±*SD*, mg/g	1.24 ± 0.06	3.02 ± 0.04	5.57 ± 0.05	8.73 ± 0.09	10.38 ± 0.10	14.81 ± 0.07	16.74 ± 0.12	20.56 ± 0.07	23.61 ± 0.10	23.74 ± 0.12	23.88 ± 0.08	23.83 ± 0.16

U(IV) için çalışılan adsorpsiyon izotermi Şekil 8.14'de görülmektedir.

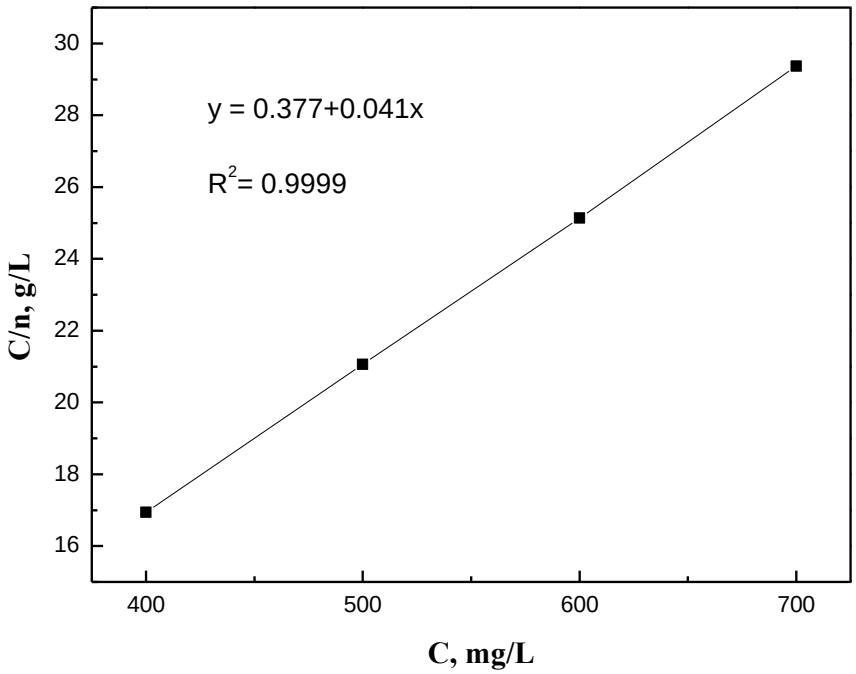


Şekil 8.14. U(IV) elementinin adsorpsiyon izotermi.

Grafik Langmuir izotermiyle uyumludur. Langmuir doğrusu Şekil 8.15'de verilmiştir. APM kopolimeri için U(IV) adsorpsiyon kapasitesi 24.2 mg/g olarak bulundu.

Tablo 8.15. U(IV) metali için Langmuir doğrusu.

C, mg/L	400	500	600	700
C/n, g/L	16.94	21.06	25.13	29.37



Şekil 8.15. U(IV) için Langmuir doğrusu.

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

Adsorpsiyon kapasitesi, $n_m = 1/b$**,** n_m **=** $1/0.04136$ = **24.2 mg/g**

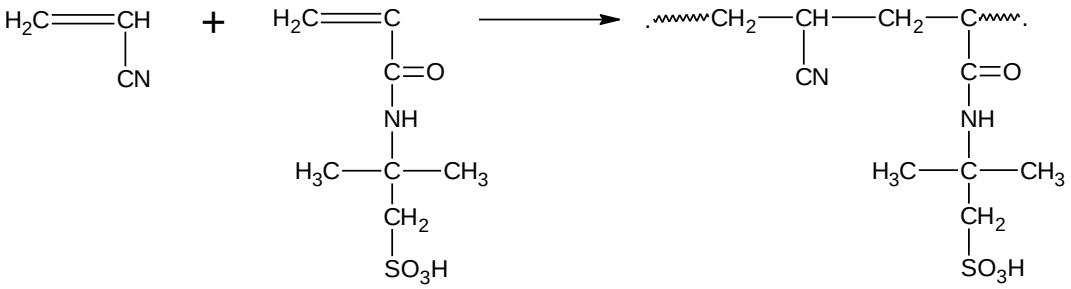
Bağlanma denge sabiti, K = **0.110 L/mg**

9. BÖLÜM

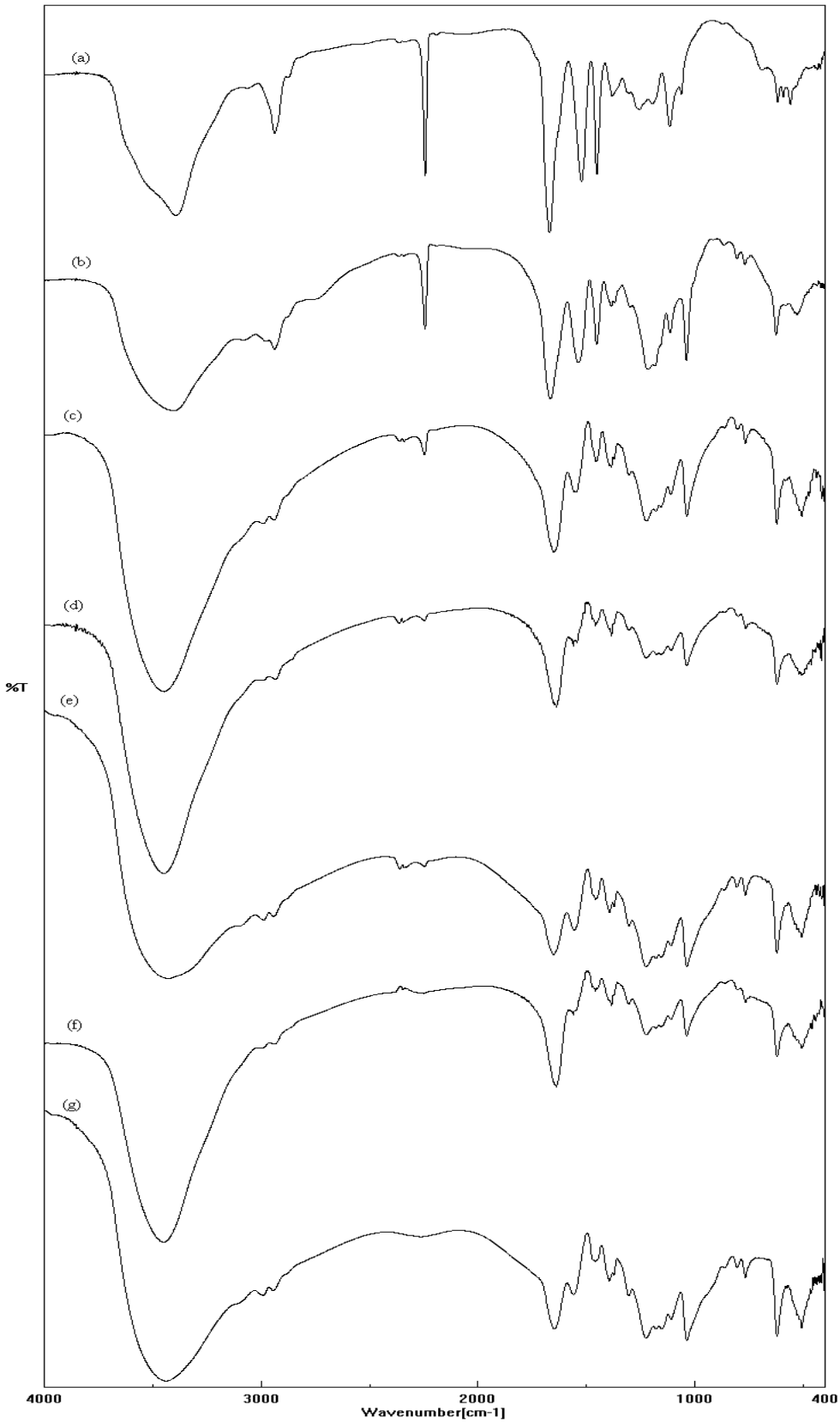
POLİ(AKRİLAMİDOKSİM-CO-2-AKRİLAMİDO-2-METİL PROPAN SÜLFONİK ASİT) (PAMSA) HİDROJELİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, ŞİŞME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

9.1. Poli(Akrilamidoksim-co-2-Akrilamido-2-Metil Propan Sülfonik Asit) (PAMSA) Hidrojelinin Sentezi ve Karakterizasyonu

9.1.1. Poli(akrilonitril-co-2–akrilamido–2–metilpropan sülfonikasit (AN-AMPS) kopolimerinin sentezi



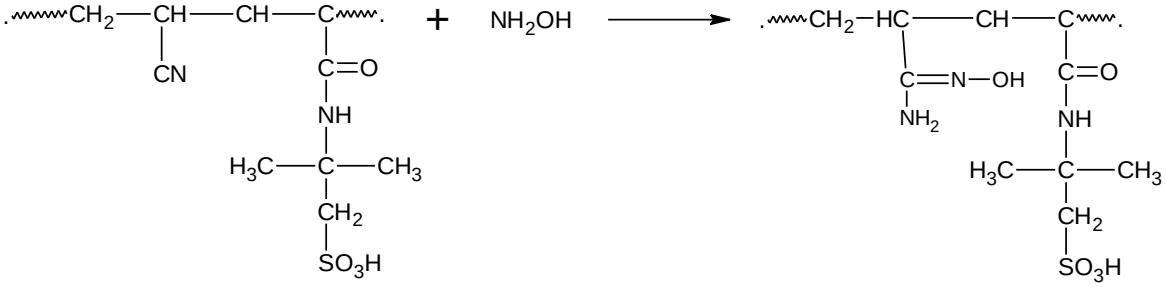
Polimerizasyon tüpü içine farklı mol oranlarında akrilonitril ve AMPS (toplam mol sayısı n_T = 0.01 mol AN/AMPS: 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100) alınarak üzerine çapraz bağlayıcı olarak %5 N,N'-metilen bisakrilamit (BAAm) ve %1 başlatıcı $K_2S_2O_8$ (potasyum persülfat, KPS) ilave edilerek saf suda çözüldü ve azot gazı geçirilerek 24 saat bekletildi ve jelimsi polimerler 45 °C'de 48 saat kurutuldu. FT-IR spektrumları alındı (Şekil 9.1).



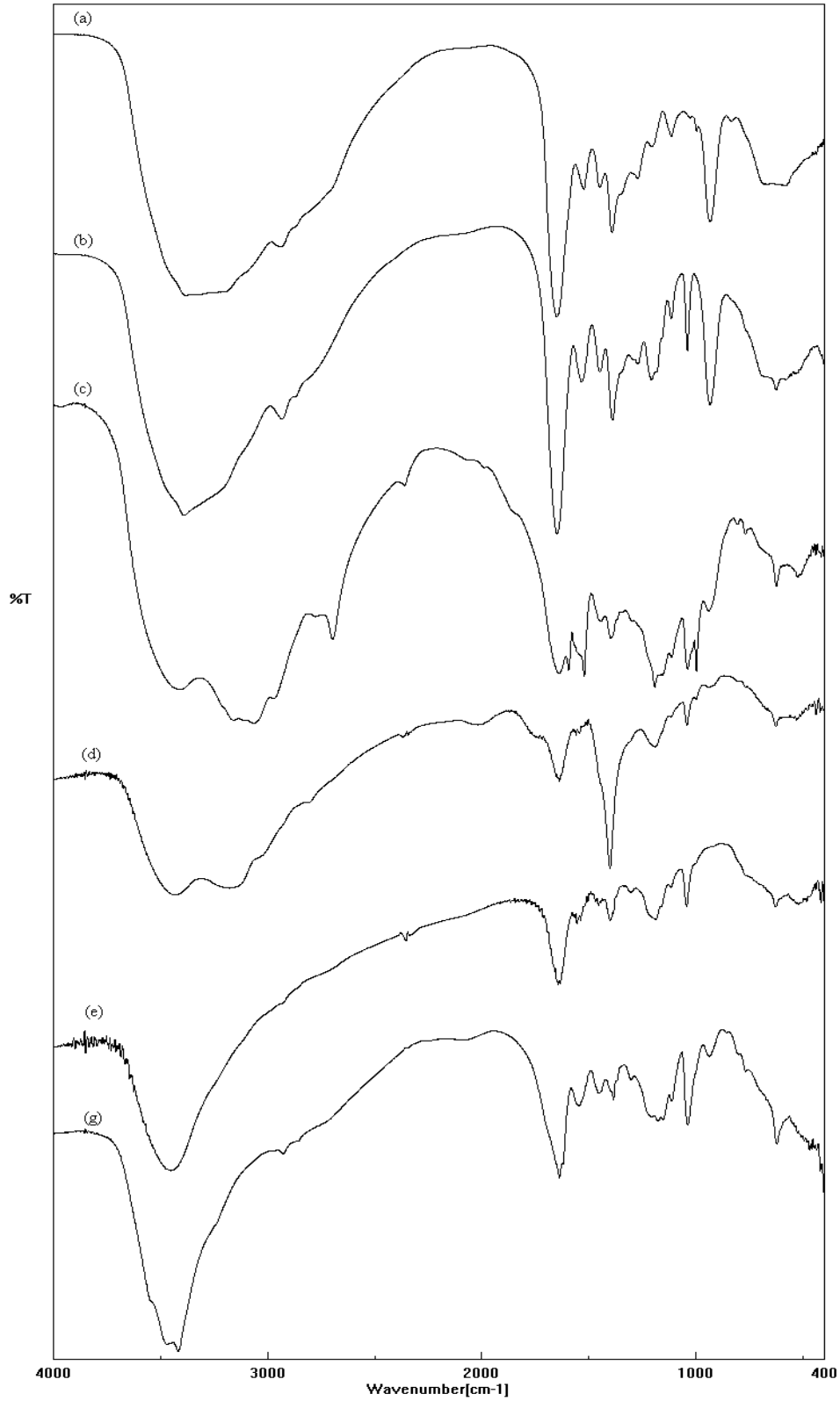
Şekil 9.1. Farklı mol oranlarında beslenen AN/AMPS kopolimerinin FT-IR spektrumu. AN/AMPS: **a)** 100/0, **b)** 90/10, **c)** 70/30, **d)** 50/50, **e)** 30/70, **f)** 10/90, **g)** 0/100.

9.1.2. Poli(Akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonikasit) (PAMSA) Hidrojelinin Sentezi

Amidoksim reaksiyonu;



3 g $NH_2OH{\cdot}HCl$ 30 mL metanolde çözüldü ve 1.76g NaOH 5 mL saf suda çözülerek karıştırıldı ve oluşan tuz ayrıldı. Serbest hidroksilamin içeren çözelti polimerlerin üzerine ilave edildi ve 70 ^{o}C'de 12 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşan ürünler destile su ile birkaç kez yıkanarak 45 °C'de kurutuldu ve FT-IR spektrumu alındı (Şekil 9.2).



Şekil 9.2. Farklı mol oranlarında beslenen AN/AMPS kopolimerinden elde edilen AAox/AMPS FT-IR spektrumu.

AAox/AMPS: a) 100/0, b) 90/10, c) 70/30, d) 50/50, e) 30/70, f) 10/90, g) 0/100.

9.1.3. Poli(akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metilpropan sülfonikasit) (AAox/AMPS) hidrojelinin karakterizasyonu

Elde edilen farklı oranlardaki AN/AMPS hidrojelinin FT-IR sepektrumları incelendiğinde akrilonitrile ait 2245 cm^{-1}'de (-CN, nitril) ve AMPS'ye ait 1636 cm^{-1}'de (C=O, amid) ve 1036 cm^{-1}'de (S-O, sülfonil) gruplarına ait absorpsiyonlar açıkça görülmektedir. Şekil 9.1 incelendiğinde AN besleme oranı azaldıkça 2245 cm^{-1}'de gözlenen –CN, nitril bandının zayıfladığı görüldü. Bu olay AN/AMPS kopolimerin farklı oranlarda oluşumunu desteklemektedir.

AN/AMPS besleme oranlarına rağmen kopolimer zincirindeki oranlar farklılık gösterir. Bundan dolayı sentezlenen kopolimerlerin elementel analizleri alınarak yapıdaki AMPS yüzdesi belirlendi. Tablo 9.1'de görüldüğü gibi AMPS besleme oranı arttıkça yapıdaki AMPS oranı da artmaktadır.

Tablo 9.1. Kopolimer bileşiminde AMPS oranı.

Besleme oranı AN/AMPS	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
%AMPS oranı	-	35.51	53.70	72.06	76.20	84.09	83.05
%S *	0.28	5.49	8.30	11.14	11.78	13.00	12.84

* Elementel analiz sonucu.

Kopolimer yapısındaki nitril grubu amdikosime çevrilerek elde edilen yapının FT-IR spektrumu Şekil 9.2'de verildi. 2245 cm^{-1}'de nitril grubuna ait pikin kaybolması ve 1418 cm^{-1} civarında –NH ve –OH yayvan bandlarının oluşması amidoksim oluşumunu desteklemektedir.

AN/AMPS kopolimerindeki nitril grubunun amidoksime dönüştürülmesinden sonra yapıdaki AMPS yüzdesi elementel analiz sonuçları ile belirlendi. Tablo 9.2'de verilen AMPS oranlarına bakıldığında Tablo 9.1'de verilen değerlerden daha düşük değerler gözlendi. Bu azalma yapıdaki nitril grubunun amidoksime çevrimini ispatlamaktadır.

Tablo 9.2. Kopolimer bileşiminde AMPS oranı.

Besleme oranı AN/AMPS	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
% AMPS oranı	-	9.64	26.37	32.65	54.03	68.70	83.05
%S *	0.17	1.49	4.08	5.05	8.35	10.62	12.84

* Elementel analiz sonucu.

9.2. Poli(Akrilamidoksim-co-2-Akrilamido-2-Metil Propan Sülfonik Asit) (AAox/AMPS) Hidrojelinin Şişme Özelliklerinin Belirlenmesi

Akrilonitril (AN) ve 2–akrilamido–2–metilpropan sülfonikasit (AMPS) monomerleri, potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$, KPS) başlatıcısı ve N,N'-metilen bisakrilamit (BAAm) çapraz bağlayıcısı kullanılarak hazırlanan AN/AMPS ve AAmox/AMPS polimerlerinin en uygun şişme değerlerinin bulunması için fiziksel ve kimyasal şartların optimizasyonuna başlandı. Sentezlenen polimerlerin şişme oranları aşağıdaki formül kullanılarak belirlendi.

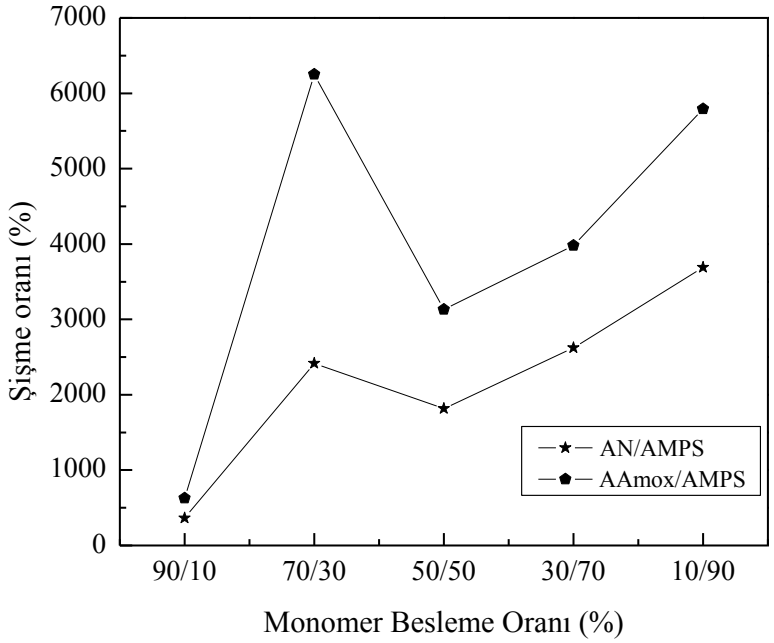
$$\% \text{ Şişme oranı} = \frac{m_s - m_k}{m_k} \times 100 \qquad (m_s = \text{sulu jel}, m_k = \text{kuru jel})$$

9.2.1. Monomer Oranlarının Şişme Üzerine Etkisi

Farklı oranlarda AN/AMPS polimerleri hazırlandı ve nitril grubu amidoksime çevrildi. 24 saat saf su içerisinde bekletilerek Tablo 9.3'de verilen % şişme oranları belirlendi. En uygun besleme oranı değeri olarak 70/30 belirlendi.

Tablo 9.3. AN/AMPS mol oranlarının % şişme üzerine etkisi.

AN/AMPS mol oranları (%)		**90/10**	**70/30**	**50/50**	**30/70**	**10/90**
% Şişme oranı	**AN/AMPS**	365	2418	1815	2624	3689
	AAmox/AMPS	627	6250	3132	3980	5791



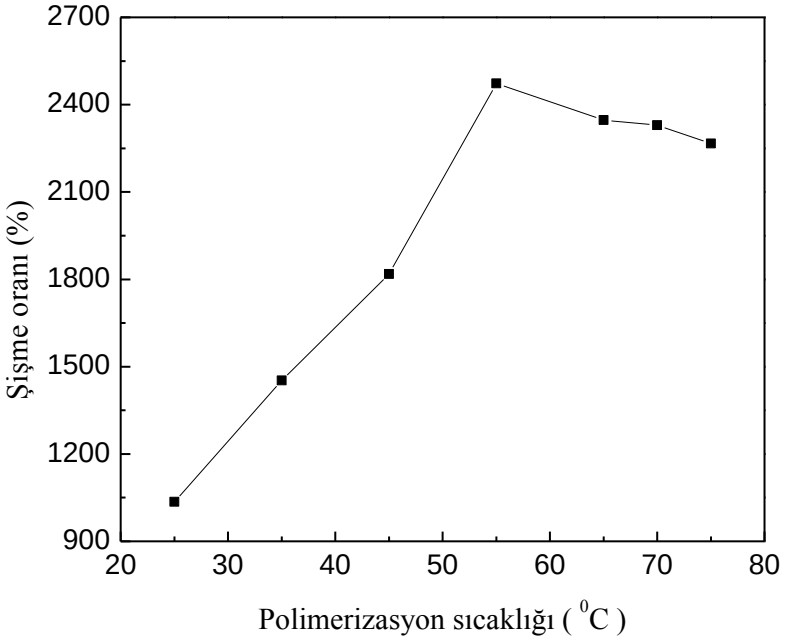
Şekil 9.3. AN/AMPS mol oranlarının % şişme üzerine etkisi.

9.2.2. Polimerizasyon Sıcaklığının Şişme Üzerine Etkisi

AN/AMPS (70/30) oranındaki hidrojeller farklı sıcaklıklarda hazırlanarak % şişme oranları belirlendi. Tablo 9.4'de en yüksek şişme oranının 55 °C'de olduğu görüldü.

Tablo 9.4. Polimerizasyon sıcaklığının şişme üzerine etkisi.

Polimerizasyon sıcaklığı (°C)	**25**	**35**	**45**	**55**	**65**	**70**	**75**
Şişme oranı (%)	1036	1452	1818	2473	2347	2329	2266



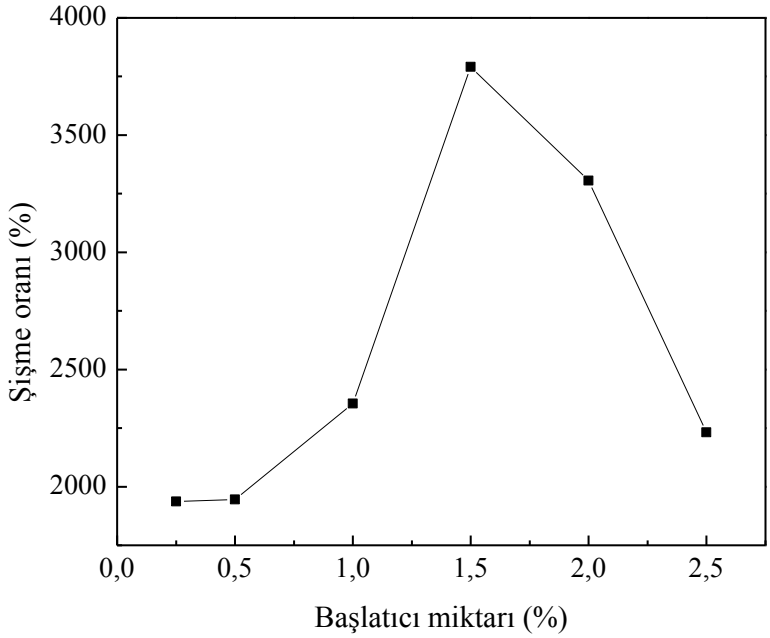
Şekil 9.4. Polimerizasyon sıcaklığının şişme üzerine etkisi.

9.2.3. Başlatıcı Miktarının Şişme Üzerine Etkisi

AN/AMPS (70/30) oranında, 55 °C'de farklı miktarlarda potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) başlatıcısı kullanılarak hazırlanan hidrojellerin şişme oranları incelendi. Tablo 9.5'de en yüksek şişme oranına sahip jellerin %1.5 başlatıcı kullanılarak hazırlanan jeller olduğu görüldü.

Tablo 9.5. Başlatıcı miktarının şişme üzerine etkisi.

Başlatıcı miktarı (%)	**0.25**	**0.5**	**1.0**	**1.5**	**2.0**	**2.5**
Şişme oranı (%)	1937	1945	2354	3791	3306	2232



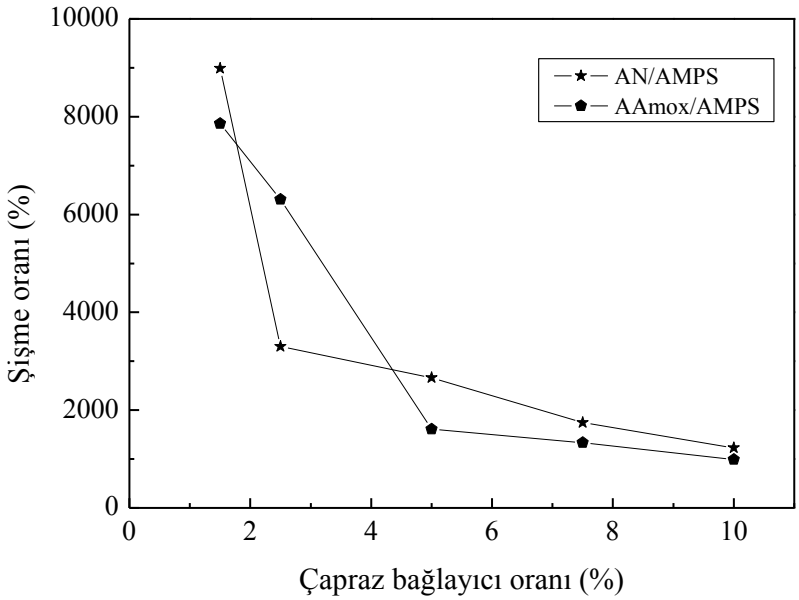
Şekil 9.5. Başlatıcı miktarının şişme üzerine etkisi.

9.2.4. Çapraz Bağlayıcı Miktarının Şişme Üzerine Etkisi

AN/AMPS (70/30) oranında, 55 °C'de, %1.5 oranında potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) başlatıcısı ve farklı oranlarda N,N'-metilenbisakrilamit (BAAm) kullanılarak hazırlanan hidrojellerin şişme oranları incelendi. Tablo 9.6'da en yüksek şişme oranına sahip jellerin %1.5 BAAm kullanılarak hazırlanan jeller olduğu görüldü.

Tablo 9.6. Çapraz bağlayıcı (BAAm) miktarının şişme üzerine etkisi.

Çapraz bağlayıcı (BAAm)miktarı (%)		**1.5**	**2.5**	**5.0**	**7.5**	**10.0**
% Şişme oranı	**AN/AMPS**	8986	3300	2663	1746	1228
	AAmox/AMPS	7858	6310	1611	1337	989



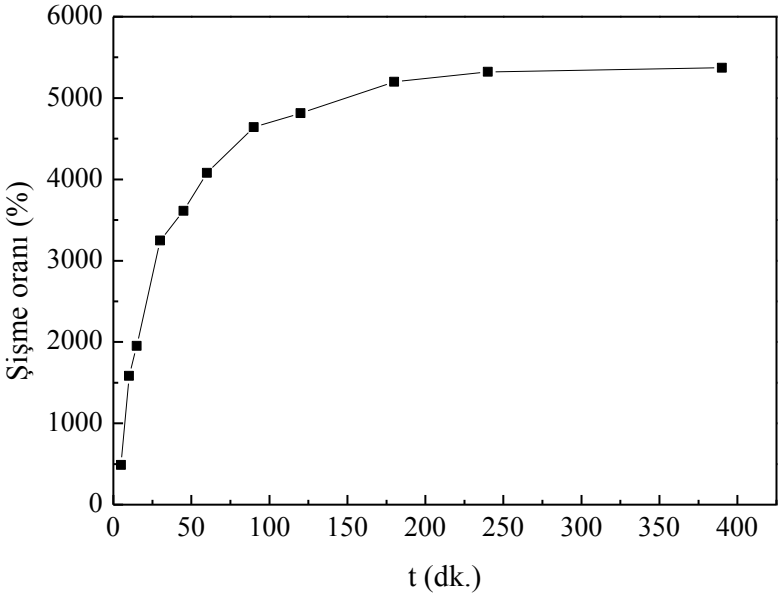
Şekil 9.6. Çapraz bağlayıcı (BAAm) miktarının şişme üzerine etkisi.

9.2.5. AAmox/AMPS Hidrojelinin Şişme Kinetiği:

Optimum şartlarda hazırlanan AN/AMPS (70/30) oranında, 55 °C'de, %1.5 oranında potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) başlatıcısı ve %1.5 oranında N,N'-metilenbisakrilamit (BAAm) hidrojelinin şişme kinetiği Tablo 9.7'de verildi.

Tablo 9.7. AAmox/AMPS hidrojeli şişme kinetiği.

t (dk.)	**5**	**10**	**15**	**30**	**45**	**60**	**90**	**120**	**180**	**240**	**390**
Şişme oranı (%)	488	1585	1953	3248	3614	4080	4641	4815	5201	5321	5373



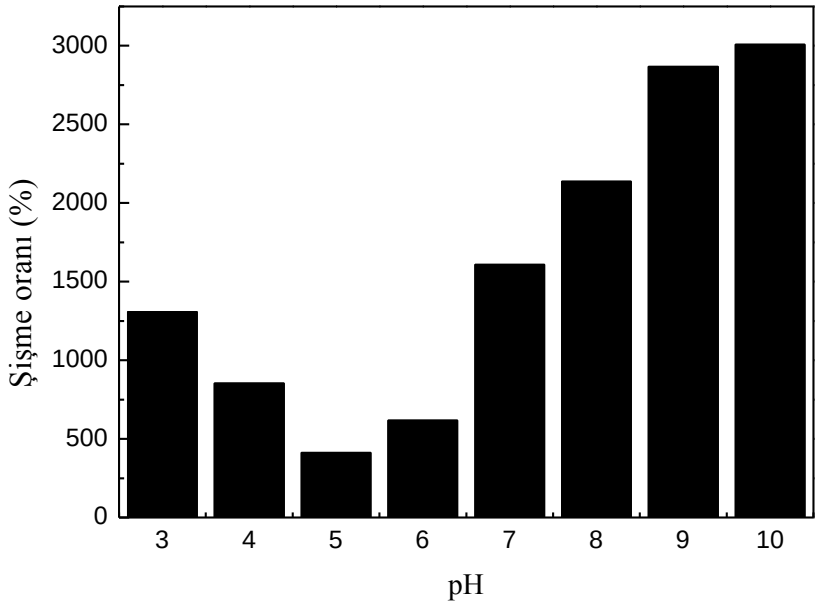
Şekil 9.7. AAmox/AMPS hidrojeli şişme kinetiği.

9.2.6. AAmox/AMPS Hidrojelinin Şişme Oranına pH'ın Etkisi:

AAmox/AMPS hidrojelleri, asidik bölgede CH_3COOH/NH_4CH_3COOH, bazik bölgede NH_3/NH_4Cl ve nötür bölge için NaOH-HCl kullanılarak pH 3-10 arasında hazırlanan çözeltilerde şişme oranları belirlendi. Tablo 9.8'de verilen değerlere bakıldığında pH 3 ve pH 10 maksimum noktalar görüldü. Bu ise amidoksim yapısında bulunan bazik $-NH_2$ gurubunun pH 3'de ve AMPS yapısında bulunan asidik $–SO_3H$ grubunun da pH 10'da tuz oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Yapıda AMPS oranı fazla olduğundan bazik bölgede şişme oranı daha fazladır.

Tablo 9.8. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına pH'ın etkisi.

t (dk.)	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Şişme oranı (%)	1309	854	412	619	1609	2138	2867	3008



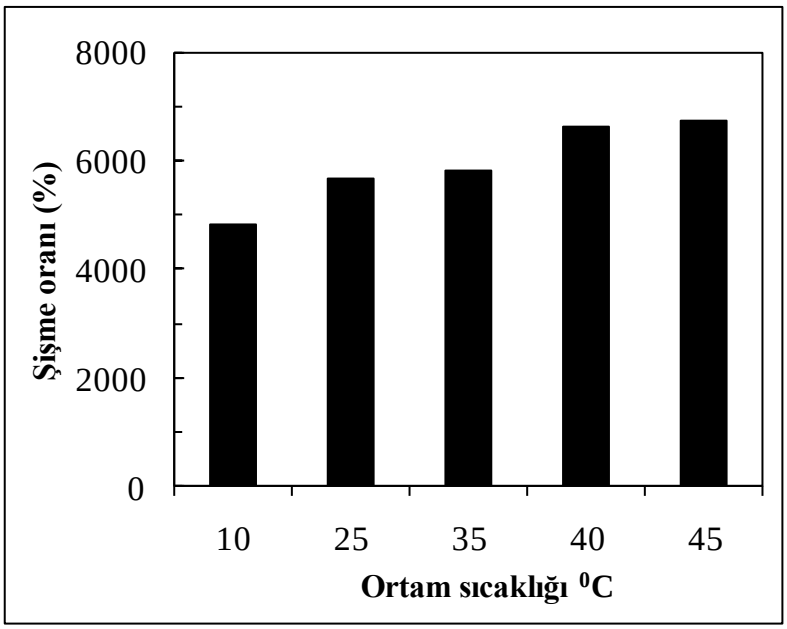
Şekil 9.8. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına pH'ın etkisi.

9.2.7. AAmox/AMPS Hidrojelinin Şişme Oranına Ortam Sıcaklığının Etkisi

AAmox/AMPS hidrojellerinin farklı sıcaklıklarda saf su içerisinde şişme oranları belirlendi. Tablo 9.9'da görüldüğü gibi 40 °C'ye kadar şişme oranında artış sürdü ve ondan sonra sabit kaldı.

Tablo 9.9. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına ortam sıcaklığının etkisi.

Ortam sıcaklığı (°C)	**10**	**25**	**35**	**40**	**45**
Şişme oranı (%)	4844	5668	5838	6629	6763



Şekil 9.9. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına ortam sıcaklığının etkisi.

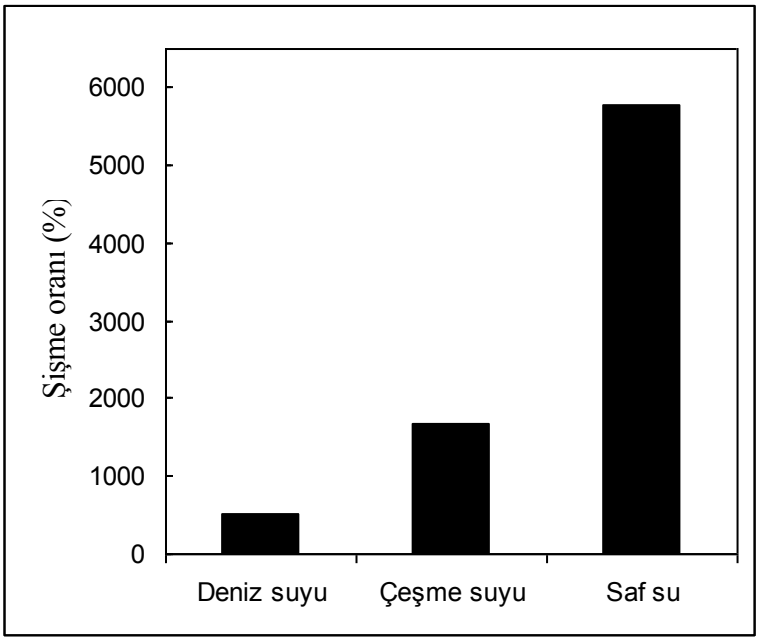
9.2.8. AAmox/AMPS Hidrojelinin Şişme Oranına Elektrolit Miktarının Etkisi

AAmox/AMPS hidrojellerinin şişme oranına elektrolit miktarının etkisinin incelenmesi amacı ile jeller saf su, çeşme suyu ve deniz suyu içerisinde şişirildi. Elektrolit miktarı fazla olan deniz suyunda şişme oranının saf suya göre çok az olduğu Tablo 9.10'da görülmektedir.

Tablo 9.10. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına elektrolit miktarının etkisi.

	Saf su	**Çeşme suyu***	**Deniz suyu****
Şişme oranı (%)	4844	5668	5838

* Şehir şebeke suyu.
** Ege Denizi İzmir bölgesi deniz suyu.



Şekil 9.10. AAmox/AMPS hidrojelinin şişme oranına elektrolit miktarının etkisi.

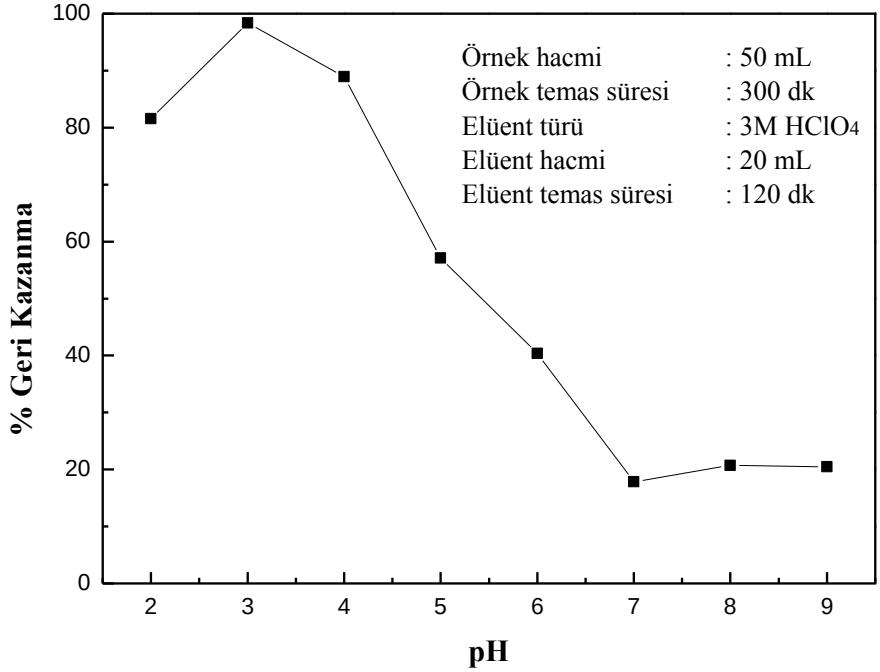
9.3. *Poli(Akrilamidoksim-co-2-Akrilamido-2-Metil Propan Sülfonik Asit) (PAMSA)* Hidrojelinin Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı

9.3.1. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler değişik pH değerlerinde tamponlandı (asidik bölge için: $NaCH_3COO$/ CH_3COOH, bazik bölge için: NH_3/NH_4Cl). Hazırlanan model çözeltilere 0.15 g PAMSA polimeri ilave edilerek üç boyunlu karıştırıcı üzerinde 5 saat karıştırıldı. Bu çözeltilerden jeller süzülerek ayrıldı ve 3 M $HClO_4$ ile 20 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 2 saat karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo III ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 9.11'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanma değeri pH 3'de elde edildi.

Tablo 9.11. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi (N=3).

pH	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
% Geri kazanma	81.5 ± 0.5	98.4 ± 0.8	88.9 ± 3.9	57.1 ± 3.8	40.4 ± 3.7	17.8 ± 0.8	20.7 ± 1.6	20.5 ± 0.8



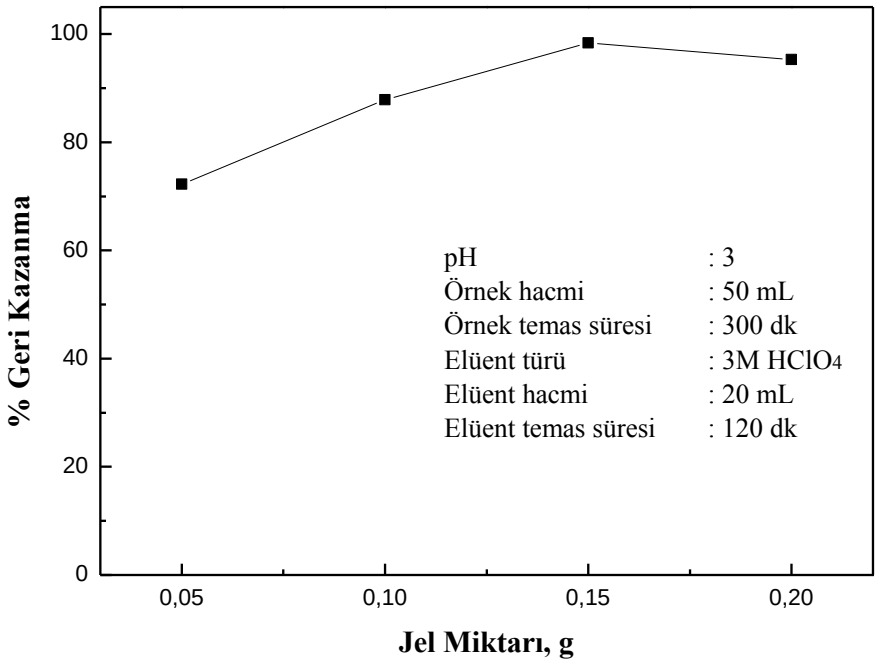
Şekil 9.11. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi.

9.3.2. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Jel Miktarının Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler pH 3'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere farklı miktarlarda PAMSA polimeri ilave edilerek üç boyunlu karıştırıcı üzerinde 5 saat karıştırıldı. Bu çözeltilerden jeller süzülerek ayrıldı ve 3 M $HClO_4$ ile 20 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 2 saat karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo III ilave edildi ve ölçümler 653 nm'de yapıldı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 9.12'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanma değeri 0.15 g polimer kullanıldığında elde edildi.

Tablo 9.12. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine jel miktarının etkisi (N=3).

Jel miktarı, g	**0.05**	**0.10**	**0.15**	**0.20**
% Geri kazanma	72.3 ± 0.9	87.9 ± 0.9	98.4 ± 0.8	95.3 ± 0.6



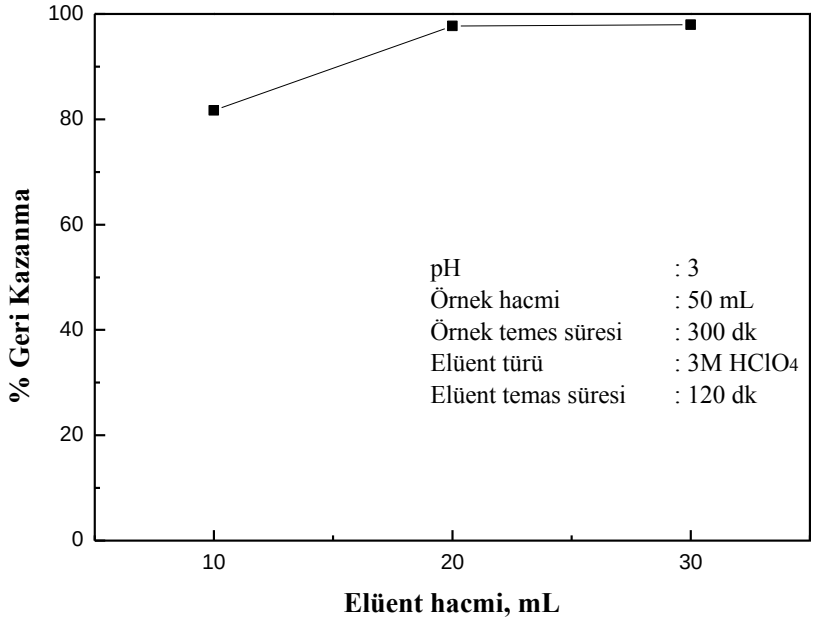
Şekil 9.12. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine jel miktarının etkisi.

9.3.3. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler pH:3'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere 0.15 g PAMSA polimeri ilave edilerek üç boyunlu karıştırıcı üzerinde 5 saat karıştırıldı. Bu çözeltilerden jeller süzülerek ayrıldı ve 3 M $HClO_4$ ile 10, 20 ve 30 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 2 saat karıştırıldı. Model çözeltilerin bir kısmı alınarak 1 mL arsenazo III ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 9.13'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanma değeri 20 mL ve 30 mL hacimlerinde 3 M $HClO_4$ kullanıldığında elde edildi.

Tablo 9.13. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi (N=3).

Elüent hacmi, mL	**10**	**20**	**30**
% Geri kazanma	81.7 ± 1.6	97.7 ± 1.1	97.9 ± 1.6



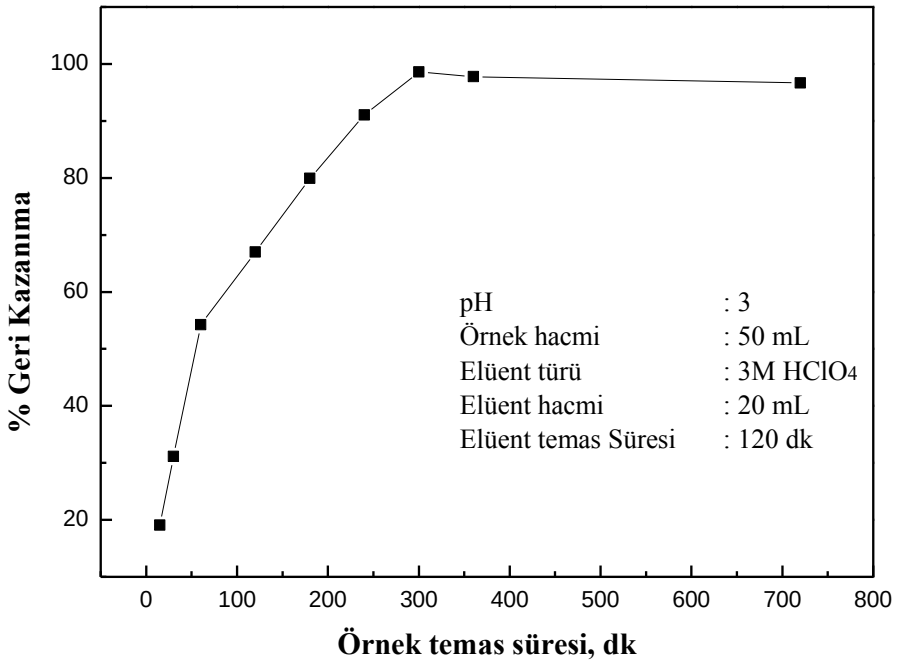
Şekil 9.13. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi.

9.3.4.Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Kontak Süresinin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler pH 3'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere farklı miktarlarda PAMSA polimeri ilave edilerek üç boyunlu karıştırıcı üzerinde farklı sürelerde karıştırıldı. Bu çözeltilerden jeller süzülerek ayrıldı ve 3 M $HClO_4$ ile 20 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 2 saat karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo III ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 9.14'de verilmiştir. Uranyumun kantitatif geri kazanma değeri 300 dk ve üzeri değerlerde elde edildi.

Tablo 9.14. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek temas süresinin etkisi (N=3).

Örnek temas süresi, dk	**15**	**30**	**60**	**120**	**180**	**240**	**300**	**360**	**720**
% Geri kazanma	19.1 ± 1.8	31.1 ± 0.4	54.2 ± 0.5	67.0 ± 2.8	79.9 ± 0.7	91.1 ± 0.7	98.6 ± 0.6	97.8 ± 0.7	96.6 ± 1.0



Şekil 9.14. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek temas süresinin etkisi.

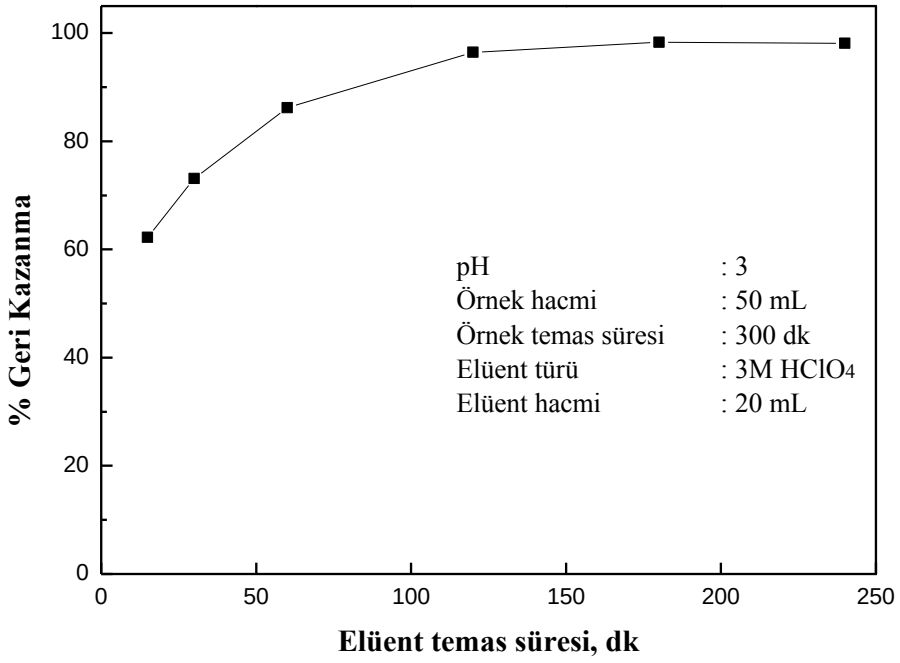
9.3.5. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Temas Süresinin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler pH 3'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere 0.15 g PAMSA polimeri ilave edilerek üç boyunlu karıştırıcı üzerinde 5 saat süreyle karıştırıldı. Bu çözeltilerden jeller süzülerek ayrıldı ve 3 M $HClO_4$ ile 20 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile farklı sürelerde karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo III ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri

kazanma değerleri Tablo 9.15'de verilmiştir. Uranyumun kantitatif geri kazanma değeri 120 dk ve üzeri değerlerde elde edildi.

Tablo 9.15. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent temas süresinin etkisi (N=3).

Elüent temas süresi, dk	**15**	**30**	**60**	**120**	**180**	**240**
% Geri kazanma	62.2 ± 2.4	73.1 ± 0.6	86.2 ± 1.4	96.5 ± 0.9	98.3 ± 0.7	98.1 ± 0.7



Şekil 9.15. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent temas süresinin etkisi.

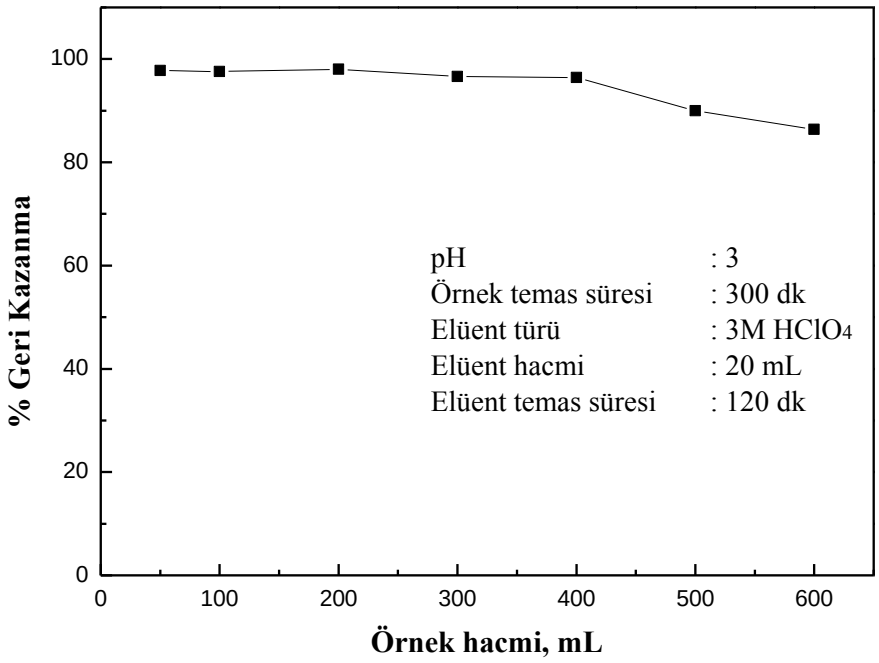
9.3.6. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için 0.02 mg uranyum içeren farklı hacimlerde model çözeltiler hazırlanarak pH 3'e tamponlandı. Hazırlanan model çözeltilere 0.15 g PAMSA polimeri ilave edilerek üç boyunlu karıştırıcı üzerinde 5 saat süreyle karıştırıldı. Bu çözeltilerden jeller süzülerek ayrıldı ve 3 M $HClO_4$ ile 20 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 2 saat süreyle karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo III ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel

çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 9.16'da verilmiştir. 400 mL örnek hacmine kadar kantitatif geri kazanma değerleri elde edildi. Zenginleştirme faktörü 20 olarak belirlendi.

Tablo 9.16. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi (N=3).

Örnek hacmi, mL	**50**	**100**	**200**	**300**	**400**	**500**	**600**
% Geri kazanma	97.8 ± 0.9	97.6 ± 0.9	98.0 ± 1.6	96.6 ± 0.7	96.4 ± 1.3	90.0 ± 2.5	86.4 ± 1.4



Şekil 9.16. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi.

9.3.7. Uranyumun Geri Kazanma Değerine Matriks Etkisi

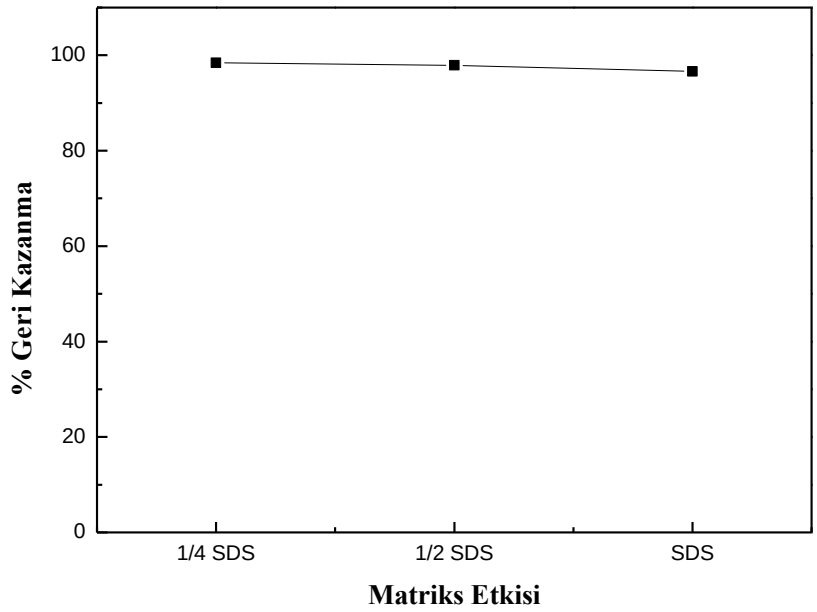
Sentetik deniz suyu (SDS) hazırlanması ve aynı anda içerdiği iyonların derişimleri Bölüm 8.2.6'da verilmişti.

Uranyumun geri kazanma değeri üzerine matriks bileşenlerinin etkisini incelemek amacıyla bileşimi bilinen sentetik deniz suyu (SDS) kullanılarak 100 mL hacimde 0.02 mg uranyum içeren model çözeltiler hazırlandı ve $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon

çözeltisi kullanılarak pH 3'e ayarlandı. Hazırlanan model çözeltilere 0.15 g PAMSA polimeri ilave edilerek üç boyunlu karıştırıcı üzerinde 5 saat süreyle karıştırıldı. Bu çözeltilerden jeller süzülerek ayrıldı ve 3 M $HClO_4$ ile 20 mL'ye tamamlandı ve elüsyon amacı ile 2 saat süreyle karıştırıldı. Model çözeltilerin 9 mL'si alınarak üzerine 1 mL arsenazo III ilave edildi ve 653 nm'de ölçümler alındı. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 9.17'de verilmiştir.

Tablo 9.17. PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine sentetik deniz suyu (SDS) matriksinin etkisi (N=3).

Matriks bileşimi	**1/4 SDS**	**1/2 SDS**	**SDS**
% Geri kazanma	98.4 ± 1.3	97.9 ± 0.8	96.6 ± 2.1



Şekil 9.17**.** PAMSA hidrojeli ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine sentetik deniz suyu (SDS) matriksinin etkisi.

9.3.8. Gözlenebilme Sınırı

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, geliştirilen gözlenebilme sınırını incelemek amacıyla hazırlanan model çözeltiler, PAMSA hidrojeli kullanılarak

zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 9.18'de görülmektedir. Gözlenebilme sınırı değerleri x = $\bar{x}_{kör}$ + 3$SD_{kör}$ formülü ve zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı.

Tablo 9.18. Gözlenebilme sınırını (DL).

Analit	DL, [(X_{ort} + 3SD)/ZF], µg/L	N
U (IV)	2.82	20

9.3.9. Örnek Uygulaması

Ege Denizi İzmir Bölgesinden örnek alma kurallarına uygun olarak alınıp asitlendirilen deniz suyu örnekleri, membran filtre ile filtre edildikten sonra uranyumun ayırma ve zenginleştirilmesi gerçekleştirildi ve tayini yapıldı. Bu amaçla 400 mL hacminde 4 paralel çalışma yapıldı ve yöntemin geri kazanma uygulamasının yapılabilmesi amacı ile 0.01 mg ve 0.02 mg uranyum ilave edilerek geri kazanma değerleri belirlendi (Tablo 9.19).

Tablo 9.19. Su örneklerinde uranyum tayini ve geri kazanma değerleri.

Örnek	Analit	Eklenen, µg/L	Bulunan, µg/L	% GK
Ege Denizi İzmir Bölgesi deniz suyu	U(VI)	0	3.98 ± 0.52	-
		25.0	28.72 ± 0.76	98.9 ± 3.0
		50.0	53.37 ± 0.64	98.8 ± 1.3
Marmara Denizi İstanbul Bölgesi deniz suyu	U(VI)	0	5.13 ± 0.59	-
		25.0	30.54 ± 0.80	101.7 ± 3.2
		50.0	56.19 ± 0.88	102.1 ± 1.7
Yozgat Sorgun Bölgesi kaplıca suyu	U(VI)	0	ND *	-
		25.0	25.59 ± 0.81	102.4 ± 3.2
		50.0	50.53 ± 0.76	101.1 ± 1.5

* Tayin edilmedi.

9.3.10. SRM Analizi

TMDA 64, SRM numunesinden 40 mL 4 paralel alınarak optimum şartlarda zenginleştirme uygulandı. Elde edilen sonuçların sertifikalı değerlerle karşılaştırması Tablo 9.20'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere U(IV) elementi için bulunan değerle sertifikalı değer uyum içindedir ve geri kazanma değeri % 98.7 olarak bulunmuştur.

Tablo 9.20. SRM analiz sonuçları.

Analit	Metal derişimi (µg/L)		
	Sertifikalı değer	Bulunan değer *	
	TMDA 64	TMDA 64	% GK
U(VI)	138.0 ± 2.5	136.2 ± 5.8	98.7

* %95 Güvenle, ($\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$), N =4.

9.3.11. Tekrarlanabilirlik

50 mL'lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre PAMSA hidrojelleri kullanılarak yöntemin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Sonuçlar Tablo 9.21'de görülmektedir

Tablo 9.21. Yöntemin tekrarlanabilirliği.

	%BSS*
U(IV)	1.6

*Bağıl Standart Sapma, N = 7

9.3.12. Kapasite çalışması

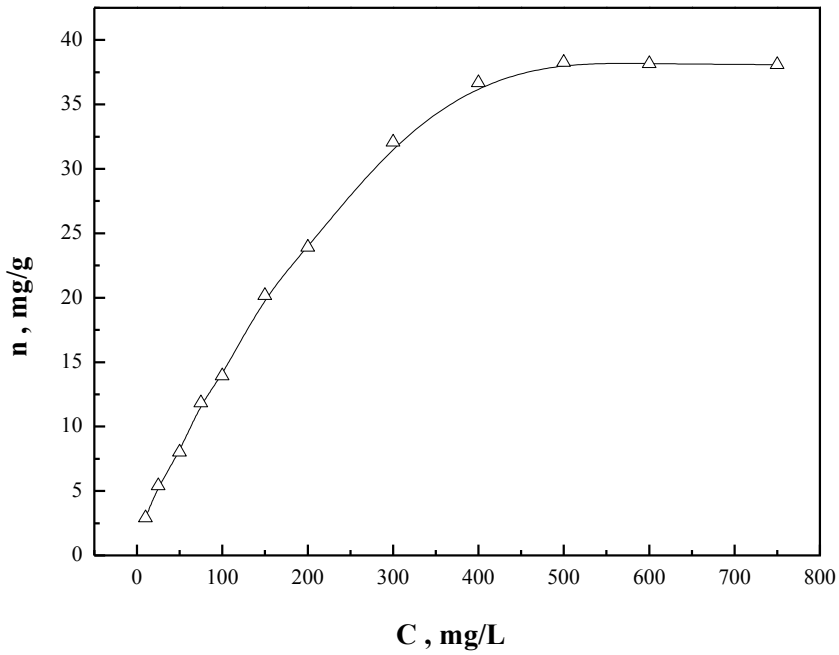
U(IV) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

50 mL'lik çözeltideki elementin artan derişimlerine göre 1 g reçinenin şelatlaştırdığı U(IV) miktarı Tablo 9.22'de görülmektedir.

Tablo 9.22. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(IV) miktarı.

C, mg/L	10	25	50	75	100	150	200	300	400	500	600	750
n ±*SD*, mg/g	2.90 ± 0.17	5.39 ± 0.24	8.01 ± 0.25	11.83 ± 0.26	13.94 ± 0.17	20.16 ± 0.14	23.92 ± 0.28	32.07 ± 0.28	36.69 ± 0.36	38.25 ± 0.21	38.17 ± 0.29	38.09 ± 0.24

U(IV) için çalışılan adsorpsiyon izotermi Şekil 9.18'de görülmektedir.

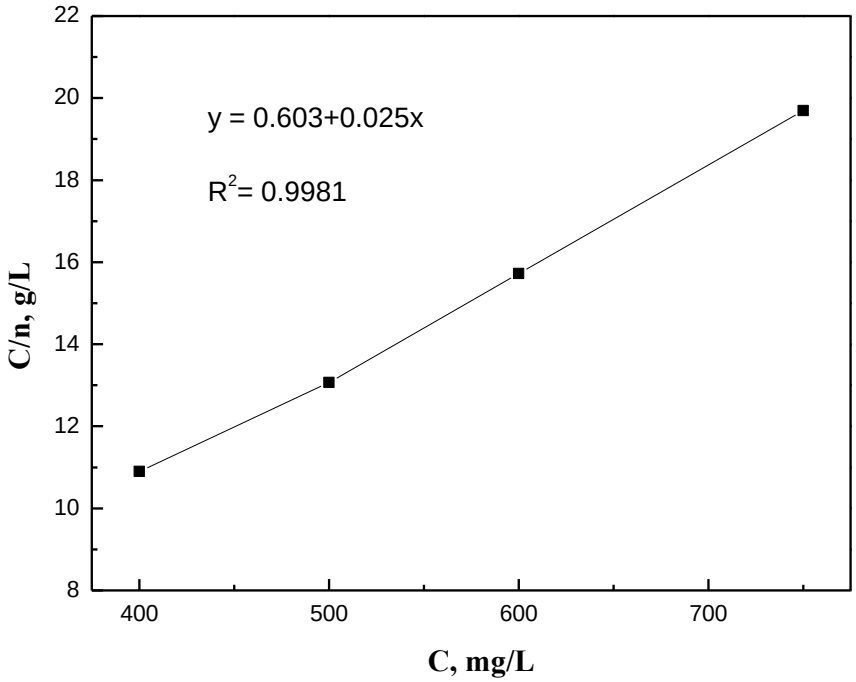


Şekil 9.18. U(IV) elementinin adsorpsiyon izotermi

Grafik Langmuir izotermiyle uyumludur. Langmuir doğrusu Şekil 9.19'da verilmiştir. PAMSA hidrojeli için U(IV) adsorpsiyon kapasitesi 39.49 mg/g olarak bulundu.

Tablo 9.23. U(IV) metali için Langmuir doğrusu.

C, mg/L	400	500	600	750
C/n, g/L	10.90	13.07	15.72	19.69



Şekil 9.19. U(IV) metali için Langmuir doğrusu.

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

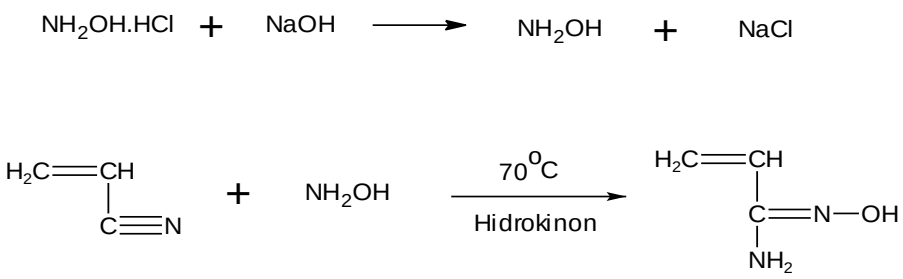
Adsorpsiyon kapasitesi; $n_m = 1/b$**,** n_m **= 1/0.02532= 39.49 mg/g**

Bağlanma denge sabiti; K = **0.042 L/mg**

10. BÖLÜM

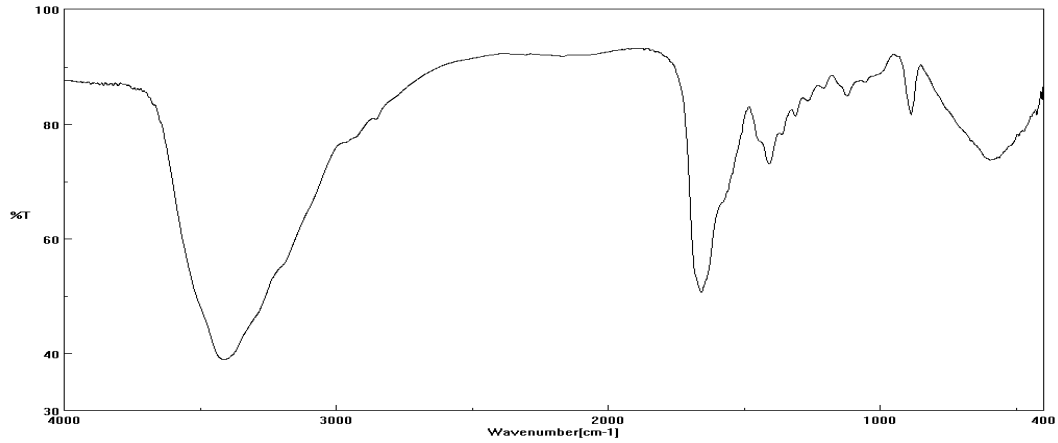
URANİL (UO_2^{2+}) BASKILI POLİ(AKRİLAMİDOKSİM-CO-METAKRİLİK ASİT-CO-DİVİNİLBENZEN) (PAMAD-U) POLİMERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

10.1. Akrilamidoksim Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu



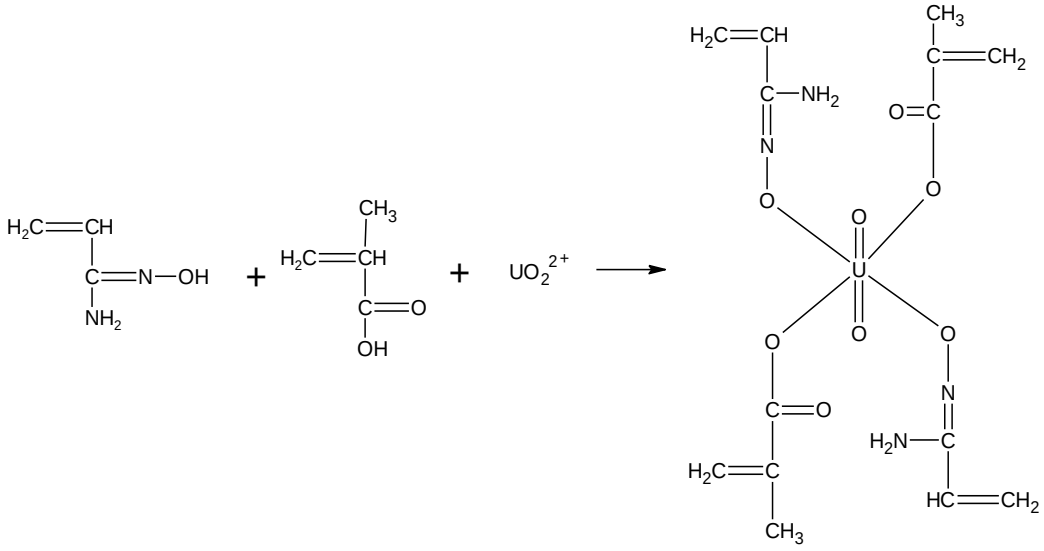
Şekil 10.1. Akrilamidoksim monomerinin sentez reaksiyonu.

0.3 mol, 20.8 g hidroksilamin hidroklorür ($NH_2OH{\cdot}HCl$) 100 ml metanolde çözüldü. Üzerine 10 mL saf suda çözülen 12.0 g sodyum hidroksit ilave edildi. Oluşan tuz süzülerek ayrıldı ve serbest hidroksilamin üzerine 0.3 mol akrilonitril ve molce %1 oranında hidrokinon ilave edildi. 60 °C'de 6 saat karıştırıldı. Kahverengi çözelti 1,4-dioksanda çöktürüldü ve oluşan akrilamidoksim süzülerek kurutuldu. Şekil 10.1'de sentez reaksiyonu verilen akrilamidoksim monomerinin FT-IR spekturumu Şekil 10.2'de görülmektedir. C_3H_7NO, 86 g/mol, IR (KBr, cm^{-1}): 3282, 3191 (NH_2); 2963, 2851 (C-H, alifatik); 1655, 1566 (C=N, C=C alken); 886 (N-O).



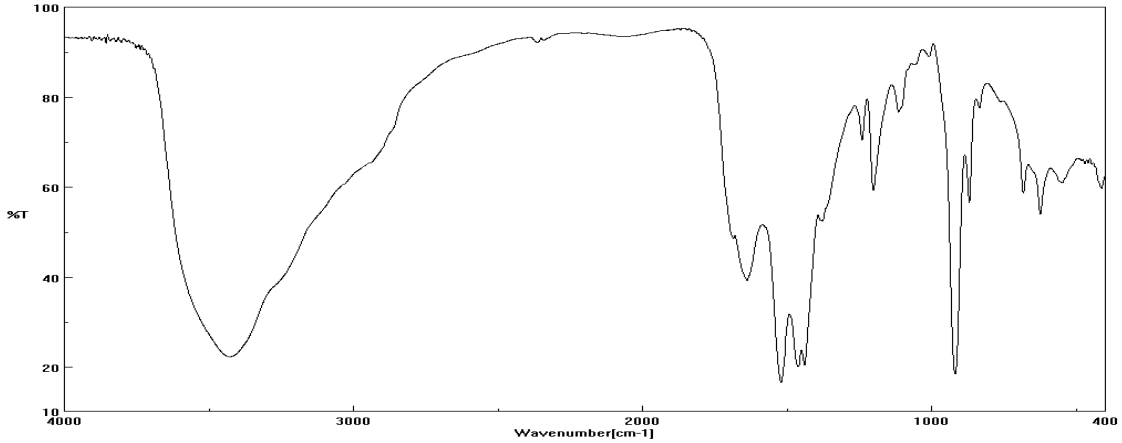
Şekil 10.2. Akrilamidoksim monomerinin FT-IR spektrumu.

10.2. Uranyum Akrilamidoksim Metakrilik Asit Kompleks Monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu



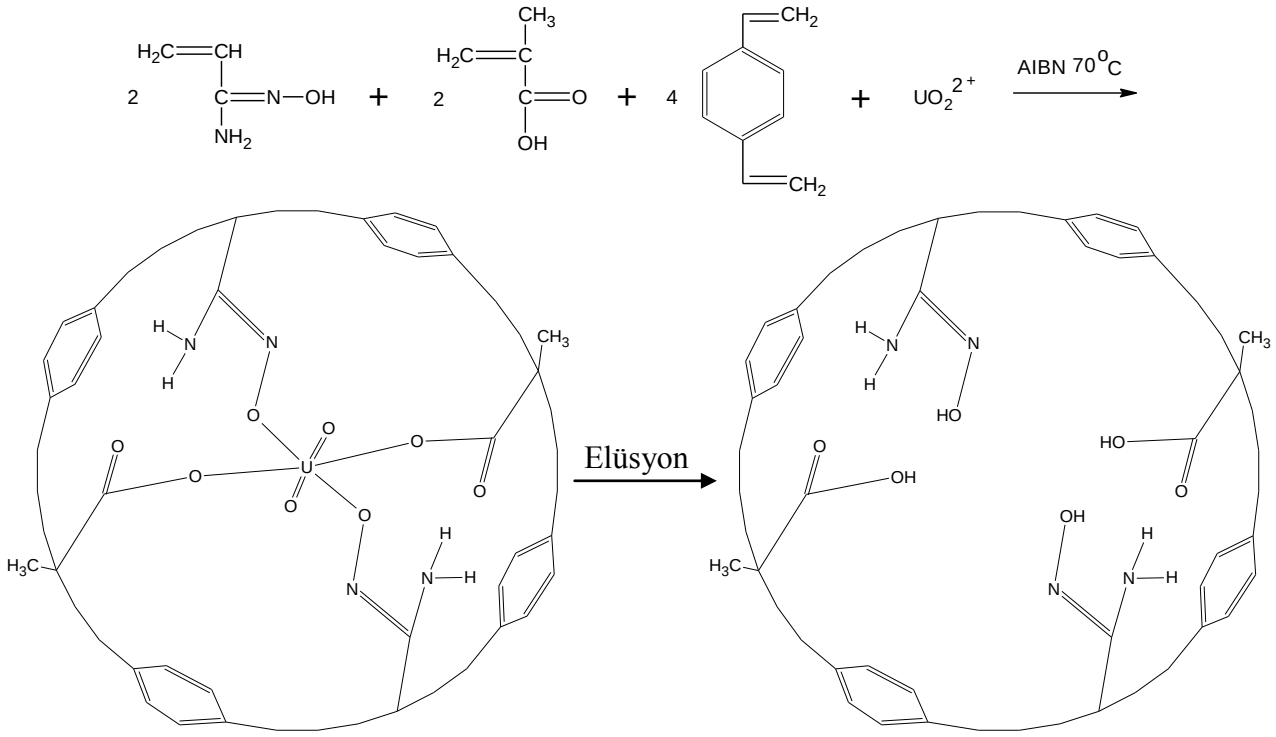
Şekil 10.3. Uranyum akrilamidoksim metakrilik asit kompleks monomerinin sentezi.

0.25 g (2.9×10^{-3} mol) akrilamidoksim 20 mL etanol:su (3:1) karışımında çözüldü ve 0.25 ml (2.9×10^{-3} mol) metakrilik asit eklendi ve üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 0.616 g (1.45×10^{-3} mol) $UO_2(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ ilave edildi ve 2 saat karıştırıldıktan sonra oluşan kompleks süzülerek kurutuldu. Şekil 10.3'de sentez reaksiyonu verilen kompleks monomerin FT-IR spekturumu Şekil 10.4'de görülmektedir. IR (KBr, cm^{-1}): 3245, 3101 (NH_2); 2928 (C-H, alifatik); 1686 (C=O, ester); 1638, 1521 (C=N, C=C, alken); 1201 (C-O, ester); 919 (U-O); 870 (N-O).



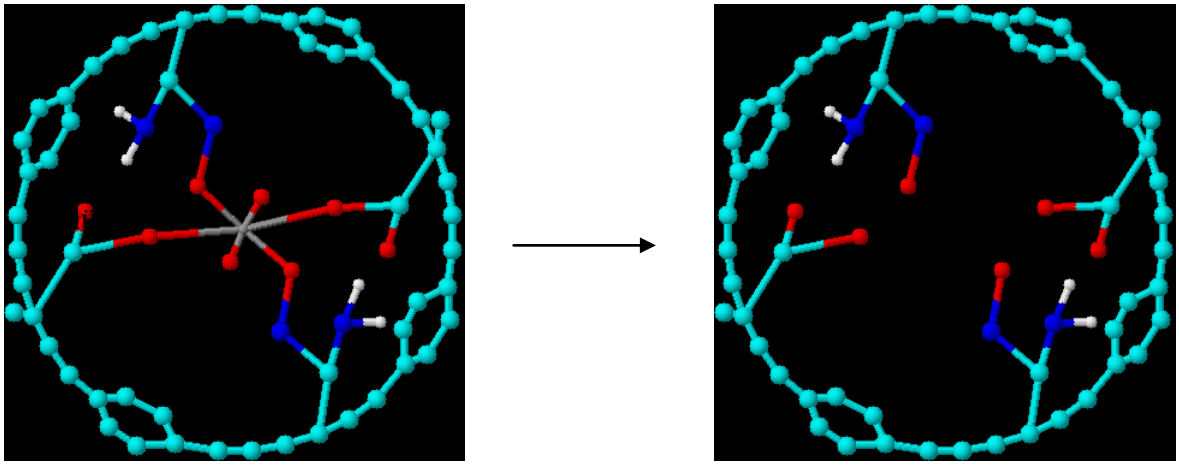
Şekil 10.4. Uranyum akrilamidoksim metakrilik asit kompleks monomerinin FT-IR spektrumu.

10.3. Uranil (UO_2^{2+}) Baskılı Poli(Akrilamidoksim-co-Metakrilik Asit-co-Divinilbenzen) (PAMAD-U) Polimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu



PAMAD-U PAMAD

Şekil 10.5. Uranil (UO_2^{2+}) baskılı poli(akrilamidoksim-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PAMAD-U) polimerinin sentez reaksiyonu.



PAMAD-U PAMAD

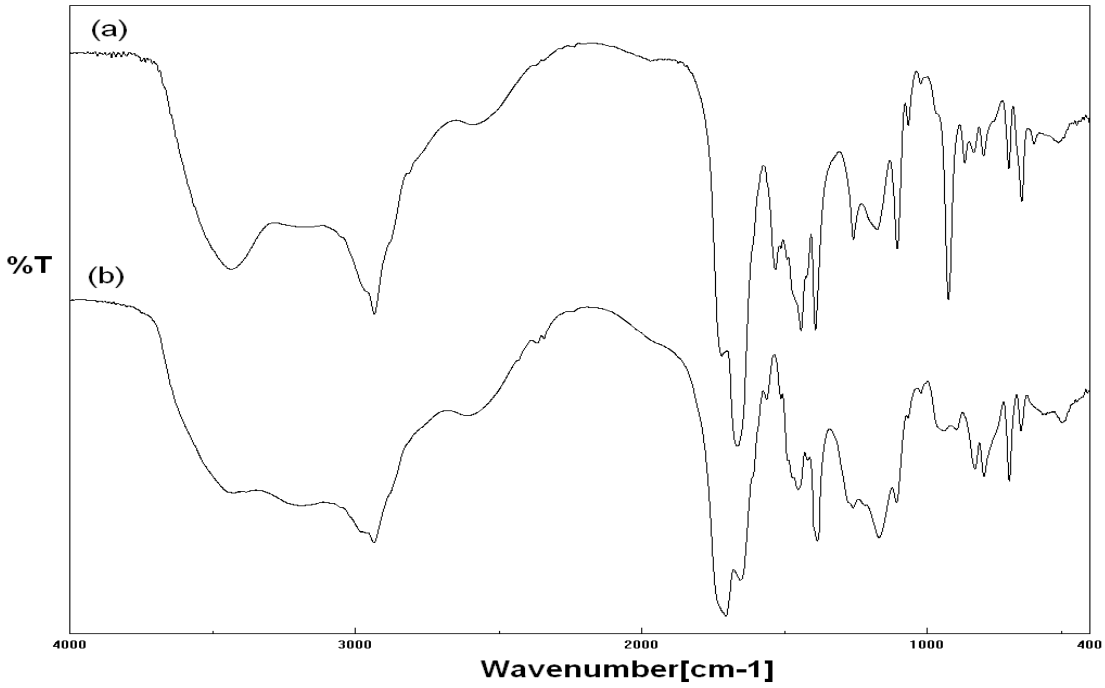
Şekil 10.6. Uranil (UO_2^{2+}) baskılı poli(akrilamidoksim-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PAMAD-U) ACDLAB programı ile yapısı çizilen polimerinin üç boyutlu görünümü.

0.25 g (2.9×10^{-3} mol) akrilamidoksim, 15 mL N,N'-dimetilformamid (DMF)'de çözüldü ve üzerine 0.25 ml (2.9×10^{-3} mol) metakrilik asit ve 0.4 mL divinil benzen ilave edilerek karıştırıldı. 0.3 g (1.45×10^{-3} mol) $UO_2(CH_3COO)_2.2H_2O$ 5 mL DMF'de çözülerek karışımın üzerine eklendi. Polimerizasyon tüpüne alınan karışım üzerine molce %1 mol oranında AIBN ilave edilip 5 dk. N_2 geçirilerek kapağı kapatıldı ve 70 ^oC'de 24 saat bekletildi. Oluşan katı uranil (UO_2^{2+}) baskılı poli(akrilamidoksim-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PAMAD-U) polimeri 40 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu. Daha sonra çözücüsünde sıcakta yıkanıp arkasından saf su ile yıkandı. Şekil 10.5'de sentez reaksiyonu ve Şekil 10.6'da üç boyutlu görünümü verilen baskılı PAMAD-U polimerinin FT-IR spekturumu Şekil 10.7a'da ve elüe edilmiş yapının FT-IR spekturumu Şekil 10.7b'de verildi.

Şekil 10.7a: IR (KBr, cm^{-1}); 3221, 3131 (NH_2); 2967, 2933 (C-C, alifatik); 1716 (C=O, ester); 1662 (C=N); 1254 (C-O, ester); 921 (U-O); 863 (N-O).

Şekil 10.7b: IR (KBr, cm^{-1}); 3194 (NH_2); 2984, 2934 (C-C, alifatik); 1701 (C=O, ester); 1651 (C=N); 1255 (C-O, ester); 892 (N-O).

FT-IR spektrumları incelendiğinde 921 cm^{-1}'de gözlenen uranyuma ait U-O bandının asitle elüe edildikten sonra kaybolduğu görüldü.



Şekil 10.7. a) PAMAD-U baskılı polimerinin FT-IR spektrumu.
b) Elüe edilmiş PAMAD baskılı polimerinin FT-IR spektrumu.

Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonu amacı ile alınan elementel analiz sonuçları Tablo 10.1'de verildi. Bu sonuçlara göre hesaplanan değerlerle bulunan değerlerin birbiri ile uyumu ve özellikle yapıya uranyum girdiğinde %C/H/N oranlarının azalması ve yapıdan uranyumun çıkması ile bu oranların artması sentezlenen ürünlerin oluşumunu desteklemektedir.

Tablo 10.1. Elementel analiz sonuçları.

		%C	**%H**	**%N**
Akrilamidoksim monomeri	Bulunan	40.76	6.87	31.23
	Hesaplanan	41.85	7.02	32.54
Uranyum akrilamidoksim metakrilik asit kompleksi	Bulunan	26.54	4.27	8.36
	Hesaplanan	27.37	3.94	9.12
PAMAD-U baskılı polimeri	Bulunan	55.22	5.71	5.28
	Hesaplanan	57.14	5.68	4.94
Elüe PAMAD baskılı polimeri	Bulunan	75.88	7.96	7.03
	Hesaplanan	74.97	7.46	6.48

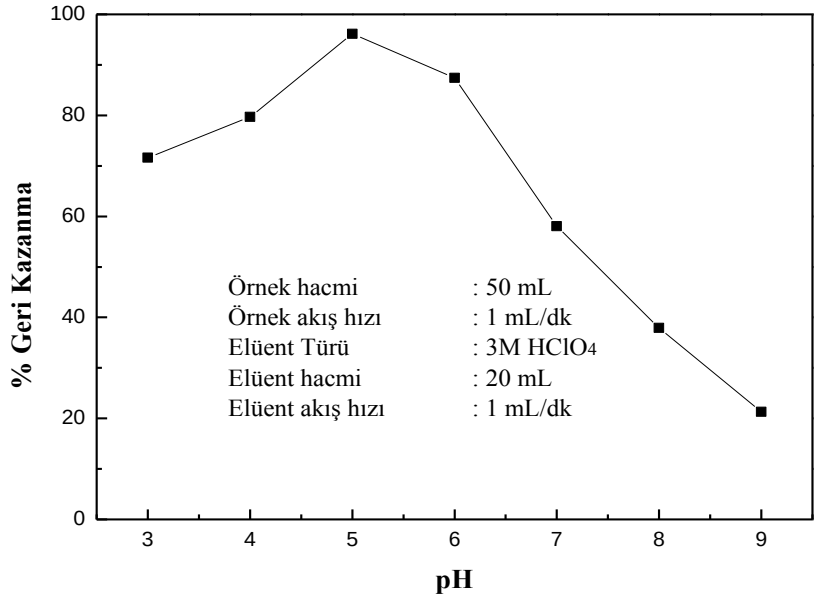
10.4. Uranil (UO_2^{2+}) Baskılı Poli(Akrilamidoksim-co-Metakrilik Asit-co-Divinilbenzen) (PAMAD-U) Baskılı Polimerinin Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı

10.4.1. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.01 mg uranyum içeren model çözeltiler değişik pH değerlerinde tamponlanarak (asidik bölge için: $NaCH_3COO/CH_3COOH$, bazik bölge için: NH_3/NH_4Cl) hazırlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi. 20 mL 3 M $HClO_4$ ile 1 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 10.2'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanma değeri pH 5'de elde edildi.

Tablo 10.2. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi (N=3).

pH	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
% Geri kazanma	71.6 ± 1.9	79.7 ± 2.4	96.1 ± 0.6	87.4 ± 1.1	58.1 ± 1.0	37.9 ± 1.1	21.3 ± 1.9



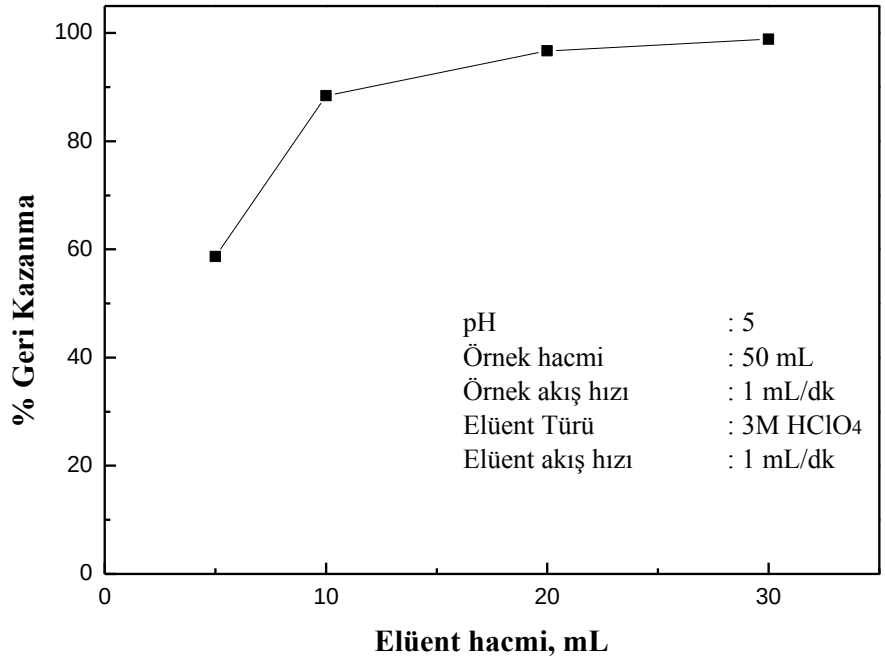
Şekil 10.8. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi.

10.4.2. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.01 mg uranyum içeren model çözeltiler, $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak pH 5'e tamponlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik hacimlerde 3 M $HClO_4$ ile 1 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 10.3'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanma değeri 20 mL elüent ile elde edildi.

Tablo 10.3. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi (N=3).

Elüent hacmi, mL	**5**	**10**	**20**	**30**
% Geri kazanma	58.7 ± 0.9	88.4 ± 0.76	96.7 ± 0.7	98.8 ± 2.0



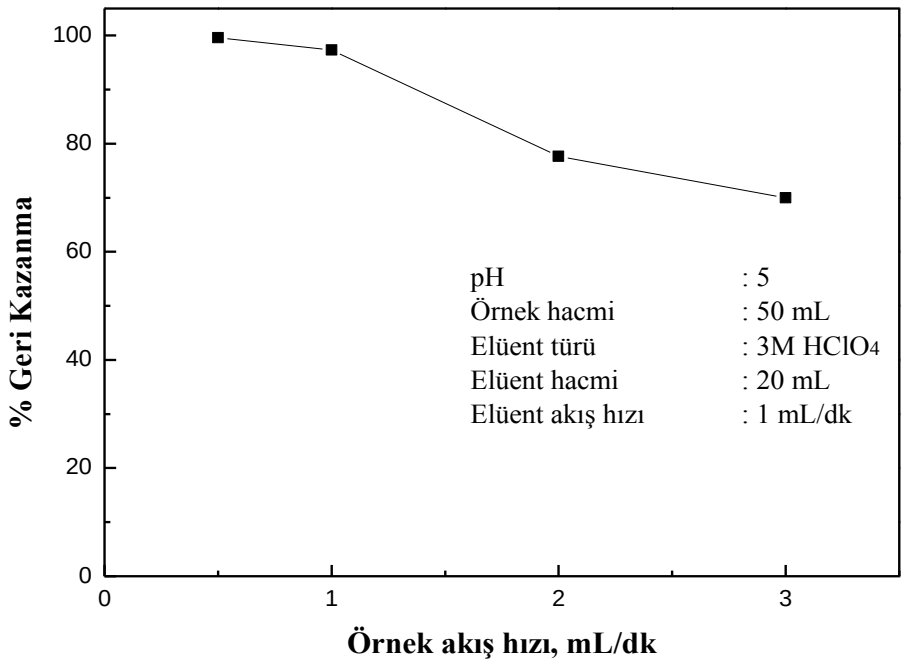
Şekil 10.9. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi.

10.4.3. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.01 mg uranyum içeren model çözeltilerin pH'ları, $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak 5'e ayarlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızları ile kolondan geçirildi ve 20 ml hacminde 3 M $HClO_4$ ile 1 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 10.4'de verilmiştir. Uranyum için en uygun geri kazanma değeri 1 mL/dk olarak belirlendi.

Tablo 10.4. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek akış hızının etkisi (N=3).

Örnek akış hızı, mL/dk	**0.5**	**1.0**	**2.0**	**3.0**
% Geri kazanma	99.6 ± 0.7	97.3 ± 0.7	77.7 ± 1.8	70.0 ± 1.8



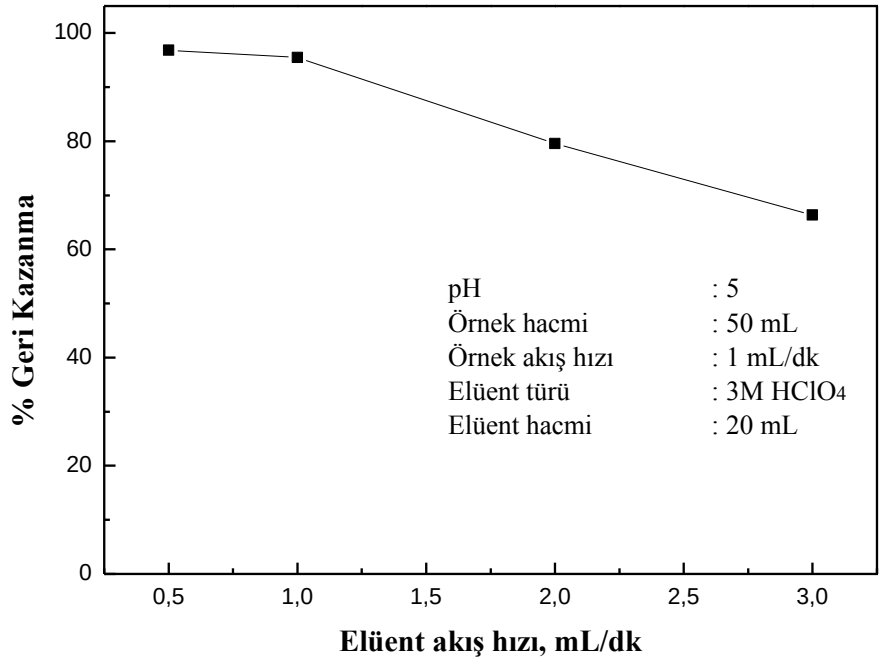
Şekil 10.10. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değeri üzerine örnek akış hızının etkisi.

10.4.4. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızının Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.01 mg uranyum içeren model çözeltiler, $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak pH 5'e tamponlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 ml hacminde 3 M $HClO_4$ ile değişik akış hızlarında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 10.5'de verilmiştir. Uranyumun kantitatif olarak geri kazanılması için en uygun elüent akış hızı 1 mL/dk olarak belirlendi.

Tablo 10.5. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi (N=3).

Elüent akış hızı, mL/dk	**0.5**	**1.0**	**2.0**	**3.0**
% Geri Kazanma	96.8 ± 2.7	95.5 ± 2.7	79.5 ± 0.8	66.4 ± 2.8



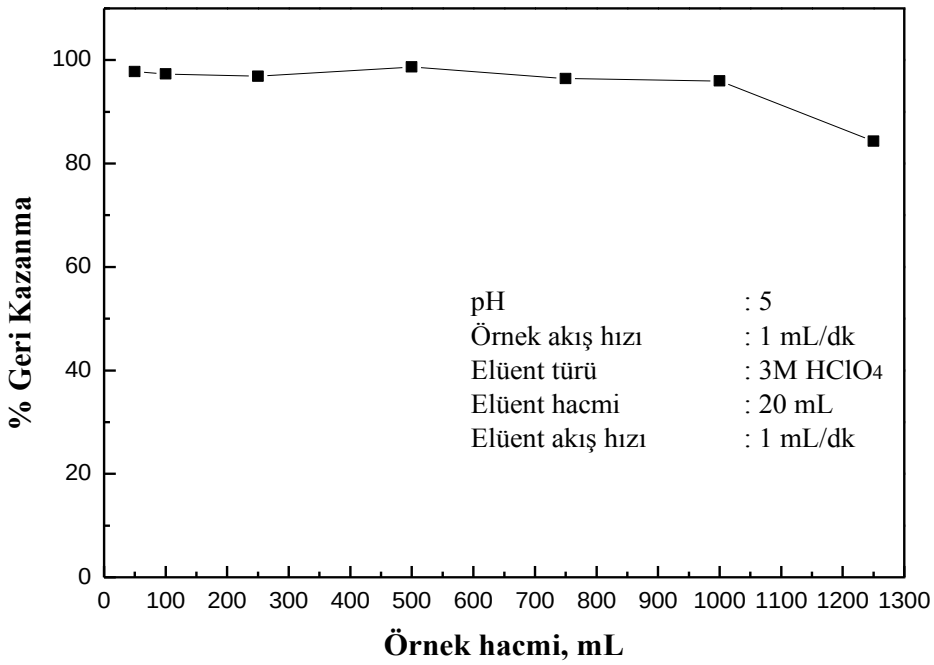
Şekil 10.11. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi.

10.4.5. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan farklı hacimlerde 0.01 mg uranyum içeren model çözeltilerin pH'ları, $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak 5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacminde 3 M $HClO_4$ ile 1 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 10.6'da verilmiştir. 1000 mL örnek hacmine kadar uranyum için geri kazanma değerleri kantitatif olarak elde edildi. Zenginleştirme faktörü 37.5 olarak belirlendi.

Tablo 10.6. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi (N=3).

Örnek hacmi, mL	**50**	**100**	**250**	**500**	**750**	**1000**	**1250**
% Geri kazanma	97.7 ± 0.8	97.3 ± 2.0	96.9 ± 2.3	98.6 ± 2.0	96.4 ± 4.1	96.0 ± 3.4	84.3 ± 2.8



Şekil 10.12. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi.

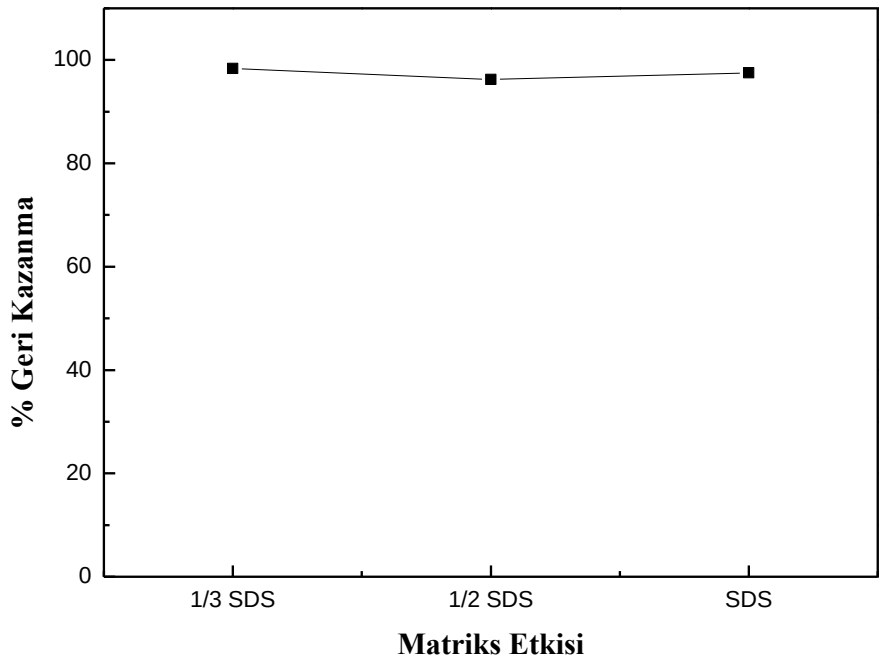
10.4.6. Uranyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi

Sentetik deniz suyu (SDS) hazırlanması ve aynı anda içerdiği iyonların derişimleri Bölüm 8.2.6'da verilmişti.

Uranyumun geri kazanma verimine matriks bileşenlerinin etkisini incelemek amacıyla bileşimi bilinen sentetik deniz suyu kullanılarak 100 mL hacminde 0.01 mg uranyum içeren model çözeltiler hazırlandı ve $NaCH_3COO/CH_3COOH$ tampon çözeltisi kullanılarak pH'ları 5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL 3 M $HClO_4$ ile 1 mL/dk akış hızında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 10.7'de verilmiştir.

Tablo 10.7. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine sentetik deniz suyu matriksinin etkisi (N=3).

Matriks bileşimi	**1/3 SDS**	**1/2 SDS**	**SDS**
% Geri kazanma	98.3 ± 0.7	96.3 ± 2.2	97.5 ± 3.3



Şekil 10.13. PAMAD-U polimeri ile uranyumun geri kazanma değerleri üzerine sentetik deniz suyu matriksinin etkisi.

10.4.7. Gözlenebilme Sınırı

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırını incelemek amacıyla hazırlanan model çözeltiler, PAMAD-U dolgulu kolondan geçirilip zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 10.8'de görülmektedir. Gözlenebilme sınırı değerleri x = $\bar{x}_{kör}$ + 3$SD_{kör}$ formülü zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı.

Tablo 10.8. Uranyum(VI) için gözlenebilme sınırı (DL).

Analit	DL, [($X_{ort.}$ + 3 SD)/ZF], μg/L	N
U (IV)	1.08	20

10.4.8. Örnek Uygulaması

Ege Denizi İzmir Bölgesinden, Marmara Denizi İstanbul Bölgesinden ve Yozgat Sorgun Bölgesi kaplıca suyundan örnek alma kurallarına uygun olarak alınıp asitlendirilen su örnekleri, membran filtre ile filtre edildikten sonra uranyumun ayırma ve zenginleştirilmesi gerçekleştirildi ve tayini yapıldı. Bu amaçla 1000 mL hacminde 4 paralel çalışma yapıldı ve yöntemin geri kazanma uygulamasının yapılabilmesi amacı ile 0.01 mg ve 0.02 mg uranyum ilave edilerek geri kazanım değerleri belirlendi (Tablo 10.9).

Tablo 10.9. Su örneklerinde uranyum tayini ve geri kazanma değerleri (N=4).

Örnek	Analit	Eklenen, µg/L	Bulunan, µg/L	% GK
Ege Denizi İzmir Bölgesi deniz suyu	U(VI)	0	4.03 ± 0.23	-
		10	13.67 ± 0.20	96.4 ± 2.0
		20	23.51 ± 0.34	97.4 ± 1.7
Marmara Denizi İstanbul Bölgesi deniz suyu	U(VI)	0	5.09 ± 0.25	-
		10	14.83 ± 0.33	97.4 ± 3.3
		20	24.57 ± 0.34	97.4 ± 1.7
Yozgat Sorgun Bölgesi kaplıca suyu	U(VI)	0	2.45 ± 0.23	-
		10	12.54 ± 0.33	100.8 ± 3.3
		20	22.31 ± 0.28	99.3 ± 1.4

10.4.9. SRM Analizi

TMDA 70 ve TMDA 64, SRM numunelerinden 50'şer mL alınarak 200 mL'ye seyreltildi ve 50 mL'si alınarak optimum şartlarda katı faz içeren kolondan geçirilen örnekler daha sonra, 1 mL/dk elüent akış hızında ve 20 mL 3 M $HClO_4$ ile elüe edildi. 4 Paralel çalışma yapıldı. Elde edilen sonuçların sertifikalı değerlerle karşılaştırması Tablo 10.10'da verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere U(IV) elementi için bulunan değerler sertifikalı değerlerle uyum içindedir ve geri kazanma değerleri %95.0 ve %100.0 olarak bulunmuştur.

Tablo 10.10. SRM analizi

Analit	Derişim (µg/L)					
	Sertifikalı değer		Bulunan değer *			
	TMDA 70	TMDA 64	TMDA 70	% GK	TMDA 64	%GK
U(VI)	55.8 ± 0.79	138.0 ± 2.5	53.0 ± 3.9	95.0	138.0 ± 7.4	100.0

* %95 Güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N =4.

10.4.10. Tekrarlanabilirlik

50 mL'lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre PAMAD-U dolgulu kolondan geçirilerek yöntemin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Sonuçlar Tablo 10.11'de görülmektedir.

Tablo 10.11. Yöntemin tekrarlanabilirliği.

	%BSS*
U(IV)	1.4

* Bağıl Standart Sapma, N = 7

10.4.11. Kapasite çalışması

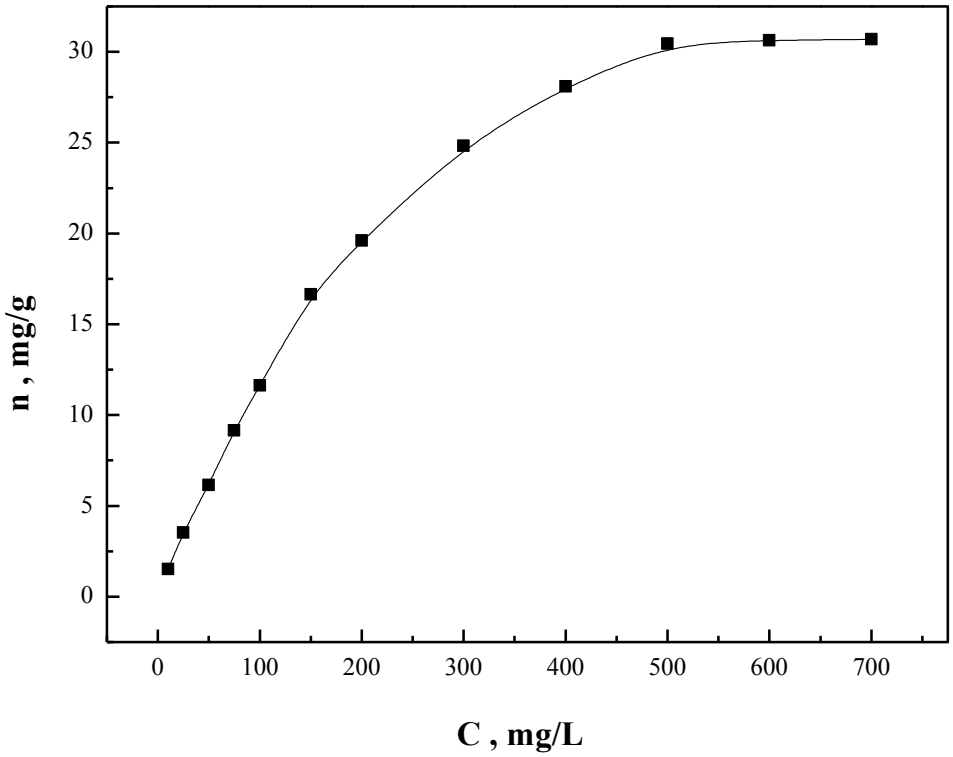
U(IV) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

50 mL lik çözeltideki elementin artan derişimlerine göre 1 g reçinenin şelatlaştırdığı U(IV) miktarı Tablo 10.12'de görülmektedir.

Tablo 10.12. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(IV) miktarı.

C, mg\L	10	25	50	75	100	150	200	300	400	500	600	700
n ±*SD*, mg/g	1.51 ± 0.01	3.52 ±0.04	6.14 ±0.05	9.16 ±0.07	11.64 ±0.20	16.65 ±0.36	19.61 ±0.19	24.82 ±0.42	28.09 ±0.19	30.44 ±0.29	30.63 ±0.34	30.70 ±0.29

U(IV) için çalışılan adsorpsiyon izotermi Şekil 10.14'de görülmektedir.

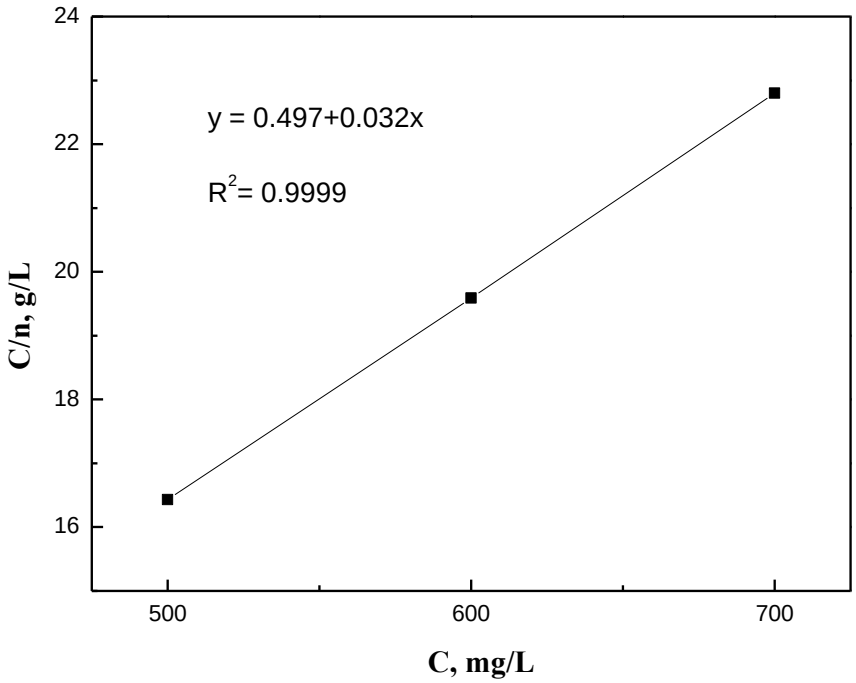


Şekil 10.14. U(IV) iyonu için adsorpsiyon izotermi.

Grafik Langmuir izotermiyle uyumludur. Langmuir doğrusu Şekil 10.15'de ve U(IV)'un artan derişimlerine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları Tablo 10.13'de gösterilmiştir;

Tablo 10.13. U(IV) için Langmuir doğrusu.

C, mg/L	500	600	700
C/n, g/L	16.43	19.59	22.80



Şekil 10.15. U(IV) için Langmuir doğrusu.

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

Adsorpsiyon kapasitesi: $n_m = 1/b$**,** n_m **=** $1/0.03185$ = **31.4 mg/g**

Bağlanma denge sabiti: K = **0.064 L/mg**

11. BÖLÜM

TARTIŞMA ve SONUÇ

Literatür araştırmaları sonucunda amidoksim grubu içeren adsorbanların uranyumun katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirmesinde kullanımları görülmektedir. Amidoksim grubunun yanında, şelat yapma özelliğine sahip donör atomlar bulunduran hidrofilik gruplar ve iyon değiştirme özelliğine sahip katyon değiştirici gruplar bulunduğunda uranyumun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmektedir.

Tez çalışmasında fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden oldukça farklı aşağıda belirtilen üç yeni polimerler sentezlendi ve karakterize edildi.

1. *Poli(akrilamidoksim-co-(1-(2-piridilazo)-2-naftil-2-metakrilat)-co-metakrilikasit (APM)* kopolimeri.
2. *Poli(akrilamidoksim-co-2-akrilamido-2-metil propan sülfonik asit) (PAMSA)* hidrojeli.
3. *Uranil (UO_2^{2+}) baskılı, poli(akrilamidoksim-co-metakrilik asit-co-divinilbenzen) (PAMAD-U)* polimeri.

Sentezlenen orijinal bileşikler FT-IR spektrometri ve elementel analiz gibi spektroskopik ve enstrümental teknikler kullanılarak karakterize edildi.

Bu polimerler arasında sentezlenen hidrojelin şişme özellikleri incelenerek en uygun şişme oranı için gerekli sentez şartları belirlendi. En yüksek şişme oranı (AN/AMPS) (70/30) oranında, 55 °C'de, %1.5 oranında potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) başlatıcısı ve %1.5 oranında N,N'-metilenbisakrilamit (BAAm)) kullanıldığında elde edildi. Hazırlanan jellerin ortam pH'sına göre şişme oranları incelendi ve pH'ya bağlı olarak şişme oranının değiştiği görüldü. En yüksek şişme oranları bazik pH'larda elde edildi.

Ayrıca şişme kinetiği ve şişme üzerine ortamın elektrolit miktarının etkisi incelendi. Bu amaçla saf su, çeşme suyu ve deniz suyundaki şişme oranları belirlendi. Ortamın elektrolit miktarı arttıkça şişme oranının azaldığı görüldü.

Yapılan çalışmalar sonucunda her bir polimerin uranyumun zenginleştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanımı araştırıldı ve bu amaçla gerekli parametreler incelenerek optimize edildi. Optimum şartlar Tablo 11.1'de verilmektedir.

Tablo 11.1. Geliştirilen yöntemler için belirlenen optimum deneysel parametreler.

Parametre	**APM polimeri**	**PAMSA hidrojeli**	**PAMAD-U baskılı polimeri**
pH	5	3	5
Elüent türü	3 M $HClO_4$	3 M $HClO_4$	3 M $HClO_4$
Elüent hacmi (mL)	20	20	20
Örnek akış hızı (mL/dk)	1	-	1
Örnek temas süresi (dk)	-	300	-
Elüent akış hızı (mL/dk)	1	-	1
Elüent temas süresi (dk)	-	120	-
Örnek hacmi (mL)	750	400	1000
Matriks etkisi (SDS)	SDS	SDS	SDS
Polimer miktarı (g)	0.3	-	0.25
Jel miktarı (g)	-	0.15	-

Sentezlenen polimerler adsorpsiyon kapasitesi, zenginleştirme faktörü, matriks etkisi yönünden kıyaslandı. Tablo 11.3'de verilen değerler incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesi PAMSA > PAMAD-U > APM sırası ile elde edildi. Zenginleştirme faktörü ve gözlenebilme sınırları incelendiğinde ise PAMAD-U > APM > PAMSA sırası ile elde edildi.

Tablo 11.2. Analitik performanslar.

Parametre	**APM polimeri**	**PAMSA hidrojeli**	**PAMAD-U baskılı polimeri**
Adsorpsiyon kapasitesi	24.2 mg/g	39.5 mg/g	31.4 mg/g
Zenginleştirme faktörü	37.5	20	50
Gözlenebilme sınırı	1.57 µg/L	2.82 µg/L	1.08 µg/L
Matriks etkisi	SDS	SDS	SDS

Ayrıca polimerlerin adsorpsiyon kapasiteleri, literatürde verilen bazı çalışmalarla kıyaslandığında yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları görüldü.

Tablo 11.3. Adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde mevcut değerlerle karşılaştırılması.

Adsorban	**U(VI) Adsorpsiyon kapasitesi mmol/g**	
8-Hidroksikinolin, Amberlite XAD-4	0.012	[87]
Suksinik Asit, Amberlite XAD-4	0.052	[88]
PAN-benzofenon	0.010	[89]
Diarilazobisfenol ile modifiye edilmiş aktif karbon	0.077	[90]
APM polimeri	0.102	Tez
PAMSA hidrojeli	0.166	Tez
PAMAD-U baskılı polimeri	0.132	Tez

Her bir polimer için optimum parametreler belirlendikten sonra optimum şartlarda deniz suyu ve kaplıca suyu örneklerine ve yöntemin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans göl suyu örneklerine uygulandı. Tablo 11.2'de elde edilen sonuçlar verildi.

Tablo 11.4. Gerçek örnek analizleri (µg/L).

Örnek	Bulunan µg/L		
	APM polimeri	**PAMSA hidrojeli**	**PAMAD-U baskılı polimeri**
Ege Denizi (İzmir)	4.14 ± 0.30	3.98 ± 0.52	4.03 ± 0.23
Marmara Denizi (İstanbul)	4.94 ± 0.28	5.13 ± 0.59	5.09 ± 0.25
Kaplıca suyu (Sorgun)	2.41 ± 0.31	ND *	2.45 ± 0.23
SRM TMDA-70 (göl suyu)	54.4 ± 1.4	-	53.0 ± 3.9
SRM TMDA-64 (göl suyu)	-	136.2 ± 5.8	138.0 ± 7.4

* Tayin edilemedi.

Tez çalışması boyunca defalarca kullanılan reçinelerin bozunmadan kalması sentezlenen polimerlerin yüksek kararlılıkta olduğunu göstermektedir.

Bu sonuçlara göre günümüzde büyük bir öneme sahip olan uranyumun adsorpsiyonunda başarıyla uygulanabilecek üç farklı polimer sentezlendi ve her biri karakterize edildi. Polimerlerin katı faz ekstraksiyonunda kullanımı için gerekli bütün analitik parametreler incelendi ve farklı örneklerin analizinde kullanıldı. Ayrıca yöntemlerin doğruluğunu tespit etmek amacı ile katkılı göl suyu (SRM) örneklerine geliştirilen yöntemler başarıyla uygulandı.

Bu çalışma sonucunda uranyum tayini veya uranyum adsorpsiyonu için örnekteki uranyum derişimi veya matriks ortamına göre polimer seçilebilir ve kullanılabilir. Kısaca *"uygun örneğe uygun polimer"* seçimi yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Chandra, R., Rustgi, R., Biodegredable polymers, Prog. Polym. Sci., 23, 1273-1355, 1998.
2. Landaburu-Aguirre, J. et al., Applicability of membrane technologies for the removal of heavy metals, Euromembrane, 200, 272-273, 2006.
3. Metilda, P. et al., Ion imprinted polymer based sensor for monitoring toxic uranium in environmental samples, Anal. Chim. Acta, 582, 147-153, 2007.
4. Suzuki, M. et al., An Artificial muscle of polyvinyl alcohol hydrogel composites, Biorheology, 23(3), 274-274, 1986.
5. Zhou, H. Y. et al., Effect of molecular weight and degree of chitosan deacetylation on the preparation and characteristics of chitosan thermosensitive hydrogel as a delivery system, Carbohyd. Polym., 73, 265-273, 2008.
6. Kundakçı, S., Akrilamid içeren polimerik hidrojel/kil kompozitlerin hazırlanışı, şişme karakterizasyonları ve yüzeye soğurum özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 2006.
7. Odian, G., Principles of Polymerization,1-3, John Wiley & Sons, New York, 1991.
8. Coşkun, R., Soykan, C., Saçak, M., Adsorption of copper(II), nickel (II), cobalt (II), ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monoomer mixture grafted poly(ethylene terephtalate) fiber, Sep. Purif. Technol., 49, 107-114, 2006.
9. Pramanik, S. et al., Seperation and determination of some metal ions on new chelating resins containing N, N donor sets, Anal. Chim. Acta, 556, 430-437, 2006.
10. Hazer, O., Soykan, C., Kartal, Ş., Synthesis and swelling behavior analysis of poly(acrylamidoksime-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) hydrogels J. Macromol . Sci. A - Pure Appl. Chem., 45, 45-51, 2008.
11. Döker, S., ve ark., Recovery and pre-concentration of gold onto poly (N-(hydroxymethyl)methacrylamide)-1-allyl-2-thiourea) hydrogels synthesized by gamma radiation, Microchem. J., 84, 80-87, 2006.
12. Rao, P. T., Kala, R., Daniel, S., Metal ion-imprinted polymers - Novel materials for selective recognition of inorganics, Anal. Chim. Acta, 578, 105-116, 2006.

13. Birlik, E., ve ark., Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction, Anal. Chim. Acta, 565, 145-151, 2006.

14. Gürellier, R., Sularda düşük derişimde bulunan uranyumun polimerik adsorbanla tutulmasının kinetik incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2004.

15. Nogami, M. et al., Adsorption behavior of amidoxime resin for seperating actinide elements from carbonate solutions, J. Alloy. Compd., 374, 269-271, 2004.

16. Zhang, A., Uchiyama, G., Asakura, T., pH effect on the uranium adsorption from seawater by a macroporous fibrous polymeric material containing amidoxime chelating functional group, React. Funct. Polym., 63, 143-153, 2005.

17. Choi, S. H. et al., Adsorption of uranium ions by resins with amidoxime and amidoxime/corboxyl group prepared by radiation-induced polymerization, Radiat. Phys. Chem., 67, 387-390, 2003.

18. Khan, M. H., Warwick, P., Evans, N., Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid, Chemosphere, 63, 1165-1169, 2006.

19. Türk Dil Kurumu, Ankara, Türkiye,

http://www.tdk.gov.tr/TR/SozBul.aspx?F6E10F8892433CFFAAF6AA849816B2EF4376734BED947CDE&Kelime=polimer, Mayıs, 2008.

20. Muhammet, U., 2-[4-Asetilfenoksi]-2-okso etil metakrilat monomerinin ve polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 2007.

21. Saçak, M., Polimer Teknolojisi, 1-3, 142-166, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.

22. Saçak, M., Polimer Kimyası, 1-3, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.

23. Barım, G., Poli(metakrilat) içerikli bazı polimer-polimer karışımlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2004.

24. Kara, A., Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve İyon Seçimliliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2004.

25. Coşkun, M. F., 3-(N-Ftalimido)-2-Hidroksipropil Metakrilat homopolimerinin sentezi, bozunması ve ticari polimerlerle karışabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2002.

26. Deniz, S., Poli(Üretan-b-Akrilat) yapısında kopolimerlerin sentezi ve membran olarak kullanılabilme olanaklarının incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2002
27. Beşergil, B., Polimer Kimyası,11-28, Gazi Kitabevi Ankara, 2003.
28. Ferreira, S. L. C., et al., Nickel determination in saline matrices by ICP-OES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN, Talanta, 48, 1173-1177, 1999.
29. Tokalıoğlu, Ş., Oymak, T., Kartal, Ş., Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel, Anal. Chim. Acta, 511, 255-260, 2004.
30. Tokalıoğlu, Ş., Kartal, Ş., Elçi, L., Determination of trace metals in waters by FAAS after enrichment as metal-HMDTC complexes using solid phase extraction, B. Kor. Chem. Soc., 23, 693-698, 2002.
31. Saraçoğlu S., Elçi L., Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry, Anal. Chim. Acta, 452, 77-83, 2002.
32. Seyhan, S., Merdivan, M., Demirel N., Use of o-phenylene dioxydiacetic acid impregnated in Amberlite XAD resin for separation and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV), J. Hazard. Mater., 152, 79-84, 2008.
33. Osaki, S., Osaki, T., Takashima, Y., Determination of chromium(VI) in natural waters by the sorption of chromium-diphenilcarbazone with XAD-2 resin, Talanta, 30, 683-686, 1983.
34. Hazer, O., Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
35. Benamor M. et al., Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant, Sep. Purif. Technol., 59, 74-84, 2008.
36. Malcik, N. et al., Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing, Sensor Actuat. B - Chem., 53, 211-221, 1998.
37. Abou-El-Sherbini K. et al., Seperation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(II, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylamidine, Talanta, 58, 289-300, 2002.

38. Kenawy, M.M. et al., Determination by AAS of some trace heavy metal ions in some natural and biolojical samples after their preconcentration using newly chemical modified chloromethylated polystyrene-PAN (Ion-Exchanger), Anal. Sci., 16, 493-500, 2000.
39. Singh, B.N., Maiti, B., Separation and preconcentration of U(VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxyquinoline, Talanta, 69, 393–396, 2006.
40. Çekiç, S.D., Filik, H., Apak, R., Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the seperation and preconcentration of heavy metal(II) ions, Anal. Chim. Acta, 505, 15-24, 2004.
41. Prabhakaran, D., Subramanian, M. S., A column system for the selective extraction of (U(VI) and Th(IV) using a new chelating sorbent, Talanta, 61, 423-430, 2003.
42. Zohuriaan-Mehr, M. J., Pourjavadi, A., Salehi-Rad M., Modified CMC. 2. Novel caboxymethylcellulose-based poly(amidoxime) chelating resin with high metal sorption capacity, React. Funct. Polym., 61, 23-31, 2004.
43. Sadeghi, S., Mofrad, A. A., Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, React. Funct. Polym., 67, 966-976, 2007.
44. Liu Y. et al., Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (Poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns, Anal. Chim. Acta, 519, 173–179, 2004.
45. El-Hag, A. A. et al., Synthesis and characterization of PVP/AAc copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. Eur. Polym. J., 39, 2337-2344, 2003.
46. Denizli, A. ve ark., Methacryloylamidoglutamic acid functionalized poly(2-hydroxyethyl methacrylate) beads for UO_2^{2+} removal, React. Funct. Polym., 58, 123–130, 2004.
47. Ji, C. et al., A chelating resin with bis[2-(2-benzothiazolylthioethyl)sulfoxide]: Synthesis, characterization and properties for the removal of trace heavy metal ion in water samples, Talanta,73, 195–201, 2007.
48. Pramanik, S., Dhara, P. K., Chattopadhyay, P., A chelating resin containing bis(2-benzimidazolylmethyl)amine: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical application, Talanta, 63, 485-490, 2004.

49. Baraka, A., Hall, P.J., Heslop, M.J., Preparation and characterization of melamine–formaldehyde–DTPA chelating resin and its use as an adsorbent for heavy metals removal from wastewater, React. Funct. Polym., 67, 585–600, 2007.
50. Sun, C. et al., A chelating resin containing S, N and O atoms: Synthesis and adsorption properties for Hg(II), Eur. Polym. J., 42, 188–194, 2006.
51. Roy, P. K. et al., Synthesis and analytical application of a chelating resin based on a crosslinked Styrene/Maleic Acid copolymer for the extraction of trace-metal ions, J. Appl. Polym. Sci., 94, 1771-1779, 2004
52. Durmaz, S., Okay, O., Acrylamide/2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salts-based hydrogels: synthesis and characterization, Polymer, 41, 3693-3704, 2000.
53. Saraydın, D., Akrilamit-Maleik Asit hidrojellerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve bazı su kirleticilerinin tutulmasında kullanımı, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 1992.
54. Küçüktepe, S., İki basamaklı polimerizasyon yöntemiyle makrogözenekli Poli[2-(Dietilamino)Etilmetakrilat-KON,N-Dimetilakrilamit] hidrojellerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2006.
55. Seki, Y., İzmir, Türkiye, http://kisi.deu.edu.tr/yoldas.seki/superabsorbent.htm, Mayıs, 2008.
56. Jang, S. H. et al., Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/ polyacrylamide composite hydrogels, J. Hazard. Mater., In Press, 2008.
57. Ogata T. et al., Synthesis of hydrogel beads having phosphinic acid groups and its adsorption ability for lanthanide ions. React. Funct. Polym., 66, 625-633, 2006.
58. Zhao, W. L. H., Teasdale, P. R., John R., Preparation and characterisation of a poly(acrylamidoglycolic acid-co-acrylamide) hydrogel for selective binding of Cu^{2+} and application to diffusive gradients in thin films measurements, Polymer, 43, 4803-4809, 2002.
59. Kara, A. ve ark., Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal, J. Hazard. Mater., 106B, 93-99, 2004
60. Kaşgöz, H., Özgümüş, S., Orbay, M., Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions, Polymer 44, 1785-1793, 2003.

61. Essawy, H., A., Ibrahim, H., S., Synthesis and chracterization of poly(vinylpyrroli done-co-methylacrylate) hydrogel for removal and recovery of heavy metal ions from wastewater, React. Funct. Polym., 61, 421-432, 2004.

62. Yetimoğlu, E. K. ve ark., N-vinylpyrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis. chracterization and their application in the removal of heavy metals, React. Funct. Polym., 67, 451-460,2007.

63. Birlik, E., Eser miktardaki metallerin moleküler baskılı polimerler kullanılarak deriştirilmesi ve alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2003.

64. Gönen, S., Karbonhidrat/Amino Asit baskılanmış akrilik polimerlerin hücre biyoteknolojisindeki kullanım potansiyelinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Anakara, 2006.

65. Metilda, P., Gladis, J. M., Rao, T. P., Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials, Anal. Chim. Acta, 512, 63-73, 2004.

66. Büyüktiryaki, S. ve ark., Selective preconcentration of thorium in the presence of UO_2^{2+}, Ce^{3+} and La^{3+} using Th(IV)-imprinted polymer, Talanta, 67, 640-645, 2005.

67. Birlik, E. ve ark., Cr(III)-imprinted polymeric beads: Sorption and preconcentration studies, J. Hazard. Mater., 140, 110-116, 2007.

68. Chang, X. et al., Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, Talanta, 71, 38-43, 2007.

69. Pan, J., Wang, S., Zhang, R., A novel Pb(II)-imprinted IPN for selective preconcentration of lead from water and sediments, Int. J. Environ. An. Ch., 86, 855-865, 2006.

70. Owens, G. S. et al., Molecularly Imprinted Ion-Exchange Resin for Fe^{3+}, Sep. Sci. Technol., 40, 2205–2211, 2005

71. Gladis, J. M., Rao, T. P., Synthesis and analytical applications of uranyl ion imprinted polymer particles, Anal. Lett., 36, 2107-2121, 2003.

72. Ersöz, A., Say, R., Denizli, A., Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packet-bed columns. Anal. Chim. Acta. 502, 91-97, 2004.

73. Baghel, A. et al., Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, Biosens. Bioelectron., 22, 3326-3334, 2007.
74. Kendüzler, E., Bazı eser elementlerin Ambersorb 572 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2003.
75. Üngören, H., Şelat Yapıcı β-dikarbonil grubu içeren polimerlerin sentezi ve bazı ağır metallerin zenginleştirilmesinde kullanımının araştırılması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
76. Baysal, A., Slurry tekniği ile eser elementlerin zenginleştirilmesi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2005.
77. Zararsız, S., Uranyum, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Rapor, Ankara, 2005.
78. Jain, V.K., Handa, A., Sait, S.S., Shrivastav P., Agrawal Y.K., Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported *o*-vanillinsemicarbazone, Anal. Chim. Acta, 429, 237–246, 2001.
79. Shariati, S., Yamini, Y., Zanjani, M. K., Simultaneous preconcentration and determination of U(VI), Th(IV), Zr(IV) and Hf(IV) ions in aqueous samples using micelle-mediated extraction coupled to inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, J. Hazard. Mater., In Press, 2008.
80. Forte, M. et al., Determination of uranium isotopes in food and environmental samples by different techniques: A Comparison, Radiat. Prot. Dosim., 97, 325-328, 2001.
81. Zheng, Y. et al., A rapid procedure for the determination of thorium, uranium, cadmium and molybdenum in small sediment samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: application in Chesapeake Bay, Appl. Geochem., 18, 539-549, 2003.
82. Lütfullah, A. et al., Optimized and validated spectrophotometric method for the determination of uranium(VI) via complexation with meloxicam J. Hazard. Mater., In Press, 2007.

83. Suresh, A. et al., A new procedure for the spectrophotometric determination of uranium(VI) in the presence of a large excess of thorium(IV) Spectrochimic. Acta A., 58, 341-347, 2002.
84. Abbas, M. N., Homoda, A. M., Mostafa, G. A. E., First derivative spectrophoto metric determination of uranium(VI) and vanadium(V) in natural and saline waters and some synthetic matrices using PAR and cetylpyridinum chloride, Anal. Chim. Acta, 436, 223-231, 2001.
85. Jain V. K. et al., Molecular octopus: octa functionalized calix[4]resorcinarene-hydroxamic acid [C4RAHA] for selective extraction, separation and preconcentration of U(VI), Talanta, 65, 466–475, 2005.
86. Hosseini, M. S., Raissi, H., Yavari, H. R., Synergistic flotation of U(VI)–alizarin complex with some diamines followed by spectrophotometric determination of U(VI) using 4,4'-diaminophenylmethane, Anal. Chim. Acta, 559, 181–185, 2006.
87. Gladis, J.M., Rao, T.P., Quinoline-8-ol immobilized Amberlite XAD-4:Synthesis, characterization and uranyl ion uptake properities suitable for analytical applications, Anal. Bioanal. Chem., 37, 867-872, 2002.
88. Metilda, P. et al., Amberlite XAD-4 funtionalized with succinic acid fort he solid phase extractive preconcentration and separation of uranium(VI). Talanta. 65, 192-200, 2005.
89. Preetha, C.R., Rao, T. P., Preparation of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol func tionalized benzophenone/naphthalene and their uses in solid phase extractive preconcentration/separation of uranium(VI), Radiochim. Acta, 91, 247-252, 2003.
90. Starvin, A.M., Rao, T.P., Solid phase extractive preconcentartion of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon, Talanta, 63, 225-232, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Orhan HAZER
Baba Adı : Kadir
Ana Adı : Penbe
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 25.11.1979

İlk ve orta öğrenimini Kayseri'de değişik okullarda tamamladı. 1996 yılında Sütçü İmam Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 1998 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne geçiş yaptı ve 2000 yılında mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2003 yılında Yüksek Lisansını tamamladı. Aynı yıl içerisinde Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya Bilim Dalında Doktora eğitimine başladı. 2002 yılından itibaren Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak E.Ü. Yozgat Fen Edebiyat Fakültesi ve Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

İletişim Bilgileri,
Adres: Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü Divanlı Yolu 66200-YOZGAT
e-mail: hazer@erciyes.edu.tr