



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ NESİL METAL BASKILANMIŞ
NANOKOMPOZİT KATI DESTEK SENTEZİ VE BU
KATI DESTEKLERİN METAL İYONUNA OLAN
İLGİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

ALİYE GÖK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2014

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ NESİL METAL BASKILANMIŞ
NANOKOMPOZİT KATI DESTEK SENTEZİ VE BU
KATI DESTEKLERİN METAL İYONUNA OLAN
İLGİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ALİYE GÖK

Bu tez,
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2014

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Aliye GÖK tarafından hazırlanan “YENİ NESİL METAL BASKILANMIŞ NANOKOMPOZİT KATI DESTEK SENTEZİ VE BU KATI DESTEKLERİN METAL İYONUNA OLAN İLGİSİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı bu tez, jürimiz tarafından 30 /04/ 2014 tarihinde **oy birliği** ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yar. Doç. Dr. Muharrem KARABÖRK (DANIŞMAN)
Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Muhsin EZER (ÜYE)
Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yar. Doç. Dr. Yakup CUCİ (ÜYE)
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof.Dr Hakkı ALMA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

ALİYE GÖK

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı (KSÜ BAP) tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 2013/1_6-YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**YENİ NESİL METAL BASKILANMIŞ NANOKOMPOZİT KATI DESTEK
SENTEZİ VE BU KATI DESTEKLERİN METAL İYONUNA OLAN İLGİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİYE GÖK

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, Pb(II) iyonlarını tanıyan iyon belleklere sahip, polimerik tabanlı Pb(II) baskılanmış yeni katı destekler geliştirilerek, bu katı desteklerde yer alan Pb(II) belleklerin Pb(II) iyonlarını bağlayabilme ve seçebilme özelliklerinin ortaya konulması ile bu katı desteklerin analitik uygulamalardaki etkinliğinin araştırılmasıdır. Bu çalışmanın ilk aşamasında 4-vinilpidin kalıp iyon olan Pb(II) ile etkileştirilerek, $[Pb(VP)_6]^{2+}$ ön kompleksi hazırlanmıştır. Sentezlenen ön kompleks kullanılarak Pb(II) baskılanmış poli[4-VP- Pb(II)-PQS] polimerik kuartamin simektit nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonra bu yapılardan, kalıp Pb(II) iyonu 4 M HNO₃ ile uzaklaştırılmış ve Pb(II) iyonunu tanıyan bağlama bölgelerine sahip katı destek elde edilmiştir.

İkinci aşamada; bu katı desteğin yapısı karakterizasyon çalışmalarıyla doğrulanmış ve bu desteklerin Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliği, adsorpsiyon izotermi, diğer iyonlarında bulunduğu ortamda Ni(II), Co(II), Al(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarına seçicilikleri ortaya konularak karşılaştırılmıştır.

Son aşamada ise; katı desteklerin analitik uygulamalarda kullanılmasına yönelik olarak sulu çözeltilerdeki Pb(II) iyonunun Pb(II) belleklere sahip katı desteklerle kesikli sistemlerde ön deriştirme yöntemiyle tayin performansı incelenmiştir.

Sentezlenen bu yapıların karakterizasyonunda FTIR, elementel analiz, taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışınları difraktometresi (XRD), yüzey alanı ölçümleri, tekrarlanabilirlik çalışması ve şişme testi gibi yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca yapıların Adsorpsiyon – Desorpsiyon çalışmaları için ICP-OES cihazı kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Moleküler baskılanmış polimerler, İyon baskılanmış polimerler, Nanokompozit, Kurşun, Organokil, Katı- faz ekstraksiyonu.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, 30/04/2014

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Muharrem KARABÖRK

Sayfa Sayısı: 96

A NOVEL METAL IMPRINTING SOLID PACKET OF SYNTHESIS AND RESEARCH OF THEIR AFFINITY TO METAL ION

(M.Sc. THESIS)

SUMMARY

The aim of this study is the improving of a novel solid packet which based on imprinted polimer and also has memory to recognise Pb(II) ions. Moreover, the exhibition of binding ability of Pb(II) ion-imprinted nano-composite to Pb(II) ions and the observation of these solid- packets in analytic applications.

In the first place of these study; 4-vinylpyridine was reacted with Pb(II) template ion to produced $[Pb(VP)_6]^{2+}$ as a front complex was prepared. The synthesis of smectite quarte of polymeric nanocomposite was carried out by usage of $[Pb(VP)_6]^{2+}$. After that, Pb(II) template ions were removed from complex by washing with 4 M HNO₃ solution. Thus, we obtained a solid packet which has a binding sites to recognise Pb(II) ions.

In the second place; the structure of solid packet was proved with various characterization studies. For instance, availability in the processes of adsorption-desorption, adsorption isotherms, selectivity in the presence of other ions such as, Ni(II), Co(II), Al(II), Zn(II) and Cu(II) have been compared.

In the last place; the determination attitude of these solid packets which has a binding sites to recognise Pb(II) ions in aqueous solution was investigated by preconcentration method which also help to figure out their usage performance in analytical applications.

In the characterization of these synthesized structures FTIR, SEM, swelling test, surface and elemental analysis techniques were used. The ICP-OES devices also used for adsorption- desorption of applications.

Key Words: Molecular-Imprinted Polymer, Ion- Imprinted polymer , nane-composites, lead, organoclays, solid phase extraction.

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam Graduate School Natural and Applied Sciences
Chemstry : 30/04/2014

Supervisor: Yrd.Doç.Dr.Muharrem KARABÖRK

Page Number: 96

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tezimin bütün aşamaları boyunca, büyük bir ilgi ve titizlikle çalışmalarına yön veren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Sayın Yard. Doç. Dr. Muharrem KARABÖRK'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bana bilimsel ve teknik konularda desteklerini esirgemeyen başta Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet TÜMER hocam olmak üzere bölüm hocalarıma ve üniversitemizin değerli hocalarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşım Fatih Tunahan YILMAZ'a ve Aysel EREN'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen, bugünlere gelmeme vesile olan saygıdeğer anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim sırasında 2013/1-6YLS projesi ile tez çalışmalarına destek sağlayan Üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

ALİYE GÖK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜRLER.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IX
TABLolar VE ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ağır Metaller.....	7
1.2. Kurşun.....	7
1.2.2. Kurşun elementinin doğada ve insan vücudunda bulunuşu.....	9
1.2.2.1. Kurşun elementinin doğada bulunuşu.....	9
1.2.2.2. Kurşun elementinin insan vücudunda bulunuşu.....	10
1.2.3. Kurşun elementinin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri.....	13
1.2.3.1. Kurşun elementinin çevre üzerine etkileri.....	13
1.2.3.2. Kurşun elementinin insan sağlığı üzerine etkileri.....	16
1.2.3.2.1. Kurşun elementinin alerjik etkileri.....	16
1.2.3.2.2. Kurşun elementinin toksik özellikleri ve görülen rahatsızlıklar.....	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	50
3. MATERYAL ve METOD.....	56
3.1. Materyal.....	56
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	56
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	57
3.2. Metod.....	57
3.2.1. Pb(II) Baskılanmış poli(Pb 4-VP) polimer kuartamin simektit nanokompozit sentezi.....	57
3.2.1.1. Organosimektit (OS) sentezi.....	57
3.2.1.2. (VP) ₆ - Pb(II) kompleks monomerinin sentezi.....	58
3.2.1.3. Baskılanmış poli[(4-VP-Pb(II)-PQS)] polimer kuartamin simektit nanokompozit sentezi.....	59

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	60
4.1. (VP) ₆ - Pb(II) Kompleks Monomerinin Karakterizasyonu	60
4.2. Pb(II) iyonu baskılanmış poli[PbVP] kompleksinin karakterizasyonu.....	61
4.3. Simektit, organosimektit ve Pb(II) baskılanmış polimer nanokompozitin karakterizasyonu	62
4.3.1. FTIR ile yapı analizi	63
4.3.2. X-Işınları difraktometre ölçümleri (XRD)	64
4.3.3. Elementel analiz.....	65
4.3.4. Yüzey alanı ölçümleri.....	66
4.3.4.1. Şişme testi.....	66
4.3.4.2. Yüzey Morfolojisi	67
4.3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları	67
4.5. Sentezlenen iyon baskılanmış katı faz ekstraksiyon desteklerinin adsorpsiyon-desorpsiyon ve tekrarlanabilirlik çalışmaları	69
4.5.1. Sentezlenen nanokompozit için adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları	69
4.5.1.1. İyon baskılanmış nanokompozitin Pb(II) adsorpsiyonuna pH etkisi	69
4.5.1.2. Adsorpsiyon denge zamanı	70
4.5.1.3. Pb (II) başlangıç derişiminin etkisi	70
4.5.1.4. Sentezlenen nanokompozitlerde desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	71
4.5.1.5. Sentezlenen Pb(II) iyonu baskılanmış nanokompozitte seçicilik çalışmaları	73
4.5.1.5.1. Sentezlenen nanokompozitte seçicilik çalışması.....	74
4.6. Sentezlenen Pb ⁺² baskılı nanokompozitlerde gerçek su örneklerinin analizi.	75
4.7. Sentezlenen Pb(II) iyonu baskılanmış nanokompozitin adsorpsiyon izotermeleri	76
4.7.1. Pb(II) iyonu baskılı nanokompozit için adsorpsiyon izotermeleri	78
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ICP-OES	:	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
SEM	:	Elektron Mikroskobu
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
XRD	:	X-Ray Difraksiyonu
BED	:	Yüzey Analizi
SPE	:	Katı Faz Ekstraksiyonu
MIP	:	Moleküler Baskılanmış Polimer
MB	:	Moleküler baskılama
IIP	:	İyon Baskılanmış Polimer
IAEA	:	Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı
NEA	:	Nükleer Enerji Ajansı
OECD	:	İktisadi İşbirliği ve Gelişme Teşkilatı
MTA	:	Maden Tetkik Arama
g	:	Gram
mg	:	Mili Gram
cm	:	Santimetre
pm	:	Pikometre
J	:	Joule
kJ	:	Kilojoule
Kg	:	Kilogram
°C	:	Santigrat derece
K	:	Kelvin
L	:	Litre
mL	:	Mililitre
A°	:	Armstrong
A	:	Özgül Yüzey Alanı
Cal	:	Kalori
m	:	Metre
µm	:	Mikrometre
nm	:	Nanometre

MW	:	Megawatt
mmol	:	Milimol
Min	:	Minimum
%	:	Yüzde
\$:	Dolar
ppm	:	Milyonda bir kısım
C	:	Karbon
H	:	Hidrojen
O	:	Oksijen
N	:	Azot
Ni	:	Nikel
Hg	:	Civa
Cu	:	Bakır
Cd	:	Kadmiyum
Pb	:	Kurşun
Cr	:	Krom
4-VP	:	4-vinil piridin
NaNO₂	:	Sodyum Nitrit
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
HCl	:	Hidroklorik Asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Kurşun ile nişasta molekülü arasındaki etkileşimin şematik gösterim.....	7
Şekil 1.2.	Kurşunun önemli kullanım alanları.....	9
Şekil 1.3	Galen (PbS), Seruzit (PbCO ₃) minerali.....	10
Şekil 1.4.	Çeşitli kaynaklardan kurşunun vücuda alınma yolları.....	12
Şekil 1.5.	Türkiye’deki bakır, kurşun ve çinko yatakları.....	13
Şekil 1.6.	Çocuklar ve erişkinlerde kurşunun sağlık üzerine etkileri.....	18
Şekil 1.7.	Klasik bir SPE kolonunun yapısı.....	21
Şekil 1.8.	SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri.....	22
Şekil 1.9.	SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri.....	22
Şekil 1.10.	Analiz edilecek örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım tekniği.....	24
Şekil 1.11.	Heterojen baskılanmış polimerdeki bağlanma bölgelerinin gösterimi.....	30
Şekil 1.12.	Moleküler baskılama yönteminin basamakları.....	31
Şekil 1.13.	Kovalent ve Non-kovalent moleküler baskılama genel şeması.....	32
Şekil 14.	Kil taneciklerinin oluşumu.....	42
Şekil 1.15.	ICP-OES’ in kullanım alanları.....	43
Şekil 1.16.	Plazma Kaynağı.....	45
Şekil 1.17.	a.İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) cihazının temel bileşenleri.....	46
Şekil 1.17.	b. ICP’de Plazma Oluşum Aşamaları.....	46
Şekil 1.17.	c. ICP’de Plazmanın Görünümü.....	47
Şekil 1.18.	Elan DRC marka ICP-OES cihazı.....	47
Şekil 1.19.	ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri.....	48
Şekil 2.1.	Mantar biokütlesi türlerine sahip ağır metal iyonlarına ait Langmuir İzotermleri.....	50
Şekil 2.2.	Cr(VI) iyon baskılı polimerinin sentezinin sistematik reaksiyonu.....	54
Şekil 3.1.	Nanokompozit sentezi reaksiyonu.....	58
Şekil 3.2.	[VP ₆ - Pb(II)] kompleks monomeri.....	59
Şekil.4.1.	Fonksiyonel monomerinin FT-IR spektrumu.....	60

	<u>Sayfa No</u>
Şekil.4.2. Pb (II) iyonu baskılanmış poli [PbVP] Kompleksinin FT-IR spektrumu.....	61
Şekil.4.3. (A)Simektit, (B) Organo-simektit.....	62
Şekil 4.4. (C) Baskılama öncesi nanokompozit ve (D) Pb(II) baskılanmış nanokompozit in FT-IR spektrumları.....	63
Şekil.4.5. (B): 14.47A ⁰ , Normal kil (C): 17.07A ⁰ , Organosimektit kil (D): 28.02A ⁰ , Baskılama öncesi nanokompozit, (E): 27.03A ⁰ , Baskılama sonrası nanokompozit'in XRD spektrumları.....	65
Şekil.4.6. Pb baskılı poli[PbVP] nanokopozitinin SEM görüntüsü.....	68
Şekil.4.7. Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi	69
Şekil.4.8. Pb(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi.....	70
Şekil.4.9. Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	71
Şekil.4.10. Pb(II) adsorpsiyon-desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik.....	73
Şekil.4.11. Nanokompozit Langmuir grafiği.....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1.	SPE adsorbanları.....	23
Çizelge 1.2.	SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler.....	23
Çizelge 1.3.	Önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları.....	26
Çizelge 1.4.	Organik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerler.....	37
Çizelge 1.5.	MIP sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar.....	38
Çizelge 1.6.	MIP esnasında en çok tercih edilen başlatıcıların kimyasal yapıları.....	40
Çizelge 1.7.	ICP-OES tipik çalışma koşulları.....	49
Çizelge 4.1.	Pb(II) baskılama öncesi ve sonrasında nanokompozitin elementel analiz sonuçları.....	66
Çizelge 4.2.	Pb(II) baskılama öncesi ve sonrasında nanokompozitin yüzey alanı ölçüm sonuçları	66
Çizelge 4.3.	Pb(II) baskılama öncesi ve baskılama sonrası nanokompozitlerin şişme testi sonuçları.....	67
Çizelge 4.4.	Pb ⁺² iyon baskılı nanokompozitlerin farklı asitlerle yapılan Pb ⁺² iyonlarının desorpsiyon oranları	72
Çizelge 4.5.	Nanokompozitte Pb(II) iyonlarına seçicilik çalışması.....	75
Çizelge 4.6.	Pb(II)'nin gerçek su örneklerindeki tespiti.....	76

1.GİRİŞ

1.1 Ağır Metaller

Ekosistemin bir bölümünü oluşturan su ortamı, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olarak kullanıldığında, ekosistem içinde hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye uğrayan kısımdır. Doğal dengeyi bozan kirletici unsurlar şu şekilde gruplandırılabilir: Organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisidler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddelerdir. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır. (Kaya ve ark., 1998).

Ağır metallerin su kaynaklarına geçişi, endüstriyel atıkların veya asit yağmurlarının toprağı ve toprağın bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla gerçekleşir. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede tabakalaşırlar. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğu için de suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak artış gösterir.

Ağır metallerin ekolojik sistemde dağılımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayılımı söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye dağılımları önemli miktarlara ulaşabilmektedir. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken, insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), cıva, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat) daha fazladır (www.metalurji.org.tr 2013).

Ağır metallerin çevreye salınımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aeresol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar. (www.metalurji.org.tr 2013).

“Ağır metal” ifadesi, elementler tablosunda bakırla cıva arasında yer alan atom ağırlıkları 63,546 ile 200,590 olan, yoğunluğu $4,0\text{g/cm}^3$ 'ün üzerinde olan ve çözünemeyen sülfürleri oluşturan metalleri tanımlar (Tremel ve ark., 2005). Ayrıca ağır metal terimi, yüksek ve düşük konsantrasyonlarının toksik veya zehirleyici etki gösterdiği tüm metalik kimyasal elementleri tanımlar. Ağır metallere en belirgin örnekler cıva, kadmiyum, arsenik, krom, kurşun, bakır ve çinko şeklinde olabilir. Ağır metaller yer kabuğunun doğal bileşenlerindedir. Parçalanamaz veya yok edilemezler. Çok az bir miktarda ağır metal vücudumuza gıda, içme suyu veya hava yoluyla girer. Ağır metal zehirlenmeleri içme suyu kirliliğinden, ağır metal emisyonunun yoğun olduğu havanın solunmasından veya alınan gıdalardan kaynaklanabilir. Çevre açısından sorun teşkil eden ve toprakta en sık rastlanan en önemli ağır metaller arsenik, kurşun, kadmiyum, cıva, bakır, çinko, manganez, kobalt, krom ve nikel şeklinde sıralanabilir (Serhatlı, 2008).

Ağır metaller biyoakümülyasyon eğiliminde oldukları için tehlikelidirler. Biyoakümülyasyon, bir kimyasalın biyolojik bir organizmada zaman içinde konsantrasyonunun artması ve çevredeki konsantrasyona kıyasla daha yüksek bir seviyeye gelmesidir. Bileşikler canlı organizmalarda alındıkları her anda birikir ve metabolizma tarafından parçalanmaları veya dışarı atılmalarından daha hızlı bir şekilde depolanırlar (Hodgson, 2004).

Ağır metallerin toksisitesinin değerlendirilmesi için, laboratuvarlarda ağır metal tayini yapılırken sadece miktarları değil, kimyasal formları da belirlenmelidir. Bazı ağır metaller doğada birden fazla formda bulunurlar. Örneğin, krom elementi doğada fiziko-kimyasal ve biyo-kimyasal özellikleri dolayısıyla da toksisitesi birbirinden farklı olan üç değişik formda bulunur (Cr^{+3} , Cr^{+4} ve Cr^{+6}). Bunlardan altı değerlikli krom Cr^{+6} daha çözünür ve asimile edilebilir olup daha stabil olan üç değerlikli kroma göre toksik bakımdan potansiyel olarak daha tehlikelidir. Dolayısıyla, kromun neden olduğu bir kirliliğin risk değerlendirilmesinde sadece toplam krom miktarı değil, özellikle altı değerlikli kromun oranı da dikkate alınmalıdır. Bunun gibi arsenik de iki iyonize forma sahiptir (As^{+3} ve As^{+5}). Bu her iki formun da toksisiteleri farklı olduğundan analizlerde ayrı ayrı değerlendirilmelidirler. Ağır metallerin ve metaloitlerin toprakta doğal olarak buldukları unutulmaması gereken bir gerçektir. Doğal girdinin büyük kısmı ana kayanın toprağa dönüşmesi sırasında gerçekleşir. Ancak, ortamdaki ağır metallerin yoğunluğu insan aktivitelerinin bir sonucu olarak ortama girer: endüstriyel ve şehir atıkları; tarımsal uygulamalar (şehir atıklarından yapılan komposton, hayvansal atıkların veya arıtma tesisi çamurlarının gübre olarak kullanılması); atmosferik

kaynaklı kirlenme (yakılabilen fosillerin kullanımı, kurşunlu benzin, metalürji endüstrisinden gelen metal tozları, evsel atıkların yakılması, vs.) (Serhatlı, 2008).

Türkiye’de oluşturulan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” 9 /8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanununun 8. ve 11. maddelerine dayanarak önem kazanmaya başlamış daha sonrada 1/5/2003 tarihli ve 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığı Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanunun 9 uncu maddesine dayanılarak hazırlanmıştır. Yönetmeliğin amacı, Ülkenin yer altı ve yer üstü su kaynaklarının kalitesinin korunması, iyileştirilmesi ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektir. Bu Yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atık suların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atık su altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsar (*Resmi Gazete*, Sayı: 25687 ; 2004).

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık suların içinde bazen eser bazen de yüksek konsantrasyonlarda ağır metaller bulunmaktadır. Ağır metal kirliliği ise kalıcı seyrelme ve çökelme olmadığı sürece canlı sağlığı üzerinde doğrudan zehirleyici etkiler yapmaktadır. Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının iki ana nedeni vardır. Bunlardan birincisi toksisitesinin azaltılması, diğeri ise ekonomik değeri olan metallerin geri kazanılmasıdır (Ucun, 2001).

Atık suların kirlilik durumu kimyasal yönden incelendiğinde kirliliğin, organik veya inorganik nitelikte olduğu görülür. İnorganik kirlilik, organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağı yoktur. Seyrelme ve çökelme olmadığı sürece canlı sağlığı üzerinde çok zehirli etkilere neden olabilir. Ağır metal kirliliği içeren atık sular, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendini temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları bile öldürebilen inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe neden olan cıva (Hg), kurşun (Pb), krom (Cr), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn) gibi ağır metaller içeren çeşitli endüstrilerin atık suları; deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir.

Örneğin cıva ve kurşun, merkezi sinir sisteminde belirli enzimler ile kuvvetli olarak birleşmekte ve bu olay sonucunda sinir sisteminde bozukluklar oluşmakta, zekâ geriliği, delilik, koma hali ve ölüm görülmektedir.

Ağır metaller aynı zamanda sinerjistik etki göstermektedir. Zn, Cu, Cd, Hg, Ag, Pb, ve Cr gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin, atmosfere insan faaliyeti sonucu karıştıktan sonra denize ve yer kabuğuna bulaştığı izlenimini ortaya koymaktadır. (Ucun, 2001).

Bunlardan biride kurşundur. Kurşun Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 13 kanserojen ağır metallere biri olarak tanınmıştır. Toksik kirleticileri su ve atık suların uzaklaştırmak için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan birkaçı; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi, elektrokimyasal proses, adsorpsiyon, çökeltme, ters osmoz, nötralizasyon yöntemidir. Çöktürme metodu kullanılan yaygın bir yöntem olsa da, son yıllarda adsorpsiyon ve biyosorpsiyon teknolojilerinin de gelişmesiyle bu yeni tekniklerin önemi artmıştır.

Çöktürme metodu en genel metot olmasına rağmen, izin verilen standartlardaki deşarj sıklığına uymaksızın çözünebilir ürün seviyeleri için çözünmüş metal konsantrasyonunu azaltır ve bu yüzden ek bir temizleme basamağına ihtiyaç duyulur. Sözü edilen bu proses genellikle pahalıdır ve insan sağlığını tehdit eden yan ürünler oluşturabilir. Kimyasal çöktürme işleminde ağır metallerin sülfür ve hidroksit bileşiklerinin çözünürlüklerinin çok düşük olmasından yararlanılarak atık suya ilave işlemiyle çökeltme meydana gelmesi sağlanır. Kısaca ağır metallerin çözünürlükleri güç olan tuzlarının oluşması sağlar. (Gardea Torresdey ve ark., 2004).

Kurşunun zararlı etkilerini önlemek için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Adsorpsiyon işlemlerinde katı faz sorbentleri de kullanılmaktadır. Katı faz sorbentlerine örnek olarak; naftalin, silika, silika-jel, cam küreler, selüloz ve moleküler baskılı polimerler (MIP) verilebilir.

Son yıllarda moleküler baskılanmış polimerler (MIP), öne çıkan bir çok avantajı sayesinde ilgi odağı olmuştur. Bu avantajlar; önceden belirlenmiş tanıma özelliği, güçlülüğü, kolaylığı, hazırlık aşamasındaki düşük maliyeti, birçok hedef moleküle olan potansiyel uygulanabilirliğidir. Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), hedef moleküller için yüksek tanıma özelliği olan sentetik polimerlerdir. En yaygın kullanılan hazırlama tekniği; fonksiyonel gruplar içeren polimerleşebilen uygun monomerlerin, kalıp ya da başka bir

deyişle hedef moleküle kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturmasıdır. Monomer-kalıp kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir. Yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Kalıp moleküle ait yapıdaki yuva meydana getirilir (Beekhuis, 1975). İyon baskılı polimerler (IIP) aynı moleküler baskılanmış polimerlere benzerler. Hedef molekül olarak, metal iyonları kullanılmaktadır. Yani moleküler baskılanmış polimerlerin tüm özelliklerini taşımaktadırlar (Say ve ark., 2004).

Literatürde az olmakla birlikte IIP ile ilgili önemli çalışmalar bulunmaktadır. Bijü ve arkadaşları Dy(III) (Biju ve ark., 2003), Garcia ve grubu Gd(III) (Garcia ve ark., 1998), Kiaro ve arkadaşları UO^{+2} (II) (Kiaro ve ark., 2001), Daniel ve ark. Pd(II) (Daniel ve ark., 2003), Kuchen, Birlik ve grubu Cu(II) (Kuchen, 1988; Birlik ve ark., 2006), Zeng ve ark Pb(II) (Zeng ve Murray, 1996), Ersöz ve ark. Ni(II) (Ersöz ve ark., 2004), Chen ve grubu Zn(II) (Chen ve ark., 1997)'yı iyon baskılanmış polimerlerle (IIP) bu iyonları seçici olarak uzaklaştırma çalışması yapmışlardır. Bunlardan bazıları;

Metilda ve çalışma grubu, 5,7 diklorokinolin-8-ol ve fonksiyonel monomer olarak 4-vinilpiridin baskılayıcı olarak UO^{+2} iyonunu divinil benzen ile çapraz bağlamışlardır. Elde edilen iyon baskılanmış polimerde UO^{+2} , Th^{+4} , Zr^{+4} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} ve Cu^{+2} 'nin adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Baskılayıcı olarak UO^{+2} iyonu ile hazırlanmış iyon baskılanmış polimerin diğer metal iyonlarına kıyasla daha büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir (Metilda ve ark., 2004).

Andaç ve arkadaşları çalışmalarında, iyon baskılı polimer sentezleyerek insan plazmasından yüksek dozdaki Cd(II) iyonlarının, seçicilik ile Cd(II) iyonlarını uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Maximum adsorpsiyon kapasitesi 32,5 mmol olarak bulunmuştur. Baskılı taneciklerin gerçel seçicilik katsayıları, Cd (II)/ Pb(II) ve Cd(II)/ Zn(II) için 7,8 ve baskısız polimerlerde 1683 kere daha büyük olduğunu saptamışlardır (Andaç ve ark., 2004).

Dai ve arkadaşları ise; aminler ve sülfonik asitler gibi çok fonksiyonlu ligandları kullanarak, uranil iyonlarını uzaklaştırmak için mezoporoz adsorbanları hazırlamışlardır (Dai, 2001).

Son yıllarda, araştırmacılar çift baskılama yöntemi üzerinde de çalışmalar yapmışlardır. Literatürde az sayıda çalışma olmakla birlikte bunlardan bazıları;

Lu ve arkadaşları, sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarını seçici uzaklaştırmak için baskılı hibrit sorbentleri sentezlemişler ve Zn(II) iyonuna seçiciliğini araştırmışlardır. Uzaklaştırma işlemini HCl ile gerçekleştirmişlerdir. Maximum adsorpsiyon kapasitesine 30 dk'da ulaşılmıştır. (Lu ve ark., 2004).

Birlik ve arkadaşları çalışmalarında, Cu(II) iyonlarını sentetik sulardan uzaklaştırmak için çift baskılı polimer sentezlemişlerdir. Cu(II) baskılı mikro taneciklerin adsorpsiyon-desorpsiyon, seçicilik ve tekrar kullanılabilirlik özelliklerini incelemişlerdir. Baskılı taneciklerin seçicilik çalışmaları sonucunda, Cu(II)/Zn(II), Cu(II)/Ni(II), Cu(II)/Co(II) için 6, 16,4 ve 122.7 kat seçici olduğu tespit edilmiştir (Birlik ve ark., 2006). Yapılan bu çalışmamızda, polimer sentezleyerek, katı faz ekstraksiyonu ile Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerden seçici olarak uzaklaştırılması amaçladık. Çalışmamızın ilk aşamasında 4-vinilpridin kalıp iyon olan Pb(II) ile etkileştirilerek, $[Pb(VP)_6]^{+2}$ ön kompleksi hazırlanmıştır. Sentezlenen ön kompleks kullanılarak Pb(II) baskılanmış poli(4-VP-Pb(II) - QS) polimerik kuartamin simektit nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu yapılardan, kalıp Pb(II) iyonu 4M HNO₃ ile uzaklaştırılmış ve Pb(II) iyonunu tanıyan bağlama bölgelerine sahip katı destek elde edilmiştir.

İkinci aşamada; bu katı desteğin yapısı karakterizasyon çalışmalarıyla doğrulanmış ve bu desteklerin Pb(II) iyonlarının adsorpsiyon-desorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliği, adsorpsiyon izotermi, diğer iyonlarında bulunduğu ortamda Ni(II), Co(II), Al(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarına seçicilikleri ortaya konularak karşılaştırılmıştır.

Son aşamada ise; katı desteklerin analitik uygulamalarda kullanılmasına yönelik olarak sulu çözeltilerdeki Pb(II) iyonunun Pb(II) belleklere sahip katı desteklerle kesikli sistemlerde önderiştirme yöntemiyle tayin performansı incelenmiş; baskılı polimerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, optimum pH, adsorpsiyon denge süresi ve seçiciliği araştırılmıştır.

Sentezlenen bu yapıların karakterizasyonunda FTIR, elementel analiz, taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışınları difraktometresi (XRD), yüzey alanı ölçümleri, önderiştirme ve tekrarlanabilirlik çalışması, şişme testi gibi yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca yapıların Adsorpsiyon – Desorpsiyon çalışmaları için ICP-OES cihazı kullanılmıştır.

1.2. Kurşun

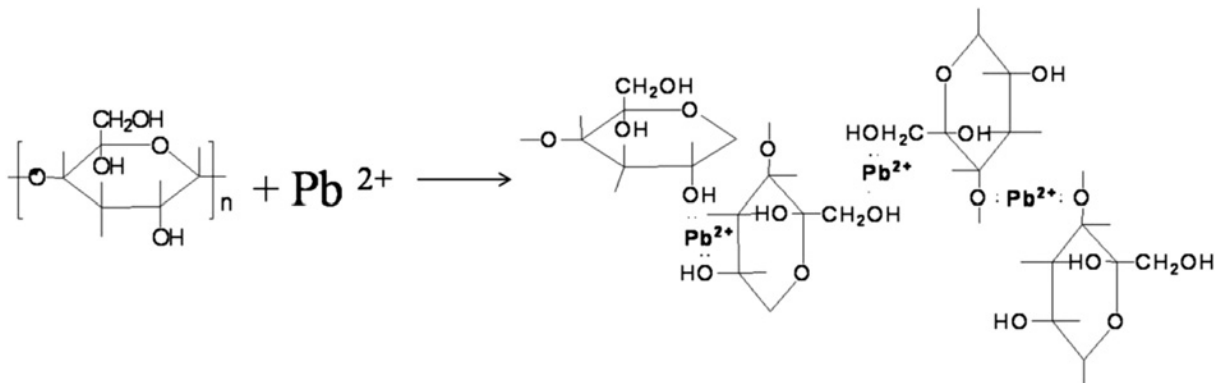
1.2.1. Kurşun elementi hakkında bilgi

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir (www.mta.gov.tr). Kurşun, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlar veren ilk metal olma özelliği göstermektedir. Kurşun atmosferde her durumda toksik özellik taşıyan (çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) ve çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920' lerde kurşun bileşikleri (Tetraetil kurşun $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımlında önemli rol oynar (227 250 ton/yıl ABD) (www.metalurji.org.tr 2013).

Kurşun 20.yy'da yüksek oranlarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kurşun oksidin hafif tatlımsı bir tadının olması çocukların bu boya maddelerinin döküntülerini yemelerine ve dolayısıyla özellikle kurşuna karşı hassasiyetleri daha fazla olan küçük çocuklarda ciddi problemlere sebep olmuştur.

Kurşun kullanımı ve 1979'da ise yemek saklama kutularındaki kurşun kullanımını sınırlayıcı yasalar çıkarılmıştır (www.mta.gov.tr).

Kurşun, molekül ağırlığı $207,2 \text{ g/mol}$, atom numarası 82, erime noktası $327,502 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $1740 \text{ }^\circ\text{C}$, özgül ağırlığı 20°C 'de $11,35 \text{ g/cm}^3$, değeriği 2 veya 4 olan bir ağır metaldir. Doğal kurşun, doğada nadir bulunan bir metaldir (Weast, 1980). Kurşun bileşikleri dünyanın çeşitli bölgelerinde yaygın olarak bulunur. En sık rastlanan bileşikleri kurşun sülfürdür (Browning, 1969; Akbulut, 1982; Humphneys, 1991). Kurşun ile nişasta molekülü arasındaki etkileşim şekil 1.1'de verilmiştir.



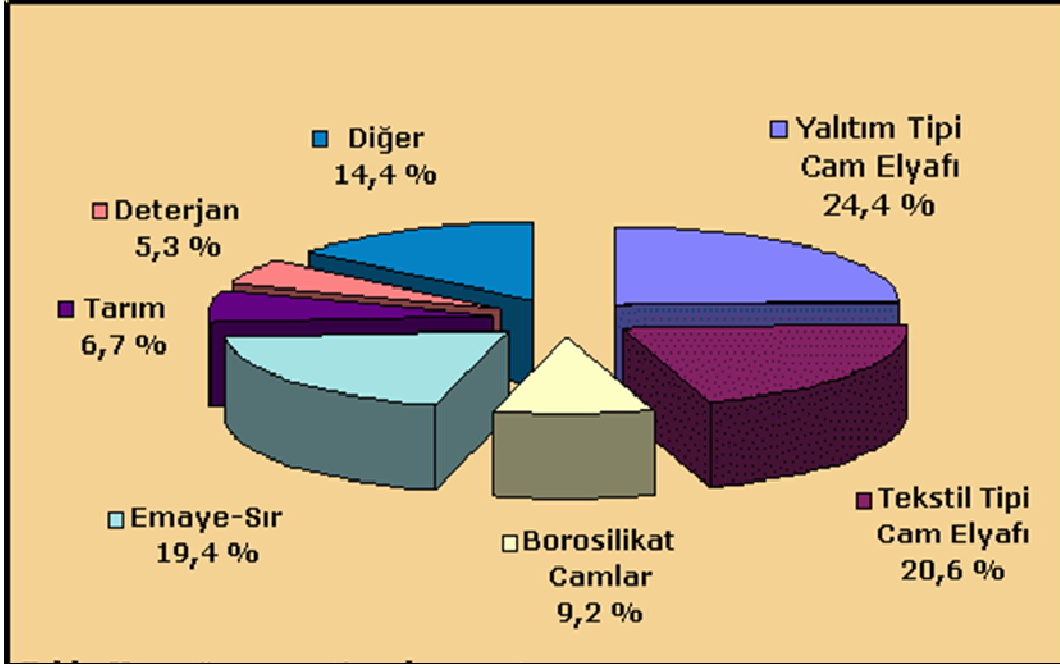
Şekil 1.1. Kurşun(II) ile nişasta molekülü arasındaki etkileşimin şematik gösterimi

Doğadaki kurşun mineralleri olarak galena (kurşun sülfürden oluşmuş metalik gri veya siyah bir mineral), anglesit ($PbSO_4$), serusit ($PbCO_3$) ve minim (Pb_3O_4) sayılabilir. Kurşun parlak mavimsi-beyaz, oldukça yumuşak, yüksek derecede dövülgen, ince tel haline getirilebilir bir yapıya sahip olup, elektrik iletkenliği çok zayıftır. Korozyona karşı çok dirençlidir. Korozif sıvıları (sülfürik asit tankları) barındıran kaplarda kullanılmaktadır ve az bir miktar antimon veya diğer metallerin eklenmesiyle sertleştirilebilmektedir. Doğal kurşun, dört kararlı izotopunun bir karışımıdır: ^{204}Pb baskılı (%1,48), ^{206}Pb baskılı (%23,6), ^{207}Pb baskılı (%22,6) ve Pb_2O_8 (%52,3) (Weast, 1980).

Normal bir atmosferde kurşun buharları süratle havanın oksijeniyle birleşerek oksitleşir. (Browning, 1969; Akbulut, 1982; Humphneys, 1991). Uzun süreli ve geniş çaplı kullanımından dolayı kurşun pek çok yerde aynı anda bulunan metallerin başında gelir (Serhatlı, 2008).

Kurşun'un en önemli tüketim alanı akü imalatıdır. Yer altı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu diğer önemli tüketim alanı olarak göze çarpar. Korozyonu önleyen kurşun oksit boyalar çelik konstrüksiyonlarda kullanılır. Kurşun tetraetil ve tetrametil benzin içinde oktan ayarlayıcı olarak kullanılan kurşun bileşikleridir. Kurşun radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle bu ışınlardan korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde de önemli miktarlarda kullanılmaktadır (www.mta.gov.tr).

Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşımli kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları vb. alanlardır. Kurşun akü üretimi atık sularında bulunur. Atık sulardan genellikle çöktürme ile uzaklaştırılır (www.metalurji.org.tr 2013). Kurşunun önemli kullanım alanları Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1. 2. Kurşunun önemli kullanım alanları (www.etimaden.gov.tr 2013)

1.2.2. Kurşun elementinin doğada ve insan vücudunda bulunuşu

1.2.2.1. Kurşun elementinin doğada bulunuşu

Kurşun doğada genellikle çinko, gümüş, bakır cevherlerinin arasında bulunur ve bu metaller ile birlikte çıkarılır. Ana kurşun minerali Galena'dır (PbS) ve dünya kurşun ihtiyacının %19'u Avustralya'daki Galenalardan karşılanır. Bunu ABD, Çin, Peru ve Kanada takip eder. Dünyada, yılda altı milyon ton kurşun üretilmektedir. İşlenebilir rezervlerin 85 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmekte ve bu miktar ancak 15 yıllık ihtiyacın karşılanması anlamına gelmektedir (Baize, 1997).

Kurşun, bilinen en eski metallerden biri olup, binlerce yıllardan beri insanlar tarafından kullanılmaktadır. Kurşun, dünyadaki tüm endüstrileşmiş ülkelerin ekonomisinde önemli rol oynamıştır (Gürel, 2005).

Kurşun yerkürenin 15 g/ton, yer kabuğunun ise 16 km derinliklerinde %0.002 oranında bulunur. Maden yataklarında genellikle çinko ile birleşmiş halde veya iyice karışmış olarak, bazen de bir tanesi daha fazla olmak şartıyla yan yana serbest halde bulunur. Kurşunun en bol bulunan mineralleri Galen' dir. Diğerleri ise sırasıyla; PbS (%86.4 Pb); Seruzit, $PbCO_3$ (%77.5 Pb)'dir. Anglezit, $PbSO_4$ ve Piromorfit $9PbO.3P_2O_5.PbCl_2$ 'de kurşun içermektedir (Saltabaş, 1998).



Şekil 1. 3 . Galen (PbS), Seruzit (PbCO₃) minerali

1.2.2.2. Kurşun Elementinin İnsan Vücudunda Bulunuşu

Kurşun vücuda havadan solunarak veya içme suları ve besinlerle, ayrıca sigara dumanından alınabilir ve vücuttaki hemen hemen tüm organ ve dokuları etkilemektedir. En duyarlı sistem, özellikle de çocuklar için, merkezi sinir sistemidir. Avrupa Birliği Çevre Örgütü (EPA)' ne göre havada kurşun miktarının 1,5 g/m³'ü, içme suyunda ise 15 g/m³'ü geçmemesi gerekir (Türk Tabipler Odası, 2006).

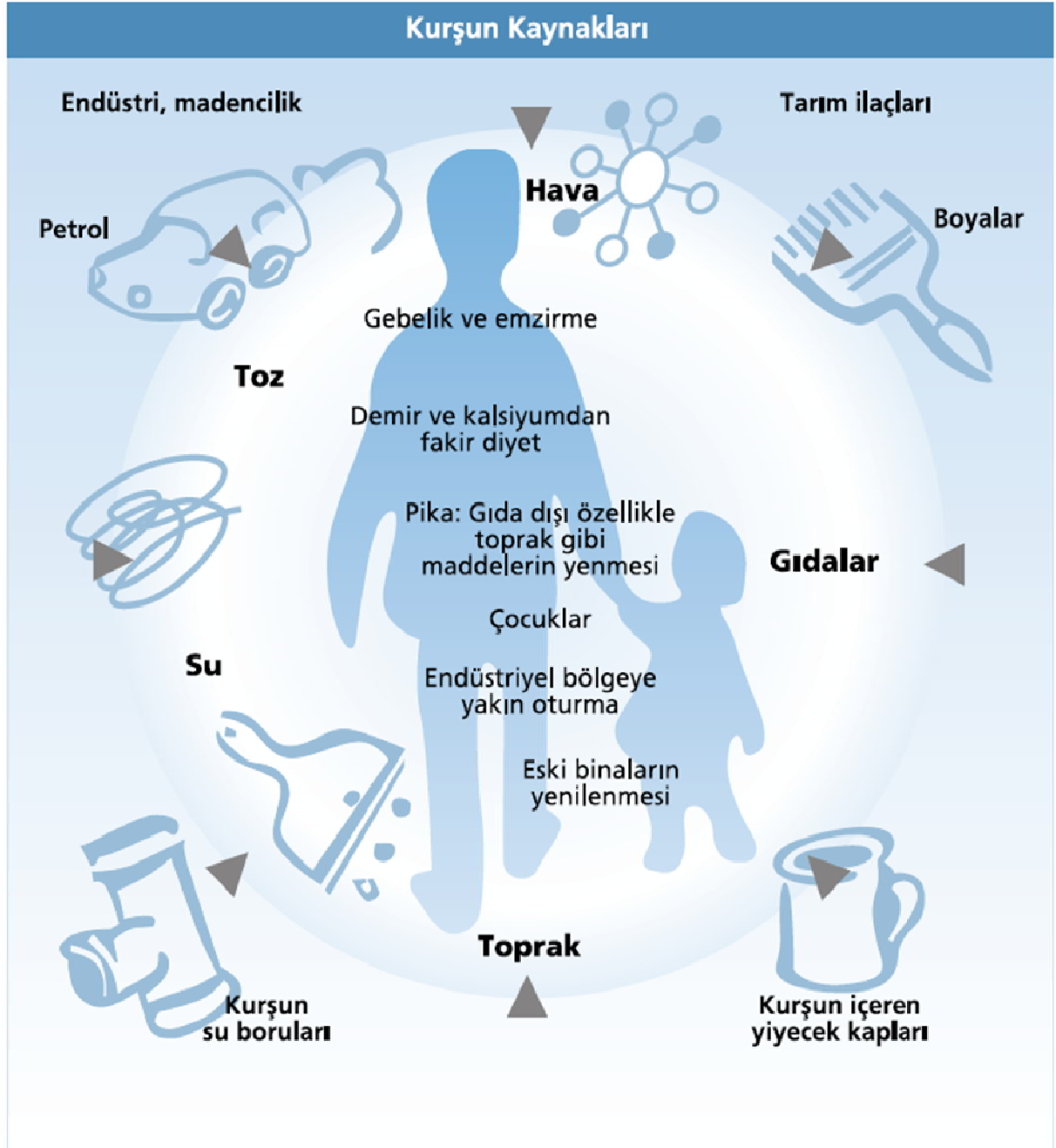
Araştırmacıların çoğu, kurşunun organizmaya girdiği başlıca yol olarak solunum yolunu kabul ederler. Kurşun solunum yolunun bütün kısımlarında absorbe olur. Kurşun kullanılan yerlerin çoğunda kurşun tozu veya dumanının yutulması kaçınılmazdır. Endüstriyel olmayan kurşun atığı ise gıda ve içecek tüketimlerden kaynaklanmaktadır. Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre günlük alınabilecek maksimum kurşun miktarı 5 µg / kg dir (Tüfekçi, 1989).

Benzinli taşıtlardan atmosfere atılan, çıplak gözle görülmeyen ve çapları 2,5 µm'den küçük mikro parçacıklar, solunum sistemlerinde filtre edilemediklerinden dolayı ciğerlere kadar kolayca ulaşırlar ve ciğerler tarafından absorbe edilerek kana karışırlar (Öztürk, 2004).

Sindirim yoluyla mideye giren kurşun bileşiklerinin çoğu daha çok kronik kurşun zehirlenmelerine ve sindirim sisteminin iltihabına neden olur. Kurşun, toz ve buhar şeklindeki kurşun bileşiklerinin solunmasıyla akciğerlere kolayca absorbe olup kana geçebilir (Saltabaş, 1998). İnsan vücudu kurşunu diğer elementlerden ayıramaz ve hayati organlara gönderir. Organlarda biriken kurşun, bu organlarda, beyinde ve kemik iliğinde depolanır (Tokman, 2007). Dolaşımında kurşun büyük ölçüde kırmızı kan hücrelerine (%80-90) ve az bir kısmı da plazma proteinlerine bağlanır. Organizmaya giren kurşun karaciğer, dalak, kemik iliği, böbrekler, kas ve deri gibi çeşitli organ ve dokularda birikir. Daha sonra buralardan serbest

hale geçen kurşun molekülleri kalsiyum bağımlı olarak kemik dokusunda (kurşun fosfat) birikim yapar. Serbest kurşunun vücuttan atılması dışkı ve idrar yoluyladır (Saltabaş, 1998).

Kurşun uzun süre organizmada kalan bir metaldir. Biyolojik yarı ömrü 700-800 gün kadardır. Organizmada kurşunun koenzim-A inhibisyonu sonucu glisin ile birleşmesini engelleyip hemoglobin sentezini bozduğu bilinmektedir (Saltabaş, 1998). Çeşitli kaynaklardan kurşunun vücuda alınma yolları Şekil 1.4’de verilmiştir.



Şekil 1.4. Çeşitli kaynaklardan kurşunun vücuda alınma yolları (www.centro.com.tr 2013)

İnsanlarda normal bir günlük diyetle 300 mg kurşun/gün alınırken, bunun yetişkinlerde % 1-10'u, çocuklarda ise % 50'si absorbe edilir. Kurşun zehirlenmesinde hemoglobinin prostetik grubu olan hem grubunun eksikliğinden kaynaklanan anemi görülür. Kurşun, sistein proteinlerinin sülfidril grubuyla kovalent bağlar yapar. Kurşun ile bağlanan proteinlerden bir kısmının tersiyer yapıları değişmektedir. Sinir sistemi hücreleri bu tip bir etkiye karşı oldukça

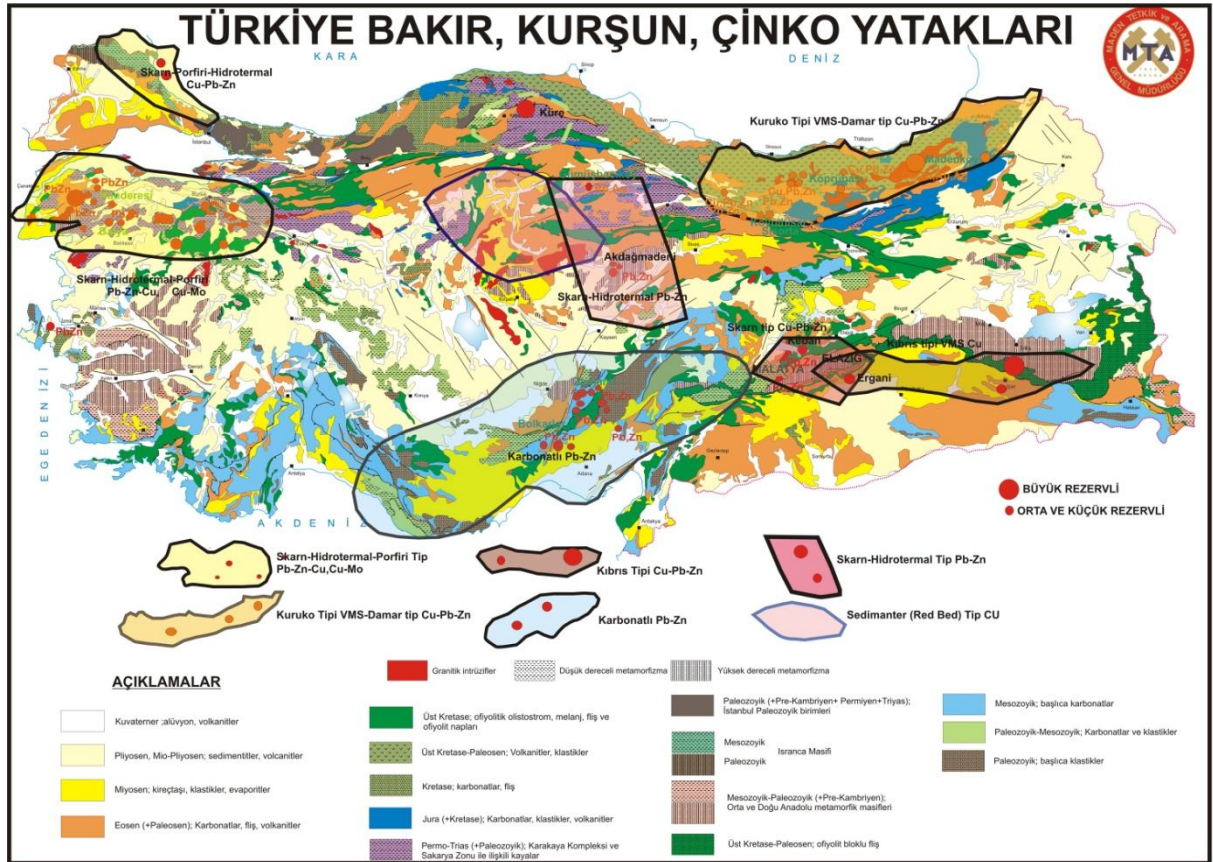
hassastır. Amerikan Hastalık Kontrol Merkezinin yayımladığı rapora göre çocuklarda 10 mg/dl altı normal kabul edilmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün raporuna göre yetişkinlerde 30 mg/dl'nin üzerinde kurşun düzeyi ciddi anlamda maruz kalmayı işaret etmektedir (www.odu.edu.tr).

1.2.3. Kurşun elementinin çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri

1.2.3.1. Kurşun elementinin çevre üzerine etkileri

1920'lerde kurşun bileşikleri (Tetraetil kurşun $Pb(C_2H_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayılımında önemli rol oynar (227 250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayılımı azalmakla birlikte kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşunun birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayılımı sürmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı Kuzey Amerika'dadır ve yıllık tüketim 1 300 000 ton seviyelerine ulaşır ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600 000 ton seviyelerine ulaşır.

Türkiye'deki bakır, kurşun ve çinko yatakları Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5. Türkiye'deki bakır, kurşun ve çinko yatakları (www.mta.com.tr 2013)

Kurşun doğada çok az miktarlarda fakat yaygın olarak bulunan bir metaldir. Ancak yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolardan elde edilen ve kurşun tetraetil eklenerek oktan sayısı arttırılan yakıtlarla çalışan iç yanma motorlarından çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Bu metal atmosferden, büyük oranda oksitleri ve tuzları şeklinde yağmurlarla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün önemli miktarlarda yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrileri ve patlayıcı madde sanayi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanmaktadır. Pil fabrikası atık sularında 5-66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0.02-2.5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 125-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanır. Kurşun koruyucu olarak kaplama işleminde kullanıldığı durumlarda, kaplama banyolarının çıkışında kullanılan yıkama sularında 98 mg/L'ye kadar yüksek değerlere rastlanmaktadır. Boya ve pigment üretim tesislerin çıkış sularında ise bu değer 172 mg/L'ye kadar artabilmektedir. Bu örnekleri çoğaltmak mümkündür. Ancak çoğu kurşun içeren atık sudaki kurşun inorganik formdadır (Sağ ve ark., 1995; Uçun, 2001). Akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya, fotoğraf malzemeleri ve patlayıcı sanayisinde çokça kullanılan hammaddelerdendir. (Gökçay ve Sağ, 1992; Yalçuk, 1999).

Kurşun aküleri yalnız otomobillerde değil, ışıklandırma, haberleşme sistemleri ve elektrik enerjisi depo edilecek birçok endüstriyel ve askeri alanlarda kullanılmaktadır. Kurşun-asit akülerinin plakaları kurşun alaşımından dökülmüş levhalardır. Bu alaşım; % 6-12 antimon ve az miktarda arsenik, kalay ve diğer elementleri içermektedir. Aşağıda bazı kurşun türlerinin kullanım alanları verilmiştir:

Beyaz kurşun (Üstübeç): Kaba formülü $2PbCO_3Pb(OH)_2$ 'dir. Bazı kurşun karbonat veya beyaz kurşun uzun yıllardır kullanılan beyaz bir boyadır. Ayrıca çömlek sırrı, cila ve camcı macunu yapımında da kullanılır.

Kırmızı kurşun (Sülügen): Boya endüstrisinde önemli yer tutar. Demir köprüler, çelik yapılar, gemi tekneleri, su ve yakıt tanklarında aşınma ve pasa engel olmak üzere kullanılan standart bir boya cinsidir. Boya filminin direncini arttırarak esneklik kazandırır.

Oranj mineral: Parlak kırmızı bir kayaç olup renk vermede ve baskı mürekkebi yapımında kullanılır. Kimyasal bileşimi ve yapımı kırmızı kurşuna benzer.

Kurşun kromat ($PbCrO_4$): Parlak sarı olup kurşun asetat (veya nitrat) çözeltisine potasyum veya sodyum bikromat ilavesiyle oluşturulur. Eğer çözelti bikromat ilave edilmeden önce sodyum hidroksitle tamponlanırsa sarı-portakal çökelek oluşur.

Kurşun çevrede doğal olarak bulunsa da asıl kaynağı insan faaliyetleridir. Benzindeki kurşun nedeniyle doğal olmayan bir kurşun döngüsü oluşmuştur. Araba motorlarında yakılan yakıt kurşun tuzlarının oluşmasına neden olur. Bu tuzlar araba egzozlarından havaya karışır. Büyük partiküller havaya atıldıkları anda toprağa ve yüzey sularına düşerek bu ortamları kirletirler. Küçük partiküller ise havada uzun mesafeler alarak daha uzun süre atmosferde kalırlar. Havadaki bu kurşunun bir kısmı da yağışlar ile yeryüzüne geri döner. İnsan üretiminden kaynaklanan bu kurşun döngüsü doğal kurşun döngüsüne göre çok daha geniştir. Bundan dolayı kurşun kirliliği dünya çapında bir sorundur (Alloway, 1995).

Kurşun çevreye yalnız benzinde katkı olarak kullanımdan dolayı karışmaz. Yakıt yakımı, endüstriyel faaliyetler ve katı atık yakımı gibi diğer insan faaliyetleri de çevredeki kurşun konsantrasyonunu artırır. Kurşun doğada son olarak toprak veya suda kalır, parçalanamaz, ancak başka formlara dönüştürülebilir. Kurşun sulu veya toprak ekosisteminde kalacağından dolayı, bu ortamlarda birikerek toksisite yaratır. Sulu ortamdaki fitoplanktonların vücut fonksiyonları kurşun nedeniyle bozulur. Bu canlılar, sulu ortam için önemli birer oksijen kaynağıdır ve pek çok büyük deniz hayvanı bu canlıları yiyerek beslenirler. Kurşun nedeniyle toprak ekosisteminin yapısı da bozulur. Özellikle otoyol kenarlarındaki alanlarda ve tarlalarda kurşunun etkileri daha fazladır ve toprak fonksiyonlarına zarar verir. Topraktaki organizmalar da kurşun zehirlenmesinden zarar görürler. Kurşun insan sağlığına zararlı etkileri olan en önemli dört metalden biridir. Kurşuna temas hava (%15), su (%20) ve besin kaynaklı (%65) olabilir. Sebze, meyve, çekirdekler, deniz ürünleri ve şarap önemli miktarlarda kurşun içerebilirler. Sigara dumanı da az miktarda kurşun içermektedir. Kurşun içme suyuna da borulardaki korozyon yoluyla karışabilir (Serhatlı, 2008).

Günümüzde, Dünya kurşun üretiminde, primer kaynaklardan üretimin yanı sıra eski hurda kaynaklardan da önemli bir oranda kurşun üretimi (ikincil kaynaklar) gerçekleştirilmektedir. 1994 yılında birincil üretimlerde hafif bir azalmaya karşın ikincil kaynaklardan kurşun üretimi bir önceki yıla göre % 4.1 oranında artmıştır. 1995 yılı toplam kurşun üretiminin %53.5'lik bölümü ikincil kaynaklardan elde edilmiştir. Amerika'daki üretimin %70'lik bölümü, ikincil kaynaklardan sağlanmaktadır. İkincil üretimdeki bu artışın nedenlerinden biri, konsantreden kurşun üretiminin azaltılması yönündeki talepler olmaktadır (Anonim, 2001).

1.2.3.2. Kurşun elementinin insan sağlığı üzerine etkileri

1.2.3.2.1. Kurşun elementinin alerjik etkileri

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir (www.wikipedia.org 2013).

Kurşun solunum yolunun bütün kısımlarında absorbe olur. Kurşun kullanılan yerlerin çoğunda kurşun tozu veya dumanının yutulması kaçınılmazdır. Endüstriyel olmayan kurşun atığı ise gıda ve içecek tüketimlerden kaynaklanmaktadır. Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre günlük alınabilecek maksimum kurşun miktarı 5 µg / kg dir (Tüfekçi, 1989).

Kurşunla akut zehirlenmelerinde görülen başlıca belirtiler şunlardır; bulantı, kusma, sindirim sistemi iltihabı, ağızda metalik tat oluşumu, karın ağrıları ve boğazda yanma hissi şeklindedir. Birkaç saat sonra dilde koyu renkli çizgiler, idrar azlığı, akut kalp dolaşım yetmezliği, kasılma nöbetleri ve koma görülür. Akut zehirlenmeler 2-3 gün içinde ölümle sonuçlanabilir. Toz, duman ve diğer kurşun partiküllerinin solunum, ağız ve cilt yoluyla alınmasıyla meydana gelen kronik zehirlenmelere daha sıklıkla rastlanmaktadır. Kronik kurşun zehirlenmelerinin en belirgin belirtileri; mide-bağırsak, sinir-kas ve beyin hastalıkları, kan yapısında normal olmayan değişkenlikler ve böbrek bozuklukları şeklinde ortaya çıkar (Saltabaş, 1998).

İnsanlardaki akut kurşun zehirlenmesi; böbreklerde, üreme sisteminde, karaciğerde, beyin ve merkezi sinir sisteminde şiddetli fonksiyon bozukluklarına neden olmaktadır. Hastalık ve ölümle sonuçlanmaktadır. Çevrede ortaya çıkan kurşun zehirlenmelerinin; çocuklarda, zihinsel gelişimin yavaşlamasına neden olduğu düşünülmektedir. Hafif kurşun zehirlenmesi, kansızlığa neden olmaktadır. Hasta, baş ağrıları ve adale ağrıları çeker ve genelde aşırı yorgunluk ve sinirlilik hissedebilir (Manahan, 1999).

Kurşunun insan vücudunda herhangi bir fonksiyonu yoktur. Vücuda giren kurşun daha ziyade sağlığa zarar verir. İnorganik kurşun ince bağırsaklardan, solunum sistemi ve deri yoluyla vücuda girebilir. İlk olarak kurşun kanda, karaciğerde ve böbreklerde bulunur, uzun süreli temasın ardından % 95'i kemik dokularında bulunur. Kurşuna temasta kan basıncında artış, hemoglobin sentezinde bozukluk, böbrek hasarları ortaya çıkabilir (Friberg ve ark., 1986).

1.2.3.2.2. Kurşun elementinin toksik özellikleri ve görülen rahatsızlıklar

Kurşun, yüksek dozlarda insan için toksik özelliğe sahip olup, insanların bu dozlarla karşı karşıya kalması sonucunda ciddi sağlık problemleri meydana gelebilmektedir (Landis ve ark., 1998).

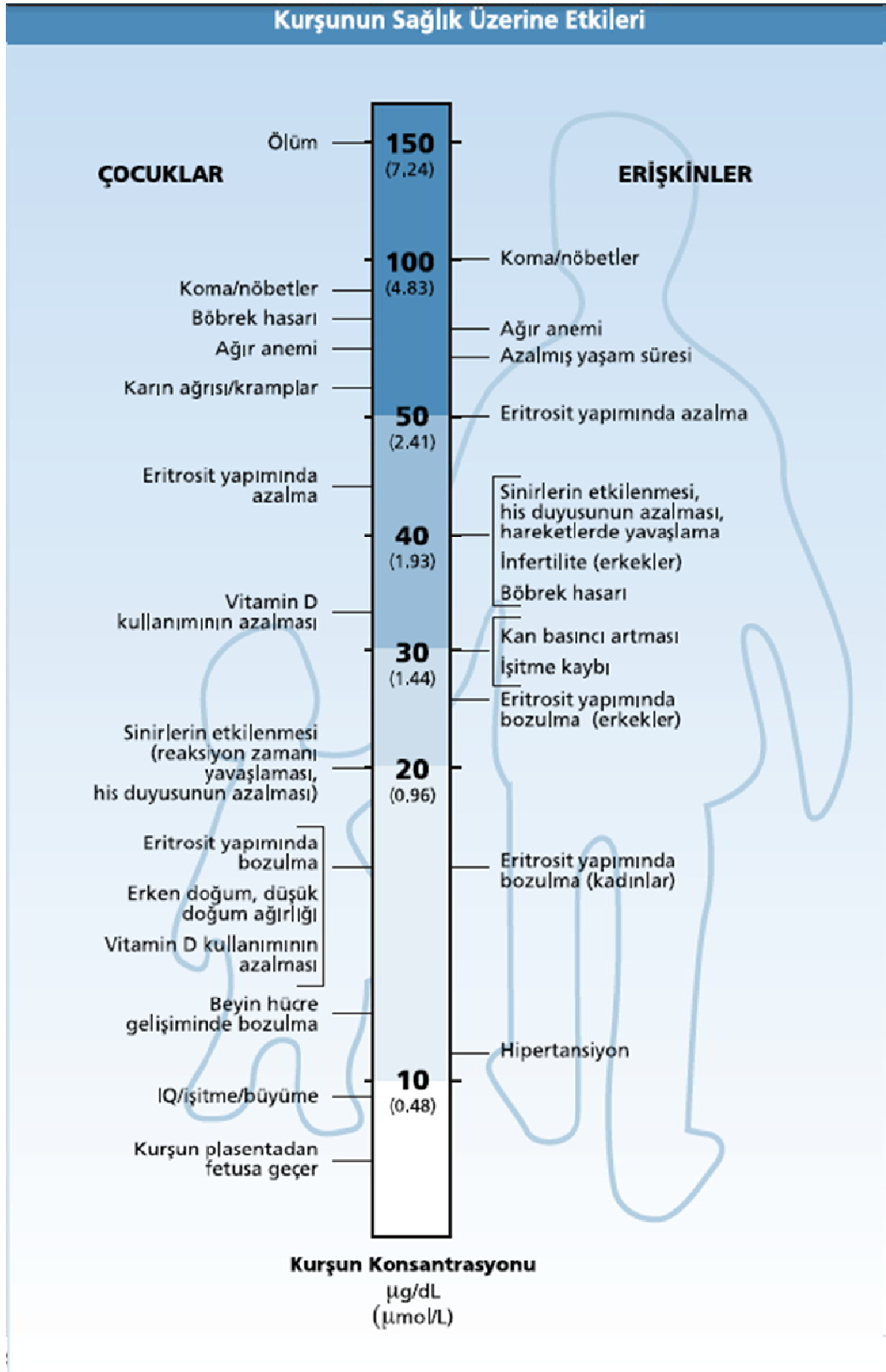
Kurşunla oksit zehirlenmeden daha çok, kronik zehirlenmelere rastlanmaktadır. Toz, duman ve diğer kurşun partiküllerinin cilt ve ağız yoluyla alınması sonucu meydana gelmektedir. Kronik kurşun zehirlenmelerinin en belirgin semptomları; ensefalopati (beyin intihabı, daha çok çocuklarda rastlanmaktadır), hematolojik anormallikler, renal bozukluklar, böbrek bozuklukları şeklinde ortaya çıkmaktadır. Ayrıca; ağır kansızlık ve bazı vakalarda, sinir dokusu yıkımı sonucu, felç ve körlük de görülebilmektedir.(Laçin, 2005).

Kimyasal maddelerin zehir etkisi yaratmasına neden olan en önemli unsur, o kimyasalın dozudur. Doğal olarak toksik madde riski tanımlamasına sahip olan bütün kimyasal bileşiklerin aşırı dozu, daha fazla toksisiteye neden olmaktadır (Gossel ve ark., 1990).

Kurşun zehirlenmesi semptomları arasında iştah kaybı, uykusuzluk, bitkinlik, baş ağrısı, kas ve eklem ağrıları, öğrenme güçlüğü, hiperaktivite en çok rastlananlardır. Bunun yanı sıra çocuklarda belirgin ve kalıcı zekâ gerilemesine neden olduğu da yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır (Tokman, 2007).

Kurşun analizi kolorimetrik, emisyon spektroskopisi, X- ışını spektroskopisi, polarografi, gaz kromatografisi ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılabilmektedir (Laçin, 2005).

Toksikoloji biliminin en önemli alt dalı hava ve sudaki kimyasal kirleticilerin zararlı etkilerini inceler. Her kimyevi madde, toksik etkisine bağlı olarak altı sınıftan birinde mütalaa edilir. Çok fazla toksik, çok toksik, orta derecede toksik, az toksik, oldukça toksik olmayan ve oldukça zararsız. Toksisitesi çok yüksek olan kimyasal maddeler bir nevi zehirdir ve bunların az miktarları dahi ciddi zarara ve ölüme sebep olabilir (www.wikipedia.org 2013). Bu yüzden ağır metallerin sularda bulunma oranları kontrol edilerek alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Çocuklar ve erişkinlerde kurşunun sağlık üzerine etkileri Şekil 1.6'da verilmiştir.



Şekil 1.6. Çocuklar ve erişkinlerde kurşunun sağlık üzerine etkileri (www.centro.com.tr 2013)

1.3. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE)

Yıllardan beri sıvı-sıvı ekstraksiyon ve bunu takiben çözücülerin çeşitli şekillerde uzaklaştırılması, örnek hazırlamada en çok kullanılan yöntem olmuştur. Fakat geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamalarının fazla miktarda çözücü harcanması, çok zaman alması ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemler, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, gerekli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi, çözücülerin yeterince uzaklaştırılmaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu dışında santrifüj etme, süzme, distilasyon, liyofilizasyon gibi diğer önemli ekstraksiyon metotları da benzer sakıncalara sahiptir (Yavuz ve Aksoy, 2006; Durmaz, 2008).

Bu metotlara alternatif olarak, 1970'li yılların ortalarında yeni bir teknik olan katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE) metodu kullanılmaya başlanmıştır. Bu yaklaşım, çeşitli tutucu maddelerin (adsorban) küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolonlarına doldurularak pratik bir örnek hazırlama düzeneği tasarlanması esasına dayanmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu, günümüzde etkili bir örnek hazırlama yöntemi olarak birçok laboratuvarında kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyon metodu, klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında daha hızlı, az çözücüye ihtiyaç duyan, emülsiyon oluşumun şekillenmediği, çok daha ucuz bir tekniktir. Bunun yanında katı faz ekstraksiyonu ile daha temiz ekstrakt ve yüksek geri kazanım oranları elde edilebilmektedir (Fritz, 1999; Camel, 2003; Yavuz ve Aksoy, 2006).

SPE yöntemi, temel olarak yüzeyine organik grupların bağlı olduğu silika türevleri veya organik polimerik tutucu maddelerin (adsorban) ekstraksiyon kolon veya disklerine doldurulması ve sıvı numunelerin istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matris yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır (He, 2007; Durmaz, 2008).

1.3.1. SPE metodunun üstünlükleri

1. Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir (Gezici, 2004).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılacak çözücü miktarı en az; 200 mL iken, SPE' de bu miktar; 1-20 mL 'dir.

2. SPE metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre %65 daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısalmasını sağlar (Zief, 2005; Yavuz, 2006).

3. Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir (Gezici, 2004; Zief, 2005; Yavuz, 2006). Peristaltik pompa, bağlantı elemanları ve UV Spektrofotometresi gibi bir dedektör ile işlemler kesintisiz bir şekilde yürütülebilir.

4. İstenen türün ayrılması sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemlerine göre daha spesifiktir: Katı faz olarak kullanılacak materyalin çeşitliliği ve rejenere edici çözücülerin çeşitliliği polar, apolar ve iyonik türlerin ayrılması/saflaştırılması işlemleri için tekniği daha spesifik bir hale getirmektedir (Gezici, 2004).

5. SPE ile analit, minimum veya hiç buharlaşma kaybı olmadan ekstrakte edilebilir.

6. Geri kazanım oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir. SPE ile elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği daha yüksektir.

7. SPE’de kullanılan katı materyaller rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilirler.

8. Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur. Ayrıca çevreyi kirletme riski daha düşüktür (Beney, 1996; Leblanc, 2001; Yavuz, 2006).

9. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıkça karşılaşılan emülsiyonun ayrılmaması problemi SPE’de yoktur.

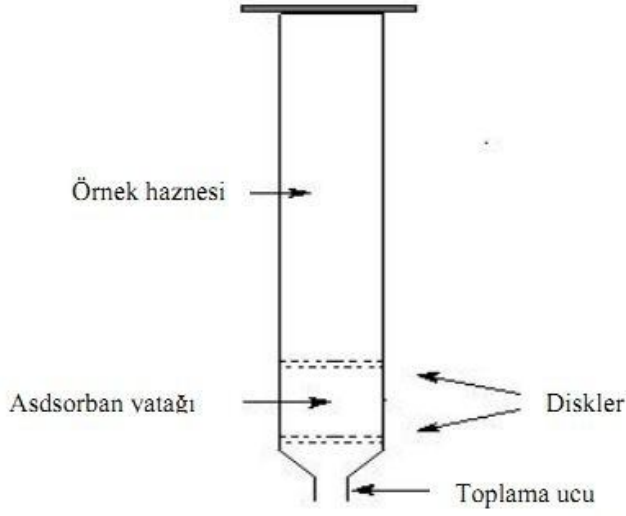
10. SPE metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir (Beney, 1996; Zief, 2005; Yavuz, 2006).

11. SPE, çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur (Beney, 1996; Zief, 2005; Yavuz, 2006).

12. Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.

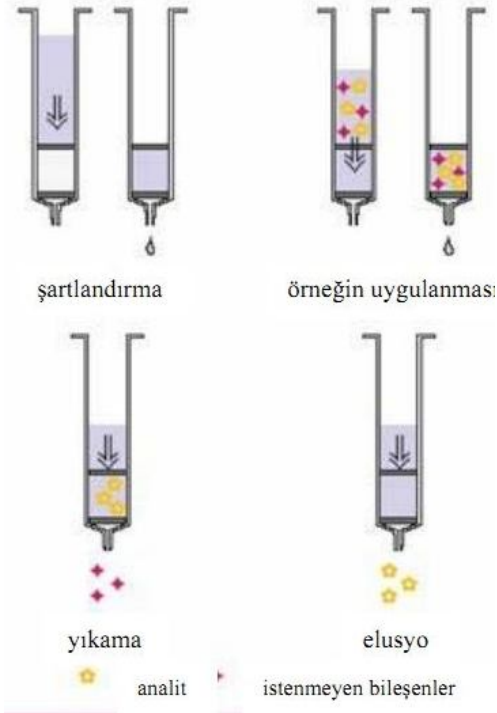
13. Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir (Beney, 1996; Zief, 2005; Yavuz, 2006).

1.3.2. Klasik bir SPE kolonunun yapısı ve SPE metodu uygulaması

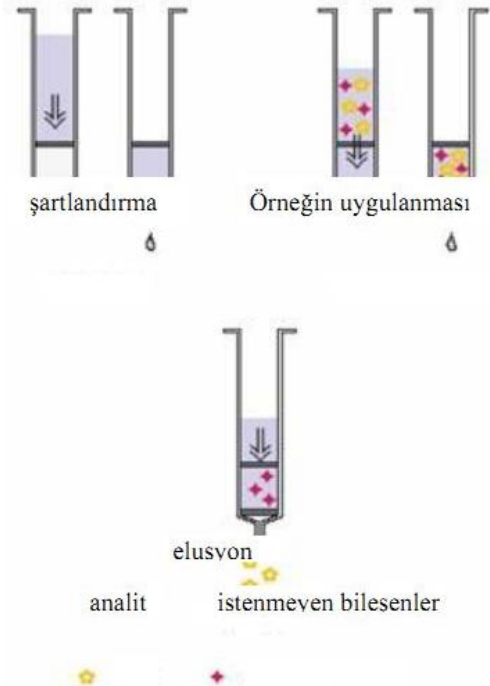


Şekil 1.7. Klasik bir SPE kolonunun yapısı (www.lipidlibrary.com.tr2013)

SPE metodunda kolondan geçirilme sırasında örnek molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşimden faydalanarak maddelerin ayrılma işlemi başlıca iki yolla gerçekleştirilir. Birinci yöntemde ilk aşamada, analiz edilecek bileşik tutucu maddeye bağlanarak kolon içinde tutulurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile uzaklaştırılır ve analiz edilecek bileşen tutucu maddeden uygun bir çözelti yardımıyla çözdürülerek alınır ve bu yöntem kısaca Şekil 1.8’de gösterilmektedir. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen bileşenlerin tutucu madde ile etkileşimi söz konusudur. Özellikle atık yağlar gibi matriksden ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler tutucu madde tarafından sıkı şekilde bağlanırlar. Asıl aranan madde ise tutucu madde ile etkileşime girmez ve uygun çözelti yardımıyla çözdürülerek toplanır. Bu yöntemde, kolon içerisindeki tutucu maddenin oluşturduğu katı faz filtre işlevi görmektedir. Bu yöntem Şekil 1.9’da gösterilmektedir (Macherey, 2004; Haginaka, 2005; Zief, 2005; He, 2007).



Şekil 1.8. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri (Macherey, 2004)



Şekil 1.9. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılma şekilleri (Macherey, 2004)

SPE metodunda ayrılma işleminin gerçekleşmesi için tutucu madde ve çözücüler büyük önem taşımaktadır. Çizelge 1.1’de SPE için tutucu kimyasal maddeler (adsorbanlar), Çizelge 1.2’de ise SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler görülmektedir (Yavuz ve Aksoy, 2006).

Çizelge 1.1. SPE adsorbanları (Hennion, 1999)

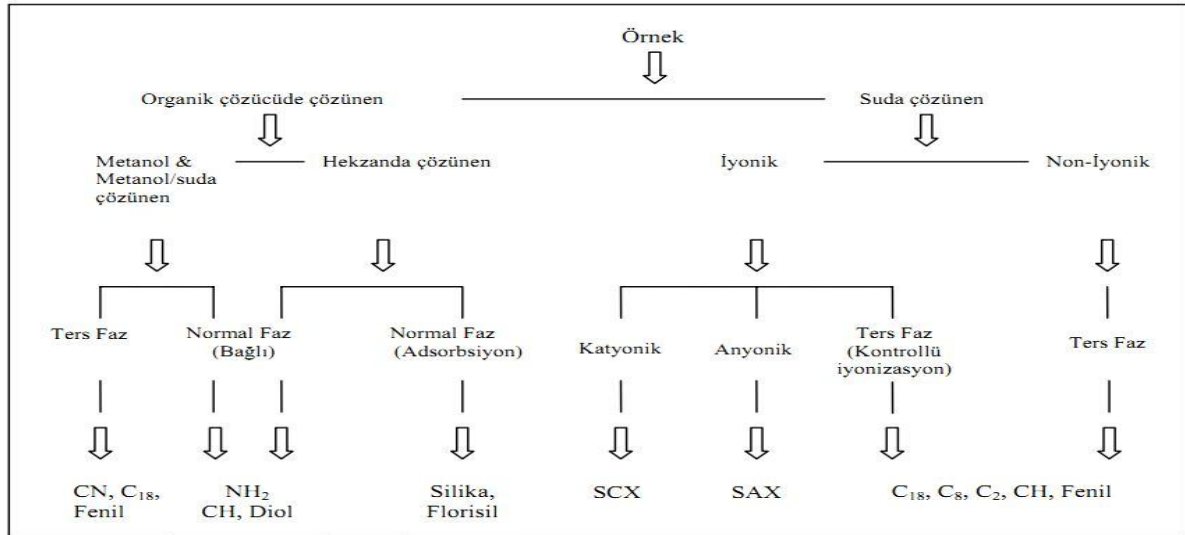
Adsorban	Formülü	Adsorban	Formülü
Silika jel	SiOH	Fenil	C ₆ H ₅
Alumina	Al ₂ O ₃	Siklohekzil	C ₆ H ₁₁
Florisil	MgSiO ₃	Amino	NH ₂
Oktadesil (C ₁₈)	(CH ₂) ₁₇ CH ₃	Diol	COHCOH
Oktil (C ₈)	(CH ₂) ₇ CH ₃	Kuarterner amin	N ⁺
Etil (C ₂)	CH ₂ CH ₃	Aromatik sülfonik asit	C ₆ HSO ₃ H
Siyano	CN	Karboksilik asit	COOH

Çizelge 1.2.SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler (Hennion, 1999; Macherey, 2004)

Polarite	Çözücü	Suyla karışabilme
nonpolar ↓ polar	Hekzan	Hayır
	Izooktan	Hayır
	Petrol eteri	Hayır
	Siklohekzan	Hayır
	Karbon tetraklorür	Hayır
	Kloroform	Hayır
	Metilen klorür	Hayır
	Tetrafüdran	Evet
	Dietil eter	Hayır
	Etil asetat	Zayıf
	Aseton	Evet
	Asetonitril	Evet
	Isopropanol	Evet
	Metanol	Evet
	Su	Evet
	Asetik asit	Evet

SPE metodunda kromatografik yöntemlere benzer şekilde, analiz edilecek madde, çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli ayırma mekanizmaları rol oynar. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak normal faz, ters faz, iyon değişim (katyonik ve anyonik değişim) ve moleküler eleme (size exclusion) sayılabilir. (www.cobertassoc.com.tr.2013), (www.lipidlibrary.com.tr2013).

Karışık matrislerden analizi yapılacak maddelerin istenilen düzeyde ayrılarak, ideal bir örnek hazırlama basamağının gerçekleştirilmesi için doğru ayırım tekniğinin kullanılması çok önemlidir. Şekil 1.10'da örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım tekniği gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Analiz edilecek örneğin özelliğine göre seçilmesi gereken SPE ayırım tekniği (SCX:strong cation exchanger, kuvvetli kation değişimi yapan; SAX: strong anion exchanger, kuvvetli anyon değişimi yapan). (www.cobertassoc.com.tr.2013)

1.3.2. SPE metodunun başlıca kullanım alanları

SPE metodu sahip olduğu avantajlar sayesinde özellikle çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama metodlarından birisi haline gelmiştir (Rossi, 2000). Çizelge1.3’de belli başlı SPE tutucu maddelerin hangi bileşiklerin analizinde kullanıldığı özetlenmiştir.

Çizelge1.3’de görüldüğü gibi, SPE bugün birçok farklı özellikteki bileşiklerin kimyasal analizinde tercih edilen bir metottur. Farmakoloji ve toksikoloji bilimleri kapsamında gıda numuneleri; su, toprak gibi çevresel; kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerdeki kirleticiler ile ilaç ve zehir analizleri SPE’nin en önemli kullanım alanlarıdır (Drummer, 1999; Stevenson, 2000; Soriano, 2001).

Gıdaların besin madde analizlerinin yanı sıra, içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirleticilerin tespit edilmesinde SPE önemli bir örnek hazırlama metodudur. Özellikle fındık gibi mikotoksin kirliliği açısından önem taşıyan gıdalarda başta aflatoksinler ve diğer mikotoksinlerin, hemen hemen bütün bitkisel ve bal, süt, peynir gibi hayvansal gıdalarda ve bebekmamalarında pestisitlerin, et ve et ürünlerinde steroid hormon ve poly aromatik hidrokarbonların (PAH) tespit edilmesi, bu alanda SPE metodunun kullanılmasına verilebilecek en önemli örneklerdir (Fuh ve ark., 2004; Wardencki ve ark., 2004).

İdrar, kan, serum, safra, mide içeriği, karaciğer, beyin gibi biyolojik örneklerde ilaç düzeylerinin tespiti günümüzde SPE'nin en önemli kullanım alanlarından birisidir. Bilindiği gibi ilaç geliştirme aşamalarının önemli bir basamağı; ilaç ve metabolitlerinin vücut sıvılarındaki seviyelerinin tespit edilmesidir. Bunun yanında tedavi etkinliğinin takibi amacıyla da biyolojik örneklerde ilaç miktarının analizi önem taşımaktadır. Özellikle yüksek geri kazanımlara sahip olması, daha saf süzüntüler elde edilebilmesi ve çok sayıda örneğin kısa zamanda işlenmesine olanak verecek şekilde otomasyon sağlayabilmesi nedeniyle hemen hemen bütün ilaç ve benzeri maddelerin analizinde SPE yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanısıra son yıllarda pek çok tıbbi bitkinin ekstraksiyonunda da SPE yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir (Guliyev ve ark., 2004; Haginaka, 2005; Venn ve ark., 2005).

Çizelge 1.3. Önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları (Zief, 2005)

Adsorban	Uygulama
Oktadesil (C ₁₈)	Polar olmayan bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Suistimal edilmiş ilaçlar, asetaminofen, aminler, analjezikler, antiaritmikler, antikonvülzanlar, antiepileptikler, antibiyotikler, aromatikler, barbitüratlar, benzodiazepinler, kafein, karbonhidratlar, karboksilik asit, karotenoidler, kolesterol esterleri, esansiyel yağlar, yağ asitleri, gıda koruyucuları, fungusitler, hidrokarbonlar, hipnotikler, lidokain, yağlar, suda eriyen vitaminler, fenoller, fatelat esterleri, öncelikli öneme sahip kirleticiler (pestisitler, PAH'lar, PCB'ler), sedatifler, steroidler, sülfonamidler, yüzey gerilim düşürücüler, tetrasiklinler, teofilin, trisiklik antidepresanlar, trigliseridler
Oktil (C ₈) Fenil (C ₆ H ₅) Siyano (CN)	Orta derecede polar bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Öncelikli öneme sahip kirleticiler (pestisitler, PAH'lar, PCB'ler) ve oktildesil (C ₁₈) tarafından güçlü şekilde tutulan bileşikler Polar olmayan bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Az tutulan hidrofobik bileşikler Polar bileşiklerin normal faz ekstraksiyonu: Aminler, benzil alkol, suda eriyen vitaminler, PAH'lar, PCB'ler, pestisitler, fenoller, şeker alkolleri
Silika jel	Polar bileşiklerin adsorbsiyonu: Aflatoksinler, alkoller, aldehidler, alkoloidler, aminler, amino asitler, amfetaminler, antibiyotikler, antioksidanlar, aromatikler, barbitüratlar, karbonhidratlar, flavinoidler, herbisitler, heterosiklik bileşikler, hidrokarbonlar, hidrokortizon, indoller, insektisitler ve diğer pestisitler, ketonlar, yağlar, nitro-bileşikler, oligofeniller, organik asitler, peroksitler, fenoller, polipeptidler, porfirinler, steroidler, terpenler, doymamış bileşikler, vitaminler
Diol (COHCOH) Amino	Polar bileşiklerin normal faz ekstraksiyonu (silika jel'e benzer şekilde): Proteinler, peptidler, sıvı yüzey gerilim düşürücüler Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu: Karbonhidratlar, gıda

(NH ₂) Aromatik sülfonik asit (C ₆ H ₅ SO ₃ H) Kuarterner amin	koruyucuları, metaller, nükleotidler, peptidler, sakkaridler, steroidler, şekerler, vitaminler Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu: Amino asitler, metaller Güçlü katyon değişim ekstraksiyonu: Amino asitler, katekolaminler, hormonlar, nükleik asit bazları, nükleosidler, pürinler, piramidinler, suda eriyen vitaminler Güçlü anyon değişim ekstraksiyonu: Antibiyotikler, siklik nükleotidler, nükleikasitler
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP)'in ilk olarak katı-faz ekstraksiyonunda kullanımı oldukça yeni bir yaklaşım olup ilk defa Sellegren ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu grup çalışmalarında, idrar örneğinden pentanamitin ekstraksiyonunu seçici bir şekilde ayıran moleküler baskılanmış polimerler hazırlamışlardır. Daha sonra bir çok grup çeşitli matriks ortamından farklı analitleri ayırmak için MIP hazırlayarak katı-faz ekstraksiyonunda kullanmışlardır. MIP'in SPE'de kullanılma dezavantajlarından biri baskılanan analit molekülünün zor uzaklaştırılmasıdır. Yıkama ve elusyon basamakları seçiciliğin optimizasyonu için en önemli adımdır (Selligren, 1999; Masque, 2002). SPE'nu üçe ayırmak mümkündür (Huck ve Bonn, 2000; Karabörk, 2007).

- 1- Katı-faz ekstraksiyonu için kolon teknolojisi
- 2- Katı-faz ekstraksiyonu membran teknolojisi
- 3- Katı-faz ekstraksiyonu mikro ekstraksiyon teknolojisi

1.4. Moleküler Baskılama

Moleküler baskılama tekniği, bir kalıp molekülü etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle düzenlenmesi ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile amaçlamaktadır (Demiralay, 2007). İşlem sonrasında kalıp molekülün uzaklaştırılması ile yapıda kalıp molekülüne özgü oyuk bölgeler oluşmakta ve ayırma, kimyasal tayin ve kataliz gibi işlemler için ideal bir malzeme elde edilmektedir (Mosbach ve Ramstrom, 1996; Wulff, 2002; Lu ve ark., 2002).

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), 1) Doğal reseptörlere yakın ölçüde seçicilik ve afiniteleri, 2) Doğal moleküllere göre kararlılıklarının yüksek olması, 3) Hazırlanmalarının

ve birçok farklı uygulamaya uyarlanmalarının kolay olması özellikleri nedeniyle yoğun araştırmalara konu olmaktadır (Cormack, 1999; Yan ve Row, 2006).

1.4.1. Moleküler baskılama teknolojisinin tarihçesi

Moleküler etkileşim kavramı oldukça eski bir kavram olup ilk defa 1894’de Fischer’in enzim-substrat etkileşimini ortaya koyan ünlü ”Anahtar-Kilit” modelini ortaya atmasıyla birlikte konuyla ilgili modern fikirler ortaya çıkmaya başlamıştır.

Daha sonra 1931 yılında Polyakov sodyum silikat çözeltisinin asitlendirilmesi ile jelimsi silika polimerin kuruması sonucunda sert bir matris elde etmiş, kuruma süresince benzen, toluen, ksilen varlığında gözenek yapısına etkisini incelemiştir (Polyakov, 1931; Karabörk, 2007). Polyakov bundan sonraki çalışmalarında seçici moleküler tanıma konusunda araştırmalar yapmış ve seçiciliğin katkı maddesinin kimyasal yapısının sonucu olarak yapısal değişiklikler oluşturduğunu belirtmiştir. Baskılama işleminin en önemli basamaklarından biride baskılanan molekülün ekstraksiyonudur. Ekstraksiyon esnasında baskılanan silikanın seçiciliği kaybolabileceği için silika tamamen kuruduktan sonra ekstraksiyon yapılması gerekmiştir (Polyakov, 1931;1937). Dickey boyaları metonolle yıkayarak ekstrakte etmiş, fakat daha sonra Morrisson tarafından yapılan çalışmalarda silikalardan boyaları uzaklaştırmak için Dickey’in metodunun yeterli olmadığı görülmüş ve su yada sulu HCl ile yıkama yapılmıştır. Bununla birlikte, metonolle soxhlet ekstraksiyonundan sonra HNO₃ ve H₂O₂ karışımı ile ekstraksiyon edilmesi daha etkili sonuç vermiştir (Dickey, 1955; Karabörk, 2007).

1955 yılında Haldeman ve Ermmett Dickey aynı işlemi yapmışlar ve silika ile boya arasındaki etkileşim hidrojen ve Van der Wals bağları ile olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli çözücülerle baskılanan molekül ile silika arasındaki bağlanmayı araştıran Waksmundzki, tanıma işleminin elektrostatik etkileşimlerle olduğunu desteklemiş ve adsorpsiyon derecesi ile çözücünün dielektrik sabitinin ters orantılı olduğunu belirtmiştir. Waksmundzki baskılanmış molekülün toplam yüzey alanına etkisinin az, fakat mikro gözeneklerin büyüklüğü ile baskılanan molekülün büyüklüğünün orantılı olduğunu bulmuştur (Heldeman, 1955; Waksmundzki, 1958). Curti ve Kolombo ise baskılamada stero seçiciliği göstermişlerdir (Sellergen, 2001; Karabörk, 2007).

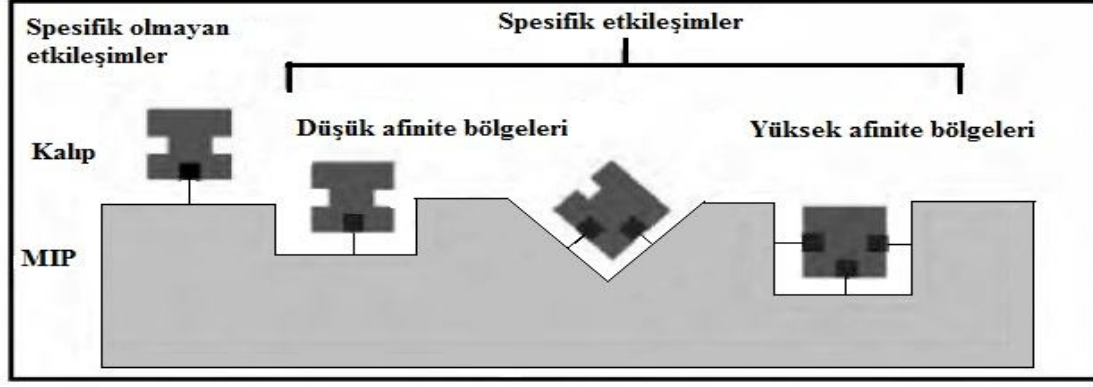
Wulf ve çalışma arkadaşları 1972’de ilk olarak karbonhidratlar, aminoasitler ve bu asit ve karbonhidratların türevleri için kovalent baskılama ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Aynı

yıllarda Mosbabach ve grubu ise daha yaygın olarak kullanılan non-kovalant baskılama ile optik olarak enantiomerlerin ve biyo moleküllerin çözümlenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır (Komiya, 2003; Biju, 2003; Daniel, 2003, 2005; Karabörk, 2007).

1.4.2. Moleküler baskılama teknolojisi

Moleküler baskılama tekniği, kalıp moleküller yoluyla sentetik polimerlerde spesifik tanıma bölgeleri oluşturmaktadır. Baskılanmış polimerle moleküler tanıma, son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Lu ve ark., 2002; Jiang ve ark., 2007).

Çevre, ilaç ve biyoteknoloji alanlarında hızlı ve verimli yeni yöntemlere sürekli ihtiyaç duyulması, araştırmacıları, daha iyi, daha seçici ve duyarlı analitik çalışmaların yapılmasına yöneltmiştir. Moleküler tanıma temeline dayanan ayırma sistemleri arasında "Moleküler Baskılama" yöntemi ile hazırlanan taşıyıcılar, hedef moleküle olan yüksek seçicilikleri nedeniyle oldukça ümit vaatmektedirler. İlk defa 1972'de Günter Wulff ve çalışma grubu tarafından tanımlanan moleküler baskılama yöntemi, sentetik polimerlerde fonksiyonel grupların üç boyutlu yapılarının düzenlenmesiyle, oldukça seçici bağlanma bölgeleri elde etmek amacıyla kullanılmıştır (Wulff ve Poll, 1987). Moleküler baskılama, ilaçların, herbisitlerin, amino asitlerin ve türevlerinin, peptitlerin, proteinlerin vb. bileşiklerin seçici tanıma matrislerinin hazırlanması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Moleküler baskılanmış polimerler genellikle radikal polimerizasyon veya polikondenzasyon gibi doğrudan proseslerle fonksiyonel monomerlerden sentezlenirler. Fonksiyonel monomer, genellikle iki fonksiyonel grup içerir (Demiralay, 2007). Bunlardan biri, kalıpla doğrudan non-kovalent etkileşime veya tersinir kovalent etkileşime girer, diğeri ise kalıpla etkileşime girmeyen çapraz bağlayıcı ile kovalent bağ yapabilir. Moleküler baskılanmış monolitin hazırlanmasında monomerin, çapraz bağlayıcının, gözenek oluşturucu ve kalıp molekülün molar oranları ve polimerizasyon sıcaklığının seçimi oldukça önemlidir. Ayrıca polimerizasyon basıncı, reaksiyon zamanı ve reaksiyonun gerçekleştiği kabın boyutu da moleküler baskılanmış polimerin iyi bir sonuçla elde edilip edilmemesini etkiler (Karim ve ark., 2005; Karabörk, 2007). Heterojen baskılanmış polimerdeki bağlanma bölgelerinin gösterimi Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Heterojen baskılanmış polimerdeki bağlanma bölgelerinin gösterimi (Karim ve ark., 2005; Karabörk, 2007)

Kararlı ve yüksek afiniteye sahip moleküler baskılanmış polimer hazırlanabilmesi için çapraz bağlayıcının seçimi çok önemlidir. Baskılanmış kalıp molekülü, bağlanma bölgesinin tamamı polimerle kaplanırsa polimerden uzaklaştırmak oldukça zordur. Bu problem, uygun çapraz bağlayıcının seçimiyle azaltılabilir. Baskılanmış molekülün seçiciliği, hem oyuklardaki fonksiyonel grubun uyumuna hem de oyukların boyutuna bağlıdır (Kandimalla ve Ju, 2004).

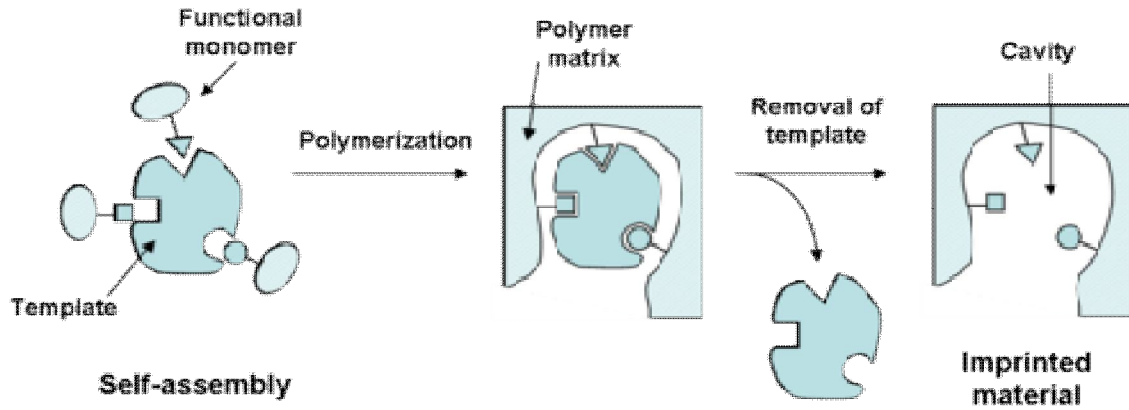
İyon baskılama işleminde polimerik adsorbentin seçiciliği, ligandın seçiciliğine, iyonların koordinasyon sayısı ve geometrisine ve iyonların yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır (Cormack ve Mosbach, 1999; Khajeh ve ark., 2007). Baskılama işlemi sonucunda kalıp, sterik ve kimyasal bir hafızaya sahip olur (Andersson, 2000). Birçok çalışmada iyon baskılama metodu, metal iyonlarını adsorplamak için kullanılmıştır (Andaç ve ark., 2004; Yavuz ve ark., 2005).

Kalıp olarak iyonların kullanıldığı iyon baskılama işlemi, 1) Uygun bir ligandla metal iyonunun kompleks oluşumu, 2) Kalıp molekül varlığında monomerin kopolimerizasyonu, 3) Kopolimerizasyon işleminden sonra sadece metal iyonunun veya kompleksin uzaklaştırılması olmak üzere 3 aşamadır (Khajeh ve ark., 2007).

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), dış etkilere karşı fiziksel ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek polimerlerdir. Mekanik kuvvet, yüksek sıcaklık ve basınca, asit, baz, metal iyonlarına ve organik çözücülere karşı dayanıklıdır. MIP'lerin saklama ömrü oldukça uzundur. Polimerlerin performansında hiçbir azalma olmaksızın oda sıcaklığında birkaç yıl saklanabilir. Ayrıca polimerlerin "hafıza etkisi" kaybolmaksızın 100 den fazla tekrar kullanılabilme özelliği vardır. Proteinler gibi doğal biyolojik tanıma bölgeleriyle

karşılaştırıldığında bu özellikler oldukça avantajlıdır (Ramström ve Ansell, 1998; Marty ve Mauzac, 2005).

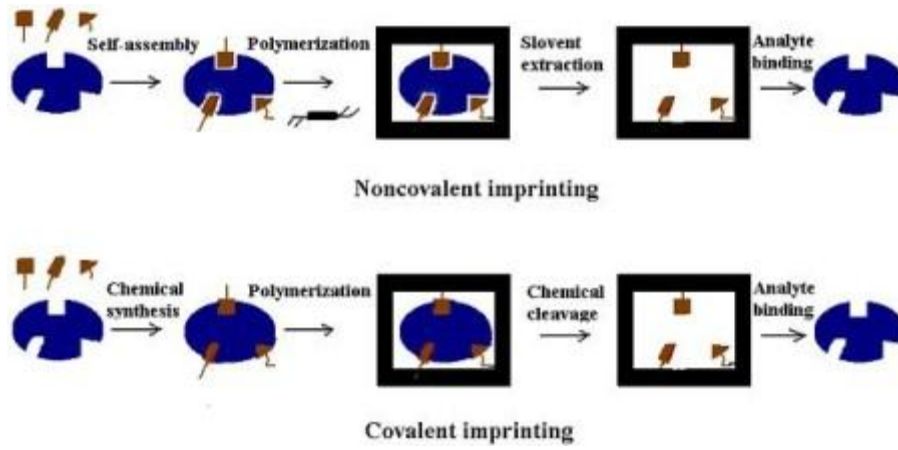
Moleküler baskılama yönteminin basamakları hakkında kısaca şu bilgiler verilebilir. Şekil 1.12’de moleküler baskılama yönteminin basamakları gösterilmektedir (tr.wikipedia.org). Kompleksleşme adımında, fonksiyonel gruplar içeren uygun monomerler, kalıp ya da başka bir deyişle hedef moleküle kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturur. Bu basamakta kalıp etrafında fonksiyonel monomerin bağlandığı bir yapı oluşumu söz konusudur. Bu etkileşimde hedef molekülün üç boyutlu yapısı ve kimyasal özellikleri önemli bir yer tutar. Polimerizasyon adımında, monomer-kalıp kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir. Kalıp (hedef) molekülün uzaklaştırılması işleminde, kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır Şekil 1.12 ’de gösterilmektedir.



Şekil 1.12. Moleküler baskılama yönteminin basamakları (tr.wikipedia.org)

1.4.3. Moleküler baskılama yönteminin basamakları

Moleküler baskılama yöntemi, fonksiyonel monomer ile kalıp molekül arasında oluşan bağın çeşidine göre iki şekildedir:



Şekil 1.13. Kovalent ve Non-kovalent moleküler baskılama genel şeması

1.4.3.1. Kovalent baskılama

Polimerizasyon işleminden önce fonksiyonel monomer ile kalıp molekül birbirlerine kovalent bağlarla bağlanır. Kalıp-monomer kompleksi ester, asetal/ketal, Schiff bazı, metal koordinasyonu vb. gibi tersinir kovalent bağlanma ile oluşur. Polimerizasyon işleminden sonra kovalent bağlar kırılır ve kalıp, polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur ve bu oluşum Şekil 1.13’da ki gibidir. Spesifik ve homojen bağlanma bölgeleri elde etmek için baskılama işlemi esnasında uygun kalıp-monomer kompleksleri elde etmek gerekmektedir. Kovalent baskılamada kullanılan fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ve kalıbın oranları, non-kovalent baskılamaya göre daha farklı kullanılmaktadır. Kovalent baskılamada kullanılan kalıp sayısı, oldukça sınırlıdır ve polimerleşebilen monomerlerle tersinir kovalent etkileşimlerinin sayısı da azdır. Ayrıca kalıp ve fonksiyonel monomer arasındaki kovalent bağın kırılma işlemi, çoğunlukla asit hidrolizini gerektirmektedir (Takeuchi ve Haginaka, 1999; Andersson, 2000; Marty ve Mauzac, 2005; Yan ve Row, 2006; Demiralay, 2007).

1.4.3.1.1. Kovalent baskılamanın avantajları

1. Monomer-kalıp molekül kompleksi oldukça kararlıdır ve stokiometrik oranlarda gerçekleşir.

2. Polimerizasyon koşulları (yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH ve polar çözücüler gibi) istenildiği gibi uygulanabilir, çünkü konjugatlar kovalent bağlarla oluşturulmuştur ve oldukça kararlıdır (Kim ve ark., 2001; Komiyama ve ark., 2003).

1.4.3.1.2. Kovalent baskılamanın dezavantajları

1. Monomer-kalıp molekül konjugatının sentezinde sık sık sorunlar çıkabilir ve sentez işlemi pek ekonomik değildir.
2. Hedef molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı sınırlıdır.
3. Kovalent bağ oluşumu nedeniyle bağlanma kinetikleri yavaştır.
4. Polimerizasyondan sonra hedef molekülü uzaklaştırmak zordur (Takeuchi ve Haginaka, 1999; Komiyama ve ark., 2003).

1.4.3.2. Non-Kovalent baskılama

Fonksiyonel monomer ile kalıp molekülün bağlanması non-kovalent (hidrojen bağı ve koordinasyon bağı oluşumu gibi) etkileşimlerle gerçekleşir. Kalıp molekül polimerizasyondan sonra uygun çözücülerle polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler non-kovalent etkileşimlerle bağlanır ve Şekil 1.13'de şematik olarak verilmiştir. Non-kovalent baskılama, kalıbın uzaklaştırma işleminin basitliği ve polimerde çok sayıda afinitesi yüksek bölgeler oluşturması nedeniyle moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanmasında günümüzde sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yaklaşım esnasında kalıp ve monomer arasında bağlanma gerçekleşerek özel bağlanma bölgeleri oluşur ve ardından çapraz bağlayıcı ile kopolimerizasyon gerçekleşir. Non kovalent etkileşimde kalıp molekül olarak, hidroksil, karboksil, amino ve amit gibi polar grupları olan bileşikler seçilmelidir. Baskılanmış moleküller, non-kovalent etkileşimler (hidrofobik, hidrojen bağı ve metal koordinasyonu gibi) yoluyla polimerle hem baskılama işlemi hem de tekrar bağlanma ile etkileşmektedir (Takeuchi ve Haginaka, 1999; Andersson, 2000; Wulff ve Knorr, 2002; Komiyama ve ark., 2003; Marty ve Mauzac, 2005; Yan ve Row, 2006; Jiang ve ark., 2007; Demiralay, 2007).

Non-kovalent baskılamada ön polimerizasyon işlemi esnasında kalıp molekül ile fonksiyonel monomerin kompleksleşmesi, farklı derecelerde meydana gelir. Bu durum farklı bağlanma afinitelerine sahip farklı bağlanma bölgeleri oluşturur (Şekil 1.13) .

Non-kovalent baskılama, fonksiyonel monomerlerle etkileşime girebilme yeteneğine sahip olan, biyolojik bileşikler de içeren çok sayıda bileşik olmasından dolayı moleküler baskılama için kovalent baskılama yöntemine göre daha çok gelecek vadetmektedir (Yan ve Row, 2006).

1.4.3.2.1. Non-Kovalent avantajları

1. Kovalent monomer-kalıp konjugatının sentezine gerek yoktur. Sentez oldukça basittir.
2. Kalıp molekülün uzaklaştırılması doğrudan basit bir çözücü ekstraksiyonu ile gerçekleşir.
3. Kalıp molekül, polimerizasyondan sonra polimerden kolayca uzaklaştırılır; çünkü non-kovalent etkileşimler daha zayıftır.
4. Hedef molekülün tekrar bağlanma kinetiği hızlıdır.
5. Non-kovalent baskılama, kovalent baskılama metoduna göre daha kolaydır ve kovalent bağlanmaya göre daha yüksek afiniteye sahip bağlanma bölgeleri oluşmaktadır (Komiya ve ark., 2003; Demiralay, 2007; Karabörk, 2007).

1.4.3.2.2. Non-Kovalent dezavantajları

2. Non-kovalent etkileşimleri arttırmak amacıyla uygulanabilecek polimerizasyon koşulları sınırlıdır.
3. Fonksiyonel monomerler, bağ oluşum dengesini arttırmak amacıyla fazlaca kullanılır ve non-spesifik bağlanma bölgelerinin oluşumuna neden olabilir (Komiya ve ark., 2003).

Kovalent yaklaşım ve Non-kovalent yaklaşımın bir arada olduğu genel çalışma şeması Şekil 1.13'de gösterilmiştir.

1.4.4. MIP sentezinde kullanılan kimyasallar

Moleküler baskılama işleminde kullanılan kimyasallar sıralanacak olunursa (Karabörk, 2007).

1. Kalıp molekül
2. Fonksiyonel monomerler

3. Çapraz bağlayıcılar
4. Polimerizasyon için çözücüler
5. Başlatıcılar

1.4.4.1. MIP sentezinde kullanılan kalıp moleküller

Kalıp molekülün kimyasal yapısı, uygulanacak baskılama tekniğine göre seçilir. MIP’de kalıp molekül olarak genellikle düşük molekül ağırlığına sahip organik moleküller tercih edilir. Bazı durumlarda proteinler, hücreler gibi büyük molekül ağırlıklı organik bileşikler de kullanılabilir. Büyük kalıp moleküller kullanılamamasının sebebi baskılama işlemi esnasında oyuklarda iyi bağlanma bölgeleri oluşturmanın imkansız olmasıdır. Proteinler gibi büyük biyomoleküllerle sentezinde ısısal ve fotokimyasal etkiler kullanıldığında proteinlerin ikincil ve üçüncül yapıları etkilenebilir. Protein kalıp molekülü baskılanmış polimerlerin tekrar bağlanabilme özelliği de oldukça zorlaşır (Yan ve Row, 2006).

Molekül ağırlığı küçük kalıp moleküllerin seçilmesinin yanında monomer ve yüklü kalıbın arasındaki kuvvetli iyonik bağlanmalara göre de tercih yapılır. Hedef molekülde asidik gruplar bulunuyorsa, bazik fonksiyonel monomerler ile kalıp molekül sağlanmış olunur. Bununla birlikte baskılanacak molekülde metal iyon kompleksi oluşturulacaksa metalle şelat oluşturabilecek fonksiyonel monomerler tercih edilmelidir. Ayrıca kalıp molekülde bulunan fonksiyonel grubun sayısı ve tipi, hazırlanan polimerik kolonda seçiciliğe katkıda bulunur. Kalıp molekülde bağ yapan grupların sayısı arttıkça bağlanma etkileşimi de artmaktadır (Selligren, 1994; Demiralay, 2007; Karabörk, 2007).

1.4.4.2. MIP sentezinde kullanılan fonksiyonel monomerler

MIP işleminin gerçekleşmesi için monomerler anahtar bileşiklerdir. Baskılama işlemi esnasında monomer-kalıp kompleksinin kararlı olması için fonksiyonel monomer seçimi ve ayrıca kalıp molekülün ve fonksiyonel monomerin fonksiyonel grupları da oldukça önemlidir. Eğer kalıp bazik grup taşıyorsa, seçilen monomerin asidik grup taşımasına dikkat edilir. (Yılmaz, 2012).

Genellikle moleküler baskılama çalışmalarında tek fonksiyonel monomer seçilmesine rağmen iki veya daha fazla fonksiyonel monomerin aynı anda kullanımı da tanıma kapasitesinin geliştirilmesi için kullanılabilir. İki veya daha fazla fonksiyonel

monomerin bir arada kullanıldığı çalışmalarda, monomer - monomer etkileşimini en aza indirmek için akrilamit ve polihidroksietil metakrilat (PHEMA) gibi nötral fonksiyonel komonomerler kullanılmaktadır (Tunc ve ark., 2006). Polihidroksietil metakrilat (PHEMA), hidrofilik karakterde, minimum düzeyde spesifik olmayan protein etkileşimleri sağlayan, yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığı ve mikrobiyal ve enzimatik saldırılara karşı dayanıklı olan bir polimerdir (Denizli ve ark., 1998; Odabaşı ve Denizli, 2001; Denizli, 2002).

Organik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerler (Karabörk, 2007);

- a)-Bazik yapıya sahip olanlar (vinil piridinler),
- b)-Asidik yapıya sahip olan (metakrilik asit),
- c)-Hidrofobik yapıya sahip olanlar (stiren),
- d)-Hidrojen bağı gösteren yapıya sahip olanlar (akrilamit) gibi sayılabilir.

Organik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerlerin Çizelge 1.4'de verilmektedir.

1.4.4.3. MIP sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve divinilbenzen (DVB), en sık kullanılan çapraz bağlayıcılardır. Bu ajanların baskılamadaki temel görevi, kalıp molekül çevresinde sabit bir yapı veya başka bir deyişle örgü yapı oluşturmaktır. Ayrıca baskılanmış polimerlerin çözücülerde çözünmesini engellemektir. Değişik çapraz bağlayıcıların kullanılması, kalıp molekülün bağlanma bölgelerinin yapısının korunmasını sağlamaktadır. Etkin bir baskılama işlemi için, çapraz bağlayıcılarla fonksiyonel monomerler uyum içinde olmalıdır. Aksi takdirde fonksiyonel monomerden veya çapraz bağlayıcıdan biri, polimerizasyon sırasında baskın çıkar ve kopolimerizasyon gerçekleşmez (Cormack ve Elorza, 2004; Yan ve Row, 2006).

MIP sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılardan bazıları Çizelge 1.5'de verilmiştir.

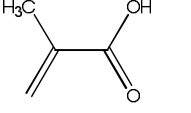
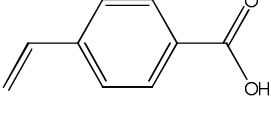
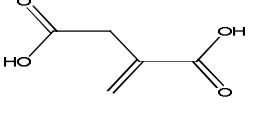
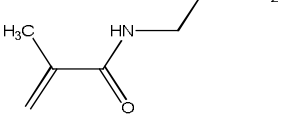
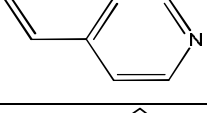
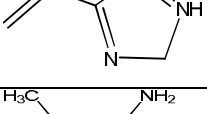
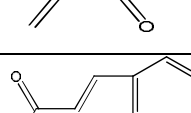
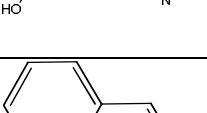
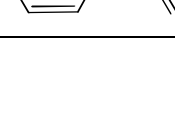
Baskılanmış polimerde çapraz bağlayıcı üç önemli fonksiyonu gerçekleştirir (Demiralay, 2007; Aşçı, 2008). Bunlar;

1. Çapraz bağlayıcı polimer matriksin biçimini kontrol altına almada önemlidir.
2. Baskılanmış bağlanma bölgelerinin kararlı kalmasına yardım etmektedir.
3. Polimer matriksin mekanik kararlılığını sağlamaktadır.

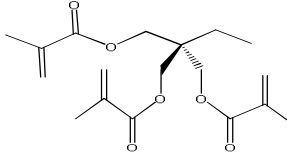
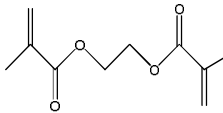
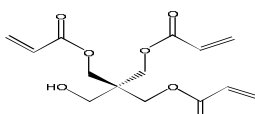
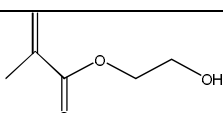
Baskılanmış polimerlerin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı ve çeşidi, seçiciliği büyük ölçüde etkiler. Çapraz bağlayıcının miktarının fazla olması tanınma

bölgelerinin kararlılığını da sağlamaktadır (Cormack ve Elorza, 2004; Yan ve Row, 2006; Aşçı, 2008).

Çizelge 1.4.Organik polimerlerin hazırlanmasında kullanılan monomerler (Karabörk, 2007)

Fonksiyonel Monomer	Monomrin yapı formülleri	Açık	Asidik veya karakteri	bazik nötral
Metakrilik Asit (MAA)			Asidik	
p-vinilbenzoik asit			Asidik	
İtakonik asit			Asidik	
N-(2-aminetil) metakrilamid			Bazik	
4-vinilpidrin(4-VP)			Bazik	
4-(5)-vinilimidazol			Bazik	
Metakrilamid			Nötral	
Trans-3-(3-pridil)- akrilik asit			Nötral	
Stiren			Nötral	

Çizelge 1.5. MIP sentezinde kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar (Demiralay, 2007)

Çapraz Bağlayıcı	Çapraz Bağlayıcının Açık Molekül Yapısı	Özelliği
Trimetilolpropan trimetakrilat		Hidrofobik
Etilen glikol dimetakrilat		Hidrofobik
Penta eriotritol triakrilat		Hidrofilik
2-hidroksi-etil-metakrilat		Hidrofilik

1.4.4.4. MIP sentezinde kullanılan çözücüler

Çözücülerin seçimi, baskılama yönteminin türüne bağlıdır. Kovalent baskılamada, baskılama işleminde kullanılan bileşenleri iyi bir şekilde çözdüğü müddetçe birçok çözücü kullanılabilir. Non -kovalent baskılamada ise kalıp ve fonksiyonel monomer arasında non-kovalent etkileşimin oluşumunu ve baskılama etkisini artırmak için çözücü seçimi önemlidir. Kloroform, birçok monomer ve kalıp molekülü rahatlıkla çözebildiğinden yaygın kullanılan çözücülerden birisidir. Ticari kloroformda depolama süresince fosgen oluşumundan kurtulmak için çözücü etanolla stabilize edilir. Bu işlem, kalıp molekül ve monomer arasında hidrojen bağı oluşumunu engellediği için çoğu moleküler baskılama işlemi (özellikle non-kovalent baskılama) için kloroformun uygun bir çözücü olmamasına sebep olur. Bunun için kloroform kullanılmadan önce damıtılmalıdır (Komiya ve ark., 2003; Demiralay, 2007).

Gözenek yapıcı çözücüler, makro gözenekli polimerler olarak bilinen moleküler baskılanmış polimerlerin gözenekli yapısının oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Bu çözücüler, özellikle MIP'nin performansını ve polimerin biçimini direkt olarak etkilemektedir. Moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanmasında kullanılan gözenek

yapıcı çözücülerin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Birincisi, kalıp molekül, başlatıcı, monomer ve çapraz bağlayıcı, bu çözücülerde kolaylıkla çözünmelidir. İkinci olarak, bu çözücüler oluşturulan polimerde iyi bir akış özelliğinin sağlanabilmesi için büyük gözenekler oluşturmalıdır. Üçüncü olarak moleküler baskılanmış polimerlerin hazırlanmasında protosuz, apolar ve çok düşük dielektrik sabiti olan çözücüler (toluen, diklorometan gibi) tercih edilmelidir (Ramstrom ve Ansell, 1998; Takeuchi ve Haginaka, 1999; Yan ve Row, 2006; Demiralay, 2007; Karabörk, 2007).

Polimerde gözenek oluşturucu çözücünün miktarının artması, gözenek hacmini artırır. Çözücüler, polimerizasyon ajanlarını çözmesinin yanında baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da sağlar. Bağlanan hedef molekülün polimerden salınmasını da yapının gözenekliliği sağlar. Polimerizasyon sırasında reaksiyon sıcaklığı, bölgesel olarak artar ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna neden olur. Çözücülerin bir diğer rolü de polimerizasyon sırasında reaksiyon ısısını eşit olarak yaymaktır (Cormack ve Elorza, 2004; Demiralay, 2007).

1.4.4.5. MIP sentezinde kullanılan başlatıcılar

Farklı kimyasal özelliklere sahip birçok kimyasal başlatıcı, serbest radikal polimerizasyonda radikal kaynak olarak kullanılmaktadır. Başlatıcılar, monomerlere göre oldukça az miktarlarda (yaklaşık olarak % 1) kullanılırlar (Yan ve Row, 2006). Genellikle 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN) ve 2,2'-azobis(2,4- dimetilvaleronitril) (ADVN) kullanılır. Monomer ile kalıp molekül arasındaki etkileşimlerin çok zayıf olduğu durumlarda çok yüksek sıcaklıklara çıkılamaz. Bu koşullarda, ısıl bozunma yerine UV bozunma tercih edilmektedir. (Yılmaz, 2012).

Serbest radikal polimerizasyonunda oksijenin ortamdan uzaklaştırılması son derece önemlidir. Sebebi ise oksijen serbest radikale peroksi radikal formunda bağlanır. Bunun sonucunda da ya bu ortamda bulunan polimer, monomer ve diğer bileşenlerle reaksiyona girerler. Bu durumda oksijeni ortamdan uzaklaştırmak için azot veya argon gazı kullanılır. Polimerizasyon esnasında en çok tercih edilen başlatıcıların kimyasal yapıları, Çizelge 1.6'da verilmiştir (Cormack ve Elorza, 2004; Demiralay, 2007; Karabörk, 2007; Aşçı, 2008).

Çizelge 1.6. MIP esnasında en çok tercih edilen başlatıcıların kimyasal yapıları

Kimyasal başlatıcı	Kimyasal başlatıcının Açık Molekül yapısı
4,4'-azo (4-siyanovalerik asit)	
Benzil dimetil asetal	
Benzoil peroksit (BPO)	
Azobisdimetilvaleronitril (ABDV)	
Azobisbutironitril (AIBN)	

1.4.5. Moleküler baskılama tekniğinin uygulama alanları

Moleküler baskılama tekniği farmakolojik, analitik, biyolojik seçici moleküller tanıma alanlarında ve kontrollü salınım sistemlerinde yoğun bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır (Zhang ve ark., 2001). Moleküler baskılama tekniğinin sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi ve katı-faz ekstraksiyon gibi analitik tekniklerde kullanımı sürekli artmaktadır (Haupt, 2001). Bir diğer uygulama alanı ise sensörlerde tanıma elemanı olarak kullanılmaktadır (Spegel ve ark., 2002). Substratların yüksek seçicilikle tanınması ve baskılanmış polimerler tarafından bağlanması, materyalin fiziksel ve kimyasal (esneklik, bağlanma bölgelerinin sayısı ve materyalin yapısı gibi) özelliklerine bağlıdır.

MIP'lerin daha kullanışlı olmaları için, substratın seçiciliğinin öneminin yanında, uygun koşullar altında desorpsiyon ve geri bağlanma kinetiğinin de hızlı olması gerekir. Bu yüzden moleküler baskılanmış materyallerin tasarımı yapılırken uygun bağlanma etkileşimlerinin seçimi oldukça önemlidir. Birden fazla bağlanma bölgesinin olması, monomerin bağlanma bölgeleri ile kalıp molekül arasındaki etkileşimlerin daha iyi olması, dolayısıyla moleküler tanımanın daha seçici olmasını sağlar (Demiralay, 2007; Karabörk, 2007; Aşçı, 2008).

Metal-koordine baskılanmış polimerlerin çekiciliği farklı uygulama alanları da şunlardır; (Aşçı, 2008).

1. Ayırma ortamında adsorbent olarak kullanılması,
2. Moleküler tanıma ve proteinlerin bağlanmasında kullanılması,
3. Oldukça seçici katalitik sistemlerin tasarımı ve sentezinde kullanılması,
4. Kimyasal ve biyolojik sensörlerde kullanılması

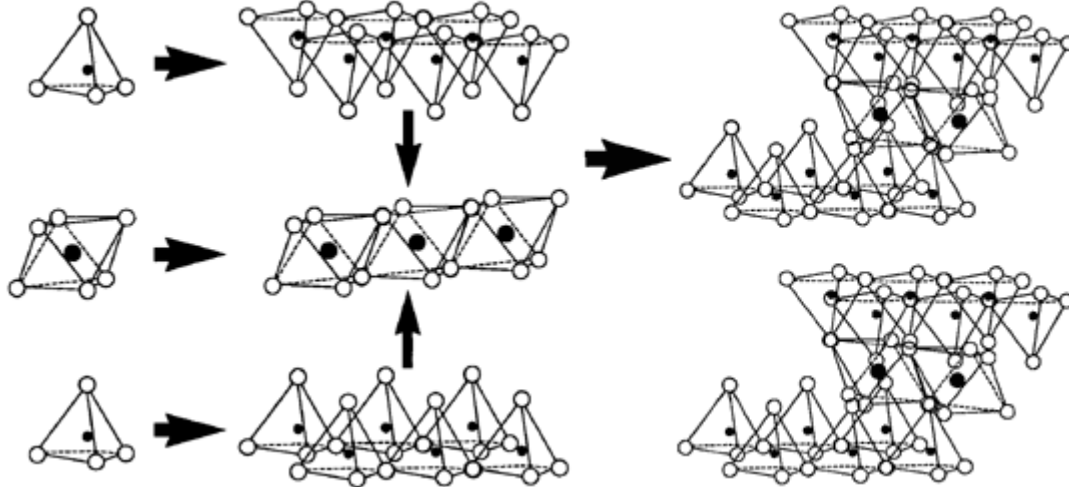
1.5. Killer

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı olan birkaç mineralin oluşturduğu mineral karışımının genel adıdır. Doğada bol miktarda bulunmaktadır. Saf olarak bulunmaları son derece zordur. Genel kil formülü aşağıda verildiği gibidir.

$KİL = \text{Ana Kil Minerali} + \text{Diğer Kil Mineralleri} + \text{Eser Organik Maddeler}$

Yapısında kil mineralleri dışında en çok kalker, silis, mika ve demiroksit bulunur. Killer farklı renklerde bulunabilirler. Bunlar sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerdir. Bu özellik, kilin içerisinde bulunan mineraller tarafından verilmektedir. Kil, yapısı nedeniyle su çekme özeliğine sahiptir ve bu özeliğinden dolayı her zaman nemlidir. Kilin neminin uzaklaştırılması uzun ve titizlikle yapılması gereken bir işlemdir (Köroğlu, 2004).

Killer, tabakalı yapıya sahiptirler. Bu tabakaların kristal yapıları tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki temel birimden oluşmaktadır. Oluşan çok sayıda birim tabaka üst üste gelerek büyür ve kil taneciklerini oluştururlar. Tabakaların arasında alkali ya da toprak alkali katyonları bulunmaktadır.



Şekil 1. 14 . Kil taneciklerinin oluşumu (Ankara Üniversitesi BAP ., Ankara ; 2008)

1.6. Organokiller

Killer doğada tabakalarının arasında sodyum ve kalsiyum değişebilir katyonlarıyla bulunur ve hidrofilik yani suyu seven bir yapıdadırlar. Su fazında oldukça iyi dağılım gösterirler; ancak endüstride kullanılmaları için organik fazlarda dağılan yani organofilik yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Killerin organokillere dönüşmeleri, basit bir yer değiştirme tepkimesi sonrasında gerçekleşir. Tepkime sonrasında kilin yüzeyi organofilik özellik kazanır ve organik fazlarda dağılması sağlanmış olur (Köroğlu, 2004).

Uygun şartlar altında kil mineralinin bir alkil amonyum tuzuyla yer değiştirme tepkimesi sonucunda organokil elde edilir. Kullanılan yüzey aktif maddeler farklı yapılara sahip amonyum tuzları olabilirler. Uzun zincirli, kısa zincirli ya da halkalı bir yüzey aktif madde kullanılması, elde edilecek organokilin adsorpsiyon kapasitesi, tabakalar arası uzaklık değerini ve hidrofobiklik derecesini doğrudan etkilemektedir. Tepkimede kullanılacak yüzey aktif madde miktarı her kil için farklıdır. Bu miktar, kilin Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ile belirlenir.

Organokiller, normal killere oranla daha yüksek tabakalar arası uzaklık değerine sahiptir.

Büyük organik moleküllerin sodyum ve kalsiyum katyonları yerine yüzeylere tutunması sonucu tabakalar arası uzaklık artar. Bu özellik polimer-kil nanokompozitlerinin sentezi için çok büyük öneme sahiptir. Tabakalar arası uzaklığın fazla olması, tepkime sırasında oluşan polimerin tabakaların arasında daha rahat ilerlemesini ve kompozitin uygun bir şekilde sentezlenebilmesini sağlar (Ankara Üniversitesi BAP ., 2008).

1.7. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

Bu tür plazmalar önce Reed tarafından geliştirildi. Ancak bunlar Greenfield ve arkadaşları (1964) tarafından analiz amacıyla kullanılmak üzere geliştirildi.

Daha sonra Fassel, Robin, Mermet, Boumans, Beroekaert ve Barnes'in çalışmaları ile geliştirilen bu kaynak son yıllarda emisyon spektroskopisinin özellikle çözelti analizleri için en uygun uyarma kaynağı olarak yerini almıştır. En çok kullanılan plazma türü ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) dır. Plazma katyon ve anyon içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir. Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Birçok değişik yöntemle plazma oluşturmak mümkün olmakla birlikte; bu yöntemde plazma, elektromagnetik olarak argon gazının, indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir (Skoog, 2002; Gündüz, 2003).

ICP-OES, aynı anda birçok elementin nicel tayininde yararlanılan analitik metotlardan birisidir (Skoog, 1998). Bu nedenle ICP-OES birçok araştırma alanında kullanılmaktadır. Çok sayıda örneğin hızlı bir şekilde ölçülmesine olanak tanıdığından çevresel analizler için uygundur ve tercih nedenidir (Skoog, 2002; Gündüz, 2003).



Şekil 1.15. ICP-OES' in kullanım alanları (www.etimaden.gov.tr 2013)

ICP-OES düşük derişimler de tayin yapılmasında başarılı bir analitik yöntemdir. ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 °K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışmasını, atomlaşmasını ve uyarılmasını gerçekleştirir. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile tayin edilir. Bu

ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılı olup bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre ile özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç almakta görev alır (Türker, 1994; Skoog, 1998).

1.7.1. ICP-OES' in bazı avantajları

ICP-OES ile çalışmalarımızda bize avantaj sağlayacak özellikler şu şekilde sıralanabilir (Yiğenoğlu, 2007; Aslantaş, 2007);

- Geniş doğrusal çalışma aralığı
- Düşük gözlenebilme sınırı
- Kimyasal girişimin olmaması
- Elementler arası en düşük etkileşme
- Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk
- Tek analiz ile birden fazla element tayini

1.7.2. ICP-OES'in çevresel analizleri için uygunluğu

ICP-OES'in çevresel analizleri için uygunluğunu gösteren bazı özellikler şunlardır (Welz, 1985);

1. ICP-OES'in element analizi tekniği yaklaşık yetmiş değişik kimyasal elementinin yüksek gerilimlerde izlenimlerine imkan sağlar.

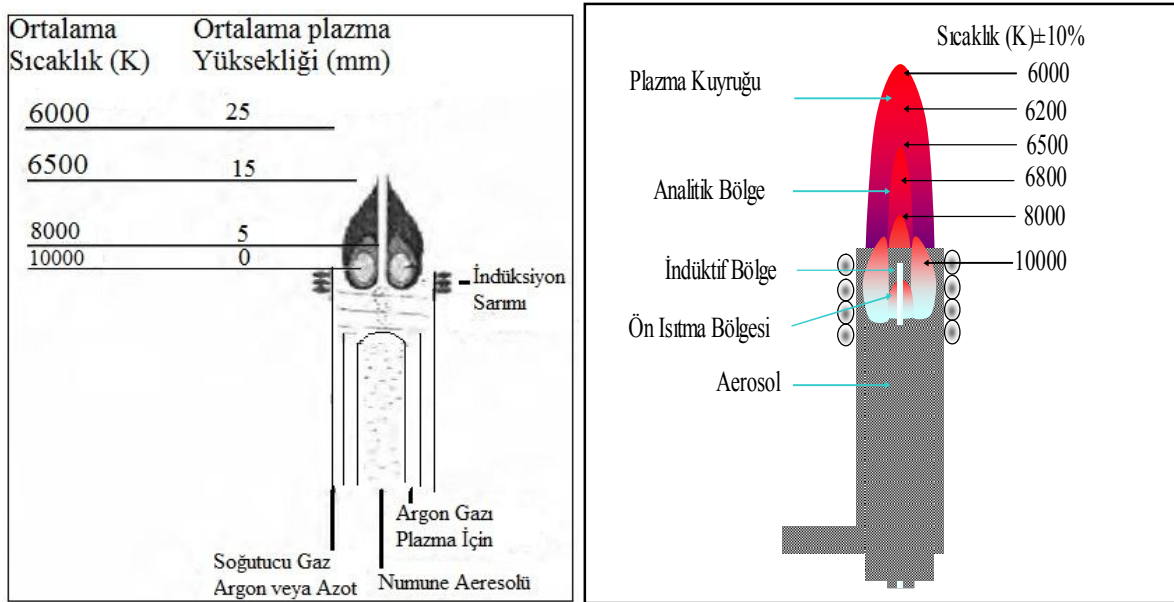
2. ICP-OES çoğunlukla bilinen, izlenen metallerin (örneğin, Cu, Cr, Ni ve Zn) belirlenmesinde yeterli hassasiyete sahiptir. Diğer tekniklerden daha çok gözle görülen yüksek performans sağlar. Ti, W, V gibi elementlerin ve bazı ametallerin belirlenmesine de olanak sağlar.

3. Teoride örnekler sıvı, gaz veya katı olarak sunulabilir. Fakat pratikte çoğu örnekler katı veya gaz çözelti değil de sıvı halde elde edilebilir. Gaz örneklerinin ölçümünde As, Se ve Sb gibi gaz halindeki kararlı hidrürler önemli ikincil (yardımcı) tekniktir.

4. ICP-OES oldukça geniş, dinamik, kalibrasyon aralığına sahiptir. Tek bir örnek hazırlanmasıyla yüksek ve düşük ppm seviyelerinde ölçüm yapılabilir (Yılmaz, 2012).

1.7.3. Plazma oluşumu

Bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. 10000 ⁰K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akışı girdaplı olarak geçirilir. Plazma kaynağı Şekil 1.16.'da verilmiştir. Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir (Kahvecioğlu; Aslantaş, 2007).

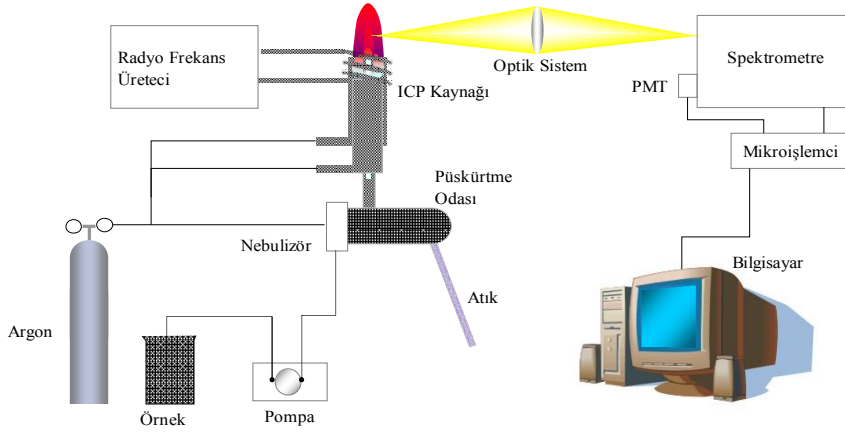


Şekil 1.16. Plazma Kaynağı

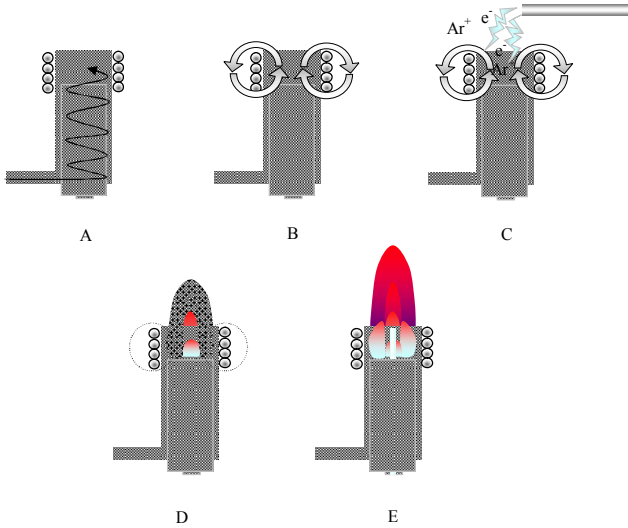
1.7.4. ICP-OES cihazı

ICP-OES cihazı; ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir. İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) cihazının temel bileşenleri Şekil 1.17 a'da yer almaktadır (Skoog, 2002; Uğurlu, 2006; Yiğenoğlu, 2007; Aslantaş, 2007).

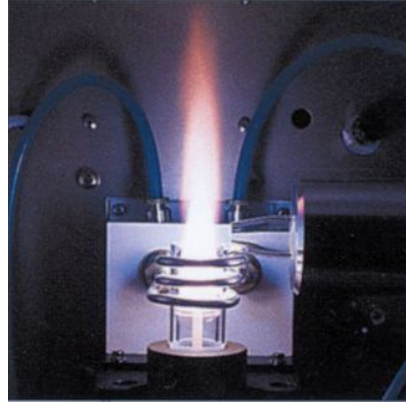
Plazma oluşun aşaması Şekil 1.17 b'de verilmiştir. Plazmanın ıplak gözle görünümü Şekil 1.17.c'de verilmiştir (www.icp-oes.com.tr 2013), (www.perkinelmer.com.tr 2013) (Kahvecioğlu, 2007).



Şekil 1.17.a.İndüktif Eşleşmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) cihazının temel bileşenleri (www.icp-oes.com.tr 2013)



Şekil 1.17.b.ICP'de Plazma Oluşun Aşamaları. A) Argon gazı verilmesi
B) Radyofrekans uygulanması C) Kıvılcımla ilk serbest elektronların oluşması, D) Radyofrekans etkisi ile elektronların artması ve plazma oluşması, E) rneğin plazmaya gönderilmesi (www.perkinelmer.com.tr 2013)



Şekil 1.17. c. ICP’de Plazmanın Görünümü (www.perkinelmer.com.tr 2013)

ICP-OES Spektrofotometrelerine örnek verilebilecek Elan DRC marka ICP-OES cihazının resmi Şekil 1.18’de verilmiştir.



Şekil 1.18. Elan DRC marka ICP-OES cihazı (gidaarge@akdeniz.edu.tr)

1.7.5. Numune girişi

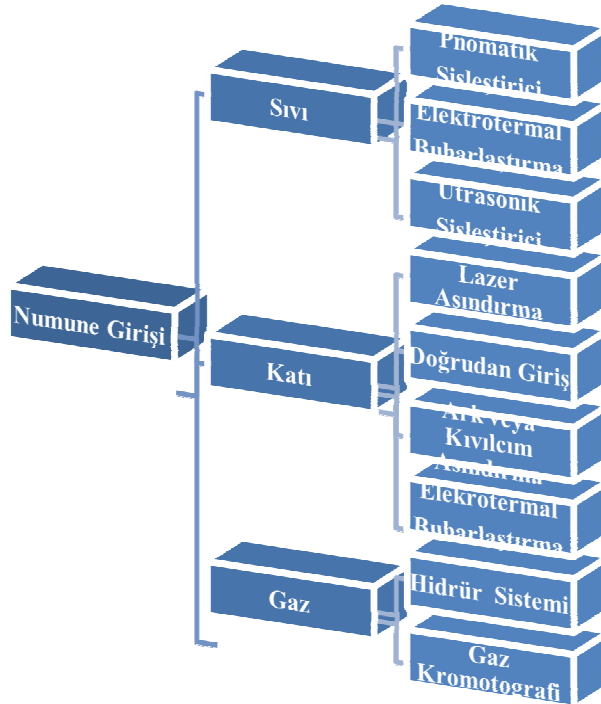
En içteki kuvarz borudan geçen argon gazı akışıyla plazma içerisinde numune taşınır. Numune, cihaza üç şekilde ilave edilebilir (Uğurlu, 2006).

1. Aerosol halinde: Ultrasonik bir sisleştirci vasıtasıyla oluşan çok küçük damlacıklar argon gazı yardımıyla plazmaya taşınır.
2. Buhar halinde: Plazmaya katı ve sıvı numuneleri vermek için elektro termal buharlaştırıcılar kullanılır.
3. İnce toz halinde: Nebulizer yerine lazer kullanılır.

Numune atomları, taşıyıcı argon gazı sayesinde 4000-8000 ⁰K sıcaklığındaki bölgeye ulaşır. Burada 2 ms kalırlar. Bu sıcaklıkta atomlaşma oluşur. Plazma sıcaklığında ark ve alevdeki gibi yerel termik denge yoktur. Sıcaklığın bu kadar yüksek olması a) Atomlaşma derecesini ve bununla tayin kapasitesini yükseltirken aynı zamanda alev ve AAS’de görülen moleküler girişimi önlenmiş olur. b) Çok çeşitli atom ve iyon hatları uyarabilir. Böylece değişik derişim aralığında değişik analiz hatları, hatta atom hatlarından daha şiddetli olan iyon hatları seçilebilir. Bunda başlıca etken soğutucu ve taşıyıcı olarak kullanılan argonun yarı kararlı enerji düzeyleridir. c) Çalışma koşullarının uygun seçimiyle ve spektral tampon kullanımıyla iç element etkisi de önlenir. Plazma sıcaklığı her bölgede aynıdır ve bu nedenle self absorpsiyon ve self dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz (Welz, 1985; Yeşil, 2007).

1.7.6. ICP-OES spektrofotometrelerine numune giriş teknikleri

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır. ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri Şekil 1.19’da gösterilmiştir (Charles, 2004).



Şekil 1.19. ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri (Aslantaş, 2007)

1.7.7. ICP-OES tipik çalışma koşulları

ICP-OES tipik çalışma koşulları Çizelge 1.7’de verilmektedir.

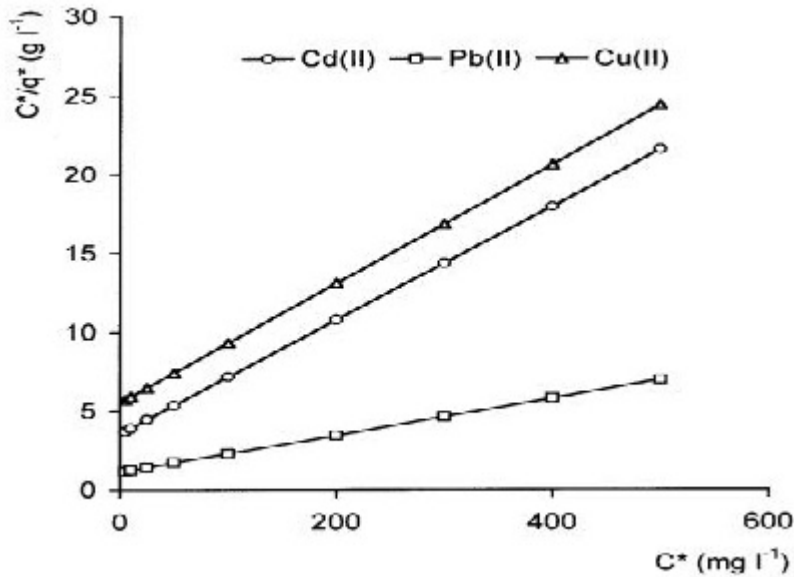
Çizelge 1.7. ICP-OES tipik çalışma koşulları

Koşul	Değer
Frekans	50 Mhz
Jeneratöre giren max. Güç	2-3 Kw
Plazmaya çıkış gücü	0,4-1,0 Kw
Osilatör anot akımı	400-600 mA
Aerosol nemlendirici	Ultrasonik aerosol jeneratörü
Taşıyıcı gaz hızı	1-3 lt/dak argon
Soğutucu ve düzenleyici gaz hızı	20 lt/dak argon

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son yıllarda içerisinde ağır metal iyonları baskılanmış polimerik katı desteklerle ilgili çalışmalar yapılmış olup bunlardan bazıları literatürde öne çıkmaktadır. Öne çıkan bu çalışmalardan bazılarına göre vücutta aşırı birikebilecek kurşunun ensefalopati (beyin intihabı, daha çok çocuklarda rastlanmaktadır), hematolojik anormallikler, bakırın Wilson hastalığı, demirin Akdeniz anemisine, alüminyumun hemodiyaliz hastalarında toksisiteye özellikle balıklarda biriken cıvanın Minamata faciasında görüldüğü üzere kanser ve genotoksisiteye yol açtıklarının kesinlikle saptanmış olması, ağır metal uzaklaştırılmasının önemini açık bir şekilde göstermektedir. Bundan dolayı bu gibi metal iyonlarını seçici olarak buldukları ortamdan uzaklaştıracak çalışmalar önem arz etmektedir. Daha önce yapılan iyon baskılanmış katı destek polimerlerle ilgili çalışmalara bakacak olursak;

Say ve ark. (2001), çalışmalarında atık sulardaki ağır metallerin (Cd(II), Pb(II) ve Cu(II)) kuru mantar biokütlelerinde *Phanerochaete Chrysosporium* (PC) bakterisi üzerindeki 5-500 mg/L konsantrasyon aralığında çalışmışlardır. Mantar biokütellerinin çeşitli ağır metal iyonlarını maksimum adsorplaması pH 6 da dengeye geldikten 6 saat sonra gerçekleşmiştir. Cd(II), Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının deneysel biyo adsorpsiyon verilerini Langmuir metoduna göre hesaplayarak iyi sonuçlar verdiğini gözlemlemişlerdir. Şekil 2.1’de mantar biokütelleri üzerindeki metal iyonlarına ait Langmuir İzotermleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Mantar biokütlesi türlerine sahip ağır metal iyonlarına ait Langmuir İzotermleri

Yavuz ve ark. (2006), çalışmalarında insan plazmasından Fe(III) iyonlarına seçici olarak Fe(III) iyonunu uzaklaştıran iyon baskılanmış membran hazırlamışlar. Bu membranı hazırlarken N-metilakriloil-(L)-glutamik asit(MAGA) iyon kompleks monomer olarak seçmişler, daha sonra Fe(III) iyonu ile MAGA kompleks monomerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu monomer ile HEMA çapraz bağlayıcı ve benzoyil peroksit başlatıcısı UV-Fotopolimerizasyon eşliğinde Fe(III) baskılanmış poli(HEMA-MAGA) membran hazırladıktan sonra oda sıcaklığında 0.1 M EDTA çözeltisi yardımıyla hazırladıkları bu membrandan kalıp iyon Fe(III)'ü uzaklaştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonunda spesifik yüzey alanını $49.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ve şişme oranını %92 olarak rapor etmişlerdir. Hazırlanan membranların maksimum adsorpsiyon kapasitesini 164.2 g/polimer , seçicilik katsayısını Fe(III)/Zn(II) ve Fe(III)/Cr(III) için sırasıyla 12.6 ve 62.5 kat daha seçici olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya koymuşlardır.

Say ve ark. (2007), çalışmalarında, petrol rafinerisi ve madencilik alanlarında, kloro-alkali, boya, kâğıt/ucuz dergi, batarya ve ilaç kullanımına ait cıvayı katı ve sıvı atıklardaki en ağır toksik metallere biri olarak bulmuşlardır. Doğal cıva içerikli yapılarla daha toksik olan metil cıva kloridin balık ve kuşların dokusunda biriktiğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmadaki ilk amaçları demirli-ditiyokarbamat ın cıvalı türlerinin polimer/organosimektit kompozitlerle cıvanın çözüldüğüden uzaklaştırılmaya çalışılmasıdır. Değişen nanokompozitleri daha sonra karbondisülfid ile birleşerek ditiyokarbamat ın fonksiyonel grupları nano katmanındaki organo kille tepkime vermiştir. Bu çalışmalarında demirli-ditiyokarbamat Hg(II), $\text{CH}_3\text{Hg(I)}$ ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg(I)}$ kompozitlerini kullanarak cıva türlerini yok edebilmişlerdir. Çözeltinin pH na bağlı cıva adsorpsiyonu, cıva konsantrasyonu ve cıva türleri adsorbe edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Hg(II) için 157.3 mg g^{-1} 'e (782.5 mol g^{-1}) eşit; $\text{CH}_3\text{Hg(I)}$ için 214.6 mg g^{-1} (993.9 mol g^{-1}); $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg(I)}$ için 90.3 mg g^{-1} (325 mol g^{-1}) olarak bulmuşlardır.

Karabörk (2007), çalışmasında Fe(III) metal iyonu için katı faz ekstraksiyon uygulamalarında kullanılmak amacıyla yüksek seçicilikte Fe(III) iyonu baskılanmış polimer nanokompozit sentezi gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada, İlk aşamada simektit kili ile bir organik bileşik olan kuartanın bileşiği simektitteki sodyum ile yer değiştirme reaksiyonu sonucu organo simektit sentezi elde etmiştir. Metakriloamidoantipirin ile Fe(III) reaksiyonundan metal şelat kompleks monomeri (MAAP) elde edilmiş ve Fe(III)-MAAP kompleks monomeri, organo simektitin reaksiyonu sonucunda organik bileşik bu kompleks monomeriyle yer değiştirmiştir. Daha sonra çapraz bağlayıcı ve başlatıcı eşliğinde Fe(III) baskılanmış polimer nanokompozit sentezini gerçekleştirmiştir. Bu aşamadan sonra polimerik

yapıdan 4 M HNO₃ ile Fe(III) iyonunu uzaklaştırarak bu iyona özgü boşluklar polimerik yapı bünyesinde oluşturulmuştur. Çeşitli analiz yöntemleri ile polimeri karakterize ettikten sonra polimerin maksimum adsorpsiyonu, optimum pH'ı ve adsorpsiyon denge zamanını sırasıyla 78.5 mg/g polimer, 3.0 ve 10 dakika olarak bulmuştur. Yapılan seçicilik çalışmalarında Fe(III)/Al(III), Fe(III)/Cu(II), Fe(III)/Co(II) ve Fe(III)/Zn(II) sırasıyla 5.28, 11,4, 15,8 ve 72,6 kat daha seçici olduğu ortaya çıkmıştır. Sentezlenen polimerlerin adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma olmaksızın defalarca kullanılabildiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

Birlik ve Karabörk (2008), Çalışmalarında Fe(III) metal iyonunu seçici olarak uzaklaştıran iyon baskılanmış polimer hazırlamışlardır. Bu amaç ile kompleksleştirici ajan olarak çitosan suksinata ve kalıp iyon Fe(III) seçilerek bir kompleks monomeri sentezlemişlerdir. Çapraz bağlayıcı epiklorohidrin yardımıyla polimerleştirmişlerdir. Daha sonra bu polimerden kalıp iyon Fe(III) 0.1 M HCl yardımıyla Fe(III) iyonunu yapıdan uzaklaştırmışlardır. Bu işlemde sonra hazırlanan polimeri adsorpsiyon desorpsiyon işleminde kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 78.2 mg/g polimer olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon dengesini 60 dakika, seçicilik katsayısını Fe(III)/Al(III) ve Fe(III)/Mn(II) sırasıyla 5.13 ve 4.0 kat daha seçici olarak bulmuşlardır.

Paul ve Robeson (2008), Çalışmalarında nanoteknoloji alanında, polimer matriks merkezli nanokompozitlerin belirli bölgelerinde geçerli araştırmalar yapmışlar ve geliştirmişlerdir. Çok sayıda diğer önemli bölgelerde geçerli ve ortaya çıkan ilgili baskın polimerlerde kil merkezli nanokompozitler pul pul dökülmüştür. Bu araştırmada bu teknolojideki pul pul dökülen kil merkezli nanokompozitler ve diğer önemli bölgelerde koruyucu özellik içeren, kolay yanmayan, biyomedikal uygulamalar elektrik/elektronik/optoelektronik, uygulamaları ve ilgili hücre yakıtlarının detaylarını kapsamıştır. Sonuçta nano parçacıkların 'nano etki'si veya daha büyük ölçüde karşılıklı ilişkilerini içeren liflerin cam (camsı) geçiş davranışları ve kristalizasyonla ilişkilerini anlatmaktadırlar. Böylelikle, diğer polimer (ve kompozit) merkezli nano ölçüdeki doldurucular veya lif katkılı kaynakların yararlarını belirtmişlerdir.

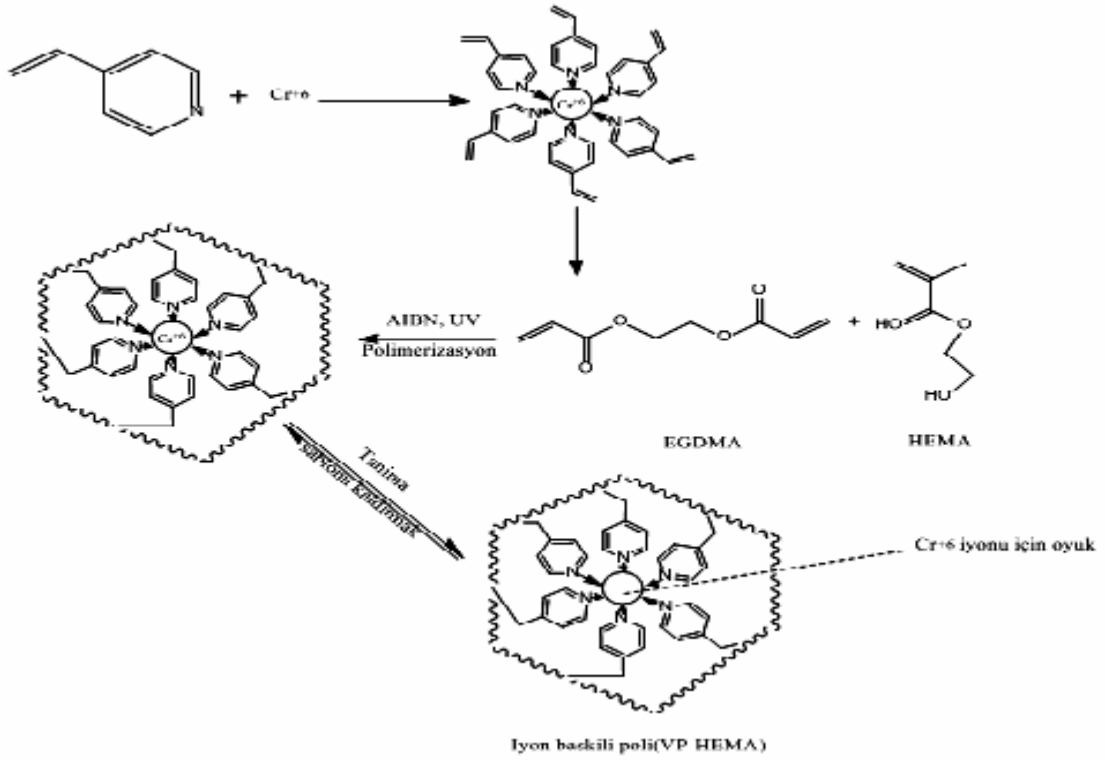
Esen ve ark., (2009), çalışmalarında, Pb²⁺ baskılı (PHEMAC-Pb²⁺) partiküllerini polimerizasyon yöntemiyle katı faz ekstraksiyonu adsorbenti olarak hazırlamışlardır. Kullanılan N-methacryloyl-(L)-cysteine (MAC) fonksiyonel monomeri kolayca şekillenmiş, MAC monomeri ve Pb²⁺ iyonları arasında moleküler geometri sağlanmış, moleküler tanıma merkezlerindeki boşluklar Pb²⁺ kalıp iyonlarının uzaklaştırılmasıyla uygun hale getirilmiştir. Pb²⁺-baskılı (PHEMAC- Pb²⁺) moleküllerin katı faz ekstraksiyonu için uygulanabilirliğini,

Pb²⁺ iyonlarının sulu çözeltileri ve çevresel numuneleri üzerinde araştırmışlardır. Pb²⁺ baskılı (PHEMAC- Pb²⁺) partiküllerinin yüzey alanını 50–200 µm olarak ölçmüşlerdir. PHEMAC- Pb²⁺ moleküllerinin seçicilik faktörlerini sırasıyla Pb²⁺/ Ni²⁺, Pb²⁺/ Cd²⁺ ve Pb²⁺/ Cu²⁺, baskılanmamış Pb²⁺ moleküllerinden 71, 117 ve 192 kat daha büyük olduğunu saptamışlardır. Buna ek olarak PHEMAC- Pb²⁺ moleküllerinin kararlılığını denemişler ve birkaç kez adsorpsiyon kapasitesinde önemsiz kayıplar olduğunu bulmuşlardır. Doğruluğu ileri sürülen bu uygulamada Pb²⁺ iyonlarının kararlılığını referans materyallerle LGC 6137 Estuarine çökeltisinde onaylanarak kanıtlamışlardır.

Liua ve ark., (2010), çalışmalarında, yeni bir Pb(II) iyonu baskılı polimer, Pb(II) nin seçicilikte sulu çözeltili adsorpsiyonu kullanmışlar, mesoporous silika SBA-15 ile moleküler baskılama teknolojisi yardımıyla başarılı bir şekilde hazırlanan materyal merkezli destekler düzenlemişlerdir. Hazırlanan polimerleri X-ray diffraksiyonu (XRD), transmission elektron mikroskobu (TEM) ve nitrojen adsorpsiyon desorpsiyon izotermi tarafından karakterize etmişlerdir. Mesoporous yapısındaki sentezlenen polimerlerin çok düzenli şekilde sentezlendiğini sonuçlarla göstermişlerdir. Pb(II) için adsorbentlerin adsorpsiyon davranışlarını deneylerden alınan parçalar kullanılarak incelemişlerdir. Pb(II) nin adsorpsiyonu için yüksek seçicilikte adsorpsiyon kapasitesi memnun edici hızla kinetik reaksiyon göstermiştir. Optimum deney şartları altında pseudo ikinci derece reaksiyon kinetikleri ve Langmuir adsorpsiyon izotermi takibinde Pb(II) adsorpsiyonu yönlendirilmişlerdir. Ayrıca termodinamik parametrelerini de hesaplamışlardır.

Bayramoglu ve Arica (2011), çalışmalarında iyon baskılama polimerleri hazırlamayı amaçlamışlardır. Bu amaçla: hazırladıkları iyon baskılı polimerleri Cr(IV) iyonlarını sulu fazdan ayırmak için seçici olarak kullanmışlardır. Bunun için 4-vinilpridin (4-VP) fonksiyonel monomer olarak kullanmışlardır. Cr(IV) baskılı poli(4-vinil pridin-co-2-hidroksietil metakrilat) ve poli(VP-HEMA) partikülleri Bulk (yığılma) polimerizasyon tekniği ile hazırlamışlardır. Bulk polimerizasyon tekniği ile sentezledikleri Cr(IV) baskılı polimerlerden kalıp iyonlarının (Cr(IV)) uzaklaştırılması için 0.5 M HCl içerisinde hacimce %0.5 lik tiyoüre ile hazırlanan çözeltisi kullanmışlar. Cr(IV) baskılı polimerlerinde 21.4 µmol 4-vp/g polimeri içermekte olup bu spesifik yüzey alanında 34.5 m²/g boyut alanı 75-150 µm IIP₂ partikülleri bulunmuş ve şişme oranı yaklaşık %108 olduğu tayin etmişler. İlk olarak Cr(IV) iyonunun konsantrasyonun polimer sentezi sırasında değiştiği gözlemişlerdir. Cr(IV) baskılı polimerlerinin pH, ortalama adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon oranı üzerine

çalışmışlardır. Polimerdeki maksimum deneysel adsorpsiyon kapasitesinin 3.31 mmol Cr(IV)/g olduğunu tayin etmişlerdir. Hazırladıkları bu Cr(IV) baskılı partiküllerinin adsorpsiyon kapasitelerinin Cr(III) ile Ni(I) iyonlarına göre sırası ile 13.8 ve 11.7 kat daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Langmiur izoterm modeli Cr(IV) iyonu için tanımlamışlardır, maksimum adsorpsiyon kapasitesini 3.42 olarak bulmuşlardır. Dahası poli(VP-HEMA) partiküllerini birçok kez test edilmişler ve ciddi kütle kayıplarının olmadığını gözlemlemişlerdir. Şekil 2.2’de bu çalışma ile ilgili polimerizasyon reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 2.2. Cr(VI) iyon baskılı polimerinin sentezinin sistematik reaksiyonu

Literatürlerde az olmakla birlikte iyon baskılanmış polimerlerle ilgili önemli çalışmalar mevcuttur.

Zhang ve ark., (2011), çalışmalarında, yeni bir magnetik iyon baskılı polimeri (3-2 aminoethylamino propyltrimethoxysilane) (AAPTS) fonksiyonel monomeri ve tetraethylorthosilicate (TEOS) çapraz bağlayıcı kullanarak sentezlemişlerdir, ve katı faz ekstraksiyonu yöntemiyle çevresel numunelerden Pb(II) nin seçicilik ekstraksiyonunu değerlendirmişlerdir. Buradaki amaçları; ağır metallerin numunelerdeki pH'ları üzerinde detaylı olarak çalışmaktır. Fe₃O₄, SiO₂, IIP ye karşı Pb(II) nin tahmini kinetik adsorpsiyon kapasitesi deneysel şartlar altında uygun olduğunu saptamışlardır. İkinci dereceden

adsorpsiyon yöntemiyle adsorpsiyon mekanizmasının korelasyon katsayısını ($r^2 = 0.990$) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 19.61 mg g^{-1} sonuçlarını bulmuşlardır. Seçicilik faktörü Pb(II)/Cu(II), Pb(II)/Zn(II), Pb(II)/Cd(II) ve Pb(II)/Hg(II) için sırasıyla 7.41, 6.76, 3.75 ve 6.39 olarak belirlemişlerdir. Fe_3O_4 , SiO_2 , IIP nin Pb(II) nin ekstraksiyonunu belirlenen gerçek çevresel numunelere başarılı bir şekilde uygulamışlar atomik adsorpsiyon spektrometresi ile geri kazanım 98.0 % olarak ölçmüşlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Sunulan çalışma kapsamında deneysel çalışmalar poli(PbVP) polimer kuartamin simektit nanokompozit sentezidir. Pb(II) baskılanmış poli(PbVP) polimer kuartamin simektit nanokompozit sentezi;

- 1) Pb(II) iyonu baskılanmış poli(PbVP) nanokompozitinin sentezi,
- 2) Sentezlenen polimerlerde adsorpsiyon–desorpsiyon, tekrarlanabilirlik ve seçicilik çalışmaları,
- 3) Sentezlenen polimerde adsorpsiyon izoterm ve sulu çözeltideki Pb(II) iyonunun katı faz önderiştirme çalışması.

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Azobisisobutironitril (AIBN), etilenglikoldimetakrilat (EGDMA) Fluka AG (Buchs, Switzerland) firmasından alınmış ve etilenglikoldimetakrilat hidrokinon inhibitörü ile vakum altında distile edilerek kullanılmadan önce 4 °C’de saklanmıştır. 4-VP ve Polivinil alkol (PVA, MA:10.000) Aldrich (Milwaukee, WI, USA) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan diğer kimyasal maddeler ve çözücüler yüksek saflıkta Merck (Darmstadt, Germany) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan Pb(II) 1000 mg/L stok çözeltisi, Kurşun (II) nitrat heksahidrat ($Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) kullanılarak hazırlanmıştır. (Merck, Darmstadt, Germany) firmasında temin edilmiştir. Standart Kurşun çözeltisi, stok çözülden günlük olarak hazırlanmıştır. Kil Doğu Anadolu kil yataklarından alınmıştır.

Deneylerde kullanılan su; yüksek akışlı selüloz membranlı Barnstead (Dubuque, IA) Ropure LP^R ters ozmos ünitesinde işleme tabi tutulduktan sonra Barnstead D3804 NANOpure^R organik/kolloidal uzaklaştırma ve dolgulu iyon değişim sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen saf suyun iletkenliği 18 megaohm/cm’dir.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Sulu fazdaki Pb(II) iyonu ve diğer iyonların konsantrasyonlarını belirlemek için İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) (Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP-OES) cihazı kullanılarak, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Üniversite Sanayi Kamu İşbirliği Geliştirme, Uygulama ve Araştırma Merkezi (ÜSKİM) de yapılmıştır.

Sentezlenen maddelerin IR karakterizasyonunda “Perkin Elmer Spectrum 400FT-IR/FR-FIR” marka spektrometresi ve kil tabakaları arasının ne kadar açıldığını anlamak amacıyla Rigaku Rint 2000 X-ışınları difraktometresi (XRD, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyon kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Tarama aralığı 5-40° alınmış ve 2 θ 'da çekim yapılmıştır. Bu analizler Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde Kimya ve Fizik Bölümlerinin imkânları ile alınmıştır.

Sentezlenen maddelerin yapısındaki Kurşun iyonlarının uzaklaşıp uzaklaşmadığını kontrol etmek için %C, %H, %N miktarları belirlenmiştir. Bu işlem için Elementel Analiz (CHNS-932 (LECO), İsveç) cihazı kullanılarak, İnönü Üniversitesi bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır.

Spesifik yüzey alanı ölçümleri Nova 2200 e, “Surface Area & Pore Size Analyzer (BET) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yüzey morfolojisi ve kesit yapıları Zeiss EVO LS10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bu analizler Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ÜSKİM’de yapılmıştır.

Çözeltilerin pH ayarları Hanna HI 2211-05 masa üstü pH metresi ile yapılmıştır.

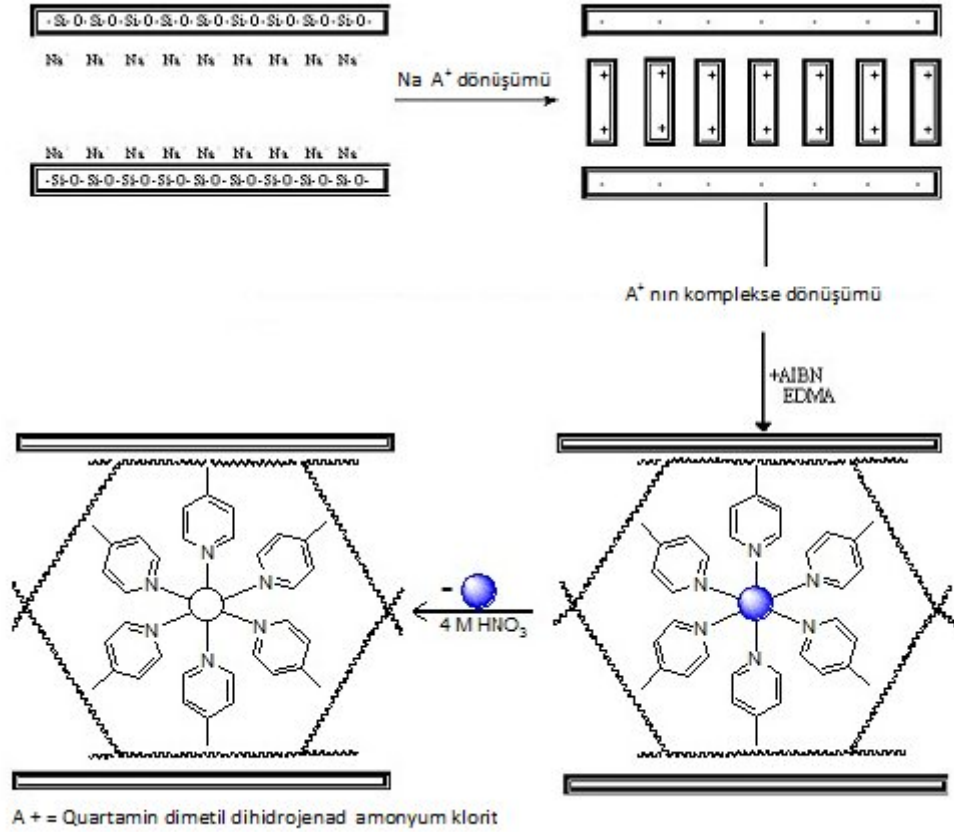
Metod

3.2.1. Pb(II) Baskılanmış Poli(Pb 4-VP) Polimer Kuartamin Simektit Nanokompozit Sentezi

3.2.1.1. Organosimektit (OS) sentezi

Organosimektit (OS)’in hazırlanması için önce 20 g simektit 80 °C’de 500 mL deiyonize su içerisinde dispers edilmiştir. Bu işlemden sonra simektit tabakaları arasındaki sodyum iyonu ile iki halkalı C-18 organik bileşiği yer değiştirmek için ikinci çözelti olan 100 mL deiyonize su içerisinde katı (0.05 mol) kuartamin [dimetil(dihidrojenat tallow) amonyum bromür] ve 5 mL derişik hidroklorik asit çözeltisi eklenerek hazırlanmıştır. Daha sonra bu iki

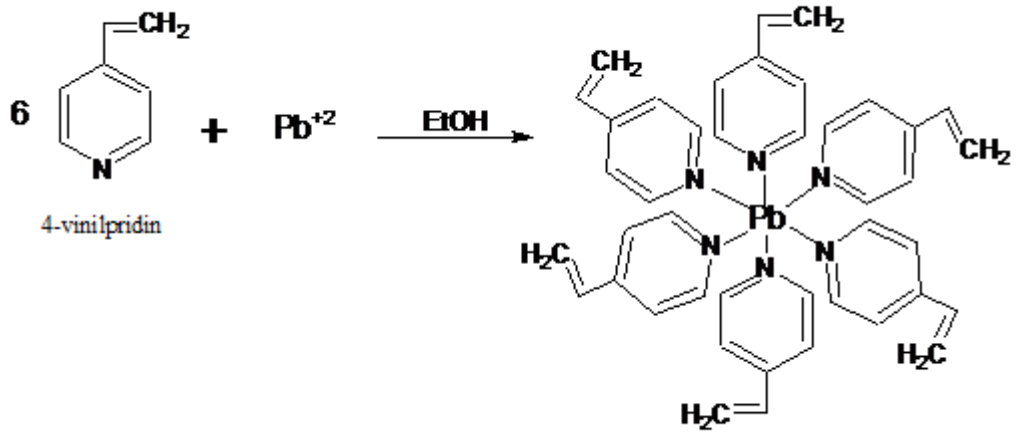
çözelti birbiri içerisine eklenmiş ve yavaşça karıştırılmış bu sırada reaksiyon sıcaklığı 80°C'ye ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkta reaksiyona 3 saat devam edilmiş, reaksiyon sonunda elde edilen ürün, mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzülmüştür. Elde edilen organosimektit (beyaz katı ürün) brom iyonlarını uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 55 °C'de 3 gün kurutulmuştur (Say, 2006; Karabörk, 2007).



Şekil 3.1. Nanokompozit sentezi reaksiyonu

3.2.1.2. (VP)₆ - Pb(II) kompleks monomerinin sentezi

Pb(II) iyonu baskılanmış poli[PbVP] kompleks monomerinin sentezlenebilmesi için Pb(NO₃)₂.H₂O 0,25 mmol (0,0825 g) 20 mL etil alkol içerisinde çözülmüştür. Bu çözeltiye 1,5 mmol 4-vinilpridin (C₇H₇N) (4-VP) (0,15 mL) eklenmiştir (Renk beyaz). Manyetik karıştırıcı ile 2 saat yavaş yavaş karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.2. (VP)₆ - Pb(II) kompleks monomeri

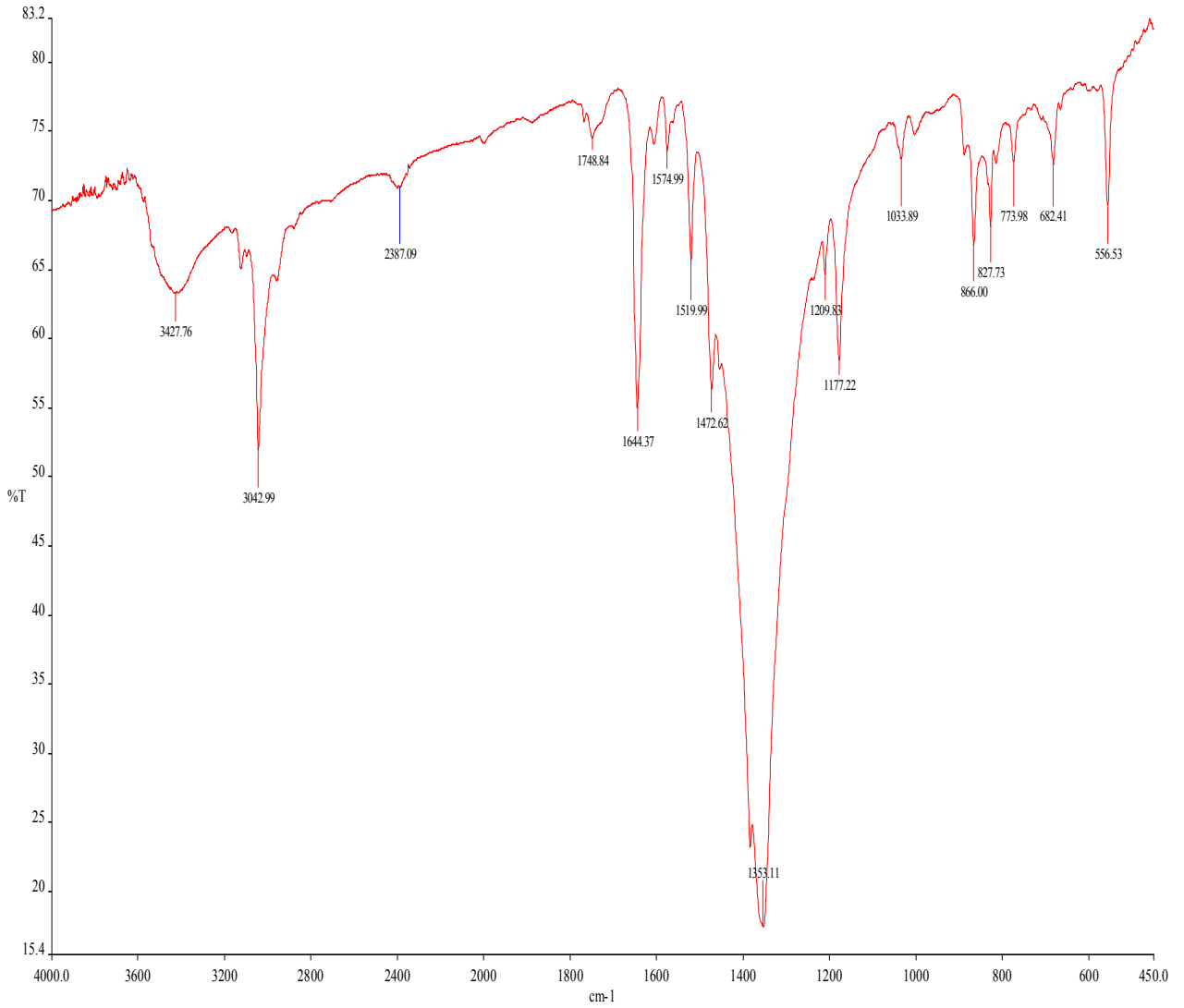
3.2.1.3. Pb(II) baskılanmış poli[(4-VP-Pb(II)-PQS)] polimer kuartamin simektit nanokompozit sentezi

Organosimektit (OS)' deki bileşik ile quartamin talow amonyum $[Pb(VP)_6^{+2}]$ kompleksinin yer değiştirmesi amacıyla, 4,3 g organosimektit (OS) 200 mL asetonitril içerisinde çözülmüştür. Daha sonra başlatıcı olarak 0,1 g 2,2-Azobisisobütironitril (AIBN) ve çapraz bağlayıcı olarak da 8 mL etilenglikoldimetilakrilat (EGDMA) çözeltiye eklenmiştir. Polimerizasyon işlemi manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile 4 saat süre ile 80 °C'de, 3 saat süre ile 90 °C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona girmemiş monomerlerin ve diğer artıkların polimerik yapıdan uzaklaştırılması için polimer sürekli olarak önce etanol sonra ultra saf su ile yıkanmıştır. Oluşan kuartamin simektit nanokompozitten Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak için 4 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Daha sonra Pb(II) baskılanmış kuartamin simektit nanokompozit süzülerek, Pb(II) iyonları tamamen uzaklaşmaya kadar önce etanol sonra ultra saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra oda sıcaklığında 2 gün süreyle 55 °C' de vakum etüvünde kurutulmuştur (Zhang, 2001; Zhang, 2003; Karabörk, 2007).

Baskılanmamış nanokompozitler aynı yöntemle göre, fakat ortamda kurşun (II) iyonları bulunmaksızın aynı şartlarda 4-VP ve EGDMA kullanılarak hazırlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. (VP)₆- Pb(II) Kompleks Monomerinin Karakterizasyonu

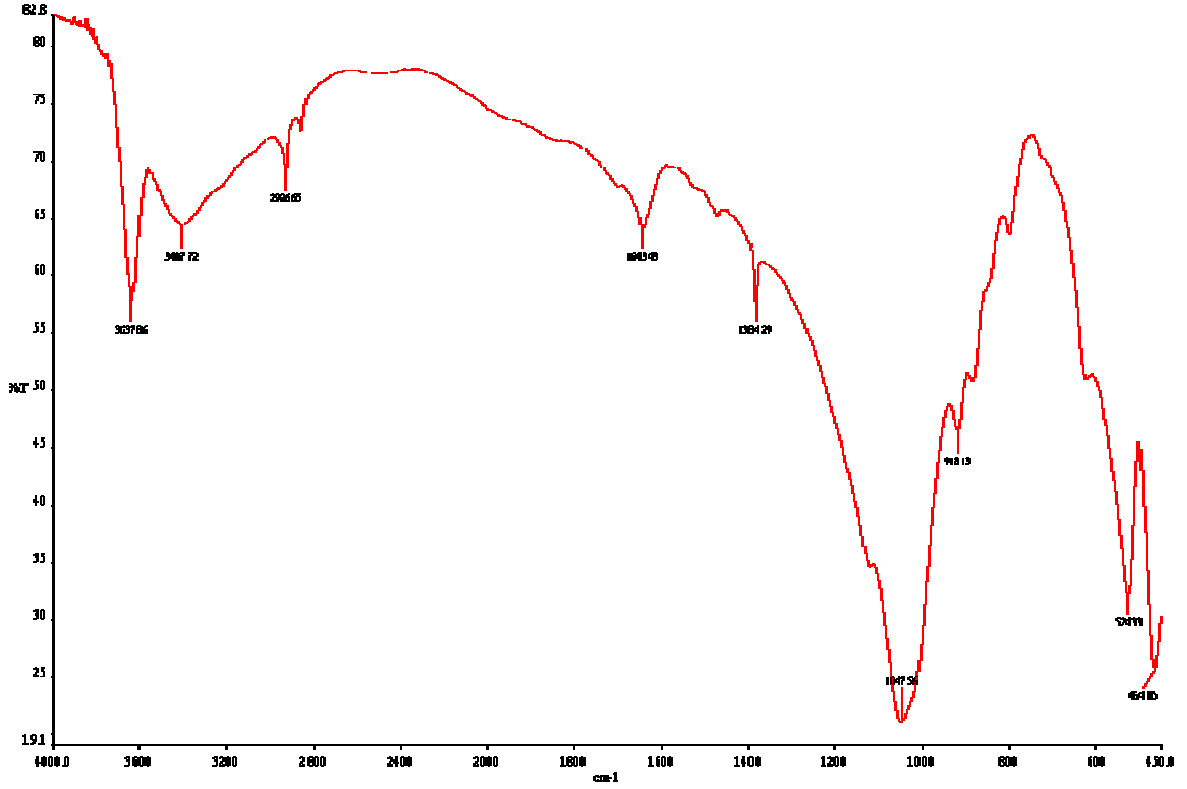


Şekil 4.1. Fonksiyonel monomerinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.1’de monomerinin karakterizasyonu için kullanılan FT-IR analizlerinin karakteristik pikleri şöyledir: FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1177 cm⁻¹ (C-N piki), 1353 cm⁻¹ (C-H piki pridin halkası) 1472 cm⁻¹ (aromatik halkadaki C=C piki), 1644 cm⁻¹ (aromatik halkaya bağlı C=N piki), 1748 cm⁻¹ (aromatik halkadaki C=C piki), 3042 cm⁻¹ (aromatik halkadaki kuvvetli C-H piki).

4.2. Pb(II) İyonu Baskılanmış Poli[PbVP] Kompleksinin Karakterizasyonu

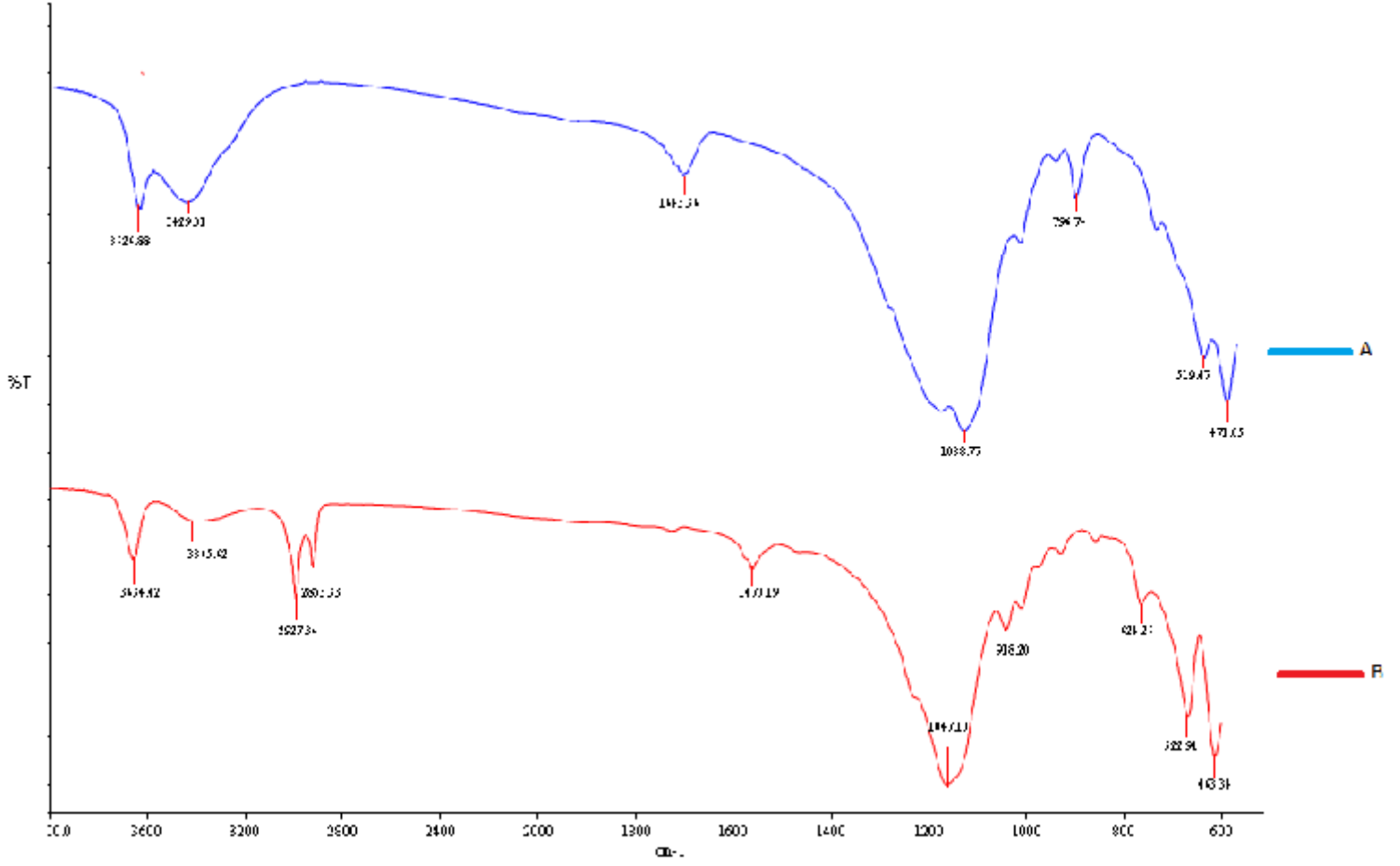
Şekil 4.2’de hazırlanan Pb(II) iyonu baskılanmış poli[Pb 4-VP] Kompleksinin FT-IR (KBr, cm^{-1}) spektrumu verilmiştir. FT-IR (KBr, cm^{-1}) spektrumuna göre; 3437 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$) piki Pb-N pikleri sayesinde yapımızın Pb(II) iyonu ile baskılandığını kanıtlamaktadır.



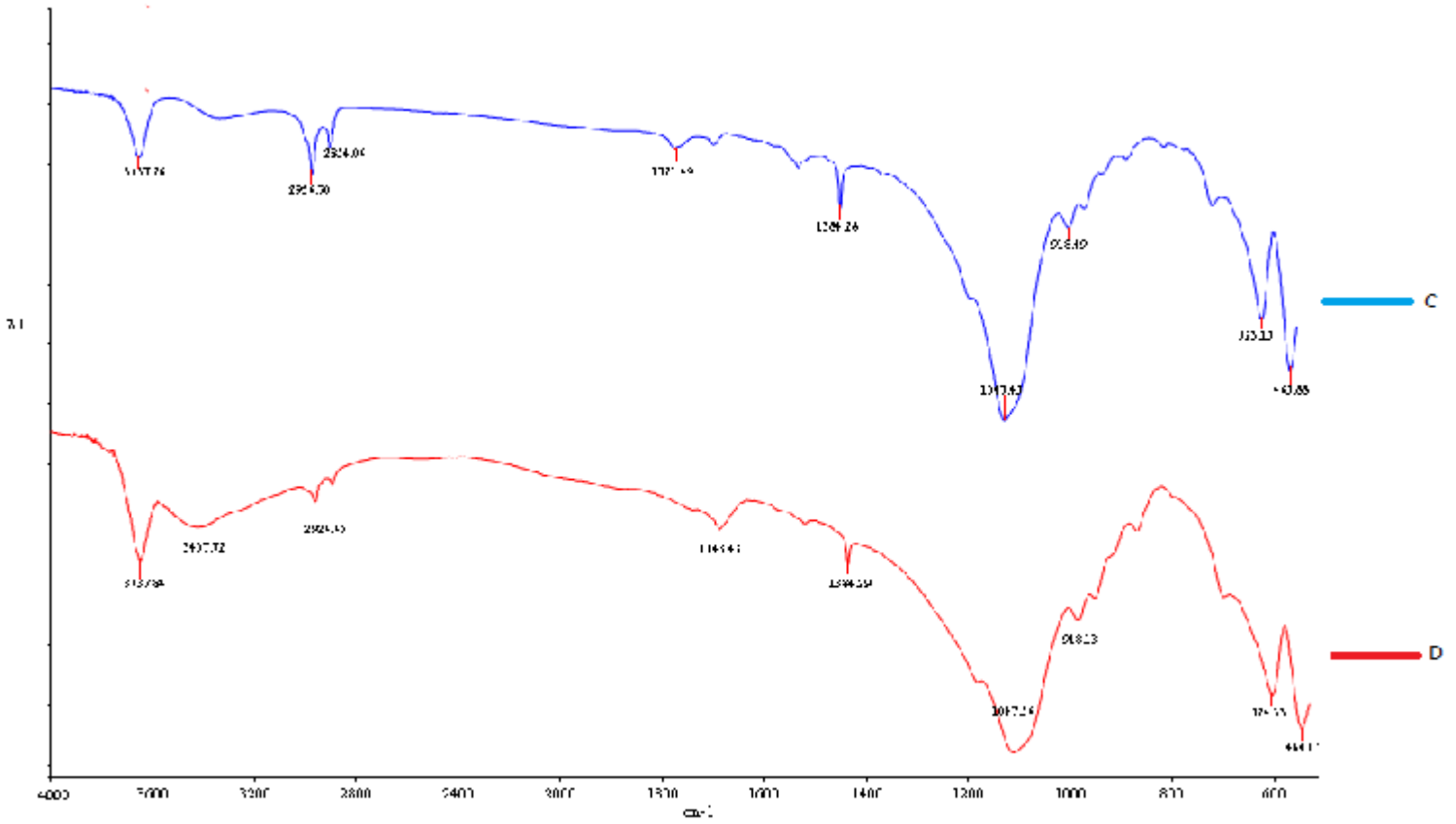
Şekil 4.2. Pb (II) iyonu baskılanmış poli[PbVP] Kompleksinin FT-IR spektrumu

4.3. Simektit, Organosimektit ve Pb(II) Baskılanmış Polimer Nanokompozitin Karakterizasyonu

4.3.1. FT-IR ile yapı analizi



Şekil 4.3. (A)Simektit, (B) Organo-simektit



Şekil 4.4. (C) Baskılama öncesi nanokompozit ve (D) Pb(II) baskılanmış nanokompozitin FT-IR spektrumları

Şekil 4.4' te (A) Simektit, (B) Organo-simektit, (C) Baskılama öncesi nanokompozit ve (D) Fe(III) baskılanmış nanokompozitin FT-IR (KBr, cm^{-1}) spektrumları verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi 529, 796, 920, 1042, 1642, 3430 ve 3626 cm^{-1} pikleri simektite ait olan karakteristik piklerdir. (A) 1475, 2855, 2929, 2360 cm^{-1} ' deki yeni ortaya çıkan pikler ise organo-simektite ait olan piklerdir. (B). Bu sonuçlara göre (2855 cm^{-1})' deki pik simetrik metil gerilme piki, (1475 cm^{-1})' deki keskin pik $-\text{CH}_2$ titreşim piki, (2929 cm^{-1})' deki pik $-\text{CH}$ gerilme pikini göstermiştir. (3444 cm^{-1})' deki pik kuarterner amonyum piki olduğu anlaşılmıştır. 700 ve 1580 cm^{-1} ' deki pikler nanokompozitteki Fe(III) iyonlarının yapıdan çıkarılmadan önceki pikleridir. (C) 1580 cm^{-1} ' deki pik MAAP yapısındaki benzen halkasının konjugasyona girdiğini göstermiştir. (Karabörk, 2007).

4.3.2. X-Işınları difraktometre ölçümleri (XRD)

XRD, kil tabakaları arasının ne kadar açıldığını anlamak amacıyla Rigaku Rint 2000 X-ışınları difraktometresi ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) $\text{CuK}\alpha_1$ radyasyon kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Tarama aralığı $4\text{-}60^\circ$ alınmış, 2θ 'da çekim yapılmış ve orjinal simektite ait olan $4\text{-}6^\circ$ $d_{(001)}$ arasındaki en yüksek pik değeri baz alınmıştır. Kil tabakaları arasındaki açılımlar Eşitlik 4.1'deki Bragg denkleminden hesaplanmıştır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

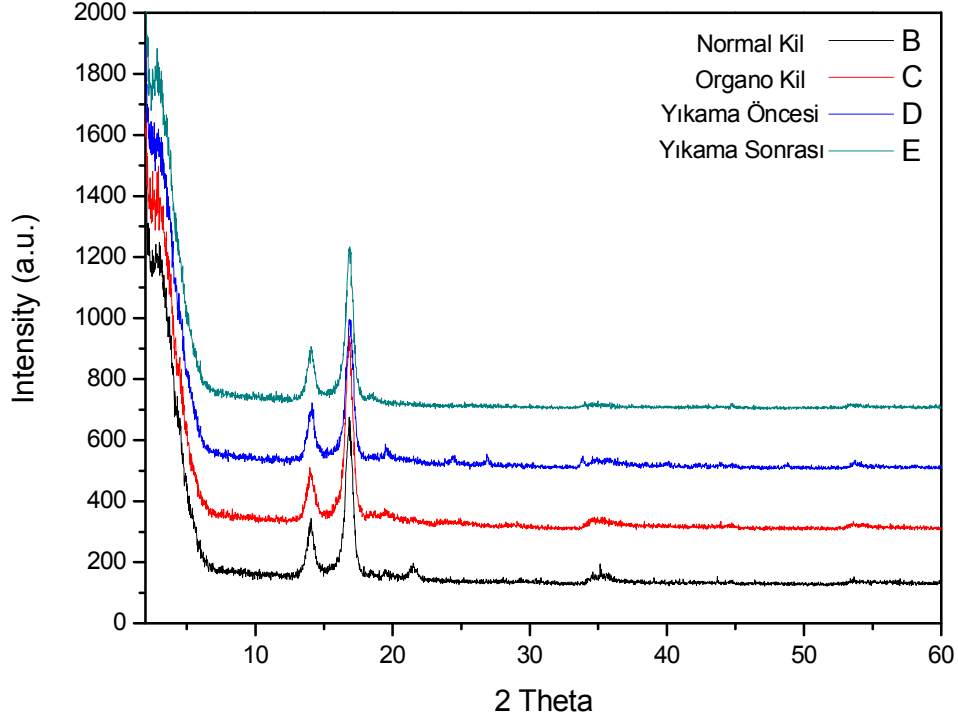
Şekil 4.4'de organosimektit, baskılama öncesi nanokompozit ve baskılanma sonrası nanokompozitin XRD spektrumları verilmiştir. Temel haldeki saf simektit arasındaki $d_{(001)}$ 14.47 \AA açıklık; kuartamin modifiye edilmiş organosimektitte $d_{(001)}$ 17.07 \AA çıkması simektit tabakaları arasındaki Na^+ iyonu ile iki C-17 karbon halkasına sahip kuartamin [dimetil(dihidrojenat tallow) amonyum bromür] iyonunun yer değiştirdiğini göstermiştir. Pb(II) kompleksinin EDMA çapraz bağlayıcı eşliğinde polimerizasyon sonrası baskılama öncesi $d_{(001)}$ nanokompozitin tabakalar arasındaki açılım artarak $d_{(001)}$ 28.02 \AA çıkmıştır. Bu sonuç; nanokompozitin Pb^{+2} uzaklaştırıldıktan sonra alınan XRD sonuçlarına göre ise $27,03 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüş kompleksin başarılı bir şekilde polimerleştiği görülmüştür. Sonuçlardan polimerin kil tabakaları arasına tamamen dağıldığı ve nanokompozit yapısının intercalated yapıda olduğu anlaşılmıştır.

Elde edilen nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası ortalama partikül boyutları, Eşitlik 4.2'deki De Scherrer denkleminden yararlanarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta_{1/2} \times \cos \theta} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte; D:Ortalama partikül boyutu, λ : $\text{CuK}\alpha$ 'ın dalga boyu, $\beta_{1/2}$: maksimum pikinin yarı pik genişliği ve θ ise 2θ açısının yarısıdır.

Nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası partikül boyutları hesaplanmış ve sonuçlara göre; baskılama öncesi nanokompozitin ortalama partikül boyutu 35.17 nm ve baskılama sonrası ortalama partikül boyutu 34.80 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Pb(II) iyonlarının nanokompozitten uzaklaştığını göstermiştir.



Şekil 4.5. (B): 14.47\AA^0 , Normal kil (C): 17.07\AA^0 , Organosimektit kil (D): 28.02\AA^0 , Baskılama öncesi nanokompozit, (E): 27.03\AA^0 , Baskılama sonrası nanokompozit'in XRD spektrumları

4.3.3. Elementel analiz

Pb(II) iyonu baskılanmış nanokompozitin baskılama öncesi ve sonrasında yapısındaki karbon, hidrojen ve azot miktarının belirlenmesi için elementel analiz çalışması yapılmıştır. Çizelge 4.1'de verilen elementel analiz sonuçlarına göre baskılama öncesinde C, H ve N yüzdeleri sırası ile 16.38, 3.244 ve 0.818 baskılama sonrasında 16.413, 3.383 ve 0.911 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre; C, H ve N'in yüzde oranlarındaki artış, Pb(II) iyonlarının nanokompozitten uzaklaştığını ve Pb(II)'e seçici yuvaların oluştuğunu göstermiştir.

Çizelge 4.1. Pb(II) baskılama öncesi ve sonrasında nanokompozitin elementel analiz sonuçları

Nanokompozit	% C	% H	%N
Baskılama öncesi	16,38	3,244	0,818
Baskılama sonrası	16,413	3,383	0,911

4.3.4. Yüzey alanı ölçümleri

Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı moleküler baskılanmış polimerlerde önemli parametrelerdir. Pb(II) baskılı nanokompozit baskılama öncesi ve baskılama sonrası yüzey alanı ölçümüne tabi tutulmuştur ve yüzey alanı baskılama öncesi 252.2 m²/g ve baskılama sonrası 502.37 m²/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre yüzey alanı, baskılama işlemiyle oluşan Pb(II) iyonlarına özgü boşluklar nedeniyle artmıştır. Çizelge 4.2’de nanokompozitin baskılama öncesi ve baskılama sonrası yüzey alanı ölçümleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Pb(II) baskılama öncesi ve sonrasında nanokompozitin yüzey alanı ölçüm sonuçları

Poli(Pb VP) nanokompozit	Yüzey alanı (m ² /g)	İç yüzey alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (mL/g)	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
Baskılama öncesi	252.2	252.2	0.66	5.23
Baskılama sonrası	502.37	303.57	0.525	7.8

4.3.4.1. Şişme testi

Pb(II) baskılanmış nanokompozitlerin su tutma oranı, deiyonize su kullanılarak volumetrik yöntemle belirlenmiştir. Mezürdeki şişmiş nanokompozitlerin yüksekliği şişme oranının hesaplanmasında kullanılmıştır. Bu işlemde 100 mg nanokompozit ince bir cam kolona konularak kuru nanokompozitin yüksekliği işaretlenmiş ve üzeri deiyonize suyla doldurulmuştur. Bu işlemden sonra her 30 dakikada bir şişen nanokompozitin yüksekliği işaretlenmiştir. Nanokompozitdeki yükselme durduktan sonra nanokompozitin yüzde şişme oranı aşağıda verilen Eşitlik 4.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Şişme\ oranı = \left[\left(\frac{h_{şişmiş} - h_{kuru}}{h_{kuru}} \right) \times 100 \right] \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte; $h_{\text{şişmiş}}$: şişen nanokompozitlerin yüksekliği, h_{kuru} : kuru nanokompozitlerin yüksekliği

Çizelge 4.3’de nanokompozitin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları verilmiştir. Nanokompozitin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları % 60 ve % 70 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre baskılama sonrası şişme oranı artmıştır. Pb(II) iyonlarının yapıdan uzaklaştırılmasından sonra bu boşluklara su iyonlarının daha kolay girmesi baskılama sonrası nanokompozitin daha fazla şişmesine neden olmaktadır.

Çizelge 4.3. Pb (II) baskılama öncesi ve baskılama sonrası nanokompozitlerin şişme testi sonuçları

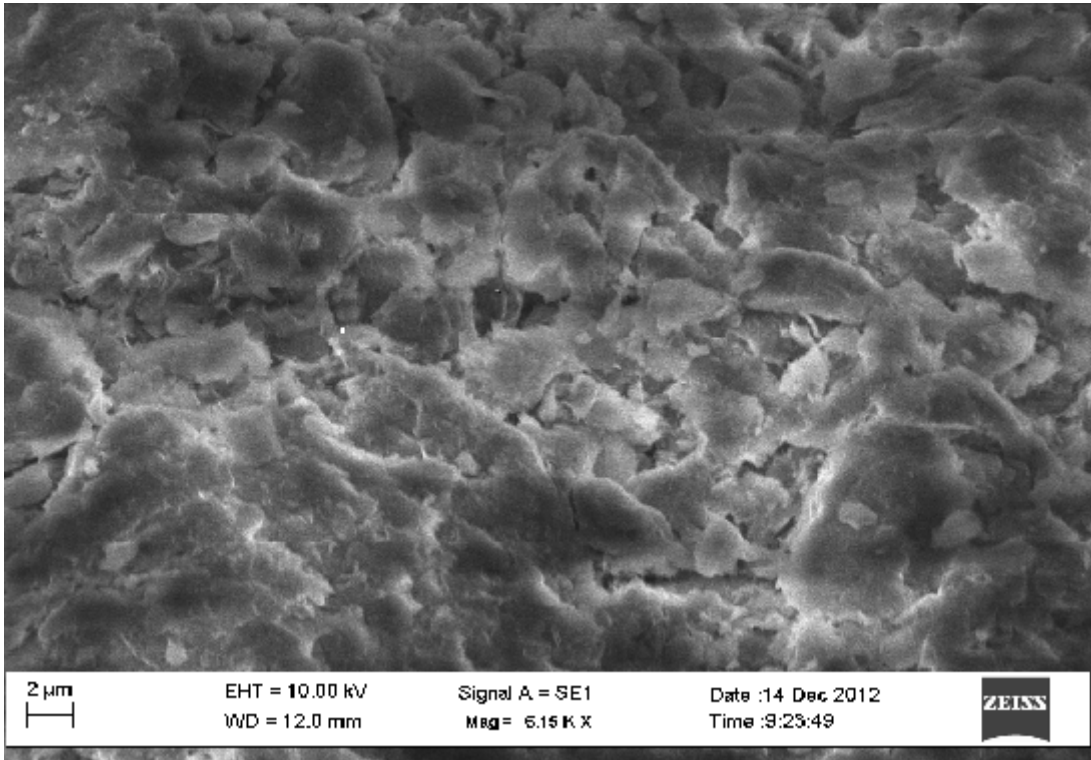
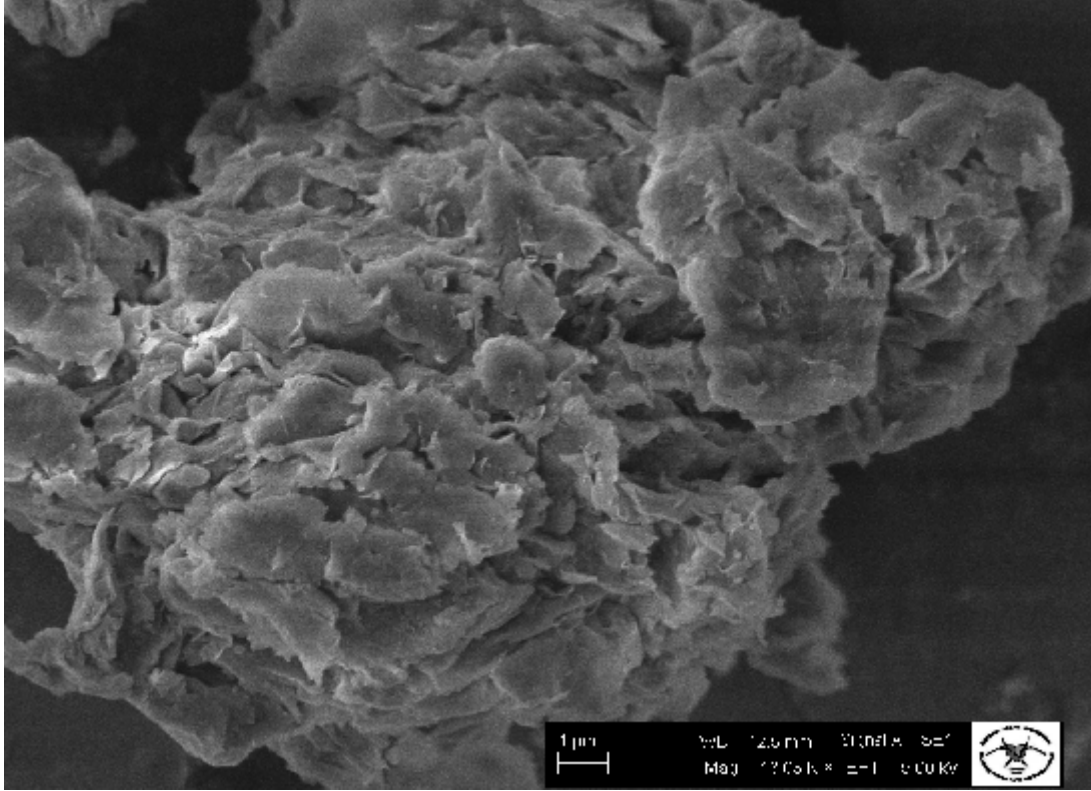
Nanokompozit	Birim yükseklik h_{kuru}	Birim yükseklik $h_{\text{şişmiş}}$	Ortalama şişme oranı %
Baskılama öncesi	10 birim	16 birim	60
Baskılama sonrası	10 birim	17 birim	70

4.3.4.2. Yüzey morfolojisi

4.3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları

Pb(II) iyonu baskılanmış poli[PbVP] nanokompozitinin yüzey morfolojisi Zeiss EVO LS 10 SEM kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.6’daki fotoğrafta nanokompozitin polimerik yapısındaki gözenekler açıkça görülmektedir.

Metal baskılı nanokompozitlerin üretiminde partiküllerin nanokompozit içerisindeki düzenli dağılımı bir kompozitin kalitesini belirlemedeki temel faktörlerdendir. Partikül dağılımındaki düzensizlik ve partikül topaklanması daha küçük partiküllü kompozitlerde daha yoğun olarak görülmektedir.



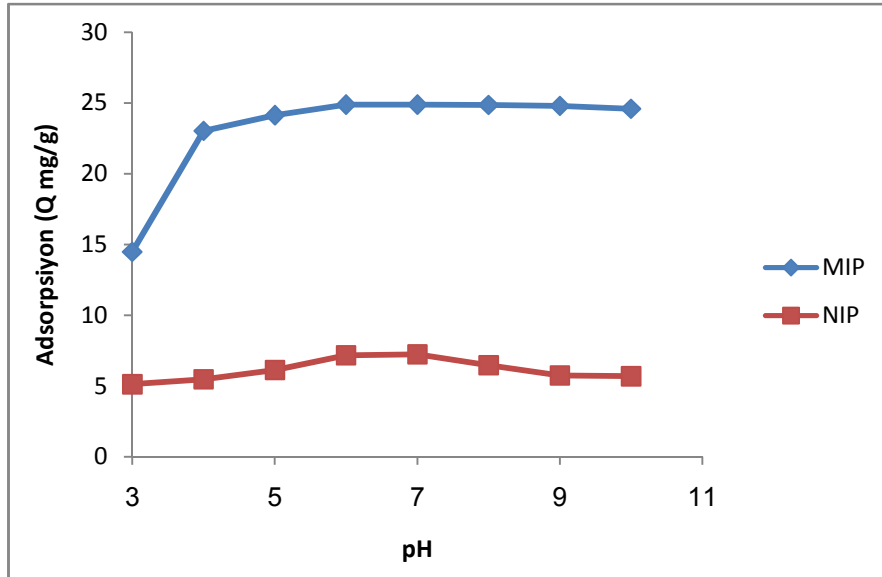
Şekil 4.6. Pb baskılı poli[PbVP] nanokopozitinin SEM görüntüsü

4.5. Sentezlenen İyon Baskılanmış Katı Faz Ekstraksiyon Desteklerinin Adsorpsiyon-Desorpsiyon Ve Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

4.5.1. Sentezlenen nanokompozit için adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları

4.5.1.1. İyon baskılanmış nanokompozitin Pb(II) adsorpsiyonuna pH etkisi

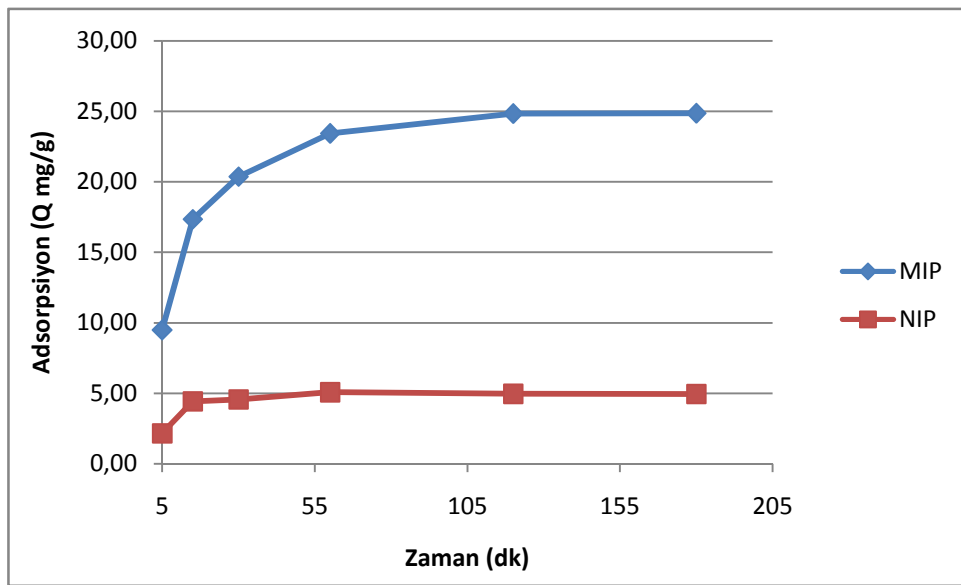
Belirli adsorbanlarla metal iyonunun adsorpsiyonu ortamın pH'na bağlıdır. Kompleksleştirici ajanlar bulunmadığında, metal iyonlarının hidrolizi ve çökmesi derişime ve çözünür metal türlerinin oluşumuna bağlıdır. Pb(II) iyonlarının derişimine de bağlı olarak MIP'de pH 6–10 aralığında maksimum adsorpsiyon yapmıştır. Bunun yanında NIP'de farklı pH değerlerinde belirgin bir plato değerine ulaşılammıştır. Şekil 4.7'de Pb(II) baskılı nanokompozitlere Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi verilmiştir. Nanokompozitlerin Pb(II) iyonlarının bağlama kapasitesi pH 6–10'da 25 mg/L başlangıç derişimi için 24,572 mg/g olarak bulunmuştur. Bu işlem yapılırken pH 3 den pH 11'a kadar üçer deneme yapılmış ve bu sonuçlar göz önüne alınmıştır. Şekil 4.7'de MIP ve NIP için pH 3-11 aralığındaki sonuçlar ile oluşturulan Adsorpsiyon/pH grafiğı verilmektedir.



Şekil 4.7. Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi: 25 mg/L; T:25°C her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir. Buna göre maksimum adsorpsiyonun pH 6-10 aralığında olduğu bulunmuştur.

4.5.1.2. Adsorpsiyon denge zamanı

Baskılanmış nanokompozitlere Pb(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında 25 mg/L' lik Pb(II) çözeltisi pH 6-10 aralığında farklı süreler tutularak (5-180 dakika) baskılanmış nanokompozitlerle muamele edilmiştir. Şekil 4.8'de nanokompozitlere Pb(II) adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir. Nanokompozitlerin yapısındaki Pb(II) boşlukları ile Pb(II) iyonlarının geometrik şekil belleği nedeniyle Pb(II) adsorpsiyonu (yaklaşık 2 saat) 120 dakika gibi bir sürede doygunluk değerine ulaştığı gözlenmiştir.



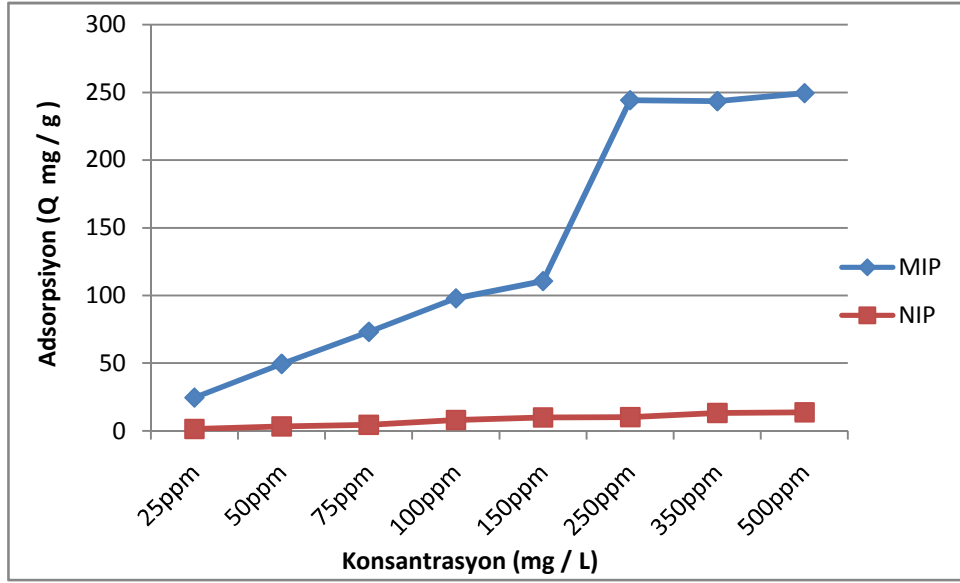
Şekil 4.8. Pb(II) adsorpsiyonuna zamanın etkisi: pH 6-10; 25 mg/L; T:25°C her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre ideal süre 120 dakika (yaklaşık 2 saat) olarak bulunmuştur.

4.5.1.3. Pb(II) başlangıç derişiminin etkisi

Şekil 4.9'da Pb(II) başlangıç derişiminin Pb(II) baskılanmış nanokompozitlere adsorpsiyonunun etkisi verilmiştir. Nanokompozitin birim kütlesi başına adsorplanan Pb(II) miktarı, Pb(II) başlangıç derişiminin artması ile artmıştır. Pb(II) baskılanmış nanokompozitlerdeki aktif bağlanma boşluklarının doygunluğa ulaşması, Pb(II) iyon derişiminin 500 ppm değerine kadar devam edilmiştir. Pb(II) baskılı nanokompozitlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 249,372 mg/g olarak bulunmuştur. Nanokompozitlere Pb(II) iyonunu bağlanması Oksijen atomu ve 4-VP'deki Azot üzerinden gerçekleşmektedir. Bu işlem yapılırken pH 6-10'da, 120 dakikada (yaklaşık 2 saat) 25 ppm den 500 ppm'e kadar

üçer deneme yapılmış ve bu sonuçlar göz önüne alınmıştır. Şekil 4.9’da MIP ve NIP için pH 6-10 aralığındaki, 120 dakikada (yaklaşık 2 saat) 25-500 mg/L aralıklarındaki sonuçlar ile oluşturulan Adsorpsiyon/Konsantrasyon grafiği verilmektedir. Çalışmamızda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 249,372 mg/L olarak bulunmuştur.

Pb(II) iyonu baskılanmamış nanokompozitlerde böyle bir pik değerine ulaşılamamış ve adsorpsiyonda artan derişime karşı bir artma olmamıştır.



Şekil 4.9. Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi:pH 6-10’da; T:25°C; 120 dakikada (yaklaşık 2 saat) her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre en ideal derişim maksimum adsorpsiyonun olduğu 249,372 mg/L de gerçekleşmiştir.

4.5.1.4. Sentezlenen nanokompozitlerde desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

Pb⁺² iyon baskılı nanokompozitlerin Pb⁺² iyonlarının desorpsiyonunda elüsyon olarak HCl, HNO₃, CH₃COOH ve HCOOH dahil dört farklı asit kullanılmaktadır.

100 mL’ lik 4 mol/L HNO₃ çözeltisinde en yüksek desorpsiyon oranı gözleendiği saptanmıştır. Pb⁺² iyon baskılı nanokompozitlerin farklı asitlerle yapılan Pb⁺² iyonlarının desorpsiyon oranları Çizelge 4. 4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Pb⁺² iyon baskılı nanokompozitlerin farklı asitlerle yapılan Pb⁺² iyonlarının desorpsiyon oranları verilmiştir.

Asit (4mol/L)	Desorpsiyon miktarı (mg/g)	Desorpsiyon oranı (%)
HCl	8,36	83,6
HNO ₃	9,78	97,8
CH ₃ COOH	9,49	94,9
HCOOH	9,09	90,9

Asitler organik asitlerden daha yüksek desorpsiyon oranına sahiptir. Bunun nedeni, Nitro grubu NO₃⁻ ile Pb⁺² iyon baskılı nanokompozit kurşun iyonuna olan eğilimin kurşun iyon desorpsiyonunun lehine olmasıdır.

Kurşun iyon baskılı nanokompozitlerden kurşun iyonunun ayrılması adsorpsiyon-desorpsiyon geri dönüşümlü deneylerin kullanılmasıyla yapılır. Adsorpsiyon-desorpsiyon deneylerinin beş kez tekrarlanmasından sonra, kurşun iyon baskılı nanokompozitlerin neredeyse %100 temizleme verimliliğini 5 mg/L kurşun iyonu çözeltisi için korumuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda desorpsiyon ajanı olarak % 97,8 oranıyla en yüksek orana sahip HNO₃ seçilmiştir.

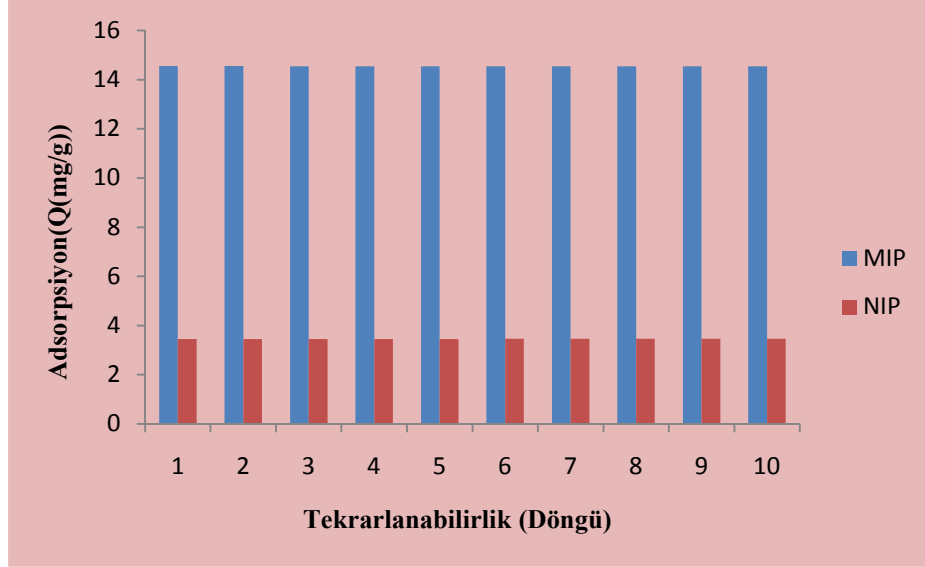
Adsorplanan Pb(II) iyonları, çeşitli asitlerle (HCl, HNO₃, CH₃COOH ve HCOOH) yapılan denemelerde kullanımı en ideal olduğu görülen 4 M HNO₃ çözeltisinin kullanılmış ve oda sıcaklığında 2 saat süreyle 700 rpm hızında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak desorbe edilmiştir. Sulu fazda kalan Pb(II) derişimi ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Pb(II) baskılanmış nanokompozitlerin tekrar kullanılabilirliği, Pb(II) adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi için, 10 kez aynı baskılanmış nanokompozitlerin kullanılması ile belirlenmiştir.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi Pb(II) baskılı nanokompozitler adsorpsiyon kapasitesini kaybetmeden tekrar kullanılabilmiştir. Desorpsiyon oranı (D) Eşitlik 4.4 kullanılarak hesap edilmiştir.

$$D = \left[\frac{\text{Desorplanan Pb(II) iyonları}}{\text{Adsorplanan Pb(II) iyonları}} \right] \times 100 \quad (4.4)$$

Bu işlem yapılırken pH 6-10'da, 120 dakikada (yaklaşık 2 saat), 25 ppm'de üçer deneme yapılmış ve bu sonuçlar göz önüne alınmıştır. Şekil 4.10'da MIP ve NIP için pH 6-10

aralığındaki, 120 dakikada (yaklaşık 2 saat), 25 ppm deki sonuçları ile oluşturulan Adsorpsiyon/Tekrarlanabilirlik grafiği verilmektedir. Bu işlemde desorpsiyon ajanı olarak 4 M HNO₃ kullanılmıştır.



Şekil 4.10. Pb(II) adsorpsiyon-desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik: pH 6-10: 25mg/L; T: 25°C; 120 dakikada (yaklaşık 2 saat) her bir nokta 3 paralel çalışmanın ortalaması alınarak belirlenmiştir. Desorpsiyon ajanı olarak 4 M HNO₃ kullanılmıştır.

4.5.1.5. Sentezlenen Pb(II) iyonu baskılanmış nanokonpozitte seçicilik çalışmaları

Sentezlenen Pb(II) iyonu baskılanmış nanokonpozitin seçicilik çalışmaları; baskılanmış ve baskılanmamış nanokonpozitlerde yapılmıştır. Ni(II), Co(II), Al(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Pb(II) baskılanmış polimerler maksimum adsorpsiyon sıcaklığında, pH 6-10 aralığında ve denge adsorpsiyon süresine kadar 120 dakikada (yaklaşık 2 saat) çoklu karıştırıcıda karıştırılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşmasından sonra polimer karışımı mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek çözelti polimerden ayrılmış ve kalan çözeltildeki metal iyonu derişimi ICP-OES ile tayin edilmiştir. Seçicilikteki baskılama etkisi Eşitlik 4.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_d = \left(\frac{C_i - C_f}{C_f} \right) \times \left(\frac{V}{m} \right) \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte; K_d = Dağılma katsayısı, C_i = Başlangıç derişimi, C_f = Son derişim, V = Ekstraksiyonda kullanılan çözeltilerin hacmi ve m = Ekstraksiyonda kullanılan nanokompozitlerin kütlesidir.

Farklı metal türleri içerisinde hedef iyonun seçici olarak baskılı nanokompozitlere bağlanmasındaki seçicilik katsayısı Eşitlik 4.6 ile belirlenmiştir:

$$k = K_{\text{Baskılı metal iyonu}} / K_{\text{Karışım metal iyonu}} \quad (4.6)$$

Buradaki eşitlikte; k = Seçicilik katsayısı, $K_{\text{Baskılanan metal iyonu}}$ = Baskılanan metal iyonunun dağılım katsayısı, $K_{\text{Karışım metal iyonu}}$ = Karışım metal iyonunun dağılım katsayısı

Seçicilikte baskılamanın etkisini ortaya çıkarmak için, baskılı polimerlerle baskısız polimerlerin seçicilik katsayısının karşılaştırılması ile bağıl seçicilik katsayısı Eşitlik 4.7 kullanılarak bulunmuştur:

$$k' = k_{\text{Baskılanan nanokompozit}} / k_{\text{Baskılanmayan nanokompozit}} \quad (4.7)$$

Burada; k' = Bağıl seçicilik katsayısı, $k_{\text{Baskılı polimer}}$ = Baskılı polimerlerin seçicilik katsayısı, $k_{\text{Baskısız polimer}}$ = Baskısız polimerlerin seçicilik katsayısı.

4.5.1.5.1. Sentezlenen nanokompozitte seçicilik çalışması

Nanokompozitlerin seçicilik çalışmaları; baskılanmış ve baskılanmamış nanokompozitlerin Co(II), Cu(II), Al(II), Zn(II), Ni(II) iyonlarına adsorpsiyonunun kesikli sistemde incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. 25 mg/L Pb(II)/Co(II), Pb(II)/Cu(II), Pb(II)/Al(II), Pb(II)/Zn(II), Pb(II)/Ni(II) içeren 25 mL çözeltilere 25 mg Pb(II) baskılanmış nanokompozit eklenmiş ve pH 6-10 aralığına ayarlanarak denge adsorpsiyon süresine kadar çoklu karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşmasından sonra nanokompozit karışımı mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek çözeltiler nanokompozitlerden ayrılmış ve kalan çözeltideki metal iyonu derişimi ICP-OES ile tayin edilmiştir. Çizelge 4.5'de Pb(II) iyonlarına bağıl olarak Co(II), Al(II), Zn(II), Ni(II), ve Cu(II) iyonlarının K_d , k ve k' değerleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi Pb(II) baskılı nanokompozitler Pb(II) iyonlarını diğer iyonlardan daha iyi adsorplamaktadır. Pb(II) baskılı nanokompozitlerin Pb(II)'ü adsorplama kapasitesinin baskısız nanokompozitlere göre daha iyi olduğu görülmüştür. Kontrol örnekleri ile Pb(II) baskılanmış nanokompozitlerin K_d değerleri

kıyaslandığında Pb(II) için artma gözlenirken, Co(II), Cu(II), Al(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının K_d değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Bağlı seçicilik katsayısı, baskılanmış nanokompozitlerin tanıma bölgelerinin adsorpsiyon afinitesini göstermesinde kullanılır ve baskılanmamış nanokompozitler için k' değerinin 1'den büyük olması gerekir. Baskılanmış nanokompozitlerin bağlı seçicilik katsayısı Pb(II)/Co(II), Pb(II)/Cu(II), Pb(II)/Al(II), Pb(II)/Zn(II), Pb(II)/Ni(II) için sırasıyla 28.5, 156.5, 69.3, 24.8 ve 131.6 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar; Pb(II) iyonu baskılanmış nanokompozitlerde Pb(II) iyonunun Al(II), Co(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarına karşı sırasıyla 28.5, 156.5, 69.3, 24.8 ve 131.6 kat daha fazla seçici olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. Nanokompozitte Pb(II) iyonlarına seçicilik çalışması

Metal iyonu	Baskılanmış Nanokompozit (MIP)		Baskılanmamış nanokompozit (NIP)		k'
	K_d	k	K_d	k	
Co(II)	296,410	20,546	1176,941	0,720	28,5
Cu(II)	426,452	10,170	1143,714	0.065	156,5
Al(II)	282,972	32,973	2431,237	0,476	69,3
Zn(II)	220,464	12,028	909,271	0,485	24,8
Ni(II)	269,938	56,986	1618,349	0,433	131,6

4.6. Sentezlenen Pb⁺² Baskılı Nanokompozitlerde Gerçek Su Örneklerinin Analizi

Yöntemin uygulama amacı, musluk ve nehir sularından alınan örneklerde Pb(II)'nin tespit edilmesidir. Çizelge 4.6'da gerçek su örneklerindeki Pb(II)'nin ön derişimi için mevcut nanokompozit uygunluğunu gösteren sonuçlar listelenmiştir.

Gerçek su numunelerinde yapmış olduğumuz ön deriştirme çalışmaları sonucunda görülmüştür ki, sertifikalı, nehir ve çeşme numunelerindeki geri kazanım yaklaşık olarak hepsinde %100 olduğu tespit edilmiştir. (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Standart ekleme yöntemi ile Pb(II)'nin gerçek su örneklerindeki tespiti

Örnekler	Pb(II) eklenen (mg/L ⁻¹)	Pb(II) tayin edilen (mg/L ⁻¹)	Geri kazanım (%)
Sertifikalı Su			
	75,00	75,13	101,70
	150,00	150,25	102,00
	300,00	300,40	101,00
	600,00	600,28	100,00
Nehir Suyu			
	75,00	75,28	100,30
	150,00	150,47	100,30
	300,00	300,70	100,20
	600,00	610,90	101,80
Çeşme Suyu			
	75,00	75,90	101,20
	150,00	150,70	100,40
	300,00	300,50	100,20
	600,00	600,70	100,10

4.7. Sentezlenen Pb(II) İyonu Baskılanmış Nanokompozitin Adsorpsiyon İzotermi

Pb(II) iyonlarının adsorbentle etkileşimini karakterize etmek için Langmuir adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon izotermi denge halinde çözeltideki iyonların derişimi ile katı faza adsorplanan iyonların miktarı arasındaki bağlantıyı tanımlar. Langmuir adsorpsiyon modeli moleküllerin belirli sayıda, her biri yalnızca tek molekül bağlayabilen bölgelere bağlandığını varsayar. Bu noktaların enerji bakımından da eşdeğer olduğu ve komşu bölgelerle adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığını kabul eder. Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır. Denge verilerinin eşitliğe uygulanmasıyla doğrusal bir grafik elde edilmesi, Langmuir modelinin bu sistemlere uygulanabileceğini göstermektedir. Eşitlik 4.8 kullanılarak bulunmuştur:

$$C_{eq} / Q = 1 / (Q_{max} \times b) + C_{eq} / Q_{max} \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte; Q= adsorbente bağlanan Pb(II) miktarı (mg/g), C_{eq} = çözeltildeki denge Pb(II) derişimi (mg/ml), b= Langmuir sabiti (ml/mg) ve Q_{max} = adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir.

Freundlich izotermi adsorpsiyon dengesini tanımlayan eşitliklerdendir. Freundlich eşitliği adsorbentle metal adsorpsiyon enerjisinin komşu bağlanma bölgelerinin dolu olup olmadığına bağlı olarak değiştiğini varsayar. Deneysel Eşitlik 4.9'da verilmiştir.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.9)$$

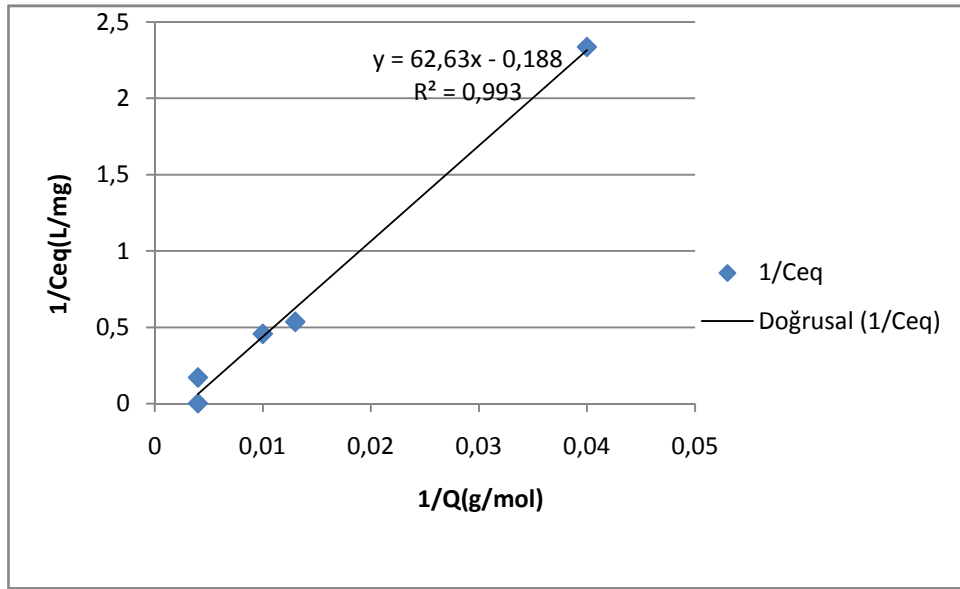
Bu eşitlikte; Q_e = adsorpsiyon miktarı (mg/g), C_e = çözeltildeki adsorbent derişimi (mg/ml) dir. K_f ve $1/n$ sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabitleridir. Bu eşitlik her iki tarafın logaritması alınarak daha kullanışlı hale getirilebilir. Eşitlik 4.10'da verilmiştir.

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \times \ln C_e \quad (4.10)$$

Deneysel verilerin Freundlich modeline uygunluğu da incelenmiştir. Bu amaçla $\ln C_{eq}$ 'nın $\ln Q_{eq}$ 'ye karşı grafiği çizilmiştir. Bu grafiğin doğrusal çıkması bu sistemlere Freundlich adsorpsiyon izotermi uygulanabilirliğini gösterir. Adsorpsiyon sabitleri kesim noktası ve eğimden hesaplanabilir. K_f ve n çeşitli çevresel faktörlere bağlı olarak değişen deneysel sabitlerdir.

4.7.1. Pb(II) iyonu baskılı nanokompozit için adsorpsiyon izotermleri

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) deneysel verilerden Pb(II) baskılanmış nanokompozit için 249,372 mg/g olarak bulunmuştur. Teorik adsorpsiyon kapasitesi 239,84 mg/g olarak hesaplanmıştır. Langmuir sabiti b ise 0.001071 ml/mg olarak bulunmuş ve korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.993 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.11’de Langmuir grafiği verilmiştir.



Şekil 4.11. Nanokompozit Langmuir grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Pb(II) seçici iyon baskılanmış nanokompozit sentezlenmesi ve hazırlanan polimerik yapıların katı-faz ekstraksiyonunda kullanılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda Pb(II) baskılanmış poli[4-VP-Pb(II)-PQS] polimer kuartamin simektit nanokompozit sentezi gerçekleştirilmiştir.

Poli[Pb 4-VP] monomerinin karakterizasyonu için FT-IR spektrumu alınarak karakteristik piki ortaya konulmuştur.

Simektit, organosimektit ve Pb(II) baskılanmış polimer nanokompozit FT-IR, x-ışınları difraktometre ölçümleri (XRD), elementel analiz, yüzey alanı ölçümü, şişme testine ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları tabi tutularak karakterize edilmiştir.

Simektit, Organo-simektit, baskılama öncesi nanokompozit ve baskılanmış nanokompozitin karakterizasyonu için FT-IR (KBr, cm^{-1}) spektrumları alınarak karakteristik pikler ortaya konulmuştur.

Bununla beraber nanokompozitlerin X-ışınları difraktometre (XRD) ölçümleri, alınmış temel haldeki saf simektit arasındaki $d_{(001)}$ 14.47 Å° değerindeki açıklık kuartamin modifiye edilmiş organosimektitte $d_{(001)}$ 17.07 Å° değerine çıkması simektit tabakaları arasındaki Na^+ iyonu ile iki halkalı C-17 karbon halkasına sahip kuartamin [dimetil(dihidrojenat tallow) amonyum bromür] iyonunun yer değiştirdiğini göstermiştir. Ayrıca baskılama öncesinde nanokompozitdeki açılım artarak $d_{(001)}$ 28.02 Å° değerine çıkmıştır. Bu sonuç; kuartamin modifiye edilmiş organo simektit tabakaları arasında EDMA/(VP)₆-Pb⁺² kompleksinin başarılı bir şekilde polimerleştiğini göstermiştir. Sonuçlardan polimerin kil tabakaları arasında tamamen dağıldığı ve nanokompozit yapısının intercalated yapıda olduğu anlaşılmıştır.

XRD spetrumlarından yararlanılarak nanokompozitinin baskılama öncesi ve baskılama sonrası partikül boyutları hesaplanmış ve baskılama öncesi nanokompozitin ortalama partikül boyutu 35.17 nm ve baskılama sonrası ortalama partikül boyutu 34.80 nm olarak bulunmuştur.

Pb(II) baskılama öncesi ve sonrasında nanokompozit yapısındaki karbon, hidrojen ve azot miktarlarının belirlenmesi için elementel analiz çalışması yapılmıştır. Baskılama

öncesinde C, H, ve N'un yüzdeleri baskılama sonrasıyla karşılaştırıldığında bir artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, yüzey alanı ölçümüne tabi tutulmuştur ve yüzey alanı baskılama öncesi 252.2 m²/g ve baskılama sonrası 502.57 m²/g olarak bulunmuştur.

Pb(II) baskılanmış nanokompozitlerin şişme oranı, deiyonize su kullanılarak belirlenmiştir. Nanokompozitin baskılama öncesi ve sonrası şişme oranları % 60 ve % 70 olarak bulunmuştur.

Pb(II) baskılı nanokompozitlerin Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi ve kesit yapıları incelenmiştir. Bu fotoğraflarda polimerik yapıdan Pb(II) iyonunun uzaklaştırılması ile oluşan gözeneklerin varlığı açıkça görülmektedir.

Sentezlenen polimerlerde adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmalarında; Pb(II) baskılı nanokompozitlere Pb(II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi incelenmiştir. Pb(II) adsorpsiyon deneyinde ortamın pH'3-11 aralığında değiştirilmiştir. Pb(II) baskılı nanokompozitler asidik koşullarda düşük adsorpsiyon, fakat pH 6-10 aralığında yüksek adsorpsiyon değerleri göstermiştir.

Baskılanmış nanokompozitlere Pb(II) adsorpsiyonunun denge adsorpsiyon zamanını bulmak için; oda sıcaklığında ve pH 6-10 aralığında farklı süreler tutularak (5-180 dakika) baskılanmış nanokompozitlerle Pb(II) çözeltisi ile muamele edilmiştir. 120 dakikada doygunluk değerine ulaştığı gözlenmiştir.

Pb(II) başlangıç derişiminin Pb(II) baskılanmış nanokompozitlere adsorpsiyonunun etkisi incelenmiş ve nanokompozitin birim kütlesi başına adsorplanan Pb(II) miktarı, 25 °C, pH 6-10 aralığında ve 180 dakikada 249,372 mg/g olarak bulunmuştur.

Pb(II) baskılanmış nanokompozitlerin tekrar kullanılabilirliği, Pb(II) adsorpsiyon-desorpsiyon işleminin 10 kez aynı baskılanmış nanokompozitlerin kullanılması ile belirlenmiştir.

Nanokompozitlerin seçicilik çalışmaları; baskılanmış ve baskılanmamış nanokompozitlerin Pb(II), Co(II), Cu(II), Al(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarına adsorpsiyonunun kolon içerisinde incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Pb(II) iyonu baskılanmış nanokompozitlerde Pb(II) iyonunun Co(II), Cu(II), Al(II), Zn(II) ve Ni(II) iyonlarına karşı sırasıyla 28.5, 156.5, 69.3, 24.8 ve 131.6 kat daha fazla seçici olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmamızda, Pb(II) iyonunun atık sulardan uzaklaştırılmasını amaçladık. Bununla birlikte insan sağlığı için ağır metallerin arındırılmasında sentezlediğimiz yapıların kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla çalışmamızda iyon baskılama yöntemini kullandık. Sonuç olarak; Pb(II) baskılanmış katı desteklerin geniş yüzey alanı ve yüksek porozitesi Pb(II) iyonunun aktif bölgelere daha kolay yerleşmesini sağlamaktadır. İyon baskılama yöntemi, Pb(II) iyonu baskılanmış katı desteklerin adsorpsiyon kapasitesini ve hızının artışına sebep olmaktadır. Bu avantajlar, iyon baskılama yönteminin Pb(II) iyonunun uzaklaştırılmasında kullanılabilecek yararlı bir katı faz ekstraksiyon tekniği olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel Halim, S.H., Shehata, A.M.A. And El Shahat, M.F., 2003. Removal of Lead Ions from Industrial Waste Water by Different Types of Natural Materials. *Water Research*, 37, 1678-1683.
- Ahmed S., Chughtai, S. and Keane, M.A., 1998. The Removal of Cadmium and Lead from Aqueous Solution by Ion Exchange With Na-Y Zeolite. *Separation and Purification Technology*, 13, 57-64.
- Akbulut, T., 1982. Meslek Hastalıklarından Koruma Yöntemi ve Kurşun Zehirlenmesine Uygulanması, İstanbul, 67s.
- Alloway, B.J., 1990. Heavy Metals in Soils, 1st Edn., Blackie and Son Ltd., London, pp:177-196.
- Alloway B., 1995. Heavy Metals in Soils, Blackie Academic and Professional. 2nd Ed.
- Andaç, M., Say R., Denizli A., 2004. "Molecular Recognition Based Cadmium Removal from Human Plasma" *Journal of Chromatography B*, 811;119-126.
- Anderson, L.I., 2000. Molecular Imprinting for Drug Bioanalysis A Review on the Application of Imprinted Polymers to Solid Phase Extraction and Binding Assay, *Journal of Chromatography B*, 739, 163-173.
- Anonim, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Kurşun Çinko Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT:2628-ÖİK:639, Ankara 2001.
- Aslantaş, N., 2007. Demir, Bakır, Krom, Nikel ve Stronsiyumun Sulu Çözeltilerde Aktif Karbonla Kompleksleştiriciler Varlığında Zenginleştirilmesi, Giderilmesi ve ICP-OES ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aşçı, G., 2008. Çift Baskılı Polimerlerle Cd(II) İyonlarının Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Atımtay, A., ve Yetiş, Ü., 1992. Kimyasal Arıtım Yöntemleri. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 67-87, Türkiye.

- Baize D., 1997. Teneurs Totales En Elements Traces Metalliques Dans Les Sols. References Et Strategies D'interpretation. Paris, INRA Editions, 410 pp. Friberg L., Norberg C.F. ve Vouk V.B., 1986. Handbook on the Toxicology of Metals. Amsterdam, Elsevier Publ, 2nd Ed.
- Bayhan, Y.K., Keskinler, B., Çakıcı, A., Levent, M. Ve Akay, G., 2001. Removal of Divalent Heavy Metal Mixtures from Water by *Saccharomyces Cerevisiae* Using Crossflow Microfiltration. *Water Research*, 35/9, 2191-2200.
- Bayramoğlu, G. ve Arica, M. Y., 2011. Synthesis Of Cr(IV)-Imprinted Poly(4-Vinyl Pyridine-Co-Hydroxyethyl Methacrylate) Particles: Its Adsorption Propensity to Cr(IV). *Journal Of Hazardous Materials* 187(2011):213-221.
- Beekhuis, H.A., 1975. Technology and Industrial Applications. in: Newman, A.A. (Ed.), Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and Its Derivatives. Academic Press, Newyork, pp 222-255.
- Beney P.J., Breuer G.M., Jacobs G.H., Et. Al. Review, Evaluation, and Application of Solid Phase Extraction Methods. *Hotlines*, 1996; 35: 1- 5.
- Biju, V.M., Gladis J.M., Prasado Rao, T., 2003. "Ion Imprinted Polymer Particles: Synthesis, Characterization and Dysprosium Ion Uptake Properties Suitable for Analytical Application," *Analytica Chimica Acta*, 478, 43-51.
- Bilgin, A. ve Balkaya, N., 2003. Atık Sudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 47, 1-4.
- Birlik, E., Esöz, A., Denizli A., Say R., 2006. "Preconcentration of Using Double-Imprinted Polymer Via Solid Phase Extraction," *Analytica Chimica Acta* ., 565, 145-151.
- Browning, E., 1969. Toxicity of Industrial Metals, 2nd Ed. Bether Worths, London, 42s.
- Büyükgüngör, H., 1992. C. Freundii Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Kurşun Biyosorpsiyonu. XI. Ulusal Biyoloji Kongresi, Elazığ, 87-95.
- Büyükgüngör, H., Wilk, M. and Schubert, H., 1996. Biosorption of Lead By C. Freundii Immobilized on Hazelnut Shells. Proc. Of. Aiche 5th World Congress, San Diego, July, 14-18, 437-442, USA.
- Camel, V., 2003. "Solid-Phase Extraction of Trace Element," *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177-1233.

- Charles, B., Boss and Kenneth, J. F., 2004. "General Characteristic of ICP-OES", Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 3 Rd Ed. Perkin Elmer, USA.
- Chen, H., Olmstead M. M., Albright, R. L., Devenyi, J., Fish R: H., 1997. "Metal-Ion-Templated Polymers: Synthesis and Structure of N-(4-vinylbenzyl)-1,4,7-Triazacyclononane Zinc(II) Complexes, Their Copolymerization with Divinylbenzene, and Metal-Ion Selectivity Studies of the Demetalated Resin Evidence for a Sandwich Complex in the Polymer Matrix," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 642-645.
- Chu, W., 1999. Lead Metal Removal By Recycled Alum Sludge. *Water Research*, 33, 13, 3019-3025.
- Chetan, R., Shelke, P., Kawtikwar, S., Sakarkar, D., Nickhil, M., Kulkarni, P., 2008. Knowledge and Applications of Molecularly Imprinted Polymers (MIP), is Rapidly Developing, Especially in the Chemical Analysis Field, Molecular Imprinting is a Method of Inducing Molecular Recognition Properties in Synthetic Polymers in Response to the Presence of a Template Species during Formation of the Three-Dimensional Structure of the Polymer.
- Cormack, P.A.G., Mosbach, K., 1999. Molecular Imprinting: Recent Developments and The Road Ahead. *Reactive and Functional Polymers*, 41, 115-124.
- Cormack P.A.G., Elorza, A.Z., 2004. Molecularly Imprinted Polymers: Synthesis and Characterisation. *Journal of Chromatography B*, 804, 173-182.
- Çubukçu, H. E., 1998. Krom(VI), Bakır(II), Demir(II) İyonlarının Tek ve Çok Bileşenli Metal Sistemlerinde R. Arrhizus'la Biyosorpsiyonunun Sürekli Karıştırmalı Kaplarda İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 95 s.
- Dai S., M.C. Barleigh and Y. Shin, US Patent 6251280 (2001). Imprint-Coating Synthesis of Selective Functionalized Ordered Mesoporous Sorbents for Separation and Sensors, 1235-1239.
- Daniel, S., Gladis, J.M., Prasado Rao, T., 2003. "Synthesis of Imprinted Polymer Material With Palladium Ion Nanopores and Its Analytical Application," *Analytica Chimica Acta.*, 488, 173-182.

- Daniel, S., Babu, J.M., Rao, T.P., 2005. "Preconcentrative Separation Of Palladium (II) Using Palladium (II) Ion-Imprinted Polymer Particles Formed With Different Quinoline Derivatives and Evaluation Of Binding Parameters Based on Adsorption Isotherm Models," *Talanta*, 65, 441-452.
- Demiralay, E.Ç., 2007. Nikel Baskılanmış Monolitik Kolonlar. Doktora Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Isparta. 5s.-40s.
- Denizli, A., Kocakulak, M., Pişkin, E., 1998. Bilirubin Removal from Human Plasma in A Packed Bed Column System With Dye-Affinity Microbeads. *Journal of Chromatography B*, 707, 25-31.
- Denizli, A., 2002. Preparation of Immuno-Affinity Membranes for Cholesterol Removal from Human Plasma. *Journal of Chromatography B*, 772, 357-367.
- Dickey, F.H., 1955. "Specific Adsorption." *J.Phys. Chem.* 59, 675-707.
- Durmaz, F., 2008. Akış Enjeksiyon Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi. Selçuk Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Konya.
- Drummer, O.H., 1999. Chromatographic Screening Techniques in Systematic Toxicological Analysis. *Journal of Chromatography B*, 733: 27-45.
- Esen, C., Andaç, M., Bereli, N., Say, R., Henden, E., Denizli, R., 2009. Highly Selective Ion-Imprinted Particles for Solid-Phase Extraction of Pb²⁺ Ions Ege University, Hacettepe University Anadolu University.
- Figueira M. M., Volesky B. T., Ciminelli V. S., and Roddick F.A., 2000. Biosorption Of Metals in Brown Seaweed Biomass. *Water Research*, 34/1,196-204.
- Friberg, L., Norberg, C.F. ve Vouk, V.B., 1986. Handbook on the toxicology of metals. Amsterdam, Elsevier Publ, 2nd Ed.
- Fritz, James S., "Analytical Solid-Phase Extraction, 1999", Copyright by Wiley, Canada.
- Fuh M-R., Huang S-Y., Lin T-Y. 2004. Determination Of Residual Anabolic Steroid In Meat By Gas Chromatography-Ion Trap-Mass Spectrometer. *Talanta*; 64: 408-414.
- Garcia, R., Pinel, C., Madic, C., Lemaire, M., 1998. "Ionic Imprinting Effect in Gadolinium/Lanthanum Separation," *Tetrahedron letters*, 39(47) 8651-8654.
- Gardea-Torresdey, J., L., De La Rosa, G., and Peratla-Videa, J.R., 2004. " Use of Phytofiltration Technologies in The Removal of Metals", *Pure Appl. Chem.*, 76(4): 801-813.

- Gezici, O., 2004. Hüyük Asitlerin Katı Faz Ekstraksiyon Sisteminde Kullanımı. S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Isparta.
- Gossel, A.T., Bricker, J., 1990. "Principles Of Clinical Toxicology", 2nd Ed., Raven Pres.
- Gökçay, C.F. ve Sağ, Y., 1992. Endüstriyel Uygulamalar. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 271-327, Türkiye.
- Guliyev, V.B., Gül, M., Yıldırım, A., 2004. Hippophae Rhamnoides L.: Chromatographic Methods to Determine Chemical Composition, Use in Traditional Medicine and Pharmacological Effects. *Journal of Chromatography B*, 812: 291–307.
- Gündüz, T., 1994. "Çevre Sorunları", Kağıtsan Ltd. Şti. Yayınları, Ankara, 130 – 148.
- Gündüz, T., 2003. Enstrümental Analiz, Ankara Ü. Yayınları, Ankara.
- Gürel, L., 2005. Akü Sanayi Atıksularından Kurşunun Emülsiyon Sıvı Membran Tekniğı Kullanılarak Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 6ve7s., 144 s.
- Haginaka, J., 2005. Selectivity of Affinity Media in Solid-Phase Extraction of Analytes. *Trends in Analytical Chemistry*, 24-5: 407-15.
- Haupt, K., 2001. "Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry," *Analyst*, 126,747-756.
- He Q., Chang X., Wu Q., Huang X., Hu Z., Zhai, Y., 2007. Synthesis and Applications of Surface-Graftedth(IV)-İmprinted Polymers for Selective Solid-Phase Extraction of Thorium(IV) *Analytica Chimica Acta.*(605, 2, 192-197).
- Heldeman, R.G., Emet, P.H., 1955. "Specific Adsorption of Alkyl Orange Dyes on Silica Gel," *J. Phys. Chem.* 59,1039-1043.
- Hennion, M-C., 1999. Solid-Phase Extraction: Method Development, Sorbents, and Coupling With Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, 856 : 3–54.
- Hodgson E., 2004. A Textbook Of Modern Toxicology, Third Edition, North Carolina State University, Wiley-Interscience. 582s.
- Huck, C,W., Bonn, G.K., 2000. Recent Developments in Polymer-Based Sorbents for Solid-Phase Extraction. *J.Chromat A.* 885(1-2), s.51-72.

- Humphneys, D.J., 1991. Effect Of Exparasure To Excassi ve Quantities of Lead on Animals Britisin Veterhary Journal. 147(1):18-30.
- Jiang, X., Jiang, N., Zhang, H., Liu, M., 2007. Small Organic Molecular Imprinted Materials: Their Preparation and Application. Anal Bioanal Chem, DOI 10.1007/S00216-007-1336-6.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2007. Metallerin Çevresel Etkileri –I, İTÜ Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Www.Metalurji.Org.Tr/Index.
- Kandimalla, V.B. ve Ju, H., 2004. Molecular Imprinting: A Dynamic Technique for Diverse Applications in Analytical Chemistry. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 380, 587-605.
- Karabörk, M., 2007. İyon Baskılamaya Dayanan Katı-Faz Ekstraksiyon Uygulamaları. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. Eskişehir. 1,71.
- Karim, K., Breton, O.F., Rouillon, R., Piletska, E.V., Guerreiro, A., Chianella, I., Piletsky, S.A., 2005. How To Find Effective Functional Monomers for Effective Molecularly Imprinted Polymers?. Advanced Drug Delivery Reviews, 57, 1795-1808.
- Kaya, S., Pirinçci, I. ve Bilgili, A., 1998. “Çevre Bilimi ve Çevre Toksikolojisi”, Medisan Yayın Serisi, 36.
- Khajeh, M., Yamini, Y., Ghasemi, E., Fasihi, J., Shamsipur, M., 2007. Imprinted Polymer Particles for Selenium Uptake: Synthesis, Characterization and Analytical Applications. Analytical Chimica Acta, 581, 208-213.
- Kim, J.M., Ahn, K.D., Strikovskiy, A.G., Wulff, G., 2001. Polymer Catalysts by Molecular Imprinting: A Labile Covalent Bonding Approach. Bulletin of the Korean Chemical Society, 22 (7), 689-692.
- Kiaro, A., Kelley, G.M., Murray, G.M., (2001), “Molecular Imprinted Ionical Permeable Membrane for Uranyl Ion,” Chemical Communications., 14, 1282-1283.
- Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T., Asanuma, H., 2003. Molecular Imprinting, from Fundamentals to Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Kga, ISBN: 3-527-30569-6.

- Kuchen, W. ve Schram, J., (1988), "Metal-Ion Selective Exchange Resins by Matrix Imprint with Methacrylates," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 1695–1697.
- Laçın, A., 2005. Kahramanmaraş Bölgesindeki Keçi Sütünde Eser Element Analizi, Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Kahramanmaraş, 7s.
- Landis, W.G. and Yu, M-H., 1998. Introduction to Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals upon Ecological Systems, Second Edition. Lewis Publishers, Inc. Boca Raton, FL.
- Leblanc, G., 2001. A Review of EPA Sample Preparation Techniques for Organic Compound Analysis of Liquid and Solid Samples. *LCGC North America*; 19: 1120-1130.
- Lee, S.Z., Chang, L., Yang, H.H., Chen, C.M. and Liu, M.C., 1998. Adsorption Characteristics of Lead Onto Soils, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.A 63, pp.37-49.
- Lu, Y., ve ark., 2002. Molecular Recognition Through the Exact Placement of Functional Groups on Non-Covalent Molecularly Imprinted Polymers. *Journal of Chromatography A*, 950, 89-97.
- Lu, Yun-Kai., Yan, Xiu-Ping., 2004. "An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution". *Anal. Chem.* 76, 453-457.
- Macchi, G., Pagano, M., Santori, M. and Tiravanti, G., 1993. Battery Industry Wastewater: Pb Removal And Produced Sludge. *Water Research*, 27, 10, 1511-1518.
- Macherey-Nagel. Sample Preparation, Solid Phase Extraction. In: Macherey-Nagel Catalogue 2004: 184-241.
- Manahan, S.E., 1999. Environmental Chemistry, Seventh Edition, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 912 p.
- Matheickal, J.T. and Yu, Q., 1997. Biosorption Of Lead(II) from Aqueous Solutions by *Phellinus Badius*. *Minerals Engineering*, 10(9), 947-957.
- Martinez- Villegas, N., Flores- Velez, L.Ma., and Dominguez, O., 2004. Sorption of Lead in Soil As A Function of Ph: A Stud Case in Mexico, *Chemosphere*, Vol.57, Pp.1537-1542.
- Marty, J.D., ve Mauzac, M., 2005. Molecular Imprinting: State of the Art and Perspectives. *Advance Polymer Science*, 172, 1-35.

- Masque, N., Marce, R.M., Borrul, E., 2002. "Molecularly Imprinted Polymers: New Tailor-Made Materials for Selective Solid-Phase Extraction," *Trend in Analytical Chemistry*, 20(9), 477-486.
- Metilda, P., Mary Gladis, J., Prasada Rao, T.,(2004), "Influence of Binary/Ternary Complex of Imprint Ion on the Preconcentration of Uranium(VI) Using Ion Imprinted Polymer Materials," *Analytica Chimica Acta*, 512, 63-73.
- Minglei, Z., Zhaohui, Z., Yunan, L., Xiao, Y., Lijuan, L., Jutao, C., Shouzhao, Y., 2011. Preparation of Core-Shell Magnetic Ion-Imprinted Polymer for Selective Extraction Of Pb(II) from Environmental Samples Jishou University, Hunan University.
- Mosbach, K. Ve Ramstrom, O., 1996. The Emerging Technique of Molecular Imprinting and Its Future Impact on Biotechnology. *Bio/Technology*, 14, 163-170.
- Odabaşı, M., Denizli, A., 2001. Polyhydroxyethylmethacrylate Based Magnetic DNA-Affinity Beads for Anti-DNA Antibody Removal from Systemic Lupus Erythematosus Patient Plasma. *Journal of Chromatography B*, 760, 137-148.
- Özer, A., Ekiz, H.İ., Özer, D., Kutsal, T. ve Çağlar, A., 1996. Kurşun (II) İyonlarının Kesikli Reaktörde *Rhizopus Arrhizus*'a Adsorpsiyonu, *Ekoloji ve Çevre Dergisi*, 21, 27- 31.
- Öztürk, M., 2004. Kurşunlu Benzin Tüketimi ve Kurşunun Etkileri, [Http://Www.Cevreorman.Gov.Tr/Belgeler/Kursunlu211.Pdf](http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/kurşunlu211.pdf), 14.04.2005.
- Patterson, J.W., 1985. *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Second Edition. Butterworth Publishers, Boston, 454 P.
- Paul, D.R., Robeson, L.M., 2008. *Polymer Nanotechnology: Nanocomposites* Department of Chemical Engineering and Texas Materials Institute, University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, United States Lehigh University, 1801 Mill Creek Road, Macungie, PA 18062, Lehigh University.
- Polyakov, M.V., 1931. "Adsorption Properties and Structure of Silica Gel," *Zhur.Fiz. Khim.*, 2, 799-805.
- Polyakov, M.V., Kuleshina, L., Neimark, I., 1937. "on The Dependence of Silica Gel Adsorption Properties on the Character of Its Porosity," *Zhur.Fiz. Khim* , 10, 100-112.

- Rampey, A.M., Umpleby, R.J., Rushton, G.T., Iseman, J.C., Shah, R.N., and Shimizu, K.D., 2004. Characterization of the Imprint Effect and the Influence of Imprinting Conditions on Affinity, Capacity, and Heterogeneity in Molecularly Imprinted Polymers Using the Freundlich Isotherm-Affinity Distribution Analysis, *Analytical Chemistry*, 76(4), 1123 - 1133.
- Ramström, O. ve Ansell, R.J., 1998. Molecular Imprinting Technology: Challenges and Prospects for the Future. *Chirality*, 10, 195-209.
- Rossi, D.T., Zhang, N., 2000. Automating Solid-Phase Extraction: Current Aspects and Future Prospects. *Journal of Chromatography A*, 885: 97–113.
- Sağ, Y., Özer, D. ve Kutsal T., 1995. A Comparative Study of the Biosorption of Lead(II) Ions to *Z. Ramigera* and *R. Arrhizus*. *Process Biochemistry*, 30/2, 169-174.
- Saltabaş, Ö., 1998. Ağır Metallerin Cansız Biyokütle ile Uzaklaştırılmasına Etki Eden Faktörler. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 137 s.
- Say, R., Denizli, A., Arica, M.Y., 2001. Biosorption Of Cadmium(II), Lead(II) and Copper(II) With The Filamentous Fungus *Phanerochaete Chrysosporium*. *Bioresource Technology* 76, 67-70.
- Say, R., Ersöz, A., Denizli, A., 2004. “Ni(II) Ion-Imprinted Solid Phase Extraction and Preconcentration in Aqueous,” *Analytica Chimica Acta*, 502 (1), 91-97.
- Say, R., Birlik, E., Denizli, A., Ersöz, A., 2006. “Removal Of Heavy Metal Ions by Dithiocarbamate-Anchored Polymer/Organosmectite,” *Applied Clay Science*, 31(3-4), 298-305.
- Say, R., Birlik, E., Denizli, A., Ersöz, A., Erdemgil, Z., 2007. Removal of Mercury Species with Dithiocarbamate-Anchored Polymer/Organosmectite Composites Hacettepe University Anadolu University Osmangazi University.
- Sayılı, İ.S., 2005. Maden Jeolojisi Ders Notları. II. Bölüm, Jeofizik Öğrencileri İçin.
- Sellergren, B., 1994. Enantiomer Separation Using Tailor-Made Phases Prepared by Molecular Imprinting. *Practical Approach Chiral Separation Liquid Chromatography*, 69-93.

- Sellergen, B., 1999. "Polymer and Template-Related Factors Influencing The Efficiency in Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction," *Trend in Analytical Chemistry*, 18, 164-174.
- Sellergen, B., 2001. "Molecularly Imprinted Polymer Man-Made Mimics of Antibodies and Their Applications in Analytical Chemistry, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Vol 23.
- Sellergren, B., Allender, C.J., 2005. Molecularly Imprinted Polymers: A Bridge to Advanced Drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57, 1733-1741.
- Serhatlı, S., 2008. Toprak Kirliliğinin İzlenmesinde Biyolojik Araçların Kullanımı ve Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 18-20-23-24s.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, (Çev. E. Kılıç, F.Köseoğlu, H.Yılmaz), Bilim Yayıncılık, İstanbul.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., West, D.M., 2002. Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Spegel, P., Schweitz, L., Nilson, S., 2002. "Molecularly Imprinted Polymers" *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 37-38.
- Srivastava, P. Singh, B. And Angove, M., 2005. Competitive Adsorption Behavior of Heavy Metals on Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.290, pp.28-38.
- Steinkellner, H., Mun-Sik, K., Helma, C., Ecker, S., Ma, T.H., Horak, O., Kundi, M., ve Knasmueller, S., 1998. Genotoxic Effects of Heavy Metals: Comparative Investigation with Plant Bioassays. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 31:183-191.
- Stevenson, D., 2000. Immuno-Affinity Solid-Phase Extraction. *Journal of Chromatography B*, 745: 39–48.
- Soriano, T., Jurado, C., Menéndez, M., 2001. Improved Solid-Phase Extraction Method for Systematic Toxicological Analysis in Biological Fluids. *Journal of Analytical Toxicology*, 25: 137-143.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği., 1988. Resmi Gazete, Sayı: 19919.
- Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. İzmir, 476.

- Takeuchi, T., Haginaka, J., 1999. Separation and Sensing Based on Molecular Recognition Using Molecularly Imprinted Polymers. *Journal of Chromatography B*, 728, 1-20.
- Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A., 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption onto Sawdust of Pinus Sylvestris. *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121-142.
- Tchobanoglous, G. and Burton, F.L., 1991. Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse, International Edition, Mcgraw-Hill Companies, 1334 P.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. "Wastewater Engineering Treatment and Reuse" 4th Edition, Metcalf & Eddy Inc., Mcgraw Hill, New York, 77 – 80.
- Tremel-Schaub, A., Feix, I., 2005. Contamination Des Sols, Transferts Des Sols Vers Les Plantes, EDP Sciences/ADEME, P. 26-38.
- Tokman, N., 2007. Çeşitli Örneklerde Eser Element Analizinde Farklı Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul 39s.
- Tunc, Y., Hasirci, N., Yesilada, A., Ulubayram, K., 2006. Comonomer Effects On Binding Performances and Morphology of Acrylate-Based Imprinted Polymers. *Polymer*, 47, 6931-6940.
- Tüfekçi, M., 1989. Türk Çaylarında Toksik Metallerin (Kurşun, Kadmiyum, Civa) Araştırılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniv., Fen Bilimleri Enst., Trabzon, 98s.
- Tünay, O., 1996. "Endüstriyel Kirlenme Kontrolü", İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul.
- Türker, A.R., Hasdemir, E., Yıldırım, Y., 1994. "Enstrümental Analiz Laboratuvarı". Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 17-21.
- Ucun, H., 2001. Sarı Çam (Pinus Sylvestris) Kozalağı Biyoması Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metallerin Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 54 s.
- Uğurlu, G., 2006. Fenton Reaktif ve Demir Sülfat/Dikromat Yükseltgenleriyle Demir Kolonunda Sulardan Arsenik ve Krom Giderilmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Ankara, s.9-51.
- Venn, R.F., Merson, J., Cole, S., and Macrae, P., 2005. Well Solid-Phase Extraction: A Brief History Of Its Development. *Journal Of Chromatography B*, 817: 77–80.

- Waksmundzki, A., 1958. "Preparatyka Silika-Zelu Specyficzne Adsorbujacego Nieko Tre Heterocykliczne Zasady Organize," *Roczniki Chem.* 32, 323-327.
- Wan Zuhairi, W.Y., 2003. Sorption Capacity on Lead, Copper and Zinc by Clay from South Wales, United Kingdom, *Environmental Geology*, Vol.45, Pp. 236–242.
- Wardencki, W., Magdalena, M., and Curylo, J.A., 2004. Review of Theoretical and Practical Aspects of Solidphase Microextraction in Food Analysis. *International Journal of Food Science and Technology*, 39: 703-717.
- Weast, R.C., 1980. *Handbook of Chemistry and Physics*, Sixth Edition. CRC Press, Boca Raton, B-13.
- Welz, B., 1985. *Atomic Absorption Spectrometry*. W. Einheim, VCH. Medcalfe, E. (1987) *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy*, London ; John Wiley and Sons.
- Weng, C., 2004. Modeling Pb(II) Adsorption onto Sandy Loam Soil, *Journal Of Colloid And Interface Science*, Vol.272, Pp.262-270.
- Wulff, G., Poll, H.G., 1987. Enzyme-Analog Built Polymers. 23. Influence of the Structure of the Binding Sites on the Selectivity for Racemic Resolution. *Makromolekular Chemistry*, 188, 741-748.
- Wulff, G., Knorr, K., 2002. Stoichiometric Noncovalent Interaction in Molecular Imprinting. *Bioseparation*, 10, 257-276.
- Yalçuk, A., 1999. Sürekli Karıştırılmalı Reaktörlerde *Rhizopus Arrhizus* ile Çoklu Metal Karışımlarında Yarışmalı Biyosorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 167 s.
- Yan Liu, Zhanchao Liu, Jie Gao, Jiangdong Dai, Juan Han, Yun Wang, Jimin Xie, Yongsheng Yan., 2010. Selective Adsorption Behavior of Pb(II) by Mesoporous Silica SBA-15-Supported Pb(II)-Imprinted Polymer Based on Surface Molecularly Imprinting Technique Jiangsu University of Science and Technology.
- Yan, H. ve Row, K.H., 2006. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*, 7, 155-178.
- Yavuz, H., Say, R., Denizli, A., 2005. Iron Removal from Human Plasma Based on Molecular Recognition Using Imprinted Beads. *Materials Science and Engineering C.25*, 521 - 528.

- Yavuz, H., Andaç, M., Uzun, L., Say, R., Denizli, A., 2006. "Molecular Recognition Based Iron Removal From Human Plasma With Imprinted Membranes," *The International Journal of Artificial Organs*, 29, 900-911.
- Yavuz, O., Aksoy, A., 2006. Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, Samsun. F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi 2006, 20(3), 259-269.
- Ye, L., Mosbach, K., 2001. Polymers Recognizing Biomolecules Based on A Combination of Molecular Imprinting and Proximity Scintillation: A New Sensor Concept. *Journal of American Chemical Society*, 123(12), 2901- 2902.
- Yeşil, E., 2007. Alümit Cevherinin ICP-OES Çalışması. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi Fizik Anabilim Dalı.
- Yılmaz, F.T., 2012. "Yeni Nesil İyon Baskılı Polimerik Oksim Adsorbentlerin Sentezi Ni(II) Ve Cu(II) İyonlarına Olan İlginin ICP-OES ile Araştırılması". Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş.
- Yiğenoğlu, A., 2007. Eser Element Tayini ile Ban Otu Bitkisinin Yetiştigi Bölgenin Tahmini. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. Ankara.
- Yurteri, C., Yetiş, Ü., Atımtay, A. ve Gökçay, C.F., 1992. İleri Atıksu Arıtım Yöntemleri. Kimya Mühendisleri Odası Endüstriyel Atıksu Arıtımı Teknik Okulu, Ankara, 27 Nisan-1 Mayıs, 1992, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, 231-270, Türkiye.
- Zeng, X. F., Murray, G. M., 1996. "Synthesis and Characterization of Site-selective Ion-Exchange Resins Templated for Lead(II)," *Separation Science and Technology*, 31 (17), 2403-2418.
- Zhang, N., Byun., H.S. ve Bittman, R., 2001. "Hydrophilic Cholesterol-Binding Molecular Imprinting Polymers," *Tetrahedron Letter.*, 42, 1839-1841.
- Zhang, X-M., and Zhao, X., 2003. Mechanism of Lead Adsorption from Aqueous Solutions Using An Adsorbent Synthesized from Natural Condensed Tannin. *Water Research*, 37, 3905-3912.
- Zief, M., 2005. Solid Phase Extraction For Sample Preparation. Phillipsburg: JT Baker.
- <http://www.Ttb.Org.Tr/Bergama/5.Html> 2013.
- <http://www.centro.com.tr>.2013.

<http://www.odu.edu.tr>. 2013.

<http://www.mta.com.tr>.2013.

http://www.Metalurji.Org.Tr/Dergi/Dergi136/D136_4753.Pdf , 2013.

http://www.Metalurji.Org.Tr/Dergi/Dergi137/D137_4651 , 2014.

<http://www.Mta.Gov.Tr/Madenler/Turmaden/Alan.Html#Kursun> , 2014.

http://www.Odu.Edu/Sci/Jrule/Fall03-5504/5504ch_20other_Web_Files/Frame.Htm.2013.

<http://www.Tr.Wikipedia.Org/Wiki/Toksikoloji>, 2013.

<http://www.Tr.Wikipedia.Org/Wiki/Kur%C5%9Fun>, 2013.

http://www.Lipidlibrary.Co.Uk/Topics/Spes_Alm/ , 2013.

<http://www.Cobertassoc.Com/Xpertekspe.Jpg> / , 2013.

http://www.Lipidlibrary.Co.Uk/Topics/Spes_Alm/ , 2013.

<http://www.Icp-Oes.Com/>, 2013.

<http://www.Perkinelmer.Com>, 2013.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : ALİYE GÖK
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 06.08.1986/ Merkez /KAHRAMANMARAŞ
E-posta : neslihan3389@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ /Kimya Anabilim Dalı	2014
Lisans	KSÜ /Kimya Bölümü	2010
Lise	Çukurova Elektrik Anadolu Lisesi	2004

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2010	Tekir Çok Programlı Lisesi	Öğretmen
2009	Kahramanmaraş Kipaş Tekstil	Stajyer

Yabancı Dil

İngilizce

Katılımlar, Belgeler ve Bildiriler

1.Aliye GÖK, Sibel ÇOLAK, Muharrem KARABÖRK, “Pb(II) İyona sahip Nanokompozit Katı Destekler”. Kromotoğrafi Kongresi 2013.

Sorumlu Müdürlük Sertifikası,

Pedagojik Formasyon Programı Sertifikası,

Bilgisayar İşletmenliği Sertifikası,

Okul Öncesi Eğitim Kurs Programı.