

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



URANYUMUN İYON BASKILI POLİMERLER
KULLANILARAK ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

TÜLİN BİÇİM

Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Mehmet YAMAN

ELAZIĞ-2016

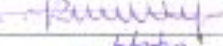
T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

URANYUMUN İYON BASKILI POLİMERLER KULLANILARAK
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

DOKTORA TEZİ
Tulin BİÇİM

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:

Tezin Savunulduğu Tarih:

Tez Danışmanı:	Prof.Dr. Mehmet YAMAN	
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Halil ÖZMEN	
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Kadir DEMİRELİ	
Diğer Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. Fırat AYDIN	
Diğer Jüri Üyeleri:	Doç. Dr. Selim SÖĞÜT	

MAYIS-2016

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın ilk aşamasında iyon baskılı polimerler sentezlendi. Sentezlenen iyon baskılı polimerden uranyum iyonunu uzaklaştırmak için HCl reaktifi kullanıldı. İyon baskılı polimerlerden uranyum iyonu uzaklaştırıldıktan sonra reçine önderiştirme işleminde kullanıldı. Önderiştirme aşamasında maksimum verim elde etmek için gerekli olan pH, karıştırma süresi, ilk hacim, son hacim ve elüsyon hacmi ve elüsyon derişimi optimize edildi. Geliştirilen ve optimize edilen bu metod Van Gölü suyuna, nehir suyu ve doğal kaynak sularına uygulandı. Çalışmalarım süresince büyük ilgi, anlayış ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet YAMAN' a çok teşekkür ediyorum. Doktora boyunca benden desteğini esirgemeyen aileme ve hayat arkadaşım canım eşim Soykan BİÇİM' e teşekkür ediyorum.

Deneysel çalışmalarım esnasında bana katkıda bulunan arkadaşlarım Ayşe ŞAP, Gül Nilay KORAL, Tayfun Polat, Maruf H. DEMİREL, Fatih BİRYAN, Kenan KORAN ve M. Ersin PEKDEMİR' e teşekkürü bir borç bilirim.

Tülin BİÇİM
ELAZIĞ-2016

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	X
KISALTMALAR.....	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Polimerler.....	4
2.1.1. Polimerlerle İlgili Genel Tanımlar	4
2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
2.1.3. Polimerleşme Reaksiyonları	6
2.1.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	7
2.1.3.2. Serbest Radikal Polimerizasyonun Başlatıcıları	7
2.2. Baskılı (Imprinted) Polimerler	8
2.2.1. Moleküler Baskılı Polimer (MIP)	9
2.2.1.1. Moleküler Baskılı Polimerlerin Sentez Yöntemi	10
2.2.2. İyon Baskılı Polimer (IIP).....	10
2.2.2.1. Lineer Polimerler Kullanarak Hazırlama	11
2.2.2.2. Monomer İçeren Bir Kompleks Grup Karışımının Polimerizasyonu	12
2.2.2.3. Metal Katyonların Belirli Polimerize Olabilen Karışımlarının Saf Madde Olarak Hazırlanması	12
2.2.2.4. Yüzey Baskılama Metodu.....	12
2.2.3. İyon Baskılı Polimerlerin (IIP) Metallerin Ayrılmasında Kullanımı.....	13
2.3. Analiz Yöntemleri.....	14
2.3.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	14
2.3.2. Ultraviyole /Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	15
2.3.2.1. Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı.....	18
2.3.2.2. Analitik Uygulamalar.....	21
2.3.2.3. Lambert Beer Yasasından Sapmalar	22

2.3.3.	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma –Kütle Spektrometresi (ICP-MS)....	23
2.4.	Analizin Performans Kriterleri	24
2.4.1.	Metodun Doğruluğu ve Kesinliği	24
2.4.2.	Metodun Duyarlılığı.....	25
2.4.3.	Çalışma Aralığı	25
2.4.4.	Student (t) testi.....	26
2.5.	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)’nin Kullanılması	26
2.5.1.	SEM’ de Görüntü Teknikleri	27
2.6.	Önderiştirme	27
2.6.1.	Önderiştirmede Eser Verimi	28
2.6.2.	Önderiştirme Faktörü	29
2.6.3.	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	29
2.6.4.	Örnek Miktarının Önderiştirme Üzerine Etkisi	30
2.6.5.	İnorganik Eser Element Analizlerinde Önderiştirme Teknikleri	30
2.6.5.1.	Katı Faz Ekstraksiyonu ile Önderiştirme.....	33
2.6.5.2.	Çözeltilerden Adsorpsiyon.....	35
2.6.6.	Katı Faz Ekstraksiyonuyla Uranyumun Önderiştirmesiyle İlgili Literatür Çalışmaları	35
3.	MATERYAL-METOD.....	38
3.1.	Ölçümlerde Kullanılan Araç Ve Düzenekler	38
3.2.	Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler	38
3.3.	Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması	39
3.3.1.	Tampon Çözeltilerinin (pH 2-6 aralığında) Hazırlanması	40
3.4.	Örneklerin Temini.....	40
3.5.	İyon Baskılı Polimerin Sentezi	41
3.6.	İyon Baskılı Polimerin Karakterizasyonu	42
3.6.1.	FT-IR spektroskopisi ile karakterizasyon	42
3.6.2.	SEM ile karakterizasyon	43
3.7.	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi Tarafından Uranyumun Tayini	43
3.8.	Önderiştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması.....	45
3.8.1.	İyon baskılı polimerin ekstraksiyon basamakları ve önderiştirme işlemi....	45
3.9.	Optimizasyon Çalışmaları.....	46

3.9.1.	pH aralığının belirlenmesi.....	46
3.9.2.	Karıştırma süresinin belirlenmesi	47
3.9.3.	Örnek hacminin belirlenmesi	48
3.9.4.	Optimum son hacim (elüsyon hacmi) miktarının belirlenmesi.....	49
3.10.	Önderiştirmeden sonra kalibrasyon grafiklerinin elde edilmesi	49
3.11. E	lüsyon İşleminde Kullanılan Asit Türünün ve Miktarının Belirlenmesi	50
3.12.	Ölçüm Basamağında Reaktif Türlerinin ve Konsantrasyonlarının Optimizasyonu	50
4.	BULGULAR.....	51
4.1.	Sentezlenen Polimerlerin FT-IR İle Karakterizasyonu.....	51
4.2.	Sentezlenen Polimerlerin SEM İle Karakterizasyonu.....	54
4.3.	Termogravimetrik Analiz İle Polimerin Sıcaklığa Karşı Davranışı	60
4.4.	İyon Baskılı Polimerin Ekstraksiyon Aşamasında Kullanılan Asit Ve Derişimin Belirlenmesi	61
4.5.	Önderiştirme Sonrası Kullanılan Elüsyon Asidinin Türü, Derişimi ve Miktarının Optimizasyonu	63
4.6.	Matriks Etkisinin Araştırılması.....	63
4.6.1.	Ölçüm ve önderiştirme basamaklarında matriks etkisinin araştırılması	63
4.7.	Doğal Su Örneklerinde Uranyum Tayini	64
5. S	ONUÇLAR ve TARTIŞMA	66
6.	ÖNERİLER	68
7.	KAYNAKLAR	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

ÖZET

Bu çalışmada, göl, nehir ve yer altı suları gibi doğal sularda ppb düzeyinde bulunan uranyumun tayini amaçlandı. Bu amaçla, uranyuma özgü önderiştirme sağlayan uranyum iyonu baskılı polimerler sentezlendi. Sentez işlemi FTIR, SEM ve UV Görünür Bölge Spektrofotometresiyle kontrol edildi. Sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimerlerden baskılı olan uranyum iyonunu koparmak için 4 kez HCl ile ekstraksiyonu yapıldı.

Uranyum iyonu koparılmış baskılı polimerleri, uranyum önderiştirmesinde kullanmak için optimizasyon çalışmaları yapıldı. Bu amaçla, pH 4.5, karıştırma süresi 30 dk, elüsyon cinsi ve derişimi 3 M HClO₄, ilk hacim 100 mL -500 mL ve son hacim 10 mL optimum değer olarak bulundu. Ölçümler, arsenazo (III)- Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresiyle 651±2 nm de yapıldı.

Optimize edilen önderiştirme metodu, yer altı suları, nehir suyu ve göl suyu gibi doğal sularda uranyum tayinine uygulandı. Yer altı ve nehir sularında tayin sınırının altında değerler bulunurken, Van gölü suyunda ise ortalama değer 57.0 µg L⁻¹ U bulundu. Sonuçların doğruluğunu test için, farklı bir temele dayanan ICP-MS ile alınmış sonuçlara t testi uygulandı ve sonuçların doğru olduğu bulundu.

Anahtar kelimeler: İyon baskılı polimer, uranyum, önderiştirme, katı faz ekstraksiyonu, Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi, arsenazo(III).

SUMMARY

DETERMINATION AND PRECONCENTRATION OF URANIUM BY USING ION IMPRINTED POLYMERS

In this study, determination of uranium at ppb level in natural waters such as lake, river and groundwater was purposed. For this purpose, uranium ion-imprinted polymers were synthesized that provided preconcentration for only uranium. The synthesized polymer structure was characterized by using FTIR, SEM and UV-Visible spectrophotometer. The imprinted uranium from uranium-ion imprinted polymers was extracted by using HCl acid, 4 times.

Optimization studies were carried out to use in the preconcentration of Uranium imprinted polymers removed uranium ion. For this purpose, pH=4.5, stirring time of 30 min, 3 M HClO₄ for elution species and concentration, first volume of 500 mL and final volume of 10 mL were found as optimum values. The measurements were carried out at 651±2 nm by arsenazo (III)-UV Visible Molecular Absorption Spectrophotometry.

The optimised preconcentration method was applied for determination of uranium in natural waters including ground water, river and lake waters. While values lower than limit of quantitation were found in ground water and river water, it was found as average 57.0 µg L⁻¹ in the Van Lake water. To check validation of the results, t test was applied to results obtained by ICP-MS based on a different basic and it was found that the results are accurate.

Keywords: Ion-imprinted polymers, uranium, preconcentration, solid phase extraction, arsenazo (III), UV-Visible Molecular Absorption Spectrophotometry.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Başlatıcılardan Radikal Oluşumu.....	8
Şekil 2.2. Moleküler Baskılama Yönteminin Şematik Gösterimi	9
Şekil 2.3. Lambert-Beer Yasasının Matematiksel Gösterimi.....	16
Şekil 2.4. Molekül Orbitallerinin Bağlı Enerji Seviyeleri ve Bu Enerji Seviyeleri Arasında Muhtemel Geçişler.....	17
Şekil 2.5. Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinin Şeması	18
Şekil 2.6. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresinde Kullanılan Işık Kaynaklarının Dalga Boyuna Karşı Relatif Enerjilerinin Gösterimi	19
Şekil 2.7. Cornu Prizması.....	20
Şekil 2.8. Littrow Prizması.....	20
Şekil 3.1. Herhangi Bir Örneğe Tayin İçin Uygulanabilecek İşlem Basamaklarının Akış Şeması.....	32
Şekil 3.1. İyon Baskılı Polimerin Sentez Basamakları.....	41
Şekil 3.2. Sentezlenen Uranyum İyonu Baskılı Polimer	42
Şekil 3.3. Arsenazo-III' ün Molekül Yapısı.	43
Şekil 3.4. Standart Uranyum-Arsenazo-III Kompleksine Ait Çözeltilerine (0.5, 1, 1.5, 2 Ve 4 Ppm) İlişkin Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi Spektrumları.	44
Şekil 3.5. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi İle Uranyum-Arsenazo-III Kompleksine Ait Önderiştirmesiz Kalibrasyon Grafiği	44
Şekil 3.6. İyon Baskılı Polimerin Ekstraksiyon Basamakları ve Önderiştirme İşlem Basamakları	46
Şekil 3.7. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi İle Uranyum pH Grafiği.....	47
Şekil 3.8. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi İle Uranyum Karıştırma Süresi Grafiği.....	48
Şekil 3.9. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi İle Uranyum İlk Hacim Grafiği	48
Şekil 3.10. Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Uranyumun Önderiştirmeden Sonraki Kalibrasyon Grafiği.....	50
Şekil 4.1. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin FT-IR Spektrumu.....	52
Şekil 4.2. Kontrol Polimerinin FT-IR Spektrumu	52

Şekil 4.3. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin 4. Ekstraksiyon İşleminde Sonraki FT-IR Spektrum.....	53
Şekil 4.4. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin Önderiştirme İşleminde Sonraki FT-IR Spektrum.....	53
Şekil 4.5. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin Ve Kontrol Polimerinin Üst Üste Çakılı FT-IR Spektrum.....	54
Şekil 4.6. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x5000)	55
Şekil 4.7. Kontrol Polimerinin SEM Görüntüsü (x5000).....	55
Şekil 4.8. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x10000)	56
Şekil 4.9. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x20000)	56
Şekil 4.10. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x35000)	57
Şekil 4.11. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x50000)	57
Şekil 4.12. 4M HCl ile 1. Ekstraksiyon Sonrası Elde Edilen SEM Görüntüsü (x50000) ...	58
Şekil 4.13. 4M HCl ile 2. Ekstraksiyon Sonrası Elde Edilen SEM Görüntüsü (x50000) ...	58
Şekil 4.14. 2M HCl ile 3. Ekstraksiyon Sonrası Elde Edilen SEM Görüntüsü (x50000) ...	59
Şekil 4.15. 2M HCl ile 4. Ekstraksiyon Sonrası Elde Edilen SEM Görüntüsü (x50000) ...	60
Şekil 4.16. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin Termogramı	61

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. İyon Baskılı Polimer Hazırlama Yöntemleri	11
Tablo 2.2. Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Temel Karşılaştırma Kriterleri	34
Tablo 3.1 ICP-MS ile Uranyum Tayininde Uygulanan Şartlar	39
Tablo 3.2. Değişen Elüsyon Hacimlerinin(HClO ₄) Verim Üzerine Etkisi	49
Tablo 4.1. İyon Baskılı Polimerden Uranyumu Uzaklaştırmak İçin Kullanılan Ekstraksiyon Aracı Asidin Türü ve Derişimlerinin Verim Üzerine Etkisi.....	62
Tablo 4.2. Önderiştirme Aşamasında Kullanılan Elüsyon Asidi Türü, Derişimi ve Miktarının Belirlenmesi.....	63
Tablo 4.3. Ölçüm Basamağındaki ve Önderiştirme Basamağındaki Matriksin Verim Üzerine Etkisinin Araştırılması	64
Tablo 4.4. Bazı Doğal Sulara Bulunan Uranyum Konsantrasyonları (ppb) geliştirilen metod ve ICP-MS ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması	65
Tablo 4.5. Bu çalışmada bulunan sonuçların literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılması.....	65

KISALTMALAR

μ	: Mikrogram
AIBN	: Azobisisobütironitril
EGDMA	: Etilen glikoldimetakrilat
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi
g	: Gram
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
HEMA	: 2-hidroksietil metakrilat
HEPES	: 4-(2-hidroksietil)-1-piperazinetansülfonik asit
ICP-AES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrofotometresi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometresi
IIP	: İyon Bakılı Polimerler
kg	: Kilogram
KPS	: Potasyum persülfat
MAC	: N-metakriloil-(L)-sistein
MAH	: N-metakroil-(L)-histidin metil ester
mg	: Miligram
MIP	: Moleküler Baskılı Polimerler
mL	: Mililitre
NAA	: Nötron Aktivasyon Analiz
Ng	: Nanogram
Pg	: Pikogram
ppb	: Milyarda bir
ppm	: Milyonda bir
SALO	: Salisilaldoksim
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
t.s	: Tayin sınırı
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Atom numarası 92 olan uranyum periyodik cetvelde III-B grubunda yer alır. B grubu elementi olduğundan dolayı iletken bir metaldir ayrıca havada kolayca oksitlenir. 1896 yılında uranyumun radyoaktif özelliğe sahip olduğu Henry Becquerel tarafından bulundu [1]. Uranyum, çelikten biraz daha yumuşak ve paramanyetik bir metal olup gümüş- beyaz rengindedir [2-4]. Uranyumun üç izotopu bulunmaktadır. Bunlar: ^{234}U , ^{235}U ve doğada en çok bulunan izotopu ^{238}U ’ dir. ^{238}U ve ^{235}U uranyum serisinde ^{234}U aktinitler grubunda yer almaktadır. Uranyumun bütün izotopları radyoaktiftir ve en kararlı oksitlerinde +6 (uranil) ve +4 (uranious) değerlik almaktadır [5].

Uranyum ve bileşikleri çok yüksek toksikliğe sahip olduğu için akut böbrek yetmezliği gibi böbrek hastalıklarına hatta ölüme bile yol açmaktadır. Uranyumun solunması ile akciğerlerde biriken uranyum kan yoluyla böbreklere taşınmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından uranyumun günlük tolere edilebilen miktarı vücut ağırlığında $0.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak belirtilmiştir [6]. WHO, Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa Birliği devletlerinin sağlıklı içme suyu yönergelerinde içme sularında maksimum uranyum konsantrasyonunun $10 \mu\text{g L}^{-1}$ daha az olması gerektiğini belirtmiştir [7-9].

Bir ağır metal olarak uranyumun kimyasal toksisitesi halk sağlığını tehlikeye sokmaktadır. Ayrıca radyoaktif özelliği ve ekonomik değeri bakımından da yer altı sularında ve topraklarda uranyumun analizi büyük önem taşımaktadır. Karalardaki uranyum kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenmesi beklendiğinden son yıllarda yapılan araştırmalar uranyumun cevher dışındaki kaynaklardan kazanılmasına yöneliktir. Bu kaynaklar kömür, yer altı suları ($0.1-10 \text{ ng m L}^{-1}$) ve özellikle de deniz suyudur ($2.8-3.3 \text{ ng mL}^{-1}$). Ayrıca uranyum cevherlerinin az da olsa suda çözünmesiyle çevreye yayılan $0.1-15 \text{ ng mL}^{-1}$ düzeyindeki uranyumun giderilmesine ilişkin uygulanabilir adsorbanların geliştirilmesi büyük öneme sahiptir [10].

Bakır, kurşun ve nikel [11-20] gibi eser elementlerin aksine uranyumun alev ortamındaki bileşikleri çok kararlı olduğundan dolayı atomlaşma yok denecek kadar az olur. Bu yüzden uranyumun FAAS (Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) ile duyarlılığı kötüdür. GFAAS (Grafite Fırını Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi) uranyumun tayininde FAAS’ nin aksine duyarlılığı daha iyidir [21]. Diğer yandan gerçek örnek analizi durumunda, matriksten dolayı interferans etkisi daha belirgin ve popüler değildir. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES) aynı

zamanda çok element tayini için iyi bir tekniktir fakat uranyum ve toryumun çeşitli radyonüklitlerini ayırt etmek için kullanılamaz. Geleneksel olarak Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) ve daha popüler olan ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometresi) sadece uranyum için değil çoğu radyonüklitlerin analizinde ve diğer aktinitlerin tayininde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, NAA ve ICP-MS ile jeolojik ve çevresel numunelerin doğrudan analizi için uranyum ve toryumun, aynı zamanda karmaşık matriks içinde çok düşük konsantrasyonlardaki miktarının tayini hala zordur. Bu sorunu çözenin bir yolu NAA ile ICP-MS kromatografik tekniklerin birleştirilmesidir. Diğer bir çözüm yolu ise tek element veya çoklu element tayininden önce önderiştirme işleminin yapılmasıdır. Bu yüzden uranyum tayininde araştırmacılar önderiştirme işleminden sonra Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisine yönelmişlerdir. Bunun sonucu olarak önderiştirmenin ve tayin yöntemlerinin gelişmesi devam etmektedir [22-29].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda önderiştirme işlemlerinde iyon baskılı polimerlerin kullanılması oldukça yaygınlaşmıştır [25-28]. Bu polimerlerin avantajları seçici ve her elemente özgü olmasının yanı sıra yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarıdır. Metal katyonlar, baskılı çapraz-bağlı polimerlerin sentezinde baskı olarak görev yapabilirler. Uygun ligand grupları katyonla kompleks oluşturmak için muamele edilir. Daha sonra çapraz bağlı polimere dönüştürülür. Baskı görevi gören metal katyon uzaklaştırıldıktan sonra, polimerin katyona karşı adsorpsiyonu artar ve pek çok durumda daha seçici görünür [30].

Bu çalışmada, 0.270 g uranyum nitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1 mmol SALO (salisilaldoksim) ve 1 mmol 4-vinilpiridin, 10 mL 2-metoksi etanol ortamında üçlü kompleks karışımı oluşturuldu. Oluşan üçlü kompleks karışımına 12 mmol metakrilik asit ve 18 mmol çapraz bağlayıcı görevini gören etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ilave edildikten sonra başlatıcı olarak Azobisisobütironitril (AIBN) eklendi ve ortamdaki 10 dakika argon gazı geçirildi. Karışımdan argon gazı geçirildikten sonra 0 °C' ye soğutuldu. Soğutulan reaksiyon ortamı 80 °C' de 1 saatte polimerleştirildi. Polimer, ortamdaki matrikslerin uzaklaştırılması için önce bir kez aseton ile daha sonra aseton-su karışımı ile yıkandı. Yıkanan polimerler 40 °C vakum altında kurutuldu. Aynı işlemler uranyum iyonu kullanılmadan sentezlenen kontrol polimerinin sentezi için de yapıldı. Sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimerlerin ve kontrol polimerinin karakterizasyonu için FT-IR

(Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) görüntülemeleri yapıldı.

Sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimerdeki baskılanmış uranyum iyonun koparılması için 2 kez 100 mL 4M HCl asit ile ekstrakte edilip 1 saat karıştırıldı. Karıştırıldıktan sonra süzülen polimerler tekrar 2 kez 100 mL 2 M HCl asidi ile ekstrakte edilip 1 saat karıştırıldıktan sonra etüvde 80 °C’de kurutuldu.

Kurutulan polimerlerden 0.1 gramı alınarak 100-500 mL (50-100 µg L⁻¹) uranyum standart çözeltilerine ve doğal su örneklerine ilave edildi. CH₃COOH/CH₃COONa tampon çözeltisinden 10 mL eklenerek pH 4.5’ a ayarlandı. Çözeltiler 30 dk karıştırıldıktan sonra süzüldü ve süzgeç kağıtlarından 5 mL 14.4 M HNO₃ ile elüe edildi. Elüe edilen polimerlerden asidi uzaklaştırmak için ısıtıcılarda buharlaştırıldı. Son hacim 10 mL 3 M HClO₄ asit ile alınarak önderiştirme işlemi tamamlandı.

Okuma aşamasında arsenazo(III) metodu kullanıldı. 0.01g arsenazo(III) (2,7-bis(2-arsenophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonik asit disodyum tuzu) alındı ve 36 mL 3M HClO₄ eklenerek çözüldü ve iki kat seyreltildi. Her bir örneğe 2 mL ilave edilerek karıştırıldı ve 30 dk beklendikten sonra 651±2 nm’de Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi ile ölçüm yapıldı. Kalibrasyon çözeltileri de bu yöntemle hazırlandı. Kalibrasyon eğrisi kullanılarak örneklerdeki uranyum derişimleri hesaplandı. Geliştirilen bu metod Van Gölü suyu, yer altı suları ve nehir sularına uygulandı. Yeraltı suları ve nehir suyunda tayin sınırının altında değerler bulundu. Van gölü suyunda ise ortalama değer 57.0 µg L⁻¹ (ppb) olarak bulundu. Sonuçların doğruluğu için başka bir metod olan ICP-MS ile alınmış sonuçlara t testi uygulandı. Sonuçların istatistiksel olarak güvenilirliğinin %90 olduğu bulundu.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

2.1.1. Polimerlerle İlgili Genel Tanımlar

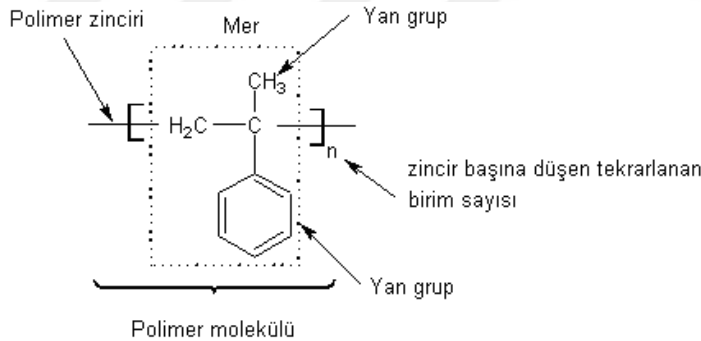
Monomer: Polimerleri meydana getiren çıkış maddelerine denir.

Polimer: Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması sonucu oluşan, molekül ağırlıkları binlerden milyona kadar değişebilen makro moleküllerden meydana gelen maddelere denir.

Mer veya segment: Polimerlerdeki tekrar eden yapılara denir.

Oligomer: Polimerlerde en fazla 10-15 kadar mer taşıyan moleküllere denir.

Monomer moleküllerinin uygun reaksiyon şartlarında birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturma reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Bu reaksiyonlar, olefinik çift bağların veya halkaların açılarak moleküllerin birbirine katılması veya kondenzasyon (basamaklı) şeklinde olabilir.



Homopolimer: Aynı tür monomer moleküllerinin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimerlere denir.

Kopolimer: İki farklı monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimere denir.

Terpolimer: Üç farklı monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimere denir.

2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri farklı oluşum reaksiyonlarına göre ve ısıtmaya karşı davranış özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür.

a) Oluşum reaksiyonlarına göre;

1. Kondenzasyon polimerleri: Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon ile elde edilen polimerlerdir.

2. Katılma polimerleri: Katılma polimerizasyon ile elde edilen polimerlerdir.

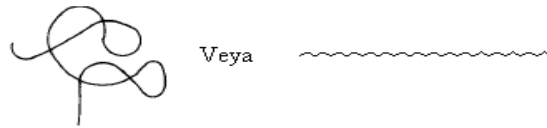
b) Isıtmağa karşı davranışlarına göre;

1-Termoplastik polimerler: Polimerler ısıtılmaya başladıkları zaman önce yumuşar sonra erirler yada akıcı hale gelirler, eski hallerine soğutuldukları zaman tekrar dönerler. Birkaç kez ısıtma ve soğutma işlemi ile muamele edilen polimerin özelliklerinde hissedilir bir değişme olmaz.

2-Termosettink polimerler: Polimerler ilk ısıtma ile yumuşayıp erirler. Çapraz bağlar erime esnasında zincirlerin arasında oluşur. Zincirlerin bir birleriyle bağlanması sonucu ağ yapı(çapraz bağ) oluşur. Tekrar soğutuldukları zaman ilk ısıtmadan önceki davranışlarını göstermezler ve yeniden ısıtıldığında erime olayı gerçekleşmez. Isıtılmaya devam edilirse kimyasal bağlar kırılır yani polimer degradasyona uğrar. Termosettink polimer, polimerizasyon reaksiyonu sırasında da oluşabilir. Bu durumda ilk ısıtmada da yumuşama ve erime olmaz.

c) Polimer moleküllerinin yapısına göre;

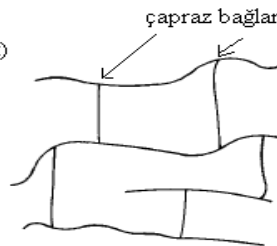
1-Linear zincir polimerleri



2-Dallanmış zincir polimerleri



3- Ağ yapılı (Net work= çapraz bağ =kros link) yapılı polimerler



Polimer zincirlerinin farklı uzunluktaki zincir yapılarının birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan yapıya çapraz bağlı polimer denir. Çok sayıda çapraz bağ olması durumunda ağ yapılı polimer meydana gelir. Ağ yapılı polimerlerdeki tüm polimer zincirleri birbirlerine kovalent bağ ile bağlı olduğundan dolayı tek bir molekül şeklinde görünürler. Çapraz bağlı polimerler ağ yapılı polimerlere dönüştükleri için, çapraz bağlı polimerler çözünmezler fakat uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ-yapılı) polimerler çözücülerden etkilenmez [31].

d) Yapılarında bulundurduğu merlerin türlerine göre;

1. Homopolimer: Aynı ve tek monomerden elde edilmiş polimerlere denir.

2. Kopolimer: Birbirinden farklı iki monomerin kovalent bağla bağlanması sonucu oluşturdukları polimerlere denir. Kopolimerler tekrar eden birimlerine göre;

- Ardışık(alternatif) kopolimerler
- Gelişigüzel kopolimerler
- Blok kopolimerler
- Aşı (graft) kopolimerler olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır.

3. Terpolimerler: Üç tane birbirinden farklı monomerin kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşturdukları gelişigüzel dizilişe sahip polimerlere denir.

2.1.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Aşağıda gösterildiği gibi monomerlerin polimerleşmesi için farklı iki yol bulunmaktadır. Bunlar;

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

2.1.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

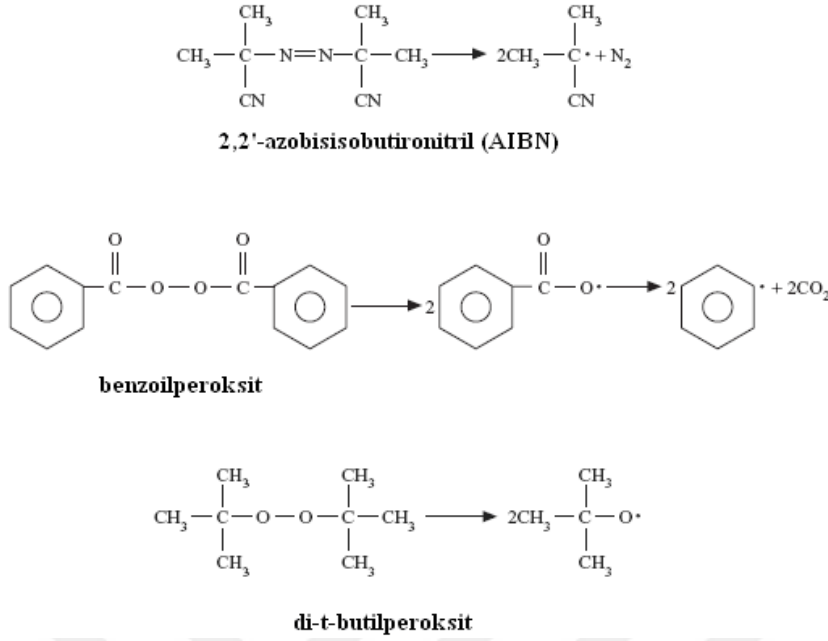
Bir veya daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına serbest radikal denir. Serbest radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına rağmen, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Serbest radikal polimerizasyonu türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekül oluştururlar. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen 8 ara ürünlerdir. Bu proseste 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 molekülleri, 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.

2.1.3.2. Serbest Radikal Polimerizasyonun Başlatıcıları

Organik peroksitler ve azo bileşikler serbest radikalik polimerizasyonda en çok kullanılan başlatıcılardır. Radikalik başlatıcılar;

a) Peroksit Bileşikleri: Hem temel araştırmalarda hemde endüstriyel çalışmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Benzoil peroksit ve bisfenilasetil peroksit benzer bileşikler olan peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetil peroksit bileşiği 0 °C’de parçalanırken, benzoilperoksit 70 °C’de parçalanır.

b) Azobisisobütironitril (AIBN): Bu başlatıcılar 60–70 °C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir. Bazı başlatıcı moleküllerinden radikal oluşumu aşağıda Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Başlatıcılardan radikal oluşumu

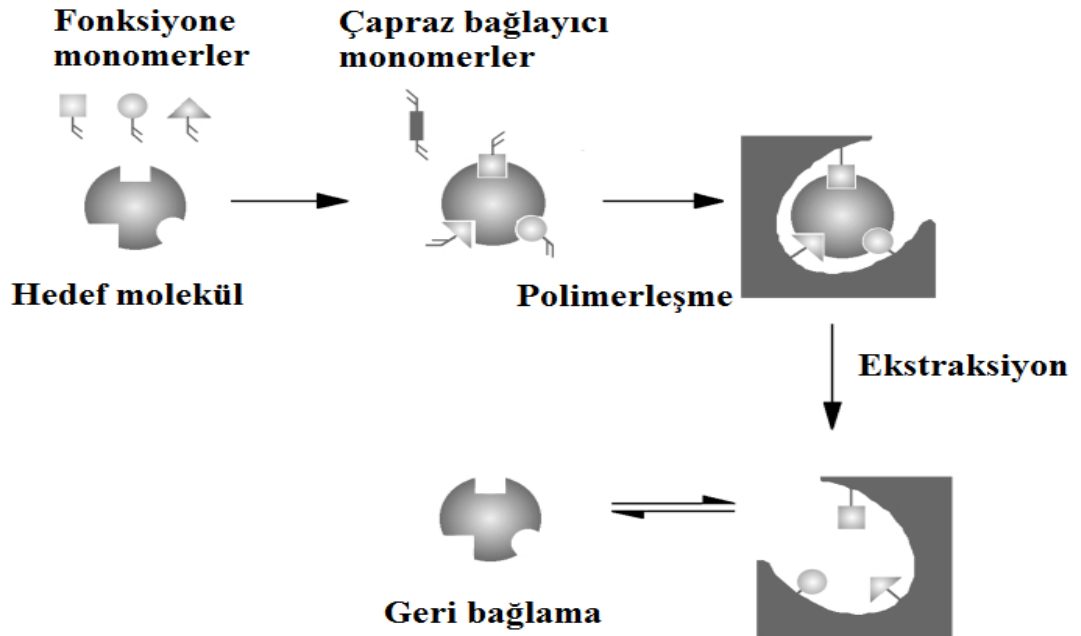
2.2. Baskılı (Imprinted) Polimerler

İyon değişim malzemeleri, çözünmeyen yapılarla desteklenen bağlanma yerleri veya fonksiyonel gruplar tarafından oluşmaktadır. İyon değiştirme mekanizması, İyon gruplarının veya iyonlara karşı malzemenin yüksek afinitesine sebep olan fonksiyonel gruplar ve karşı iyonlar arasındaki birleşmeye dayanmaktadır. Bu birleşme özellikle şelat sistemlerin düzenlendiği zaman kullanılmaktadır [5]. Eğer bir veya daha fazla iyon fonksiyonel bir grupla birleşme eğilimi gösterirse proses bu grubun mevcut sterikliği ile sınırlanır. Etkileşme yalnızca yoğun metal bölgeleri tarafından çevrelenmiş gruplarla engellenebilir ve iyonlar birleşemez. Materyalin yükü sıklıkla dağıtılmış iki veya daha fazla fonksiyonel gruplarla birleşen bir iyon ile birleştiği zaman daha fazla sınırlama bu durumda tanımlanabilir. Çoğu gruplar termodinamik olarak birbirleriyle daha uygun kompleksler yaparak daha yakın veya daha uzak mesafelerde yerleşmişlerdir. Gruplar içindeki belirli geometrik pozisyonlar iki veya daha fazla grubun birleşmesini gerektirir. Yani karşı iyonun biri ile birleşen birkaç fonksiyonel grup polimerik zincirlerin konformasyonel yeniden düzenlenmesine sebep olur [5].

Polimerik matriksi içinde hazırlanan bağlanma bölgeleri, fonksiyonel grupların şekil ve boyut analiti tamamlayıcı özelliğe sahiptir. Bu sebepten dolayı bu teknik, seçici 37 moleküler özelliklere sahip yüksek kararlılıklı sentetik polimerlerin meydana gelmesine yol açmaktadır. Söz edilen polimerlerin bazıları monoklonal antiadiler veya reseptörler gibi doğal olarak meydana geldiği bilinen sensör (biomimetik) sistemleriyle kıyaslanabilen yüksek seçiciliğe sahiptirler. Baskılı polimerler moleküler baskılı polimerler (MIP) ve iyon baskılı polimerler (IIP) olmak üzere iki gruba ayrılır.

2.2.1. Moleküler Baskılı Polimer (MIP)

Moleküler baskılama yöntemi seçici ve spesifik molekül tanıma özelliklerine sahip polimerlerin hazırlanması için kullanılan ve hızlıca gelişen bir teknik olarak bilinmektedir. Birinci aşamada, polimerizasyon öncesinde kararlı kalıp-monomer kompleksi oluşturulur. İkinci aşamada, çapraz bağlayıcı bir molekül ve başlatıcı varlığında kompleks polimerleştirilir. Sonuç olarak, elde edilen molekül baskılı polimerin (MIP), sahip olduğu üç boyutlu gözenekli yapı içerisinde, hedef molekül için tamamlayıcı mikro kavisler oluşturulur [32].



Şekil 2.2. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi [33].

1. Polimerleşebilecek fonksiyonel gruplara sahip monomerler ile hedef molekülü arasında kovalent ve kovalent olmayan etkileşimlere dayalı kompleks oluşur. Bu basamakta kalıp molekülün etrafını monomerler sararak kendiliğinden kompleks oluşturulur.
2. Oluşan kompleks yapıya uygun bir çözücü, çapraz bağlayıcı monomer ve başlatıcı eklenir. Karışım ortamına gerekli enerjinin verilmesiyle polimerleşme başlatılır ve böylece kalıp moleküle özgü spesifik boşluklar oluşturulur.
3. Uygun yöntemler ile kalıp molekül (solvent ekstraksiyonu, hidroliz) polimerden uzaklaştırılır ve tekrar ortama eklendiğinde bu bağlanma bölgelerine yeniden bağlanır. Tüm işlem basamakları Şekil 2.2' de gösterilmiştir [34-35].

2.2.1.1. Moleküler Baskılı Polimerlerin Sentez Yöntemi

Üç aşamada gerçekleşen moleküler baskılı polimerlerin sentezi aşağıda gösterildiği gibidir.

1. Polimerize olabilen bir ligand ve baskılanacak iyonunun kompleksinin oluşturulması,
2. Kompleks molekülünün kopolimerizasyonu,
3. Polimerleşme işleminden sonra metal iyonunun uzaklaştırılması [37] şeklinde yapılmaktadır.

2.2.2. İyon Baskılı Polimer (IIP)

İyon baskılı polimerlerin sentezi moleküler baskılı polimerlerinkiyle aynı olmakla birlikte tek fark sadece moleküler baskılı polimerlerde baskılanan madde molekül iken iyon baskılı polimerlerde ise baskılanan madde iyondur.

Baskılı çapraz-bağlı polimerler sentezinde, metal katyonlar baskı olarak görev yapabilirler. Katyonla kompleks oluşturmak için uygun ligand grupları ile muamele edilir. Daha sonra oluşan kompleks çapraz bağlı polimere dönüştürülür. Baskılanan metal ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra, polimerin katyona karşı absorpsiyonu artar ve pek çok durumda daha seçici görünür [30]. Seçicilik değişik faktörlere bağlıdır;

- Katyonların yüküne,
- Katyonların koordinasyon geometrisi ve koordinasyon sayısına,

- Katyon ile ligandın etkileşimine,
- Katyonların boyutu ve uzunluğuna bağlıdır.

Metal-şelat antibadilerinin birleştiği moleküler baskılı polimerlerin bağlanmadaki seçiciliği, ligandın şekli ve metal iyonlarının rolünü incelemek için kullanılmıştır. Tablo 2.1’ de gösterildiği gibi iyon baskılı polimerlerin sentezinde aşağıdaki gibi 4 çeşit yöntem kullanılmaktadır.

Tablo 2.1. İyon Baskılı Polimer Hazırlama Yöntemleri

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	$\text{Cu}_2(\text{metakrilat})_4(\text{H}_2\text{O})_2$	Cu^{2+}	EDMA
C	$\text{Cu}_2(\text{akrilat})_4(4\text{-vinilpiridin})_2$	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

2.2.2.1. Lineer Polimerler Kullanarak Hazırlama

Bifonksiyonel bir reaktif ile metal bağlayıcı gruplar taşıyan lineer zincir polimerlerinin çapraz bağlanması esasına dayanır. Bu sentez yöntemini ilk önce Nishide ve çalışma grubu uyguladı ve bu nedenle bu yöntemde, poli(4-vinilpiridin) polimerini metal iyonlarının varlığında 1,4-dibromobütan ile çapraz bağlı polimerleri sentezlenmişti. Elde ettikleri lineer polimerlerin $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ ve $\text{Cd}(\text{II})$ iyonları için adsorpsiyon davranışlarını incelenmiştir. Polimerlerin, baskı iyonu olarak kullanılan iyonla öncelikli adsorpsiyonunun olduğu görülmüştür [36].

2.2.2.2. Monomer İçeren Bir Kompleks Grup Karışımının Polimerizasyonu

Bu metod, vinilik yapıdaki monomerik ligand ile metal iyonunun kompleksleşmesi ve daha sonra polimerleşmesi esasına dayanır. Ligand polimer matriksine kimyasal olarak bağlıdır. Bu yöntemin ilk defa kullanımı Nishide ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, 1-vinilimidazol'ün metal kompleksini 1-vinil-2-pirolidon ve divinilbenzen varlığında polimerleştirmişler. Daha sonra polimeri asit ile muamele ederek baskı metal iyonunu polimerden uzaklaştırmışlardır [36]. Bu metod çok basit olmasına rağmen bu metodun seçiciliği iyi değildir.

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

Polarize olabilen bir ligand ve metal iyonu ile kompleks oluşturma ve daha sonra çapraz bağlayıcı varlığında polimerleşmesi bu metodun esasını oluşturmaktadır. Polimerdeki metal iyonu ortamdaki uzaklaştırıldığı zaman metale ait spesifik boşluklar oluşmaktadır. Polimerizasyonun meydana geldiği ortamın seçimi önemli rol oynayabilir. W. Kuchen ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, çok seçici iyon değiştiricilerinin metakrilik asit ile 4-vinil piridinin belirli metalik komplekslerinin yardımı ile hazırlanabileceğini göstermiştir. Baskılama da yüksek seçicilik, katyon karışımları dengeye geldiğinde gözlemlenmiştir. Aynı derişimlerde bulunan farklı türde metal iyonlarının bulunduğu ortamda sorbentin seçiciliği iyonun koordinasyon geometrisi, koordinasyon sayısı, yükü ve boyutuna aynı zamanda ligandın türüne de bağlıdır.

2.2.2.4. Yüzey Baskılama Metodu

Yüzey baskılamanın yeni bir metodu seçici şelat reçineleri ile hazırlanabilir. Komonomerlerden biri olarak metakrilik asit ile emülsiyon polimerizasyonu mikro partiküller üretmek için kullanılabilir (d=0.4–0.7 µm). Daha sonra küçük partiküller çapraz bağlayıcı ile şişirilir ve karboksil grupları NaOH'in etkisi ile yüzeyde yoğunlaşır. Daha sonra Cu²⁺, Co²⁺ veya Ni²⁺ iyonları ile kompleks düzenlenir ve bu düzenleme daha sonraki çapraz bağlanma aşamasıyla sabitlenir.

2.2.3. İyon Baskılı Polimerlerin (IIP) Metallerin Ayrılmasında Kullanımı

Literatürde yapılan çalışmalarda metal iyonlarını ayırma işlemlerinde iyon baskılı polimerlerin adsorban olarak kullanıldığı çalışmalar dikkat çekmektedir [26, 35- 42]. Bu çalışmalardan 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 [43]. Baghel ve çalışma grubu, bakıra seçici iyon baskılı polimer sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu polimeri kullanarak bakıra duyarlı iyon seçici elektrot geliştirmişlerdir [44].

Başka bir çalışmada Ni^{2+} iyonunu tayin etmek için Ni^{2+} baskılanmış monolitik kolonların hazırlanması için N-metakroil-(L)-histidin metil ester (MAH) kompleks oluşturu monomer olarak seçilmiştir. İlk basamakta, fonksiyonel monomer MAH ile Ni^{2+} kompleksleştirilmiş ve PHEMAH- Ni^{2+} monolit komonomer olarak 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), başlatıcı olarak potasyum persülfat (KPS), gözenek oluşturu monomer olarak toluen ve aktivatör olarak 4-(2-hidroksietil)-1-piperazinetansülfonik asit (HEPES) kullanılarak yığın polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir [45].

Diğer bir çalışmada sulu çözeltiilerden Pb(II) iyonlarının seçimli olarak uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere metal iyonu baskılanmış polimer hazırlamıştır. N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) kompleksleştirici monomer olarak seçilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında N-metakriloil-(L)-sistein (MAC), metakroil klorür ve sistein kullanılarak sentezlenmiştir. MAC molekülleri, Pb(II) iyonları ile kompleksleştirilmiş ve Pb(II) baskılanmış 2-hidroksietilmetakrilat-N-metakriloil-(L)-sistein poli(HEMA-MAC/Pb(II)) yığın polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [46].

Bu tez çalışmasında uranyum iyonu baskılı ve uranyum iyonu baskılanmadan polimerler sentezlendi. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu için FT-IR, SEM kullanıldı. Geliştirilen metod, Van gölü suyu, nehir suyu ve yer altı sularındaki uranyumun önderiştirilmesinde kullanıldı.

2.3. Analiz Yöntemleri

2.3.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR)

IR ışınlarının madde tarafından absorplanması üzerine kurulmuş olan yöntem FT-IR spektroskopisi denir. Belirli bir dalga boyunda moleküllerin üzerlerine bir ışın gönderildiği zaman molekülün titreşim, dönme veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelir. Elektronik geçişleri Ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi incelerken, titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimleri infrared spektroskopisi incelemektedir [47]. Elektronik geçişlerin enerjisi, titreşim ve dönme geçişlerinin enerjisinden çok daha yüksektir. Bu nedenle titreşim ve dönme geçişlerine neden olan ışınlar daha düşük enerjili olan IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga sayısına veya dalga boyuna karşı absorpsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2.5-25 μm aralığını kapsar. 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400-1200 nm arasına parmak izi bölgesi denilir ve bu bölgede molekülün kendine has titreşimleri gözlenir. 1200-4000 arasında ise moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimleri gözlenir. IR ışını üç ayrı kısma ayrılır [47]. Bunlar: yakın IR bölgesi 12500-4000 cm^{-1} , orta IR bölgesi 4000-400 cm^{-1} ve 400-40 cm^{-1} bölgesine de uzak IR bölgesi denilmektedir. Bu bölgelerden yakın ve uzak IR bölgeleri yapı analizi için çok fazla kullanılmaz. Çoğunlukla orta IR bölgesi kullanılmaktadır. Madde IR ışını absorplamaya başladığı anda iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenmektedir. Bunlar gerilme ve eğilme titreşimi olarak bilinmektedir. Gerilme titreşmesinden molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu anlaşılır. Bu uzama ve kısalmalarda simetrik ve asimetrik gerilme olarak ortaya çıkmaktadır. Eğilme titreşimlerinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burulmadır [48].

Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi, yapısal analizde evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve fazla örnek gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığı kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılır. Her bir maddenin IR spektrumu o madde için karakteristiktir. Bu nedenle erime noktası,

kaynama noktası, kırılma indisi gibi maddenin tanınmasında kullanılır [47]. IR'nin kullanım alanları şunlardır:

a) Yapı Tayini: Her madde için alınan IR spektrumu karakteristik pikler verir; bu durumda spektrumu alınan maddede hangi grupların olduğu belirlenerek maddenin yapısının karakterize edilmesi kolaylaşmaktadır. Aynı zamanda madde yapısının değişmesi ile karakteristik piklerin yerinin de değişmesi oldukça önemlidir. Örneğin C=O grubuna ait pik 1900-1600 cm^{-1} arasındadır. Bu pikin nerede olacağı tam olarak molekülün yapısına bağlıdır.

b) Kalitatif Analiz: Elde edilen IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir. Bu zamana kadar on binlerce maddenin spektrumları alınarak çok sayıda kataloglar yapılmıştır. Maddenin spektrumu bu kataloglardaki belirlenen spesifik yapılar ile karşılaştırılarak kalitatif analizi yapılmaktadır.

c) Hidrojen Bağının Bulunması: Karakteristik grupların pikleri eğer yapıda hidrojen bağları varsa daha yüksek dalga boylarına kayar. Aynı zamanda pikin kalınlığı da artar. Genelde pik ince bir çizgiden kalın bir banda dönüşür.

d) Atomlar Arasındaki Bağ Açısı ve Uzunluklarının Belirlenmesi: IR teorisinde olduğu gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ uzunluklarını ve bağ açılarını hesaplama olanağı vardır.

e) Safılık Kontrolü: IR spektrumu çekilecek olan madde safsızlık içerdiği zaman saf olan maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı piklerin sivrilmesi kaybolur ve bazı yeni pikler gözlenir [49].

2.3.2. Ultraviyole /Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi, 200-800 nm dalga boyu aralığındaki elektromagnetik ışınların madde üzerine gönderilerek yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde yaygın olarak kullanılan metottur. Ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisine aynı zamanda "Elektronik spektroskopi" de denir. Bunun nedeni ise, bu yöntem veya yöntemler topluluğu maddede bulunan elektronik geçişlerle alakalıdır. Moleküler absorpsiyon spektroskopinde, b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kaptaki bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Sonuç olarak absorbans,

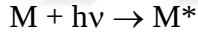
absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiğı gibi doğru orantılı olarak değışir:

$$A = -\log T = \log I_0/I = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Şekil 2.3. Lambert-Beer yasasının matematiksel gösterimi

Bu eşitlik Lambert- Beer Yasası' nın matematiksel formüle edilmiş şeklidir. Şekil 2.3'de gösterilen bağıntı aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Katı, sıvı veya gaz olarak absorplayıcı bir madde bloğı olduğunu varsayalım. I_0 gücünde paralel monokromatik bir ışın demeti, blok yüzeyine dik olarak düşmektedir. n tane absorplayıcı atom, iyon veya molekül içeren b uzunluğundaki maddeden geçerken absorpsiyon sonucu ışın gücü I değerine düşer [50].

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde molar absorptiviter oldukça önemlidir. Bunlar sıfırdan 200'e kadar değışebilmektedir ve ϵ ile gösterilir. Molar absorptiviteri 10^3 den küçük olan moleküllere düşük şiddetli moleküller denir. Bunlar yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.

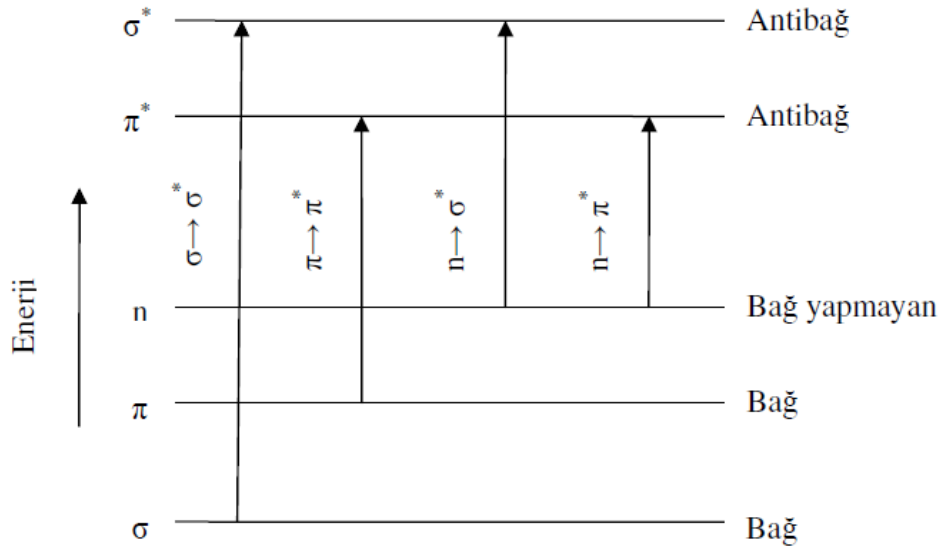


Ultraviyole / görünür alanlarda ışın ($h\nu$) absorplayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale gelir. Işını absorplayan molekül bir üst enerji seviyesine çıkar. Uyarılan tür (M^*) bu halde yaklaşık 10^{-8} s kalır ve absorpladığı ışın enerjisini ortama geri vererek temel haline (M) geri döner. Bir moleküldeki temel hal ile uyarılmış hal arasındaki enerji farkına 'geçiş enerjisi' denir. Bir maddenin absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağıntı temsil eder. Buna göre moleküler absorpsiyon spektroskopisi maddede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole/görünür bölge spektroskopisi yardımıyla absorpsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir. Kantitatif tayinler elektronik geçişler kullanılarak yapılır. Elektronik geçişler üç çeşittir.

- 1) σ , π ve n elektronik geçişi
- 2) d ve f elektronları geçişi
- 3) Yük aktarma kompleksleri elektronları geçişi

σ , π ve n geçişleri genellikle organik bileşiklerde görülür. Bu geçişlerin temeli moleküler orbital teorisine dayanır. Moleküler orbitaller bağ ve anti bağ olmak üzere iki tanedir. Elektronun enerji almadan önce içinde bulunduğu orbitale bağ orbitali, enerji aldıktan sonra içinde bulunduğu orbitale de anti bağ orbitali denir. Uyarılmış halde bir molekülün bağ elektronlarından bir tanesi anti bağ orbitaline geçer [50].

π orbitali, π bağları elektronlarının içinde bulunduğu, n orbitaliyse ortaklanmamış elektron çiftlerinin içinde bulunduğu orbitaldir. σ ve π orbitallerinin anti bağ orbitalleri olduğu halde, n orbitalinin anti bağ orbitali yoktur. Sigma orbitalinde bulunan elektronlara sigma (σ) elektronları denir. Beş molekül orbitalinden elektronlarını en kuvvetli tutan σ orbitali ve sırasıyla, π , n , π^* ve σ^* orbitalleridir.



Şekil 2.4. Molekül orbitallerinin bağlı enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasında muhtemel geçişler

Molekül veya iyonlarda bulunan elektronlar kendilerine uygun ışın enerjisini absorplayarak Şekil 2.4'te gösterildiği gibi bu seviyelerin birinden diğerine geçerler ve bu geçişler sınırlıdır. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde σ bağ orbitalinde bulunan bir elektron uygun bir ışın enerjisini absorplayarak σ^* karşı bağ orbitaline geçer. Bu geçiş için geçerli enerji çok büyüktür ve sadece vakum ultraviyole bölge ışınlarıyla (dalga boyu 185 nm' den daha küçük olan ışınlardır) gerçekleşebilir. Günlük işlerde kullanılan ultraviyole görünür bölge spektroskopisiyle $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri hiçbir zaman gözlenmez.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 'den daha düşük enerjili dalga boyu aralığı 150-250 nm olan ışınlarla gerçekleşir. Ancak böyle absorpsiyon piklerinden büyük çoğunluğu 200 nm'nin altındaki dalga boylarında meydana gelir. Geçişlerin absorptiviteyi 150-2500 $M^{-1} cm^{-1}$ dir.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri organik moleküllerde n veya π elektronlarının π^* uyarımlı düzeyine geçişinde gözlenir. Bu dalga boylarına rutin olarak kullanılan cihazlarla kolaylıkla erişilebilir. Bu işlemler için gerekli enerjiler, absorpsiyon piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200-700 nm) getirir.

$n \rightarrow \pi^*$ uyarılmalarına ait geçişlerin molar absorptiviteyi 10–100 $M^{-1} cm^{-1}$ dir. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteyi 1000 ile 10000 $M^{-1} cm^{-1}$ arasındadır.

d ve f elektronlarıyla ilgili absorpsiyon spektrumları farklıdır. Bu farkın nedeni: d orbitalleri (3d, 4d, 5d) ile ilgili geçişler geçiş elementleri katyonlarında görülür ve bunların buhar halindeki absorpsiyon spektrumları keskin piklerden meydana gelirken, çözelti halindeki spektrumları, geniş piklerden meydana gelir.

f orbitalleriyle ilgili absorpsiyonlarda lantanit ve aktinit elementleri katyonlarında görülür ve çözelti ortamındaki absorpsiyon pikleri, geçiş metallerinininkinin tersine çok keskindir.

Yük aktarma komplekslerinde meydana gelen absorpsiyonlara yük aktarma kompleksleri denir. Çok şiddetli pikler verirler. Bunların molar absorptiviteyi (ϵ), genellikle 10000' den daha büyüktür.

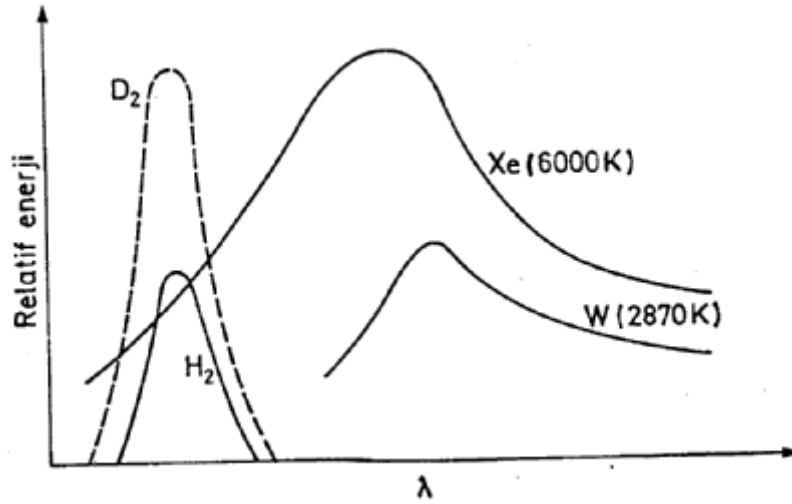
2.3.2.1. Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi en önemli bileşenleri Şekil 2.5' de görüldüğü gibi; ışık kaynağı, monokromatör, örnek, dedektör ve kaydedicidir.



Şekil 2.5. Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinin şeması

Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisinde Şekil 2.6’de gösterildiği gibi D₂, W, H₂ ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır.

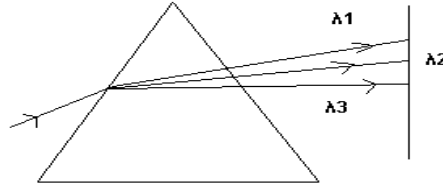


Şekil 2.6. UV-Görünür bölge spektrofotometresinde kullanılan ışık kaynaklarının dalga boyuna karşı relatif enerjilerinin gösterimi

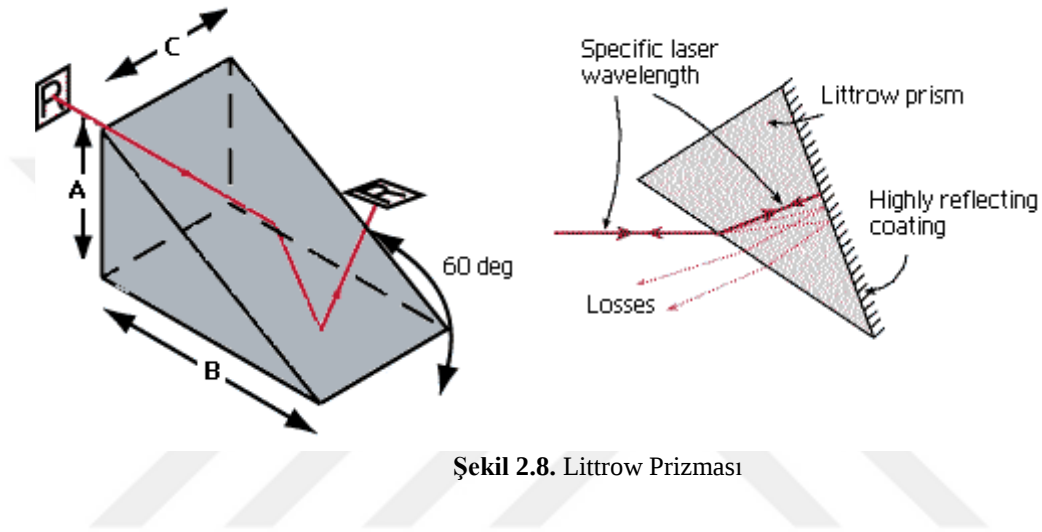
- Tungsten flaman lambası, görünür IR bölgede tungstenin elektrik akımıyla ısıtılmasıyla 320-3000 nm arasında siyah cisim ışıması yapar.
- İyot veya brom buharı W lambasına katılırsa, lambanın ömrü artar. H₂ ve D₂ elektriksel boşalım lambalarında 5 mmHg gibi düşük basınçta H₂ veya D₂ gazı 40 V’luk doğru akım uygulanarak 180-380 nm’de ışık yayılabilir. D₂, H₂ lambasından daha pahalı, daha uzun ömürlü ve daha şiddetli ışık yayar. Xe ark lambası ise 150-700 nm aralığında, civa buhar lambası da UV-Görünür bölgede ışıma yapar.
- Kuvars 200-320 nm arasında UV ışığını geçirdiğinden; bu bölgede çalışmak için lambaların pencereleri, mercekler, örnek kaplarının duvarları ve dedektörün giriş penceresi kuvarstan yapılır. 320-700 nm arasında ise cam kullanılabilir.

Monokromatör: Polikromatik ışıktan monokromatik ışınları elde etmeye yarayan cihazlara dalga boyu seçici veya monokromatör denir. Prizmalar veya optik ağlar bu amaçla kullanılır.

Prizmalar: Şekil 2.7 gösterildiği gibi cornu prizması ve Şekil 2.8 de gösterildiği litrow prizması olmak üzere iki çeşittir.



Şekil 2.7. Cornu Prizması



Şekil 2.8. Littrow Prizması

Prizmalardaki monokromatik ışık eldesi; farklı dalga boyundaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması yasasına dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülüp, belirli bir dalgaboyundaki ışığın bir aralıktan geçerek monokromatik ışık eldesi sağlanır. Görünür bölgede cam prizmanın ayırıcılığı kuvarstan iyidir.

Optik Ağ: Üzerinde eşit uzaklıklarla ayrılmış ince aralıklar veya çıkıntılar bulunan bir yüzeyle etkileşen polikromatik ışık bu yüzeyden geçtikten veya yansıdıktan sonra da kırınıma uğrar. Optik ağlar; geçirgen optik ağ ve yansıtan optik ağ diye ikiye ayrılır. Yansıtan optik ağlarda santimetrede 1000-14000 tane çıkıntı veya aralıklar vardır ve bu ağlar 10-25 cm uzunluğundadır.

Dedektörler: Işık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere dedektör denir.

İyi bir dedektörün taşıması gereken özellikler:

- 1- Tüm dalga boylarına aynı derecede hassas olmalı,
- 2- Düşük enerjili ışın demetlerinede hassas olmalı,
- 3- Hızlı cevap vermeli,

- 4- Yüksek duyarlılığa sahip olmalı,
- 5- Sinyal/gürültü oranı yüksek olmalıdır.

UV görünür bölge spektroskopisinde kullanılabilen 3 tür dedektör vardır. Bunlar:

1 - Fotovoltaik Dedektör: Bu dedektörler daha çok görünür bölge için kullanılan dedektörlerdir. 550 nm ye kadar olan ışınlar için hassastır.

2 – Fototüp: Alkali metal oksit filmlerden yapılan fotokatodlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden e^- koparır ve e^- 'lar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

3- Fotoçoğaltıcı Tüp: Fotokatod yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan e^- 'lar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her e^- dinot yüzeyinden $3e^-$ - $5e^-$ daha koparır. Böylece sayıları giderek artan e^- 'lar sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Bu dedektörlerin duyarlı oldukları dalga boyu (λ) aralığı da farklıdır.

Daha hızlı bir dedektör olan fotodiyot dizisi ile birçok dalga boyunda da aynı zamanda ve çok hızlı bir biçim de ölçüm yapılabilir.

2.3.2.2. Analitik Uygulamalar

➤ **Nicel Analiz:** Analizi yapılacak bileşenin veya ondan türetilen bileşiğin maximum absorpsiyon yaptığı λ seçilerek (ayrıca örnekte bulunan diğer bileşenlerin absorpsiyon yapmadığı λ), analizi yapılacak bileşenin farklı derişimlerdeki standart çözeltilerinin bu λ' da absorbansları ölçülür. Böylece çizilen C-Absorbans grafiğine kalibrasyon grafiği (veya çalışma grafiği) denir. Bu kalibrasyon grafiği kullanılarak örneklerdeki analit miktarını hesaplanır.

➤ **Nitel Analiz:** Nitel analiz için çok uygun bir yöntem değildir. Organik maddelerin UV-Görünür bölge ışınlarını absorplamasıyla e^- geçişleri genellikle σ , π ve n elektronlarında olur. 185 nm'den büyük λ bölgesinde absorpsiyon yapan fonksiyonel gruplara kromofor denir. Farklı kromofor gruplarının absorpsiyon dalga boyları her ne kadar farklı yerlerde ise de birbirinin absorpsiyonunu etkileyebilirler. Bundan dolayı kalitatif analizde kullanılamaz.

2.3.2.3. Lambert Beer Yasasından Sapmalar

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışın demeti kalınlığı 1 cm olan bir çözeltiden geçirilirse ışın şiddetinde bir azalma meydana gelir. Bu azalma çözeltinin konsantrasyonu ile logaritmik olarak değişir. Bu yasaya Lambert-Beer yasası denir.

$$A = \log I_0/I = \epsilon \cdot L \cdot C$$

I_0 : Gelen Işının Şiddeti, I : Çözeltiden Geçen Işının Şiddeti, A : Absorbans,

ϵ : Molar Absorplama Katsayısı, L : Kuvars Küvetin Uzunluğu, C : Çözeltinin Konsantrasyonu

1. Gerçek Sapmalar: Lambert-Beer yasası monokromatik ışınlar için geçerli olan bir yasadır. Analiz için hazırlanan örnek homojen olmalıdır. Ayrıca, aynı dalga boyunda absorpsiyon yapan birden fazla türün birbirinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekmektedir.

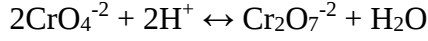
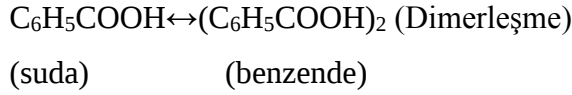
$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Yukarıdaki eşitlikte A - C doğrusal ilişkisi yukarıda anlatılan şartlarda geçerlidir. Ayrıca C 'nin 0,01 M'dan daha küçük olması gerekir. Daha derişik çözeltilerde kırılma indisi(n) artacağından ve moleküller arası etkileşmeler etkili olacağından A - C doğrusal ilişkisi bozulur. Çünkü $A = \epsilon \cdot L \cdot C$ eşitliğindeki aslında;

$\epsilon \cdot n/(n^2 + 2)^2$ 'dir. Ancak seyreltik çözeltilerde $n/(n^2 + 2)^2$ değeri derişimle değişmediğinden, orantı katsayısı ϵ yazılmıştır.

2. Cihazdan İleri Gelen Sapmalar: Cihazda normalde 1 cm'lik kuvars küvetler kullanılır. Aynı çözeltiler 1, 1.5, 2 cm kalınlığındaki kuvars tüplere koyulur ve absorbans değerleri okunur. Okunan absorbans değeri kuvars küvetin kalınlığına karşı grafiğe geçirilir. Eğer doğrusal bir grafik elde edilmezse cihazdan kaynaklanan bir hata vardır. Ayrıca Lambert-Beer eşitliği monokromatik ışın için geçerli olduğundan dedektöre kaçak ışık gelmesi veya ışığın saçılması sonucu şiddetinde azalma olması sapmalara neden olur.

3. Çözelti Etkileşmelerinden Gelen Sapmalar: Analiz edilecek örnek homojen değilse, bazı yerlerinde koagüle olmuş parçalar varsa, doğru bir absorbans ölçülemez. Bu parçalar ayrıca ışığın saçılmasına da neden olur. Moleküllerin assosyasyon (birleşme) veya disosyasyonu (ayırışma) da doğru absorbans değerini okumada sapmaya neden olur.



Reaksiyonlarında görüldüğü gibi çözücü veya pH'ın değişimi farklı türlerin oluşumuna, bu da sapsmalara neden olur. Çünkü her bir türün absorbands yaptığı λ boyu farklıdır.

2.3.3. İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma –Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

ICP-MS cihazı, İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma (ICP) ve Kütle Spektrometresi (MS) olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır.

Analiz edilecek örnekte bulunan elementler İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma'da iyonlarına ayrıldıktan sonra kütle spektrometresine gönderilir. Elementler kütle spektrometresinde kütle/yük(m/z) oranlarına göre ayrılarak ölçme işlemi gerçekleştirilir. Optik emisyon spektrometresinde kullanılan Argon (Ar) plazması ICP-MS deki plazma ile aynıdır. Çok sayıda elementin 1. iyonlaşma enerjisi argon (15.76 eV) soy gazından küçük olduğundan dolayı elementler plazma ortamında pozitif iyonlarına dönüşür. ICP-MS cihazında bulunan temel bölümler aşağıda verilmiştir.

1. Örnek gönderici sistem,
2. Aktarıcı koniler(interface cones),
3. ICP,
4. Kütle seçici(mass filter),
5. İyon lens sistemi
6. Vakum sistemi,
7. Dedektör (electron multiplier tube)

Çözeltide eser düzeyde bulunan element derişimlerinin belirlenmesinde direk olarak ICP-MS kullanılması uygundur. Birçok element için gözlenebilme sınırı ng/L' nin (ppb veya daha düşük derişimler) altındadır. Nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel veya yarı nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmasının sebebi çok sayıda elementi aynı anda analiz edebilme özelliğinden

dolaydır. ICP-MS'in çalışma aralığı diğer yöntemlere oranla oldukça geniştir. Farklı derişimlere sahip birçok elementin aynı anda analizine olanak sağlamasının nedeni birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafiğı çizebilmesidir. ICP-MS değişik örnek göndericilerle eşleştirildiğinde, sıvı örnekler dışında katı örneklerin analizinde de sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Diğer tekniklerle de eşleştirilebilen örnek gönderme sistemleri (hidrür oluşturma, elektrotermal ısıtma, lazerle parçalama, akışa enjeksiyon sistemi, çeşitli sisleştiriciler, vb.) aynı şekilde ICP-MS ile de kullanılabilir. ICP-MS'e iyon kromatografisi (IC), sıvı kromatografisi (LC) ve gaz kromatografisi (GC) gibi kromatografik sistemler de eklenerek elementlerin türleri oldukça hassas bir şekilde belirlenebilmektedir.

2.4. Analizin Performans Kriterleri

2.4.1. Metodun Doğruluğu ve Kesinliği

Ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığına doğruluk denir. Ayrıca, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinemediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluğun ölçüsü, hatanın büyüklüğüdür. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleri ile ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata (E), aşağıdaki formülde verildiği gibidir.

$$E = X_i - X_t$$

Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek veya kabul edilen değeridir. Bir ölçümün mutlak hatası, ölçülen değer ile gerçek kabul edilen değer arasındaki farktır. Mutlak hatanın işareti, söz konusu değerin yüksek veya düşük olduğunu gösterir. Ölçülen sonuç düşük ise işaret negatif, ölçülen sonuç büyük ise işareti pozitifdir.

Bağıl hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Bir ölçümün bağıl hatası mutlak hatanın gerçek değere oranıdır. Yüzde (%) bağıl hata şu eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

Kesinlik ise; ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların birbirine yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

Analiz sayısı 20'den az olan veriler için kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değeri olmak üzere şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

Analiz sayısı 20'den fazla olan veriler için standart sapma; yine X ortalama değeri olmak üzere;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N}}$$

eşitliği ile verilir.

Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değeri arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar.

2.4.2. Metodun Duyarlılığı

Konsantrasyona (C) karşı, sinyal (I) değişiminin eğimi DC/DI değeri duyarlılık olarak tanımlanır. Duyarlılığın ölçüsü gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırıdır (LOQ). Gözlenebilme sınırı, kör değerin standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir olarak kabul edilir. Bu derişimler tayin sınırı olarak adlandırılır. Diğer bir ifade ile kullanılan yöntem ile belirlenebilen güvenilir en düşük derişim değerine tayin sınırı denir (LOQ).

2.4.3. Çalışma Aralığı

Sinyalin derişimle doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık veya doğrusal aralık denir. Genel olarak sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir.

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır.

2.4.4. Student (t) testi

Yeni geliştirilen bir metodun güvenilirliğinin tespiti için uygulanan bir istatistik metodudur. Bu yöntemde, yeni metod ile elde edilen verilerin ortalaması X_1 , güvenilir metod ile elde edilen verilerin ortalaması X_2 ile karşılaştırılır.

$X_1 - X_2$ farkı $ts\sqrt{(N_1 + N_2)/N_1 N_2}$ istatistiksel sonucundan küçük veya eşit ise iki ortalama arasındaki farkın anlamsız olduğu yani belirli bir hatadan kaynaklanmadığı sonucuna varılır. $X_1 - X_2$ farkının $ts\sqrt{(N_1 + N_2)/N_1 N_2}$ istatistiksel sonucundan büyük çıkması halinde iki ortalama arasındaki farkın anlamlı olduğu yani belirli bir hatadan kaynaklandığı ve bu metodun güvenli olmadığı sonucuna varılır. Eşitlikteki t serbestlik derecesine bağlı olarak tablolardan bulunur. Standart sapma s ortak standart sapma olup;

$$S_{\text{ortak}} = \sqrt{(\sum x_1^2 - (\sum x_1)^2 / N_1 + (\sum x_2^2 - (\sum x_2)^2 / N_2) / (N_1 + N_2) - 2}$$

Eşitliğindeki N_1 ve N_2 sırasıyla yeni yöntem ve güvenilir yöntemlerle elde edilen verilerin sayısıdır. $\sum x_1^2$ ise yeni metod ile elde edilen her bir sonucun karelerinin toplamını, $(\sum x_1)^2$ da yeni metod ile elde edilen sonuçların toplamının karesini göstermektedir.

2.5. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)'nin Kullanılması

Gerek ayırım gücü gerek odak derinliği gerekse de görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği SEM'i araştırma ve incelemelerde çok kullanılan bir aygıt haline getirmiştir. İncelenen numunelerin özellikleri daha kesin, daha ayrıntılı ve daha kısa sürede ortaya çıkmıştır.

İnsan gözünün ayırım gücü ince ayrıntıları görme olanağı sağlamada zayıftır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan, ışık yollarını merceklerle değiştirerek daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan aygıtlar geliştirilmiştir. Elektron–optik

prensipler çerçevesinde tasarlanmış tarama elektron mikroskobu (SEM) bu amaca hizmet eden aygıtlardan biridir. SEM’de numunenin uyarılması için elektron demeti kullanılır. Uyarılma sonucu çıkan sinyallerin algılanması ile görüntü oluşturulur. Geri saçılan elektronlar, numunenin değişik bölgelerindeki bileşim farkını yansıtır.

2.5.1. SEM’ de Görüntü Teknikleri

SEM’deki görüntünün oluşması için örnek üzerine gönderilen elektron demetinin örnekten yansması ve yansıyan sinyallerin algılanması esasına dayanır. SEM tekniklerinin kullanılması görüntülerde mükemmel alan derinliği sağlar [51].

Tarama işlemi: Bir elektron demeti numune odasına girdiğinde numune yüzeyine tek bir noktada çarpar. Bu çarpma sonucunda ikincil, geri saçılan ve soğurulmuş elektronlar ile kaydedilebilir sinyaller ortaya çıkar. Elde edilen sinyallerin uygun algılayıcılar tarafından toplanması ile bu tek noktanın topoğrafı, bileşimi gibi çeşitli özellikleri belirlenebilir. Taramalı elektron mikroskobunda büyültme tarama bobinleri ile yapılır.

Kontrast: Herhangi bir görüntüde bir nesnenin bulunup bulunmadığını, eğer bulunuyorsa özelliklerini belirleyebilmek için nesneden algılanan sinyallerde farklılıklar oluşur. Buna kontrast denir. Bir bileşim görüntüsünde atom numarası yüksek olan bölgeler daha kuvvetli sinyal değerine sahiptir.

Görüntü kalitesi: Görüntü kalitesini etkileyen en önemli faktör algılayıcılara ulaşan sinyalin kalitesidir. Görüntü belirginliğinin bozulması, görüntü sinyalleri üzerine düşen gürültü nedeniyledir. Gürültü aslında yetersiz görüntü sinyallerinin her tarama periyodunda değişmesi ve oynamasıdır.

2.6. Önderiştirme

Önderiştirme (zenginleştirme), yüksek hacimdeki örneklerde, analiz metodunun duyarlılığının altındaki çok düşük derişimlerde bulunan bileşenlerin daha düşük hacime büyük bir verimle alınarak ölçülebilecek kadar yüksek derişimlere çıkarılmasına denir.

Önderiştirme işlem basamakları boyunca genellikle yabancı maddeler örneğe eklendiğinden ve ilk örnekteki bazı maddeler uzaklaştırıldığından, orjinal matriks tayin için daha uygun olan yeni bir matrikse dönüştürülür.

2.6.1. Önderiştirmede Eser Verimi

Eser verimi,

R_T eser verimi, Q_T önderiştirmeden sonraki, Q_{T^0} önderiştirmeden önceki eser element miktarı olmak üzere aşağıdaki formülle ifade edilmektedir.

$$R_T = \frac{Q_T}{Q_{T^0}} \cdot 100$$

Önderiştirmeden sonraki eser element miktarının önderiştirmeden önceki eser element miktarına oranının 100 ile çarpılması sonucu eser verim bulunmaktadır [52].

Genellikle eser verimi % 100'den daha düşüktür. Eser verimin % 100'den daha düşük olmasının nedeni ise, çözme ve önderiştirme basamakları sırasında buharlaşma kayıpları, kullanılan cam malzemeler, tam olmayan ayırma ve diğeri cihazların yüzeylerinde adsorpsiyondan dolayı kayıplar olur. Dikkatli bir şekilde çalışmamak bu kayıpların nedenlerinden biri olabilir. Örnekteki derişim seviyesine bağı olan eser verim, düşük derişimlerde genelde daha çok kayıp tehlikesi söz konusudur.

Birçok inorganik eser element analizlerinde % 95'ten veya en azından % 90'dan daha fazla eser verimi elde etmek istenir. Daha küçük eser verimlerinde güvenilir olarak kullanılabilmesi için tekrarlanabilirliğin iyi olması gerekir. İzotop seyreltme analizlerinde ve izotopik taşıyıcıların kullanıldığı radyokimyasal ayırmalarda çok daha düşük ve hatta değışken verimler kabul edilebilmektedir. Eser elementin verimi ve kayıpları radyoaktif eser teknikleri ile daha iyi araştırılabilir. Burada önderiştirme basamağından önce eser elementin radyoaktif bir izotopu eser olarak örneğı eklenir ve onun davranışı hızlı, duyarlı ve seçici radyoaktivite ölçümleri ile izlenir. Bu tekniğın büyük avantajı, verim ve kayıpların kirlenme tehlikesinden bağımsız olarak ölçülebilesidir. Her ne kadar hem izotop hem de radyasyon tehlikesi genellikle ihmal edilebilse de, ilave edilen radyoaktif izotopun ilgilenilen eser elementin kimyasal formuyla aynı olmasına dikkat edilmelidir.

Buharlaşma kayıplarının tayininde tek yol, radyoaktif izotop eklemektir. Bu tekniğın uygulanabilirliğındeki bir sınırlama; verimin araştırılması için katı örneklerin içeriğine radyoaktif eser elementlerin girmesinin zor olmasıdır. Katı örneklerden eser elementlerin solvent ekstraksiyonu ile ayrılması ve buharlaştırma ile ayırmaların yanı sıra, katı örneklerin çözünürleştirilmesi süresince eser elementlerin kayıpları diğeri dezavantajlardır.

Uygun radyoaktif izotoplar bulunmadığı zaman, standart örnekler (belirlenmiş standartlar, analiz edilmiş örnekler veya sentetik örnekler) eser verimini ölçmek için kullanılır. Standart ekleme yöntemi de bu amaçla kullanılabilir.

2.6.2. Önderiştirme Faktörü

$$F = \frac{Q_T/Q_M}{Q_{T^0}/Q_M^0}$$

Eser elementlerin önderiştirme faktörü veya önderiştirme katsayısı (Preconcentration Coefficient), yukarıdaki eşitlik ile verilir. Yukarıda verilen formülde F, önderiştirme faktörü, Q_M^0 ve Q_M sırasıyla önderiştirmeden önceki ve sonraki matriksin miktarı, Q_{T^0} ve Q_T sırasıyla önderiştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır.

Önderiştirme faktörü, kullanılan tayin tekniklerinin yanı sıra, eser elementin konsantrasyonuna da bağlıdır. 10^5 'ten daha büyük önderiştirme faktörleri bazı önderiştirme teknikleri ile sağlanabilir. Çoğu inorganik eser element analizlerinde 10^2 - 10^4 lük önderiştirme faktörü yeterlidir.

2.6.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Özellikle analitin kompleksinin elde edilmesinde kullanılan ligandların ortamdaki türlerinin konsantrasyonu ortamın asitliğine bağlı olduğundan pH'ın belirlenmesi önemlidir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özel yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

2.6.4. Örnek Miktarının Önderiştirme Üzerine Etkisi

Bir analizde alınması gereken örnek miktarı,

1. Kullanılan tayin tekniğinin gözlenebilme sınırına (LOD)
2. Analizlenen eser elementlerin konsantrasyonuna bağlıdır.

Analizlerde ppb veya ppb'den daha düşük seviyedeki eser elementlerin zenginleştirilmesi için genellikle 0.1-10 g'lık katı örnekler veya 10-100 mL'lik sıvı örnekler alınır. pg/g veya ng/g seviyesinin altındaki eser elementler için bazen daha fazla örnek miktarı kullanılır. Teorik olarak sonsuz büyüklükte bir örnek miktarına önderiştirme tekniği uygulayarak eser elementlerin sonsuz derecedeki düşük konsantrasyonlarını tayin etmek mümkündür. Ancak gerçekte en düşük tayin seviyeleri kirlenme, kayıp ve interferanslarla sınırlıdır. Bu nedenle örnek miktarının artırılması bağıl gözlenebilirlik sınırını genişletmek için faydasızdır. Önderiştirme için aşırı derecede büyük örnek miktarı kullanılması gereksiz zaman kaybına sebep olur. Ayrıca, ultra saf metal ve metal bileşikler, bazı örnek çeşitleri ve diğer doğal ve yapay maddelerin çok pahalı olması veya çok küçük miktarlarda elde edilebilmesi de fazla örnekle çalışmamayı zorunlu kılabilir.

2.6.5. İnorganik Eser Element Analizlerinde Önderiştirme Teknikleri

Teknoloji ve tıptaki gelişmelere bağlı olarak $\mu\text{g/kg}$ veya ng/kg düzeyindeki eser elementlerin tayin edilmesi gerekmektedir. Bu düzeydeki konsantrasyonları tayin edecek enstrümental metodlar hem yaygın olmadıklarından hem de çoğu durumda matriks (ilgilenilen eser elementin dışında kalan maddeler) bileşiklerinin girişimleri nedeniyle uzaklaştırılmaları gerektiğinden önderiştirme ve ayırma metodları bu amaçla önem kazanmaktadır. İnorganik eser elementlerin zenginleştirilmeleri için kullanılan yöntemler şöyle özetlenebilir:

1. Buharlaştırma ile önderiştirme
 - a) Eser elementlerin çözeltiden buharlaştırılması
 - b) Matriksin çözeltiden buharlaştırılması
2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
3. Seçici çözme
 - a) Matriksin seçici çözülmesi
 - b) Eser elementlerin seçici çözülmesi

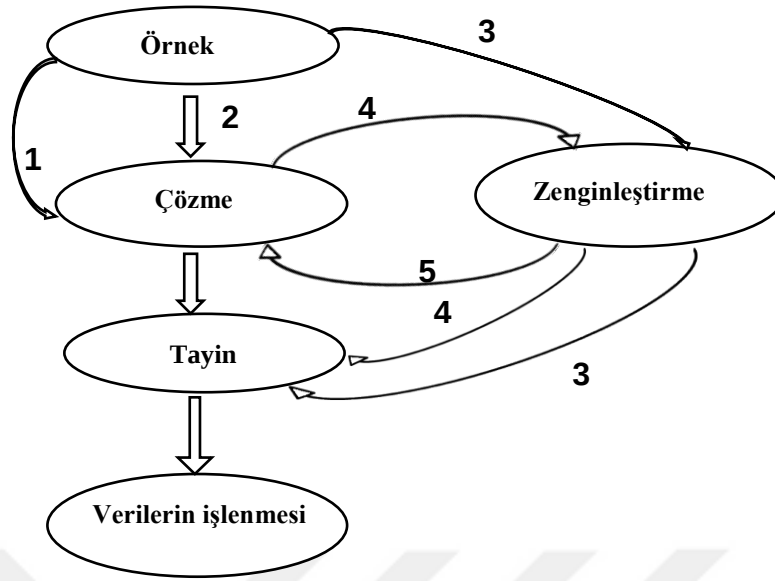
4. Çöktürme
 - a) Matriksin çöktürülmesi
 - b) Eser elementlerin çöktürülmesi
5. Elektrokimyasal çözme ve toplama
6. Adsorpsiyon, iyon değişim ve sıvı kromatografisi
7. Flotasyon (yüzdürme)
8. Dondurma ve bölgesel eritme.

Günümüzde ng/g ve hatta pg/g seviyesindeki eser elementler dahi çok sayıda zor problemleri içermesine rağmen uygun analitik teknikler kullanılarak yeterli doğruluk ve kesinlik ile tayin edilebilmektedir.

Eser elementler için kullanılan bazı derişim birimleri; ppm (mg/kg veya çözeltinin yoğunluğu 1.0 gr/mL ise mg/L), ppb ($\mu\text{g/kg}$ veya $\mu\text{g/L}$), ppt (ng/kg veya ng/L)' dir.

Eser bileşen tayini yapılacak örnek hazırlandıktan sonra ya direkt olarak ya da çözme işleminden sonra tayinler yapılır. Çözme işleminden sonra da ya direkt veya önderiştirme işleminden sonra tayin yapılır. Bu işlemler Şekil 3.1'deki şemada gösterilmiştir.

İnorganik eser analizlerde analitik sonuçların kesinliği ve doğruluğunun yeterli olması için, ilgilenilen eser bileşenlerin kayıplarını en aza indirmek gerekir. Örnek toplanmasından tayin basamağına kadar bütün analitik basamaklar süresince kayıplar ve diğer kaynaklardan gelebilecek kirliliklerin minimum seviyeye indirilmesi için büyük özen gösterilmelidir.



Şekil 3.1. Herhangi bir örneğe tayin için uygulanabilecek işlem basamaklarının akış şeması

Ayrıca, örnekle beraber bulunan inorganik ve organik maddelerden kaynaklanan girişimler (interferanslar) analitik sonuçlarda hataya neden olabilir. Bu hatalar genellikle 1 ppm'nin altındaki konsantrasyon seviyelerinde çok daha etkili olup anlamsız verilerin elde edilmesine neden olmaktadır.

Bazı tekniklerde 10^{-9} - 10^{-12} g, hatta bazı elementler için 10^{-15} g gibi küçük miktarlar tayin edilebilmesine rağmen, bu tayin tekniklerinin direkt uygulanmaları zor veya imkânsızdır, bu nedenle genellikle kullanılmaz. Çünkü

1. Analiz edilecek eser elementlerin konsantrasyonu yöntemin tayin sınırının altında olabilir,
2. Örnekte birlikte bulunan bileşikler girişim yapabilir,
3. Örnek yüksek oranda toksik, radyoaktif olabilir veya çözünürleştirilmesinin maliyeti yüksek olabilir,
4. İlgilenilen eser elementler örnekte homojen olarak dağılmamış olabilir,
5. Kalibrasyon için gerekli olan uygun standart örnekler olmayabilir,
6. Örneğin kimyasal veya fiziksel durumu direkt tayin için uygun olmayabilir.

2.6.5.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Önderiştirme

Analiz edilecek analitin, yüksek hacimdeki bir çözelti ortamından katı bir faz ortamına ekstrakte edilmesi ve daha sonra ilk hacimden çok küçük hacimdeki bir çözelti ortamına alınması, katı faz ekstraksiyonu olarak adlandırılmaktadır. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutulan katı taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümленerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay yani, adsorpsiyon ve absorpsiyon birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa, bu olaya da sorpsiyon denir.

Adsorpsiyon, sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani, adsorpsiyon entropisi (ΔS) de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması; $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ [53] eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısıveren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin bir göstergesidir. Bağ kuvveti arttıkça adsorplananın bir molü başına açığa çıkan ısı artar.

Gaz, katının yüzeyine bağlı kaldığında, gaz ile katı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme var ise fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon ya da van der Waals adsorpsiyonu), kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme var ise, bu tip adsorpsiyona da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun çeşitli kriterlere göre birbirleri ile karşılaştırılması Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri [54].

Karşılaştırma kriteri	Fizisorpsiyon	Kemisorpsiyon
Adsorplayıcı, adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığı altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisi arasında ceryan eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir ve her ikili arasında ceryan etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda ceryan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır.	Yüksek sıcaklıklarda ceryan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin olan kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri	Kimyasal bağ kuvvetleri
Adsorpsiyon ısı	Adsorplama ısı mertebesindedir (5-10 kcal/mol).	Kimyasal tepkime ısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol).
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisi eşliğinde yürür.	Kemisorpsiyon hızını aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler.
Yüzey örtünmesi	Tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve fizisorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon için çok zorlanırsa beklenmedik başka reaksiyonlara yol açabilir.

2.6.5.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon

Adsorplayıcılar sadece gazları değil, çözeltilerden çözünmüş maddeleri ve bazı hallerde çözücüyü de adsorbe ederler. Çözünen maddenin molekül ağırlığı büyüdükçe adsorpsiyon artacağından, molekül ağırlığı büyük olan bir çözünen, önceden adsorplanmış küçük molekül ağırlıklı çözüneni yerinden çıkarıp kendisi adsorplanmaya eğilimlidir. Çözücünün hiç adsorplanmaması halinde, adsorpsiyon sonucunda ölçülen konsantrasyon azalması çözünenin adsorplanan miktarına eşittir. Buna pozitif adsorpsiyon denir. Yalnız çözücünün adsorplanması halinde ise adsorpsiyon sonucunda ortamda çözünen artmış gibi görünür. Bu tür adsorpsiyona da negatif adsorpsiyon denir.

Organik bileşenlerin adsorpsiyonunu etkileyen temel faktörler; polarlık, yapı ve molekül ağırlığıdır. Yüksek polar moleküller genellikle çok çözünürler. Çözünürlüğü büyük olan moleküller güçlükle adsorplanabildiğinden adsorpsiyon daha zor olur. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler genellikle daha az çözünürler ve bunun sonucu olarak genellikle daha kolay adsorplanırlar. Benzer şekilde yüzeyin çekim kuvveti, adsorplanan büyük molekül için daha büyüktür ve büyük moleküller daha kolay adsorplanırlar. Ancak bu kural adsorplanan molekül boyutunun, adsorplayıcının gözenek boyutundan daha küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

Çözeltilerden adsorpsiyona etki eden etmenlerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık arttıkça izoterm daha düşük düzeylere düşer ve düşük derişim aralığında daha belirgin olur. Bu durum, sıcaklık yükseldikçe çözünen ve katı yüzeyi arasındaki (ve adsorplanmamış komşu moleküller arasındaki) çekme kuvvetlerinin zayıflamasına ve buna karşılık olarak da çözünenin çözünürlüğünün artmasına neden olur [55].

2.6.6. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Uranyumun Önderiştirilmesi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Metilda ve arkadaşları (2004) 4-vinil pridin ve 5,7-diklorokinolin'i 2-metoksi etanol ortamında üçlü kompleksleştirip sitiren ve divinil benzen kullanarak başlatıcı olarak AIBN kullanarak kopolimerizasyon reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. İyon baskılı polimeri %50(v/v) HCl asit ile muamele ederek uranyumu uzaklaştırmışlardır. Sonra polimeri süzüp 50 °C'de kurutmuşlardır. Kontrol polimerini de bu şekilde sentezlenmiştir. Önderiştirme

basamağında pH 4.5-7.5 arasında bulunmuştur. Elüe asidi 1 M HCl olarak bulunmuştur. [26].

Susan and Mofrad (2007) proksikam ve 4-vinil piridini kullanarak ikili ve üçlü kompleks oluşturup uranyum baskılı polimerler sentezlemişlerdir. Fonksiyonel monomer olarak sitireni çapraz bağlayıcı olarak EGDMA başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Kontrol polimeride aynı şartlarda sentezlenmiştir. Önderiştirme verimini %98 bulmuşlardır [56].

Metilda ve arkadaşları (2007) deniz suyunda Hindistan'ın güney batısındaki deniz suyunda iyon baskılı polimerler kullanarak uranyumun derişimini $1.59 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [57].

Kolpakova (2014) batı Moğol göllerindeki suda uranyumun derişimini $3000 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [58].

Shamsipur ve arkadaşları (1999) oktadesil silika membran diskleri kullanarak musluk suyunda $2.3 \mu\text{gL}^{-1}$ uranyum bulmuşlardır [21].

Josep ve Talasila (2004) 4-vinil pridin ve 5,7-diklorokinolin'i 2-metoksi etanol ortamında üçlü kompleksleştirip stiren ve divinil benzen kullanarak başlatıcı olarak AIBN kullanarak kopolimerizasyon reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. İyon baskılı polimeri %50 (v/v) HCl asit ile muamele ederek uranyumu koparmışlardır. Önderiştirme basamağında pH 5 -7 arasında bulunmuştur. Elüe asidi 5 mL 1 M HCl olarak bulunmuştur [59].

Singh ve Mishra (2009) 4-vinil pridin ve SALO yu 2-metoksi etanol ortamında üçlü kompleksleştirip metakrilik asit ve EGDMA kullanarak başlatıcı olarak AIBN kullanarak kopolimerizasyon reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Önderiştirme basamağında pH 3.5-6.5 arasında bulunmuştur. Elüe asidi olarak 10 ml 1 M HCl kullanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 0.559 mmol/g bulmuştur. Ayrıca uranyumun derişimini $25 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak bulmuştur [60].

Saunders ve arkadaşları, uranyumun yüksek alıkonma kapasitesi için iyon baskılı polimerler kloroakrilik asit ve etilen glikol dimetakrilat ile uranil iyonu baskılı kopolimer +2,+3,+4 rakip iyonlar içeren sulu çözeltiler uranyumun seçici ekstraksiyonu kalıptan ayrıldıktan sonra kullandı [61].

Bae ve arkadaşları tarafından uranil iyon baskılı polimerler, uranil vinil benzoat ikili kompleks ve divinil benzen ile kopolimer yaptıktan sonra çapraz bağlayıcı olarak %4'lük sitiren ve başlatıcı olarak AIBN kullanılarak sentezlendi. Bu parçacıklar sulu çözeltilerde ve denizsuyu çözeltilerinde önderiştirme yapmak için kullanıldı [62].

Say ve arkadaşları etilen glikol dimetil metakrilatın varlığında uranilmatakriloamido glutamik asitin mikro tanecekleri uranil iyon baskılı polimer senteziyle uranil iyonlarının yüksek adsorbsiyon kapasitesi olduğunu bulmuştur [63].



3. MATERYAL-METOD

3.1. Ölçümlerde Kullanılan Araç Ve Düzenekler

Deneysel çalışmalarda kullanılan Cihazlar ve malzemeler aşağıda verilmiştir.

- a- UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi (T80+),
- b- ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazmalı-Kütle Spektrometresi-Perkin Elmer Elan9000),
- c- FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi- Perkin Elmer),
- d- SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi, JEOL JSM-7001F- Field Emission Scanning Electron Microscope),
- e- Yağ Banyosu,
- f- Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı (VELP Multiposition heating magnetik stirrer),
- g- pH metre (SCHOTT LabStar pH),
- h- Etüv (M 6040 P Hot Air Sterilizer Laboratoryovan),
- i- Elektronik terazi (Gec-Avery),
- j- Santrifüj (NF 200 Nüve),
- k- Saf Su Cihazı (Milipore Direct-Q),
- l- Pressleme Cihazı (Graseby/Specac),
- m-Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür, huni, cam malzeme v.s.

3.2. Ölçümlerle İlgili Deneysel Parametreler

Uranyumun UV-Görünür bölgede absorpsiyon yapan kompleksini elde etmek için arsenazo-III ligantı kullanıldı. Uranyum çözeltilerine arsenazo-III ligand çözeltileri eklenmesinden sonra oluşan Uranyum-Arsenazo-III komplekslerinin absorbans değerleri Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi ile 500-700 nm arasında ölçülerek tarandı. En yüksek absorbans değeri 651 ± 2 nm de bulundu. Daha sonraki çalışmalarda 651 ± 2 nm dalga boyunda absorpsiyon ölçümleri yapıldı. Sonuçların doğruluğunu test etmek için ICP-MS ile de örnekler analiz edildi. ICP-MS ile Uranyum tayininde uygulanan şartlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

FT-IR spektrofotometresi ile spektrum almadan önce uranyum iyonu baskılı polimer ve kontrol polimeri havanda homojen hale getirildi. Spektrum çekmek için örnek/KBr=1/100 olacak şekilde havana alındı iyice karıştıktan sonra 10 ton güç uygulayarak disk yapıldı. Yapılan disk FT-IR cihazına yerleştirilerek spektrum alındı.

SEM (taramalı elektron mikroskobu) için sentezlenen polimer ve kontrol polimeri ve her ekstraksiyon aşamasından sonraki örneklerin SEM görüntülerini elde etmek için altın kaplanarak cihaza yerleştirildi. 5000, 10000, 20000, 35000 ve 50000 olmak üzere 5 farklı büyütme modunda SEM görüntüleri 15 kw'luk güç uygulanarak örneklerin SEM görüntüleri çekildi.

Tablo 3.1 ICP-MS ile Uranyum tayininde uygulanan şartlar

İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)	Perkin-Elmer Elan 9000
Nebulizatör	Çapraz akım
Sprey haznesi	Ryton, çift geçişli
RF güç	1000 W
Plazma gaz akış oranı	15 L min ⁻¹
Yardımcı gaz akış oranı	1.0 L min ⁻¹
Taşıyıcı gaz akış oranı	0.9 L min ⁻¹
Örnek alım oranı	1.0 mL min ⁻¹
Dedektör modu	Otomatik
Entegrasyon zamanı	Bağımlı eleman
İç standart	Ir

3.3. Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

Nicel analizde kullanılan kalibrasyon grafiklerini elde etmek için bilinen derişimlerde stok ve seyreltik Uranyum çözeltileri hazırlandı.

500 ppm lik Uranyum stok çözeltisi: 0.1055g UO₂(NO₃)₂.6H₂O alındı ve H₂SO₄' li ortamda 100 mL' ye tamamlandı.

50 ppm lik Uranyum çözeltisi: 500 ppm lik stok çözeltiden 10 mL alınarak 100 mL'ye seyreltilti.

3 M HClO₄ çözeltisi: Yoğunluğu 1,53 kg/lt olan %60'lık çözeltisinden 82 mL alınarak 250 mL'ye seyreltilti.

Arsenazo (III) çözeltisi: 0.01g arsenazo (III) alındı ve 3M HClO₄ ile 36 mL eklenerek çözöldü ve iki kat seyreltilti.

4 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 kg/lt olan %37'lik çözeltisinden 82,9 mL alınarak 250 mL'ye seyreltilti.

2 M HCl çözeltisi: Yoğunluğu 1,19 kg/lt olan %37'lik çözeltisinden 41,5 mL alınarak 250 ml ye seyreltilti.

0.1 M CH₃COONa:2.05g CH₃COONa alınıp suda çözünürleştirildikten sonra saf suyla 250 mL ye tamamlandı.

0.1 M CH₃COOH: Yoğunluğu 1,05 kg/lt olan %100'lük çözeltisinden 1.43 mL alınarak 250 ml ye seyreltilti.

3.3.1. Tampon Çözeltilerinin (pH 2-6 aralığında) Hazırlanması

pH 2 tamponu: 30 mL 0.1 M sodyum sitrat ve 70 mL 0.1 M HCl kullanılarak pH metre ile ayarlandı.

pH 3 tamponu: 40 mL 0.1 M sodyum sitrat ve 60 mL 0.1 M HCl kullanılarak pH metre ile ayarlandı.

pH 4 tamponu: 20 mL 0.1 M CH₃COONa ve 80 mL 0.1 M CH₃COOH kullanılarak pH metre ile ayarlandı.

pH 5 tamponu: 70 mL 0.1 M CH₃COONa ve 30 mL 0.1 M CH₃COOH kullanılarak pH metre ile ayarlandı.

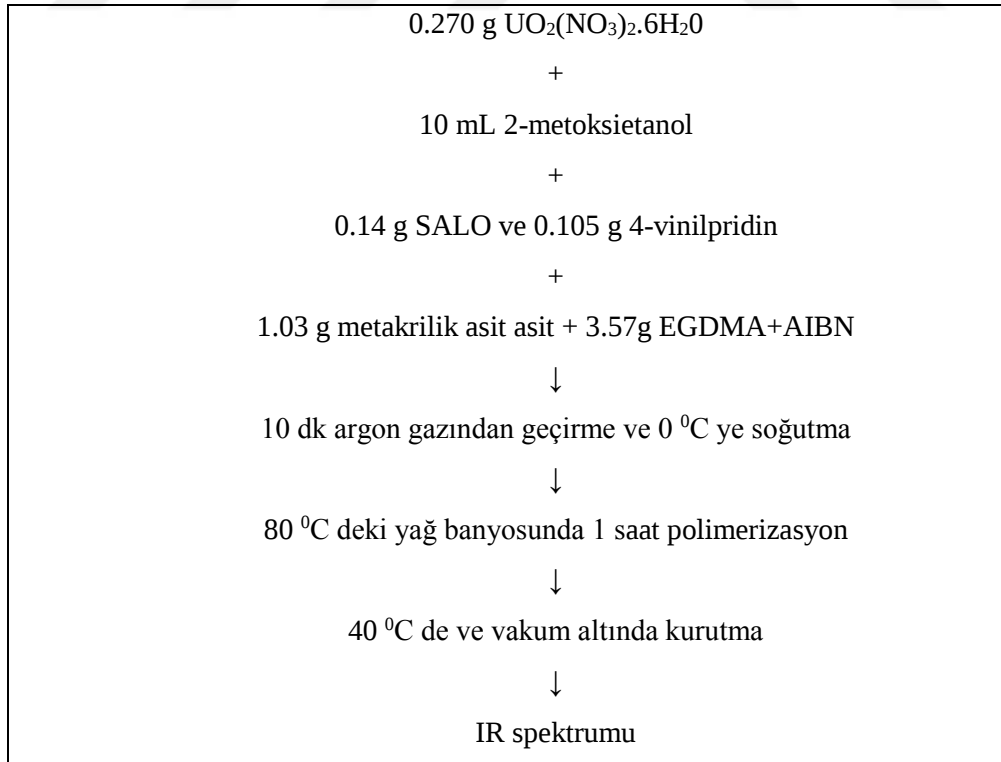
pH 6 tamponu: 90 mL 0.1 M CH₃COONa ve 10 mL 0.1 M CH₃COOH kullanılarak pH metre ile ayarlandı.

3.4. Örneklerin Temini

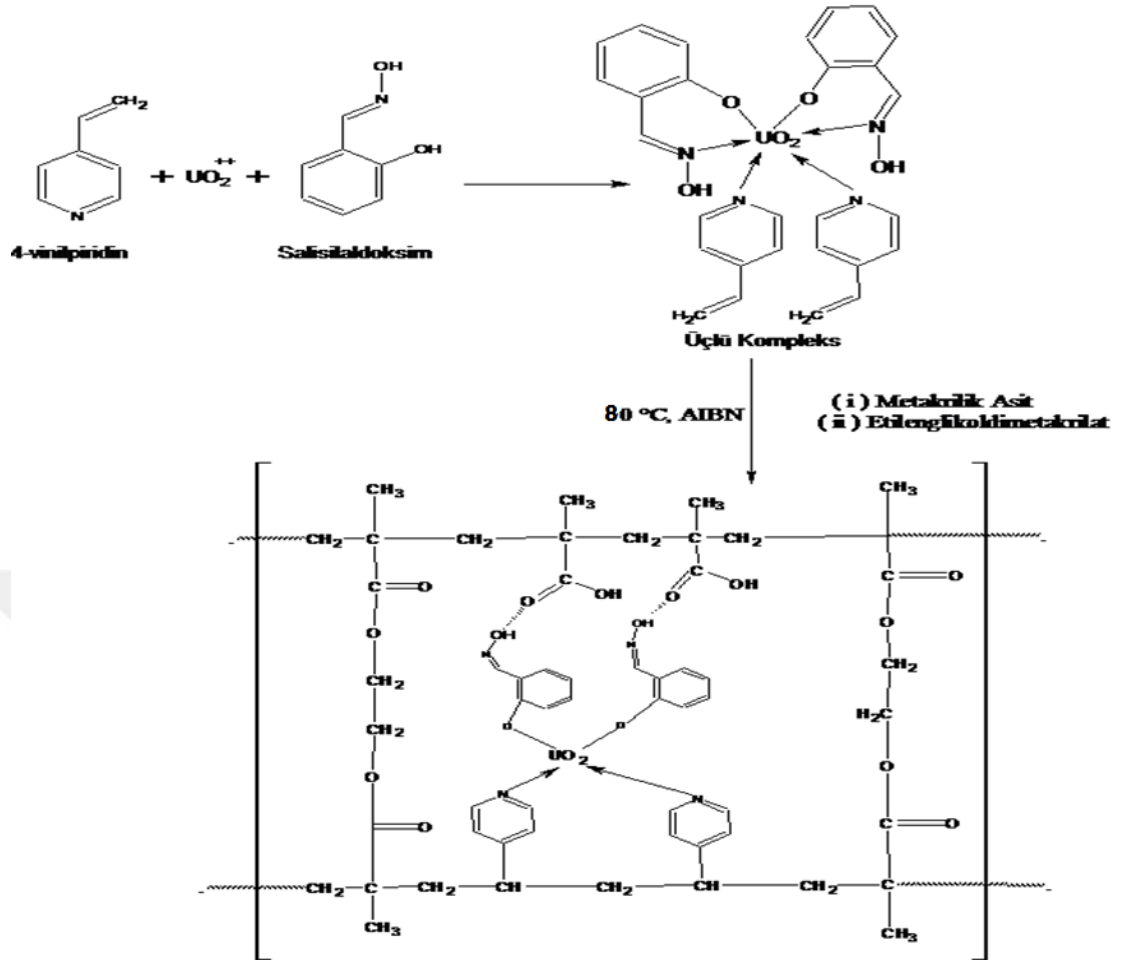
Bu çalışmada, örnekler nehir ve göl gibi doğal sulardan (Van Gölü, Fırat nehri v.b.) temin edildi. Örnekler alındıktan sonra çökme meydana gelmemesi için pH=2 olacak şekilde HNO₃ asit eklendi.

3.5. İyon Baskılı Polimerin Sentezi

Bu çalışmanın amacını oluşturan seçici olarak uranyumu tutabilecek iyon baskılı polimer aşağıdaki şekilde sentezlendi. Cam reaksiyon kabına 0.270 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (uranyum nitrat) konularak 10 mL 2-metoksietanolde çözüldü. Fonksiyonel monomer olarak kullanılan 0.14 g SALO (Salisilaldoksim) ve 0.105 g 4-vinilpiridin çözeltiye ilave edildi ve Şekil 3.2’de verilen kırmızı renkli üçlü kompleks oluşturuldu. Bu çözeltiye 1.03 g metakrilik asit, çapraz bağlayıcı olarak 3.57g EGDMA (Etilen glikol dimetakrilat) ilave edildi ve başlatıcı olarak AIBN ilave edildikten sonra 10 dk argon gazı geçirildi ve hızlı bir şekilde 0 °C’ye soğutuldu. Daha sonra 80 °C’ye ayarlı yağ banyosunda (1 saat boyunca) polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi. Jel haline dönüşen iyon baskılı polimer bir baget yardımıyla reaksiyon kabından behere alınarak 150 mL aseton ilave edildi ve 1 saat karıştırıcıda karıştırılarak yıkandı. Daha sonra aseton su karışımıyla yıkanan ve süzülen polimer, 1 gece oda sıcaklığında bekletildikten sonra ürün 40 °C’de vakum altında kurutuldu. Aynı şartlar altında, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmeden kontrol polimeri de sentezlendi. Şekil 3.2’de verilen reaksiyona göre uygulanan sentez işlemlerinin ayrıntıları Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. İyon baskılı polimerin sentez basamakları



Şekil 3.2. Sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimer

3.6. İyon Baskılı Polimerin Karakterizasyonu

İyon baskılı polimerin karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi, SEM ve Termogravimetrik Analiz cihazları kullanılarak yapıldı.

3.6.1. FT-IR spektroskopisi ile karakterizasyon

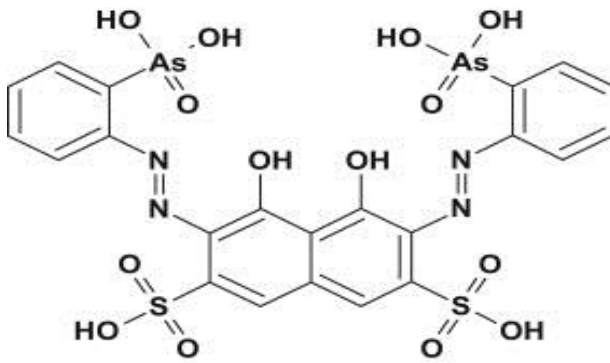
Sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimerin ve uranyum iyonu baskılanmadan sentezlenen kontrol polimerinin karakterizasyonu için FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spectroscopy) cihazı kullanıldı. Örnek/KBr =1/100 olacak şekilde havanda karıştırıldı. 10 Ton basınç uygulanarak disk oluşturuldu. Hazırlanan diskler FT-IR spektroskopisi ile 400-4000 cm^{-1} aralığı taranarak spektrumlar kaydedildi.

3.6.2. SEM ile karakterizasyon

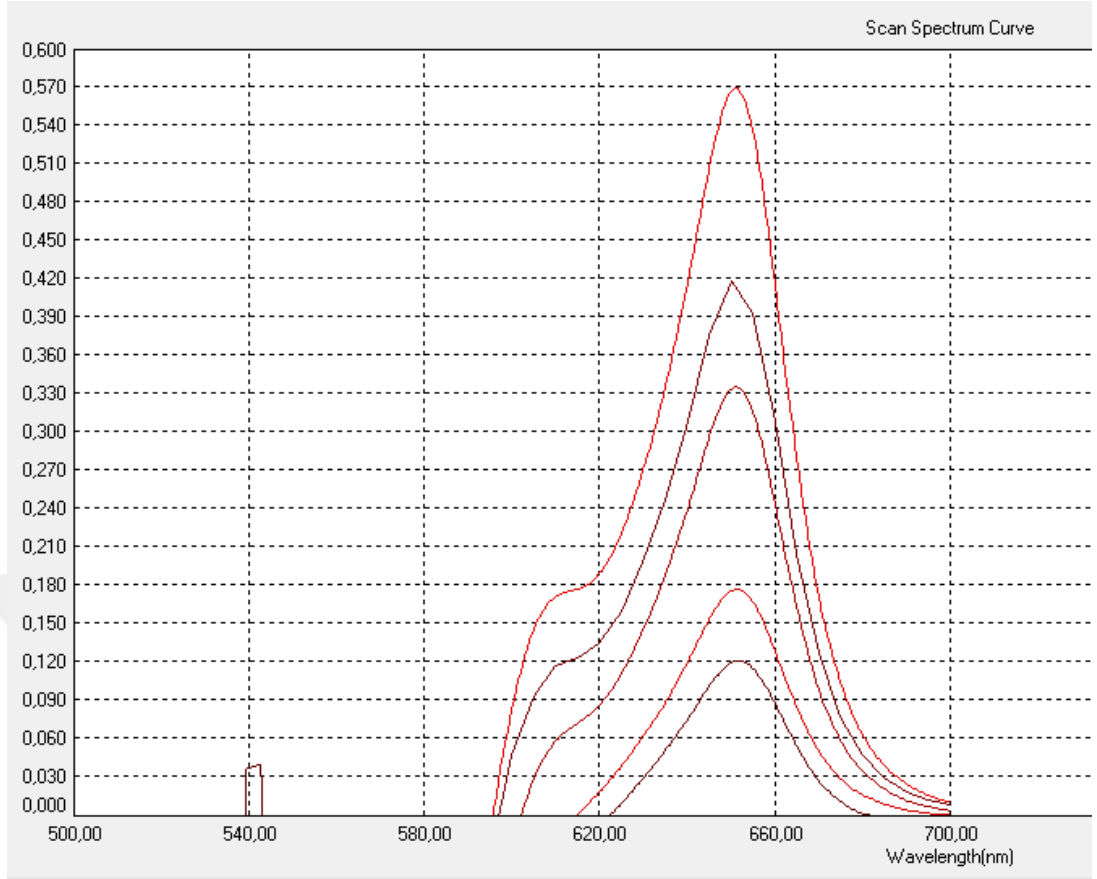
Bu çalışmada, sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimeri için 4 kez yapılan ekstraksiyon işleminin her basamağında SEM cihazı ile görüntüler alındı. Uranyum iyonu baskılanmadan sentezlenen kontrol polimerinin de ekstraksiyon işleminden sonra SEM görüntüleri alındı. Bu amaçla kullanılan özel spatül ucuyla alınan çok az miktardaki örnek disk üzerine yerleştirilip altın kaplanarak cihaza yerleştirildi.

3.7. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi Tarafından Uranyumun Tayini

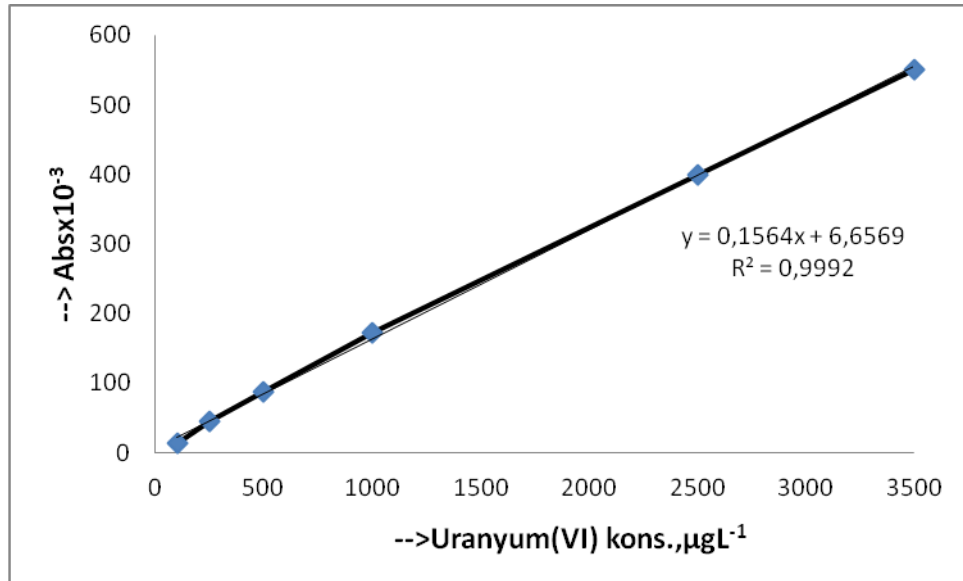
Sulu çözelti içerisindeki uranyumu tayin etmek amacıyla arsenazo-III metodu kullanılmıştır. Bu amaçla, 0.01 g arsenazo-III (molekül formülü Şekil 3.3’de gösterildiği gibi) alındı ve 36 mL HClO₄ ile 30 dk karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. İki kat seyreltilen arsenazo-III çözeltisinin 2 mL’sine 2 mL uranyum çözeltisi ilave edilerek kararlı kompleks oluşumu için 30 dk beklendi ve 651 nm de uranyum-arsenazo kompleksinin absorbansı ölçüldü. Kalibrasyon grafiğine ilişkin standart çözeltiler de aynı işlem basamaklarından sonra ölçüldü. Standart çözeltilere ilişkin elde edilen UV-görünür bölge spektrumları Şekil 3.4’te verildi. Böylece çizilen kalibrasyon grafiği (Şekil 3.5) kullanılarak uranyum tayini yapıldı.



Şekil 3.3. Arsenazo-III’ ün molekül yapısı.



Şekil 3.4. Standart Uranyum-Arsenazo-III Kompleksine Ait Çözeltilerine (0.5, 1, 1.5, 2 Ve 4 Ppm) İlişkin Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi Spektrumları.



Şekil 3.5. Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi İle Uranyum-Arsenazo-III Kompleksine Ait Önderiştirmesiz Kalibrasyon Grafiği

3.8. Önderiştirme İşlemleri İçin Optimizasyon Çalışması

Sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimerden, önderiştirme işleminde kullanılmak üzere 2 g alındı. Alınan uranyum baskılı polimerden, uranyum iyonunu uzaklaştırmak için 2 kez 100 mL 4M HCl ile iki kez de 100 mL 2M HCl ile 1 saat karıştırılarak ekstraksiyon işlemi uygulandı. Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen polimer süzüldü ve 80 °C de kurutuldu. Ekstraksiyon işlemi için kullanılan asitlerdeki optimizasyon çalışmasında 2M ve 4M olmak üzere HCl, HNO₃, H₂SO₄ asitleri kullanıldı. En iyi verim 4M ve 2M HCl ile elde edildi. İyon baskılı polimerden uranyum iyonu uzaklaştırıldıktan sonra önderiştirme işleminde kullanıldı.

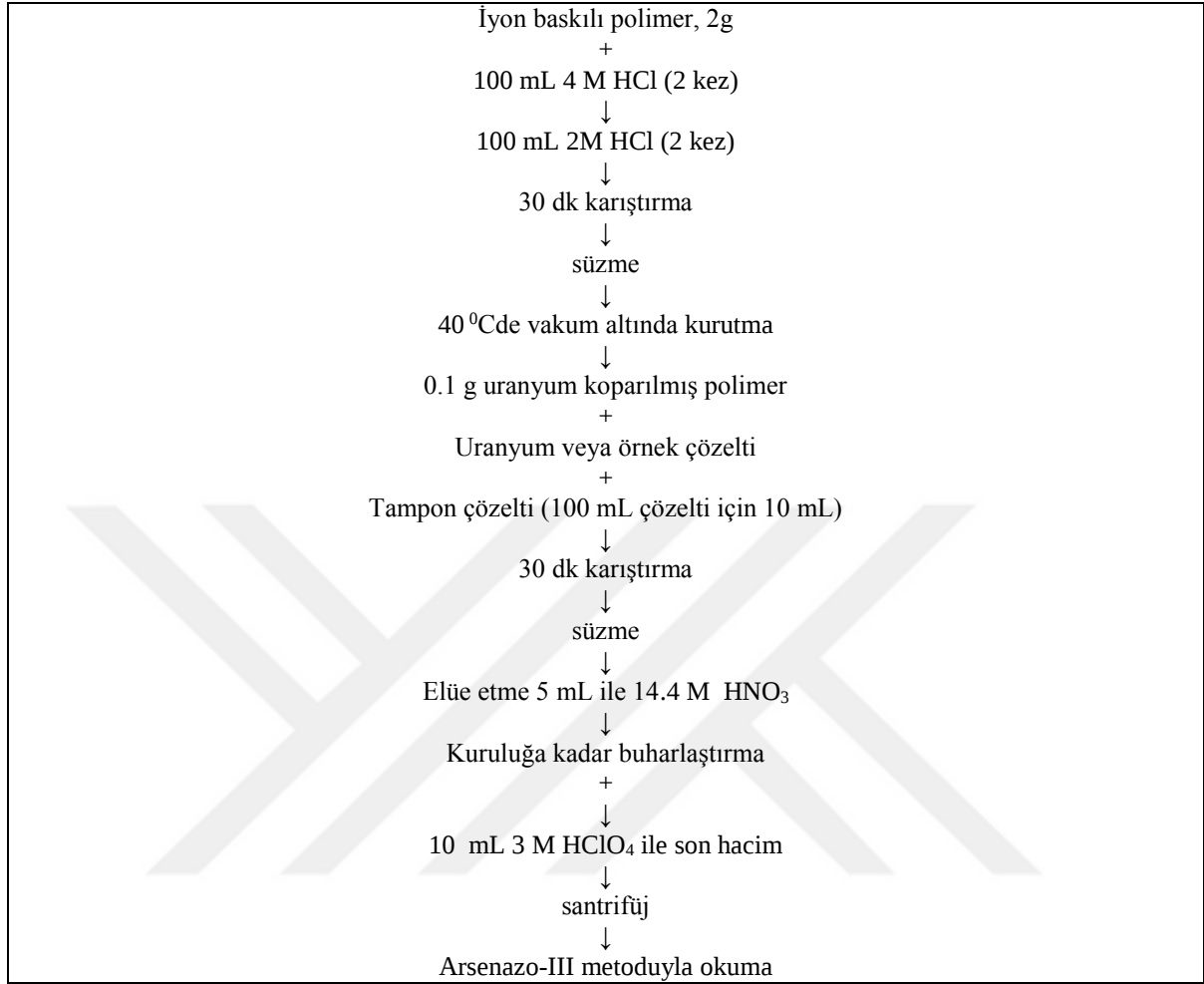
3.8.1. İyon baskılı polimerin ekstraksiyon basamakları ve önderiştirme işlemi

İçerisinde 10-100 ppb aralığında uranyum bulunan 100 mL lik çözeltilere 0.1 g uranyum koparılmış polimerden ilave edildi. pH 2-6 aralığında istenilen değere ayarlandı. pH' ı ayarlanan çözeltilere 10 mL tampon çözelti ilave edildi ve farklı pH' larda 30 dk karıştırılarak önderiştirme işlemi uygulandı. Bu işlem basamakları Şekil 3.6 da verilmiştir. En uygun karıştırma süresinin belirlenmesi için 10-60 dk aralığında (100 ml lik çözeltiler, Şekil 3.1 de gözlenen optimum pH olan 4.5 ± 0.2 ve 10 ml lik son hacim) deneyler yapıldı.

En uygun ilk çözelti hacmi ve son çözelti hacmin bulunması için yukarıda belirtilen optimum şartlar altında 100-1000 ml aralığında ilk çözelti hacimleri ve 4-10 mL aralığında son çözelti hacimleri araştırıldı. Ayrıca önderiştirme basamağında kullanılan elüe edici asidin cinsi ve miktarı da araştırıldı.

Gerçek örneklerde bulunabilecek majör bileşenlerin gerek önderiştirme basamağında gerekse ölçüm basamağında girişim yapıp yapmadıklarını belirlemek için her iki basamakta ayrı ayrı Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Cr, Ni, Co ve Mn elementlerinin etkisi araştırıldı.

İyon baskılı polimerin ekstraksiyon basamakları ve önderiştirme işlem basamakları Şekil 3.6'da verildi.



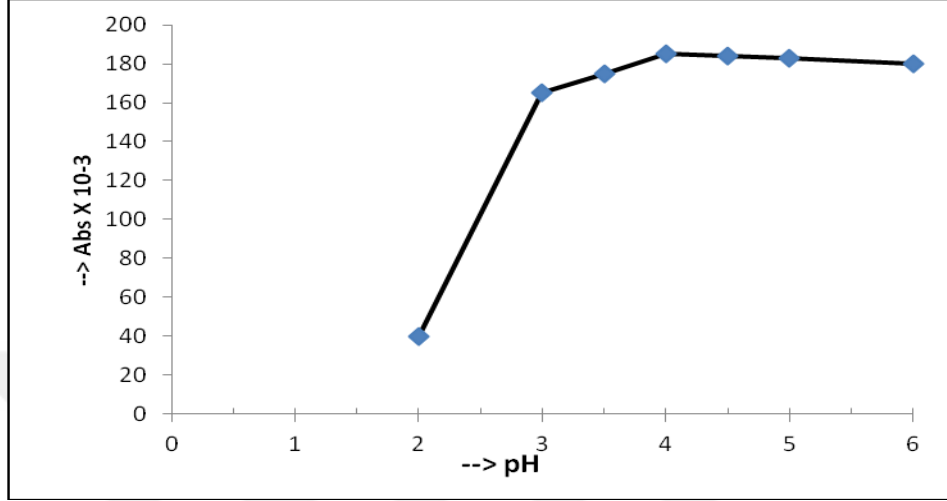
Şekil 3.6. İyon Baskılı Polimerin Ekstraksiyon Basamakları ve Önderiştirme işlem basamakları

3.9. Optimizasyon Çalışmaları

3.9.1. pH aralığının belirlenmesi

Uygun pH aralığının belirlenmesi için kullanılan iyon baskılı polimerler 10-100 ppb uranyum içeren model çözeltiler eklendi. Çözeltilerin pH'ları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl ile istenilen değerlere (2-6 aralığında) ayarlandı. 10 mL tampon ilave edildikten sonra yukarıda anlatılan Şekil 3.6'daki önderiştirme işlem basamaklarının uygulanması sonucu elde edilen koyu pembe renkli çözeltilerde uranyumun tayini Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi ile yapıldı. pH'a karşı Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresinden elde edilen absorbans değerleri grafiğe geçirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.7'de verilmiştir. pH 6 ve üzeri değerlerdeki önderiştirme işlemlerinde

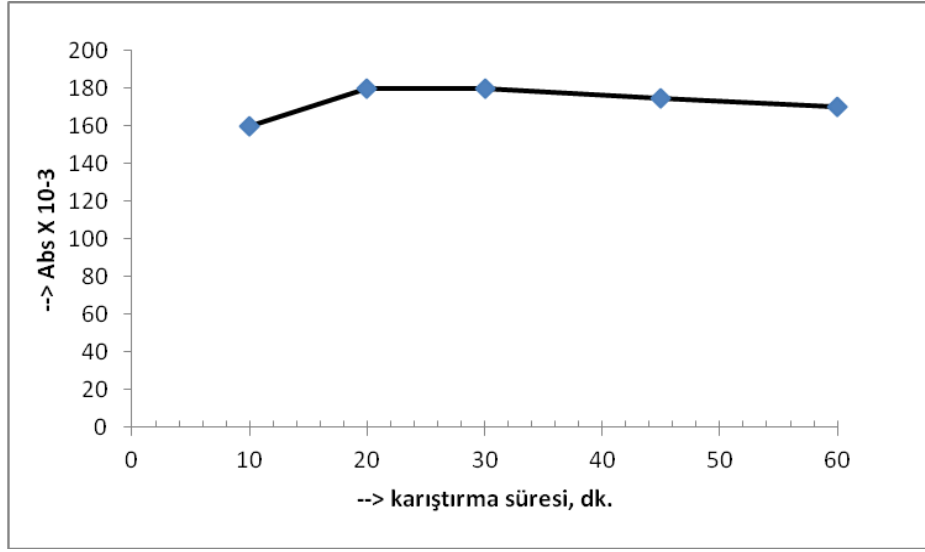
uranyumun absorbans deęerinin dūřmesi UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ gibi bileřiklere dōnūřmesinden dolayı olduęu tespit edildi. Bu verilerden yararlanılarak en uygun pH'ın 4.5 ± 0.2 olduęuna karar verildi. Dięer örnekler pH 4.5'da önderiřtirildi.



řekil 3.7. Ultraviyole gōrūnūr bōlęe spektrofotometresi ile uranyum pH grafięi

3.9.2. Karıřtırma sūresinin belirlenmesi

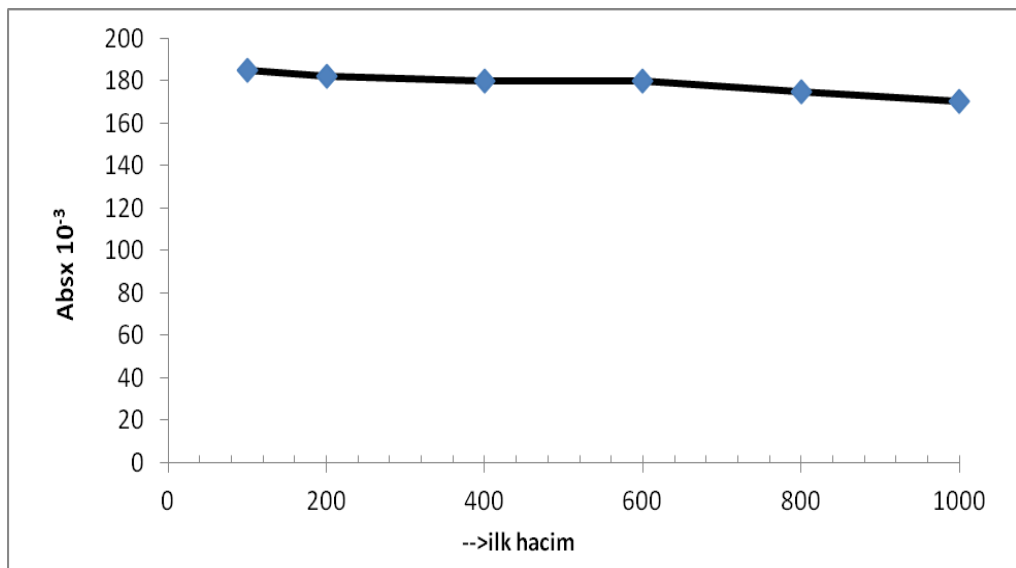
Uygun karıřtırma sūresinin belirlenmesi için kullanılan iyon baskılı polimerler 10-100 ppb uranyum içeren model ōzeltieler eklendi. En uygun karıřtırma sūresini optimize edebilmek için 10-20-30-40-50 dk ve 60 dk zaman taraması yapıldı. řekil 3.6'daki önderiřtirme iřlem basamaklarının uygulanması sonucu elde edilen koyu pembe ōzeltielerde uranyum tayini Ultraviyole Gōrūnūr Bōlęe Spektrofotometresiyle yapıldı. Karıřtırma sūresini Ultraviyole Gōrūnūr Bōlęe Spektrofotometresinden okunan absorbans deęerlerine karřı grafięe geçirildi. Çizilen grafik řekil 3.8'de gōsterildi. Elde edilen maksimum absorbans deęerine gōre karıřtırma sūresinin 30 dk olduęu bulundu. Dięer örneklerde karıřtırma sūresi 30 dk ya ayarlanarak önderiřtirildi.



Şekil 3.8. Ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi ile uranyum karıştırma süresi grafiği

3.9.3. Örnek hacminin belirlenmesi

Zenginleştirme işlemleri basamağında verim üzerine örnek hacminin etkisinin araştırılması için 100-1000 mL lik örnek hacimleri ile kalibrasyon grafikleri çizildi. Elde edilen verilerden 500 mL (Şekil 3.9) ile çalışma esnasında absorbansın en yüksek değerde olduğu gözlemlendi. Bu nedenle düşük derişimlerdeki uranyum tayin etmek için 500 mL' lik çözeltilerin önderiştirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.5'de verildi.



Şekil 3.9. Ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi ile U(VI) ilk hacim grafiği

3.9.4. Optimum son hacim (elüsyon hacmi) miktarının belirlenmesi

En uygun son hacim miktarını bulmak için optimize edilen diğer parametrelerle birlikte ($\text{pH}=4.5\pm0.2$, 30 dk karıştırma süresi ve 500 mL ilk hacim) 4-6-10 mL son hacim çözeltilerinin kullanılmasıyla 500 mL' lik model uranyum çözeltileri önderiştirme işlemi basamaklarına tabi tutuldu. İşlem sonunda koyu pembe renkli çözelti fazının Ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi ile absorbansları okunarak % verimleri hesaplandı. Bu veriler ışığında Tablo 3.2 de görüldüğü gibi en uygun 3M HClO_4 ile son hacmin 10 mL olduğuna karar verildi.

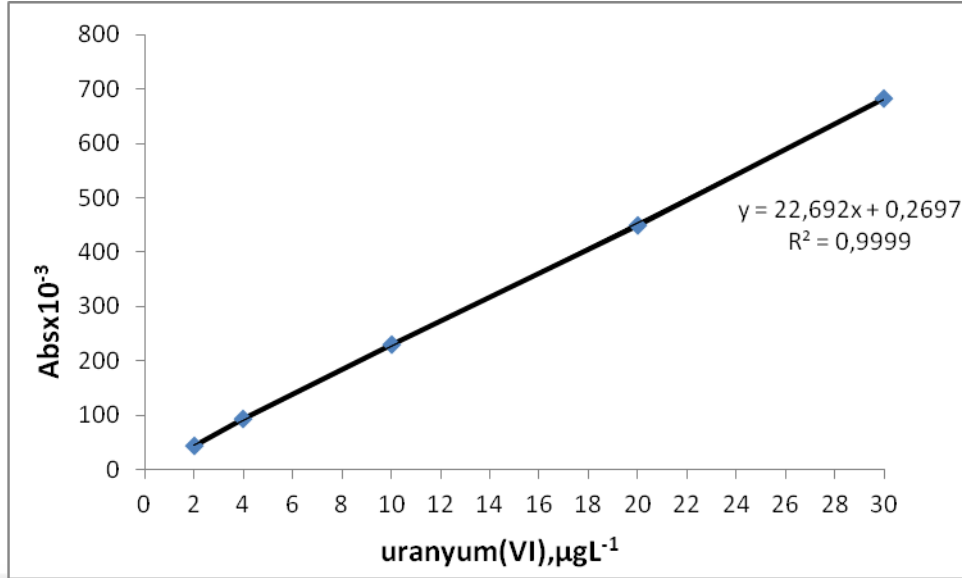
Tablo 3.2. Değişen Elüsyon Hacimlerinin(HClO_4) verim üzerine etkisi

Elüsyon hacmi(HClO_4), mL	% verim
4	80 ± 3
6	82 ± 3
10	96 ± 4

3.10. Önderiştirmeden sonra kalibrasyon grafiklerinin elde edilmesi

Yukarıda belirtilen optimum şartlar altında önderiştirme (100 ve 500 mL'lik çözeltiler kullanılarak) sonrası Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılarak önderiştirme sonrası kalibrasyon eğrisi uranyumun 2-30 ppb (Şekil 3.10) konsantrasyonları aralığında ölçümler yapıldı. Kalibrasyon grafiği için hazırlanan standart çözeltiler 3M HClO_4 ortamında hazırlandı. Standart çözeltiler Arsenazo-III metoduna göre yapıldı.

Model çözeltilerinde 2-30 ppb aralığında uranyum içeren 500 ml lik örneklerle optimize edilen önderiştirme şartlarının uygulanmasıyla 10 mL'lik son hacme alınan çözeltilerin Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi ile ölçümleri yapıldı. Böylece 50 kat önderiştirme sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.10 da verildi.



Şekil 3.10. Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Uranyumun Önderiştirmeden Sonraki Kalibrasyon Grafiği

3.11. Elüsyon İşleminde Kullanılan Asit Türünün ve Miktarının Belirlenmesi

Önderiştirme işleminde Şekil 3.6' da belirtildiği gibi süzme işleminden sonra yapılan elüe aşamasında kullanılan asidin türünü, derişimini ve miktarını belirlemek için 5 ve 10 mL 14.4 M HNO₃, 2-4-5M HCl, 1M HNO₃ ve 3M HClO₄ kullanıldı. Tablo 4.2' de gösterildiği gibi en iyi verimin 5 mL 14.4 M HNO₃ ile elde edildiği bulundu.

3.12. Ölçüm Basamağında Reaktif Türlerinin ve Konsantrasyonlarının Optimizasyonu

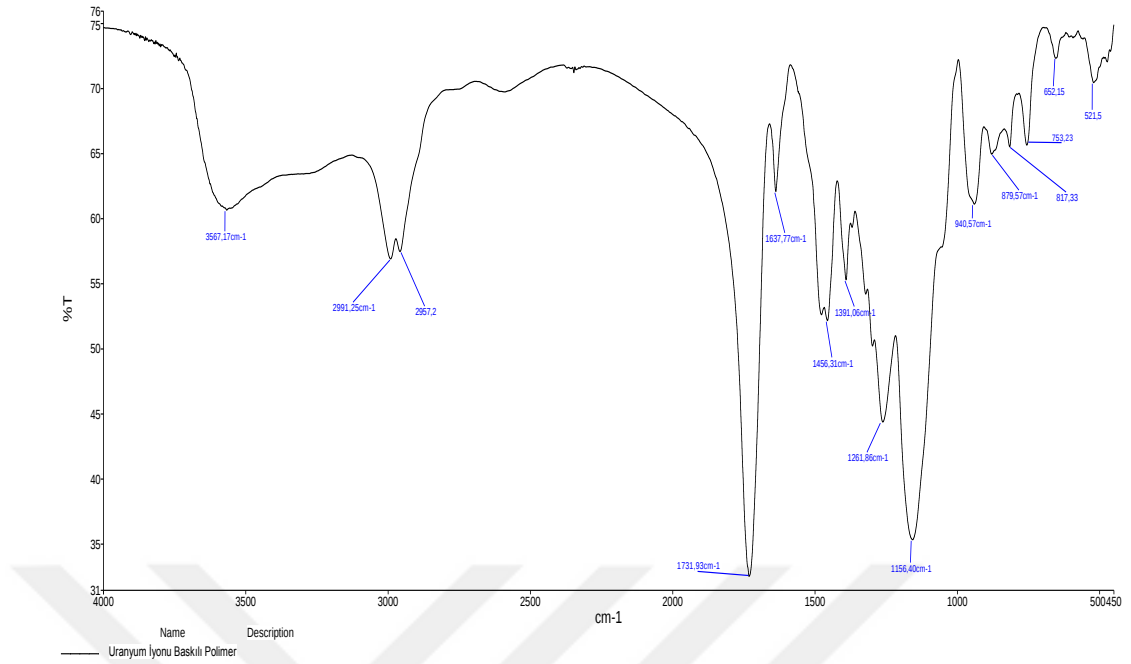
Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi ile uranyum ile kararlı kompleks oluşturabilecek reaktifler denendi. Bu amaçla Morin, pyrocathocol ve Arsenazo- III reaktifleri uranil iyonları ile aynı konsantrasyonlara sahip kararlı kompleksleri oluşturuldu. Elde edilen absorbans değerlerine bakılarak en iyi absorbans Arsenazo III reaktifi ile elde edildi. Ortam asidinin belirlenmesinde perklorik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asidin aynı konsantrasyonları kullanılarak Arsenazo III reaktifi ile maksimum absorbans değeri veren asidin perklorik asit olduğu bulundu. Daha sonra perklorik asidin, farklı konsantrasyonlarında arsenazo III reaktifi ile maksimum absorbans değerini araştırıldı. En iyi verimin 3M HClO₄ ile elde edildiği bulundu.

4. BULGULAR

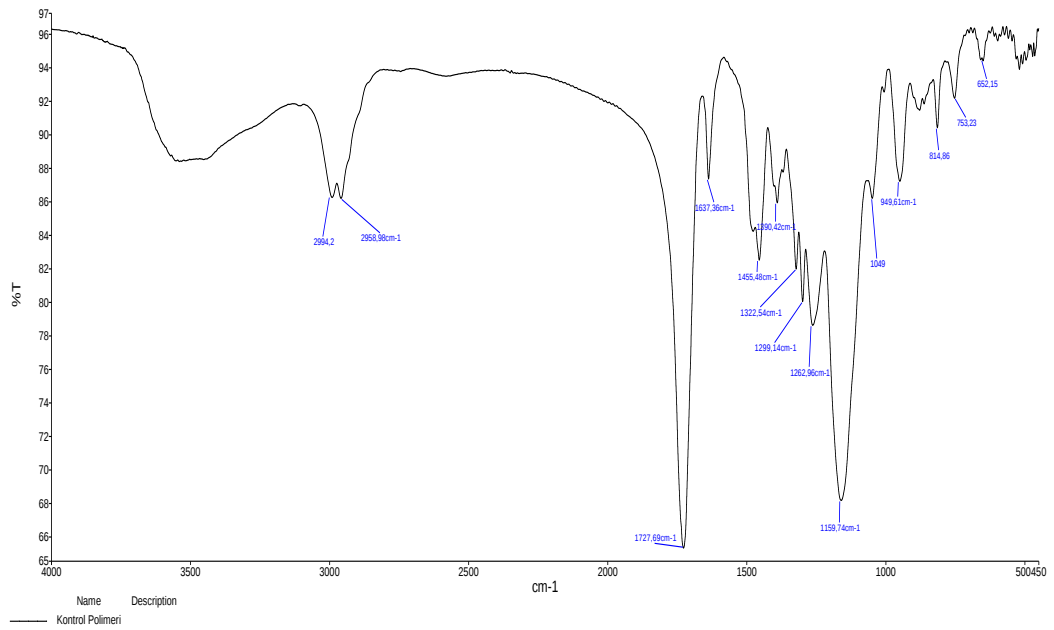
4.1. Sentezlenen Polimerlerin FT-IR İle Karakterizasyonu

Sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimerin ve kontrol polimerinin karakterizasyonu için FT-IR spektrumu alındı. Şekil 4.1 de ve Şekil 4.2 de görüldüğü gibi 1455 cm^{-1} deki bant C=N, 1384 cm^{-1} ve 1259 cm^{-1} deki bantlar aromatik halkadaki eğilme titreşimlerini gösterdi. 1156 cm^{-1} - 940 cm^{-1} pikleri ise N-O gerilme titreşimine aittir. 1050 - 1300 cm^{-1} arasındaki pikler yapıdaki C-O bağlarına ait pikleri, 1731 bandı C=O, 1637 cm^{-1} bandı C=C bandını göstermektedir. Şekil 4.5 de uranyum iyonu baskılı polimerin ve kontrol polimerinin üst üste çakışmış FT-IR spektrumu verilmektedir. Bu spektrumda da görüldüğü gibi iyon baskılı polimerdeki uranyumun yapmış olduğu pik 521 cm^{-1} de açıkça görülmektedir. Kontrol polimerinde ise bu pik yoktur. Aynı zamanda 4.ekstraksiyon işleminden sonraki ve önderiştirme işleminden sonraki işlem görmüş polimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.3 ve 4.4’de gösterildi. FT-IR spektrumlarından da görüldüğü gibi ekstraksiyon işleminde kullanılan ekstraksiyon asidinin polimer yapısında bir değişiklik meydana getirmediği Şekil 4.3’de verilen FT-IR spektrumundan anlaşıldı. Benzer durumun ekstraksiyon sonrası önderiştirme işleminde kullanılan polimerinde yapısında bir değişiklik gözlenmediği (Şekil 4.4) deki FT-IR spektrumundan anlaşıldı.

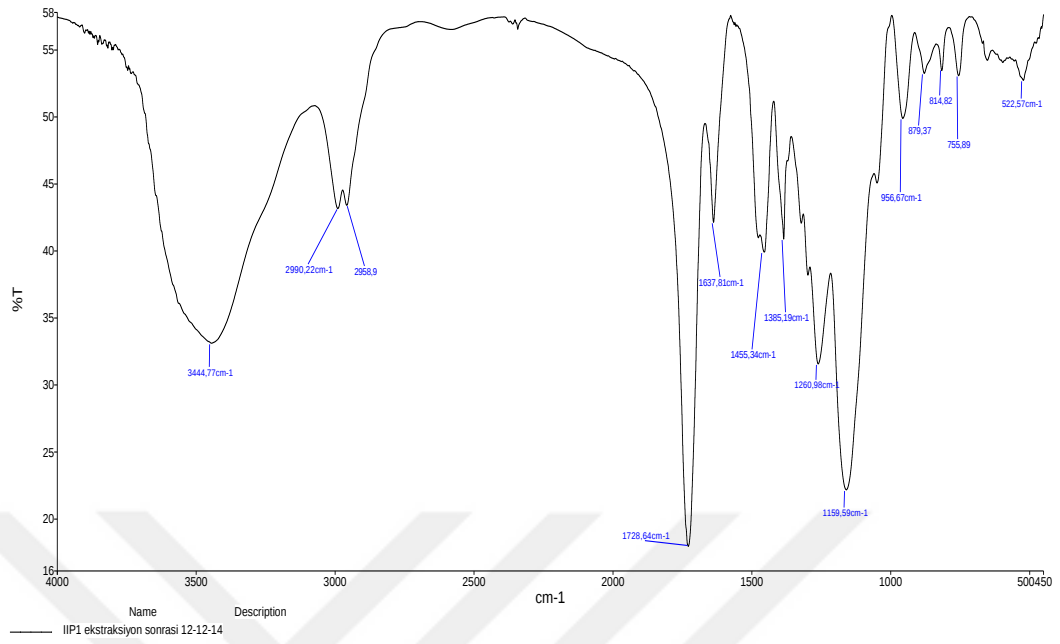
FT-IR spektrumlarına göre kullanılan polimerlerin kimyasal yapılarında bir değişiklik meydana gelmemesi çok defa kullanılabilirliği göstermektedir.



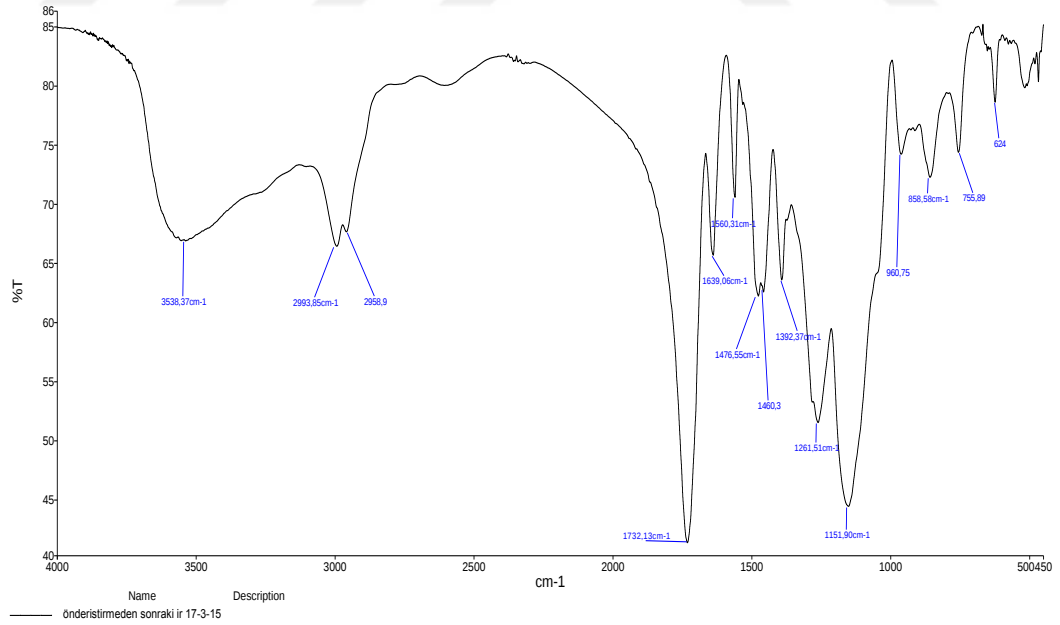
Şekil 4.1. Uranyum iyonu baskılı polimerin FT-IR Spektrumu



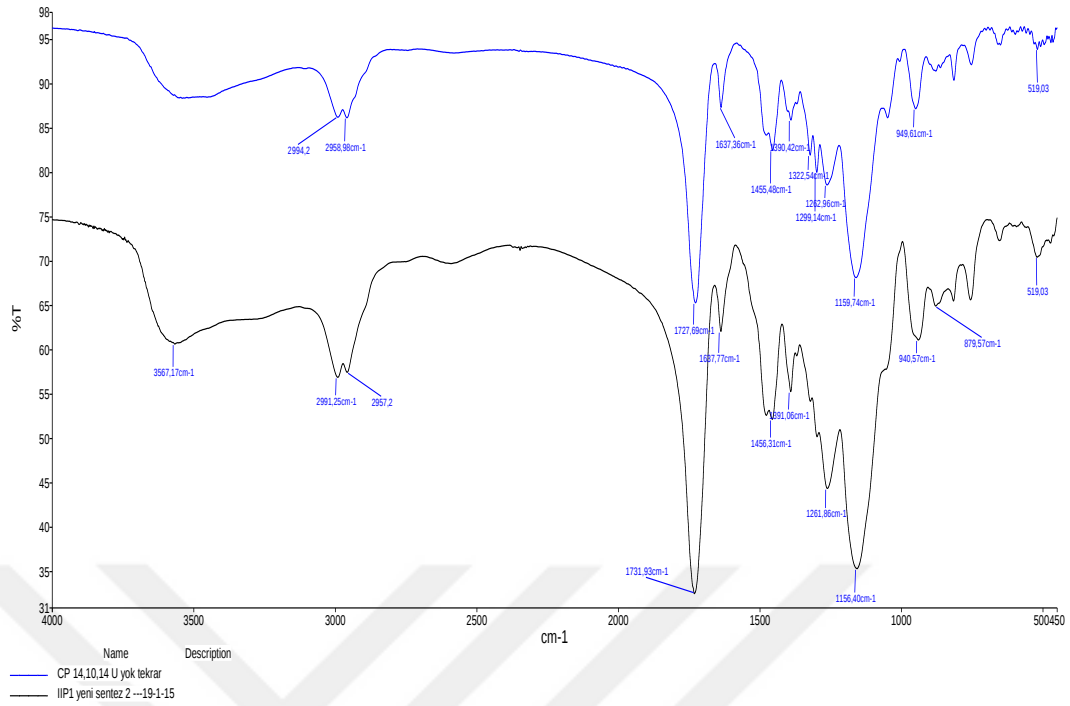
Şekil 4.2. Kontrol polimerinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.3. Uranyum iyonu baskılı polimerin 4. Ekstraksiyon işleminden sonraki FT-IR Spektrum



Şekil 4.4. Uranyum iyonu baskılı polimerin önderiştirme işleminden sonraki FT-IR Spektrum

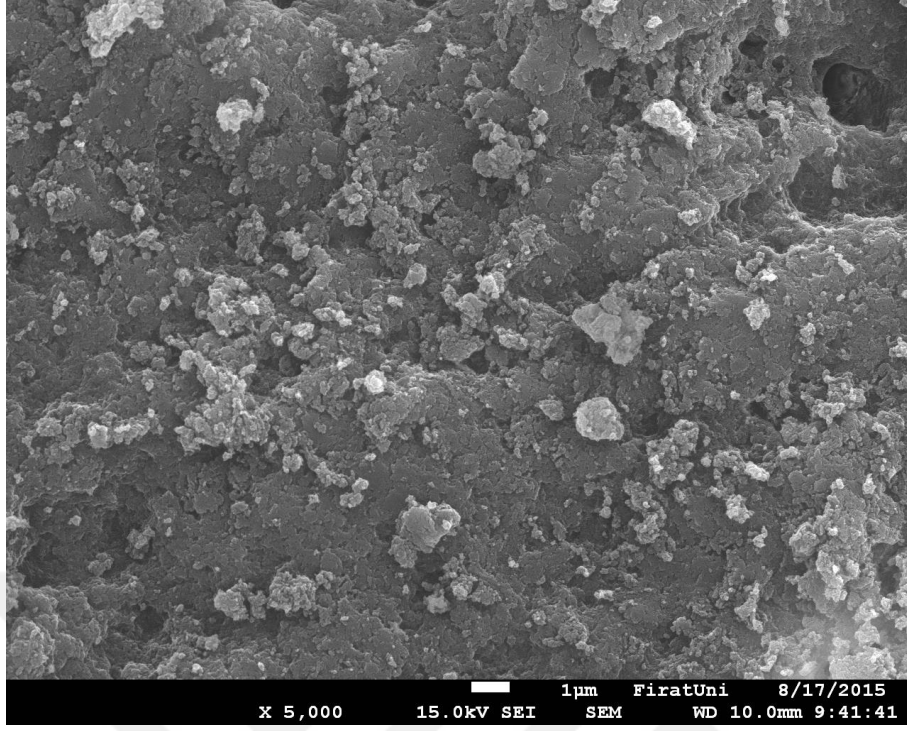


Şekil 4.5. Uranyum iyonu baskılı polimerin ve kontrol polimerinin üst üste çakılı FT-IR Spektrum

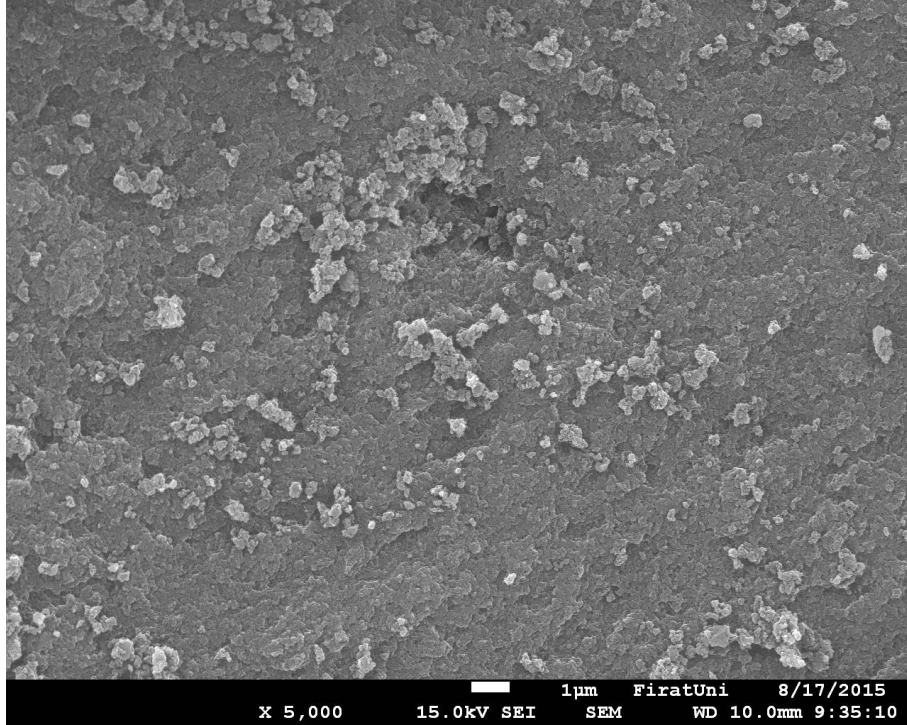
4.2. Sentezlenen Polimerlerin SEM İle Karakterizasyonu

Bu çalışmada, sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimerin, uranyum iyonu baskılanmadan sentezlenen kontrol grubu polimerinin ve uranyum iyonu baskılı olan polimere 4 kez ekstraksiyon işlemi uygulandıktan sonra ve her ekstraksiyon aşamasında SEM görüntüleri alındı.

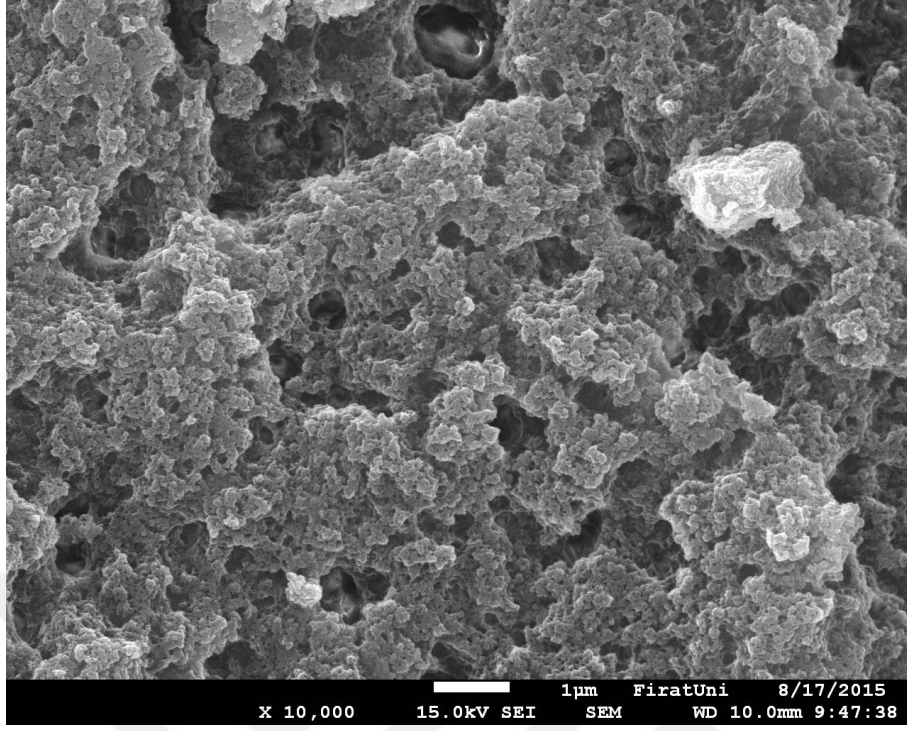
İyon baskılı polimerin 10000 kat (Şekil 4.8) büyütülme oranındaki görüntüsündeki istiflenme 5000 kat (Şekil 4.6) büyütülme oranına göre daha belirgin olduğu gözlemlendi. Kontrol polimerinin 5000 kat (Şekil 4.7) büyütülmesiyle elde edilen sem görüntüsünün iyon baskılı polimerin aynı büyütülme oranıyla çekilmiş SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında tanecikleri gözlemlendi.



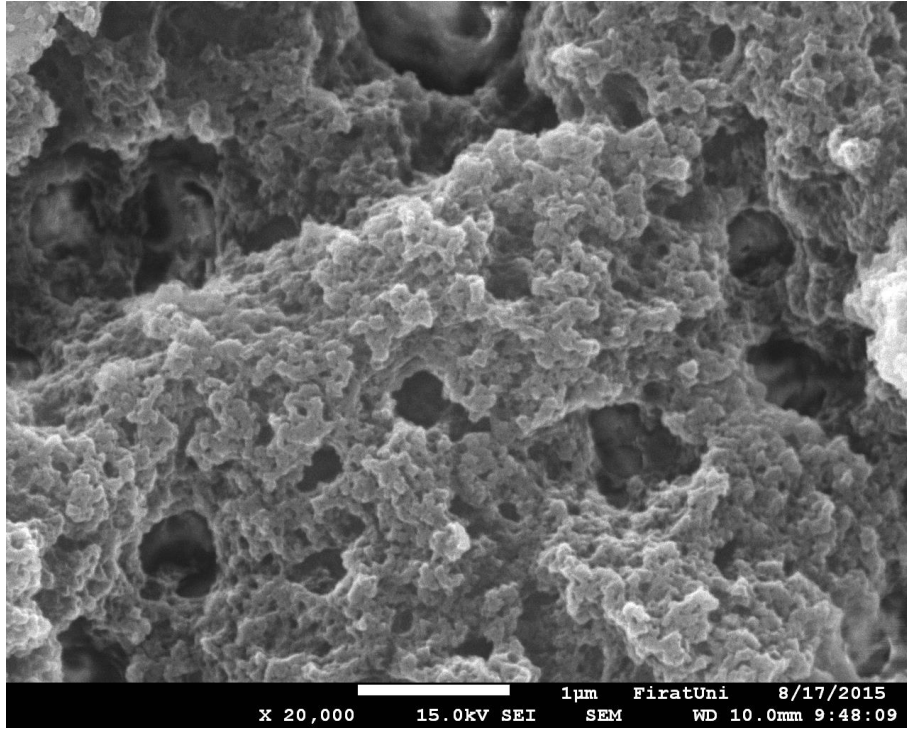
Şekil 4.6. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x5000)



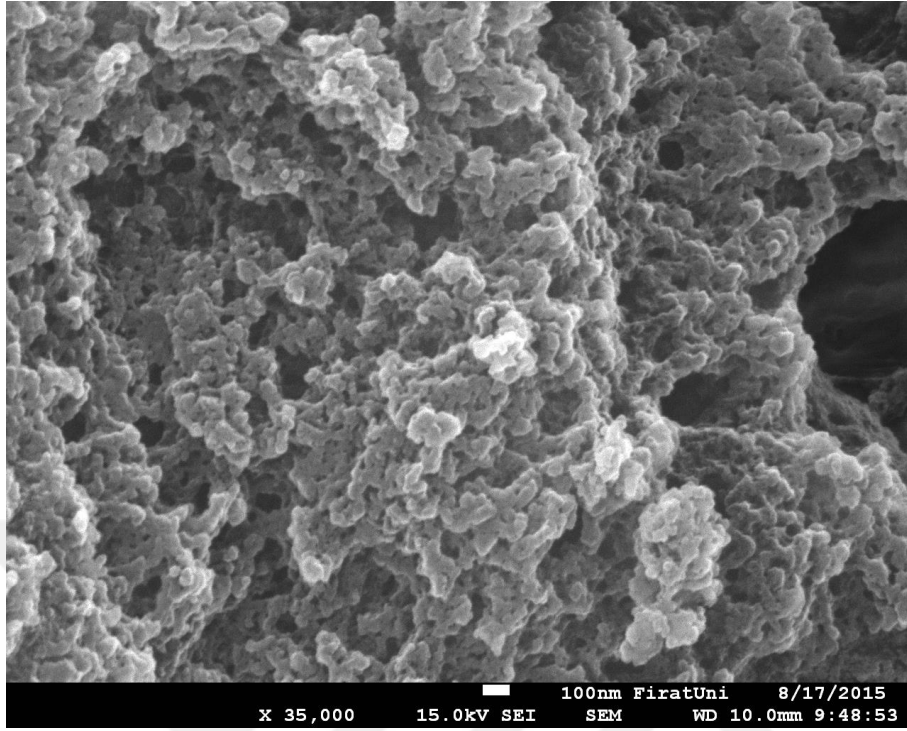
Şekil 4.7. Kontrol Polimerinin SEM Görüntüsü (x5000)



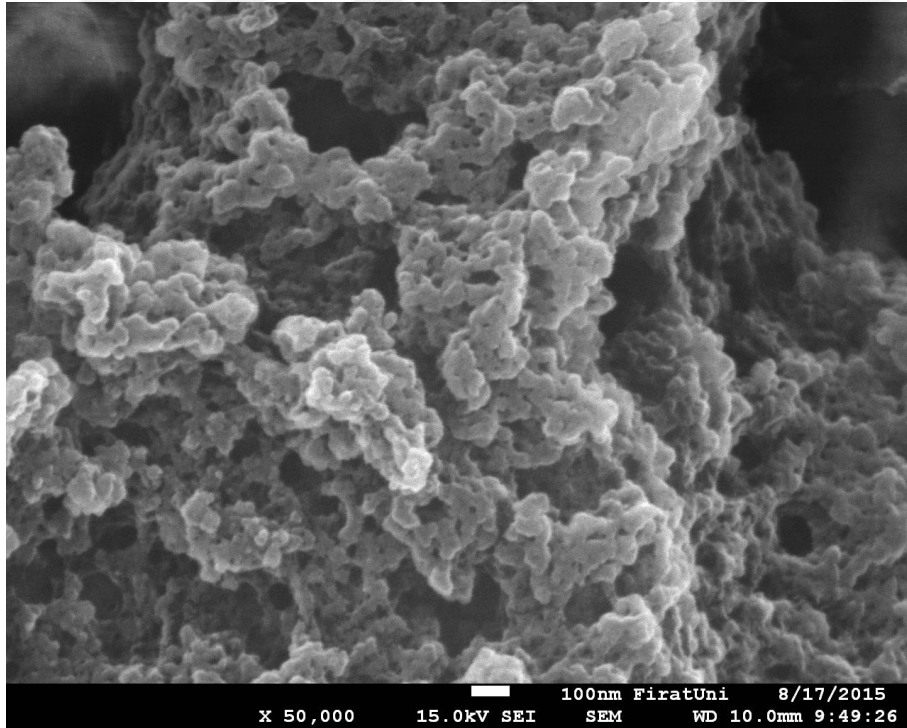
Şekil 4.8. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x10000)



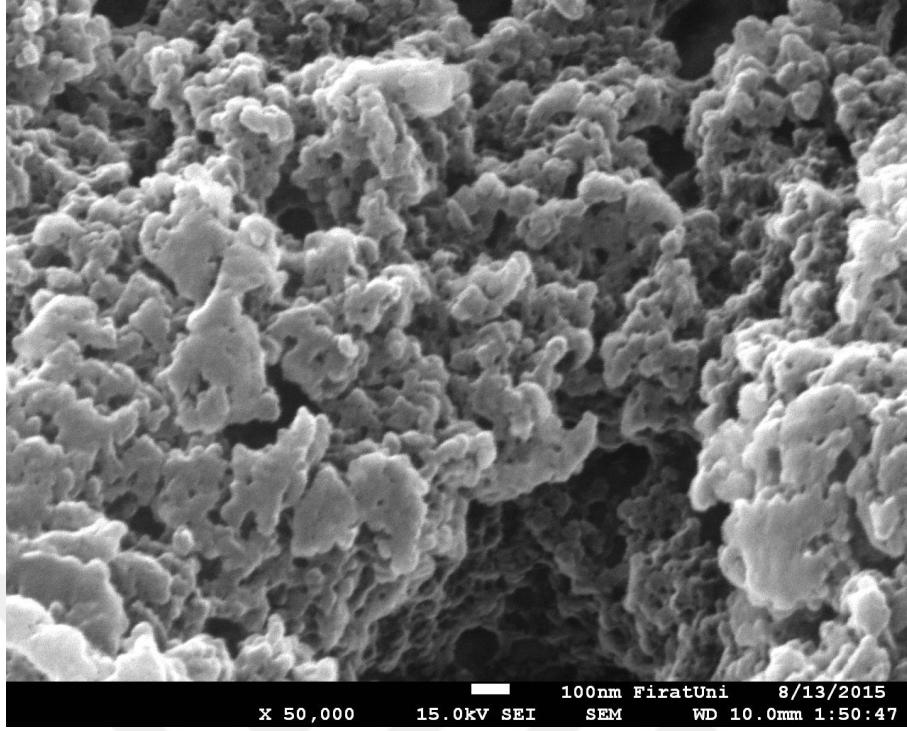
Şekil 4.9. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x20000)



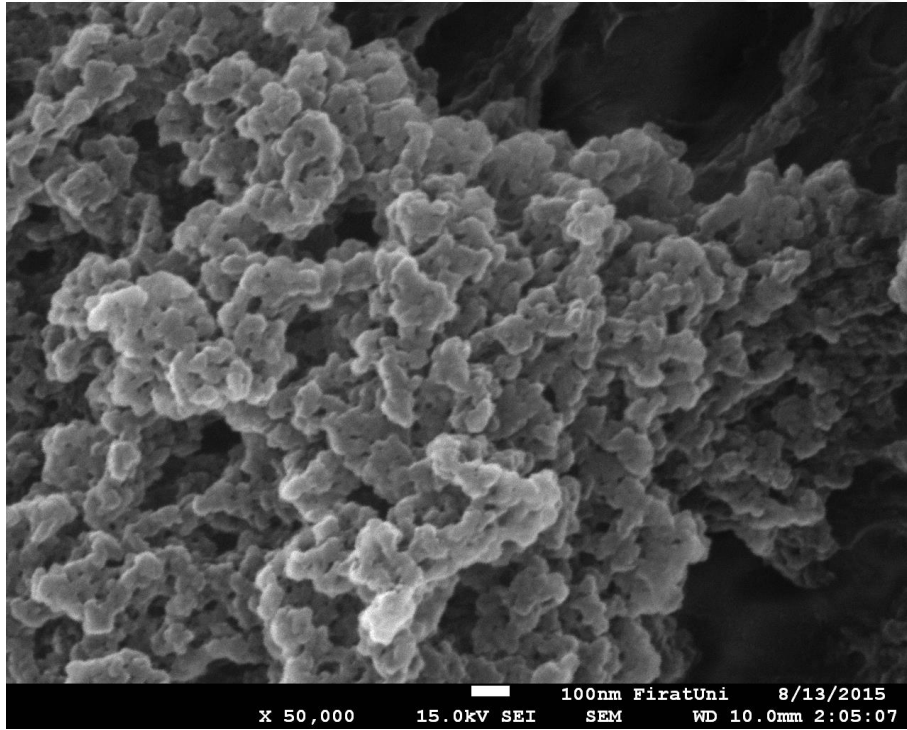
Şekil 4.10. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü (x35000)



Şekil 4.11. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin SEM Görüntüsü(x50000)

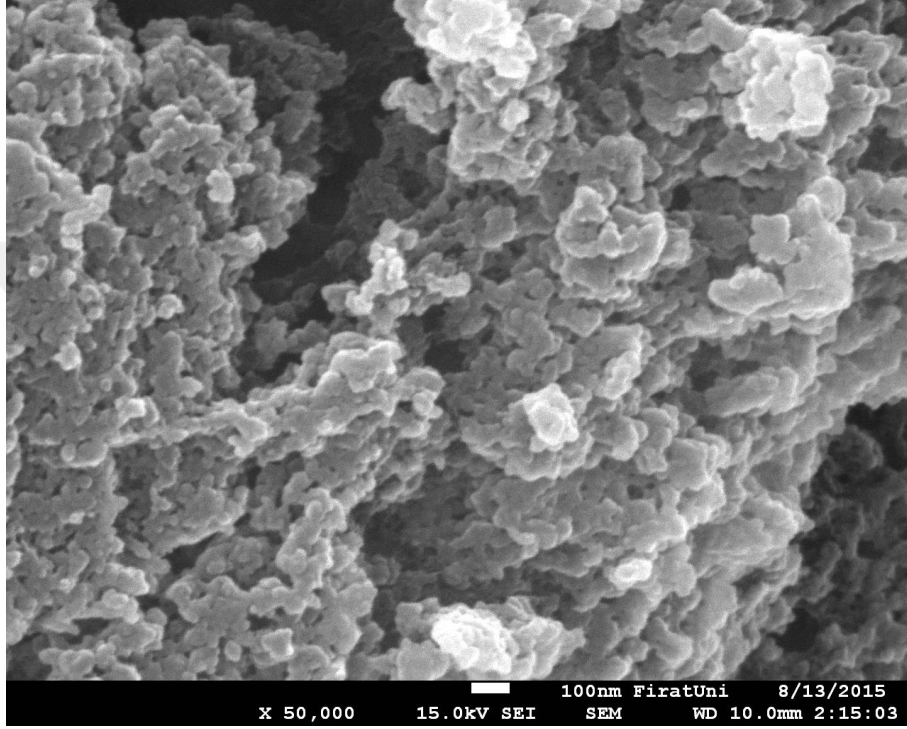


Şekil 4.12. 4M HCl ile 1. Ekstraksiyon Sonrası Elde Edilen SEM Görüntüsü (x50000)



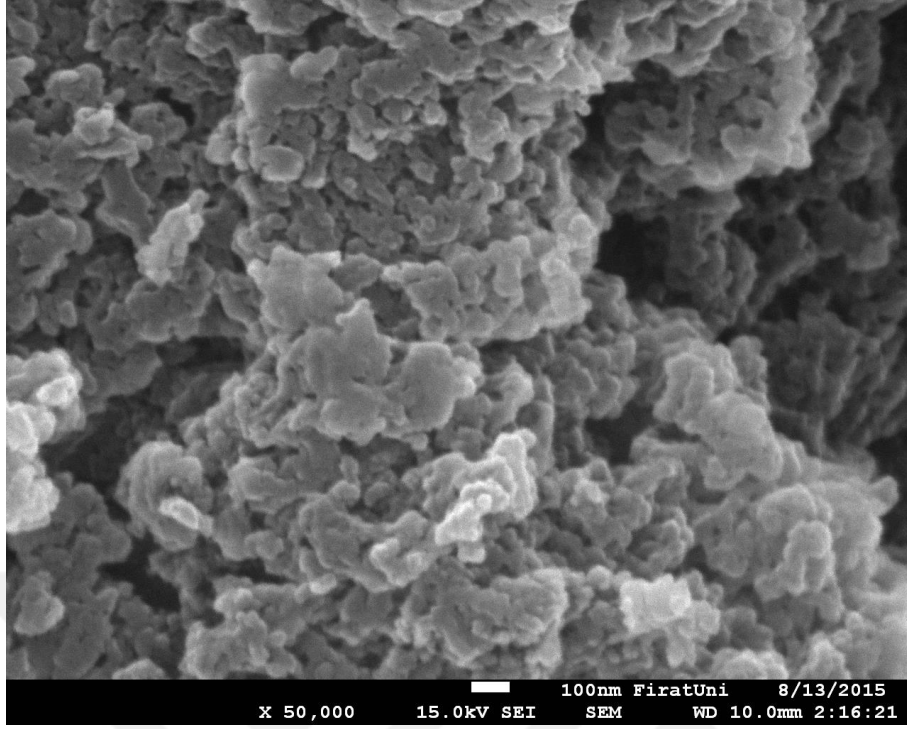
Şekil 4.13. 4M HCl ile 2. Ekstraksiyon Sonrası Elde Edilen SEM Görüntüsü(x50000)

İyon baskılı polimer 4M HCl ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verildi. Elde edilen görüntülerden polimerin yapısının belirgin bir şekilde bozulmadığı gözlemlendi. Ayrıca polimerde oluşan boşluklar nedeniyle uranyum iyonunun ekstraksiyon işlemi sonunda ortamdan uzaklaştırıldığı sonucuna varıldı.



Şekil 4.14. 2M HCl ile 3. Ekstraksiyon Sonrası Elde Edilen SEM Görüntüsü (x50000)

Şekil 4.11’deki görüntüyle karşılaştırıldığı zaman 3. Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen SEM görüntüsünde polimerin yapısının bozulmadığı gözlemlendi.



Şekil 4.15. 2M HCl ile 4. Ekstraksiyon Sonrası Elde Edilen SEM Görüntüsü (x50000)

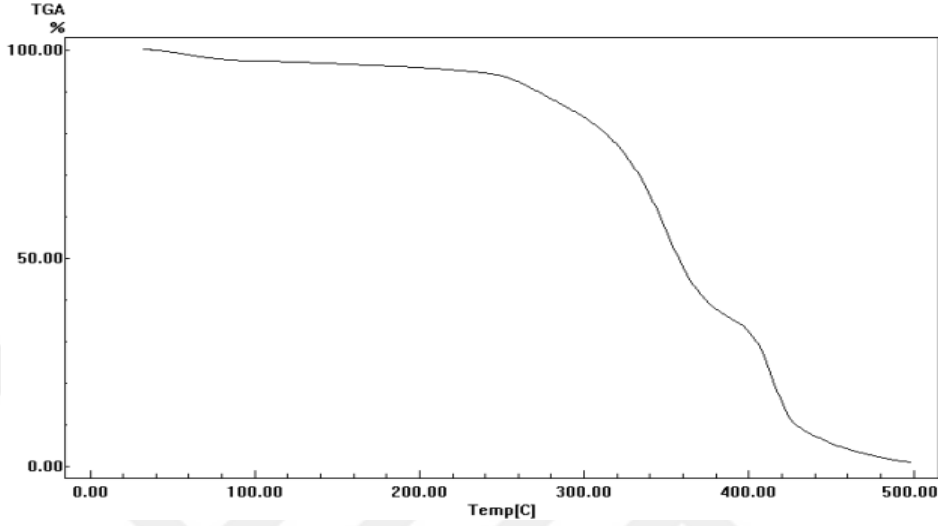
İyon baskılı polimerin Şekil 4.11’de elde edilen görüntüsüyle Şekil 4.15’deki ekstraksiyon sonrası çekilen SEM görüntüsü karşılaştırıldığı zaman polimerin yapısında bpzunma olmadığı gözlemlendi. Aynı zamanda 4. ekstraksiyondan sonra elde edilen SEM görüntüsünde iyon baskılı polimerden uranyum iyonunun uzaklaştırılması sonucunda polimerde boşluklar gözlemlendi.

İyon baskılı polimerin sentezlendikten sonra uranyum metallerini içinde barındırması nedeniyle SEM görüntüsü net ve parlak alındı. 4 kez ekstraksiyon işleminden sonraki ve önderiştirme işleminden sonraki SEM görüntüsü yapısında bulunan uranyum metalinin kopması nedeniyle parlaklığını yitirdiği görüldü. Bunun sebebi ise iyon baskılı polimerde bulunan uranyumun B grubu geçiş elementi olduğu için elektriği ve ısıyı iyi iletmesi sonucu görüntü net ve parlak bulundu.

4.3. Termogravimetrik Analiz İle Polimerin Sıcaklığa Karşı Davranışı

Bu çalışmada, sentezlenen iyon baskılı polimer termal analiz yöntemlerinden olan termogravimetrik analiz ile de karakterize edildi. Şekil 4.16’da görüldüğü gibi iyon baskılı polimerin iki aşamalı bozunma sıcaklığı bulundu. İlk bozunmaya başladığı sıcaklık 254 °C’de başlamakta ve 364 °C’de bitmektedir. İlk basamağının maksimum bozunma sıcaklığı

340 °C'dir. İlk bozunma basamağında iyon baskılı polimer %58 ağırlık kaybı gösterdi. İkinci bozunma sıcaklığı ise 391 °C'de başlamakta ve 424 °C'de bitmektedir. İkinci bölgenin maksimum bozunma sıcaklığını 416 °C ve ağırlık kaybı ise %30 olduğu görüldü.



Şekil 4.16. Uranyum İyonu Baskılı Polimerin Termogramı

4.4. İyon Baskılı Polimerin Ekstraksiyon Aşamasında Kullanılan Asit Ve Derişimin Belirlenmesi

Sentezlenen iyon baskılı polimerden baskılanan uranyum metalini uzaklaştırmak için değişik derişimlerde ve değişik asitlerde ekstraksiyon işlemi yapıldı. Bu amaçla 1-2-3-4 M HCl, 1-2-3-4M HNO₃, 1-2-4M H₂SO₄ çözeltisi kullanıldı. Elde edilen değerler Tablo 4.1'de verildi. Bu değerlere göre en iyi verimin elde edildiği asit HCl en iyi verimin elde edildiği derişim 4M ve ekstraksiyon süresinin ise 1 saat olduğu Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1. İyon Baskılı Polimerden Uranyumu Uzaklaştırmak İçin Kullanılan Ekstraksiyon Aracı Asidin Türü ve Derişimlerinin Verim Üzerine Etkisi

Asit ve Derişimleri	Verim, (%)
1.0 M HCl	60±5
2.0 M HCl	70±6
3.0 M HCl	80±6
4.0 M HCl	92±6
1.0 M HNO ₃	63±5
2.0 M HNO ₃	68±5
3.0 M HNO ₃	82±6
4.0 M HNO ₃	93±7
1.0 M H ₂ SO ₄	50±4
2.0 M H ₂ SO ₄	60±5
4.0 M H ₂ SO ₄	75±6
4. kez 30 dk. 4.0 M HCl	87±6
4. kez 60 dk. 4.0 M HCl	92±6
4. kez 120 dk. 4.0 M HCl	92±6

4.5. Önderiştirme Sonrası Kullanılan Elüsyon Asidinin Türü, Derişimi ve Miktarının Optimizasyonu

Bu çalışmada, önderiştirme işlemi sırasında tutturulan uranyum iyonunun kopması için kullanılan elüsyon asidinin belirlenmesi için 5 ve 10 mL olmak üzere 14.4 M HNO₃, 2-4-5 M HCl ve 3 M HClO₄ asitler kullanıldı. En iyi verimin elde edildiği asidin 5 mL 14.4 M HNO₃ olduğuna karar verildi (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. Önderiştirme Aşamasında Kullanılan Elüsyon Asidi Türü, Derişimi ve Miktarının Belirlenmesi

Elüsyon İşleminde kullanılan asidin türü	Elüsyon işleminde kullanılan asidin miktarı	Elüsyon işleminde kullanılan asidin derişimi	Verim, %
HNO ₃	5 mL	14.4 M	98±7
	10 mL	14.4 M	98±7
HCl	5 mL	2.0 M	70±6
	10 mL	2.0 M	75±6
HCl	5 mL	4.0 M	80±6
	10 mL	4.0 M	82±6
HCl	5 mL	5.0 M	88±6
	10 mL	5.0 M	90±6
HClO ₄	5 mL	3.0 M	85±6
	10 mL	3.0 M	90±6

4.6. Matriks Etkisinin Araştırılması

4.6.1. Ölçüm ve önderiştirme basamaklarında matriks etkisinin araştırılması

Bu çalışmada, önderiştirme aşamasında ve ölçüm basamağında matriks etkisinin sonuçlar üzerindeki girişim etkisi araştırıldı. Bu amaçla bilinen derişimde Fe, Mg, Ca, Al, Co, Cr, Ni, Zn, Mn çözeltilerinden 0,1 mL ilave edildi ve önderiştirme aşamasında sonuçlar üzerine etkisi Tablo 4.3 de verildi. Ölçüm basamağındaki etkisi araştırılmak üzere aynı çözeltiler ölçüm basamağında standart çözeltilere eklenerek matriks etkisi araştırıldı

ve bulunan sonuçlar Tablo 4.3 de verildi. Elde edilen verilere göre Fe, Mg, Ca, Al, Co, Cr, Ni, Zn, Mn gibi elementlerin uranyumun tayinini etkilemediği bulundu.

Tablo 4.3. Ölçüm Basamağındaki ve Önderiştirme Basamağındaki Matriksin Verim Üzerine Etkisinin Araştırılması

Ölçüm Basamağındaki Metal- Konsantrasyonları (ppm)	Verim, %	Önderiştirme işleminden önceki metal- konsantrasyonları (ppm)	Verim, %
Fe - 200	95±8	Fe – 10	93±7
Ca - 500	87±7	Ca – 20	93±7
Mg - 250	85±6	Mg – 10	93±7
Al - 125	93±7	Al – 5	92±7
Mn - 25	96±8	Mn – 2	94±7
Zn -50	99±8	Zn – 3	97±7
Cr - 20	94±8	Cr – 1	93±7
Co - 20	97±8	Co – 1	96±8
Ni - 20	90±7	Ni – 1	98±8

4.7. Doğal Su Örneklerinde Uranyum Tayini

Van gölü, Fırat nehri ve yer altı sularından temin edilen su örneklerini Şekil 3.2 deki gibi sentezlenen iyon baskılı polimerler kullanılarak Şekil 3.5’de gösterildiği gibi önderiştirme basamakları uygulandı. Şekil 3.5’de verilen kalibrasyon grafiği kullanılarak su örneklerindeki uranyum konsantrasyonları hesaplandı ve ICP-MS sonuçları ile birlikte Tablo 4.4’de verildi. Tablo 4.5’te literatürdeki diğer benzer çalışmalarda bulunan uranyum konsantrasyonları verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi çeşitli bölgelerdeki doğal sulardaki uranyum derişimlerinde çok büyük farklılıklar vardır. Bu çalışmada bulunan uranyum değerleri literatürdeki verilerin aralığında olduğu görünmektedir.

Tablo 4.4. Bazı Doğal Sularda Bulunan Uranyum Konsantrasyonları (ppb) geliştirilen metod ve ICP-MS ile elde edilen sonuçların karşılaştırılması

Su	Geliştirilen metod ile Uranyum, $\mu\text{g L}^{-1}$	ICP-MS ile Uranyum, $\mu\text{g L}^{-1}$
Fırat nehri suyu	<2.0	0.6 $\pm$ 0.07
Fırat nehri suyu + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$	18.7 $\pm$ 2.0	20.4 $\pm$ 2.0
Dicle nehri suyu	<2.0	0.5 $\pm$ 0.07
Dicle nehri suyu + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$	18.6 $\pm$ 2.0	20.1 $\pm$ 2.0
Yeraltı suyu	<2.0	0.8 $\pm$ 0.08
Yeraltı suyu + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$	18.9 $\pm$ 2.0	20.7 $\pm$ 2.0
Van gölü suyu	57.0 $\pm$ 11.0	58 $\pm$ 7
Van gölü suyu + 20 $\mu\text{g L}^{-1}$	75.4 $\pm$ 12.0	77.5 $\pm$ 9.0

Tablo 4.5. Literatürdeki diğer benzer çalışmalarda bulunan uranyum konsantrasyonları

Örnek adı	Bulunan uranyum derişimi	Referans
Van gölü	37-117 $\mu\text{g L}^{-1}$	[64]
Hindistan güneybatı sahilindeki deniz suyu	1.59 $\mu\text{g L}^{-1}$	[24]
Batı Moğol göl suyu	3000 $\mu\text{g L}^{-1}$	[58]
Musluk suyu	2.3 $\mu\text{g L}^{-1}$	[21]
Endüstriyel atık suları	15-21 $\mu\text{g L}^{-1}$	[65]
Musluk ve kuyu suları	<LOQ	[65]

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Kimyasal ve ışıması nedeniyle toksik olmasına rağmen, uranyum hem stratejik açıdan hem de ekonomik açıdan büyük önem taşıdığı için eser düzeydeki konsantrasyonlarının tayini büyük bir ilgiye sahiptir. Düşük miktardaki uranyumun tayinini yapabilmek için birkaç metod bulunmaktadır. Geleneksel olarak nötron aktivasyon analizi (NAA) ve daha popüler olan ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometresi) sadece uranyum ve toryum için değil radyonüklitlerin analizinde ve diğer aktinitlerin tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi de yaygın olarak kullanılmakla birlikte duyarlılığı ppb düzeyleri için yeterli değildir. Diğer taraftan, NAA ve ICP-MS ile jeolojik ve çevresel numunelerin doğrudan analizi için uranyum ve toryumun, aynı zamanda karmaşık matris mevcudiyetinin çok düşük konsantrasyonlarda tayini hala zordur. Bu sorunu çözmenin bir yolu ICP-MS ile kromatografik tekniklerin birleştirilmesini içermektedir. Diğer bir çözüm ise tek element veya çoklu element tayininden önce önderiştirme işleminin uygulanarak yapılmasıdır. Bu yüzden uranyum tayininde, önderiştirme işleminden sonra Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresinin kullanılması günümüzde de güncelliğini korumaktadır. Analiz şemasına önderiştirme basamağının eklenmesi uygulamasında, özellikle, iyon baskılı polimerlerin kullanılmasıyla sadece analiti ayırıp ölçüm basamağına taşıyan yöntemlere büyük ilgi vardır.

Bu çalışmada, sentezlenen iyon baskılı polimerler uranyum iyonunun seçici olarak tayini için sentezlendi. Sentezlenen iyon baskılı polimerlerin yüksek kararlılığa sahip olduğu ve tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olduğu belirlendi. Ayrıca matriks etkisi araştırılmış Fe, Ca, Mg, Ni, Al, Mn, Zn, Cr ve Co gibi elementler önderiştirme aşamasında ve ölçüm basamağında uranyumun tayininde girişim yapmadıkları sonucuna varılmıştır.

Ölçüm basamağında Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi ile tayinde geliştirilen arsenazo (III) metodu yardımıyla $2 \mu\text{g L}^{-1}$ kadar düşük uranyum derişimleri okunması başarıldı. Adsorpsiyon kapasitesini tanımlamak için $50 \mu\text{g L}^{-1}$ uranyum içeren 500 mL çözeltileri önderiştirildi. Böylece, yeni sentezlenen polimerin adsorpsiyon kapasitesi 141 mg g^{-1} olarak bulundu. Geliştirilen yöntem, göl, yer altı suları ve nehir sularındaki düşük miktarda bulunan uranyumun önderiştirilmesi için kullanıldı.

Yapılan deneysel çalışmalarda, uranyum iyonunun seçici bir şekilde tayini için sentezlenen uranyum iyonu baskılı polimerlerdeki uranyum iyonunun koparılması için kullanılması gereken maksimum verime sahip asit 4 ve 2 M HCl asidi olarak bulundu. Elde edilen uranyumu koparılmış polimerler önderiştirme işleminde kullanıldı. Önderiştirme işleminde maksimum verimin elde edildiği şartlar: karıştırma süresi 30 dk, son hacim 10 mL ve pH 4.5 olarak optimize edildi. Numuneler geliştirilen Arsenazo (III) metodu kullanılarak Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak uranyum tayini yapıldı. Geliştirilen bu metodla, ilk hacim 500 mL ve son hacim 5 mL alınarak 100 kat zenginleştirme faktörü sağlandı ve böylece 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ lik küçük derişimlerin tayini başarıldı.

Böylece optimize edilen şartlar altında Van Gölü, Dicle Nehri, Fırat Nehri ve yer altı suları önderiştirildi. Van gölü sularında uranyum 57.0 ppb, Fırat Nehri, Dicle Nehri ve yer altı sularında ise uranyum tayin sınırının altında olduğu bulundu.

Sonuç olarak, geliştirilen önderiştirme metoduyla ppb düzeyindeki uranyum konsantrasyonu hemen hemen her laboratuvarında bulunacak kadar yaygınlaşan Ultraviyole Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak başarıldı.

6. ÖNERİLER

- Geliştirilen bu metod, doğal su örneklerinde bulunan ppb düzeyindeki uranyumun tayininde kullanılabilir. Ancak, çalışılan örnekler doğal sudan farklı ise ortamda bulunabilecek majör bileşenlerin analit üzerindeki olumsuz etkisinin araştırılması önerilmektedir. Bu nedenle çalışılacak örneği temsil edecek şekilde model çözeltilerle yeni optimizasyon gereklidir.
- Bu çalışmada, kullanılan uranyum iyonu baskılı polimerler sentezlenerek uranyum tayini yapıldı. Fonksiyonel monomerler değiştirilerek farklı uranyuma özgü polimerler sentezlenip bu çalışmayla karşılaştırma yapılabilir. Ayrıca spesifik olarak sentezlenen bu polimerin çıkış maddeleri değiştirilerek farklı elementler için de önderiştirme işleminde kullanılabilir.

7. KAYNAKLAR

- [1]. **Hopkins, B.S.**, 1923. D.C.Heathand Company. [http://www.sciencemadness.org/library/boks/chemistry of the rarer elements. pdf](http://www.sciencemadness.org/library/boks/chemistry%20of%20the%20rarer%20elements.pdf) Accessed March 21, 2010.
- [2]. **Carmen, R.M.**, 2005. J.Plant Nutrition Soil Science, 8:353-359
- [3]. **Bleise, A., Danesi, P.R., and Burkant, W.**, 2003. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview, J.Environ. Radioact., **64**, 93-112.
- [4]. **Spectrum, Chemical Fact Sheet, Uranium**, 2002.
<http://www.speclab.com/elements/uranium.htm>(Accessed January 24, 2011).
- [5]. **Mohsen M. Aly and Mohammed F. Hamza**, 2013. ‘A Review: Studies on Uranium Removal Using Different Techniques. Overview’.Journal of Dispersion Science and Technology, **34**, 182-213.
- [6]. **Zhivin, S., Laurier, D. and Canu, I.G.**, 2014. International Journal Of Radiation Biology, **90**, 1104-1113.
- [7]. **World Health Organization**, 2011. 4th ed.(pp. 430-431), WHO, Geneva.
- [8]. **EU 98/83/ECD**, 1998. European Commission Directive, Related with Drinking Water Quality Intended for Human Comsumption, European Commission ,Brussels, Belgium.
- [9]. **United States Environmental Protection Agency**, 2009. National Primary Drinking Water Regulations. EPA 816-F-09-0004, (<http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#Inorganic>,).
- [10]. **Güler, H., Şahiner, N., Ayçık, G. A. and Güven O.**, 1997. Sulu ortamlardan uranyum kazanılması ve zenginleştirilmesi için geliştirilen yeni bir polimerik adsorban, 1. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu, İstanbul, 67-74.
- [11]. **Ozen, O. A., Songur, A., Sarsilmaz, M., Yaman, M. and Kus, I.**, 2003. Journal of trace elements in medicine and biology, **17**, 207-209.
- [12]. **Yaman, M., Kaya, G. and Simsek, M.**, 2007. Comparison Of Trace Element Concentrations In Cancerous and Non-Cancerous Endometrium and Over Tissues, International Journal of Gynecological Cancer, **17**, 220-228.

- [13]. **Yaman, M. and Cokol, N.**, 2004. Determination of trace elements in human milk, cow's milk, and baby foods by flame AAS using wet ashing and microwave oven sample digestion procedures, *Atomic Spectroscopy*, **25**, 185-190.
- [14]. **Yaman, M., Kaya, G. and Yekeler, H.**, 2007. Distribution of trace metal concentrations in paired cancerous and non-cancerous human stomach tissues, *World Journal Of Gastroenterology*, **13**, 612-618.
- [15]. **Yaman, M. and Gucer, S.**, 1995. Determination of Cadmium and Lead in Vegetables after Activated-Carbon Enrichment by Atomic-Absorption Spectrometry, *Analyst*, **120**, 101-105.
- [16]. **Yaman, M.**, 1999. Determination of cadmium and lead in human urine by STAT-FAAS after enrichment on activated carbon, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14**, 275-278.
- [17]. **Yaman, M., Atici, D., Bakirdere and S., Akdeniz, I.**, 2005. Comparison of trace metal concentrations in malign and benign human prostate, *Journal of Medicinal Chem.*, **48**, 630-634.
- [18]. **Kaya, G., Akdeniz, I. and Yaman, M.**, 2008. Determination of Cu, Mn, and Pb in yogurt samples by flame atomic absorption spectrometry using dry, wet, and microwave ashing methods, *Atomic Spectroscopy*, **29**, 99-106.
- [19]. **Yaman, M.**, 2005. The Improvement of Sensitivity in Lead and Cadmium Determinations using Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Biochem.*, **339**, 1-8.
- [20]. **Kaya, G. and Yaman, M.**, 2008. Online Preconcentration for the Determination of Lead, Cadmium and Copper by Slotted Tube Atom Trap (STAT)-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, **75**, 1127-1133.
- [21]. **Shamsipur, M., Ghiasvand, AR. and Yamini, Y.**, 1999. Solid-phase extraction of ultratrace uranium(VI) in natural waters using octadecyl silica membrane disks modified by tri-n-octylphosphine oxide and its spectrophotometric determination with dibenzoylmethane. *Anal. Chem.*, **71**, 4892-4895.
- [22]. **Bagda, E., Yabas, E. and Karakus, N.**, 2014. Feasibility of tetracycline, a common antibiotic, as chelating agent for spectrophotometric determination of UO_2^{2+} after cloud point extraction, *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chem.*, **299**, 1813-1820.

- [23]. **Singh, D. K. and Mishra, S.,** 2009. Synthesis and characterization of UO_2^{2+} -ion imprinted polymer for selective extraction of UO_2^{2+} , *Anal. Chim. Acta*, **644**, 42-47,
- [24]. **Metilda, P., Gladis, J. M., Venkateswaran G. and Prasada Rao T.,** 2007. Investigation of the role of chelating ligand in the synthesis of ion-imprinted polymeric resins on the selective enrichment of uranium(VI), *Anal. Chim. Acta*, **587**, 263-271.
- [25]. **Gladis, J. M. and Rao T. P.,** 2004. Effect of porogen type on the synthesis of uranium ion imprinted polymer materials for the preconcentration/separation of traces of uranium, *Microchim. Acta*, **146**, 251-258.
- [26]. **Metilda, P., Gladis, J. M. and Rao, T. P.,** 2004. 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.
- [27]. **Monier, M., Alatawi, RAS and Abdel-Latif, DA.,** 2015. Synthesis and characterization of ion-imprinted resin for selective removal of $\text{UO}_2(\text{II})$ ions from aqueous medium, *Journal Of Molecular Recognition*, **28**, 306-315.
- [28]. **Qian, J., Zhang, S., Zhou Y., Dongab P. and Hua D.,** 2015. Synthesis of surface ion-imprinted magnetic microspheres by locating polymerization for rapid and selective separation of uranium(VI,) *Rsc Advances*, **5**, 4153-4161.
- [29]. **Yaman, M., Ince, M., Erel, E., Cengiz, E., Bal T. and Er C.,** 2011. Distribution Study of U, V, Mo, and Zr in Different Sites of Lakes Van and Hazar, River and Seawater Samples by ICP-MS, *Clean-Soil Air Water*, **39**, 530-536.
- [30]. **Birlik, E.,** 2003. Eser miktardaki metallerin moleküler baskılı polimerler kullanılarak deriştirilmesi ve alev atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- [31]. **Saçak, M.,** 2002. Polimer Kimyası, 1-3, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [32]. **Qiao, F., Sun, H., Yan, H. and Row, K. H.,** 2006. Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction, **64**, 625–634.
- [33]. **Haupt, K.,** 2001. Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry, *Advance Article*, **126**, 747–756.
- [34]. **Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson I.L., Ansell, R. J., Kirsch N., Nicholls, I.A., O'Mahony, J. and Whitcombe M.J.,** 2006, *Molecular*

Imprinting Science and Technology: a Survey of the Literature for the Years up to and Including, *Journal of Molecular Recognition*, **19**, 106–180.

- [35]. **Widstrand, C., Yilmaz, E., Boyd, B., Billing, J. and Rees, A.**, 2006. Molecularly Imprinted Polymers: A New Generation of Affinity Matrices American Laboratory News.
- [36]. **Rao, TP, Kala, R. and Daniel, S.**, 2006. Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics, *Anal. Chim. Acta*, **578**, 105-116.
- [37]. **Büyüktiryaki, S., Say R., Ersöz, A., Birlik E. and Denizli A.**, 2005. 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.
- [38]. **Birlik, E., Ersöz A., Açıkkalp, E., Denizli, A. and Say, R.**, 2007. Cr(III)-imprinted polymeric beads: Sorption and preconcentration studies, *J. Hazard. Mater.*, **140**, 110-116.
- [39]. **Chang, X., Jiang N., Zheng, H., He, Q., Hu, Z., Zhai, Y. and Cui, Y.**, 2007. Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, *Talanta*, **71**, 38-43.
- [40]. **Pan, J., Wang, S. and Zhang, R.**, 2006. A novel Pb(II)-imprinted IPN for selective preconcentration of lead from water and sediments, *Int. J. Environ. An. Ch.*, **86**, 855-865.
- [41]. **Owens, G. S., Southard, G. E., Van Houten K.A. and Murray G. M.**, 2005. Molecularly Imprinted Ion-Exchange Resin for Fe^{3+} , *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 2205–2211.
- [42]. **Gladis, J. M. And Rao, T. P.**, 2003. Synthesis and analytical applications of uranyl ion imprinted polymer particles, *Anal. Lett.*, **36**, 2107-2121.
- [43]. **Ersöz, A., Say, R. and Denizli, A.**, 2004. Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packet-bed columns, *Anal. Chim. Acta*. **502**, 91-97.
- [44]. **Baghel, A., Boopathi M., Singh B., Pandey P., Mahato T., H., Gutch, P.K. and Sekhar K.**, 2007. Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, *Biosens. Bioelectron.*, **22**, 3326-3334.

- [45]. **Demiralay Çubuk, E.**, 2007. Nikel Baskılanmış Monolitik Kolonlar,*Doktora Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- [46]. **Cem, Esen**, 2007. Kursunun Katı Faz Ekstraksiyonu için Kursun(II) Baskılanmış Polimer Geliştirilmesi, Ege üniversitesi, İzmir.
- [47]. **Erdik, E.**, 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- [48]. **Arkles, B. and Othmer, I. K.**, 1982. Encyclopedia of Chemical Technology, **20**, wiley New York.
- [49]. **Schubert, U. S., Hien, O. and Eschbaumer C.**, 2000. Functionalized polymers with metal complexing segments: a simple and high-yield entry towards 2,2':6',2''-terpyridine-based oligomers, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1156–1161.
- [50]. **Gündüz, T.**, 2002. İnrümental Analiz, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [51]. **Yanez, M. and Barbosa, S.E.**, 2003. Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification, *Microsc Res Tech.* **61**, 463–468.
- [52]. **Mertz, W.**, 1987. Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.
- [53]. **Coutate, T.P.**, 1992. Food, The Chemistry of its Components, 2nd. Ed. Royal Society Chemistry.
- [54]. **Ovari, M., Csukas, M. and Zaray, Gy.**, 2001. Speciation of beryllium, nickel and vanadium in soil samples from Csepel Island, Hungary, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 768-775.
- [55]. **Mattson, J.S. and Mark., H.B.**, 1971. Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution, Marcell Dekker, New York.
- [56]. **Susan, S. and Mofrad, A.A.**, 2007. Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, *React.Funct.Polym.*,**67**, 966-976.
- [57]. **Metilda, P., Gladis, J.M., Venkateswaran, G. and Rao T.P.**, 2007. Investigation of the role of chelating ligand in the synthesis of ion-imprinted polymeric resins on the selective enrichment of uranium(VI), *Anal.Chim.acta*, **587**, 263-271.

- [58]. **Kolpakova, M.**, 2014. Thermodynamic calculations of uranium accumulation in saline lakes of West Mongolia. Book Series: Procedia Earth And Planetary Science, **10**, 164-167
- [59]. **Joseph, M., Gladis and talasila, P., Rao**, 2004. 'Effect Of Porogen Type On The Synthesis Of Uranium Ion Imprinted Polymer Materials For The Preconcentration/Separation Of Traces Of Uranium', *Microchim. Acta*, **146**, 251-258
- [60]. **Singh, D.K. and Mishra, S.**, 2009. Synthesis and characterization of UO_2^{+2} -ion imprinted polymer for selective extraction of UO_2^{+2} , *Anal. Chim. Acta*, **644**, 42-47.
- [61]. **Saunders, G.D., Foxon, S.P., Walton, P.H., Joyce, M.J., and Port, S.N.**, 2000. A selective uranium extraction agent prepared by polymer imprinting, *Chem. Commun.*, **4**, 273-274.
- [62]. **Bae, S.Y., Southard, G.L., and Murray, G.M.**, 1999. Molecularly imprinted ion exchange resin for purification, preconcentration and determination of UO_2^{2+} by spectrophotometry and plasma spectrometry *Anal. Chim. Acta*, **397**, 173-181.
- [63]. **Say, R., Ersoz, A., and Denizli, A.**, 2003. Selective separation of uranium containing glutamic acid molecular-imprinted polymeric microbeads, *Sep.Sci.Technol.*, **38**, 3431-3437.
- [64]. **Yaman M, Ince M, Erel E, Cengiz E, Bal T, Er C and Kilicel F**, 2011. Distribution study of U, V, Mo and Zr in different sites of Lakes Van and Hazar, river and seawater samples from the eastern of Turkey by ICP-MS, *Clean - Soil, Air, Water*, **39 (6)**, 530-536.
- [65]. **Lemos V.A. and Gama E.M.**, 2010. An online preconcentration system for the determination of uranium in water and effluent samples, *Environmental Monitoring and Assessment*, **171**, 163–169.

ÖZGEÇMİŞ

08-02-1985 yılında Elazığ' ın Maden ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ' da tamamladım. 2005 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' ne başladım ve bu bölümü 2009 yılında bölüm ikincisi olarak tamamladım. 2009-2011 yılları arasında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda yüksek lisansımı bitirdim. 2012 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda doktora programına başladım.

