

**SELENYUM BASKILI MİKROPARTİKÜL SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SELENIUM
IMPRINTED MICROPARTICLES**

AYSUN EDA AKTÜRK

PROF. DR. SERAP ŞENEL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2019

Aysun Eda Aktürk'ün hazırladığı ' Selenyum Baskılı Mikropartikül Sentezi Ve Karakterizasyonu ' adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil Denizli

Başkan

Prof. Dr. Serap Şenel

Danışman

Doç. Dr. Murat Torun

Üye

Doç. Dr. Nilay Bereli

Üye

Doç. Dr. Fatma Yılmaz

Üye

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak .../.../... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Canım Halama...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/02/2019

Aysun Eda Aktürk

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin / raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma ama iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

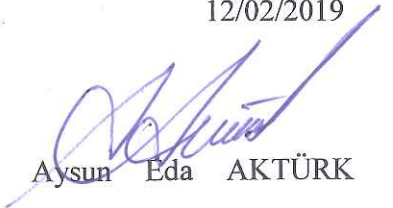
Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan '*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*' kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

O Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

O Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.

O Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

12/02/2019


Aysun Eda AKTÜRK

ÖZET

SELENYUM BASKILI MİKROPARTİKÜL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Aysun Eda AKTÜRK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serap ŞENEL

Şubat 2019, 89 sayfa

Bu çalışmada, katı faz özütleme adsorbanı olarak kullanılmak üzere selenyum baskılı polimerik taneciklerin sentezi hedeflenmiştir. Yerinde (in situ) polimerizasyon yöntemi ile monolit formunda sentezlenen polimerik malzeme, öğütülerek partikül formuna dönüştürülmüştür. Partiküllerin sentezi, polimerizasyon ön kompleksinin hazırlanması ve polimerizasyon işlemi basamaklarını kapsamaktadır. Kalıp iyon ile baskılı polimerik materyal arası ana etkileşim, metal iyonunun aracılık ettiği koordinatif bağ oluşumudur. Ön-kompleks için fonksiyonel monomer olarak metakrilik asit (MAA)-Fe³⁺ ve kalıp iyon olarak SeO₄²⁻ kullanılmıştır. Ön kompleks sentezi için bileşenlerin uygun oranları, UV-Vis. Spektrofotometresi ile saptanmıştır. Hazırlanan ön kompleks, etanol (EtOH)/asetonitril (ACN) çözücü / porojeni, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) komonomeri ile karıştırıldıktan sonra başlatıcı olarak azo(bis)izobutironitril (AIBN) eklenerek 3 saat 80 °C'lik sabit sıcaklıkta su banyosunda polimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından metanol:asetik asit yıkama çözeltisi ile

hedef iyon uzaklaştırılarak baskılı partiküller (SIM-1, SIM-2, SIM-3) elde edilmiştir. Aynı reçete, hedef iyon olmadan uygulanmış ve baskısız partiküller (SNIM) sentezlenmiştir. Çalışmalarda kullanılan tanecik boyutu 5-67 µm aralığındadır. Sentezlenen partiküller, SEM-EDX, BET, FTIR ve TGA ile karakterize edilmiştir. Baskısız partiküller için 180.9 m²/g olan yüzey alanı, baskılı partiküller için 193.5 m²/g değerine kadar artmıştır ve mevcut gözenek türünün mezogözenek tanımına uyduğu belirlenmiştir.

Baskılı ve baskısız partiküllerle, selenat iyonu adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Selenat iyonu derişimleri, ICP-MS ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine pH, başlangıç derişimi, sıcaklık, iyonik şiddet, etkileşim süresi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Optimum değerler olarak, pH :3.0, sıcaklık 25.0 °C, etkileşim süresi 100 dakika ve derişim 500 ppm belirlenmiştir. Bu koşullarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi, SIM-2 kodlu, baskılı partiküller için 133.7 mg SeO₄²⁻/ g polimer'dir.

Farklı sıcaklıklarda yürütülen adsorpsiyon çalışmaları için Langmuir, Freundlich, Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmış ve adsorpsiyon verileri için en elverişli modelin Langmuir modeli olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon işlemine ait, entalpi değişimi, entropi değişimi, Gibbs serbest enerji değişimi gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Kinetik analiz sonucu, adsorpsiyonun kimyasal kontrolle gerçekleştiği ve herhangi bir difüzyon kısıtlaması olmaksızın pseudo 2. derece kinetik modeline uyduğu saptanmıştır. Tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında, ardışık adsorpsiyon-desorpsiyon içeren on döngü sonucu adsorpsiyon kapasitesindeki düşme, %12 oranında bulunmuştur. SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻, Br⁻ AsO₄³⁻ ve NO₃⁻ anyonlarını içeren musluk suyu hazırlanıp, selenat ve arsenat iyonları derişimleri ICP-MS, diğer anyonlar için iyon kromatografisi ile belirlenerek baskılı partiküllerin selenata özgü seçiciliği kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Selenyum, Moleküler Baskılama, Katı Faz Özütleme(SPE)

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SELENIUM IMPRINTED MICROSPHERES

Aysun Eda AKTÜRK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Serap ŞENEL

February 2019, 89 pages

In this study, the synthesis of selenium imprinted particles to be used as solid phase extraction adsorbent was aimed. The polymeric material in monolith form synthesized by in-situ polymerization was crushed into particles. The synthesis of particles consists of the stages of pre-complex synthesis and polymerization process. The main interaction between template ion and printed polymeric material is metal ion mediated coordinative bond formation. For pre-complex(MAA)-Fe³⁺, methacrylic acid as functional monomer and SeO₄²⁻ as template ion were used. The appropriate component ratios for pre-complex were determined by UV-Vis spectrophotometer. Pre-complex, mixed with (EtOH)/acetonitril solvent /porogen, (EGDMA) ethylene glycol dimethacrylate crosslinker, and (HEMA) 2-hydroxyethyl methacrylate comonomer including (AIBN) azo (bis) isobutyronitrile was subjected to polymerization at 80 °C for 3h in a constant temperature bath. Then, the target ion was removed by methanol: acetic acid washing solution and imprinted particles (SIM-1, SIM-2, SIM-3) were obtained. The same recipe was administered without target ions and the non-imprinted particles (SNIM) were synthesized. The particle size used in the

studies was in the range of 5-67 μm . The synthesized particles were characterized by SEM-EDX, BET, FTIR and TGA. The surface area of 180.9 m^2/g for the non-imprinted particles increased to 193.5 m^2/g for the imprinted particles and it was determined that the existing pore type conformed to the mesopore definition.

Selenate ion adsorption was investigated in batch mode with imprinted and non-imprinted particles. Selenate ion concentrations were determined by ICP-MS. The effect of parameters such as pH, initial concentration, temperature, ionic strength, interaction period on adsorption capacity were investigated. pH: 3.0, temperature: 25.0 $^{\circ}\text{C}$, interaction time :100 minutes and concentration :500 ppm were determined as the optimum values. Maximum adsorption capacity under these conditions was 133.7 $\text{mg SeO}_4^{2-}/\text{g}$ polymer for SIM-2 coded printed particles.

For adsorption studies carried out at different temperatures, Langmuir, Freundlich, Temkin adsorption isotherm models were applied and it was found that Langmuir model was the most suitable model for adsorption data. Thermodynamic quantities such as enthalpy change, entropy change, Gibbs free energy change were calculated for the adsorption process. Kinetic analysis proved that the adsorption followed pseudo 2nd-order model without any diffusion restriction. In reusability tests, the decrease in adsorption capacity was 12%, following the consequent 10 adsorption-desorption cycles. The selectivity of particles for selenate was proved by analyzing the tap water sample spiked with SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , AsO_4^{3-} and NO_3^- anions by ion chromatography and by ICP-MS for arsenate and selenate ions.

Keywords: Selenium, Molecular Imprinting, Solid Phase Extraction (SPE)

TEŞEKKÜR

Büyük bir sabırla çalışma boyunca arkamda durarak desteğini esirgemeyen, her aşamada fikren ve bedenen yanımda olan tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Serap ŞENEL'e,

Tez çalışmama başladığım ilk günden son güne kadar büyük fedakarlıklarla zaman ayırarak destek olan, çalışmanın tüm aşamalarında yadsınamayacak emekleri olan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Recep ÜZEK'e,

Çalışma boyunca tüm imkanları ile yanımda olan kıymetli hocam Prof. Dr. Adil DENİZLİ'ye ve muhteşem enerji ve hoşgörülerini ile BIOREG ekibine,

Tez çalışmasının adsorpsiyon araştırmalarını gerçekleştirmemde laboratuvar imkanları ile destekleyen ve çalışma fırsatı veren değerli hocam Prof. Dr. Cengiz KAVAKLI'ya

Evladı olmaktan gurur duyduğum, hayat kaynağım olan anneme ve gözağrım, hassas noktam kardeşime, benimle birlikte bugünü sabırla bekleyen ve beni her zaman destekleyen dedem, annem, dayım ve yengeme, kendimi ferdi olmaktan şanslı hissettiğim büyük aileme,

Mesleğimi seçtiren, sevdiren ve bugüne kadar sahip olduğum bilimsel temel ve yetkinliklerimde büyük payı olan, amcam, hocam ve iş ortağım olan Prof. Dr. Selçuk AKTÜRK'e,

Biryerlerden beni izlediklerine inandığım babam, babaannem ve halama,

Tez çalışması boyunca direncimin kırıldığı her an omzumda ellerinin varlığını hissettiğim kıymetli dostlarım Gülşah ÜNAL, Dilara ILINDIR, Gülnur ATEŞSAÇAN'a ve en huzur veren desteğim, hayat arkadaşım Ahmet M. ÇİLİNGİR'e

Sonsuz teşekkürler.

Aysun Eda AKTÜRK

Şubat 2019, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	viii
ŞEKİLLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	2
2.1 Selenyum	2
2.1.1 Doğal oluşumlu İnorganik ve Organik Selenyum Bileşikleri	4
2.1.2 Selenyum Kaynakları	6
2.1.3 Selenyum-Sağlık İlişkisi	6
2.1.4 Selenyum İzolasyonu ve Tayini	7
2.2 Moleküler ve İyonik Baskılanmış Polimerler	10
2.2.1 Polimerizasyon Yöntemleri	12
2.2.2 Monomerler	17
2.2.3 Çapraz Bağlayıcılar	18
2.2.4 Başlatıcılar	19
2.2.5 Çözücüler	19
2.2.6 Sentez ve Kalıp Sökülmesi	20
2.2.7 Monolitler	21
2.2.8 Baskılı Polimer Karakterizasyonu	22
2.3 Selenyum Önderiştirilmesi ve Tayinine Yönelik Literatür Çalışmaları	24
3. Deneysel yöntemler	27
3.1 Kullanılan Kimyasallar	27

3.2	Kullanılan Cihazlar	27
3.3	MAA-Se Ön Kompleks Oranının Belirlenmesi	28
3.4	SeO ₄ ²⁻ Baskılanmış Polimerlerin Hazırlanması	33
3.5	İyonik Baskılanmış Polimerlerin Karakterizasyonu	34
3.5.1	Sulu Çözeltiden Selenyum Adsorpsiyon Çalışmaları	35
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1	FTIR Analizi	37
4.2	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri	39
4.3	Yüzey Alanı Analizi (BET)	44
4.4	Termogravimetrik Analiz.....	44
4.5	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	45
4.5.1	pH'ın Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi	45
4.5.2	Başlangıç Derişiminin ve Sıcaklığın Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi.....	47
4.5.3	İyonik Şiddetin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi	49
4.6	Adsorpsiyon Modelleri	50
4.7	Kinetik Çalışmalar	68
4.8	Seçicilik Çalışmaları	72
4.9	Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirliğin İncelenmesi.....	75
5.	YORUM.....	77
6.	KAYNAKLAR	81
	EKLER	88
	EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	88
	ÖZGEÇMİŞ.....	89

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1 Doğal oluşumlu İnorganik ve Organik Selenyum Bileşikleri	5
Çizelge 2.2 Kovalent ve kovalent olmayan baskılama ile hazırlanan polimerlerin avantaj ve dezavantajları	15
Çizelge 3.1 Baskılama oranının belirlenmesi için hazırlanan ön kompleks çözeltilerinin içerikleri.....	28
Çizelge 3.2 Baskılı polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarlar.....	33
Çizelge 4.1 BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.	44
Çizelge 4.2 SeO_4^{2-} adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri.	65
Çizelge 4.3 SeO_4^{2-} adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri(Devamı).	65
Çizelge 4.4 Sıcaklıkla değişen K_{aeq} değerleri.	66
Çizelge 4.5 SeO_4^{2-} adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik büyüklükler.....	67
Çizelge 4.6 Selenat adsorpsiyonu için hesaplanan pseudo-birinci ve pseudo-ikinci derece kinetik model verileri.....	71
Çizelge 4.7 Polimerler için hesaplanan seçicilik parametreleri.....	74

ŞEKİLLER

Şekil 2.1 Moleküler Baskılama Tekniği	12
Şekil 2.2 Moleküler baskılama yönteminde kullanılan bazı monomerler [48]	18
Şekil 2.3 Moleküler baskılama yönteminde kullanılan bazı çapraz bağlayıcılar	19
Şekil 3.1 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu- hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe ³⁺) oranı (10:1) olan grup için UV-Vis spektrumları	30
Şekil 3.2 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu- hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe ³⁺) oranı (10:2) olan grup için UV-Vis spektrumları.	30
Şekil 3.3 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu- hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe ³⁺) oranı (10:4) olan grup için UV-Vis spektrumları	31
Şekil 3.4 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu- hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe ³⁺) oranı (10:8) olan grup için UV-Vis spektrumları	31
Şekil 3.5 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu- hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe ³⁺) oranı (10:10) olan grup için UV-Vis spektrumları	32
Şekil 3.6 Fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında 300 nm dalga boyunda absorbans değerleri üzerine selenat miktarının etkisi.....	32
Şekil 3.7 İyon baskılanmış polimer sentezi	34
Şekil 3.8 Adsorpsiyon çözeltilerinin hazırlandığı inkübatörlü karıştırıcı sistemi	35
Şekil 4.1 SIM-1, SIM-2, SIM-3 ve SNIM' a ait FTIR Spektrumları	38
Şekil 4.2 SIM-1 polimerlerinin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.	40
Şekil 4.3 SIM-2 polimerlerinin farklı büyütmelede SEM görüntüleri ve EDX analizi.	41
Şekil 4.4 SIM-3 polimerlerinin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.	42
Şekil 4.5 SNIM polimerlerinin farklı büyütmelede SEM görüntüleri ve EDX analizi.....	43
Şekil 4.6 SIM-1, SIM-2, SIM-3 ve SNIM polimerininin TGA sonuçları.	45

Şekil 4.7 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi: Derişim: 10 ppm; Sıcaklık: 25.0°C; V: 25.0 mL.....	47
Şekil 4.8 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine SeO_4^{2-} başlangıç derişiminin etkisi. pH: 3.0; V: 25.0 mL; Sıcaklık: a) 25.0°C b) 35.0°C c) 45.0°C.....	48
Şekil 4.9 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi(25.0°C, 35.0°C ve 45.0°C). pH: 3.0; SeO_4^{2-} derişimi: 100 ppm V: 25.0 mL. a) SIM-1 b)SIM-2 c)SIM-3 d)SNIM kodlu polimerler için	49
Şekil 4.10 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine iyonik şiddetin etkisi. Derişim: 10 ppm; Sıcaklık: 25.0°C; V: 25.0 mL; pH: 3.0.....	50
Şekil 4.11 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-1 adsorpsiyon verilerine, Langmuir izoterm modelinin uygulanması.	53
Şekil 4.12 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-1 adsorpsiyon verilerine, Freundlich izoterm modelinin uygulanması.	54
Şekil 4.13 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-1 adsorpsiyon verilerine, Temkin izoterm modelinin uygulanması.	55
Şekil 4.14 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-2 adsorpsiyon verilerine, Langmuir izoterm modelinin uygulanması.	56
Şekil 4.15 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-2 adsorpsiyon verilerine, Freundlich izoterm modelinin uygulanması.	57
Şekil 4.16 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-2 adsorpsiyon verilerine, Temkin izoterm modelinin uygulanması.	58
Şekil 4.17 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-3 adsorpsiyon verilerine, Langmuir izoterm modelinin uygulanması.	59
Şekil 4.18 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-3 adsorpsiyon verilerine, Freundlich izoterm modelinin uygulanması.	60
Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-3 adsorpsiyon verilerine, Temkin izoterm modelinin uygulanması.	61
Şekil 4.20 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SNIM adsorpsiyon verilerine, Langmuir izoterm modelinin uygulanması.	62
Şekil 4.21 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SNIM adsorpsiyon verilerine, Freundlich izoterm modelinin uygulanması.	63
Şekil 4.22 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SNIM adsorpsiyon verilerine, Temkin izoterm modelinin uygulanması.	64

Şekil 4.23 Etkileşim süresinin baskılanmış kolonların adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi. SeO ₄ ²⁻ derişimi: 10 ppm ; pH: 3.0; Sıcaklık: 25.0°C V: 50.0 mL.	68
Şekil 4.24 Yalancı-birinci derece adsorpsiyon kinetiği: (A) SIM-1, (B) SIM-2, (C) SIM-3 ve (D) SNIM.	70
Şekil 4.25 Yalancı-ikinci derece adsorpsiyon kinetiği. (A) SIM-1, (B) SIM-2, (C) SIM-3 ve (D) SNIM.	71
Şekil 4.26 Musluk suyu örneklerinin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası kromatogramları. (A) musluk suyu; (B) iyonlar ilave edildikten sonra musluk suyu (adsorpsiyon başlangıç çözeltisi); (C) SIM-1 adsorpsiyonu sonrası; (D) SIM-2 adsorpsiyonu sonrası; (E) SIM-3 adsorpsiyonu sonrası ve (F) SNIM adsorpsiyonu sonrası musluk suyu çözeltisi.	73
Şekil 4.27 Polimerin SeO ₄ ²⁻ ve yarışmacı iyonlara karşı adsorpsiyon kapasiteleri.	74
Şekil 4.28 Baskılanmış monolitik polimerlerin tekrar kullanılabilirliği. Sıcaklık: 25.0°C; V: 100.0 mL; pH: 3.0; SeO ₄ ²⁻ derişimi: 10 ppm.	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μ	Mikro
Da	Dalton
k	Seçicilik sabiti
k'	Bağıl seçicilik katsayısı
R^2	Regresyon katsayısı
R_L	Ayırma faktörü

Kısaltmalar

SPE	Katı faz özütleme
NAA	Nötron aktivasyon analizi
XRF	X-ışınları floresans
FAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
ICP-OES	İndüktif bileşik plazma–optik emisyon spektrometresi
MIP	Moleküler baskılı polimerler
IIP	İyon baskılı polimer
SPME	Katı faz mikro özütleme
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
RIA	Radyoimmünolojik analiz
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi

ICP-MS	İndüklenmiş bileşik plazma-kütle spektrometresi
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
RAFT	Tersinir katılma parçalanma zincir transfer
IMAC	İmmobilize Metal Afinite Kromatografisi
DVB	Divinil benzen
EGDMA	Etilenglikol dimetakrilat
TEOS	Tetraetoksisilan
TMPTM	Trimetilolpropantrimetakrilat
ECH	Epiklorohidrin
PETRA	Pentaeritritol tetraakrilat
AIBN	Azo (bis) izobutironitril
BPO	Benzoil peroksit
CLC	Kapiler sıvı kromatografisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
BET	Braunauer Emmett Teller analizi
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
EPA	Çevre koruma ajansı
GF-AAS	Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi
AIP	Atomik baskılanmış polimer
MAA	Metakrilik asit
HEMA	2- Hidroksietil metakrilat
EtOH	Etanol
ACN	Asetonitril

1. GİRİŞ

Doğal jeolojik prosesler ve insan kaynaklı aktiviteler, çevresel kirlilikten sorumludur. Hızlı nüfus artışı, endüstrileşme ve teknolojik gelişmeler, bu sorunu daha belirgin ve ivedi çözümlenmeler gerektiren boyutlara taşımıştır. Kirlilikler arasında ağır metal ve metalloid iyonları da önemli bir yer tutar. Degrade olamayan bu türlerin, zamanla birikimleri ile derişimleri, izin verilen seviyelerin üstüne çıkabilir. Gıda zinciri de dikkate alındığında canlılar için sağlık tehdidi oluşturan, özellikle su ortamlarındaki kirliliklerin saptanması ve giderilmesi önem kazanır.

Nicel analizde, analitin bulunduğu ortamın karmaşıklığı, girişim yapan türler ve miktarları, analit miktarı, seçilen analitik yöntem için tayin sınırının yakalanması, genellikle ön deriştirme işlemini gerekli kılar. En yaygın kullanılan teknik, Katı Faz Özütlemesi (SPE)'dir. İnorganik (örn.: silika, alümina), organik (doğal ve sentetik polimerler) bazlı veya kompozit (örn: C18-silika) sorbentler, özütleme işleminde kullanılabilir. Özellikle yöntemin hızlı ve basit olması, sorbentin kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği, emülsiyon olmayışı avantajları ile SPE, organik, inorganik ve biyomoleküllerin ayrılması/ zenginleştirilmesini sağlar. SPE sorbent ile ayrılmış türün doğrudan analizinde, Nötron Aktivasyon Analizi (NAA), X-ışınları Floresans (XRF) spektrometresi teknikleri kullanılabilir. İyonlar şelat formunda sorbentte tutulmuşsa, İndüktif Bileşik Plazma –Optik Emisyon spektrometresi (ICP-OES), Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS), sorbentten elüsyonu takiben uygulanabilir. SPE tekniğinin modifiye formları da uygulamalarda yer alır. Örneğin dispersif mikro-katı faz özütleme işleminde, özütleyici faz ile kaplı fiber kullanımı ile analiz işlem süresinin azaltılması hedeflenmiştir. Sistemden buharlaşma kaybının olmaması, işlemde kullanılan çözelti hacminin örnek hacmine kıyasla çok küçük olması diğer avantajlardır.

SPE işleminde konvansiyonel sorbentlerin en önemli dezavantajları, seçimliliklerinin az olması, hedef analitle girişim yapan türlerin birlikte özütlenmesidir. Tersinir ve hayli seçimli analit-antibadi etkileşimine dayanan immünosorbentler, seçimliliği artırmak için kullanılabilir. Ancak kararlılığın optimize edilen aralık dışında az olması ve biyolojik

antibadi eldesinin pahalı ve zor oluşu kısıtlamaları ortaya çıkar. Bu zorlukların giderilmesinde, moleküler baskılı polimerleri (MIP) kullanmak önemli kolaylıklar sağlar.

Hedef analit iyon olduğunda, hedef için spesifik ve afinitesi yüksek bağlama konumları içeren yapay reseptörler, iyon baskılı polimer (IIP) adını alır. İnert katı desteklerin aptamerler ile türevlendirilmesi şeklinde hazırlanan oligosorbentler, seçimli materyal sentezinde diğer bir seçenektir.

Baskılı polimerlerin, destek materyali olarak kromatografik uygulamalarından ziyade, SPE ve katı faz mikro özütleme (SPME) sorbenti olarak kullanımı daha uygundur. Tanecik, monolit, kriyojel gibi farklı türlerde hazırlanabilen sorbentler sensör hazırlanmasında, katalitik uygulama ve analitik analizler öncesi örnek hazırlanmasında kullanılırlar. Baskılı polimerik sorbentlerin hazırlanmasında, hedef analit (kalıp) ve ligand/ fonksiyonel monomer arasında kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler seçilebilir. Ayrıca spesifik olmayan bağlama konumları sayısını azaltan, sentezde kullanılan çözücü çevresinden etkilenmeyen metal-koordinasyon etkileşimini kullanmak diğer bir seçenektir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Selenyum

Selenyum, Jöns Jacob Berzelius tarafından 1817 yılında keşfedilmiştir. Bu elemente Yunanca' da 'ay' anlamındaki 'selene' adı verilmiştir. Selenyum, atom numarası 34, atom ağırlığı 78.96 g/mol olan, periyodik cetvelde 4. periyot 16. Grup üyesi bir metalloid elementtir. Elementel formda erime noktası 220.8°C, kaynama noktası 685°C ve yoğunluğu 4.809 g/cm³'tür. Bakır, demir ve kurşun cevherlerinden yan ürün olarak elde edilir. Kütle numarası 74, 76, 77, 78, 80 ve 82 olan altı kararlı izotopu vardır. 80 ve 78 numaralı izotopları, sırasıyla % 49.8 ve % 23.5 bolluk oranları ile en bol bulunan doğal izotoplarıdır [1]. Radyoaktif izotopları arasında γ yayıcısı olan ⁷⁵Se, 120 günlük yarılanma ömrü ile biyolojik çalışmalarda kullanılmaktadır. Selenyumun Japonya, Kanada, Belçika

ve Almanya başta olmak üzere global üretimi, yılda 2500-2800 ton olarak tahmin edilmektedir [2]

Selenyum yüksek foto iletkenlik, trigonal allotropik formu için 1.85 eV, monoklinik formu için 2.05 eV'luk bant aralıkları [3] yüksek foto duyarlılık ve doğrusal olmayan optik cevapları ile önemli bir yarıiletkenidir. Yarı iletken oluşu, bilgisayar transistörleri başta olmak üzere elektronik endüstrisinde kullanımını sağlar. Cam ve gıda endüstrileri, fotovoltaiik özellikleri ile fotosel ve güneş hücreleri diğer kullanım alanlarıdır [4].

Selenyum ayrıca boya ve seramiklerde pigment olarak kullanılır. II-VI yarıiletken materyalleri, biyosensörler, hibrit güneş hücreleri ve nano aygıtlardaki uygulamalarda önemli olup, Se-Cd²⁺ veya Se-Zn²⁺ tepkimeleri ile sentezlenir [5]. Metal-selenyum bileşikleri, ışığı elektrığe(veya tersi) dönüştürebilir [6].

Selenyum bileşikleri, fiziksel ve kimyasal olarak kükürtlü bileşiklere benzerler. Ancak selenyum içeren organik bileşikler, ısı ve ışığa karşı daha az kararlı olup, daha kolay yükseltgenirler. Bazı uçucu organik bileşikleri ise inorganik selenyumun mikroorganizmalarca biyometilasyonundan ortaya çıkarlar. Canlı organizmalarda selenyum içeren aminoasitler çok önemlidir. Selenyum, protein sentezinde kullanılan 21. aminoasit selenosistein SeCys yapısında yer alan, varlığı gerekli bir eser elementtir. İnsan proteomunda 25 tane selenyum içeren protein saptanmıştır. Kanda proteine bağlı selenyumun hemen tamamı, çok düşük yoğunluklu β -lipoprotein fraksiyonunda yer alır [7]. Tüm selenoproteinler, SeP hariç molekül başına selenosistin olarak bir selenyum atomu içerir. Selenyum bileşikleri, indirgeme, metilasyon ve seleno aminoasit sentezini sağlayan enzimatik reaksiyonlar nedeni ile enzim ürünleri olarak sınıflandırılır. Selenosisteinil birimini kodlayan UGA kodonuna göre selenyum, gen ürünlerinde yer alır [8]. Selenometionin ve selenosistein olarak bitki bazlı gıdalarda fazlaca bulunur. Bitkiler, inorganik selenyum anyonlarını metabolize ederek seleno aminoasitleri üretirler. Bu aminoasitler ve metillenmiş selenyum bileşikleri olarak selenyum metabolitlerine dönüştürülebilir.

Selenyum, indirgeyici hidroperoksitlerce hücrenin antioksidan korunumunda yer alan glutation peroksidaz enziminin ana bileşenidir [9]. Aktif tiroid hormon üretiminde katalizör olarak yer alır [10]. Tek başına veya E vitamini ile selenyum bileşikleri, antioksidan olarak davranırlar. Memeli plazmasında, selenoprotein P, ekstraselüler glutasyon peroksidaz ve albümine bağlı olarak selenyum bulunur. İnorganik tuzları, Hg, Cd gibi ağır metallerin toksik etkilerinin giderilmesinde kullanılır [8]. İyot hariç, flor, klor ve bromla halojenürler oluşturur.

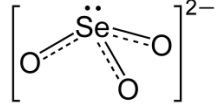
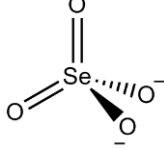
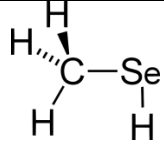
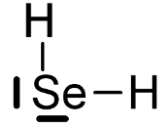
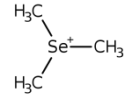
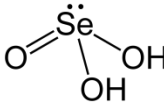
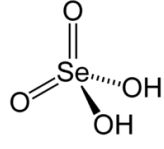
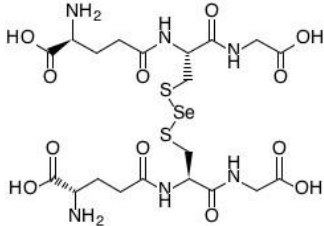
Sıfır, -2, +4 ve +6 olmak üzere, selenyum, dört yükseltgenme basamağında bulunur. (-2) en yaygın formdur. (+6) yükseltgenme basamağı, hem asidik hem bazik koşullarda kararlı olup, bazik topraktan bitki köklerine absorplanır. Elementel selenyum, 7 farklı kristal formunda ve en az 3 amorf formda bulunur. Asidik ve indirgeyici koşullar, inorganik selenitleri elementel selenyuma indirger. Bazik ve yükseltgeyici koşullar ise selenat oluşumu için uygundur. Tiyollerin tersine selenoller nötral pH'da büyük oranda iyonlaşırlar ve enzimlerde anyoniktirler. Selenyum, kovalent bileşiklerin yanı sıra, metal ve ametaller ile selenür iyonu içeren iyonik bileşikler oluşturur.

2.1.1 Doğal oluşumlu İnorganik ve Organik Selenyum Bileşikleri

İnorganik selenyum türleri, pH ve çözelti redoks potansiyeline bağlıdır. Selenyum reaktivitesi, yükseltgenme basamağına bağlı olup, inorganik formları genellikle organik formlarından daha toksiktir. Toksisitesi nedeniyle mutajenik ve teratojenik olarak sınıflandırılır. Selenyum oksianyonları, selenit(SeO_3^{2-}) ve selenat(SeO_4^{2-}) suda çözünür ve toksiktirler. Selenit, HSeO_3^- anyonu olarak $\text{pH} < 7$, SeO_3^{2-} olarak $\text{pH} > 7$ değerindeki sucul ortamlarda bulunur. $\text{pH} > 2$ ortamlarında ise selenat, çift yüklü anyon formundadır. Se (IV) için akut toksisite, bilinen organo-selenyum bileşiklerinininkinden 500 kat, Se (VI)'dan ise 10 kat daha fazladır [11].

Organik formları, alkil selenürler, seleno aminoasitler ve selenosistein ile selenometionin dahil selenoproteinler ve selenopeptidlerdir. Selenyum bileşikleri, benzer kükürtlü bileşiklere göre daha asidik ve nükleofiliktirler.

Çizelge 2.1 Doğal oluşumlu İnorganik ve Organik Selenyum Bileşikleri [12]

Selenit	SeO_3^{2-}	
Selenat	SeO_4^{2-}	
Dimetil Selenür	$\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3$	$\text{H}_3\text{C-}\overset{\cdot\cdot}{\text{Se}}\text{-CH}_3$
Metil Selenol	CH_3SeH	
Hidrojen Selenür	H_2Se	
Trimetil Selenonyum	$(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+$	
Selenöz Asit	H_2SeO_3	
Selenik Asit	H_2SeO_4	
Selenodiglutation	GS-Se-SG	

Elementel selenyum ve selenür(Se^{2-}) suda çözünmez, selenit(Se^{4+}) ve selenat(Se^{6+}) suda çözünür. Selenat(Se^{6+}), çözültide biselenat(HSeO_4^-) veya selenat(SeO_4^{2-}) olarak bulunur. Bu asidik dönüşüm için $\text{pK}_a:1.7'$ dir. Se(IV) ise selenit(SeO_3^{2-}) oksianyonu olarak bulunur. Çözültinin pH değerine bağlı olarak H_2SeO_3 , HSeO_3^- veya SeO_3^{2-} olarak var olur. Zayıf diprotik asit için $\text{pK}_{a1}=2.64$ ve $\text{pK}_{a2}=8.4'$ dür [13].

2.1.2 Selenyum Kaynakları

Endüstriyel ve zirai kullanımlar gibi insan aktivitelerinin yanı sıra, toprak erozyonu, volkanik aktivite gibi doğal prosesler, çevresel selenyum içeriğinden sorumludur. Bitkilerin metabolik faaliyetleri sonucu, atmosfere hidrojen selenür olarak geçer. Tanecik formunda ise elementel selenyum, selenit veya selenat formunda olabilir. Atmosferde derişimi, yaklaşık 0.1-10 ng / m³'dür. Yüzey su kitlelerinde 0.06-400 µg/L derişiminde selenyum bulunur [14]. Selenyum dioksit, metil selenür ve dimetil selenür atmosferde baskın olan türlerdir. Protein içeriği yüksek besinlerde selenyum içeriği de yüksektir. Et ve deniz ürünleri (balık, midye), süt, yumurta, tahıllar, allium familyasından soğan ve sarımsak selenyum içeriği yüksek besinlerdir. Selenyumun selenit ve selenat yapıları su içerisinde, selenometionin ve selenosistein gibi organik yapıları ise hayvansal ürünler ve tahıllarda daha sık karşılaşılan formlarıdır. Bitkilerdeki selenyum içeriği, yetiştiği toprağın içeriğinin yanı sıra pH, redoks potansiyeli, mikrobiyal içeriği gibi özelliklerine de bağlıdır. Genelde elementel selenyum, toprakta kararlı ve suda düşük seviyededir.

2.1.3 Selenyum-Sağlık İlişkisi

Selenyum, protein sentezinde kullanılan 21. aminoasit (selenosistein, SeCys) yapısında yer alan, insan ve hayvanlar için varlığı gerekli bir eser elementtir. İnsan vücudunda (vücut ağırlığının 60 kg olduğu varsayıldığında) yaklaşık 10 mg selenyum vardır. Normal koşullarda kandaki toplam selenyum derişimi 0.076-0.14 ng/L'dir [15]. İnsan genomunda selenoproteinleri kodlayan 25 gen bulunmuştur [16]. Memelilerin plazmasında selenyum, selenoprotein P, ekstraselüler glutation peroksidaz ve albümin proteinleri ile bulunur [7]. Selenyumun önemi, glutation peroksidaz, tiyoredoksin redüktaz ve diğer seleno enzimlerde SeH selenol grubunun aktif merkez için gerekli bileşen olmasından kaynaklanır. Enzimatik rolünün yanı sıra tiroid hormonu üretiminde katalizör olarak etkinliği ve serbest radikallere karşı antioksidan olarak yer alması, antitümör aktivitesi en önemli işlevlerindedir. Selenyum, hidrojen peroksit ve hidroperoksit lipidlerin metabolizmasında yer alır [17]. Canlı organizmada istenen seviyede selenyum düzeyi, miyopati ve bazı kanser türlerini önlemesinin yanı sıra, sağlıklı üreme ve bağışıklık sisteminin iyi çalışmasını sağlar. Antibadi üretimini, T hücreleri ve makrofaj aktivitesini artırır. Vitamin E ile yaşlanma prosesini geciktirir [18]. Selenyum azlığı, fagositik kapasite ve hücre hareketliliğini azaltır,

nörolojik hastalıklar tetiklenir. Kalp bozukluğu ve kardiyak büyüme ile karakterize edilen Keshan hastalığı ve 5-13 yaş çocuklarda atrofi dejenarasyonu ile karakterize edilen Kashin-Beck hastalıkları ortaya çıkar [10]. Gerekli dozun üstünde toksik etki ortaya çıkar. Bu durum, gastrointestinal sistemde bozukluklar, saç ve tırnak kaybı, deri lezyonları gibi semptomlar ile karakterize edilen selenosise yol açar [10]. İnsan ve diğer memelilerin çoğu için selenyum toksisitesi selenit<selenat<hidrojen selenür sırasında artar [19].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından önerilen günlük gereksinim, 6-21 µg selenyumdur [20]. Vücut için gerekli minimum selenyum içeriği ve toksik etkinin saptandığı doz aralığı çok dardır. Selenyum, biyolojik tolerans aralığı en dar olan elementtir. 0,1 mg/kg vücut ağırlığı değerinden az selenyum içeriğine izin verilmezken, 1 mg/kg (vücut ağırlığı) dozlarda toksik etki ortaya çıkar.

Biyolojik sistemlerde selenit/selenatın hidrojen selenüre indirgenmesinden sonra selenyum metillenir. Bu metabolitlerden dimetil selenür solunumla, trimetil selenonyum iyonu ise idrar ile vücuttan atılır [21].

Selenyum, iki yolla metabolize olur [22]. Metilasyona uğrayan Se(VI)'nın Se(IV) 'e indirgenmesi ve farklı kimyasal değişimlerden sonra selenoprotein sentezi için kullanılması veya sistein ve metionin aminoasitlerindeki kükürt ile yer değiştirerek proteinlere doğrudan alınması olarak gerçekleşebilir. İnsanlar ve hayvanlar, inorganik ve organik selenyumu ana metabolik yollarla mono, di ve tri metillenmiş formlara dönüştürürler.

2.1.4 Selenyum İzolasyonu ve Tayini

Selenyum özütlemesi ve çevresel örneklerde analizi, çoklu yükseltgenme basamakları, matris girişimi ve olası buharlaşma nedeni ile zordur. Analit derişiminin azlığı, girişim yapan türler, tayin sınırlarının geliştirilmesi, ön deriştirme basamağını gerektirir. Ön deriştirme ve izolasyon için, aktif karbon [23] veya aktif alümina adsorbanları ile adsorpsiyon; iyon derişimi [24]; katı faz özütlemesi(SPE) [22]; nanofiltrasyon(NF) veya

ters osmoz (RO) gibi membran prosesleri [25]; monolit, kriyojel, tanecik formunda sentezlenen polimerik sorbentler ile adsorpsiyon; flotasyon [26]; elektrokimyasal yöntemler [27] veya uygun bir kromatografik teknik seçilebilir. Farklı hidroksit ve metal şelatları ile birlikte çöktürme [28], bulanıklık noktası özütlemesi (cloud point extraction) [29] diğer ön deriştirme seçenekleridir. Bu teknikler arasında katı faz özütlemesi, geniş uygulama alanı bulmuştur. İki karışmayan sıvı içeren sıvı-sıvı özütlemesinin çok miktarda sıvı kullanımını gerektiren, işlem süresinin uzunluğu dezavantajları, SPE’de giderilmektedir. Yüksek önderiştirme faktörleri ile daha düşük tayin sınırlarına erişilmesi yöntemin belirgin üstünlüklerindedir. Katı fazda tutunma, van der Waals etkileşim kuvvetleri (apolar etkileşim), dipol-dipol etkileşimleri (polar etkileşim) veya katyon-anyon etkileşimlerini içeren iyonik etkileşimle sağlanır.

Radyoimmünolojik analiz(RIA) selenoproteinler için düşük tayin sınırları ile tayinde iyi sonuç verir ancak antibadi üretimine yetecek miktarda protein izolasyonu gerektirir [8]. Genellikle elektroforetik veya kromatografik bir teknik, atomik spektrometrik veya selenyum spesifik bir tayin yöntemi ile birleştirerek uygulama yapılır. Bu, yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), indüklenmiş bileşik plazma (ICP)-kütle spektrometresi (MS) kombinasyonu olabilir. Sodyum dodesil sülfat-poliakrilamid jel elektroforez (SDS Page), takiben nötron aktivasyon analizi (NAA) diğer bir seçenektir. Sefaroza bağlı heparin ile selenoprotein P’nin spesifik bağlanmasını takiben spektrofotometrik analiz ile selenyum saptanabilir. ICP-MS ile analizi, en sık bulunan izotoplarından bir kısmına poliatomik iyonlarca izobarik girişim ve yüksek iyonlaşma potansiyeli (9.75 eV) nedeni ile sıkıntılıdır [30]. Ayrıca selenyumun argon plazmasından iyonlaşma derecesinin sadece % 33 olması, örnek kütlesi 25 mg’dan az olduğunda ve düşük derişimler için düşük duyarlılık ile sonuçlanır. Selenyum gibi kovalent hidrür oluşturan elementler için MS analizinde hidrür oluşumu (HG) yararlı bir yoldur. Ancak brom gibi matris bileşenlerinden gelen izobarik geçiş metallere yol açtığı kimyasal girişimler söz konusudur. Selenyumun HG-ICP-MS ile tayininde izotop seyreltme en iyi yöntemdir [30].

Plazma ve kanda toplam selenyum analizi için hidrit oluşumlu atomik absorpsiyon spektrometresi (HG-AAS), moleküler floresans spektrometresi, ICP-MS, NAA, alevli veya

grafitli atomik absorpsiyon spektrometresi, voltametri, izotop seyrelmeli kütle spektrometresi (ID-MS) kullanılabilir [7]. Selenyumun yüksek iyonlaşma potansiyeli nedeni ile metanol, etanol gibi organik bileşiklerin eklenmesi selenyum için ICP-MS sinyalini artırabilir. Analizde iç standartlar ile çalışmak ve standardize yöntemleri kullanmak gerekir. Optik emisyon spektrometresi ile kombine (ICP_MS) ile toplam ve inorganik selenyum miktar analizi yapılabilir. Diğer elementlere göre selenyumun emisyon şiddetinin zayıf olması nedeni ile tayin sınırı oldukça yüksektir. Primer tayin dalgaboyu, demirden gelen az miktarda girişim ile 196.026 nm'dir [31].

Ön deriştirmede, katı faz özütlemesi (SPE), diğer spektroskopik yöntemlerle kombinasyon kolaylığı, hızlı faz ayrımı, geri kazanım yüzdesinin yüksekliği, az miktarda organik çözücü harcanması, emülsiyon olmayışı gibi avantajları ile öne çıkar [32]. SPE'nin, seçimli adsorpsiyon ve ayırma, metal iyonu sensörleri, çevresel analiz gibi çok çeşitli uygulama alanları vardır. Polimerik ve silikajel bazlı sorbentler, metal oksit ve hidroksitleri, toz aktif karbon, ayrıca biyolojik substratlar adsorban olarak kullanılabilirler. Sorbent seçiminde, alıkoyma ve elüsyon basamakları için hızlı kinetik, rejenere edilebilme kolaylığı, yüksek alıkoyma kapasitesi, geniş pH aralığında çok sayıda eser elementi özütleyebilmesi gibi özellikler istenir. Alıkonmada, adsorpsiyon, iyon değişimi, kompleks oluşumu gibi mekanizmalar etkili olabilir. İşlem, uygun çözücü ile katı sorbentin şartlandırılması, analiz örneğinin sorbentten geçirilmesi, analit dışındaki bileşenlerin yıkama ile uzaklaştırılması ve son olarak analitin elüsyonu basamaklarını içerir. Adsorban sentezinde, fonksiyonel bir monomerin polimerizasyonu veya aşılama yöntemleri ile yapıya fonksiyonel grup kazandırılabilir.

Sedimentlerde elementel selenyum tayini, X-ışını absorpsiyon ve X-ışını floresans spektroskopisi teknikleri ile yapılır [33]. Selenyum için oksianyon formu ile veya DAN(2,3-diamino naftalin) veya APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) gibi organik ligandlar ile oluşturduğu kompleksler tutunmada yer alır [22]. Bu organik ligandlar suda çözünebilir. Selenyum şelatı olarak türlemede polar olmayan reçineler ve polimerler kullanılır. Şelat oluşumu, hidrofobik materyalin SPE ile alıkonmasını kolaylaştırır. Ligandın hidrofobik kısmı, polar olmayan sorbent ile etkileşir. Ligandın fonksiyonel grubu

ise selenyum ile şelat yapar. Hatta ligand türüne bağlı olarak hidrofobik etkileşimlerin yanı sıra π - π etkileşimleri de saptanabilir.

Hidrür oluşumlu AAS ile analit, bazı girişimleri önlemek üzere matriksten ayrılmakta ve ($\mu\text{g/L}$) düzeyinde analit saptanabilmektedir. Grafit fırınlı AAS de ise tayin sınırları benzer olmakla beraber, biyolojik örnek analizinde özellikle fosfatlardan gelen matriks girişimleri ve atomizasyon sırasındaki önemli uçuculuk kayıpları sonuçların doğruluğunu etkilemektedir.

İndüktif bileşik plazma- atomik emisyon spektrofotometresinde (ICP-AES), AAS' deki gaz alevi plazma boşalımı ile değiştirilir. Plazma, argon gazından oluşan iyon, elektron ve nötral parçacıkları içerir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanı ortaya çıkar. Sonuçlar için doğruluk, elektrotermal AAS de elde edilenlere benzerdir. ICP-AES' deki düşük duyarlılık, ICP-MS' de ortadan kalkar ve 10 pg/g derişiminde selenyum analizi mümkündür. Selenyum tayini için, (ppm-ppb aralığında), nötron aktivasyon analizi, floresans spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi (alevli, alevsiz, hidrit oluşumlu alevli, kuartz hücreli), gaz kromatografisi, indüklenmiş bileşik plazma, X-ışınları floresans spektroskopisi, diferansiyel pulslu katot sıyırma voltametrisi yöntemleri kullanılabilir [34].

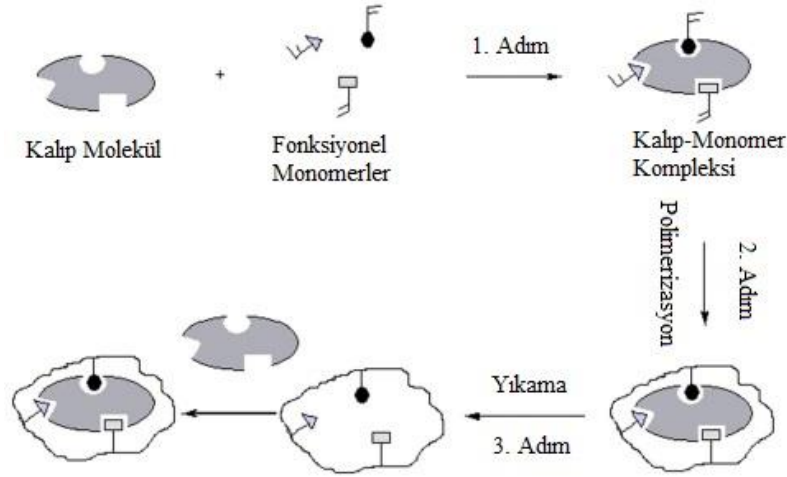
2.2 Moleküler ve İyonik Baskılanmış Polimerler

Moleküler baskılama, hedef bir kalıp molekülü ile etkileşebilen fonksiyonel vinil monomerlerinin sentezi, kalıp varlığında vinil monomerlerin çapraz bağlayıcılar ile serbest radikal polimerizasyonu ve çapraz bağlı kopolimer yapısından kalıp molekülün uzaklaştırılması basamaklarını kapsar. Sentezlenen polimerde, hedef moleküle kimyasal ve sterik olarak tamamlayıcı tanıma konumları oluşur. Bu konumlar, kalıp molekül tutunması ve salınımını kolaylaştıracak esneklikte olmalıdır. Ayrıca rejenerasyon ve tekrar kullanım için polimerik meteryal, kimyasal ve mekanik olarak kararlı olmalıdır. Moleküler baskılı polimerler, hedef molekül için gösterdikleri yüksek afinite ve seçimlilik, ucuz olmaları, depolama ömürlerinin uzun olması, yüksek basınç ve sıcaklığa dayanım gibi önemli avantajlara sahiptirler. Hedef analitin kararsız, pahalı vb. durumunda kalıba yapısal olarak

benzer, pseudo kalıp kullanılabilir. Diğer bir seçenek, kalıp yerine birbirine doğrudan bağlanabilen fonksiyonel monomer çiftinin kullanılmasıdır.

İyon baskılı polimerler, moleküler baskılı polimerlerin tüm özelliklerini taşır, ancak baskılanan ve malzemenin tanıdığı tür, iyonlardır. İyon baskılı polimerler, sentez kolaylığı, kararlılıkları, tekrar kullanılabilirlikleri, hedef iyon için yüksek seçicilik, geniş bir alanda uygulanabilirlik avantajlarına sahiptirler. İlk olarak Nishide ve ark., metal iyonları varlığında poli(4-vinil piridin)'in 1,4-dibromobütan ile çapraz bağlanması sonucu iyon seçimli polimerleri hazırlamışlardır [35].

İyon baskılı polimerler, merkezi metal iyonları arası etkileşim nedeniyle moleküler baskılı polimerlere göre termodinamik ve kinetik dengeye aynı anda, daha hızlı erişebilirler [36]. Özellikle sulu fazda, metal kompleksleri için etkileşim kuvvetleri, genellikle moleküler baskılanmış türler için geçerli hidrojen bağı oluşumundan çok fazla olduğu için suda çözünür iyon ve metal iyonlarının belirlenmesinde etkindirler. Sentezde, kondenzasyon veya zincir polimerizasyon teknikleri kullanılır. Metal iyonu baskılı formları için iyonun boyut ve yükü, koordinasyon sayısı, koordinasyon geometrisi baskılama için önemli parametrelerdir. Sentez için, vinil gruplu ligand ile metal iyonlarının ikili komplekslerinin kimyasal immobilizasyonuna dayanan; karışmayan iki sıvı sınırında sulu faz-organik faz ara yüzünde yüzey baskılama; ligand ve monomerin aynı olduğu, metal bağlanma konumları içeren lineer zincir polimerleri kullanılabilir [37]. Sadece metal iyonu yerine, kalıp olarak ligand- iyon kompleksi kullanmak daha etkili bir stratejidir.



Şekil 2.1 Moleküler Baskılama Tekniği

2.2.1 Polimerizasyon Yöntemleri

Metal iyonu baskılı polimerler için başlangıçta iki yöntem uygulanmıştır. İlk yöntem, metal iyonları varlığında, metal iyonları için bağlama grupları olan lineer zincir polimerlerinin çift fonksiyonlu reaktif ile çapraz bağlanmasıdır. Diğer yöntem ise metal iyonları ile kompleks yapabilen monomerlerin hazırlanması ve metal iyonu varlığında matriks oluşturacak monomerler ile polimerleştirilmesidir [38]. Ancak bu işlemler, yığın veya çözelti polimerizasyon yöntemleri ile yürütüldüğü için, sentezlenen polimerin öğütme, eleme işlemleri sırasında baskılı konumların kısmen bozulması, kalıbın tamamen uzaklaştırılamaması gibi dezavantajlar da dikkate alınmalıdır. Polimerize edilebilir ligandlar, şelatlaştırma yetenekleri ve vinil fonksiyonelliklerinden kaynaklanan çift fonksiyonlu reaktiflerdir. Fonksiyonel monomer ve kalıp olarak seçilen iyon arasındaki koordinasyon rolüne göre iyonlar, kendi baskılamalarını yapabilirler. Diğer bir seçenek, fonksiyonel monomerin bir parçası olarak metal iyonlarının, moleküllerin (özellikle biyolojik makromoleküller) baskılanmasına katkıda bulunmasıdır (ikincil baskılama) [39].

Metal iyonunun baskılanması için diğer teknikler, polimerleştirilemeyen vinillenmiş ve/veya vinillenmemiş şelatlayıcı ligandın uygun bir tutuklama prosesi ile tutuklanması ve kimyasal immobilizasyonudur [38]. Diğer bir seçenek, baskılamanın su-organik faz ara yüzeyinde yürütülmesi, yüzey baskılamadır. Bu amaçla su/yağ (w/o) emülsiyon polimerizasyonu, yağ/ su (o/w) emülsiyon polimerizasyonu veya tohumlamalı emülsiyon

polimerizasyon yaklaşımları kullanılabilir [40]. Özellikle biyomakromoleküller için yüzey moleküler baskılama, yani katı substrat yüzeyine moleküler baskılanmış polimerik tabaka aşılması önemli bir seçenektir. Çekirdek-kabuk yapıları mikroküreler, kabukta kalıp iyon elüsyonu ve difüzyon için avantajlı tekdüze bağlanma konumları sağlar. Moleküler baskılamada yeni diğer bir teknik, yerinde (in situ) baskılama olup, oluşan polimerik ürün, kalıp özütlemesi için yıkama hariç hiçbir işlem gerektirmeksizin doğrudan sonraki analiz veya uygulama için kullanılır. Kromatografik uygulama ve katı faz özütleme için dispersif polimer olarak kapilerde sentezlenebilir. Kesikli kullanım için vial içinde polimerik kaplama ise bir diğer sentez yoludur.

Polimer iskeleti ve kompleksleştirilmiş iyon arası etkileşimler, O, N veya S gibi bazı elektron veren hetero atomlardan metal iyonu dış kabuktaki dolmamış orbitallere koordinatif bağlara dayanır [35].

Tanecik formunda baskılı polimer sentezi için polimerizasyon koşullarının, kalıp ve fonksiyonel monomer arasındaki kompleks oluşumu için gerekli koşullarla uyumlu olması gerekir. Ayrıca süspansiyon yöntemlerinde çeşitli bileşenlerin iki fazda dağılımı da önemlidir. Baskılama karışımının tüm bileşenlerinin çok hidrofobik olması durumunda, bu kriter sorun oluşturmaz. Ancak çoğu durumda kalıp ve fonksiyonel monomerin önemli bir kısmı su fazında yer alır. Bu durum uygun pH ve iyon şiddeti seçimi ile denetlenebilir.

Tanecik formunda sentez için yığın, suda veya perflorokarbonda süspansiyon, susuz dispersiyon, sulu iki basamaklı şişme, aerosol polimerizasyonu ve lateksin yeniden yüzey düzenlemesi (tohumlanmış emülsiyon polimerizasyonundan elde edilen lateks) yöntemleri polimerizasyon için kullanılabilir [41].

Sulu ortamda süspansiyon polimerizasyon tekniği, polidispers küresel tanecikler oluşturur. Ancak kovalent olmayan baskılama işlemlerinin çoğu için suyun uyumlu olmaması, baskılama işlemindeki etkileşimi bozması, sadece bazı kovalent ve metal şelat bazlı prosesler için uygunluğu, monomerlerin faz ayırımı ile sistemin karmaşık hale gelmesi

dezavantajları nedeniyle süspansiyon polimerizasyonu, özellikle akrilik ve stiren bazlı monomerlerden tanecik formunda üretim için uygundur. Yöntem, iyon değişim reçineleri ve katı faz destek malzemesi üretimi için kullanılır. Sentez için tipik bir işlem yolu, organik bazlı baskılama karışımının uygun bir süspansiyon stabilizörü içeren 4-10 hacim suyla karıştırılması ile başlar. Bu, en çok poli (vinil alkol) veya poli (vinil piroolidon) gibi bir polimerdir. İki fazın şiddetle karıştırılması ile sulu fazdaki küçük organik damlaları içeren süspansiyon homojenize edilir. Fazların içeriği ve hacmi, stabilizör cinsi ve miktarı polimerizasyon sıcaklığı, karıştırma hızı, tanecik boyutunu belirleyen önemli parametrelerdir. Perflorokarbon veya mineral yağı gibi çözücülerin dağıtma fazı olarak kullanılması, çok daha düşük hidrofilik/lipofilik denge değerleri, alternatif yüzey aktif madde seçimi ile yağda su (w/o) süspansiyonlarını da kullanarak, suyun dezavantajlarını gidermek mümkündür [42].

Polimerizasyon sırasında kalıp ve bağlama konumu içeren monomerler arasında stokiyometrik etkileşimler tercih edilir ve bağlanmanın polimerizasyon sürecinde kararlı olması istenir. Etkileşim kovalent veya kovalent olmayan türdedir. Kovalent etkileşimin avantajı, fonksiyonel grupların sadece kalıp ile birleştirilmesidir. Bu etkileşim, polimer sentezinden önce Schiff baz bağları, boronik ester bağları, ketaller veya asetal bağ oluşumunu kapsar. Kovalent etkileşim, spesifik olmayan etkileşim olasılığını azaltır. Bağlanma konumlarının dağılımı homojendir. Bu yaklaşımla hazırlanan polimerler, özellikle kataliz için uygundur. Bu yaklaşımla sentez için, uygun kalıp/fonksiyonel monomer çifti sayısı azdır. Bu teknik ile alkoller, aldehitler, ketonlar gibi sınırlı sayıda bileşik baskılanabilir [43]. Kalıp molekül veya iyonun uzaklaştırılması zordur. Kinetik olarak yeniden kalıp bağlama basamağı yavaş yürür. Bu ise özellikle kromatografi gibi hızlı bağlanma gerektiren uygulamalar için uygun olmaz.

Kovalent olmayan etkileşimde, kalıp ve fonksiyonel monomer arasında polimerizasyon sırasındaki etkileşimlerle, yeniden bağlanma basamağında polimer ve kalıp arası etkileşimler aynıdır [44]. Elektrostatik etkileşimler, dipol-dipol etkileşimleri, iyon çifti oluşumu, hidrofobik etkileşim, London dispersiyon kuvvetleri veya hidrojen bağı oluşumu içeren zayıf etkileşimler ön polimerizasyon kompleksinin stabilizasyonundan sorumludur. Bu baskılama türünde kullanılacak monomer, kalıp, çözücü seçenekleri çoktur.

Etkileşim zayıf olduğu için monomer- kalıp kompleks oluşumu için fonksiyonel monomerin aşırısını kullanmak gerekir [45]. Farklı afinite sabitli bağlanma konumları ve bunların heterojen dağılımı söz konusudur. Kovalent etkileşim, kararlılık ve tam stokiyometri avantajlarına sahip, kovalent olmayan etkileşimler ise serbest boşlukların substrat ile dengelenmesi için daha uygundur.

Çizelge 2.2 Kovalent ve kovalent olmayan baskılama ile hazırlanan polimerlerin avantaj ve dezavantajları [46]

	Kovalent Baskılama	Kovalent Olmayan Baskılama
Monomer-kalıp molekül kompleksinin sentezi	Gerekir, zordur	Gerekmez
Polimerizasyon koşulları	Oldukça serbest	Sınırlı
Polimerizasyon sonrası kalıp molekülün uzaklaştırılması	Zor	Kolay
Baskılanacak molekülün bağlanması ve ayrılması	Yavaş	Hızlı
Baskılama etkisi	Kalıp (Hedef) moleküllerin uzaklaştırılması sonucunda baskılama etkisi azalır.	Fazla miktardaki fonksiyonel monomer spesifik olmayan bağlanma bölgeleri oluşturur ve bu da seçiciliği azaltır

Baskılı polimer sentezi için kovalent bağlanma, sonra tekrar bağlanma sırasında kovalent olmayan etkileşimleri (hidrojen bağları, iyonik etkileşimler, dipol-dipol etkileşimleri gibi) kullanmak ta mümkündür. Yarı kovalent baskılama olan bu tür, dendrimer sentezi, halka açılma metatez polimerizasyonu veya baskılı emülsiyonlarda uygulama alanı bulur. Bağlayıcı konuma sahip monomer ve kalıp molekülünün her ikisinin koordinasyon küresinde yer alan metal merkezlerini barındıran metal kompleks bazlı koordinatif bağ uygulaması da gerçekleştirilebilir.

Baskılama koşullarında kalıp ile çok kararlı kompleks verecek fonksiyonel monomer sentezi için Wulff ve Knorr," stokiyometrik kovalent olmayan baskılama " yöntemini önermişlerdir [43]. Bu baskılama yönteminde, fonksiyonel monomerin aşırısını kullanmak gerekmez. Kalıp ve fonksiyonel monomer arası birleşme sabitinin 10^3 M^{-1} mertebesinde olması istenir. Karboksilat, fosfonat ve fosfat baskılama için amidin gurubu içeren monomerler veya oksianyon baskılama için polimerleşebilir 1,3- diaril mono üre monomerleri kullanılması önerilmiştir. Bu baskılama türü katalitik uygulamalar için uygundur.

Asidik grup içeren kalıp molekülleri için bazik veya bazik grup içeren kalıp molekülleri için asidik fonksiyonel monomer seçilir. Çok zayıf polar olan ve apolar karakterde kalıp baskılaması için amfifilik monomerler uygulanabilir. Aprotik ve apolar organik çözücüler, polar kovalent olmayan etkileşimler ile kalıp molekülün fonksiyonel monomer ile kompleks oluşumunu destekler. Serbest radikal polimerizasyonun yanı sıra, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), tersinir katılma parçalanma zincir transfer (RAFT) polimerizasyon yöntemleri uygulanabilir.

İyon baskılı polimerler, moleküler baskılı polimerlerin tüm özelliklerini taşır, ancak onlardan farklı olarak iyonları tanıma yeteneğine sahiptirler. Özgün tanıma özelliklerinden ötürü biyomimetik materyaller olarak da adlandırılırlar. Sentez kolaylığı, düşük maliyetleri, yeniden kullanım olanağı, geniş kullanım alanı ve yüksek kararlılıkları, iyon baskılı polimerlerin önemli avantajlarıdır. Termodinamik ve kinetik dengeye hızla erişebilirler. Katı faz özütleme, sensörler, kromatografik stasyonier faz ve membranlar en yaygın kullanım alanıdır. İyonlar bizzat baskılanabildikleri gibi, fonksiyonel monomerin bir parçası olarak özellikle biyolojik makromoleküllerin baskılanmasına katkıda bulunabilirler. Polimer yapısı ve kompleksleştirilmiş iyon arası etkileşimler, metal iyonu ve heteroatom arası koordinatif bağlara dayanır.

Baskılama sürecinde metal koordinasyonu, yüksek seçicilikte baskılama için kalıp molekülü ve fonksiyonel monomeri yönlendirir. Metalle şelat oluşturacak monomerler, önce metal iyonu (genellikle geçiş metal iyonu) ile ön kompleks oluşturup sonra kalıp

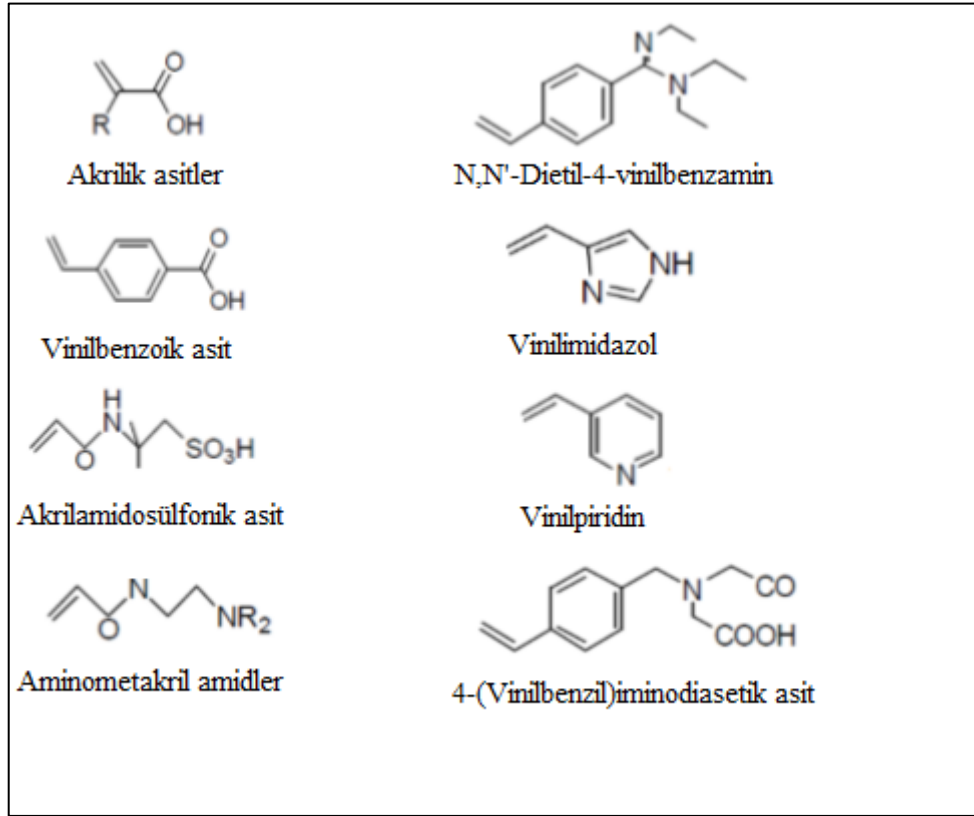
molekölü ile koordine olur. Örneğin Cu^{2+} kompleksi ve histidin imidazol bağlanma enerjisi 4.8 kCal/mol olup, 1 kCal/mol'den daha az olan tipik hidrojen bağı etkileşiminden çok fazladır [39]. Özellikle sulu ortamda hayli özgün moleküler baskılı polimer sentezi için metal koordinasyon yaklaşımı önemlidir. Metal iyonu koordinasyonu İmmobilize Metal Afinite Kromatografisi'nde (IMAC) önemli bir yer tutar. Başlangıçta asidik ve nötral substitüe koordinasyon gruplu, monomerik etilen, propilen ve stiren türevleri, spesifik iyon kompleksleştirici reaktifler olarak seçilmiştir.

Sol-jel prosesinde hayli çapraz bağı silika jellerin oluşturulması, tetraalkoksisilan öncüllerin polikondenzasyonuna dayanır [47].

2.2.2 Monomerler

Kalıp iyonları ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanacak fonksiyonel gruplara sahip ve çapraz bağlayıcılara bağlanacak uç grupları olan fonksiyonel monomer, sentez için seçilir. Çapraz bağlayıcıya bağlanmak için uç grupları olmayan, sadece şelat için grupları olan ligand için fonksiyonel monomer gerekir. Baskılama koşullarını sağlamak için sadece monomer veya hem monomer hem şelatlama rolünü üstlenen ligandlar kullanılabilir. Polimerizasyonda kullanılan fonksiyonel gruplar, reaktif hidrojen, hidroksil grubu, karboksil grubu, amino grubu ve karbon-karbon çift bağı olabilir. Kullanılan monomere ait örnekler, Şekil 2.2 de gösterilmiştir. Baskılı polimer sentezinde çevre duyarlı (sıcaklık, pH gibi değişkenlere duyarlı) monomerler kullanılabilir. Kalıp ya da analit, polimerizasyonda yer alan veya polimerizasyonu önleyen gruplar içermemeli, kimyasal kararlılığı yüksek olmalıdır. Fonksiyonel monomer ile birleşmeye uygun fonksiyonel grupları olmalıdır. Toksik metal iyonları, endokrin bozucu kimyasallar, idrar ve sütteki kuinolonlar kalıp olarak seçilebilir. Kalıp ve fonksiyonel monomer arası etkileşimlerin kuvveti, baskılı polimerlerin afinitesini etkiler ve tanıma konumlarının seçimliliğini saptar. Kalıp (metal iyonu)-fonksiyonel grup etkileşiminde metal iyonunun boyut, yük, koordinasyon sayısı ve koordinasyon geometrisi de önemli faktörlerdir. Seçilen fonksiyonel monomerler, asidik, bazik, nötral veya elektrikçe yüklü formda olabilirler. Akriamid, 2-hidroksietilmetakrilat, metakrilik asit, stiren, 4- vinilpiridin, N-izopropilakriamid, 2-(dietilamino) etilmetakrilat sentezde sık kullanılan monomerlerdir. İyonik etkileşimlere gösterdiği uyum ve hidrojen bağı oluşumunda hem alıcı hem de verici

olarak rol alabilmesi nedeni ile metakrilik asit çok kullanılır. İki veya daha fazla monomer de sentezde kullanılabilir. Fonksiyonel monomer reaktivite oranını ikinci bir fonksiyonel monomer veya çapraz bağlayıcı monomer veya ikisi ile karşılaştırarak her bir monomerin polimer matrisine istenen oranda girmesi sağlanır.

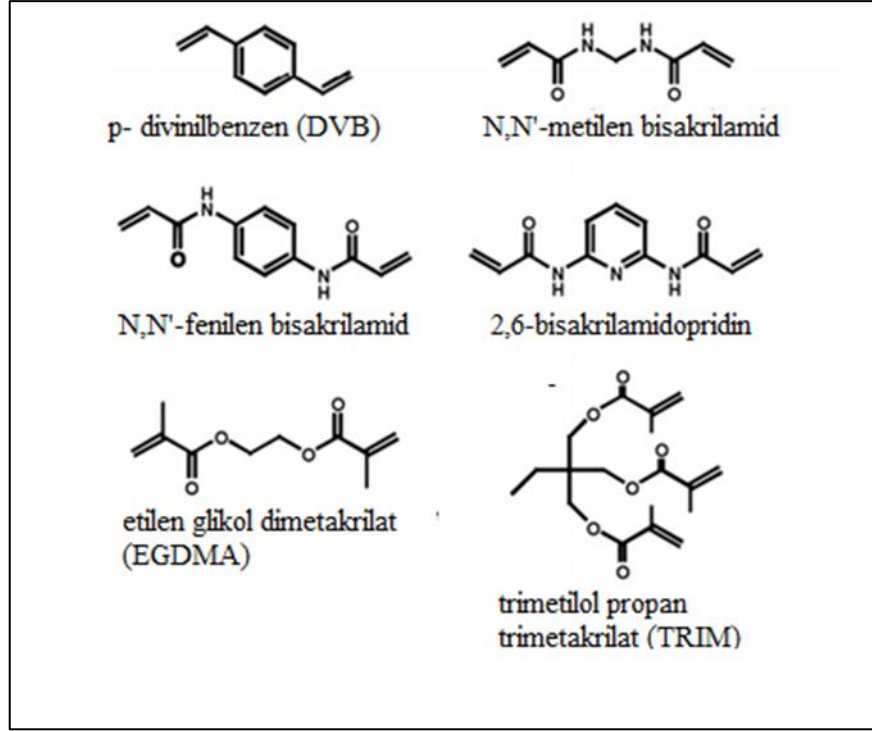


Şekil 2.2 Moleküler baskılama yönteminde kullanılan bazı monomerler [48]

2.2.3 Çapraz Bağlayıcılar

Çapraz bağlayıcı, tanıma konumunu stabilize etmenin yanı sıra, mekanik kararlılıktan sorumludur. Morfolojiyi kontrol eder. Dozu, tanecik boyutu ve eşdüzelikliğini belirler. Divinil benzen (DVB), etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) tetraetoksisilan (TEOS), trimetilolpropantrimetakrilat (TMPTM), epiklorohidrin (ECH), pentaeritritol tetraakrilat (PETRA) seçilen çapraz bağlayıcılara örnek verilebilir. Sıklıkla kullanılan çapraz bağlayıcılar, Şekil 2.3' de gösterilmiştir. Çapraz bağlayıcı, sentezde molce % 10-80 oranında kullanılır [49]. Baskılı konumların kararlılığı için yüksek miktarlar tercih edilir. Öte yandan kalıp, molekülün boşluklara veya boşluklardan difüzyonu için ise düşük

miktarlar gerekir. %50 üstündeki değerlerin seçimliliği artırdığı saptanmıştır. Çevre duyarlı polimerler, bu kriterlere istisna oluştururlar.



Şekil 2.3 Moleküler baskılama yönteminde kullanılan bazı çapraz bağlayıcılar

2.2.4 Başlatıcılar

Yığın çözelti ve süspansiyon polimerizasyonu için organik fazda, emülsiyon ve sulu çözelti polimerizasyonu için suda çözünen başlatıcı seçilir. Azo (bis) izobutironitril(AIBN), benzoil peroksit(BPO) ve persülfat en yaygın kullanılanlardır. Başlatıcılar, radikalik polimerizasyonda monomer radikallerinin oluşumundan sorumludurlar. Termal bozunma, fotoliz veya iyonlaştırıcı radyasyon, homolitik parçalanma için kullanılır.

2.2.5 Çözücüler

Çözücü, tüm bileşenlerin tek fazda bulunmalarını sağlamasının yanı sıra, makroporöz polimerler için gözenek oluşumundan sorumludur. Polimerizasyon ortamında büyüyen polimer zincirinin çözünürlüğü, oluşan polimerin çökelebilmesi, bu bileşence belirlenir. Apolar çözücüler, hidrojen bağ oluşumunu destekler. Su ve diğer polar çözücüler,

hidrofobik kuvvetlerin yönettiği kompleksleşmeye yol açar. Belli kalıplar ile uyum problemi nedeni ile organik çözücü kullanımı sınırlıdır. Elektrostatik etkileşimler ve hidrojen bağ oluşumu polar ortamda zayıflar. Metal koordinasyon bağları ve hidrofobik etkileşimlerle polar ortamdaki kısıtlamalar giderilebilir. Hem gözenek oluşturucu hem çözücü olarak işlevi olan porojen polaritesi, dozajı, fonksiyonel monomer ve kalıp bağlanma kuvvetlerini etkiler. Özellikle kovalent olmayan etkileşimde toluen, asetonitril, diklorometan ve kloroform gibi aprotik ve düşük polariteli organik çözücüler ile baskılama veriminin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca bu çözücüler, kompleks oluşumunu destekler, kovalent olmayan etkileşimleri artırır. Tüm polimerizasyon bileşenleri, porojende çözünür olmalıdır. İyon baskılı polimer için bu, çapraz bağlayıcı dahil sadece monomer ve başlatıcı değil, serbest formdaki veya kompleksteki kalıp iyonunu da kapsar.

Çözücü hafızası" nedeni ile organik çözücüde hazırlanan baskılı polimerler, sulu ortamda etkin çalışmaz. İyonik sıvılar, porojen olarak mükemmel çözücülerdir [50].Yüksek termal kararlılık, ihmal edilebilir buhar basıncı avantajlarının yanı sıra kalıp-monomer kompleks oluşumunda elektrostatik, hidrojen bağı, hidrofobik gibi çoklu etkileşimleri sağlarlar.

2.2.6 Sentez ve Kalıp Sökülmesi

Genellikle basamaklı polimerizasyon mekanizmasına dayalı sol-jel prosesleri ve zincir polimerizasyon mekanizmasına dayalı radikal polimerizasyonu sentezde kullanılır. Radikal reaksiyonu yığın, süspansiyon, emülsiyon ve çözelti polimerizasyonunda yer alır. Yığın polimerizasyonu ile monolitik materyaller, heterojen(süspansiyon veya emülsiyon) veya homojen (dispersiyon ve çökeltme) polimerizasyon ile tanecik formunda ürün sentezlenir.

Kalıp molekül veya iyonu, matrise kovalent bağlı ise hidroliz gibi bir basamakla, kovalent olmayan şekilde bağlanmış ise asidik veya bazik bir çözücü ile yıkayarak matrizeni söküler. Yapıdan kalıbın tamamının uzaklaştırılması ve işlemin yapıyı bozmadan gerçekleştirilmesi gerekir. Sentezlenen yapıdan kalıp molekül veya iyonunun sızması veya baskılama işleminin tamamlanması için yapıdan tam sökülememesi etkin bağlanma, etkin bağlanma konum sayısının azalmasına ve analitik ölçümlerde hatalara yol açar. Polimerizasyon sonrasında, polimer-kalıp bağlarının kırılmasında, molekül ağırlığı 200-

1200 Da olan moleküller ile en iyi sonuçlar alınır. Organik çözücü veya tuz çözeltisinde inkübasyon ve Soxhlet cihazında özütleme, süperkritik akışkan veya mikrodalga aracılığı ile özütleme, kalıp uzaklaştırılması için kullanılabilir. Hazırlanan baskılı polimerin hedef analiti yeniden bağlamasında, işlemin çabuk, seçici ve nicel olması istenir. Kalıp molekül sızmasını önlemek için özellikle Katı Faz Özütleme(SPE) uygulamalarında kalıp molekülün yapısal benzeri, pseudo(yalancı) kalıp olarak kullanılır. İyonik baskılı polimer sentezinde, en çok metal iyonunun vinil gruplu ligand ile kompleksleşmesi ile immobilizasyonu, sonra matris oluşturan monomer ile polimerizasyonu uygulanır.

Baskılı polimerin analiti tanıma, ve yeniden analit bağlama basamaklarının incelenmesinde, baskılı konumların heterojenite derecesi ve sayısı için toplam Gibbs enerji değişimini veren ifade

$$\Delta G = \Delta G_{\text{ö,d}} + \Delta G_r + \Delta G_t + \Delta G' + \Delta G'' + \Sigma \Delta G_p$$

şeklinindedir [43]. Eşitlikteki terimler sırası ile öteleme ve dönme değişimleri, kompleks oluşumundan sonraki rotor kısıtlamaları, kalan yumuşak titreşim modları, ters konformasyonel değişimler, istenmeyen van der Waals etkileşimleri ve etkileşen polar grup katkılarının toplamına ait Gibbs enerji değişimlerini göstermektedir. Sistem için global minimum enerji, en kararlı konformasyonu temsil eder.

2.2.7 Monolitler

Kapiler veya kolonda monomerler (fonksiyonel monomer ve çapraz bağlayıcı olarak en azından iki çifte bağ içerecek şekilde vinilik bir monomer olmak üzere), porojenik ajan ve radikalik başlatıcı içeren karışımın uygun bir başlama (termal veya radyasyon uyarmalı gibi) yöntemi ile ve yığın polimerizasyonu ile oluşan makro gözenekli blok polimer, monolittir. Mükemmel kütle transfer özellikleri ve düşük basınç düşmesi ile karakterize edilirler. Özellikle kromatografik ayırmalar için çok iyi sabit faz materyalidirler. Biyoayırma, biyotransformasyon için önemlidirler. Heterojen katalizör desteği ve moleküler tanıma ortamı olarak da kullanılabilirler. Tipik bir polimerizasyon karışımında, kalıp: fonksiyonel monomer: çapraz bağlayıcı oranı, 1:4:20' dir. Polimerizasyon, termal olarak başlatıldığında 40-70 °C, fotokimyasal olarak başlatıldığında ise 15 °C de yürütülür. Mikrometre boyutundaki gözenekler, konvektif akışı sağlar. Nanometre boyutundaki

gözenekler ise küçük boyutlu çözünenlerin tutunması için önemlidir. Sentezde, stiren ve bütülmetakrilat gibi hidrofobik monomerler, glisidil metakrilat, klorometil stiren gibi reaktif fonksiyonel gruplu monomerler, akrilamid gibi suda çözünen hidrofilik monomerler veya Zwitter iyonik monomerler kullanılabilir. Makrogözenekli polimerler, kullanılan çözücüye bağlı olmasının kuru halde bile mevcut gözenek yapısı ile karakterize edilir.

Moleküler baskılı monolitler, inorganik silika veya organik polimer bazlı, veya hibrit formunda, ayrıca kısa veya uzun kolon, disk gibi farklı fiziksel formlarda sentezlenebilir. Daha düşük geri basınç, daha hızlı ayırma, daha kısa analiz süresi, daha yüksek akış hızı, GC, HPLC, CEC gibi farklı kromatografik modlarda uygulanabilirlik, monolitik destek ve mobil faz arası hızlı kütle transferi, sabit faz olarak monolit kullanımının avantajlarıdır [51]. Alkoksisilan monomerleri kullanılarak silika bazlı sentezlenen monolitler, yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC), organik monomer kullanılarak sentezlenen türleri ise kapiler sıvı kromatografisi (CLC) ve kapiler elektrofezde sıklıkla kullanılır [52]. Oluşan makro gözenek hacmi yaklaşık olarak sentezde kullanılan porojenin hacim kesrine karşı gelir. Genellikle porojen miktarı arttırıldığında gözenek boyutu artar. Polimerizasyon sıcaklığının arttırılması, gözenek boyutunu azaltır. Zira birim zamanda oluşan serbest radikal sayısı artar, polimerizasyonun yürüdüğü merkezlerin sayısı artıp daha küçük mikroglobüller oluşur. Başlatıcı derişiminin arttırılması da benzer şekilde gözenek boyutunu azaltır.

Monolitlerin öğütülmesi ile yaklaşık 10-25 µm boyutunda tanecikler elde edilebilir. Ancak istenen boyutta tanecik eldesi için kırma, eleme gibi fiziksel işlemler sırasındaki materyal kaybı, tanıma konumlarından bir kısmının hasar görmesi sakıncaları da dikkate alınmalıdır.

2.2.8 Baskılı Polimer Karakterizasyonu

Baskılı polimerin tanecik formunda sentezlenmesi durumunda (süspansiyon veya çökeltme kopolimerizasyonu), morfoloji ve yüzey alanı, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve BET (Braunaer Emmett Teller) analizi, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı BJH (Barrett, Joyner ve Halenda) modeli ile incelenebilir. Manyetik formda sentezlendiklerinde manyetometre ile manyetik davranış incelenir. Termal kararlılık için Termogravimetrik

Analiz (TGA) kullanılır. Yüzey baskılı hibrit materyaller için Transmisyon Elektron Mikroskopu (TEM) morfolojik analize uygundur. İnce film formunda sentezlenen moleküler baskılı polimerler için Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ve çeşitli floresans teknikleri kullanılabilir. Makrogözenekler için civa intrüsyon porozimetresi, mezogözenekler için N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılır. Kimyasal karakterizasyon için spektroskopik yöntemler kullanılır. Monolitik yapıyı bozmadan tanıma mekanizmasının anlaşılmasında katı hal NMR kullanılabilir. Ligandın yapıdaki varlığı, Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FTIR) ve elementel analizle, polimer yapısındaki metal iyonu varlığı X-ışınları difraksiyon ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri ile incelenebilir. Polimerin bağlama kapasitesi için UV spektroskopisi de kullanılabilir. Kullanıma hazır moleküler baskılı polimerin analitik bağlama davranışının incelenmesinde Scatchard analizi uygulanır [50]. Statik adsorpsiyon testi olarak da adlandırılır. Scatchard eşitliğinde

$$Q / C_f = (Q_{maks.} - Q) / K_D$$

Q, dengede monolite bağlanan analit miktarını, C_f çözeltide analit derişimini, Q_{maks.} sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, K_D ise kompleksin ayrışma sabitini göstermektedir. (Q/ C_f) -Q grafiğinden Q_{maks} ve K_D değerleri elde edilir.

Kalıp ve fonksiyonel monomerin kovalent olmayan bağlanmasında, polimerin bağlanma konumlarının heterojen afinitesini gösteren iki doğru elde edilir. Bu doğrular, yüksek ve düşük afiniteli bağlanma konumlarına karşı gelen iki birleşme sabiti ile hesaplanır. Eğer baskılı polimer için bağlama konumları homojen dağılsaydı tek bir doğru elde edilirdi. Dinamik bağlanma kapasitesi için daha yüksek derişimde frontal analiz, düşük derişimde ise pik maksimum yöntemleri kullanılır [53]. Moleküler baskılı monolitlerin SPE'deki analit özütleme verimleri, zenginleşme faktörü ile ifade edilir [50].

$$\ln k = (-\Delta H / RT) + (\Delta S / R) + \ln \Phi$$

$$\ln \alpha = (-\Delta \Delta H / RT) + \Delta \Delta S / R$$

Eşitliklerinde, k kapasite faktörü, α ayırma faktörü, T kolon için sıcaklığı ifade eder. Φ ise belli bir kolon ve mobil faz için sabit olan kolon faz oranını göstermektedir. $\Delta \Delta H$, entalpi değişim farkıdır. Entalpi ve entropi değişimlerinin mutlak değerlerinin artması, analit ve

monolit arası afinitenin daha kuvvetli olması demektir. $|\Delta\Delta H| > T |\Delta\Delta S|$ olması, monolitik kolonda ayırmanın entalpi kontrollü olduğunu gösterir. k_{MIP} ve k_{NIP} , sırası ile moleküler baskılı ve baskısız türlerden elue edilen hedef molekül için kapasite faktörleri olmak üzere, baskılama faktörü

$$I = k_{MIP} / k_{NIP} \quad (3.1)$$

olarak tanımlanır. Kapasite faktörlerinin hedef molekül (1) ve yarışmacı molekül (2) için değerlerinin oranı ise seçicilik (S) değerini verir.

$$S = k_1 / k_2 \quad (3.2)$$

Kromatografik uygulamalar için Langmuir, Freundlich ve Langmuir-Freundlich izotermi uygulanır.

2.3 Selenyum Önderiştirilmesi ve Tayinine Yönelik Literatür Çalışmaları

Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın selenit ve selenat olarak çözünür formda inorganik selenyum giderimi için önerdiği teknoloji, ferrihidrit ile çöktürmedir. Ancak yöntem, 50 ppb'nin altına inmek için ekonomik değildir. Atık sulardan selenyum giderimi için anyon değişim kromatografisi, membran filtrasyonu ve mikrobiyal giderim kullanılabilir. Selenyum için sulu çözeltilerde şelat olarak türlemede polar olmayan reçineler ve polimerler bu amaçla kullanılmıştır. Selenyumun DAN (2,3- diaminonaftalin) ve APDC (amonyum pirolidin ditiyokarbamat) gibi organik ligandlar ile oluşturduğu kompleks Se (IV) için ön deriştirilmesinde kullanılmıştır [22]. Selenat iyonu giderimi için kitosan-kil kompoziti, alüminyum oksit ve demir oksit kullanılmış ve sırası ile 18.4 mg/g, 17.2mg/g ve 8.2 mg/g adsorpsiyon kapasitesi değerleri saptanmıştır. Kompozit materyali için adsorpsiyon kapasitenin pH'dan bağımsız olması ayrı bir avantaj sağlamıştır [54]. Bakahter ve ark, karbon nanotüpleri ve Fe₂O₃ katkılı nanopartikülleri ile yüklü formda yani modifiye karbon nanotüpleri kullanılarak atık su örneklerinden selenyum adsorpsiyonunu incelemiş, maksimum adsorpsiyon kapasitesini 111 mg/g olarak belirlemişlerdir [55]. Sudan Se(IV) iyonlarının seçimli özütlenmesi amacı ile, TiO₂ kabuk içeren (UV radyasyonu altında, selenyum katyonlarının fotokatalitik olarak sıfır değerlikli selenyuma indirgenmesini sağlar) SiO₂/Fe₃O₄ nano partikülleri, ön deriştirme amacı ile kullanılmıştır [55]. TiO₂ materyallerinin selenit ve selenatı, sıfır değerlikli selenyuma fotokatalitik olarak indirgediği bilinmektedir. UV radyasyonu altında sistem kararlılığını artırmak üzere, Kim

ve Lim, magnetik Fe_3O_4 merkez ve TiO_2 kabuk arası SiO_2 içeren nano partiküller ile Se (IV) ve Se (VI) türlerinin hızlı ve etkin ayrımı ile türlendirme için etkin bir yöntem geliştirmişlerdir [56]. Tayin için ICP-MS kullanılmak üzere Huang ve arkadaşları, nanometre boyutunda Al_2O_3 ve dimerkaptosüksinik asit ile modifiye TiO_2 içeren iki ayrı SPE kolonunu inorganik ve organik selenyum türlerinin ön deriştirilmesi amacı ile kullanmışlardır [57]. Huang ve ark. bir başka çalışmada ise Se(IV) seçimli adsorpsiyonu için merkaptosilika- Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerini kullanarak 0.094 ng/L tayin sınırına erişmişler ve zenginleşme faktörü olarak 287 değerini kaydetmişlerdir [58]. Wei ve arkadaşları ise tayinde ICP-OES (optik emisyon spektrometresi) kullanmak üzere inorganik selenyum türlerinin ön deriştirilmesi için ZrO_2 ile modifiye kısmen yanmış kömürü sorbent olarak kullanmış ve Se (IV) için 9 ng/L tayin sınırına erişmişlerdir [59]. Ayırma mekanizması, selenik asit ve selenöz asitin farklı pKa değerlerine ve ZrO_2 'nin izoelektrik noktasına dayanmaktadır. 100 mL lik sulu çözelti ile elde edilen zenginleşme faktörü 100'dür. Tabakalı çift hidroksitli (LDH) nano yapılı anyonik killer ön deriştirme için kullanılan diğer bir seçenek olmuştur. As(V), Cr(VI) ve Se (VI) toksik oksianyonlarını gidermek amacı ile ara tabaka olarak nitrat veya glisin iyonlarını içeren, tabakalı çift hidroksit sentezlenmiş, yapının özellikle arsenik iyonu için seçimlilik gösterdiği saptanmıştır [60]. Mg- $FeCO_3$ LDH kaplı selüloz fiberle dolu mini kolonla Se(IV) ve Se(VI) adsorpsiyonu gerçekleştirilip, NaOH ile elüsyonu takiben hidrit oluşumlu atomik floresans spektrometresi (HG-AFS) ile tayin yapılmış ve 11 ng/L tayin sınırına erişilmiştir. Zenginleşme faktörü 13,3'dür [61]. Bleiman ve Mishael, sudan selenat giderimi için kitosan-montmorillonit kompozitler, alüminyum oksit ve demir oksit ile sırasıyla 18,4 mg/g, 17,2 mg/g ve 8,2 mg/g adsorpsiyon kapasitesi değerlerine erişmişlerdir [54]. Kompozit için adsorpsiyon, pH'dan bağımsız ve kükürt varlığında bile etkindir. Shi ve arkadaşları SiO_2 nanopartiküllerinin 3-(2-aminoetilamino)propiltrimetoksisilan ile Se(IV) varlığında asidik ortamda tepkimesi ile nanopartiküllerin yüzeyinde oluşturulan bu selenyum tabakası ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 469.5 μ g/g olarak belirlenmiştir [62]. Awual ve arkadaşları ise mezoporöz silika monoliti, N,N'-di (3-karboksialisiliden)-3,4-diamino-5-hidroksipirazol ligandı immobilize edilerek hazırlanan kompozit adsorban ile çevresel su örneklerinde Se(IV) için 1.14 μ g/L tayin sınırı ve 111.12 mg/g kapasite değerlerine erişmişlerdir [63].

Sıvı faz mikro özütme yöntemleri olarak tek damla mikro özütme, boş-elyafı (hollow-fiber) sıvı faz mikro özütme, dispersif sıvı-sıvı mikro özütme kullanılabilir [22]. Kombine olarak tayin için elektrotermal buharlaşmalı ICP-MS ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GF-AAS) kullanılabilir. Bidari ve arkadaşları, dağıtıcı çözücü olarak etanol, özütme sıvısı olarak karbontetraklorür ve şelatlama reaktifi olarak ise amonyum pirolidin ditiyokarbamat kullanıp zenginleştirilen analit derişimini iridyumla modifiye pirolitik tüplü GF-AAS ile tayin etmişler ve 5.0 mL lik örnek için zenginleşme faktörü olarak 70 değerini saptamışlardır [64]. Tayin sınırı ise 0.05 µg/L'dir.

Baskılı polimer olarak selenyum ön deriştirilmesine yönelik çalışmalar sınırlı sayıdadır. Mafu ve arkadaşları kalıp olarak SeO₂ ve 4,7-diklorokinolin kompleksini kullanıp metanolde etilen glikol dimetakrilat ve 2,2'-azobis(sikloheksil karbonitril) ile 70°C da 10 saatlik süre ile polimerizasyonu yürütmüşlerdir. Sentezlenen polimerden nitrik asit ile kalıp uzaklaştırılmıştır. Selenyum adsorpsiyon kapasitesi 447µg/g dır [65]. Khajeh ve arkadaşları, kalıp olarak SeO₂ ve o-fenilendiamin kompleksi, 2-vinilpiridin, başlatıcı olarak azobis izobutironitril ve çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat kullanarak yığın polimerizasyon yöntemi ile elde edilen polimerin öğütülmesi ile hazırlanan 55-75 µm boyutlu tanecikler ile 3.3 µg/L tayin sınırına ve tayin için 10-200 µg/L doğrusal aralık değerlerine erişmişlerdir [66]. Tayin, HG-AAS ile yürütülmüştür. Lima ve arkadaşları aynı tayin yöntemi ile iyon baskılı polimer olarak SeO₂, 4-vinilpiridin ve 1-vinilimidazolü sentezde kullanmış, sentez sırasında sıfır değerlikli selenyuma indirgmeden ötürü, atomik baskılanmış polimer (AIP) adı verilen ürün elde edilmiştir. Tayin sınırı 53 ng/L'dir. Ön deriştirme faktörü 232'dir [67]. 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoksisilan ile fonksiyonel hale getirilen çok çeperli karbon nanotüpleri, SPE adsorbantı olarak ICP-MS'den önce kullanılmış pH=2.2'de Se(VI) analitinin, yüksek yükseltgenme basamaklarındaki arsenik ve krom ile birlikte tutulduğu saptanmıştır. Selenyum için tayin sınırı 16 ng/L'dir [68].

Erdoğan ve arkadaşları, nanozirkoyum oksit/bor oksit ile katı faz özütlemesini takiben tayin için elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi kullanmışlardır. Yöntem, sorbentte Se(IV) 'nin amonyum pirolidin ditiyokarbomat kompleksi olarak alıkonulmasına dayanır. Tayin sınırı 1.21 µg/L olarak saptanmıştır [69].

3. Deneysel yöntemler

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır (>%97). Selenyum tuzu olarak sodyum selenat (Na_2SeO_4), fonksiyonel monomer olarak kullanılan metakrilik asit (MAA) , demir nitrat($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), çapraz bağlayıcı olarak kullanılan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), başlatıcı olarak kullanılan azo(bis) izobutironitril(AIBN), porojen/çözücü olarak kullanılan etanol ve asetonitril, ayrıca 2- hidroksietil metakrilat(HEMA), Sigma (St. Louis, ABD) firmasından temin edilmiştir. Hazırlanan tüm sulu çözeltiler için ve çalışmalar boyunca kullanılan tüm su, TKA Smart2Pure ultra saf su cihazından alınarak kullanılmıştır. Elde edilen deiyonize suyun iletkenliği 18 megaohm/cm'dir.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Deneyslerde, TKA marka Smart2Pure model cihazdan alınan ultra saf su kullanılmıştır. Çalışmada kullanılacak polimerler, 38 mm iç çap ve 114 mm yüksekliğe sahip 50 mL hacimli plastik enjektörler içerisinde sentezlenmiştir. Polimerik partiküller, Julabo marka (Variomag EC, Almanya) su banyosu kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışma boyunca çözeltiler İKA KS 4000i control (Wilmington, ABD) markalı inkübatörlü orbital karıştırıcı ile hazırlanmıştır. pH ayarlamaları, Thermo Scientific Orion 3 Star Benchtop (ABD) model pH metre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Tartımlar ise Precisa XB220A (4 dijit, Moosmattstrasse, İsviçre) marka hassas terazi ile yapılmıştır. Yapısal karakterizasyon çalışmaları Zayıflatılmış Toplam Yansıma- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR) (Perkin Elmer, Spectrum one, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Polimerik partiküllerin yüzey alanı ölçümlerinde Brunauer-EmmettTeller (BET) (Quantochrome SI, Automated Surface Area and Pore Size Analyzer, Quantochrome, ABD) cihazı kullanılmıştır. Polimerik partiküllerin termal kararlılıklarını tespit etmek amacıyla termogravimetrik analiz cihazı (Diamon system Exstar SII TGA/DTA 6300, Seiko Instruments Inc., ABD) kullanılmıştır. Polimerik partiküllerin yüzey morfolojilerinin tespiti için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL, JEM 1200EX, Tokyo, Japonya) kullanılmıştır. Sulu çözeltideki Se(VI) iyonlarını adsorpsiyon çalışmalarında, Thermo

FISCHER, ABD marka X Serisi 2 model İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. Seçicilik deneylerinde, çözeltilerdeki anyon derişimleri Thermo Scientific Dionex ICS 5000+ marka iyon kromatografisi ile belirlenmiştir.

3.3 MAA-Se Ön Kompleks Oranının Belirlenmesi

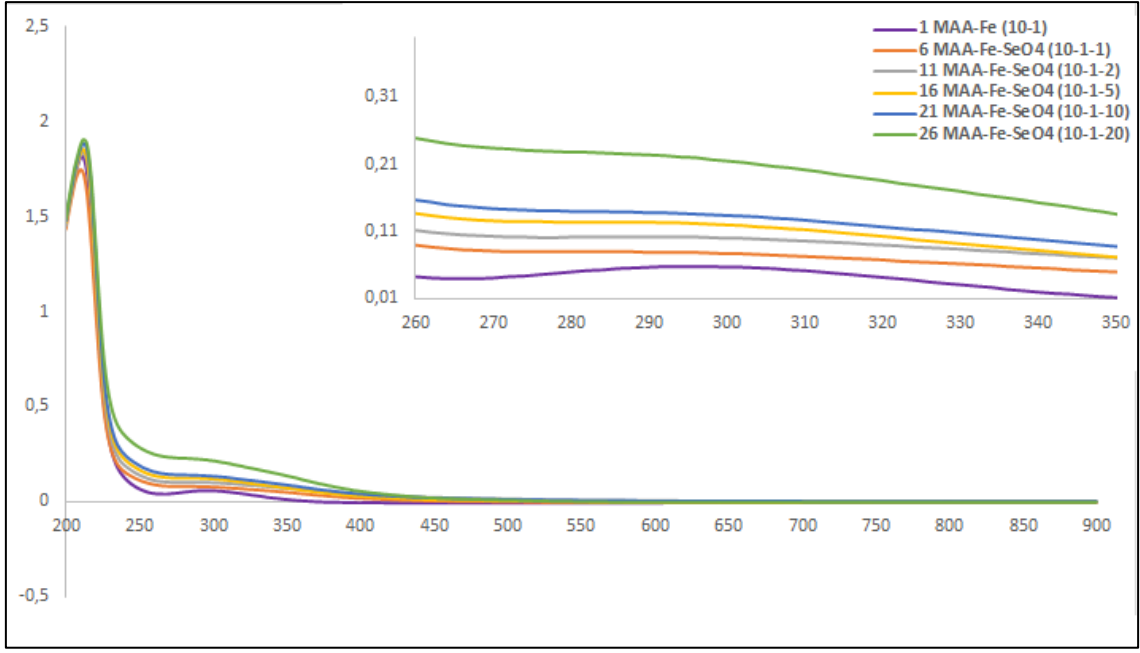
Ön kompleks sentezinde uygun bileşen oranlarının saptanması için UV-Vis spektrofotometresi kullanılmıştır. Literatürde SeO_4^{2-} adsorpsiyonu için yapılan çalışmalar incelendiğinde seçici olmamasına karşın, en yüksek kapasiteyi yapısında Fe (III) veya Fe(II) iyonu bulunduran adsorbentler göstermiştir. Bu nedenle SeO_4^{2-} baskılanmış polimerlerin hazırlanması için fonksiyonel monomer olarak Fe^{3+} -MAA kompleksi seçilmiştir. Fonksiyonel monomer ile hedef molekül (veya iyon) oranının belirlenmesi, baskılamanın etkinliğini ve seçiciliği etkileyen önemli bir faktördür. Fonksiyonel monomer ile hedef molekül arasında gerçekleşen etkileşimler incelendiğinde, moleküllerin absorbans değerlerinin değişime uğraması nedeni ile, saf haldeki fonksiyonel monomer, SeO_4^{2-} çözeltilisine ait spektrumlardan elde edilen absorbans değerleri, komplekse ait absorbans değerleri ile karşılaştırıldığında farklılıklar gösterir. Ön kompleks oluşumu için metal iyonunun (genellikle geçiş metali iyonu) aracılık ettiği koordinatif bağ oluşumu için Fe^{3+} reçeteye eklenmiştir. Koordinatif bağların, kovalent olmayan etkileşimlere göre daha kuvvetli olduğu ve sulu ortamda daha iyi kararlılık sağladığı bilinmektedir. Ön kompleks sentezinde bileşenler için uygun oranın belirlenmesinde, farklı oranda fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül içeren çözelti ve ikili karışım içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler, hedef molekül (Na_2SeO_4), metal tuzu($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ve fonksiyonel monomerlerin (MAA) 40 mM'lik stok sulu çözeltilerinden belirli miktarlarda alınarak 6 mL'ye seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Baskılama oranının belirlenmesi için hazırlanan tüm çözeltilerin içerikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Baskılama oranının belirlenmesi için hazırlanan ön kompleks çözeltilerinin içerikleri

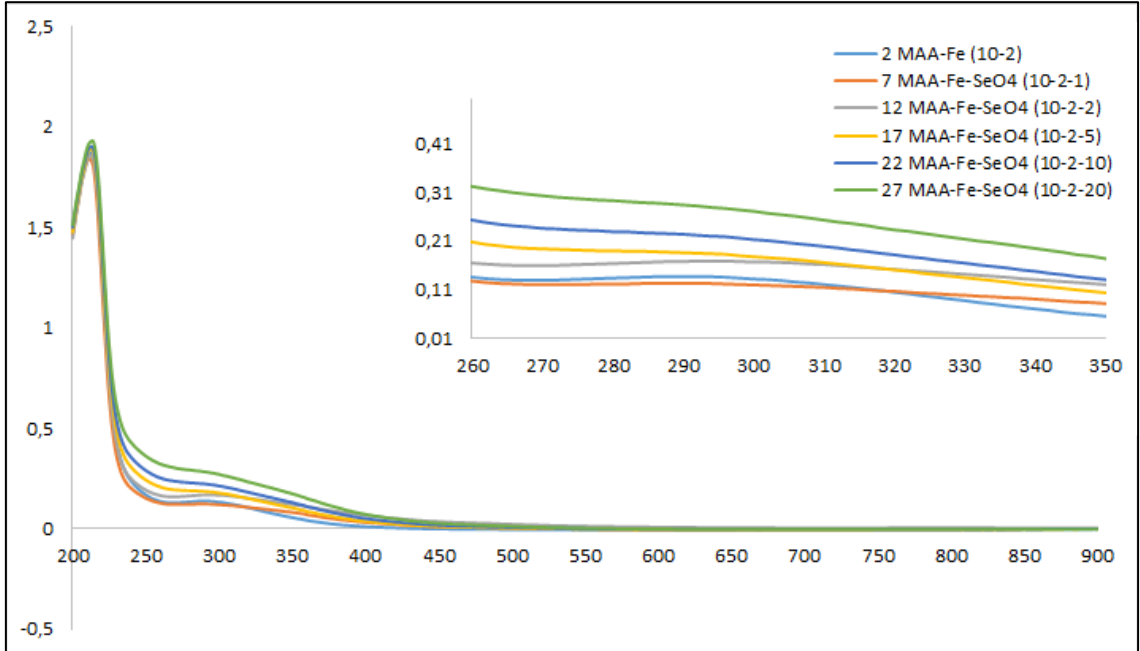
	MAA, mM	Fe^{3+} , mM	SeO_4^{2-} , mM
Seri 1	10	1	-
Seri 2	10	2	-
Seri 3	10	4	-
Seri 4	10	8	-

Seri 5	10	10	-
Seri 6	10	1	1
Seri 7	10	2	1
Seri 8	10	4	1
Seri 9	10	8	1
Seri 10	10	10	1
Seri 11	10	1	2
Seri 12	10	2	2
Seri 13	10	4	2
Seri 14	10	8	2
Seri 15	10	10	2
Seri 16	10	1	5
Seri 17	10	2	5
Seri 18	10	4	5
Seri 19	10	8	5
Seri 20	10	10	5
Seri 21	10	1	10
Seri 22	10	2	10
Seri 23	10	4	10
Seri 24	10	8	10
Seri 25	10	10	10
Seri 26	10	1	20
Seri 27	10	2	20
Seri 28	10	4	20
Seri 29	10	8	20
Seri 30	10	10	20

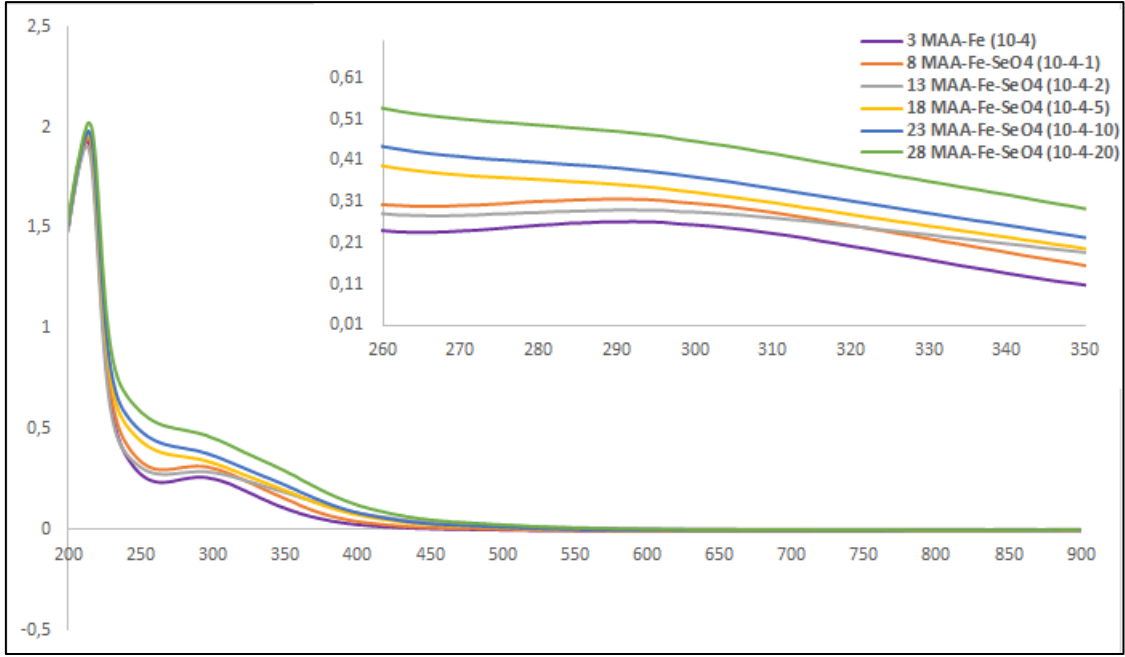
İlk beş seri, etkileşimlerin meydana getirdiği absorbans değişimlerinin saptanabilmesi için ikili karışımları, geri kalan seriler ise baskılama komplekslerini içermektedir. Fonksiyonel monomer:metal iyonu (MAA:Fe³⁺) oranları (10:1)-(10:2)-(10:4)-(10:8)-(10:10) olacak şekilde gruplandırılmış olup, Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir. Hazırlanan serilerden hangisinin baskılamada daha uygun olduğunu bulmak için spektrumlar karşılaştırılmıştır. MAA-Fe³⁺ kompleksi 300 nm civarında oluşmaktadır. Bu nedenle ön kompleks çözeltilerinin 300 nm dalga boyundaki selenat eklenmesi sonrası absorbans değişim değerlerine karşı selenat iyonu oranı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 3.6). Şekilden de görüldüğü üzere fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül optimum oranları 10:8:10, 10:4:10 ve 10:1:10 olarak belirlenmiş ve bu oranlarda üç farklı baskılanmış polimer hazırlanmıştır.



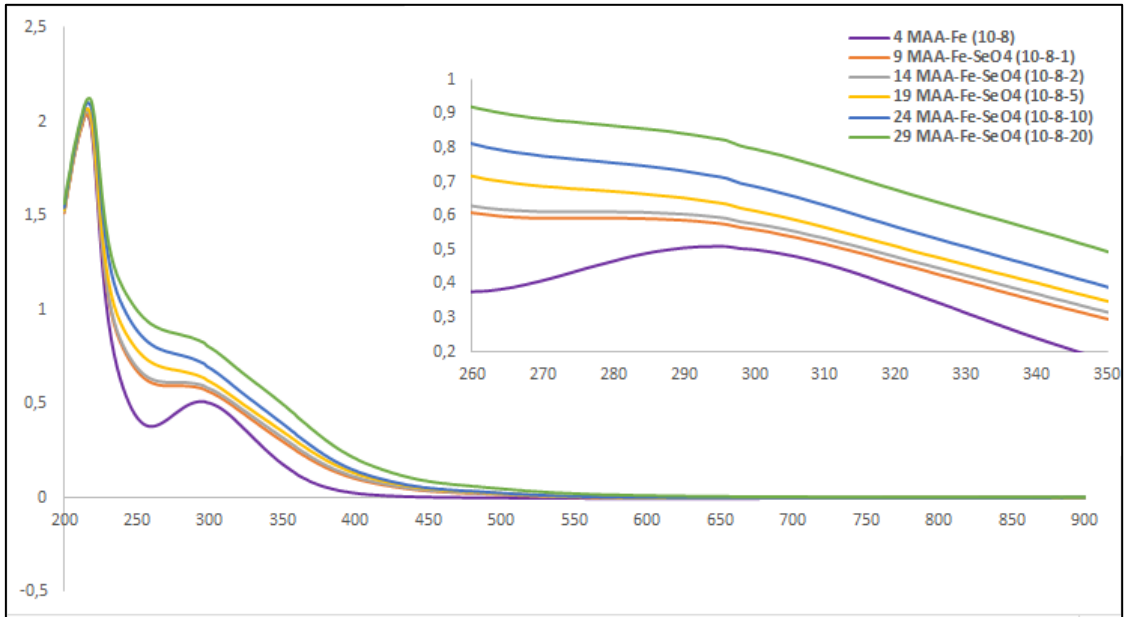
Şekil 3.1 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe³⁺) oranı (10:1) olan grup için UV-Vis spektrumları



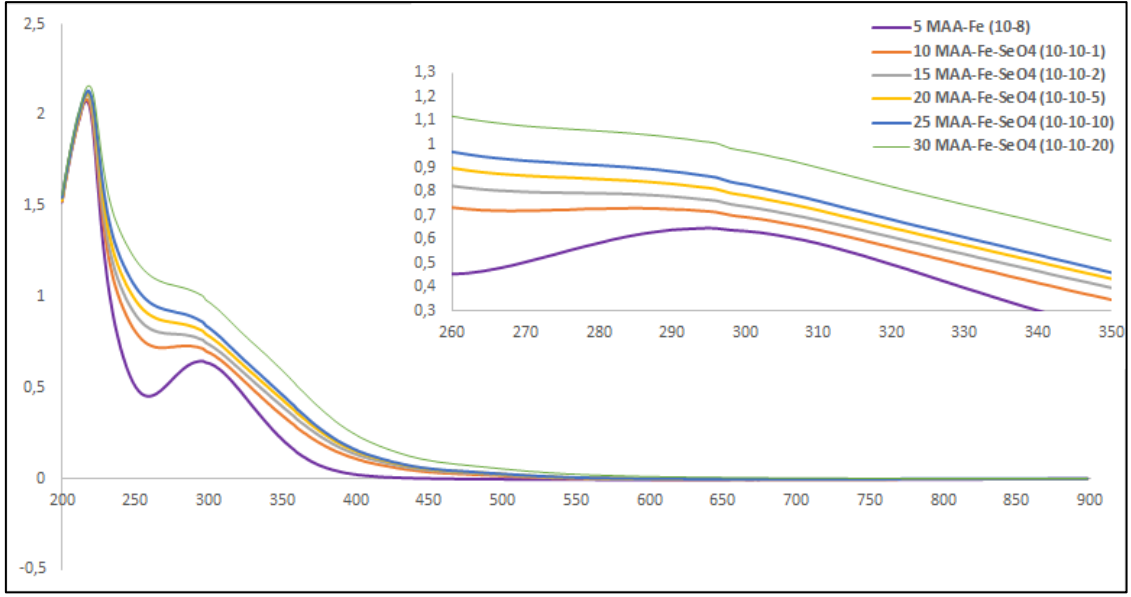
Şekil 3.2 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe³⁺) oranı (10:2) olan grup için UV-Vis spektrumları.



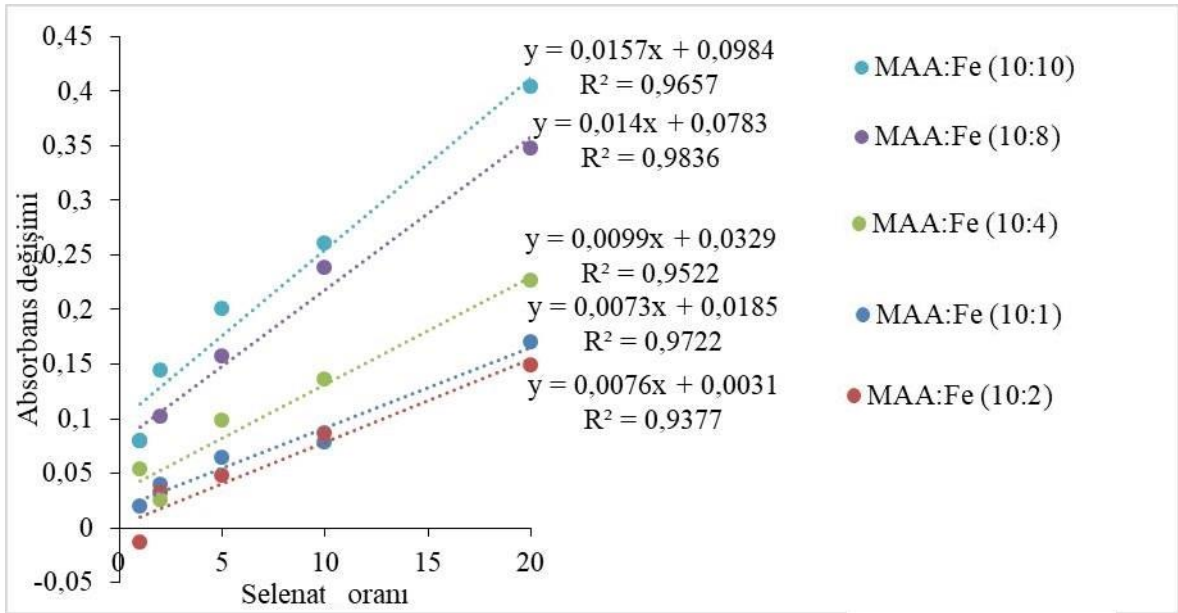
Şekil 3.3 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe³⁺) oranı (10:4) olan grup için UV-Vis spektrumları



Şekil 3.4 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe³⁺) oranı (10:8) olan grup için UV-Vis spektrumları



Şekil 3.5 Ön-kompleksin hazırlanmasında kullanılacak fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan (MAA:Fe³⁺) oranı (10:10) olan grup için UV-Vis spektrumları



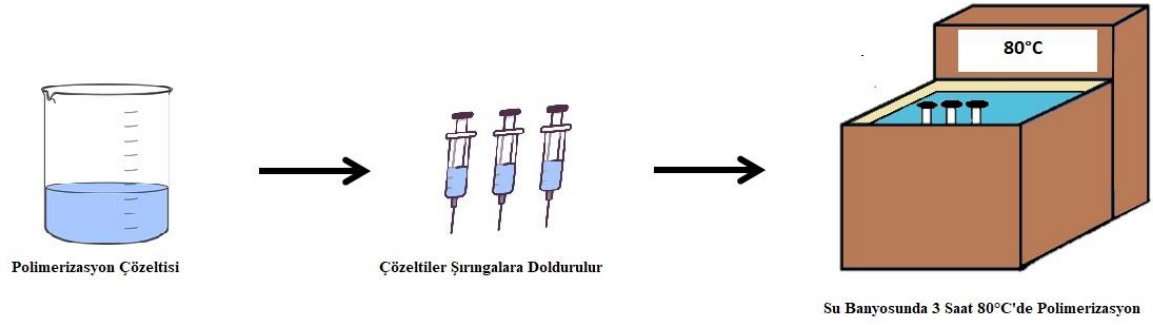
Şekil 3.6 Fonksiyonel monomer-metal iyonu-hedef molekül oranının belirlenmesi için hazırlanan kompleks çözeltilerinin UV-Vis spektrumlarında 300 nm dalga boyunda absorbans değerleri üzerine selenat miktarının etkisi.

3.4 SeO₄²⁻ Baskılanmış Polimerlerin Hazırlanması

SeO₄²⁻ baskılanmış polimerler, yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Polimerler ön kompleksin hazırlanması ve polimerizasyon işlemi olarak iki aşamada hazırlanmıştır. Deiyonize su içerisinde önce MAA ve Fe(NO₃)₃.9H₂O çözülüp, ardından çözeltiliye Na₂SeO₄ ilave edilerek ön kompleks hazırlanmıştır. Hazırlanan ön kompleks, porojen / çözücü (etanol, ETOH ve asetonitril, ACN), çapraz bağlayıcı (etilen glikol dimetakrilat, EGDMA) ve komonomer (2- hidroksietil metakrilat, HEMA) ile karıştırıldıktan sonra başlatıcı (azobisisobutironitril, AIBN) eklenerek hazırlanan çözelti, 50 mL'lik şırıngalara alınmıştır. 3 saat 80.0°C'lik su banyosunda (Julabo Variomag EC, Almanya) polimerizasyon işlemine tabi tutulan polimerlerin sentezi Çizelge 3.2 de belirtilen miktarlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin hazırlanmasında kullanılan yöntem Şekil 3.1' de özetlenmiştir. Moleküler baskılanmamış polimerler, selenyum tuzu eklenmeden aynı işlem yolu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler ilk önce toz haline getirilmiştir ve elekten (Retsch, Titreşimli elek sallayıcı AS 200, Almanya) geçirilerek 5-63 µm aralığındaki polimerler seçilmiştir. Polimerler ilk önce EtOH ile yıkanmıştır. Ardından hedef molekülü, polimerik yapıdan ekstraksiyonu için 9:1 oranında hazırlanan metanol:asetik asit çözeltisi ile yıkanmıştır. Son olarak metanol-asetik asit çözeltisinin ortamdaki uzaklaştırılması için EtOH ve deiyonize su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutularak, adsorpsiyon deneylerine kadar 4°C sıcaklıkta buzdolabında saklanmıştır.

Çizelge 3.2 Baskılı polimerlerin sentezinde kullanılan kimyasallar ve miktarları

Polimer	EGDMA µL	HEMA µL	ACN µL	MAA µL	Fe(NO ₃)) .9H ₂ O mg	Na ₂ Se O ₄ mg	DI Su µL	EtOH µL	AIBN mg
SIM1	6000	2000	7000	200	762	445.5	4000	1400	90
SIM2	6000	2000	7000	200	381	445.5	4000	1400	90
SIM3	6000	2000	7000	200	95	445.5	4000	1400	90
SNIM	6000	2000	7000	200	509.3	0	4000	1400	90



Şekil 3.7 İyon baskılanmış polimer sentezi

3.5 İyonik Baskılanmış Polimerlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan polimerlerin yapısal karakterizasyonu FTIR spektrofotometresi (FTIR-ATR) (Perkin Elmer, Spectrum One, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Analizden önce polimerler, vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur. FTIR spektrumlarının elde edilmesi amacıyla 2 mg polimer örneği 98 mg KBr (IR saflıkla) ile karıştırılarak havanda dövülmüş ve hidrolik preste 600 kg/cm^2 basınçta 10 dakika bekletilerek ince bir pelet haline getirilmiştir. Hazırlanan peletin $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında spektrumu FTIR cihazında alınmıştır.

SeO_4^{2-} baskılı polimerlerin yüzey ve yığın yapısını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) kullanılmıştır. Polimer örnekler iletken bir yapıştırıcıyla SEM örnek plakası üzerine tutturulmuştur. Örnek yüzeyinin de iletken hale getirilmesi için vakum altında yaklaşık 200 \AA kalınlığında metalik altın ile kaplanmıştır. Hazırlanan örnekler SEM örnek yuvasına yerleştirilerek çeşitli büyütme oranlarında fotoğrafları çekilmiştir (JEOL, JEM 1200EX, Tokyo, Japonya).

Hazırlanan polimerlerin spesifik yüzey alanı belirleme işlemlerinde Brunauer-Emmett Teller (BET) (Quantochrome SI, Automated Surface Area and Pore Size Analyzer, Quantochrome, ABD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin yüzey alanı ölçümleri, polimerlerin azot atmosferinde 90°C 'de 12 saat boyunca gaz arındırma işleminin sonunda -210°C 'de gaz adsorpsiyonu ve oda sıcaklığında ise desorpsiyon işlemleri ile

gerçekleştirilmiştir. Spesifik yüzey alan belirlenmesinde desorpsiyon basamağında elde edilen sonuçlar kullanılmıştır.

Artan sıcaklık ve zamana bağlı polimerik partiküllerin termal kararlılıklarını ve kütlelerindeki değişimi tespit etmek amacıyla termogravimetrik analiz cihazı (Diamon system Exstar SII TGA/DTA 6300, Seiko Instruments Inc., ABD) kullanılmıştır. Polimerlerin 30°C ile 600°C arasında tarama yapılarak termal kararlılıkları incelenmiştir.

3.5.1 Sulu Çözeltiden Selenyum Adsorpsiyon Çalışmaları

SeO₄²⁻ baskılanmış polimerlerin adsorpsiyon kapasiteleri, kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, 30 ve 50 mL'lik sızdırmaz kapaklı polipropilen kaplarda 200 rpm karıştırma hızı ve incelenecek sıcaklık ayarlanarak inkübatörlü orbital karıştırıcı (İKA KS 4000i control, Wilmington, ABD) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları boyunca adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörler incelenmiştir. Selenat iyonu derişimleri, ICP-MS ile saptanmıştır.



Şekil 3.8 Adsorpsiyon çözeltilerinin hazırlandığı inkübatörlü karıştırıcı sistemi

Sentezlenen polimerler için, adsorpsiyon kapasitesine pH etkisi, 2.0-7.0 aralığında incelenmiştir. 1.0 M HCl ve 1.0 M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH'ı istenilen

değere ayarlanmıştır. Bu grup deneylerde, 25.0 mL örnek hacminde 10 ppm selenat (SeO_4^{2-}) çözeltisi ve 25.0 mg polimer, 24 saat boyunca, 25.0 °C sabit sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında etkileştirilmiştir.

SeO_4^{2-} baskılanmış polimerlerin, SeO_4^{2-} adsorplama kinetiği ve adsorpsiyon kapasitesine etkisinin belirlenmesi için etkileşim süresi parametresi incelenmiştir. Bu grup deneylerde, 25.0°C sabit sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında tutulan, 50.0 mL örnek hacminde 10 ppm SeO_4^{2-} ve 50.0 mg polimer içeren çözeltiden 0-360 dakikalarında ve son olarak 24 saat sonunda örnekler alınmış bu sürelerdeki derişimlerden yola çıkılarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Saptanan denge süresi dikkate alındığında, diğer parametrelerin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneylerde, etkileşim süresi iki saattir.

SeO_4^{2-} derişimi ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkinin incelenmesi için, SeO_4^{2-} derişimi 1-500 ppm arasında değiştirilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelemesinde ise 25.0°C, 35.0°C ve 45.0°C ortam sıcaklıklarında çalışılmıştır. Her iki grup deneyler için, 25.0 mL örnek çözeltisi (derişim değerleri ilgili deneylerde belirtilen), 25.0 mg polimer ile 24 saat boyunca, 200 rpm karıştırma hızında etkileştirilerek inceleme yürütülmüştür.

İyonik şiddetinin adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek için NaCl tuzu seçilmiştir. 0.01 M, 0.001 M ve 0.0001 M derişimindeki NaCl, 25.0 mg polimer içeren 25.0 mL örnek çözeltileri kullanılarak, 25.0°C'de deneyler yürütülmüştür.

Selenat anyonu ile yapısal benzerlikleri bulunan ve gerçek örneklerde yer alan SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , Br^- , AsO_4^{3-} ve NO_3^- anyonlarını 100 ppm derişimde içeren örneklere, derişim 10 ppm SeO_4^{2-} olacak şekilde selenat eklenmesi ile seçicilik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çözeltideki SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , ve NO_3^- derişimleri iyon kromatografi cihazıyla belirlenmiştir. İyon analizleri, 1.0 mL/dak akış hızında, 10 mM sodyum karbonat yürütücü fazı ve Dionex Ion Pac AS 9 HC (4x250 mm with guard column) ayırım kolonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler 20 µL hacimlerde oto örnekleyici ile sisteme

verilmiştir. Sistemde, Thermo Scientific iletkenlik dedektörü kullanılarak iyonlar belirlenmiştir. AsO_4^{-3} ve SeO_4^{-2} derişimleri ise ICP-MS cihazıyla belirlenmiştir.

Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları kapsamında, desorpsiyon çözeltisi olarak 0.1 M HNO_3 çözeltisi kullanılmış ve baskılı adsorban, birbirini takip eden 10 adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılarak kapasitedeki değişimler incelenmiştir.

Çözeltilerdeki selenyum derişimleri ICP-MS cihazıyla belirlenmiştir. İlk olarak stok selenat çözeltisinden 0.1-100 ppb derişim aralığında kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve cihazda kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon çözeltileri ve örnek çözeltileri, %1 (V/V) HNO_3 içerecek şekilde seyreltilmiştir. Ardından her bir örnek cihaza verilerek selenyum derişimi belirlenmiştir. Polimerlerin adsorpsiyon kapasitesi aşığıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = ([C_o - C_e] \times V) / m \quad (3.3)$$

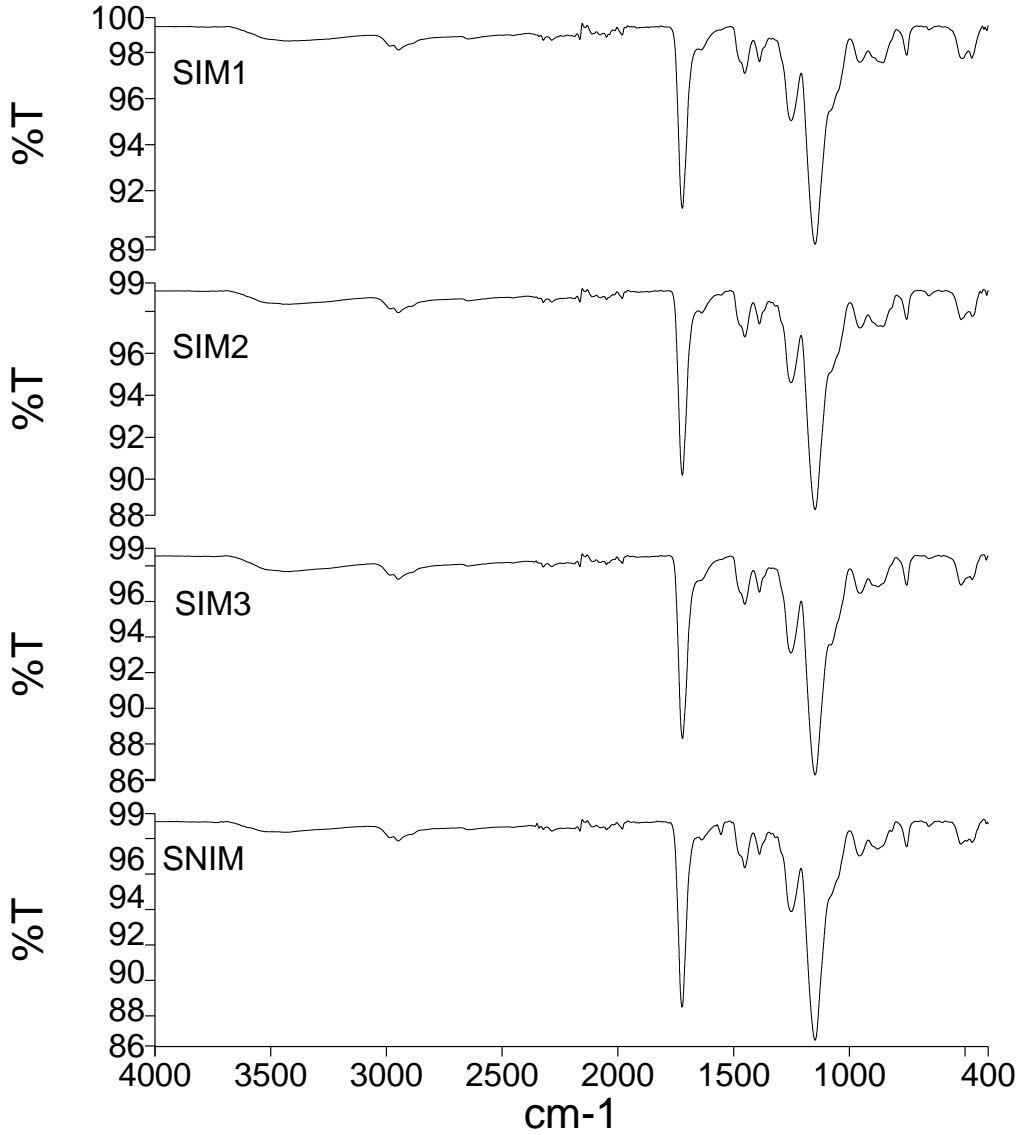
Eşitlikte adsorpsiyon kapasitesini q (mg/g), C_o ve C_e sırasıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltilerdeki selenat anyonu derişimini (mg/L), adsorpsiyon deneylerinde kullanılan çözelti hacmini V (L) ve m (g) ise kullanılan polimerin kütlesini ifade etmektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 FTIR Analizi

Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapı analizleri için FTIR spektrumları alınmış ve Şekil 4.1' de verilmiştir. Elde edilen spektrumlara, spektrum düzgünleştirilmesi (smoothing) ve otomatik zemin düzeltmesi (baseline correction) işlemleri uygulanmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere, 2950 cm^{-1} civarındaki alifatik C-H gerilme bantları, 1700 cm^{-1} civarındaki C=O gerilme bantları, 1400 cm^{-1} civarında alifatik C-H bükülme bantları ve

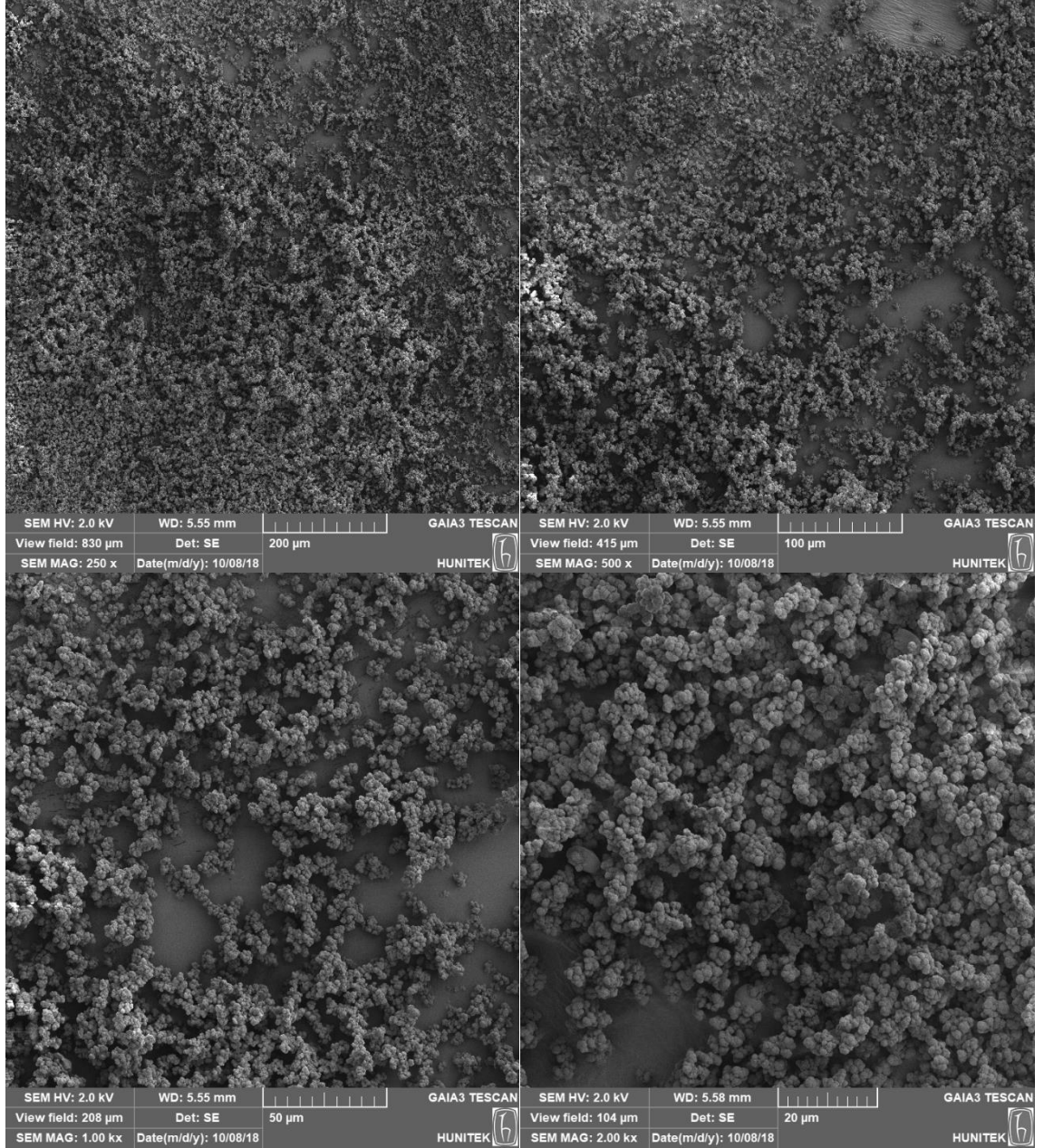
1150 cm^{-1} civarında C-O gerilme bantları yapıdaki MAA, HEMA ve EGDMA'nın yapılarından kaynaklanan ortak bantlardır. Ayrıca MAA ve HEMA'nın yapısında bulunan OH gerilme bantları 3250 cm^{-1} civarında ve Fe^{3+} 'nın yapıya girdiğini gösteren 1560 cm^{-1} civarındaki boyun oluşumu şeklindeki bantlar polimerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.



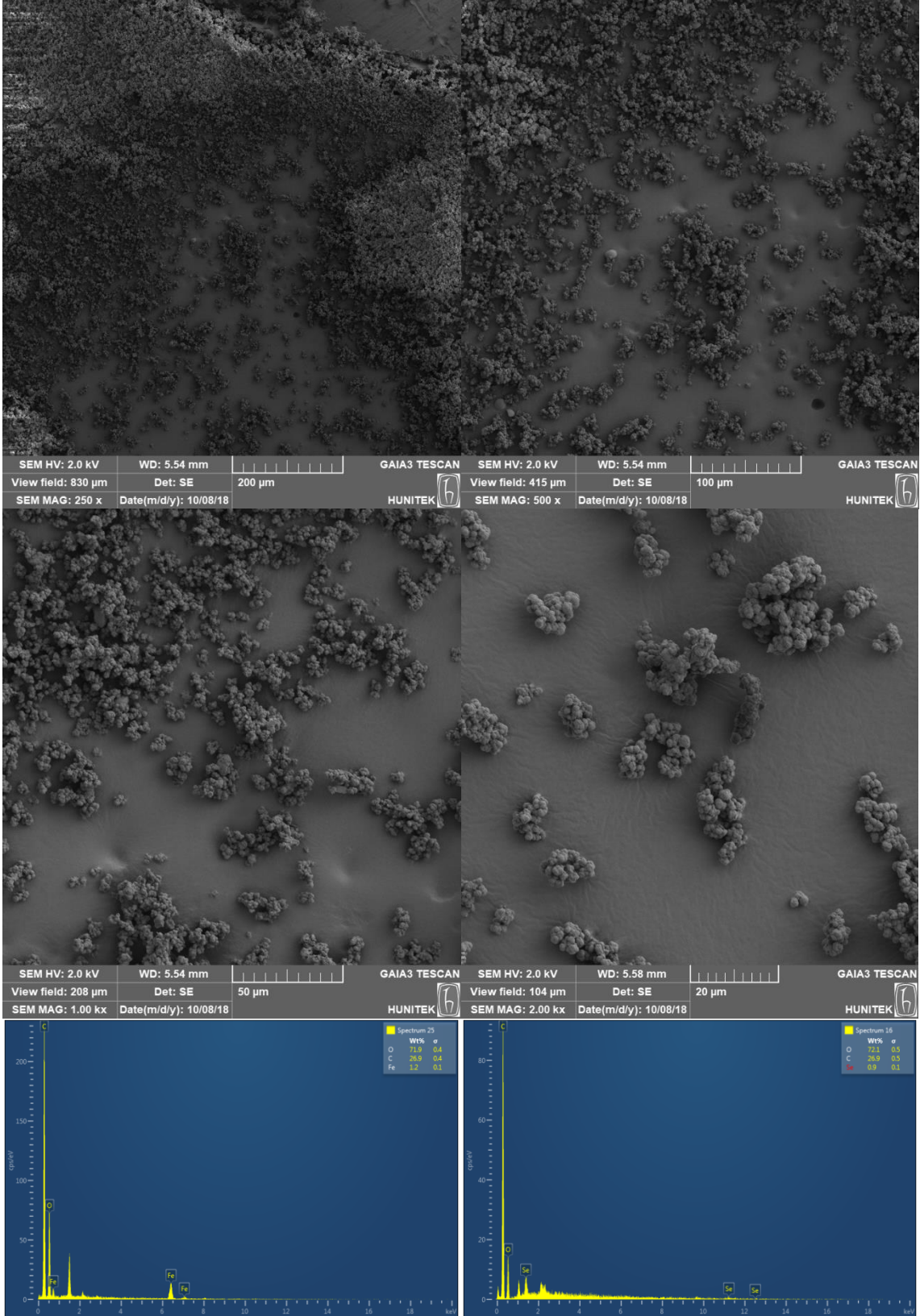
Şekil 4.1 SIM-1, SIM-2, SIM-3 ve SNIM' a ait FTIR Spektrumları

4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

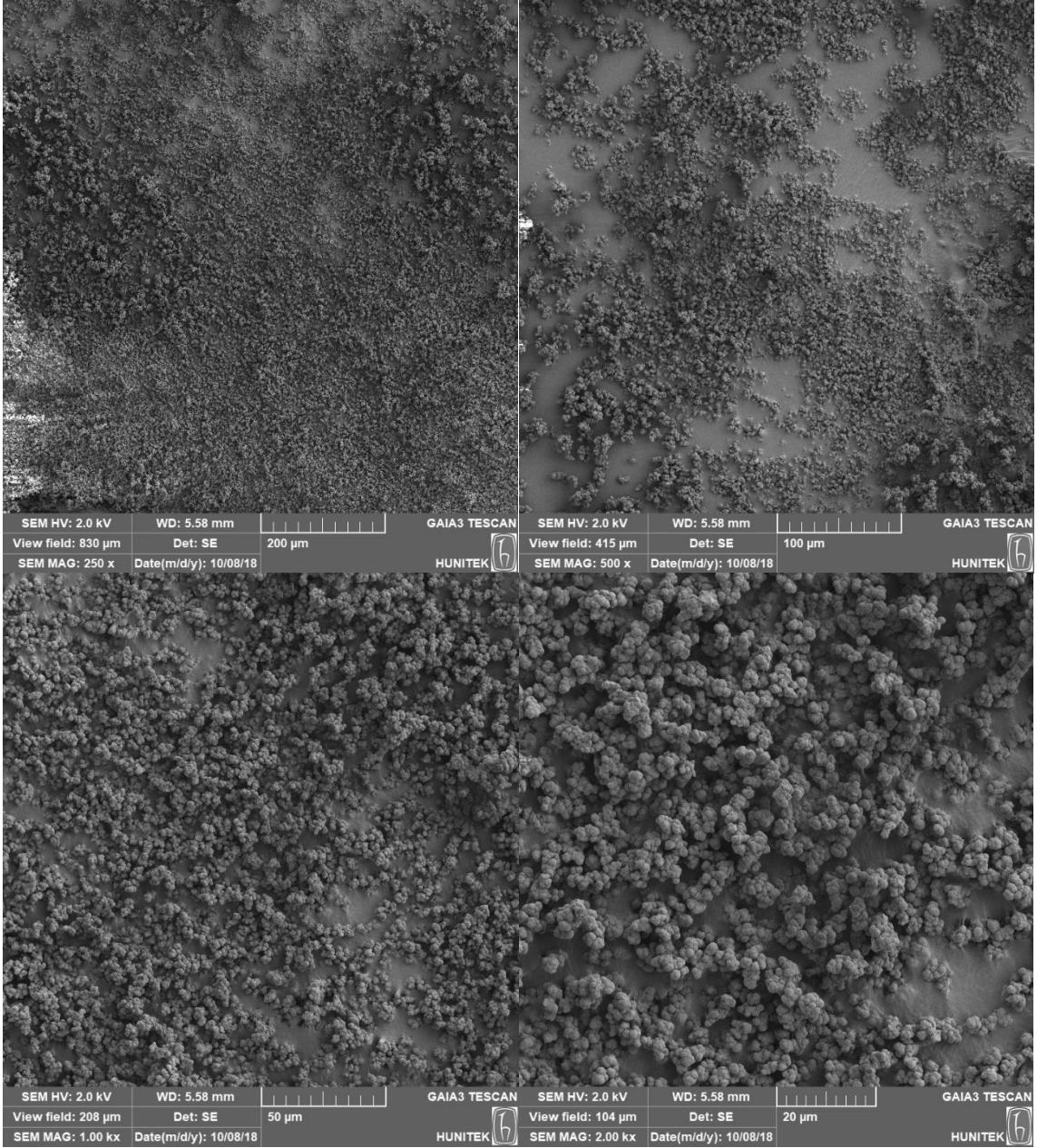
Baskılanmış (SIM-1, SIM-2, SIM-3) ve baskılanmamış (SNIM) polimerlerin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4.2-4.5’ de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde polimerlerin beklenildiği gibi mikron boyutunda olduğu ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir. SIM-2 ve SNIM kodlu polimerlere EDX analizi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar polimerlerin yüzeyinde demir iyonları varlığını ispatlamıştır. Ayrıca, öğütme ve eleme işlemi sonrası beklenildiği gibi partikül boyutlarının 67 µm den küçük olduğu bulunmuştur.



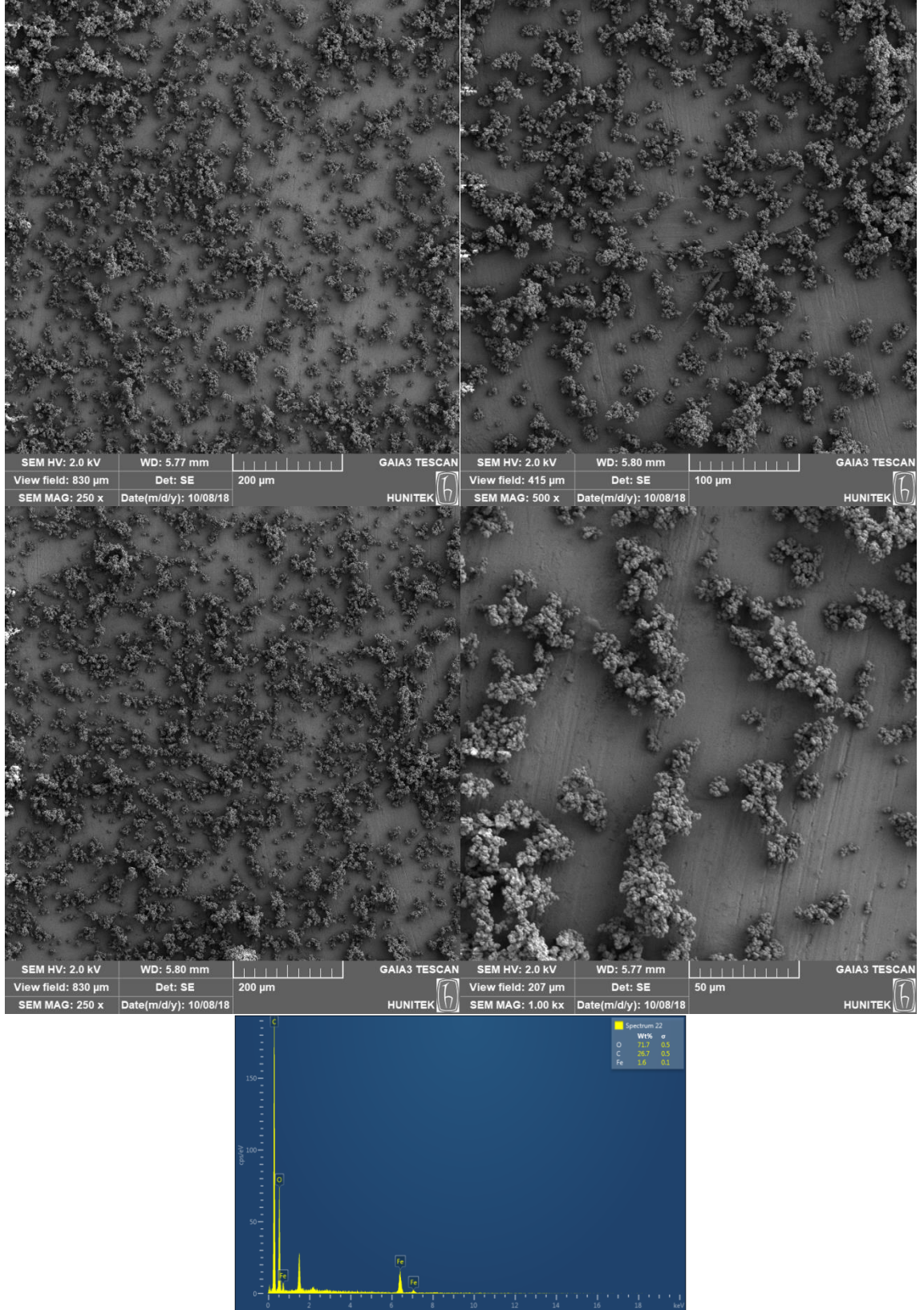
Şekil 4.2 SIM-1 polimerlerinin farklı büyütmelede SEM görüntüleri.



Şekil 4.3 SIM-2 polimerlerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri ve EDX analizi.



Şekil 4.4 SIM-3 polimerlerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri.



Şekil 4.5 SNIM polimerlerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri ve EDX analizi.

4.3 Yüzey Alanı Analizi (BET)

Polimerlerin spesifik yüzey alanları ve gözenek boyutları, azot gazı adsorpsiyonu çalışılarak Otomatik Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Analiz cihazıyla belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerine çok noktalı BET analizi uygulanarak spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ile ortalama gözenek çapı ise BJH analizi uygulanarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Gözenek çapları 9.1-13.8 nm aralığında değiştiği için sentezlenen polimerler, mezogözenek içermektedirler. Gözenek çaplarının selenat anyonu adsorpsiyonu için uygun büyüklükte olduğu ve adsorpsiyon işleminde herhangi bir difüzyon kısıtlaması olmayacağı görülmektedir. Spesifik yüzey alanları oldukça yüksek bulunmuştur. Ayrıca, spesifik yüzey alanları karşılaştırıldığında baskılanmış polimerlerin kısmen de olsa daha yüksek yüzey alanına sahip olması, selenat anyonu için oluşturulan kaviteğin varlığını göstermektedir.

Çizelge 4.1 BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.

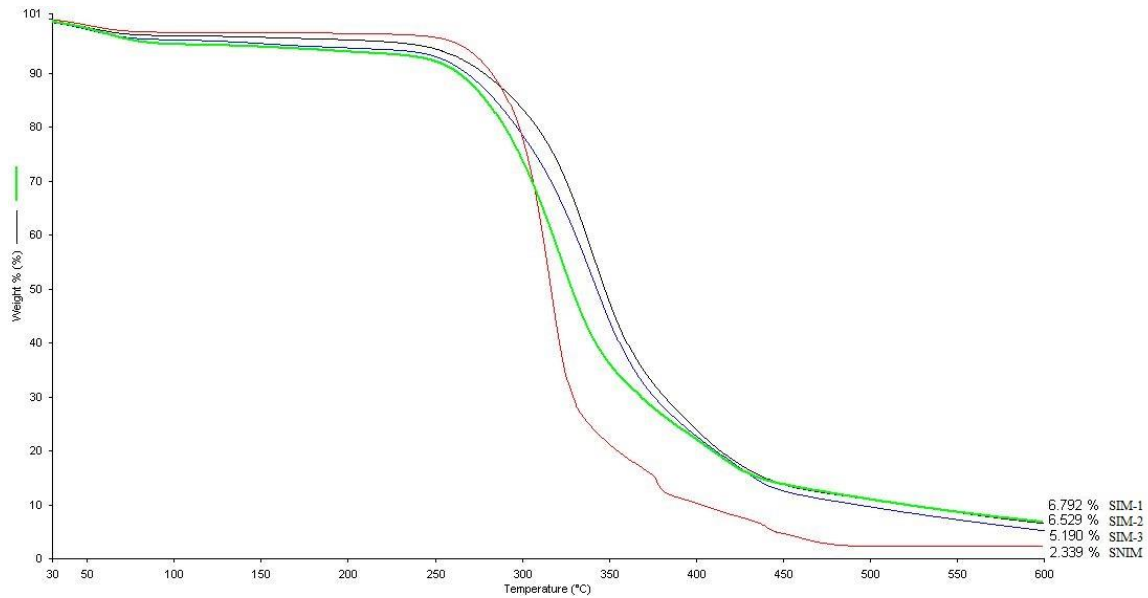
Polimer	Yüzey Alanı (BET) ^a (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi ^b (mL/g)	Ortalama Gözenek Çapı ^c (nm)
SIM1	185.1	2.25	10.6
SIM2	193.5	2.42	9.1
SIM3	186.2	2.28	11.5
SNIM	180.9	2.12	13.8

^a Çok noktalı BET yöntemi ile belirlenmiştir.
^b 2 ve 25 nm arasındaki gözeneklerin BJH toplam desorpsiyon hacmi.
^c 2 ve 25 nm arasındaki gözeneklerin BJH desorpsiyon ortalama çapı.

4.4 Termogravimetrik Analiz

Polimerlerin oda sıcaklığından 600°C'ye kadar ısıtma işlemi sonucunda elde edilen termogramları, Şekil 4.6'te verilmiştir. İyon baskılı ve baskılı olmayan polimer örnekleri için termal özellikler birbirlerine yakın değerler olarak gözlenirse de, bazı değişikliklerin olduğu termogramlardan gözlenmektedir. Bütün polimerik yapıların içerdiği nem oranının hemen hemen aynı olmasına karşın, baskılanmış polimerlerin (SIM-1, SIM-2 ve

SIM-3) 600°C’de ortamda kalan miktarları daha fazla bulunmaktadır. Polimerler yaklaşık 80-100 °C sıcaklık aralığında nem kaybının ardından 250°C’de bozunmaya başlamış ve 600°C’de ortamda baskılama işleminde kullanılan selenyum ile ön komplekte kullanılan demir kalıntıları bulunmaktadır. SNIM polimeri, 300°C ye kadar ısıl bozunmaya uğramadığı halde, bu sıcaklıktan sonra 350°C sıcaklığına kadar yaklaşık olarak %85 oranında kütle kaybı ile çok hızlı olarak bozunmasını gerçekleştirip, 600°C sıcaklıkta %2.339 oranında atık bırakmaktadır. SIM-1, SIM-2 ve SIM-3 polimerleri ise yaklaşık olarak 270°C den 450°C ye kadar bozunup, 600°C de sırasıyla %6.792, %6.529 ve %5.190 oranında atık bırakmışlardır. Belirtilen sıcaklık aralığındaki bozunma, baskısız partiküllere göre daha yavaştır. SNIM polimerindeki bozunmanın diğer polimerlere göre daha hızlı yürümesi ve daha az atık bırakması, yapısındaki organik bileşenlerin kütlece fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



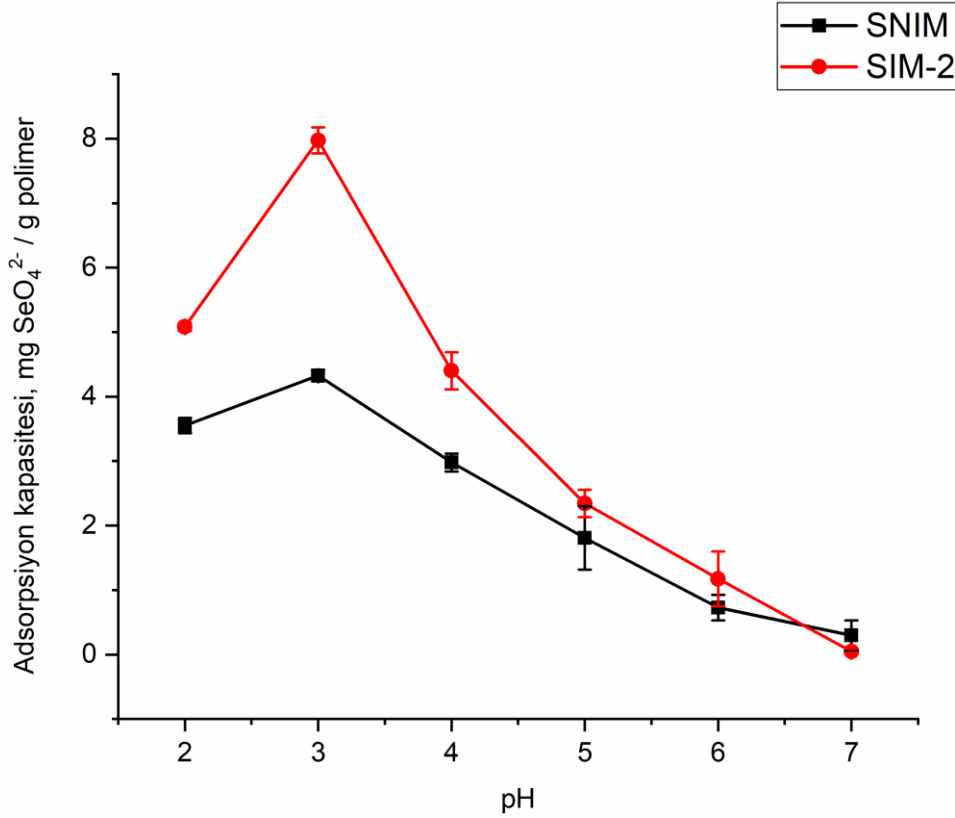
Şekil 4.6 SIM-1, SIM-2, SIM-3 ve SNIM polimerinin TGA sonuçları.

4.5 Adsorpsiyon Çalışmaları

4.5.1 pH'in Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

Adsorbentteki fonksiyonel gruplar ve analit için iyonik hali, pH belirler. Elektrostatik etkileşimlerin pH'a bağlı olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon kapasitesine pH etkisini incelemek için pH 2.0-7.0 aralığında çalışılmıştır. Ön denemelerle, verilen aralık dışında

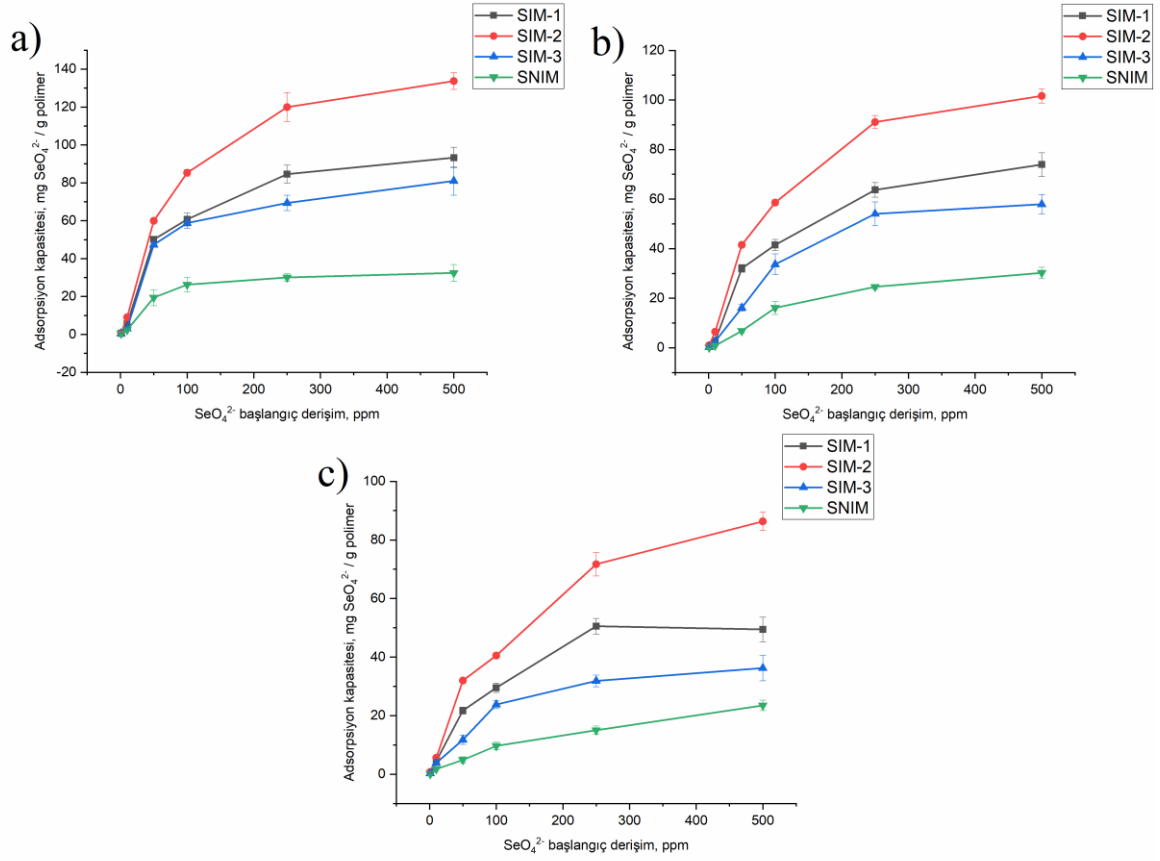
bağlanma veriminin çok düşük olduğu saptanmıştır. Metakrilik asit için pK_a değeri 4.8 olduğundan, daha asidik pH değerlerinde protonlanmış karboksil grupları ve selenat oksianyonu arasında elektrostatik çekim kuvvetleri ortaya çıkar. Hidrojen bağ oluşumu, moleküler veya iyonik tanımda en yaygın kullanılan, kovalent olmayan etkileşim türüdür. Fonksiyonel monomer olarak kullanılan metakrilik aside ait karboksil grupları, hem hidrojen donörü hem de hidrojen alıcısı olarak görev yapmaktadır. Ayrıca baskılı partikül sentezinde, heteroatomlardan metal iyonu dış küre dolmamış orbitallere elektron aktarımı ile oluşturulan koordinatif bağlar da önemlidir. pH'ın etkisini incelemek için yapılan çalışmalar 25.0°C sabit sıcaklıkta, 10 ppm SeO_4^{2-} derişiminde gerçekleştirilmiştir. Ortam pH'ının moleküler baskılanmış SIM-2 ve baskılanmamış SNIM kodlu polimerlerin SeO_4^{2-} adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi Şekil 4.7'de görülmektedir. Baskılanmış ve baskılanmamış polimerler için maksimum adsorpsiyon pH 3.0 civarında sırasıyla; 8.0 mg SeO_4^{2-}/g polimer ve 4.0 mg SeO_4^{2-}/g polimer olarak bulunmuştur. pH değerindeki artış, adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir düşüğe sebep olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması, selenyumun selenit formuna yatkın olmasından kaynaklanmaktadır [70]. Maksimum bağlanmanın saptandığı pH 3.0 değeri en uygun değer olarak kabul edilerek diğer parametrelerin etkilerinin incelendiği deneylerde bu pH değerinde çalışılmıştır.



Şekil 4.7 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi: Derişim: 10 ppm; Sıcaklık: 25.0°C; V: 25.0 mL.

4.5.2 Başlangıç Derişiminin ve Sıcaklığın Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

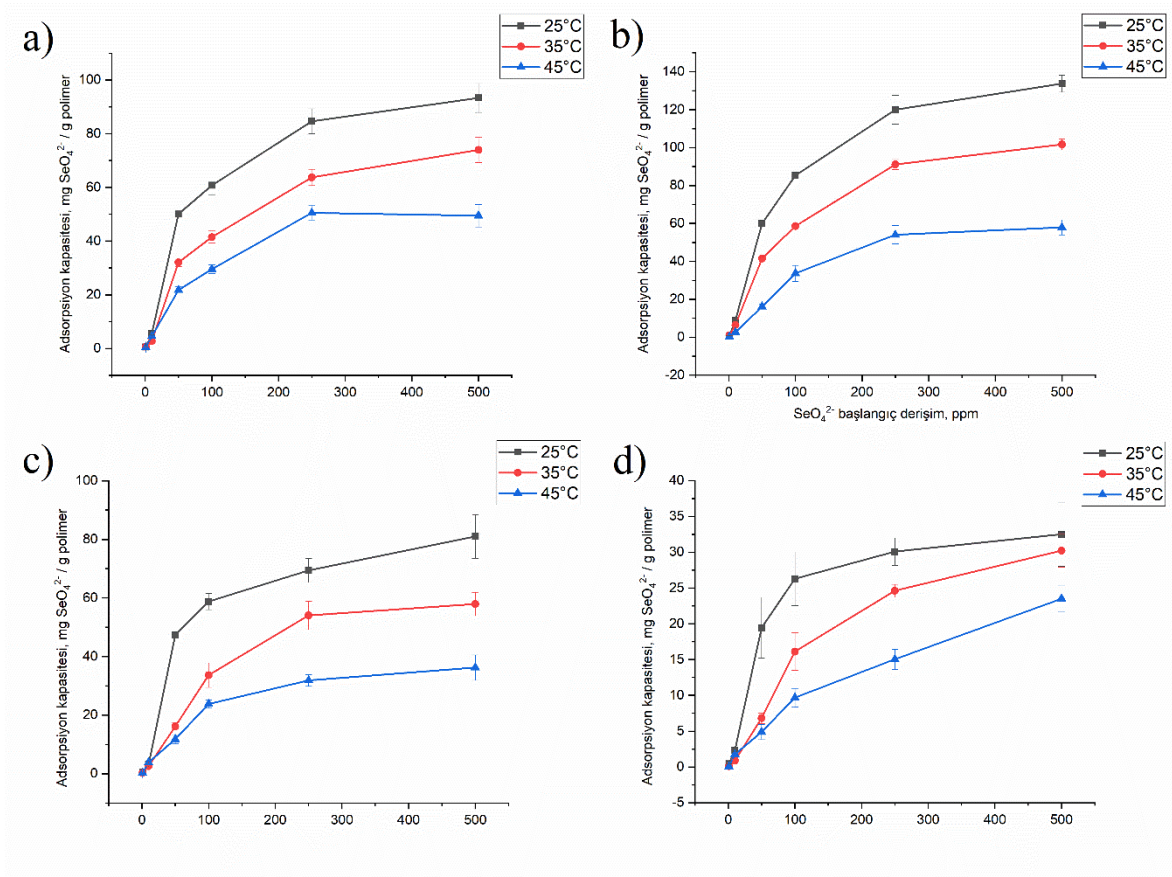
Baskılı ve baskısız polimerler için yapılan derişim incelenmesinde 1-500 ppm derişim aralığında SeO_4^{2-} çözeltileri kullanılmıştır. Başlangıç derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi üç farklı sıcaklıkta incelenmiştir (Şekil 4.8). Şekil 4.8’de görüldüğü üzere, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 133.7 mg SeO_4^{2-} / g polimer olarak 25.0°C de, 500 ppm başlangıç derişiminde SIM-2 kodlu polimer için elde edilmiştir. Aynı sıcaklık ve derişimde diğer baskılı polimerlerde ise adsorpsiyon kapasiteleri SIM-1, SIM-3 ve SNIM için sırasıyla 93.3 mg SeO_4^{2-} / g polimer, 81.0 mg SeO_4^{2-} / g polimer ve 32.5 mg SeO_4^{2-} / g polimer olarak elde edilmiştir. Katı ve çözeltiler arasındaki derişim farkı, adsorpsiyon için itici kuvvet oluşturmaktadır. Böylelikle artan derişimle adsorplanan miktarın artışı açıklanmaktadır. Kapasitedeki artış hızı, baskılı konumların giderek dolması nedeniyle yüksek derişimlerde daha azdır.



Şekil 4.8 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine SeO_4^{2-} başlangıç derişiminin etkisi. pH: 3.0; V: 25.0 mL; Sıcaklık: a) 25.0°C b) 35.0°C c) 45.0°C.

Baskılanmış polimerlerin adsorpsiyon kapasitesine ortam sıcaklığının etkisi, sentezlenen polimerlerin bulunduğu çözelti sıcaklıkları 25.0-45.0°C aralığında değiştirilerek araştırılmıştır. Sıcaklık artışı ile baskılı ve baskısız polimerlerde adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmektedir. 25.0°C, 35.0°C ve 45.0°C'lerde yapılan çalışmalarda SeO_4^{2-} başlangıç derişimi de değiştirilerek baskılı ve baskısız polimerlerin adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Çalışılan üç sıcaklıkta da 250 mg/L SeO_4^{2-} başlangıç derişiminde, tüm baskılı polimerlerin adsorpsiyon kapasiteleri dengeye ulaşmıştır. Bu denge durumunda SIM-2 için 25.0°C, 35.0°C ve 45.0°C sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 119.9, 91.0 ve 71.7 mg/g'dır. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla ters orantılı olarak değişim göstermesi, iyonik etkileşimler ve hidrojen bağının oluşumunun etkinliğini gösterir. [71] [72] Aksine sıcaklıkla birlikte artan adsorpsiyon kapasitesi van der Waals ve hidrofobik etkileşimlerin olduğunun göstergesidir. [73] Şekil 4.9 incelendiğinde artan sıcaklıkla azalan adsorpsiyon kapasitesi iyonik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Baskılı polimerlerin üzerinde SeO_4^{2-} a özgü bölgelerin olması, baskısız polimere göre daha

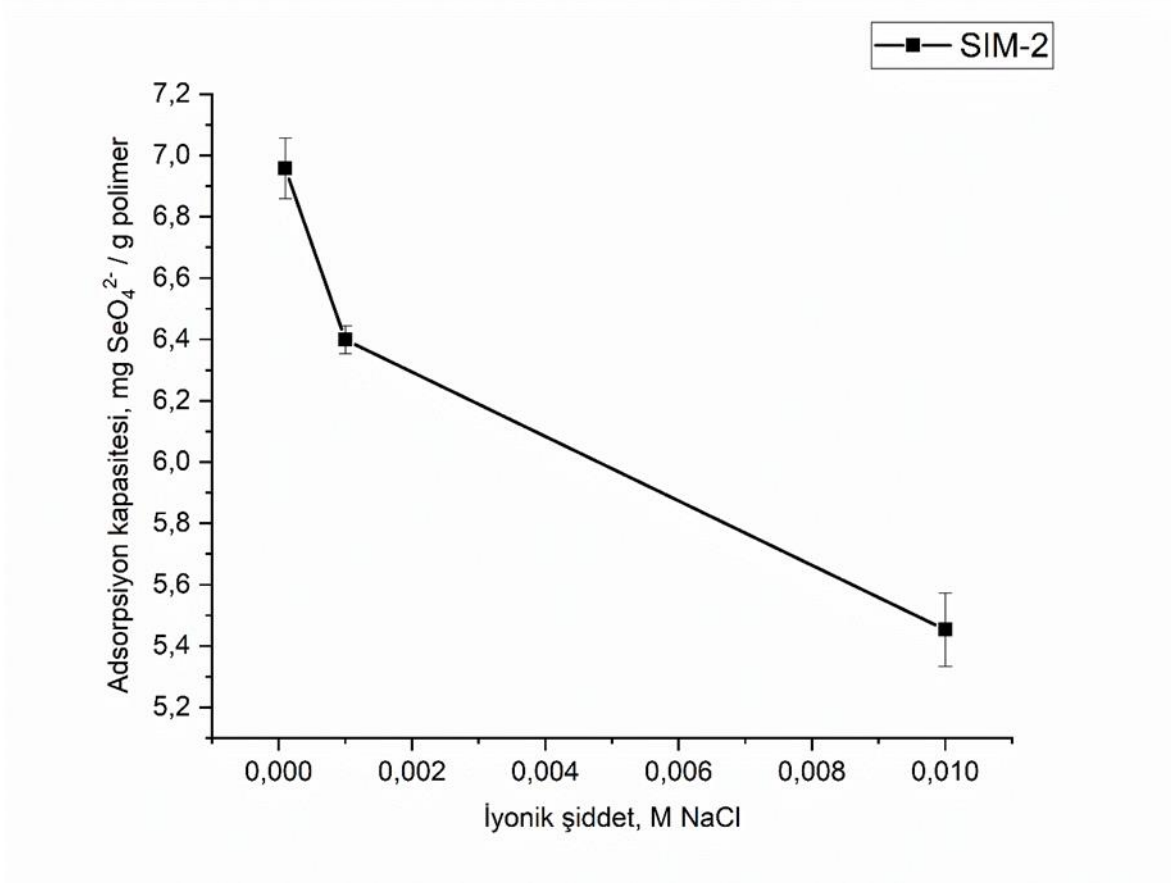
fazla adsorpsiyon kapasitesi azalmasına sebep olmuştur. Ayrıca koordinatif bağ oluşumu da sıcaklık düşmesi ile desteklenmiştir.



Şekil 4.9 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi(25.0°C, 35.0°C ve 45.0°C). pH: 3.0; SeO₄²⁻ derişimi: 100 ppm V: 25.0 mL. a) SIM-1 b)SIM-2 c)SIM-3 d)SNIM kodlu polimerler için

4.5.3 İyonik Şiddetin Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

İyonik şiddetin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde, SIM-2 polimerinin adsorpsiyon kapasitesindeki değişim 0.01M, 0.001M ve 0.0001 M NaCl içeren çözeltilerde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'de verilmiştir. İyonik şiddetin artışıyla birlikte elektrostatik etkileşimler zayıflamış ve adsorpsiyon kapasitesinde azalma sebep olmuştur. SIM-2 kodlu partiküller için selenat adsorpsiyon kapasitesi, NaCl içermeyen çözeltide 8.0 mg SeO₄²⁻/ g polimer iken 0.01 M NaCl içeren çözeltide 5.5 mg SeO₄²⁻/ g polimer değerine düşmüştür. Tuz ilavesi, baskılı polimer ve kalıp arasındaki elektrostatik etkileşimleri perdeleyerek azaltmaktadır.



Şekil 4.10 Adsorpsiyon kapasitesi üzerine iyonik şiddetin etkisi. Derişim: 10 ppm; Sıcaklık: 25.0°C; V: 25.0 mL; pH: 3.0.

4.6 Adsorpsiyon Modelleri

Adsorpsiyon izotermi çözeltilerdeki iyonlar ile yüzeye adsorbe olan iyonlar arasındaki denge durumunu ve adsorbent ile hedef molekül arasındaki etkileşimi ifade eder [74]. Adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ile çözeltilerde kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar adsorpsiyon devam eder. Termodinamik varsayımlarla birlikte fizikokimyasal parametrelerin de belirlenmesi adsorpsiyon mekanizması, yüzey özellikleri ve adsorbentün afinite derecesi hakkında bilgi verir [75]. Bu tez çalışmasında adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi için yaygın olarak uygulanan Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır.

Langmuir adsorpsiyon modeli, moleküllerin belirli sayıda, her biri yalnızca tek molekül bağlayabilen, eş enerjili bağlanma konumlarına, tek katmanlı olarak bağlandığını, adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığını varsayar. Langmuir adsorpsiyon

izotermi Eşitlik 4.1 ile tanımlanır. Denge verilerinin eşitliğe uygulanmasıyla doğrusal bir grafik elde edilmesi ($1/Q_e$ & $1/C_e$), aşağıdaki eşitlikle tanımlanan Langmuir modelinin bu sistemlere uygulanabileceğini göstermektedir:

$$Q_e = Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L C_e) \quad (4.1)$$

Eşitlikte; Q_e adsorbana bağlanan SeO_4^{2-} miktarı (mg/g), C_e , çözeltildeki denge SeO_4^{2-} derişimini (mg/mL), K_L , Langmuir sabiti (mL/mg) ve Q_{\max} , teorik maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir.

Bu eşitlik doğrusallaştırıldığında:

$$1/Q_e = [1/(Q_{\max} \cdot K_L)] [1/C_e] + [1/Q_{\max}] \quad (4.2)$$

eşitliği elde edilmektedir. $1/C_e$ ' ye karşı $1/Q_e$ grafiğinin y eksenini kestiği nokta $1/Q_{\max}$ değerini ve eğimi $1/Q_{\max} \cdot K_L$ değerini vermektedir.

Langmuir izoterm modeli ile ilgili, ayırma faktörü (R_L) olarak bilinen boyutsuz bir sabit aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4.3)$$

Burada K_L (L/mg) Langmuir sabiti, C_o ise adsorbat başlangıç derişimi (mg/L) olarak belirtilir. Bu bağlamda, düşük R_L değeri adsorpsiyonun daha elverişli olduğunu ifade eder. R_L değeri adsorpsiyon işleminin ya elverişsiz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L = 1$), uygun ($0 < R_L < 1$) ya da tersinir ($R_L = 0$) olduğunu gösterir.

Freundlich adsorpsiyon izotermi ise heterojen yüzey enerjili ve tek tabaka ile sınırlı olmayan modeldir. Freundlich eşitliği, adsorbana iyon adsorpsiyon enerjisinin komşu bağlanma bölgelerinin dolu olup olmadığına bağlı olarak değiştiğini varsayar [74]. Freundlich izotermi bilinen en eski eşitliklerdendir ve adsorpsiyon dengesini tanımladığı denklem Eşitlik 4.4'te verilmiştir.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.4)$$

Eşitlikteki, Q_e , adsorpsiyon miktarı (mg/g), C_e , çözeltildeki adsorplanan tür derişimi (mg/mL), K_f ve n çeşitli çevresel faktörlere bağlı olarak değişen deneysel sabitlerdir. n birden büyüktür. Eşitlik her iki tarafın logaritması alınarak daha kullanışlı hale getirilebilir:

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (4.5)$$

$\ln Q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğinin doğrusal çıkması Freundlich adsorpsiyon izoterminin uygulanabilirliğini gösterir. Kesim noktası ve eğimden adsorpsiyon sabitleri hesaplanabilir. Denklem göre grafik çizildiğinde 0 ile 1 arasında değişen eğim, adsorpsiyon yoğunluğunun ve yüzey heterojenitesinin ölçütüdür. Bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorpsiyon daha heterojen hale gelir. Oysa birden daha düşük değer, kemisorpsiyon anlamına gelirken birin üstündeki $1/n$ değeri fiziksel adsorpsiyonunun bir göstergesidir [76].

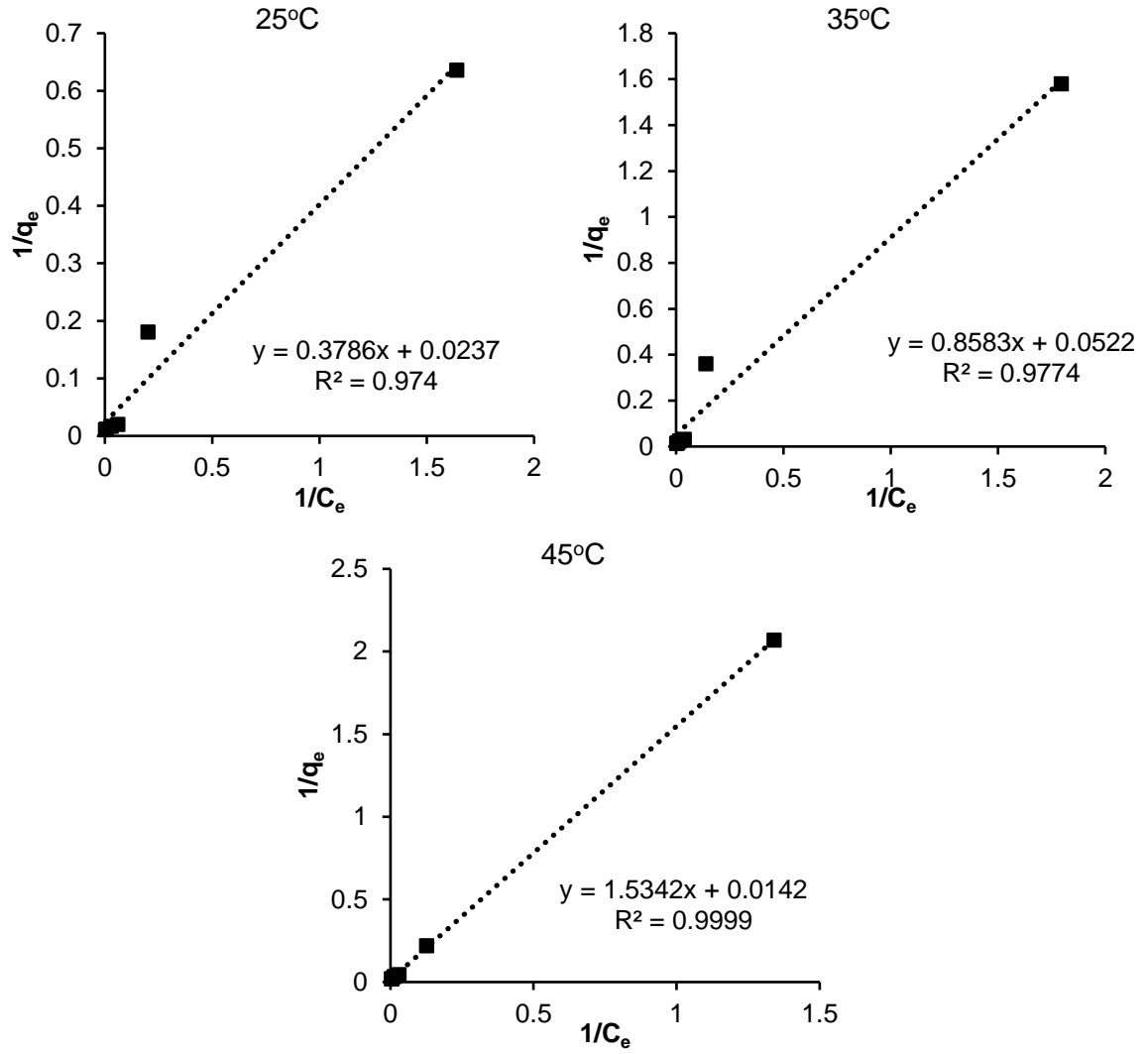
Temkin adsorpsiyon izoterminde, adsorban yüzeyinin heterojen yapıda olduğunu varsayarak, etkileşimlerden dolayı yüzeydeki tüm moleküllerin enerjilerinin doğrusal olarak azaldığını kabul etmektedir [77]. Bu model, özellikle gaz fazı dengesini tahmin etmek için başarılı olmasına rağmen, karmaşık adsorpsiyon sistemlerini temsil edemez [78]. Temkin eşitliği 4.6 de verilmektedir.

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (4.6)$$

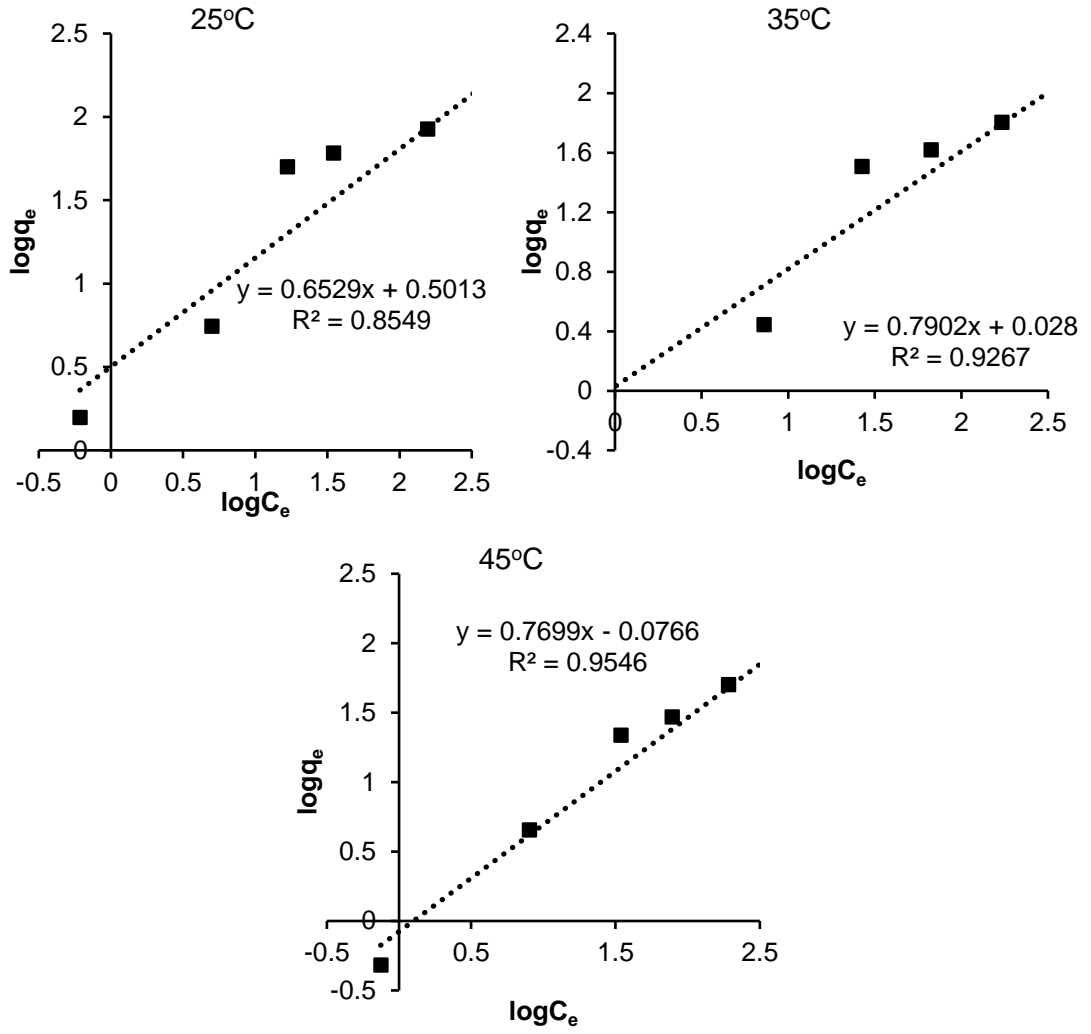
Eşitlikte, Q_e denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), b_T adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8.314 J/mol.K), T ortam sıcaklığını (K), A_T Temkin izoterm sabitini (L/g) temsil etmektedir. Temkin izoterm model denklemi doğrusallaştırıldığında (4.7) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$Q_e = B \ln A_t + B \ln C_e ; B = RT/b_T ; \quad (4.7)$$

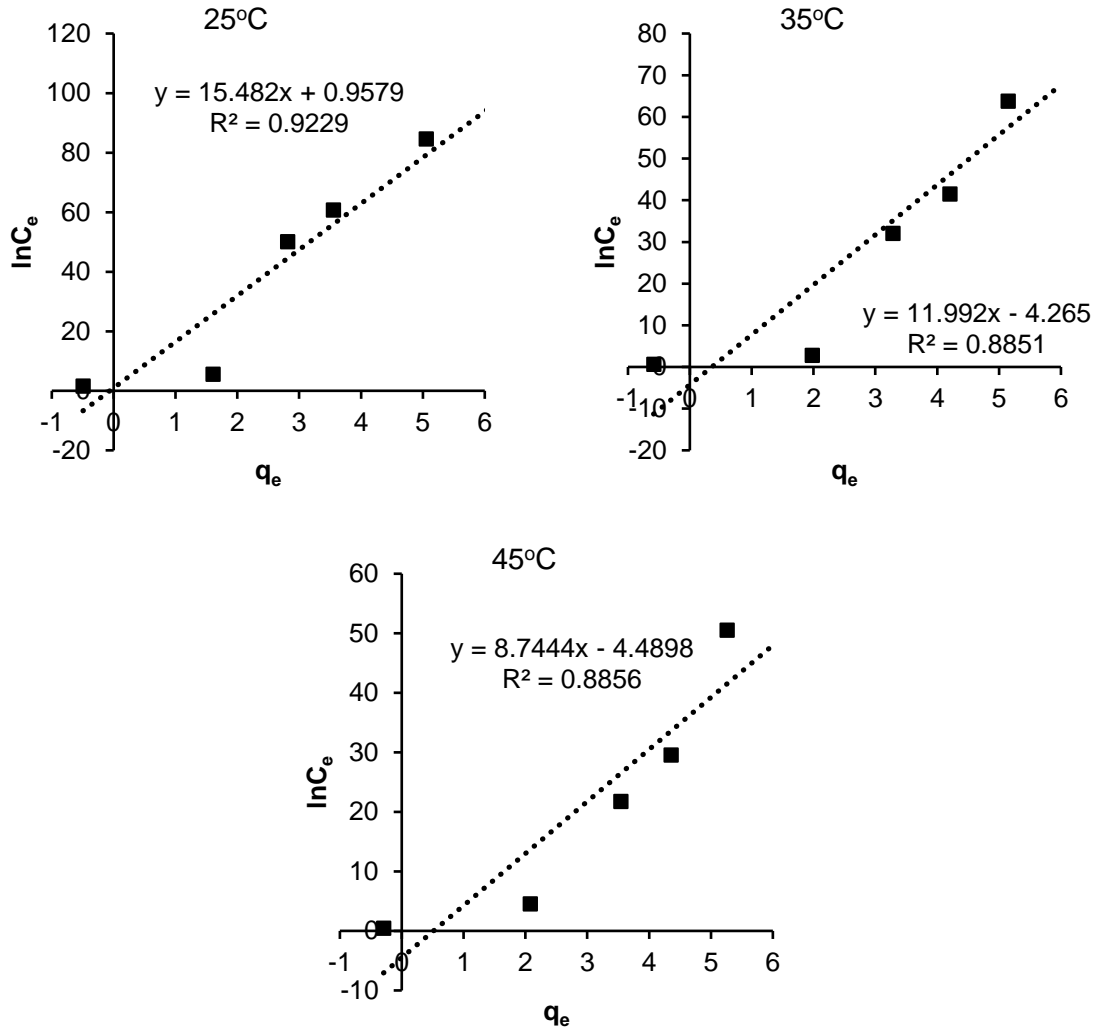
Deneysel çalışmalarda çizilen $Q_e - \ln C_e$ grafiği ile A_t ve b_T Temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinin uygulanmalarıyla elde edilmiş grafikler Şekil 4.11-4.22'de verilmiştir.



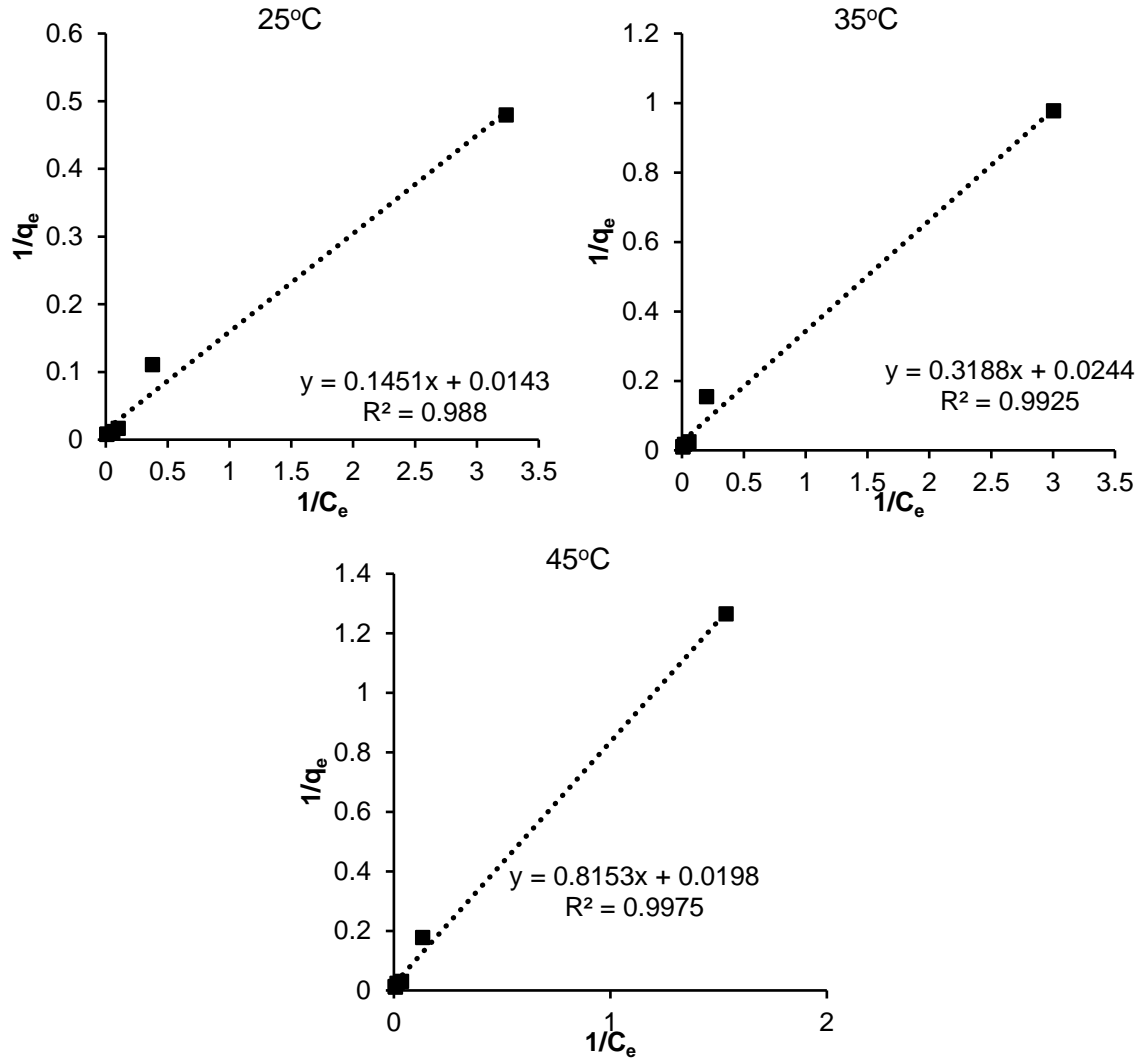
Şekil 4.11 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-1 adsorpsiyon verilerine, Langmuir izoterm modelinin uygulanması.



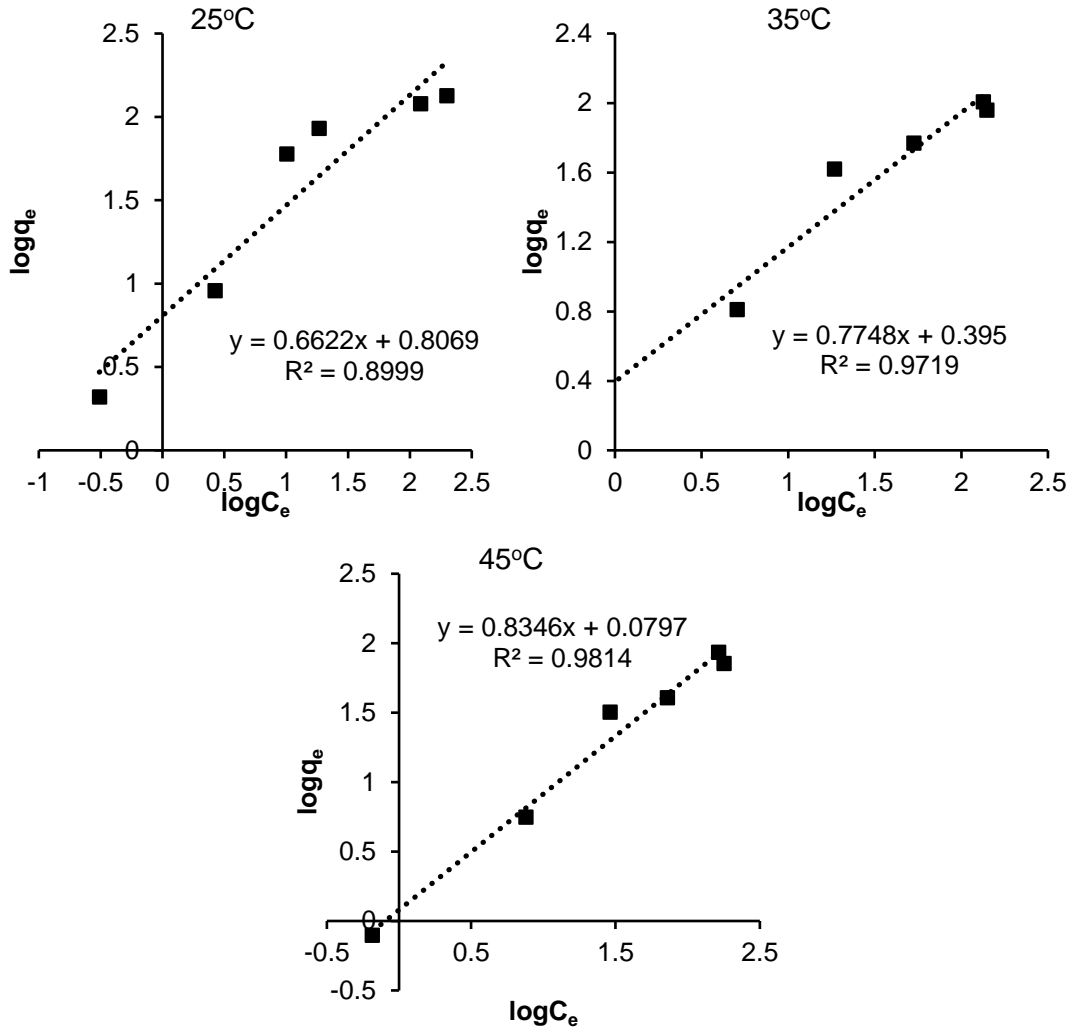
Şekil 4.12 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-1 adsorpsiyon verilerine, Freundlich izoterm modelinin uygulanması.



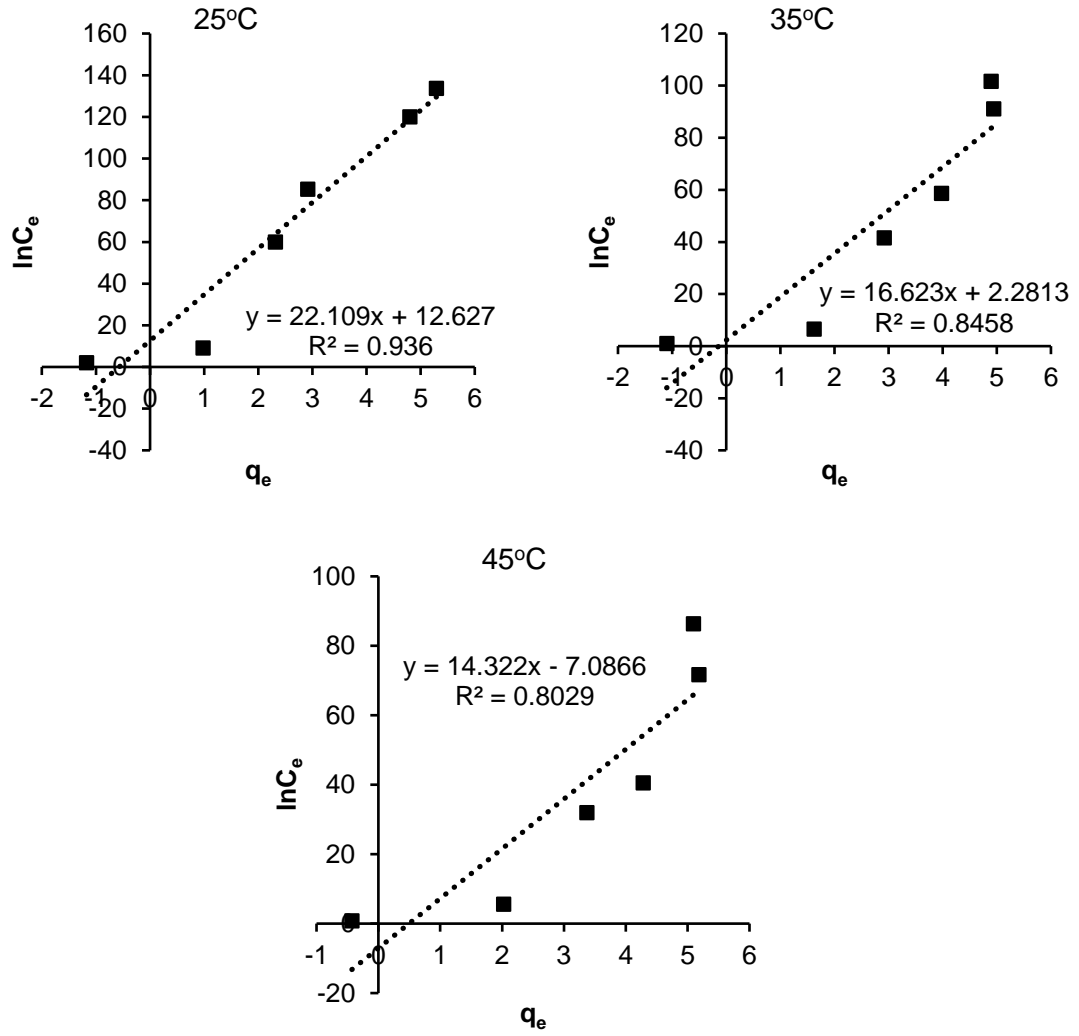
Şekil 4.13 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-1 adsorpsiyon verilerine, Temkin izoterm modelinin uygulanması.



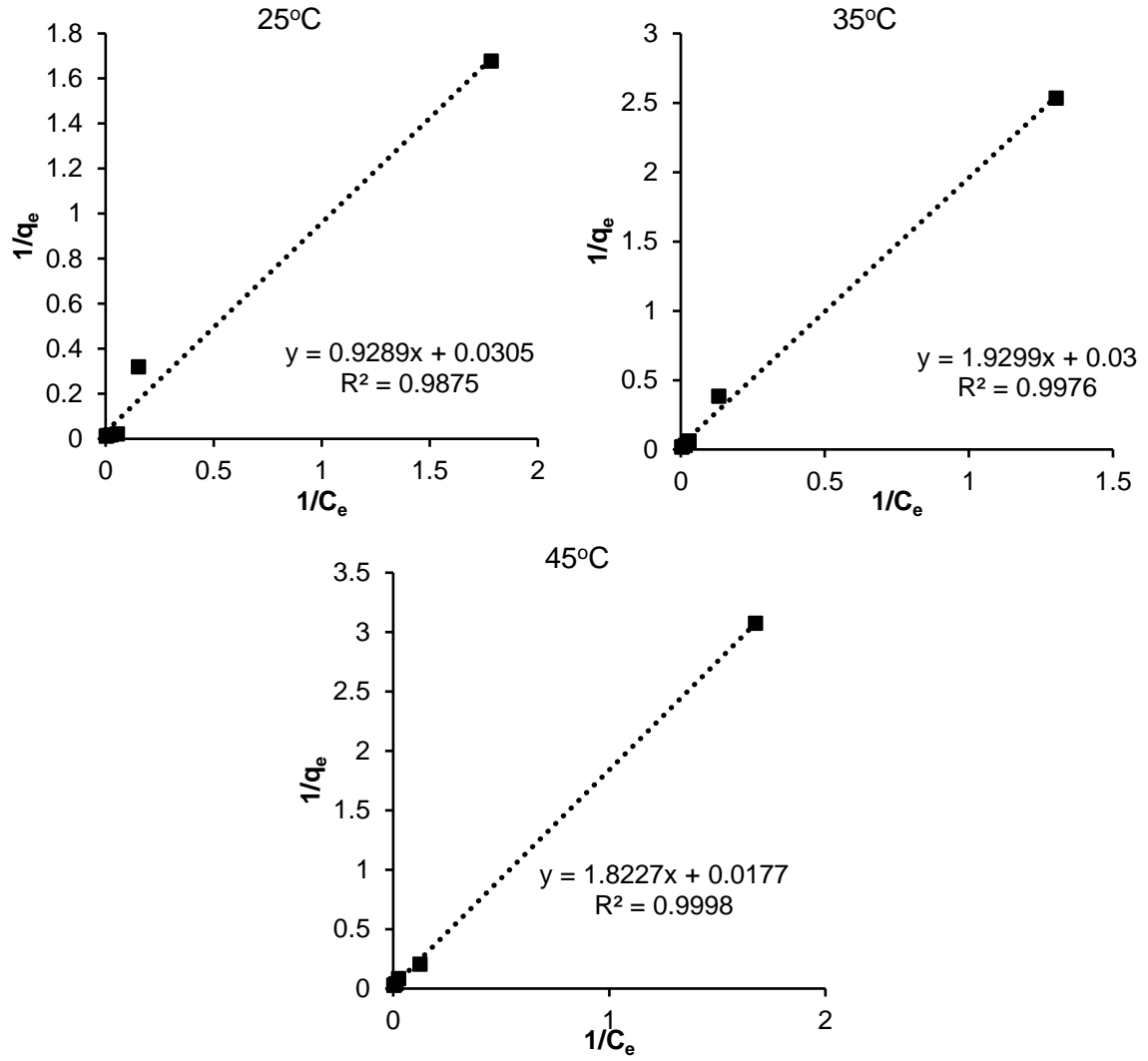
Şekil 4.14 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-2 adsorpsiyon verilerine, Langmuir izoterm modelinin uygulanması.



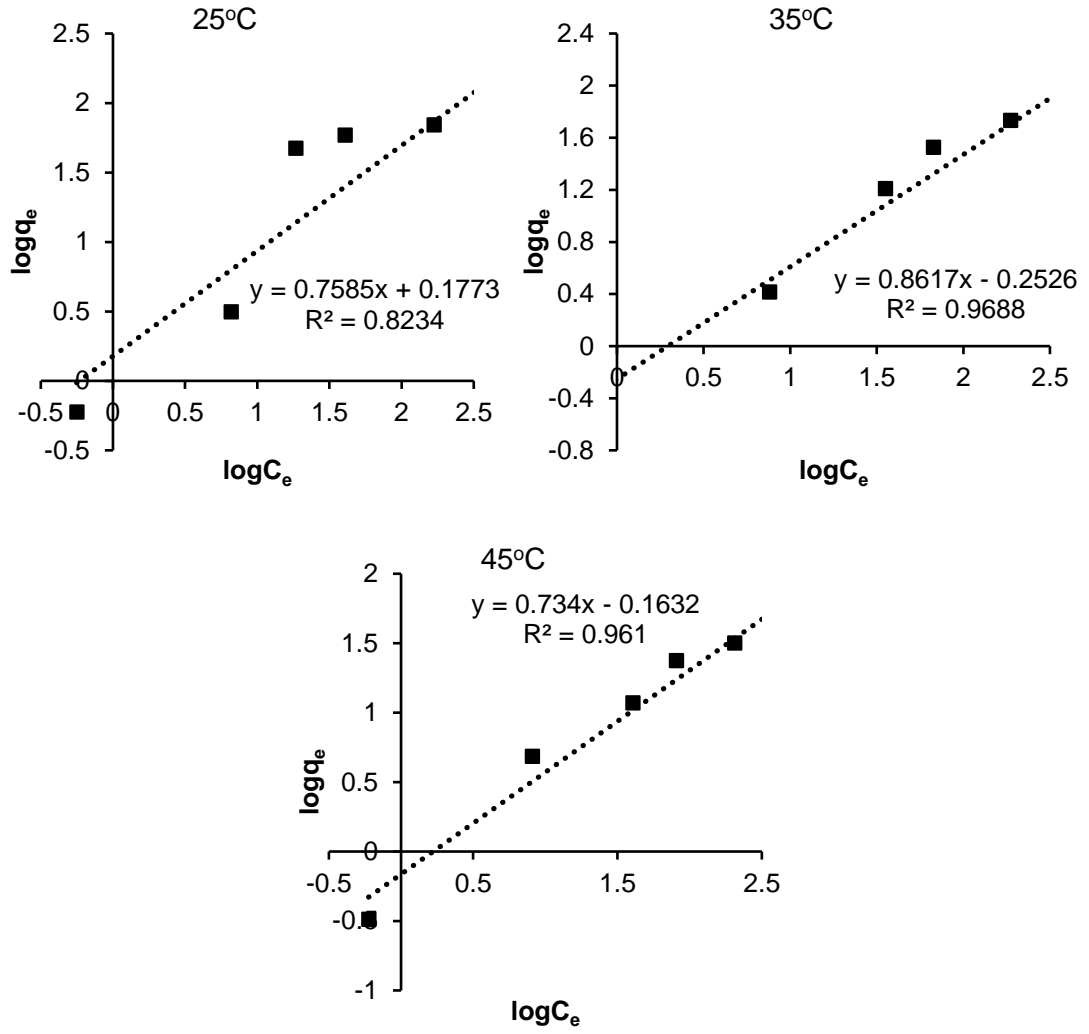
Şekil 4.15 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-2 adsorpsiyon verilerine, Freundlich izoterm modelinin uygulanması.



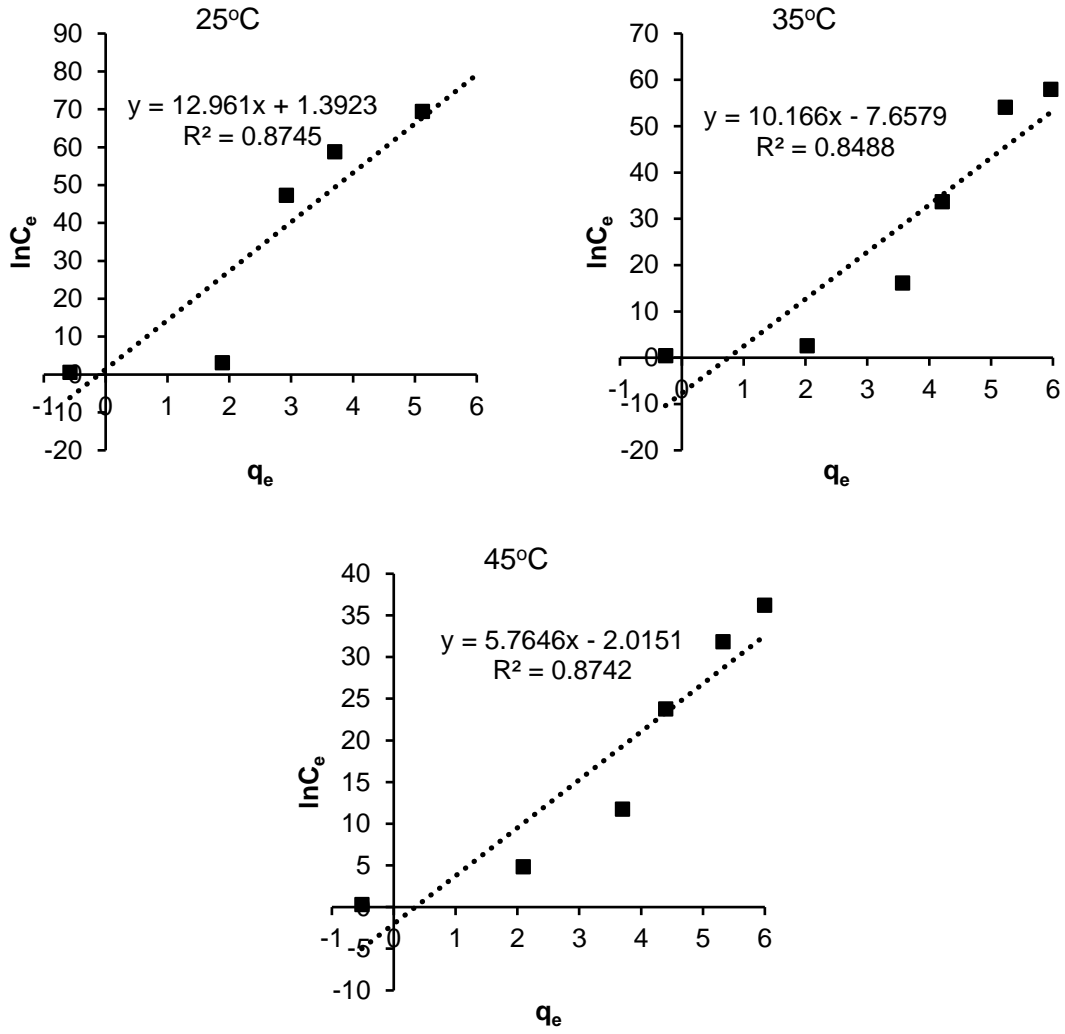
Şekil 4.16 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-2 adsorpsiyon verilerine, Temkin izoterm modelinin uygulanması.



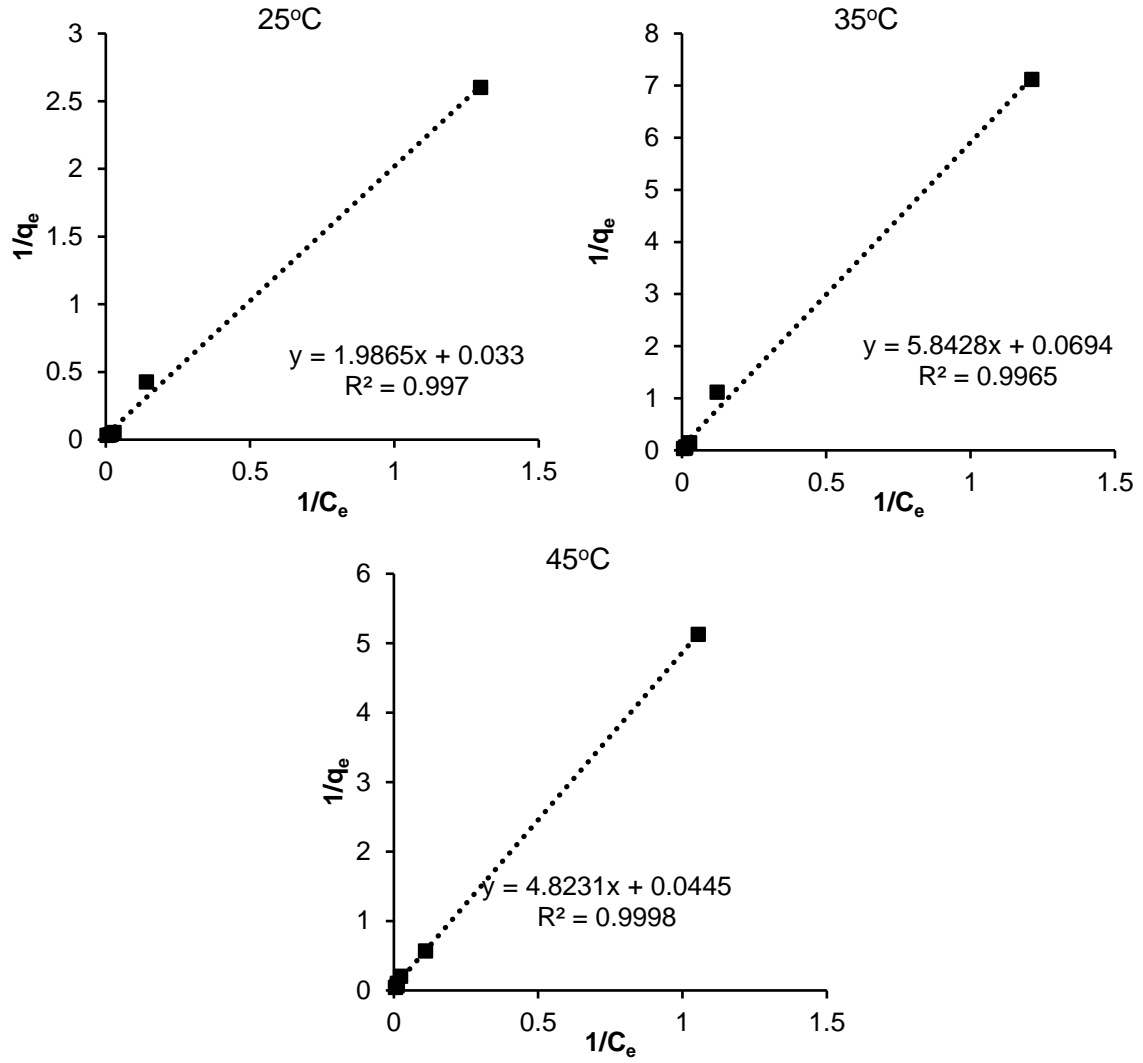
Şekil 4.17 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-3 adsorpsiyon verilerine, Langmuir izoterm modelinin uygulanması.



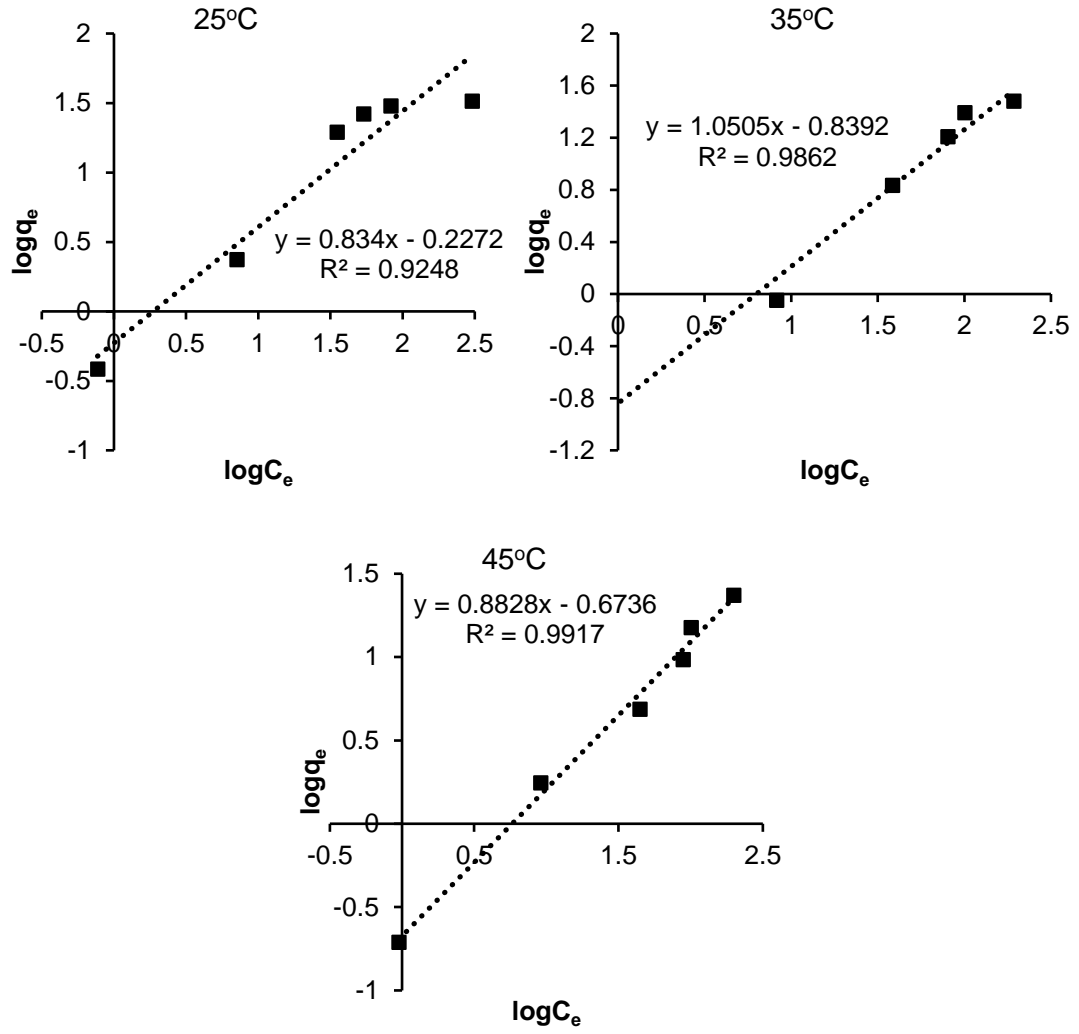
Şekil 4.18 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-3 adsorpsiyon verilerine, Freundlich izoterm modelinin uygulanması.



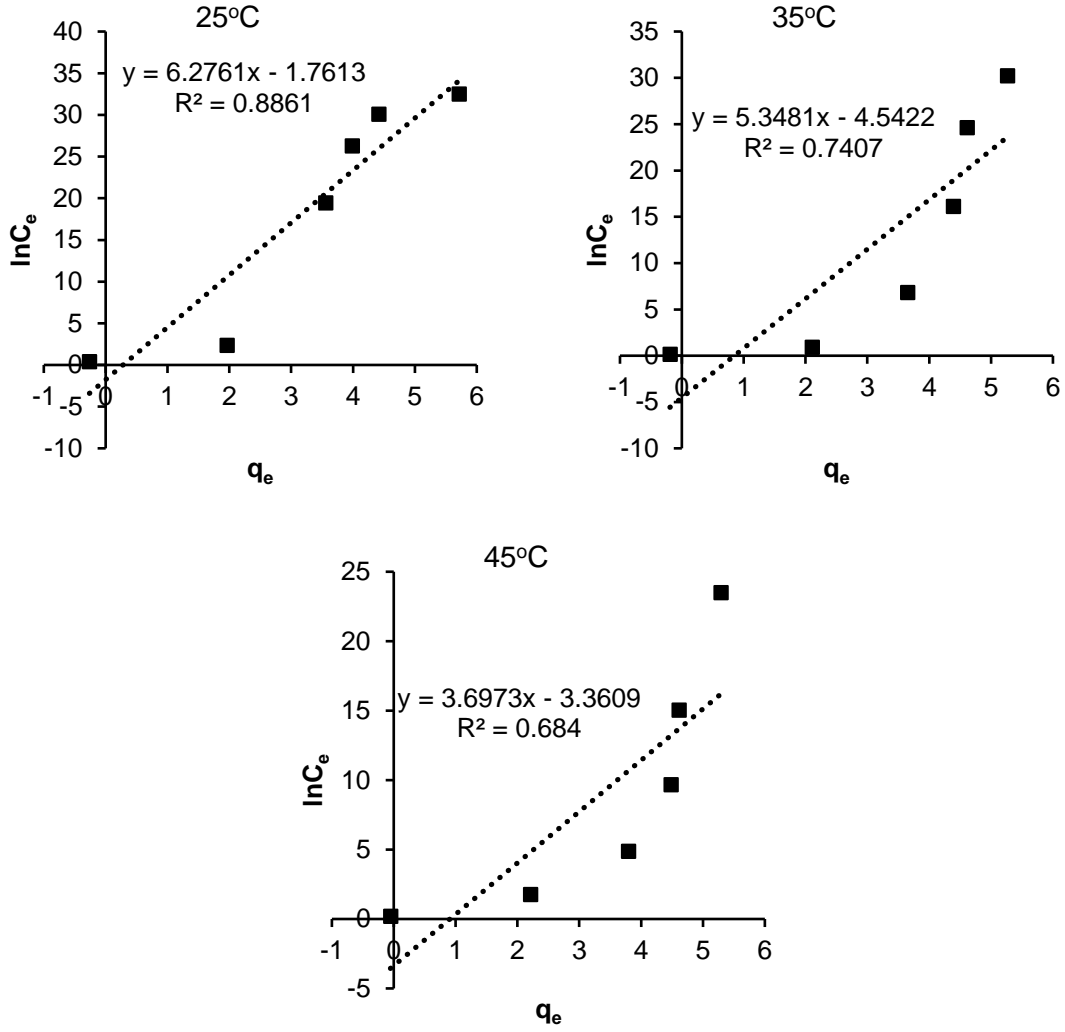
Şekil 4.19 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SIM-3 adsorpsiyon verilerine, Temkin izoterm modelinin uygulanması.



Şekil 4.20 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SNIM adsorpsiyon verilerine, Langmuir izoterm modelinin uygulanması.



Şekil 4.21 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SNIM adsorpsiyon verilerine, Freundlich izoterm modelinin uygulanması.



Şekil 4.22 Farklı sıcaklıklarda elde edilen SNIM adsorpsiyon verilerine, Temkin izoterm modelinin uygulanması.

Adsorpsiyon modelleri uygulanarak elde edilen grafiklerdeki doğruların kesim noktaları ve eğimlerinden elde edilen izoterm sabitleri, Çizelge 4.2-4.3'de özetlenmiştir. Adsorpsiyon sonuçlarının izoterm modellerine uygunluğunu gösteren regresyon katsayıları (R^2) incelendiğinde, selenat anyonunun polimer yüzeyine adsorpsiyonu için en uygun izoterm modelinin Langmuir olduğu bulunmuştur. Ayrıca, deneysel olarak elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, Langmuir izotermine teorik olarak hesaplanan değerlerle uyumludur. Langmuir izotermi, selenatın polimer yüzeyine adsorpsiyonunun eş enerjili bağlanma konumları olan, tek katmanla sınırlı olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca incelenen derişim aralığında Langmuir izoterminden elde edilen R_L değerlerinin de 0-1 aralığında değişmesi adsorpsiyon işleminin elverişli gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.2 SeO_4^{2-} adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri.

Polimer	İzoterm modeli	Ortam Sıcaklığı					
		25°C		35°C		45°C	
SIM-1	Deneysel	Q, mg/g	93.3	Q, mg/g	73.9	Q, mg/g	50.5
	Langmuir	K_L , L/mg	0.029	K_L , L/mg	0.022	K_L , L/mg	0.020
		Qo, mg/g	90.9	Qo, mg/g	62.1	Qo, mg/g	48.1
		R_L	0.06-0.97	R_L	0.08-0.98	R_L	0.09-0.98
		R^2	0.997	R^2	0.999	R^2	0.999
	Freundlich	1/n	0.63	1/n	0.72	1/n	0.70
		K_F	3.7	K_F	1.6	K_F	1.2
		R^2	0.864	R^2	0.948	R^2	0.941
	Temkin	b_T	1.6×10^2	b_T	2.2×10^2	b_T	3.1×10^2
		A_T , L/g	1.14	A_T , L/g	0.79	A_T , L/g	0.71
		B, J/mol	15.30	B, J/mol	11.77	B, J/mol	8.66
		R^2	0.938	R^2	0.907	R^2	0.902
SIM-2	Deneysel	Q, mg/g	133.7	Q, mg/g	101.6	Q, mg/g	86.35
	Langmuir	K_L , L/mg	0.070	K_L , L/mg	0.03	K_L , L/mg	0.01
		Qo, mg/g	117.6	Qo, mg/g	94.3	Qo, mg/g	81.3
		R_L	0.03-0.93	R_L	0.06-0.97	R_L	0.16-0.99
		R^2	0.998	R^2	0.992	R^2	0.997
	Freundlich	1/n	0.61	1/n	0.77	1/n	0.87
		K_F	8.3	K_F	2.7	K_F	0.99
		R^2	0.898	R^2	0.976	R^2	0.98
	Temkin	b_T	1.1×10^2	b_T	1.6×10^2	b_T	1.8×10^2
		A_T , L/g	2.00	A_T , L/g	1.24	A_T , L/g	0.60
		B, J/mol	21.68	B, J/mol	16.29	B, J/mol	14.37
		R^2	0.948	R^2	0.844	R^2	0.953

Çizelge 4.3 SeO_4^{2-} adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri(Devamı).

Polimer	İzoterm modeli	Ortam Sıcaklığı					
		25°C		35°C		45°C	
SIM3	Deneysel	Q, mg/g	81.0	Q, mg/g	58.0	Q, mg/g	36.3
	Langmuir	K_L , L/mg	9.4×10^{-3}	K_L , L/mg	8.7×10^{-3}	K_L , L/mg	7.6×10^{-3}
		Qo, mg/g	80.6	Qo, mg/g	54.0	Qo, mg/g	36.6
		R_L	0.17-0.99	R_L	0.19-0.99	R_L	0.21-0.99
		R^2	0.996	R^2	0.993	R^2	0.996
Freundlich	1/n	0.80	1/n	0.87	1/n	0.86	

		K_F	1.23	K_F	0.54	K_F	0.32
		R^2	0.826	R^2	0.97	R^2	0.98
	Temkin	b_T	1.9×10^2	b_T	2.5×10^2	b_T	4.3×10^2
		$A_T, L/g$	1.10	$A_T, L/g$	0.47	$A_T, L/g$	0.41
		$B, J/mol$	12.98	$B, J/mol$	10.16	$B, J/mol$	6.19
		R^2	0.875	R^2	0.850	R^2	0.836
SNIM	Deneysel	$Q, mg/g$	32.5	$Q, mg/g$	30.2	$Q, mg/g$	23.5
	Langmuir	$K_L, L/mg$	1.7×10^{-2}	$K_L, L/mg$	5.2×10^{-3}	$K_L, L/mg$	9.2×10^{-3}
		$Q_0, mg/g$	30.3	$Q_0, mg/g$	27.6	$Q_0, mg/g$	22.5
		R_L	0.10-0.98	R_L	0.28-0.99	R_L	0.18-0.99
		R^2	0.996	R^2	0.998	R^2	0.991
	Freundlich	$1/n$	0.83	$1/n$	1.07	$1/n$	0.88
		K_F	0.59	K_F	0.13	K_F	0.21
		R^2	0.925	R^2	0.989	R^2	0.992
	Temkin	b_T	3.9×10^2	b_T	4.8×10^2	b_T	0.7×10^2
		$A_T, L/g$	0.03	$A_T, L/g$	0.31	$A_T, L/g$	0.33
		$B, J/mol$	6.28	$B, J/mol$	5.35	$B, J/mol$	3.70
		R^2	0.886	R^2	0.741	R^2	0.684

Serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) termodinamik parametreleri selenat adsorpsiyonunun değişen sıcaklıkla kendiliğinden olabilirliğini belirlemek için hesaplanmıştır. Denge sabiti ve Langmuir sabiti arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$K_{aeq} = K_L M_A \quad (4.8)$$

K_{aeq} denge sabiti, Langmuir sabiti (K_L) ile bulunabilmektedir. Denge sabiti ifadesinde yer alan molar derişimler yerine mg/ L olarak derişim değerlerinin yer alması için, yaklaşık olarak adsorplanan türün molar kütlesi (M_A) ile çarpılarak denge sabiti yukarıda verilen eşitlikle ifade edilebilir [79]. Sıcaklıkla değişen K_{aeq} değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Sıcaklıkla değişen K_{aeq} değerleri.

Polimer	$K_{aeq}, L/mol$		
	25.0°C	35.0°C	45.0°C
SIM-1	5.6×10^3	3.1×10^3	1.6×10^3
SIM-2	10.0×10^3	4.2×10^3	1.7×10^3
SIM-3	4.8×10^3	2.2×10^3	1.4×10^3

SNIM	2.4x10 ³	1.7x10 ³	1.3x10 ³
-------------	---------------------	---------------------	---------------------

Denge sabitiyle termodinamik parametreler arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\ln(K_{\text{aeq}}) = -\Delta H^{\circ}/RT + \Delta S^{\circ}/R \quad (4.9)$$

Burada R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K), T (K) çözelti sıcaklığı, K_{aeq} denge sabitini ifade etmektedir. Termodinamik kurallara göre enerjinin kazanılamayacağı ve kaybedilemeyeceği izole sistemlerde entropi değişimi itici güçtür [80]. Adsorpsiyon mekanizmalarını belirlerken standart entalpi değişimi (ΔH°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve standart serbest enerji değişimi (ΔG°) termodinamik parametrelerinin incelenmesi önemlidir. Bu parametreler, K_{aeq} 1/T'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasından belirlenmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 SeO₄²⁻ adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik büyüklükler.

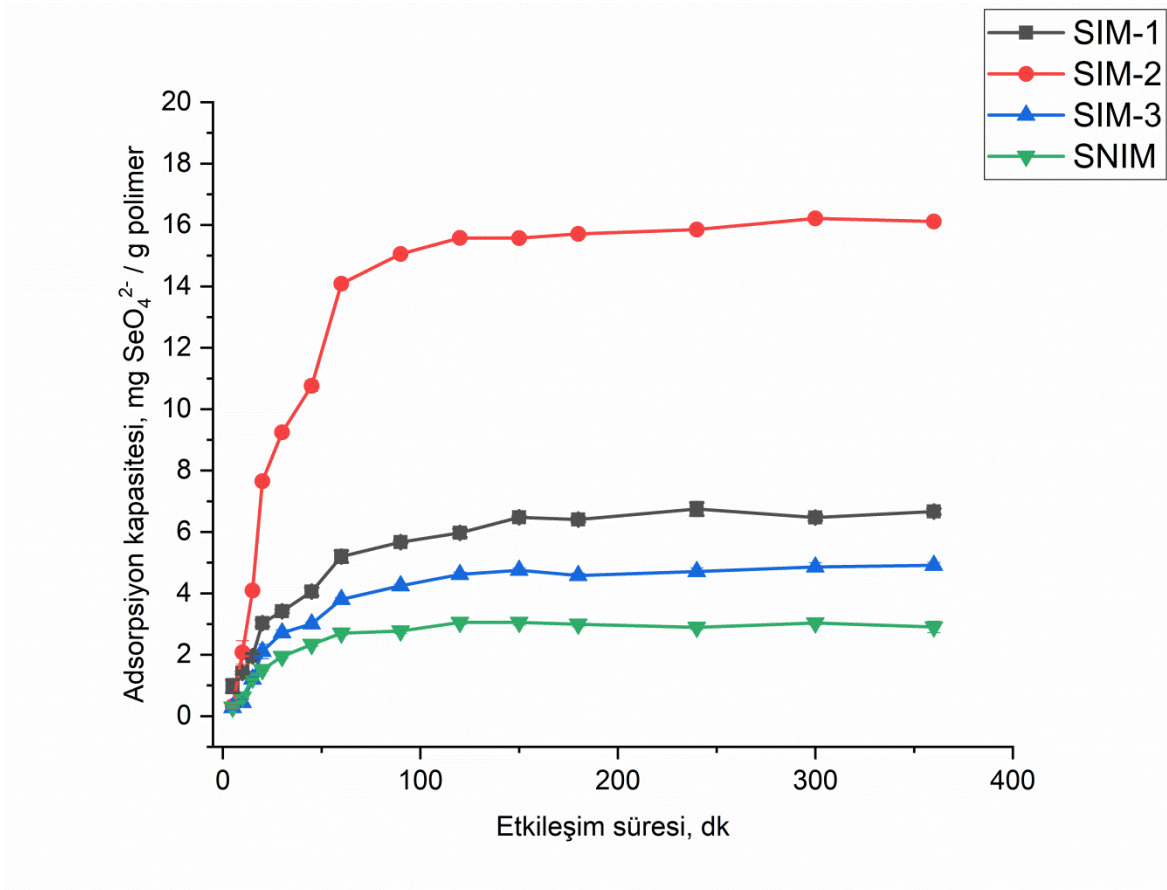
Polimer	ΔG°, kJ/mol			ΔH°, kJ/mol	ΔS°, J/mol.K
	25.0°C	35.0°C	45.0°C		
SIM1	-21.4	-20.5	-19.6	-49.3	-93.5
SIM2	-22.9	-21.3	-19.7	-70.8	-160.6
SIM3	-20.8	-19.9	-19.0	-48.1	-91.5
SNIM	-19.2	-19.1	-18.9	-23.2	-13.3

Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere tüm sıcaklıklarda ΔG° değerlerinin negatif olması, selenatın polimer yüzeyine adsorpsiyonunun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde daha negatif ΔG° değerlerine ulaşılması, selenat adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda daha istemli olduğunun ve polimerlerin selenata olan afinitesinin arttığını göstermektedir. Negatif ΔH° değerine ulaşılması selenatın polimer yüzeyine adsorpsiyonunun ekzotermik olarak gerçekleştiğini gösterirken, bu durum sıcaklık artışı ile azalan selenat adsorpsiyonunu desteklemektedir. SIM-2 polimerinin adsorpsiyon kapasitesi diğer polimerlerden daha yüksek olduğu için beklenildiği gibi ΔH° ve ΔS° değerleri de diğer polimerler için hesaplanan değerlerden daha düşüktür. Ayrıca bu polimer için ΔG° değerinin de daha düşük olması, selenat adsorpsiyonu için SIM-2 polimerinin daha uygun olduğunu göstermiştir. ΔS° değerindeki azalma ise selenat adsorpsiyonu ile düzensizliğin azaldığını göstermiştir. Bu durum, çözültideki serbest selenat iyonlarının yüzeye bağlanması sonucunda düzensizlik azalmasıyla açıklanabilir. Adsorpsiyon türüne, ΔH° değerinin büyüklüğüne bakılarak karar verilebilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında ortaya çıkan ısı 2.1-20.9 kJ/mol olurken, kimyasal adsorpsiyon ısı genellikle 80-200 kJ / mol

aralığındadır. Genel olarak, fiziksel adsorpsiyon için standart serbest enerjinin değişimi -20 ila 0 kJ/mol aralığındadır ve kimyasal adsorpsiyon için -80 ila -400 kJ/mol arasında değişir. Sonuç olarak hesaplanan termodinamik parametreler, selenat adsorpsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

4.7 Kinetik Çalışmalar

Baskılı polimerlerin ve SeO_4^{2-} etkileşim süresinin, SeO_4^{2-} adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.23’de verilmiştir. Tüm polimerler için adsorpsiyon kapasitesi değerleri 100 dakika civarında dengeye gelmiştir. Adsorpsiyonun bu derece hızlı olması MAA- Fe^{+3} ile selenat arasındaki yüksek afiniteden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.23 Etkileşim süresinin baskılanmış kolonların adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi. SeO_4^{2-} derişimi: 10 ppm ; pH: 3.0; Sıcaklık: 25.0°C V: 50.0 mL.

Etkileşim süresi adsorpsiyon basamaklarını belirlemek için önemli bir parametredir. Adsorpsiyon verilerine kinetik modeller uygulanarak adsorpsiyon işlemi boyunca hıza etki eden adsorpsiyon basamakları belirlenmiştir. Bunun için deneysel verilere yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Sıvı çözeltilerde çözünenin adsorpsiyonu için en çok kullanılan eşitlik olan ve Lagergren birinci dereceden hız denklemi olarak da adlandırılan yalancı birinci derece hız denklemi aşağıdaki eşitlikle gösterilir:

$$dq_t/dt = k_1(q_{eq}-q_t) \quad (4.10)$$

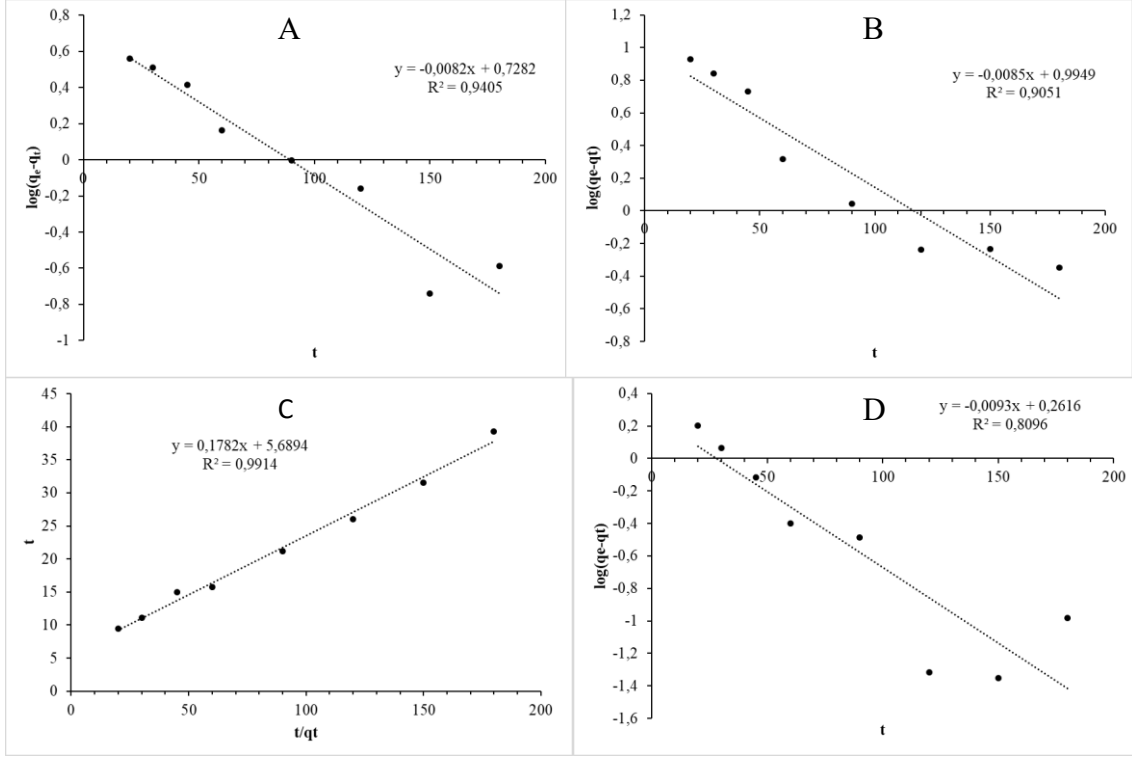
Eşitlikte yer alan k_1 yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini (dk^{-1}), q_t herhangi bir t anındaki adsorpsiyon kapasitesini ve q_e denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. $t = 0$ anında $q_t = 0$ ve $t = t$ anında $q_t = q_t$ sınır koşullarının uygulanması ile integral alınır,

$$\log[q_{eq}/(q_{eq}-q_t)] = (k_1 t)/2.303 \quad (4.11)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik tekrar düzenlenecek olursa;

$$\log(q_{eq}-q_t) = \log(q_{eq}) - (k_1 t)/2.303 \quad (4.12)$$

elde edilir. t 'ye karşı $\log(q_{eq})$ grafiğinin doğrusallığı kinetik modelin uygulanabilirliğinin göstergesidir. $\log(q_{eq})$, t 'ye karşı $\log(q_{eq}-q_t)$ grafiği yalancı birinci-derece kinetiğinin incelenmesini sağlar.



Şekil 4.24 Yalancı-birinci derece adsorpsiyon kinetiği: (A) SIM-1, (B) SIM-2, (C) SIM-3 ve (D) SNIM.

Yalancı-ikinci derece eşitliğinin temeli adsorpsiyon denge kapasitesidir ve aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$dq_t/dt = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (4.13)$$

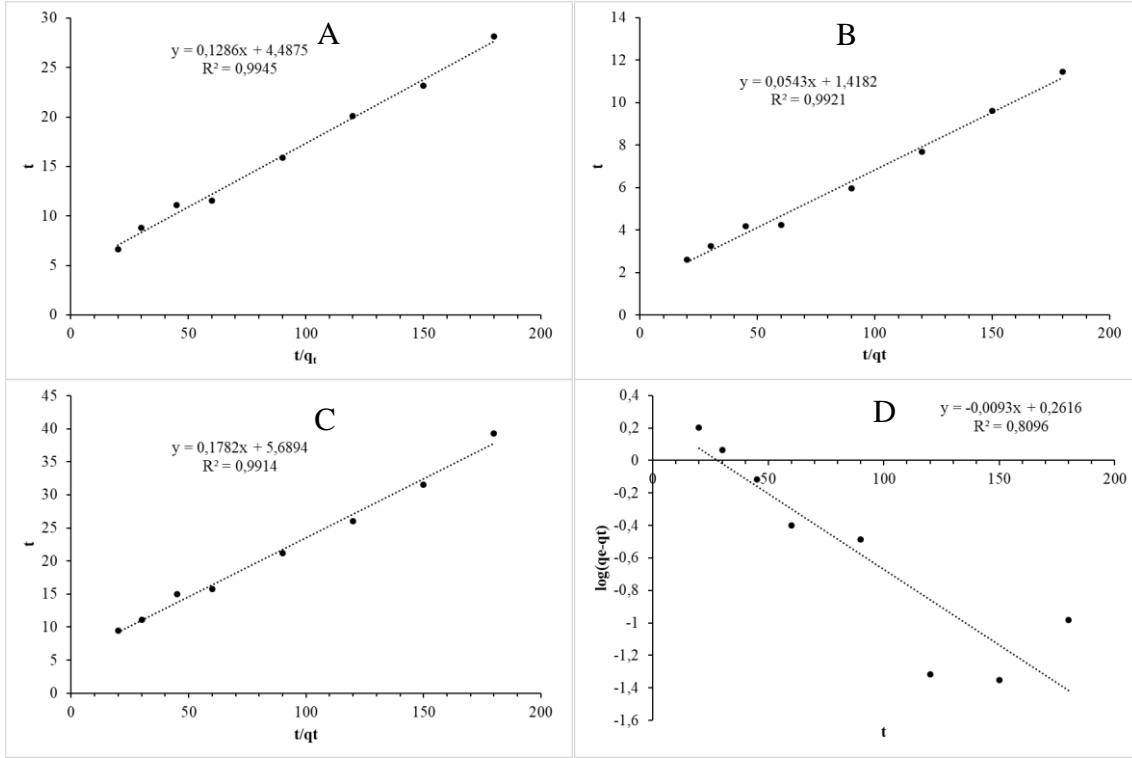
Eşitlikte yer alan k_2 yalancı-ikinci derece hız sabitidir ($g \cdot mg^{-1} \cdot dk^{-1}$). Ayrıca $t = 0$ anında $q_t = 0$ ve $t = t'$ 'de $q_t = q_t$ sınır koşulları ile integral alınırsa,

$$1/(q_{eq} - q_t) = (1/q_{eq}) + k_2 t \quad (4.14)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik tekrar düzenlenecek olursa,

$$(t/q_t) = (1/k_2 q_{eq}^2) + (1/q_{eq})t \quad (4.15)$$

doğrusal haldeki eşitlik ortaya çıkar. t' 'ye karşı t/q_t grafiğinin doğrusal olması halinde ikinci derece kinetik model uygulanabilir olmaktadır. Denge adsorpsiyonu (q_{eq}) ve hız sabiti (k_2) sırasıyla eğimden ve kesim noktasından bulunabilir.



Şekil 4.25 Yalancı-ikinci derece adsorpsiyon kinetiği. (A) SIM-1, (B) SIM-2, (C) SIM-3 ve (D) SNIM.

Analitin kütle transferi ile yüzeye difüzyonu, gözenek içine difüzyon ve adsorpsiyon bölgelerine fiziksel veya kimyasal olarak analitin bağlanması olmak üzere çok adımlı mekanizma ile gerçekleşen adsorpsiyon işlemini yalancı birinci derecede (difüzyon kontrollü) ve yalancı ikinci derece (kimyasal kontrollü) kinetik modelleri açıklamaktadır. Yalancı birinci derecen kinetik model, adsorpsiyon hızını belirleyen basamağın analitin adsorban yüzeyine difüzyonu olduğunu belirtirken, yalancı ikinci dereceden kinetik model, hız belirleyen basamağın analit ile adsorban arasındaki etkileşim olduğunu açıklar. Çizelge 4.6'da, polimerler için hesaplanan pseudo-birinci ve pseudo ikinci derece kinetik model sabitleri verilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen kinetik veriler incelendiğinde, selenat iyonu adsorpsiyonunun polimerik partikül yüzeyine herhangi bir difüzyon kısıtlaması olmaksızın, kimyasal kontrollü gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.6 Selenat adsorpsiyonu için hesaplanan pseudo-birinci ve pseudo-ikinci derece kinetik model verileri.

Polimer	Deneysel	Birinci-dereceden kinetik			İkinci-dereceden kinetik		
	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	k_1 (dk^{-1})	q_{eq} ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2	k_2 ($mgL^{-1} dk^{-1}$)	q_{eq} ($mg \cdot g^{-1}$)	R^2
SIM-1	6.7	1.9×10^{-2}	5.4	0.941	0.06	7.78	0.994

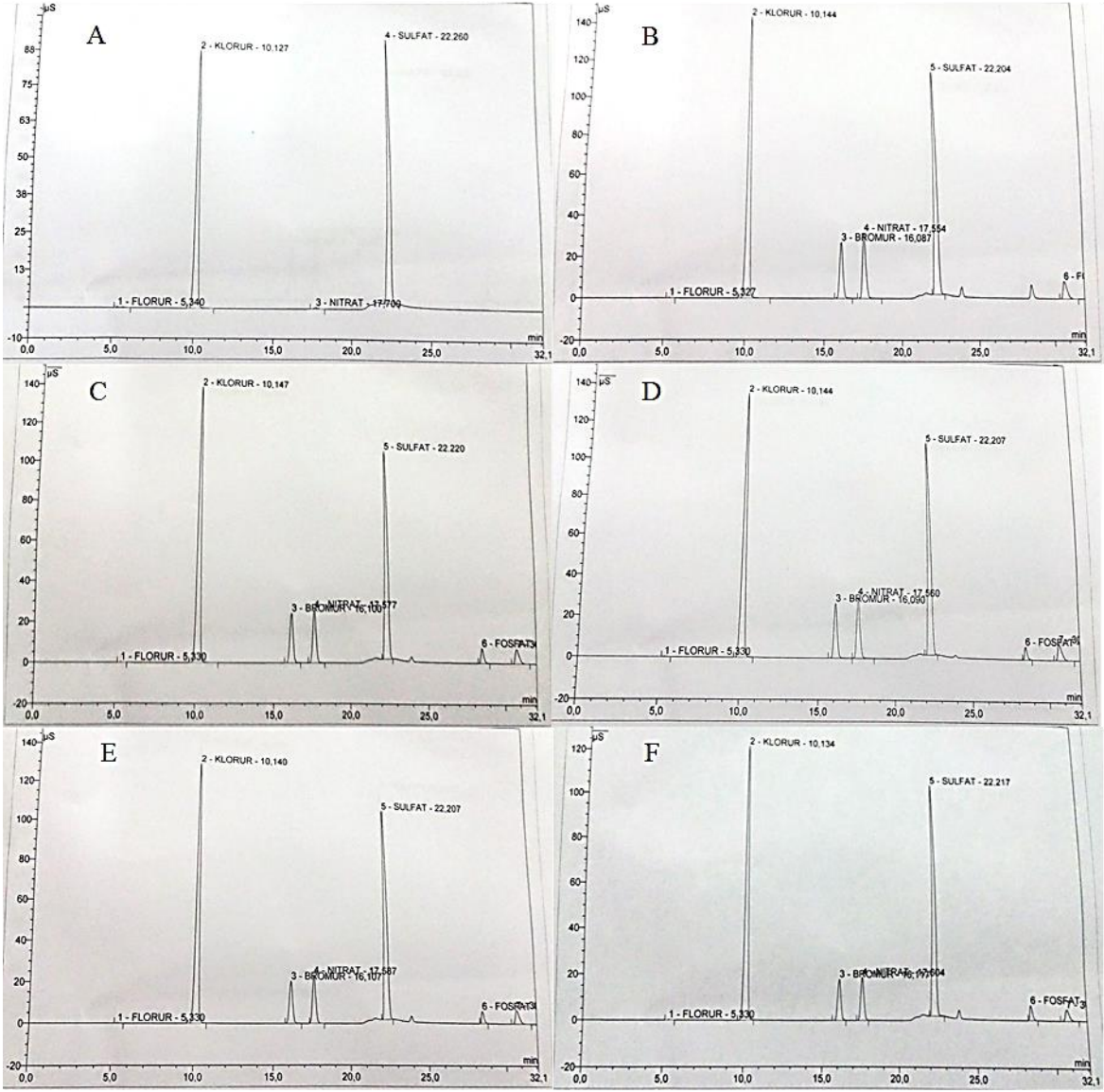
SIM-2	16.2	2.0x10 ⁻²	13.5	0.905	0.05	18.4	0.992
SIM-3	4.8	2.2x10 ⁻²	3.8	0.818	0.07	5.6	0.991
SNIM	2.9	2.1x10 ⁻²	1.8	0.810	0.11	3.5	0.995

4.8 Seçicilik Çalışmaları

Selenat anyonu ile yapısal benzerlikleri bulunan SO₄⁻², PO₄⁻³, Cl⁻, Br⁻, AsO₄⁻³ ve NO₃⁻ anyonları 100 ppm derişiminde, ve SeO₄⁻² derişimi 10 ppm olacak şekilde musluk suyuna ekleme yapılarak seçicilik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çözeltideki anyon derişimleri iyon kromatografi cihazıyla belirlenmiştir. Elde edilen kromatogramlar, Şekil 4.26'de verilmiştir. Çözeltilerdeki anyon derişimlerinin belirlenmesinin ardından, herbir iyon için adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Seçicilik parametreleri (seçicilik sabiti (*k*) ve bağıl seçicilik katsayısı (*k'*) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$k = q_e, \text{ Selenat} / q_{e, \text{ yarışmacı}} \quad (4.16)$$

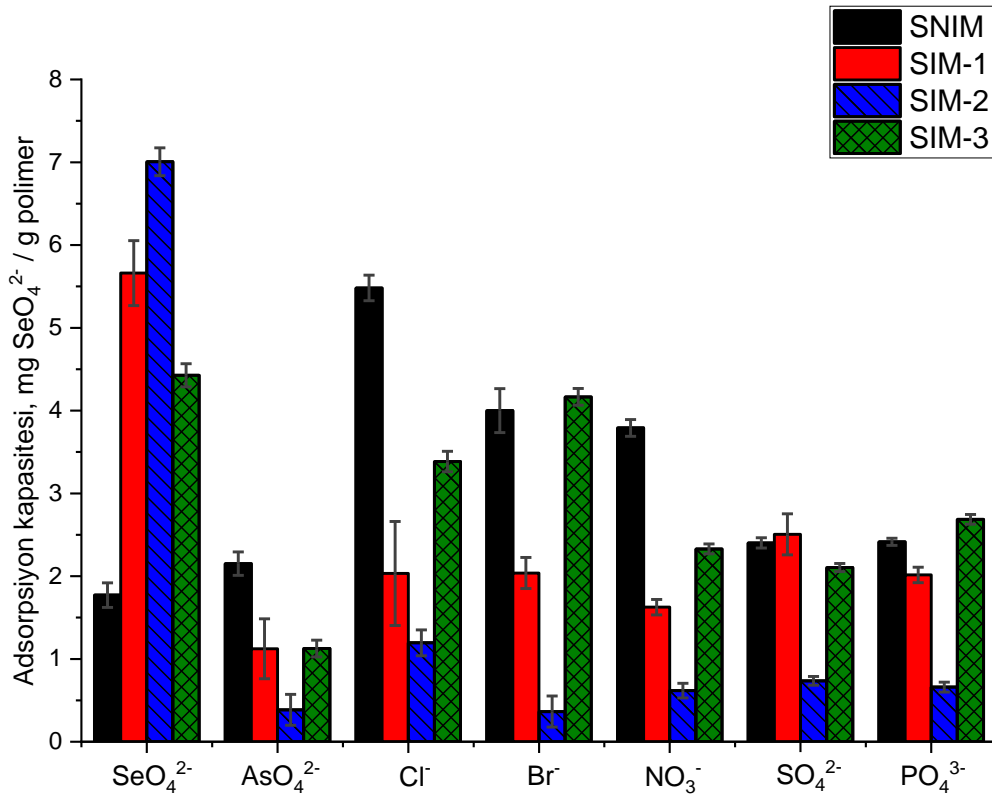
$$k' = k_{\text{baskılanmış}} / k_{\text{baskılanmamış}} \quad (4.17)$$



Şekil 4.26 Musluk suyu örneklerinin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası kromatogramları. (A) musluk suyu; (B) iyonlar ilave edildikten sonra musluk suyu (adsorpsiyon başlangıç çözeltisi); (C) SIM-1 adsorpsiyonu sonrası; (D) SIM-2 adsorpsiyonu sonrası; (E) SIM-3 adsorpsiyonu sonrası ve (F) SNIM adsorpsiyonu sonrası musluk suyu çözeltisi.

Seçicilik çalışmalarında elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.27’de, adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak hesaplanan seçicilik katsayıları ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. İyon adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde baskılanmamış polimerin (SNIM) iyon adsorpsiyon kapasite değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu ve herhangi bir seçicilik göstermediği saptanmıştır. Baskılanmış polimerlerde ise SeO_4^{2-} adsorpsiyon kapasitesinin

diğer anyonlardan daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca diğer iyonları adsorplama kapasitesi oldukça düşükken, SeO_4^{2-} için en yüksek adsorpsiyon kapasitesini SIM-2 polimeri göstermiştir. Seçicilik katsayıları, baskılanmış polimerlerin yarışmacı maddelere karşı hedef molekölü tanıma özelliğini ifade ederken, bağıl seçicilik katsayısı ise baskılanmış polimerin baskılanmamış polimere göre hedef molekölü yarışmacı maddelerden kaç kat daha iyi tanıdığını ifade eder. Baskılama etkinliğini gösteren seçicilik katsayıları incelendiğinde SeO_4^{2-} anyonuna karşı en yüksek seçiciliği SIM-2'nin gösterdiği bulunmuş ve bağıl seçicilik katsayıları SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , Br^- , AsO_4^{3-} ve NO_3^- anyonlarına karşı sırasıyla 22.07, 18.17, 43.45, 24.32, 12.93 ve 14.48 olarak belirlenmiştir. Seçicilik çalışmaları, baskılanmış polimerlerin selenata özgü spesifik kaviteler içerdiğini ve bu kavitelerin yüksek seçicilik sunduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 4.27 Polimerin SeO_4^{2-} ve yarışmacı iyonlara karşı adsorpsiyon kapasiteleri.

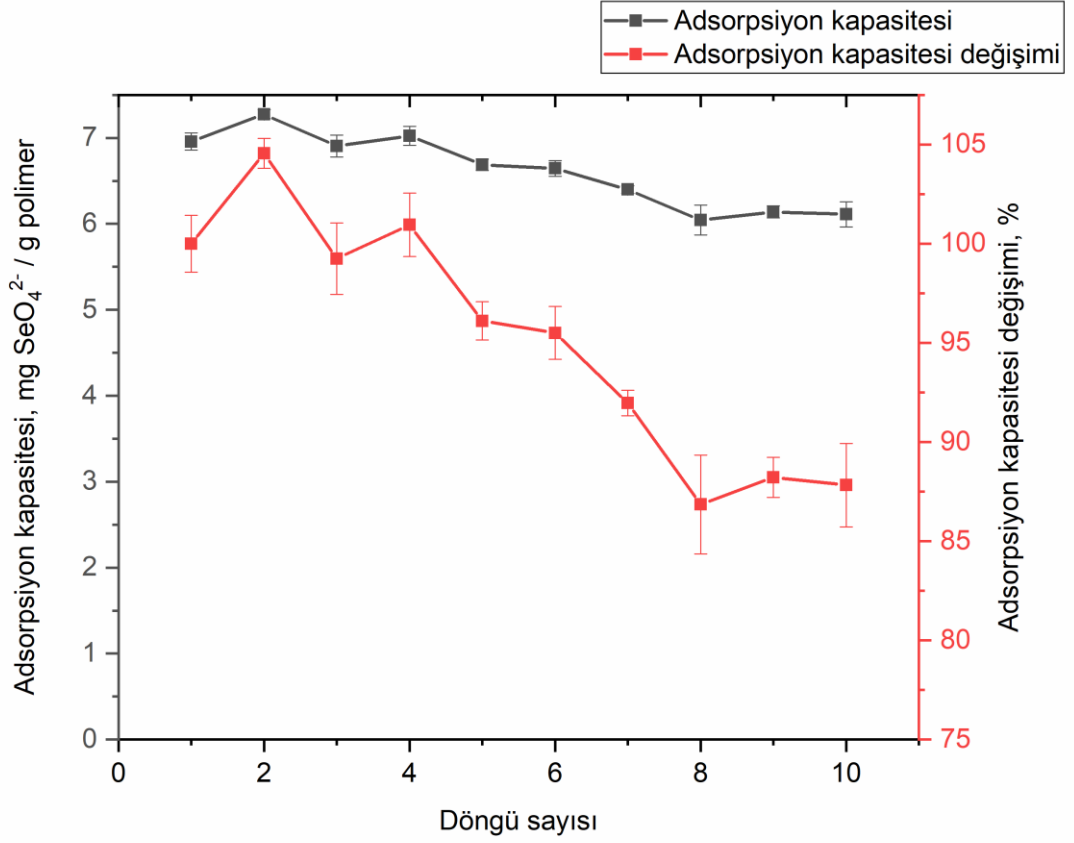
Çizelge 4.7 Polimerler için hesaplanan seçicilik parametreleri.

İyon	q_e	k	k'	Polimer
SeO_4^{2-}	1.77	-	-	SNIM
AsO_4^{3-}	2.15	0.82	-	
Cl^-	5.48	0.32	-	
Br^-	4.00	0.44	-	

NO ₃ ⁻	3.79	0.47	-	
SO ₄ ³⁻	2.40	0.74	-	
PO ₄ ³⁻	2.41	0.73	-	
SeO ₄ ²⁻	5.66	-	-	SIM-1
AsO ₄ ³⁻	1.12	5.04	6.12	
Cl ⁻	2.03	2.78	8.62	
Br ⁻	2.04	2.78	6.27	
NO ₃ ⁻	1.63	3.48	7.46	
SO ₄ ³⁻	2.50	2.26	3.07	
PO ₄ ³⁻	2.02	2.81	3.83	
SeO ₄ ²⁻	7.01	-	-	SIM-2
AsO ₄ ³⁻	0.39	18.16	22.07	
Cl ⁻	1.19	5.87	18.17	
Br ⁻	0.36	19.23	43.45	
NO ₃ ⁻	0.62	11.36	24.32	
SO ₄ ³⁻	0.74	9.53	12.93	
PO ₄ ³⁻	0.66	10.62	14.48	
SeO ₄ ²⁻	4.43	-	-	SIM-3
AsO ₄ ³⁻	1.13	3.93	4.78	
Cl ⁻	3.38	1.31	4.05	
Br ⁻	4.17	1.06	2.40	
NO ₃ ⁻	2.33	1.90	4.07	
SO ₄ ³⁻	2.10	2.11	2.86	
PO ₄ ³⁻	2.69	1.65	2.25	

4.9 Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirliğin İncelenmesi

Baskılanmış polimerlerin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla 10 döngü halinde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları kapsamında, desorpsiyon çözeltisi olarak 0.1 M HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.28'de görüldüğü gibi 10. döngü sonunda adsorpsiyon kapasitesi % 12 oranında azalmıştır. Bu sonuç baskılanmış polimerin tekrar kullanılabilirliğini, yüksek performansla ve düşük maliyetle sulu çözeltilerden SeO₄²⁻ uzaklaştırılması için uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28 Baskılanmış monolitik polimerlerin tekrar kullanılabilirliği. Sıcaklık: 25.0°C; V: 100.0 mL; pH: 3.0; SeO₄²⁻ derişimi: 10 ppm.

5. YORUM

Selenyum, canlı organizmalar için gerekli, biyolojik tolerans aralığı en dar olan yarı metalik bir elementtir. Toprak erozyonu, fosil yakıt yakılması, volkanik aktivite gibi doğal prosesler, endüstriyel ve tarım faaliyetleri ile insan kaynaklı salımlar çevredeki selenyum içeriğinden sorumludurlar. Canlı organizmalar için önemi, yükseltgeme prosesleri sırasında oluşan serbest radikallere karşı hücre korunmasından sorumlu glutation peroksidaz, tiyoredoksin redüktaz ve diğer selenoenzimler için kofaktör olarak yer almasından kaynaklanır. Çeşitli toksik metallere karşı antagonistik etkisi, kardiyovasküler hastalıkları önlemede etkinliği, enfeksiyon ve oksidatif strese karşı vücudu koruması selenyum önemini artıran diğer faktörlerdir.

Selenyum, elementel, selenür, selenat ve selenit olarak inorganik; dimetil diselenür gibi basit organik türler veya selenometiyonin, selenosistein gibi amino asit ve düşük molekül ağırlıklı türler; selenopeptid ve selenoproteinler olarak biyolojik sistemler ve çevresel örneklerde yer alır. Sularda mevcut çözünür formdaki ve organik formlarına göre yaklaşık kırk kat daha toksik olan selenit ve selenat iyonlarının derişiminin belirlenmesi, içme suyu ve gıda zinciri yoluyla organizma tarafından alındığında sağlık yönünden risk kontrolü için önemlidir. Çevre kirliliğinin denetimi açısından selenyum için izin verilen derişim değerinin belirlenmesi gerekir.

Çoklu yükseltgeme basamakları, matris girişimi ve olası buharlaşma nedeniyle çevresel örneklerden selenyum iyon ve bileşiklerinin özütlenmesi ve analizi zordur. Tayin sınırının geliştirilmesi için önderiştirme gereklidir. Bu amaçla katı faz özütleme (SPE), katı faz mikroözütleme, birlikte çöktürme, kriyojenik tutuklama, anyon değışim reçinesi ile özütleme gibi ön işlemler takiben tayin için saptanacak türe bağılı olarak HG-AAS, ICP-MS, NAA, AFS, HPLC, IC, ICP-OES gibi analitik yöntemler kullanılabilir. Yani elektroforetik veya kromatografik bir ayırma tekniğı, selenyuma özgü bir tayin tekniğı ile birleştirilmektedir.

Bu çalışmada selenat iyonu baskılı polimerik tanecikler, SPE adsorbanı olarak sentezlenip, adsorpsiyon performansları incelenmiştir. Yerinde (in situ) polimerizasyon yöntemi ile monolit formunda sentezlenen polimer öğütülerek tanecik formuna dönüştürülmüştür. Bu amaçla MAA-Fe³⁺ fonksiyonel monomer, HEMA komonomer, EGDMA çapraz bağlayıcı, AIBN başlatıcı, ACN ve EtOH porojen-çözücü olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan tanecik boyutu 5-67 µm aralığındadır. Sentezlenen polimerik tanecikler, SEM-EDX, BET analizleri, FTIR ve TGA ile karakterize edilmiştir. Sentez sırasında Fe³⁺ iyonlarının yapıya girdiği EDX ile kanıtlanmış, baskılı ve baskısız partiküller için gözenek içeren yapı morfolojisi SEM mikrografları ile gösterilmiştir. Sentezlenen üç farklı baskılı polimer için yüzey alanları 185.1-193.5 m²/g aralığında değişmiş, ortalama gözenek çapı ise 9.1-11.5 nm aralığındadır. Baskısız partiküller için yüzey alanı 180.9 m²/g ve ortalama gözenek boyutu 13.8 nm'dir. Baskılama işleminin az da olsa yüzey alanında bir artışa yol açtığı ve mevcut gözenek türünün mezogözenek tanımına uyduğu görülmektedir. Yapıda fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, komonomer ve Fe³⁺ bileşenlerine ait karakteristik piklerin varlığı, FTIR spektrumları ile doğrulanmıştır. Baskılı partiküller için 250°C'de başlayan termal bozunma hızının, baskısız partiküllerde 300°C'de başlayan termal bozunma hızından daha yavaş olduğu ve 600°C civarında baskılı polimerler için artan katı içeriğinin daha fazla olduğu yani baskısız türde organik fraksiyon ağırlığının daha fazla olduğu saptanmıştır.

Baskılı ve baskısız partiküllerle, selenat iyonu adsorpsiyonu kesikli düzende incelenmiştir. Bu amaçla sıcaklığı ayarlanabilir inkübatörlü karıştırıcı kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesine farklı parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Optimum pH değeri 3.0'dır. Bu parametredeki değişim, elektrostatik etkileşimler için belirleyicidir. MAA'daki protonlanmış karboksil grupları ile selenat anyonu için etkileşim bu pH değerinde en fazladır. MAA için baskın olan iyonik form, bu bileşenin pKa(4.80) değeri ile uyumludur. Çözelti ve katı faz arasındaki derişim farkının adsorpsiyon için itici güç olduğu bilinmektedir. Selenat içeren sulu çözelti derişimi, 1-500 ppm aralığında değiştirilerek adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. 25.0°C'de pH: 3.0'de, 500 ppm selenat derişimi için SIM-2 kodlu baskılı partiküller için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 133.7 mg SeO₄²⁻/ g polimer olarak saptanmıştır. SIM-1, SIM-3 ve SNIM için saptanan adsorpsiyon kapasiteleri ise sırası ile 93.3, 81.0 ve 32.5 mg SeO₄²⁻/ g polimerdir. Sıcaklık etkisi, 25.0°C, 35.0°C ve 45.0°C değerleri için araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi

tüm partiküller için 25.0°C olarak saptanmış, artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorpsiyonda artan sıcaklıkla etkileşim kuvvetinin azaldığı iyonik ve hidrojen bağı oluşumu gibi kovalent olmayan etkileşimlerin varlığını ve çalışmada hedef alınan, metal iyonlarının aracılık ettiği koordinatif bağ oluşumu için, belirlenen sıcaklığın uygun olduğu sonucunu ortaya koymuştur. İyonik şiddet etkisi için NaCl tuzu seçilmiş ve 0.01 M, 0.001 M ve 0.0001 M derişimlerinde çalışılmıştır. Artan iyonik şiddet ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması, baskılı partiküller ile kalıp iyonu arasındaki elektrostatik çekimi, tuz iyonlarının perdeleme etkisi sonucu azaltması olarak açıklanabilir.

Farklı sıcaklıklarda yürütülen adsorpsiyon çalışmaları için Langmuir, Freundlich, Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmış ve adsorpsiyon verileri için en uygun modelin eş enerjili bağlanma konumları olan, lateral etkileşimin olmadığı, tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlayan Langmuir modeline uyduğu saptanmıştır. İncelenen tüm koşullarda ΔG değerinin negatif olması prosesin kendiliğinden olabilirliliğinin bir kanıtıdır, ΔH değerinin negatif, ΔS değerinin negatif olması ise prosesin kendiliğinden olabilirliliğinde entalpi değişim faktörünün baskın olduğunu göstermektedir. Etkileşim süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelenmesinde, baskılı ve baskısız tüm partiküller için yaklaşık 100 dakikada dengeye varıldığı saptanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin kinetik analizi için pseudo 1. derece, pseudo 2. derece modelleri uygulanmış ve adsorpsiyonun herhangi bir difüzyon kısıtlaması olmaksızın kimyasal kontrolle gerçekleştiği pseudo 2. derece modeline uyduğu saptanmıştır.

Desorpsiyon ajanı olarak 0.1 M HNO₃ kullanılmıştır. Ardışık on adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünü takiben orijinal adsorpsiyon kapasitesindeki düşme, %12 oranındadır. Tekrar kullanılabilirliğe ait bu sonuç sentezlenen baskılı adsorbanın analite karşı yüksek afinitesi olduğu ve ekonomik kullanım potansiyeline sahip olduğunun bir göstergesidir.

Seçicilik çalışmaları için musluk suyuna eklenen belirli derişimdeki selenat ve arsenat anyonları ICP-MS, sülfat, fosfat, klorür, bromür ve nitrat anyonları ise iyon kromatografisi ile saptanmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen kromatogramlardan hesaplanan seçicilik katsayıları incelendiğinde SeO₄⁻² anyonuna karşı en yüksek seçiciliği SIM-2 kodlu

baskılı partiküller göstermiş ve bağıl seçicilik katsayıları SO_4^{-2} , PO_4^{-3} , Cl^- , Br^- , AsO_4^{-3} ve NO_3^- anyonlarına karşı sırasıyla 22.07, 18.17, 43.45, 24.32, 12.93 ve 14.48 olarak belirlenmiştir. Seçicilik çalışmaları, baskılanmış polimerlerin selenata özgü spesifik kaviteler içerdiği ve bu kavitelerin yüksek seçicilik sunduğunu göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] K. A. Francesconi, Selenium Metabolites in Urine: A Critical Overview of Past Work and Current Status, *Clinical Chemistry* 50:12, pp. 2240-2253, 2004.
- [2] Y. Mehdi, J. L. Hornick, L. Istasse ve I. Dufrasne, Selenium in the Environment, Metabolism and Involvement in Body Functions, *Molecules*, cilt 18, pp. 3292-3311, 2013.
- [3] M. A. A. Rajalakshmi, Optical properties of selenium nanoparticles dispersed in polymer, *Solid State Communications*, cilt 110, pp. 3292-3311, 1999.
- [4] C. Reilly, *Selenium in Food and Health*, Springer, 2006.
- [5] S. Kumar, Synthesis and characterisation of selenium nanowires using template synthesis, *Journal of Experimental Nanoscience*, cilt 4, pp. 341-346, 2009.
- [6] L. C. Tan, Y. V. Nancharaiah, E. D. van Hullebusch ve P. N. Lens, Selenium: environmental significance, pollution, and biological treatment technologies, *Biotechnology Advances*, cilt 34, no. 5, pp. 886-907, 2016.
- [7] D. Mazej, I. Falnoga ve V. Stibilj, Selenium Determination In Whole Blood, Plasma And Selenoprotein P By Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry, *Acta Chim. Slov.*, cilt 50, pp. 185-198, 2003.
- [8] R. Lubinski, J. S. Edmonds, K. T. Suzuki ve P. C. Uden, Species-selective determination of selenium compounds in biological materials, *Pure and Applied Chemistry*, cilt 72, no. 3, p. 447-461, 2000.
- [9] M. S. Brodowska, M. Kurzyna-Szklarek ve M. Haliniarz, Selenium in the environment, *Journal of Elementology*, cilt 21, no. 4, pp. 1173-1185, 2016.
- [10] M. Puccinelli, F. Malorgio ve B. Pezzarossa, Selenium Enrichment of Horticultural Crops, *Molecules*, cilt 22, p. 933, 2017.
- [11] V. Chand ve S. Prasad, Trace determination and chemical speciation of seleniyum in environmental water samples using catalytic kinetic spectrophotometric method, *Journal of Hazardous Materials*, cilt 165, pp. 780-788, 2009.
- [12] V. R. Preedy ve R. R. Watson, *Reviews in food and nutrition toxicity*, CRC Press, 2005.
- [13] D. Peak, Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water

- interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, cilt 303, pp. 337-345, 2006.
- [14] Selenium in drinking water, WHO/HSE/WSH/10.01/14, 2011.
- [15] V. Preedy, *Selenium: Chemistry, Analysis, Function And Effects*, The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [16] Y. Ogra, Y. Ogihara ve Y. Anan, *Metallomics*, cilt 9, pp. 61-68, 2017.
- [17] M. Kieliszek, S. Blazejak ve A. Bzducha-Wrobel, *Influence of Selenium Content in the Culture Medium on Protein Profile of Yeast Cells Candida utilis ATCC 9950*, *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2015.
- [18] M. Kieliszek ve S. Blazejak, *Current Knowledge on the Importance of Selenium in Food for Living Organisms: A Review*, *Molecules*, cilt 21, no. 5, 2016.
- [19] M. E. Monero, C. Perez-Conde ve C. Camara, *Speciation of inorganic selenium in environmental matrices by flow injection analysis-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. Comparison of off-line, pseudo on-line and on-line extraction and reduction methods*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, no. 6, 2000.
- [20] M. Roman, P. Jitaru ve C. Barbante, *Selenium biochemistry and its role for human health*, *Metallomics*, cilt 6, pp. 25-54, 2014.
- [21] C. Ip, *Lessons from Basic Research in Selenium and Cancer Prevention*, *The Journal of Nutrition*, cilt 128, no. 11, pp. 1845-1854, 1998.
- [22] C. H. Latorre, J. B. Garcia, S. G. Martin ve R. M. P. Crecente, *Solid phase extraction for the speciation and preconcentration of inorganic selenium in water samples: A review*, *Analytica Chimica Acta*, cilt 804, pp. 37-49, 2013.
- [23] F. A. Bertolino, A. A. J. Torriero, E. Salinas, R. Olsina, L. D. Martinez ve J. Raba, *Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated carbon*, *Analytica Chimica Acta*, cilt 572, no. 1, pp. 32-38, 2006.
- [24] T. Nishimura, H. Hashimoto ve M. Nakayama, *Removal of Selenium(VI) from Aqueous Solution with Polyamine-type Weakly Basic Ion Exchange Resin*, *Journal Separation And Technology*, cilt 43, no. 14, 2007.
- [25] L. A. Richards, B. S. Richards ve A. I. Schafer, *Renewable energy powered membrane technology: Salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/reverse osmosis*, *Journal of Membrane Science*, cilt 369, no. 1-2, pp. 188-195, 2011.

- [26] M. Ghaedi, A. Shokrollahi, M. Montazerzohori, F. Marahel ve M. Soylak, Development of a flotation method for preconcentration-separation of trace amounts of some metal ions in plant tissues prior to their FAAS determinations, *Quimica Nova*, cilt 33, no. 2, pp. 404-410, 2010.
- [27] P. M. Bersier, J. Howell ve C. Bruntlett, Tutorial review. Advanced electroanalytical techniques versus atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental analysis, *Analyst*, cilt 119, no. 2, pp. 219-232, 1994.
- [28] M. Tuzen, K. O. Saygı ve M. Soylak, Separation and speciation of selenium in food and water samples by the combination of magnesium hydroxide coprecipitation-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination, *Talanta*, cilt 71, pp. 424-429, 2007.
- [29] Y. J. Li, B. Hu, M. He ve G. Xiang, Simultaneous speciation of inorganic selenium and antimony in water samples by electrothermal vaporization, inductively coupled plasma mass spectrometry following cloud point extraction, *Water Research*, cilt 42, no. 4-5, pp. 1195-1203, 2008.
- [30] A. E. Kleckner, E. Kakouros ve A. R. Steward, A practical method for the determination of total selenium in environmental samples using isotope dilution-hydride generation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Limnology and Oceanography Methods*, cilt 15, pp. 363-371, 2017.
- [31] M. Wiesner-Reinhold, M. Schreiner, S. Baldermann, D. Schwarz, F. S. Hanschen, A. P. Kipp, D. D. Rowan, K. L. Bentley-Hewitt ve M. J. McKenzie, Mechanisms of Selenium Enrichment and Measurement in Brassicaceous Vegetables, and Their Application to Human Health, *Frontiers in Plant Science*, cilt 8, p. 1365, 2017.
- [32] A. R. Türker, Separation, preconcentration, and speciation of metal ions by solid phase extraction, *Journal of Separation and Purification Reviews*, cilt 41, no. 3, pp. 169-206, 2012.
- [33] M. Pettine, T. J. McDonald, M. Sohn, G. A. Anquandah, R. Zboril ve V. K. Sharma, A critical review of selenium analysis in natural water samples, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, cilt 5, pp. 1-7, 2015.
- [34] K. Smith, Trace minerals in foods, CRC Press, 1988.
- [35] C. Branger, W. Meouche ve A. Margailan, Recent advances on ion-imprinted polymers, *Reactive and Functional Polymers*, cilt 73, no. 6, pp. 859-875, 2013.
- [36] J. Fu, L. Chen, J. Li ve Z. Zhang, Current status and challenges of ion imprinting, *Journal of Materials Chemistry A*, cilt 3, pp. 13598-13627, 2015.

- [37] F. Shakerian, K.-H. Kim, E. Kwon, J. E. Szulejko, P. Kumar, S. Dadfarnia ve A. M. Shabani, *Advanced polymeric materials : Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, cilt 83, pp. 55-69, 2016.
- [38] G. T. Prasada Rao, R. Kala ve S. Saniel, *Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics*, *Analytica chimica Acta*, cilt 578, no. 2, pp. 105-116, 2006.
- [39] E. Tamahkar ve A. Denizli, *Metal Ion Coordination Interactions for Biomolecule Recognition: A Review*, *Hittite Journal of Science and Engineering*, cilt 1, no. 1, pp. 21-26, 2014.
- [40] S. Daniel, P. P. Rao ve T. P. Rao, *Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium(II) ion imprinted polymer materials*, *Analytica Chimica Acta*, cilt 536, no. 1-2, pp. 197-206, 2005.
- [41] W. Meouche, C. Branger, I. Beurroies, R. Denoyel ve A. Morgaillan, *Inverse Suspension Polymerization as a New Tool for the Synthesis of Ion-Imprinted Polymers*, *Macromolecular Rapid Communications*, cilt 33, no. 10, pp. 928-932, 2012.
- [42] N. Perez-Moral ve A. G. Mayes, *Direct rapid synthesis of MIP beads in SPE cartridges*, *Biosensors and Bioelectronics*, cilt 21, no. 9, p. 1798803, 2006.
- [43] C. Alvarez-Lorenzo ve A. Concheiro, *Molecularly Imprinted Polymers as Components of Drug Delivery Systems*, *Handbook of molecularly imprinted polymers*, 2013.
- [44] K. Mosbach ve O. Ramstrom, *The Emerging Technique of Molecular Imprinting and Its Future Impact on Biotechnology*, *Bio/Technology*, cilt 14, pp. 163-170, 1996.
- [45] G. Wulff ve K. Knorr, *Stoichiometric noncovalent interaction in molecular imprinting*, *Bioseparation*, cilt 10, no. 6, pp. 257-276, 2001.
- [46] B. Osman, E. T. Özer, E. Demirbel, Ş. Güçer ve N. Beşirli, *Synthesis and characterization of L-tryptophan containing microbeads for removal of dimethyl phthalate from aqueous phase*, *Separation and Purification Technology*, cilt 109, pp. 40-47, 2013.
- [47] A. Speltini, A. Scalabrini, F. Maraschi, M. Sturini ve A. Profumo, *Newest applications of molecularly imprinted polymers for extraction of contaminants from environmental and food matrices: A review*, *Analytica Chimica Acta*, cilt 974, pp. 1-26, 2017.

- [48] Xue, Y. Qin, J. Wang, J. Qiu, X. Wu, Y. Zheng ve Q. Wang, Plasma pharmacokinetics of melamine and a blend of melamine and cyanuric acid in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Toxicol. Pharmacol.*, pp. 93-97, 2010.
- [49] D. R. Kryscio ve N. A. Peppas, Mimicking biological delivery through feedback-controlled drug release systems based on molecular imprinting, *Alche Journal*, cilt 55, no. 6, pp. 1311-1324, 2009.
- [50] J. Tan, Z. T. Jiang, R. Li ve X. P. Yan, Molecularly imprinted monoliths for sample treatment and separation, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, cilt 39, pp. 207-217, 2012.
- [51] E. L. Pfau Miller, M. L. Paulemond, C. M. Dupper ve D. S. Hage, Affinity monolith chromatography: a review of principles and recent analytical applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, cilt 405, no. 7, pp. 2133-2145, 2013.
- [52] P. G. Wang, *Monolithic Chromatography and Its Modern Applications*, 2010.
- [53] A. Tiwari ve L. Uzun, *Advanced Materials Series, Advanced Molecular Imprinting Materials*, Scrivener Publishing, Wiley, 2017.
- [54] N. Bleiman ve Y. G. Mishael, Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan-clay composites and oxides: batch and column tests, *Journal of Hazardous Materials*, cilt 183, no. 1, pp. 590-595, 2010.
- [55] O. Y. Bakather, A. K. Fard, M. Khraisheh, M. S. Nasser, M. A. Atieh ve İhsanullah, Enhanced Adsorption of Selenium Ions from Aqueous Solution Using Iron Oxide Impregnated Carbon Nanotubes, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2017.
- [56] J. Kim ve H. B. Lim, Separation of selenite from inorganic selenium ions using TiO₂ magnetic nanoparticles, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, cilt 34, no. 11, pp. 3362-3366, 2013.
- [57] C. Huang, B. Hu, M. He ve J. Duan, Organic and inorganic selenium speciation in environmental and biological samples by nanometer-sized materials packed dual column separation/ preconcentration on-line coupled with ICP-MS, *Journal of mass spectrometry*, cilt 43, pp. 306-345, 2008.
- [58] C. Huang, W. Xie, X. Liu, J. Zhang, H. C. Xu, X. Li ve Z. Liu, Highly sensitive method for speciation of inorganic selenium in environmental water by using mercapto-silica-Fe₃O₄ nanoparticles and ICP-MS, *Analytical Methods*, cilt 4, no. 11, pp. 3824-3829, 2012.
- [59] X. S. Wei, Y. W. Wu, L. J. Han, J. Guo ve H. Sun, Speciation of inorganic selenium in environmental water samples by inductively coupled plasma optical emission

spectrometry after preconcentration by using a mesoporous zirconia coating on coal cinder, *Journal of Separation Science*, cilt 37, no. 16, pp. 2260-2267, 2014.

- [60] H. Asiabi, Y. Yamini ve M. Shamsayei, Highly selective and efficient removal of arsenic (V), chromium (VI), and selenium (VI) oxyanions by layered double hydroxide intercalated with zwitterionic glycine, *Journal of Hazardous Materials*, cilt 339, pp. 239-247, 2017.
- [61] M. Chen ve M. An, Selenium adsorption and speciation with Mg-FeCO₃ layered double hydroxides loaded cellulose fibre, *Talanta*, cilt 95, pp. 31-35, 2012.
- [62] C. Shi, G. S. Ding, A. N. Tang ve Y. Y. Qiao, Synthesis and evaluation of ion-imprinted sol-gel material of selenite, *Analytical Methods*, pp. 1658-1664, 2017.
- [63] R. Awual, M. Hasan, T. Yaita ve T. Ihara, Mesoporous silica based novel conjugate adsorbent for efficient Se (IV) detection and removal from water, *Microporous and Mesoporous Materials*, cilt 197, pp. 331-338, 2014.
- [64] A. Bidari, E. Jahromi, Y. assadi, M. Reza ve M. Hossei, Monitoring of selenium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction followed by iridium-modified tube graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, cilt 87, no. 1, pp. 6-12, 2007.
- [65] L. D. Mafu, B. B. Mamba ve T. M. Msagati, Synthesis and characterization of ion imprinted polymeric adsorbents for the selective recognition and removal of arsenic and selenium in wastewater samples, *Journal of Saudi Chemical Society*, cilt 20, no. 5, pp. 594-605, 2016.
- [66] M. Khajeh, Y. Yamini, E. Ghasemi, J. Fasihi ve M. Shamsipur, Imprinted polymer particles for selenium uptake: Synthesis, characterization and analytical applications, *Analytica Chimica Acta*, cilt 581, no. 2, pp. 208-213, 2007.
- [67] G. C. de Lima, A. C. do Lago, A. A. Chaves, P. S. Fadini ve P. O. Luccas, Determination of selenium using atomically imprinted polymer (AIP) and hydride generation atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, cilt 768, pp. 35-40, 2013.
- [68] H. Peng, N. Zhang, M. He, B. Chen ve B. Hu, Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS, *Talanta*, cilt 131, pp. 266-272, 2015.
- [69] H. Erdoğan, Ö. Yalçinkaya ve A. R. Türker, Speciation of inorganic selenium by solid phase extraction using nanozirconium oxide / boron oxide composite material,

Turkish Journal of Chemistry, cilt 40, pp. 772-783, 2016.

- [70] S. Goldberg ve R. A. GLAUBIG, Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil Selenium, Published in Soil Sci. Soc. Am. J. , cilt 52, pp. 954-958, 1988.
- [71] C. Y. Abasi, A. A. Abia ve J. C. Igwe, Adsorption of Iron(III), Lead(II) and Cadmium(II) Ions by Unmodified Raphia Palm (*Raphia hookeri*) Fruit Endocarp, Environmental Research Journal, cilt 5, no. 3, pp. 104-113, 2011.
- [72] İ. Tosun, Amonium Removal from Aqueous Solitions by Clinoptilolite: [115] Determination of Isotherms and Thermodynamic Parameters and Comparison of Kinetics by the Double Exponential Model and Conventional Kinetic Models, Int. J. Environ. Res. Public Health , cilt 9, pp. 970-984, 2012.
- [73] J. Kabuba ve A. Mulaba-Babibiandi, Thermodynamics of Adsorption Floride, Bromide and Iodide ions by an activated zeolite, International Conference on Chemical, Mining and Metallurgical Engineering (CMME'2013) , pp. 27-28, 2013.
- [74] V. Karakoç, Arsenik Baskılanmış Nanopartiküllerle Çevre Sularından Arsenik Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.
- [75] R. Üzek, Bisfenol A Tanıma Bölgelerine Sahip Moleküler Baskılanmış Polimerik Kartuşların Ve Sensör Sisteminin Geliştirilmesi., Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2017.
- [76] F. Haghseresht ve G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, Energy & Fuels, cilt 12, no. 6, pp. 1100-1107, 1998.
- [77] J. Bockris, A. Reddy ve M. Gamboa-Aldeco, Modern Chemistry 2A: Fundamentals of Electrodeics, New York, Academics/Plenum Publishers Kluwer, 2000.
- [78] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj ve J. Yi, Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method, Environmental science & technology, cilt 38, no. 3, pp. 924-931, 2004.
- [79] Y. Liu, Some consideration on the Langmuir isotherm equation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, cilt 274, no. 1, pp. 34-36, 2006.
- [80] K. V. Kumar ve A. Kumaran, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, Biochem. Eng. J. , cilt 27, pp. 83-93, 2005.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/~~DOKTORA~~ TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih:12/02/2019

Tez Başlığı / Konusu: SELENYUM BASKILI MİKROPARTİKÜL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 80 sayfalık kısmına ilişkin, 06/02/2019 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

12/02/2019

Adı Soyadı: Aysun Eda AKTÜRK
Öğrenci No: N18128533
Anabilim Dalı: KİMYA
Programı: TEZLİ YÜKSEK LİSANS
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Serap ŞENEL

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Aysun Eda AKTÜRK

Doğum Yeri: Erzincan

Medeni Hali: Bekar

E-posta: aysunedaakturk@gmail.com

Eğitim

Lisans: Ankara Üniversitesi

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, orta seviye

İş Deneyimi

Aktürk Ar-Ge Ve Savunma Teknolojileri (Kurucu Ortak) 2018-

Çağ Kozmetik (Mesul Müdür) 2016-

3G Bitkisel Kozmetik (Mesul Müdür) 2017-

Deneyim Alanları

Moleküler baskılama, adsorpsiyon, aktif karbon

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar