

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

YÜZEY BASKILI DOĞAL POLİMERLERLE
URANYUMUN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

Gonca KARAYEL

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Orhan HAZER

Yozgat 2018

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**YÜZEY BASKILI DOĞAL POLİMERLERLE
URANYUMUN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ**

Gonca KARAYEL

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Orhan HAZER

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 6601-FBE / 17-78 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2018

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110114002 numaralı öğrencisi Gonca KARAYEL'in hazırladığı “Yüzey Baskılı Doğal Polimerlerle Uranyumun Zenginleştirilmesi ve Tayini” başlıklı Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 25/07/2018 Çarşamba günü saat 13:30'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ramazan COŞKUN



Üye : Doç. Dr. Orhan HAZER (Danışman)



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Tülay OYMAK



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..27../07../20.18 tarih ve 28.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

09./08/20.18

Prof.Dr.Fuat KÖRSAL

Bozok Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	viii
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	viii
TABLolar LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR LİSTESİ	xiiiv
1. GİRİŞ	1
2. URANYUM	3
2.1. Uranyumun Tarihçesi	3
2.2. Uranyumun Kimyasal Ve Fiziksel Özellikleri	4
2.3. Uranyum Kaynakları	5
2.3.1. Uranyumun Doğada Bulunuşu	6
2.3.2. Türkiye’de Bulunan Uranyum Kaynakları	7
2.4. Uranyumun Kullanım Alanları	8
3. ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRME VE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	9
3.1. Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemi	9
3.2. Katı Faz Ekstraksiyonu	11
3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri	13
3.2.1.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	15
3.2.1.2. Immobilize (Kimyasal bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	15
3.2.1.3. Impregnated (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	15

3.2.1.4. Imprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	15
4. POLİMERLER	16
4.1. Polimerin Tarihsel Gelişimi	16
4.2. Genel Kavramlar	16
4.3.1. Yinelenen Birim	17
4.4. Polimerlerin Sınıflandırılması	18
4.5. Polimerleşme Tepkimeleri	19
4.6. Aşı Kopolimerleşme	19
4.6.1. Aşı Parametrelerinin Hesaplanması	22
4.7. Baskılı (İmprinted) Polimerler	22
4.7.1. Moleküler Baskılama	23
4.7.2. İyon Baskılama	24
4.7.2.1. Yüzey Baskılama Metodu	25
5. DOĞAL ADSORBANLAR	27
5.1. Genel Özellikleri	27
5.2. Bazı Adsorban Türleri	27
5.2.1. Spropolen	27
5.2.2. İnsan Saçı	27
5.2.3. Karbon Kolon	27
5.2.4. Toynak	27
5.2.5. Koyun Yünü	28
5.2.5.1. Yünün fiziksel yapısı	32
6. UV-VIS SPEKTROSKOPİSİ	34
6.1. Spektrofotometre Cihazının Çalışma Prensibi	35
6.2. Spektrofotometrenin Bölümleri	36
6.2.1. Işık Kaynağı	36

6.2.2. Monokramatör	36
6.2.3. Numune kabı(küvet).....	37
6.2.4. Dedektör	37
6.3. Validasyon.....	37
6.3.1. Metot Validasyonu	37
6.3.2. Metot Validasyon Parametreleri.....	37
6.3.2.1. Doğruluk (Accuracy).....	38
6.3.2.2. Kesinlik (Precision).....	38
6.3.2.3. Tekrarlanabilirlik (Repeatability).....	38
6.3.2.4. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility).....	38
6.3.2.5. Duyarlılık (Sensitivity).....	38
6.3.2.6. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD).....	39
6.3.2.7. Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ).....	39
6.3.2.8. Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity).....	39
6.3.2.9. Doğrusal Aralık (LinearRange).....	39
6.3.2.10. Sağlamlık (Robustness).....	39
6.3.2.11. Geri Kazanım (Recovery)	39
6.3.3. Validasyon Araçları.....	39
6.3.4. Standart Metodun Validasyonu	40
6.3.5. Metodun Tekrar Validasyonu.....	40
6.4. Uranyumun Spektroskopik Tayini	40
7. MATERYAL	42
7.1. Kullanılan Reaktifler	42
7.2. Kullanılan Cihazlar.....	42
8. YÜZEY BASKILI DOĞAL POLİMERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI	44

8.1. Yüzey Baskılı Koyun Yününün Sentezi Ve Karakterizasyonu	44
8.1.1. Doğal Adsorbanın Hazırlanması	44
8.1.2. Yünün Akrilonitril ve Metakrilik Asit ile Aşırı Kopolimerizasyonu	45
8.1.3. Amidoksimleme Reaksiyonu	46
8.1.4. Uranyum Yükleme.....	47
8.1.5. Gluteraldehit İle Kapama Reaksiyonu	48
8.1.6. Aşılmalı Polimerden Hedef İyonun Uzaklaştırılması (Leach İşlemi).....	49
8.1.7. Nonimprinted Polimer Sentezi	50
8.2. Aşılmalı Yünün Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı.....	52
8.2.1. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine pH'ın Etkisi.....	52
8.2.2. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacmi'nin Etkisi.....	53
8.2.3. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Akış Hızı'nın Etkisi	54
8.2.4. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Akış Hızı'nın Etkisi.....	55
8.2.5. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacmi'nin Etkisi	56
8.2.6. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Matriks Etkisi.....	57
8.2.7. Gözlenebilirlik Sınırı.....	58
8.2.8. Örnek Uygulama	59
8.2.9. SRM Analizi.....	60
8.2.10. Tekrarlanabilirlik.....	60
8.2.11. Kapasite Çalışması	60
9. TARTIŞMA VE SONUÇ	63
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ.....	712

YÜZEY BASKILI DOĞAL POLİMERLERLE URANYUMUN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

Gonca KARAYEL

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2018; Sayfa: 88

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan HAZER

ÖZET

Bu çalışmada doğal bir adsorban olan koyun yününe metakrilik asit ve akrilonitril aşılınıp uranyum ve glüteraldehit kullanılarak yüzey baskılama işlemi gerçekleştirildi. Sentezlenen yüzey baskılı polimer uranyumun katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanıldı ve optimum deneysel şartlar (pH: 5, elüent türü: 3 M HClO₄, elüent akış hızı: 0.5 mL.dk⁻¹, örnek akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, elüent hacmi: 20 mL ve örnek hacmi: 750 mL) belirlendi. Uranyum ölçümleri ise UV-VIS Spektrometre ile yapıldı.

Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı, zenginleştirme faktörü ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 1.03 µg.L⁻¹, 37.5 ve 90.09 mg.g⁻¹ olarak bulundu. Sentezlenen bu polimer, deniz suyu örneklerindeki U(VI) iyonunun ayırma ve zenginleştirmesinde kullanıldı. Aynı zamanda geliştirilen yöntemin doğruluk kontrolleri için standart referans madde (SRM) örneklerine uygulandı ve U(VI) iyonu kantitatif olarak tayin edildi.

Anahtar Kelimeler: Uranyum, Yüzey Baskılı Doğal Polimer, Katı Faz Ekstraksiyonu, UV-VIS Spektroskopisi, Koyun Yünü.

ENRICHMENT OF URANIUM WITH SURFACE IMPRINTED NATURAL POLYMERS AND DETERMINATION

Gonca KARAYEL

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis**

2018; Page: 88

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Orhan HAZER

ABSTRACT

In this study, methacrylic acid and acrylonitrile were grafted onto sheep wool which is a natural adsorbent and surface imprinting was carried out using uranium and glutaraldehyde. The synthesized surface imprinted polymer was used as an adsorbent on enrichment of uranium with solid phase extraction and the optimum experimental conditions (pH: 5, eluent type: 3 M HClO₄, eluent flow rate: 0.5 mL.min⁻¹, sample flow rate: 1 mL.min⁻¹, eluent volume: 20 mL and sample volume: 750 mL) were obtained. Uranium measurements were made with UV-VIS spectrometer.

The detection limit, the enrichment factor and the adsorption capacity of the developed method were found to be 1.03 µg.L⁻¹, 37.5 and 90.09 mg.g⁻¹, respectively. This synthesized polymer was used for the separation and enrichment of U(VI) in seawater samples. At the same time, certified reference material (CRM) samples were applied for validation of the developed method and the U(VI) ion was quantitatively determined.

Keywords: Uranium, Surface imprinted natural polymer, Solid Phase Extraction, UV-VIS Spectroscopy, Sheep Wool.

TEŞEKKÜR

Lisans dönemimden bu yana çalışmalarım süresince büyük bir sabır gösteren, ilgi, anlayış, tecrübelerini esirgemeyen ve her daim yanımda olduğunu hissettiren sayın hocam Doç. Dr. Orhan HAZER'e,

Bu çalışma için desteklerinden ötürü Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi kadrosuna ve Bozok Üniversitesi BAP Birimi'ne,

Değerli tecrübeleri ile her konuda yol gösterici hocalarıma,

Laboratuvarda birlikte çalıştığım arkadaşlarım Merve PELTEK, Murat EROĞLU ve Perihan KARAMAN KÖSE' ye,

Eğitime her daim önem veren TÜİK Ankara Bölge Müdürlüğü Hanehalkı İşgücü araştırmaları takımında başta Yasemin Şensoy ELÇİ olmak üzere tüm takım arkadaşlarıma,

Beni yetiştiren, her konuda olduğu gibi bu çalışmada da desteklerini, yardımlarını esirgemeyen, her Yozgat dönüşümü dört gözle bekleyen olmazsa olmazlarım canım aileme ve kan bağı olmadan kardeş nasıl oluru öğreten Merve KILIÇ'a,

Ve tezim boyunca emeği geçen herkese,

Sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Uranyumun Fiziksel Özellikleri.....	4
Tablo 2.2. Uranyumun Doğada Bulunuşu.....	7
Tablo 2.3. Türkiye’de bulunan uranyum kaynakları	8
Tablo 5.1. Keratinin yapısında bulunan aminoasitler ve oranları	29
Tablo 7.1. Tampon çözelti hazırlığı için gerekli miktarlar.....	42
Tablo 8.1. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine pH’nın etkisi	52
Tablo 8.2. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine elüent hacmi etkisi.....	53
Tablo 8.3. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi	54
Tablo 8.4. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızı etkisi.....	55
Tablo 8.5. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi.....	56
Tablo 8.6. Yüzey baskılı polimerin uranyumun geri kazanımı üzerine sentetik deniz suyu (S.D.S.) matriksinin etkisi.....	58
Tablo 8.7. Gözlenebilme sınırını (DL).....	59
Tablo 8.8. Su örneklerinde uranyum tayini ve geri kazanım değerleri	59
Tablo 8.9. SRM analiz sonuçları	60
Tablo 8.10. Yöntemin Tekrarlanabilirliği	60
Tablo 8.11. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(VI) miktarı.	61
Tablo 8.12. U(VI) metalinin artan derişimine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları. ...	62
Tablo 9.1. Geliştirilen yöntem için belirlenen optimum deneysel parametreler	63

Tablo 9.2. Analitik performanslar 64

Tablo 9.3. Literatürde mevcut değerlerle karşılaştırma..... 65



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Türkiye uranyum ve toryum oluşumlarının dağılımı.....	8
Şekil 3.1. Kolon tekniğinin uygulama basamakları	14
Şekil 4.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesiyle birbirine bağlanması ve polimer molekülünü oluşturması	17
Şekil 4.2. Vinil klorür monomerinin polivinilklorürü oluşturması.....	17
Şekil 4.3. Polistirenin yinelenen birimi (mer).....	18
Şekil 4.4. Aşı kopolimerin yapısı.....	19
Şekil 4.5. Moleküler baskılama işleminin şematik gösterimi	24
Şekil 4.6. İyon baskılama işleminin şematik gösterimi	25
Şekil 4.7. Yüzey iyon baskılı polimer.....	26
Şekil 5.1. Çeşitli liflerin mikroskopik görüntüleri.....	28
Şekil 5.2. Keratinin α -heliks yapısı.....	31
Şekil 5.3. Keratinin β yapısı	32
Şekil 5.3. Yünün Fiziksel Yapısı	33
Şekil 6.1. Bir Işık Hüzmesinin b Genişlikte Bir Küvet İçinden Geçerken Lambert-Beer Soğrulmasının Çizimi.	34
Şekil 6.2. Tek Işın Yollu Spektrofotometre.....	35
Şekil 6.3. UV-VIS Spektrofotometre.....	36
Şekil 8.1. Uranil iyon baskılı doğal polimerin sentez reaksiyonu	44
Şekil 8.2. Yıkanmış Karaman koyunu yününün FT-IR spektrumu	45
Şekil 8.3. Yünün akrilonitril ve metakrilik asit ile aşı kopolimerizasyonu.....	45

Şekil 8.4. Yünün akrilonitril ve metakrilik asitle aşı kopolimerinin FT-IR spektrumu	46
Şekil 8.5. Amidoksimleme reaksiyonu	46
Şekil 8.6. Amidoksimleme sonrası yünün FT-IR spektrumu	47
Şekil 8.7. Uranyum Yüklemeşi.....	47
Şekil 8.8. Amidoksimlenmiş yünün uranyum yüklemesi sonrası FT-IR spektrumu	48
Şekil 8.9. Gluteraldehit ile kapama reaksiyonu	48
Şekil 8.10. Gluteraldehit kapama sonrası yünün FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 8.11. Leach İşlemi	49
Şekil 8.12. Leach işleminden sonra yünün FT-IR spektrumu	50
Şekil 8.14. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine pH'nın etkisi	53
Şekil 8.15. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine elüent hacmi etkisi.....	54
Şekil 8.16. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi	55
Şekil 8.17. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızı etkisi.....	56
Şekil 8.18. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi.....	57
Şekil 8.19. U(VI) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi	61
Şekil 8.20. U(VI) metali için Langmuir doğrusu.....	62

KISALTMALAR LİSTESİ

MIP	: Moleküler İmprinted Polimer
IIP	: İyon İmprinted Polimer
NIP	: Non İmprinted Polimer
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopu
SRM	: Standart Referans Madde
SAN	: Seryum Amonyum Nitrat
MT	: Metrik ton
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotmetre

1. GİRİŞ

Uranyum stratejik ve ekonomik yönden önemli bir elemettir. Yakın bir zamanda karalarda bulunan uranyum cevherlerinin bitmesi beklendiğinden uranyum kaynakları dışında yer altı suları, kömür, deniz suyunda kaynak araştırmalara başlanılmıştır[1].

Genellikle, çeşitli örneklerde düşük derişimlerde bulunan birçok türün doğrudan, doğru ve kesin olarak tayini; kullanılan aletsel tekniklerin tayin sınırının yüksek olması ve ortamda bulunan bileşenlerin bozucu etkileri nedeniyle mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, karşılaşılan problemlerin giderilmesi ve bilinen tayin yöntemlerinin kullanım alanlarının geniş bir alanda uygulanması için analiz öncesi işlemler ve enstrümental tekniklerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Alet tekniğinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar hem ileri teknoloji hem de yüksek maliyet gerektiren çalışmalardır. Tayin öncesi yapılan ön işlemler ise daha basit ve daha az maliyet gerektirir. Tayin öncesi zenginleştirme işlemi yapılır yani eser elementleri buldukları ortamdan alarak farklı bir ortama ve küçük hacme toplama işlemidir[2,3].

Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde sıvı-sıvı ekstraksiyon, adsorpsiyon (katı faz ekstraksiyon), uçurma, birlikte çöktürme ve elektrolitik biriktirme gibi zenginleştirme teknikleri kullanılır. Uygulanan zenginleştirme teknikleri arasında adsorpsiyonla zenginleştirme (katı faz ekstraksiyon) tekniği gerek zenginleştirme faktörü, gerekse verim ve seçiciliği açısından diğer metodlardan daha çok tercih edilmektedir[3].

Su ortamındaki uranyumun tutulabilmesi için yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılık gösteren ayrıca seçici, hızlı ve adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu adsorbanlara ihtiyaç vardır[1].

Kolay elde edilebilmesi, önışlem gerektirmemesi, üretimi kolay olması, maliyetinin ve çevreye zararın daha az olması nedeniyle doğal adsorbanlar tercih edilmektedir[4]. Son çalışmalarda farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip polimerler de sentezlenmektedir. Metal baskılama yöntemi ile geliştirilmiş baskılı (imprinted) polimerler bunlardan biridir [5].

Baskılı polimerlerin ilk olarak katı faz ekstraksiyonunda kullanımı oldukça yeni bir yaklaşımdır. Aşılama; makromolekül üzerinde aşılamaı başlatabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Aşı kopolimer asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde yan zincirler ile polimer içeren dallanmış kopolimerin özel bir tipidir. Aşı (Graft) kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az ya da çok olabilir[6-8].

Bu çalışmada doğal adsorban olarak koyun yünü tercih edildi. Koyun yününe aşılama yapıp yüzey baskılama işlemi gerçekleştirildi. FT-IR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrofotmetre) ile karakterize edildi. Yüzey morfolojisi için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri alındı. Sentezlenen bu polimer uranyumun katı faz ekstraksiyonu ile geri kazanımında adsorban olarak kullanıldı. Optimizasyon çalışmaları yapılarak yeni bir yöntem geliştirildi.

2. URANYUM

Atom numarası 92, atom ağırlığı 238.03 g.mol⁻¹ olan uranyum, radyoaktif bir elementtir. Aktinit serisinin üyesi olan uranyumun elektronik konfigürasyonu (Rn)5f³6d¹7s²dir[5].

2.1 Uranyumun Tarihçesi

1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından keşfedilmiştir. Klaproth “pitchblend” cevherinden sarı renkli uranat tozu çöktürmüş ve karbon kullanarak bu tozu siyah renkli uranyum dioksitine indirgemıştır. Ancak çalışmacı elde ettiği bu tozun uranyumun element hali olduğunu zannetmiş ve o yıllarda keşfedilen Uranüs gezegeninin adından yola çıkarak “uranyum” adını vermiştir. 1841 yılında E. M. Peligot’un susuz uranyum tetraklorürü platin kroze içinde sodyum ile birlikte termal indirgeyerek metalik uranyumu elde etmesine kadar bu yanılğı devam etmiştir. Araştırmacı 1856 yılında aynı işlemi havasız ortamda yaparak saf ve daha yoğun uranyum metalini elde etmiştir. 1890 yılında H. Moissan sodyum uranil klorürünün elektrolizi ile %99 saflıkta uranyum metalinin elde edilmesini sağlayan yeni bir metot geliştirmiştir.

Uranyumun radyoaktif bir element olduğu 1896 yılında A. H. Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Becquerel potasyum uranil sülfat tuzlarının floresans özellikleri üzerinde çalışırken bileşiğin karanlık ortamlarda fotoğraf filmleri üzerinde ışık etkisi gösterdiğini fark etmiş, bu gözlemden yola çıkarak yaptığı araştırmalar sonucunda uranyumun tüm bileşiklerinin ve metalik halinin o güne kadar bilinmeyen bir ışımaya yaptığını bulmuştur. O. Hahn ve F. Strassman’ın 1938 yılında ²³⁵U’un fisyon yaptığını keşfetmesiyle başlayan bilimsel araştırmalar E. Fermi’nin 1942 yılında insan eliyle yapılan ilk zincirleme nükleer reaksiyonu gerçekleştirmesine ışık tutmuştur.

İkinci dünya savaşı yıllarında Amerika’nın nükleer silah geliştirme kararı uranyum araştırmalarını hızlandırmış, 1943 yılında Oak Ridge Tennessee’de elektromanyetik esasa dayanan uranyum zenginleştirme tesisi çalışmaya başlamıştır. Bir yıl sonrasında gaz difüzyonu prensibine dayanan bir başka zenginleştirme tesisi hizmete girmiştir. Savaş sonrasında nükleer enerjinin barışçıl amaçlarla kullanımı tüm ülkelere benimsenmiş ve dünyada zengin uranyum rezervleri keşfedilmiştir[9,10].

2.2. Uranyumun Kimyasal Ve Fiziksel Özellikleri

Uranyum aktif bir elementtir. Asal gazlar hariç tüm elementlerle tepkimeye girer.

Taze kesilmiş uranyumun görüntüsü parlak gümüşümsü beyaz renktedir. Fakat zaman geçtikçe hava ile etkileşiminden dolayı çabucak okside olur. Hemen donuklaşır, oksidasyon filmiyle kaplanır. Bu film oda sıcaklığında kütle halindeki uranyumun daha ileri oksidasyonunu önler. Zaman geçtikçe uranyum farklı renklere en sonunda da siyaha dönüşür.

Uranyum piroforik özelliğinden dolayı oda sıcaklığında su ve havada kendiliğinden alev alarak yanar[10]. Kütle halindeki uranyum ise 700°C'de, U_3O_8 oluşturarak devamlı yanar. Kütle halindeki uranyum su ile oda sıcaklığında yavaş, daha yüksek sıcaklıklarda kaynar su ve buhar ile hızlı reaksiyon vererek UO_2 ve UH_3 bileşiklerini oluşturur, bu sırada ısı açığa çıkar[9].

Sulu çözeltilerde uranyum üç değerlikli U^{+3} , dört değerlikli iyonu U^{+4} , beş değerlikli U_5O_2 ya da altı değerlikli uranil iyonu $U_6O_2^{+2}$ olarak bulunur. Uranyumun en kararlı yükseltgenme basamağı UO_2^{+2} formundan dolayı U(VI) dir. Hem katı hem de sıvı bileşiklerde bu yapının kararlılığı korunur[10].

Fiziksel özellikleri Tablo 2.1.'de gösterilmiştir[11];

Tablo 2.1. Uranyumun Fiziksel Özellikleri

Özellikler	Değerleri
Atom Numarası	92
Atom Ağırlığı, akb	238.03
Erime Noktası, °C	1135
Kaynama Noktası, °C	4131
Yoğunluk, g/cc 273K	19.045
Atomik Yarıçap, pm	110
Kovalent yarıçap, pm	142
İyonik Yarıçap, pm	186
Elektronik konfigürasyon, temel düzey	Rn 5f ³ 6d ¹ 7s ²
Elektriksel İletkenlik (ohm⁻¹)	0.034
Özgül Isı Kapasitesi (cal/g)	0.028
İyonlaşma Enerjileri (kJ/mol)	597.6,1420

2.3. Uranyum Kaynakları

Uranyum rezervleri, jeolojik yapılarına göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır[12]:

- Görünür Rezervler
- Muhtemel Rezervler (I)
- Bilinen Rezervler

- Muhtemel Rezervler (II)
- Mümkmn Rezervler
- Diğer Bilinen Rezervler

2.3.1. Uranyumun Doğada Bulunuğu

Doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmayan uranyum, çeşitli elementlerle birleşerek uranyum minerallerini meydana getirir. Uranyum mineralleri genellikle kaya, toprak, su ve hava gibi doğal çevrenin her yerinde değişen miktarlarda dağılmış olmakla birlikte bitki, hayvan ve insanlarda da düşük miktarlarda bulunur. Kayaç ve su içerisinde de bulunabilir. Doğada yaklaşık 200'den fazla mineral içerisinde majör ya da minör miktarda bulunur.

Yerkabuğundaki konsantrasyonu yaklaşık 2-4 ppm olup kobalt, kurşun, alüminyum ve molibdenyum gibi elementler ile eş değer miktarda ve kadmiyum, gümüş ve civa gibi elementlerden fazla miktardadır[9].

Uranyum stratejik ve ekonomik yönden önemli bir elemettir.Yakın bir zamanda karalarda bulunan uranyum cevherlerinin bitmesi beklendiğinden uranyum kaynakları dışında yer altı suları (0.1-10 mg U.m⁻³), kömür, deniz suyunda (2.8-3.3 mg U.m⁻³) kaynak araştırmalara başlanılmıştır[1]. Deniz suyu yalnızca 3.34x10⁻⁶ gU.L⁻¹ ihtiva etmesine rağmen, okyanusların hacmi düşünöldüğünde toplam uranyum içerikleri 4 MT olarak tahmin edilmektedir[9]. Tablo 2.2'de uranyumun doğada hangi oranda bulunduğu gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Uranyumun Doğada Bulunuşu

Kaynak	Uranyum Konsantrasyonu, ppm
<u>Volkanik Kayalar</u>	
Basalt	0.6
Granit (normal)	4.8
Kum Taşı, kabuklar, kireç taşı	1.2-1.3
Yerkabuğu	2.1
Deniz Suyu	0.002-0.003
Meteoritler	0.05
<u>Uranyum İçeren Mineraller</u>	
Yüksek tenörlü damarlar	$(3-8.5) \times 10^5$
Kum taşı cevherleri	$(0.5-4) \times 10^3$
Altın cevherleri (Güney Afrika)	150-600
Uranyum içeren fosfatlar	50-300
Uranyum içeren granitler	15-100

2.3.2. Türkiye’de Bulunan Uranyum Kaynakları

Türkiye’de MTA tarafından yapılan aramalar sonucunda 9.129 ton uranyum (U_3O_8) kaynağı bulunmuştur. Bunlar Tablo 2.3’de gösterilmiştir[5,13];

Tablo 2.3. Türkiye’de bulunan uranyum kaynakları

BÖLGE	TENÖR (% U₃O₈)	REZERV (ton)
Manisa - Köprübaşı	0.04 – 0.07	2.852
Uşak - Eşma - Fakılı	0.05	490
Yozgat - Sorgun	0.1	3.850
Aydın - Küçükçavdar	0.04	208
Aydın - Demirtepe	0.08	1.729
TOPLAM		9.129



Şekil 2.1. Türkiye uranyum ve toryum oluşumlarının dağılımı

2.4. Uranyumun Kullanım Alanları

Camlara renk verici madde olarak

Nükleer yakıt hammaddesi olarak

Nükleer santrallerde enerji üretiminde

Zırh kaplamada

Uçakların kanatlarında kullanılır[14].

3. ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRME VE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Eser element analizi inorganik ve organik örneklerde çok küçük derişimlerdeki eser elementlerin tayinlerini ifade etmektedir[15].

Gelişen analiz tekniklerine bağı olarak eser derişimi olarak kabul edilen derişim aralığı değışim göstermiştir. Bugünkü yaygın kullanım şekline göre ise % 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser, % 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir. 1973'de Kaiser tarafından ppm (mg.mL^{-1}) ve ppb ($\mu\text{g.L}^{-1}$) tanımları verilmiştir[2].

Ağır metal iyonlarının yüksek miktarlarının uygun adsorbentler ile ortamdan uzaklaştırılması için yeni adsorbentlerin geliştirilmesi üzerine çalışılmaktadır[16].

Eser element analizi sırasında karşılaşılan problemler:

1. Analit derişimi, tayin tekniğinin gözlenebilme sınırı altında kalması,
2. Analitin, örnek içinde homojen şekilde dağılmaması,
3. Numunenin yüksek toksiteli veya radyoaktif olması,
4. Analitin bulunduğu ortamda bozucu etki yapacak maddelerin varlığı,
5. Kalibrasyon için uygun standartların bulunamaması[3].

3.1. Ayırma Ve Zenginleştirme Yöntemi

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değışik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde sıvı–sıvı, sıvı–gaz, katı–sıvı ve katı–gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin 3 ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

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

Mikro–makro ayırma: Eser bileşenler katı veya çözülmüş numuneden kurtarılırken ana bileşen çözeltide kalır.

Mikro–mikro ayırma: Eser bileşenler diğer eser bileşenlerden ayrılır.

Eser analizde makro-mikro ayırma pek kullanılmaz çünkü ana bileşenler ayrılırken, yanında eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde tercih edilen ayırma yöntemleridir.

Eser elementlerin analizinden önce matriksten ayrılması için kullanılan yöntemlere önderiştirme veya zenginleştirme denir.

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

$$\%R = \left[\frac{Q}{Q_0} \right] \times 100$$

Burada;

Q = Örnekte bulunan analiz edilen madde miktarı

Q₀ = Zenginleştirme sonrası, madde miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, %100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında %90 veya %95'lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Kantitatif geri kazanma verimi olarak kabul edilir. İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır. (R_{T/M}) Aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$R_{T/M} = \frac{Q_T/Q_T^0}{Q_M/Q_M^0}$$

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

Q⁰_T ve Q⁰_M: Numunedeki T ve M miktarını

Q_T ve Q_M: Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M miktarıdır[15].

Eser element zenginleştirme yöntemleri seçilirken şu ölçütler dikkate alınmalıdır;

1. Zenginleştirme yöntemini takip eden tayin yöntemi
2. İstenilen eser element sayısı
3. Eser elementlerin en düşük derişim sınırları

4. Yöntemin geri kazanma değeri

5. Zenginleştirme faktörü

6. Kontaminasyon

7. Örnek büyüklüğü

8. Örnek sayısı

9. Tekniğin karmaşıklığı

10. Zenginleştirme için geçen süre

11. Fiyat ve laboratuvar şartları

Eser element analizinde kullanılan bazı zenginleştirme yöntemleri şunlardır[2]:

- ✓ Ekstraksiyon İle Zenginleştirme
- ✓ Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirme
- ✓ Elektrolit Zenginleştirme
- ✓ İyon Değişirme
- ✓ Uçurma İle Zenginleştirme
- ✓ Adsorpsiyon İle Zenginleştirme

3.2. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu analitin bir sıvı (örnek ortamı) ve bir katı (adsorban) faz arasındaki dağılımını içermektedir. Yöntem genellikle sıvı haldeki örneğin, analitleri tutan kolon, kartuş ya da diskten geçirilmesi ile uygulanır. Örnek katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun çözücü ile katı fazdan alınır[17,18].

Katı faz ekstraksiyonu tekniği ile ilk olarak 1970'lerin ortasında tanışılmış, 1978 yılında ticari olarak hazır hale getirilmiştir.

Katı faz ekstraksiyonu kimya, çevre, klinik, gıda ve endüstriyel kimya alanlarında ayırma ve zenginleştirme amacıyla kullanılabilir. Katı faz ekstraksiyonu için mekanizmalar; adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyon değişimi veya iyon çifti etkileşimi ile gerçekleşebilir[18].

Katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplayan ile adsorplanan arasında Vander Walls etkileşimi, hidrojen bağları oluşumu ve dipol-dipol etkileşimi söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyonda gerekli olan enerji küçüktür, bu nedenle adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan moleküller ve adsorban yüzeyi arasında kovalent ve iyonik bağlar oluştuğu için kimyasal bağ oluşumu söz konusudur. Adsorplanan ve adsorplayıcı arasında elektron transferi olabilir. İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbantların tutunması olarak tanımlanabilir[3].

Katı faz ekstraksiyonu hem örnek hazırlama hem de zenginleştirme yöntemi olarak avantajlıdır. Bu avantajlar aşağıda verilmiştir.

- Diğer yöntemlerle kıyasla daha hızlı bir yöntemdir.
- Pratik ve bütün laboratuvarlarda uygulanabilir.
- Daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.
- Zenginleştirme faktörü, analitin deriştirilme miktarının bir ölçüsüdür.
- Geri kazanım oranı (recovery) yüksektir.
- Sonuçlar yüksek doğrulukta alınabilir.
- Düşük miktarda örnek işlendiğinden emülsiyon oluşma problemi yoktur.
- En az düzeyde buharlaşmaya ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.
- Çevreyi kirletme riski daha düşüktür.

- Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir[15].

3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

Batch Tekniği

Batch tekniği kolon tekniğine göre daha az tercih edilir. Analitin içinde bulunduğu çözeltiye adsorban konulur. Çalkalama mekanik ya da ultrasonik sistemlerle yapılabilir. Çözeltideki analit katı faza tutunduktan sonra süzme veya dekantasyon ile katı faz çözülden ayrılır[1,19].

Süzme Tekniği

Büyük tutunma hızına ve dağılma katsayısına sahip elementlerde uygulanabilen bu metotta analit çözeltisi tutucu özelliği olan bir diskten süzülür ve daha sonra diskte tutunmuş olan elementler uygun bir elüent ile alınarak tayin yapılır[20].

Kolon Tekniği

Katı faz ekstraksiyonu tekniklerinden kolon tekniği, çalkalama tekniği ile kıyaslandığında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte, genellikle 0,5-2cm çapında 10-20 cm uzunluğunda musluklu cam kolonlar kullanılır. Eser metalleri tutacak olan adsorban kolona doldurulur. Adsorbanın kolonu tıkamaması için cam pamuğu kolonun alt ve üst kısımlardan konabilir.

Bir katı faz ekstraksiyonu metodu aşağıdaki verilen basamaklardan oluşmuştur.

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

a) Yıkama ve Şartlandırma

Katı faza analitin yüklenmesinden önce katı fazın uygun bir çözücü (genellikle aynı pH'daki tampon çözelti) ile yıkanarak saflaştırılması gerekir. Çünkü bu basamak, dolgu maddesinin ıslanmasını sağlar.

b) Yükleme

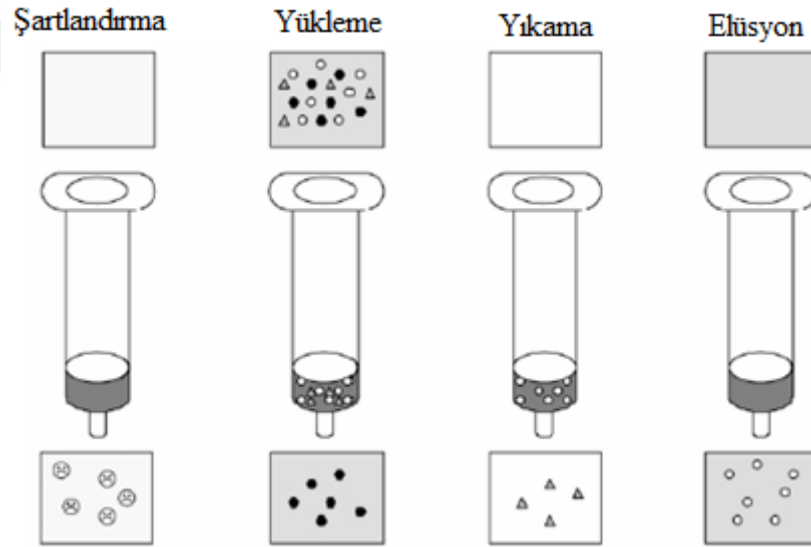
Eser elementlerin katı adsorban üzerinde fiziksel yada kimyasal kuvvetlerle tutunması işlemidir. Bu işlemin kantitatif olması beklenir. Kantitatif tutunma için birkaç deneysel parametre optimize edilir.

c) Yıkama

Analit katı faza tutunmasından sonra katı fazda kalan matriks bileşenlerini analiti etkilemeyecek bir çözücü ile yıkama yapılarak bu bileşenleri önemli ölçüde uzaklaştırabilmelidir.

d) Elüsyon

Analitin, katı fazdan uygun bir elüent çözeltisi ile ayrılması ve küçük bir hacimde toplanması işlemidir[2,15].



Şekil 3.1. Kolon tekniğinin uygulama basamakları [18]

Katı faz ekstraksiyonu uygulama teknikleri açısından başlıca şu gruplarda toplanabilir.

3.2.1.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntem ile reçine üzerindeki fonksiyonel gruplar ya da adsorban özelliği kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kullanılan katı adsorban doğal olabileceği gibi yapay da olabilir.

3.2.1.2. Immobilize (Kimyasal bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Immobilize sistemler, şelat yapıcı ligandın adsorban üzerine kimyasal modifikasyonu ile elde edilen polimerlerin kullanıldığı sistemlerdir. Adsorban kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır.

3.2.1.3. Impregnated (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur, yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

3.2.1.4. Imprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Imprinted (baskılı) sistemler; öncelikli olarak kompleks yapıcı monomer ile metal kompleksi gerçekleştirilir. Daha sonra bu monomerin polimerizasyonu ile elde edilen polimer üzerinden metal elüe edilerek metale özgü boşlukların bulunduğu adsorban sentezlenir. Bu şekilde elde edilen imprinted polimerlerin kullanıldığı sistemlerdir[1,21].

4. POLİMERLER

4.1. Polimerin Tarihsel Gelişimi

Yunanca'da çok anlamına gelen "poly" sözcüğü ile parça anlamına gelen "meros" sözcüğünü birleştiren İsveçli kimyacı Baron Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen "polimer" sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur[22].

Özellikle II. Dünya Savaşından sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelerdir.

Polimerler; ucuz, hafif, kolay şekillendirilebilen, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, dekoratif, korozyona uğramayan, değişik amaçlarda kullanıma uygun, kimyasal açıdan inert maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tıp, kimya, biyokimya, tekstil, endüstri, biyofizik, fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir[23].

4.2. Genel Kavramlar

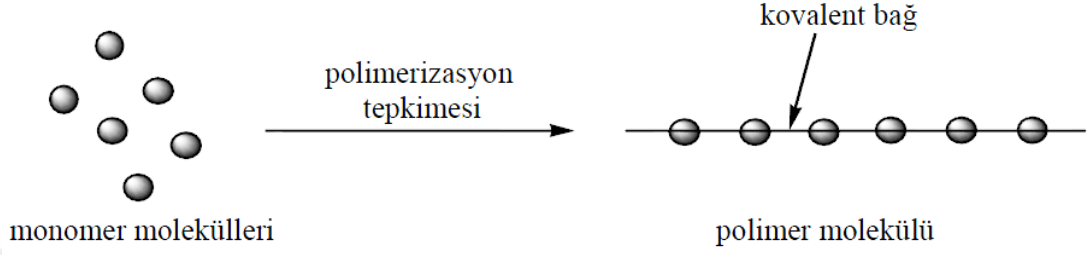
Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros sözcüklerinden türemiştir. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluştuğu iri molekülün adıdır[6].

Polimerler, büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel gruplar taşıyan basit moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan üstün fiziksel özelliklere sahip uzun zincirli-yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir[8,24].

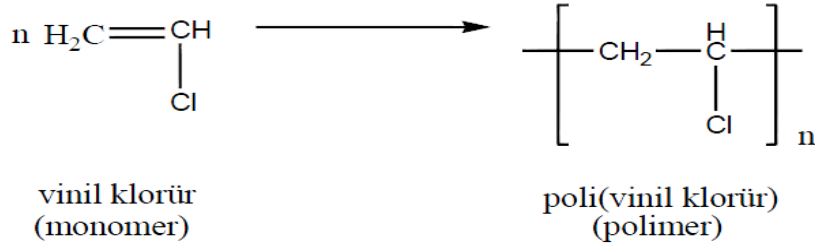
4.3. Polimerleşme

Monomer molekülleri Şekil 4.1.'de basitçe gösterildiği gibi polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir[25].



Şekil 4.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesiyle birbirine bağlanması ve polimer molekülünü oluşturması

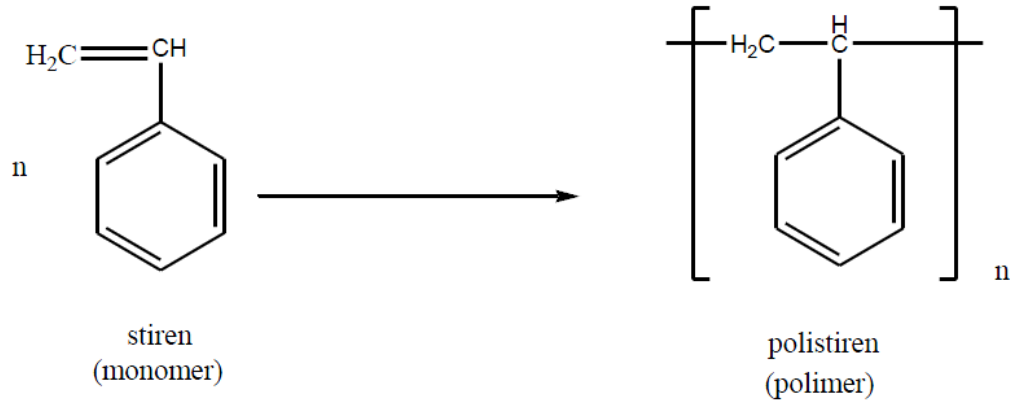
Monomerden başlanarak polimerlerin oluşmasına yol açan tepkimelerin tamamına *polimerleşme tepkimesi* ya da *polimerizasyon tepkimesi* denilmektedir.



Şekil 4.2. Vinil klorür monomerinin polivinilklorürü oluşturması

4.3.1. Yinelenen Birim

Polimer yapısında yer alan yinelenen birimlere (*mer*) denir.



Şekil 4.3. Polistirenin yinelenen birimi (mer)

Polimer maddelerin uzunlukları hep aynı olmayıp değişik sayıda mer ihtiva ederler. Polimer molekülü başına düşen ortalama mer sayısı *polimerizasyon derecesi* olarak tanımlanır.

Polimer molekülünün iskeletini oluşturan zincir boyunca birbirine bağlanan atomlar dizisine ise *ana zincir* denilmektedir.

Polimer ana zincirindeki atomlara bağlanan kimyasal birimlere *yan grup* adı verilir[8,26].

4.4. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için, amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makro molekül)
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termoset)
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristalin, amorf polimerler)
- Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)

➤ Sentezlenme şekillerine göre[27].

4.5. Polimerleşme Tepkimeleri

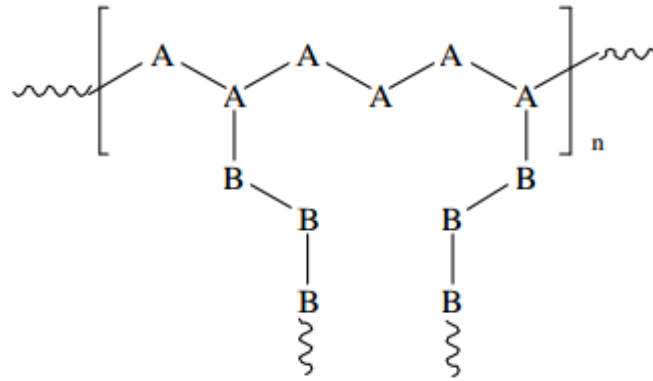
Polimer sentez tepkimelerini iki temel başlık altında sınıflandırabiliriz:

A) Zincir Polimerizasyonu (Katılma Polimerizasyonu)

B) Kondenzasyon Polimerizasyonu (Basamaklı Polimerizasyon)[28]

4.6. Aşı Kopolimerleşme

Graft kopolimer ya da bir başka deyimle aşı kopolimer asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde yan zincirler ile polimer içeren dallanmış kopolimerin özel bir tipidir. Aşı (Graft) kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az ya da çok olabilir[6].



Şekil 4.4. Aşı kopolimerin yapısı

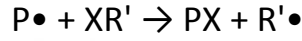
Aşı kopolimerizasyonu polimer omurgasında aktif alanların oluşumunun bir sonucu olarak meydana gelir.

İki farklı monomerin kopolimerizasyonu ile oluşan bir rastgele kopolimer genellikle homopolimerlerinin özellikleri arasında bir davranış gösterirken, bir aşı kopolimer kendisini oluşturan polimerlerin üstün özelliklerini birleştirebilir. Bunun için aşı kopolimerlerin polimer kimyasındaki yeri son derece önemlidir[8].

Nasef E. ve Hegazy göre, aktif bölgeler, polimerizasyon reaksiyonunu başlatan serbest radikaller ya da iyonik kimyasal gruplar olabilir.

George Odian 'aşı kopolimer sentezinde çoğu yöntemleri radikal polimerizasyonu içerir, fakat iyonik graft polimerizasyon da mümkündür' diyor

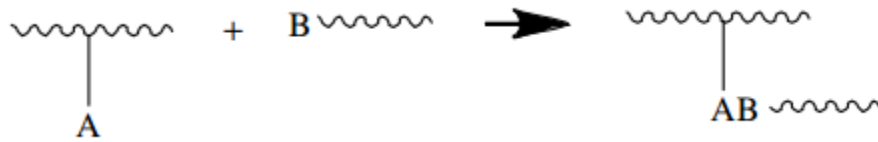
Kimyasal başlaması yoluyla aş kopolimerizasyon iki tür yöntemleri içerir. Birincisi zincir transferinde üç bileşen olması gerekir. Bunlar; polimerize edilecek bir monomer, aşılacak bir polimer zinciri ile serbest radikal bir başlatıcı.



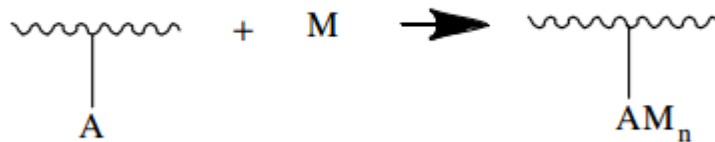
Diğer yöntem polimere fonksiyonel grupların girişidir. Bu yöntem, modifikasyon için önemlidir. Aşılama için polimerde reaktif bölge meydana getirmek üzere, polimer zincirinin uzunluğu boyunca fonksiyonel gruplar kimyasal madde ile reaksiyona sokulur[7].

Aşı kopolimerin sentezlenmesi için 3 yöntem vardır[29]:

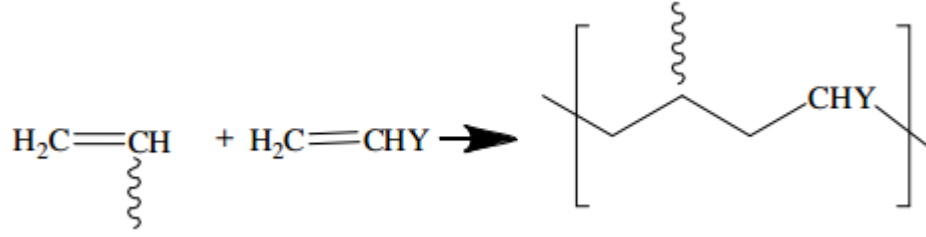
1. Farklı polimerlerin iki fonksiyonel grup arasında aşılama reaksiyonu:



2. Polimerizasyonu başlatan fonksiyonel gruplara sahip polimer ile aşılama reaksiyonu:



3. Makro monomer aracılığıyla aşılama reaksiyonu:



Özel kopolimerizasyon teknikleri kullanarak istenilen bir aşı kopolimer elde edilebilir. Aşı kopolimeri üzerinde farklı parametreler değiştirilebilir. Bunlar[30]:

1. Ana ve yan zincir polimer türü
2. Ana ve yan zincir polimerizasyonu ve polimerizasyon derecesi
3. Aşı yoğunluğu
4. Aşı dağılımı

Kitin, selüloz, işlevselleştirilmiş selüloz gibi çeşitli doğal polimerler, yün, pamuk, ipek, elyaf graft üzerinde en çok çalışılan polimerlerdir[31].

Özpınar ve arkadaşları yün üzerine farklı başlatıcı ve monomer kullanarak, reaksiyonlarda monomer konsantrasyonu, reaktif ekleme sırası ve reaksiyon sıcaklığı gibi şartların etkili olduğu ve bu parametrelerin aşılama verimini önemli ölçüde etkilediğini araştırmışlardır.

Misra ve Metha, Himachali yün üzerine metil metakrilatın aşı kopolimerizasyonunu, farklı sıcaklıklarda, (45°C, 55°C ve 65°C) başlatıcı olarak seryum(IV) amonyum nitratı çeşitli amin bileşikleri ile beraber kullanmışlardır.

Hebeish ve Mehta, pamuk, viskoz ve hidroselüloz üzerine akrilonitrilin aşılmasını farklı başlatıcı ve monomer konsantrasyonlarında, üç farklı sıcaklıkta, seryum(IV) amonyum nitrat ve sülfat kullanarak incelemişlerdir. Aşılama veriminin seryum(IV) amonyum nitrat kullanıldığında düşük sıcaklıklarda seryum(IV) amonyum sülfat kullanıldığında ise yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğunu göstermişlerdir.

Misra ve arkadaşları, metil metakrilat (MMA), metilakrilat (MA), etilakrilat (EA) ve bütillakrilat (BA) gibi akrilat monomerleriyle aşılınmış yünün karakterizasyonunu, termal davranışına ve ortalama viskozite moleküler ağırlığına göre incelemişlerdir.

El-Gendy ve arkadaşları, yün kumaş üzerine akrilik asit, akrilonitril ve bunların karışımlarının ışımaya yoluyla aşı kopolimerizasyonunun kinetik çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Monomer konsantrasyonunun, zamanın, ışımaya sıcaklığının ve dokuma yününün aşı kopolimerizasyonunun kinetiği üzerine etkilerini çalışmışlardır[32].

4.6.1. Aşı Parametrelerinin Hesaplanması

Literatürde kesin bir formül yoktur. Örneğin bazı araştırmacıların aşılama etkinliği olarak kullandığı formülü bazı araştırmacılar aşılama yüzdesi olarak kullanmaktadır[33].

$$\text{Aşılama Verimi} = \frac{B - A}{A} \times 100$$

A: Saf polimer ağırlığı

B: Aşılınmış polimerin ağırlığı

4.7. Baskılı (İmprinted) Polimerler

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

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

moleküler özelliklere sahip yüksek kararlılıklı sentetik polimerlerin meydana gelmesine yol açmaktadır. Söz edilen polimerlerin bazıları monoklonal antiadiler veya reseptörler gibi doğal olarak meydana geldiği bilinen sensör (biomimetik) sistemleriyle kıyaslanabilen yüksek seçiciliğe sahiptirler[1].

Baskılı polimerler iki gruba ayrılabilir.

1. Moleküler Baskılı Polimerler (MIP)

2. İyon Baskılı Polimerler (IIP)

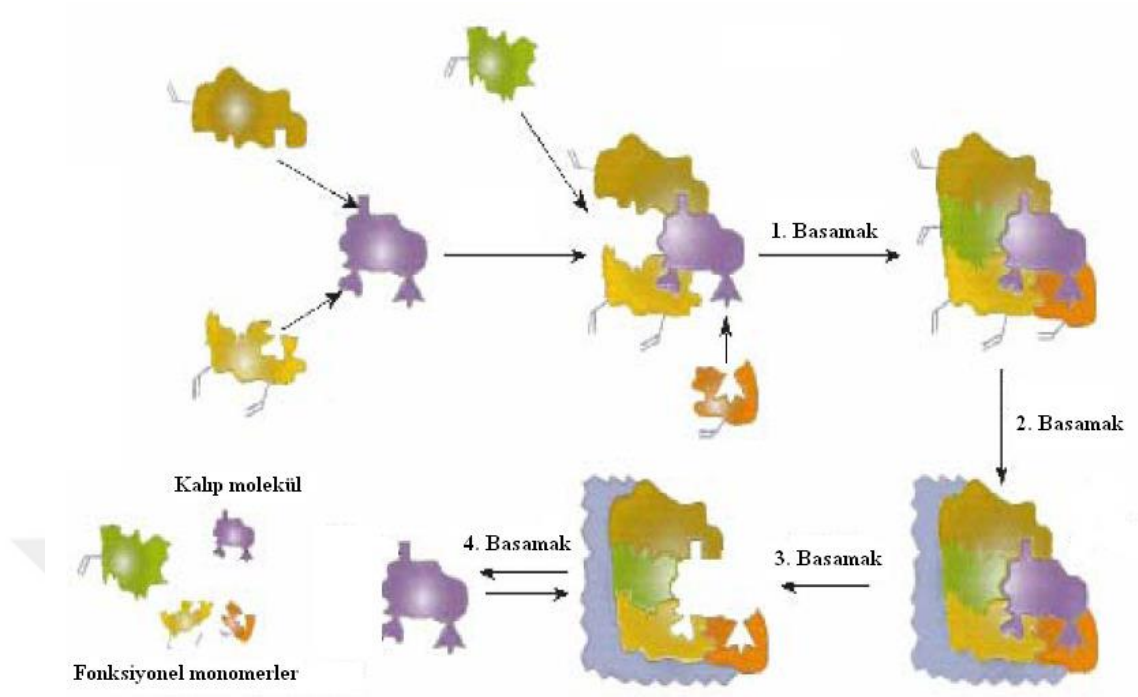
4.7.1. Moleküler Baskılama

Kalıp olarak amino asitler, peptitler, şekerler vb. moleküller kullanılıyor ise bu yöntem “Moleküler Baskılama” polimerler de “Molekül Baskılı Polimer (MIP)” adını alır[34].

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

Moleküler baskılama yöntemi, spesifik moleküler tanıma özelliklere sahip polimerlerin hazırlanması için hızla geliştirilen bir tekniktir. Bu sentezde baskılanacak bir molekül ve hedef molekül ile etkileşecek işlevsel bir monomer temel gereksinimken çapraz bağlayıcı ve çözücü gibi yan gereksinimlerde mevcuttur.

İlk olarak, polimerizasyon öncesinde kararlı taslak-monomer kompleksi oluşturulur. Daha sonra, çapraz bağlayıcı bir molekül ve başlatıcı varlığında kompleks polimerleştirilir. Sonuç olarak, elde edilen molekül baskılı polimerin (MIP), sahip olduğu üç boyutlu gözenekli yapı içerisinde, hedef molekül için tamamlayıcı mikro kavisler oluşturulur[1,5].



Şekil 4.5. Moleküler baskılama işleminin şematik gösterimi[18]

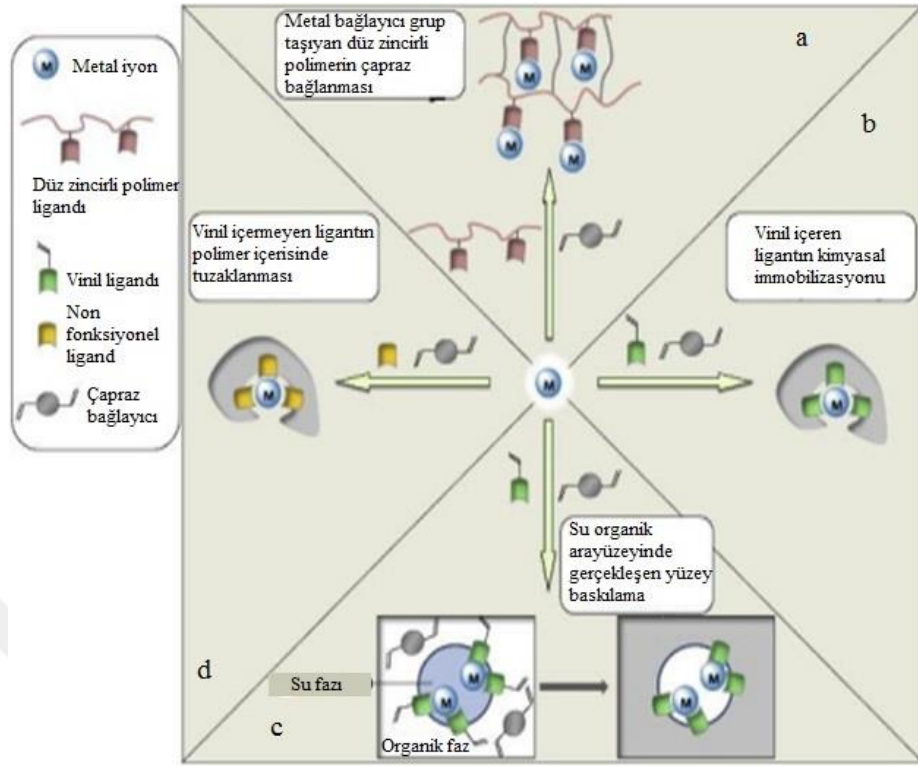
4.7.2. İyon Baskılama

Kalıp olarak geçiş metal iyonları, toprak alkali metal iyonları, uranil vb. gibi iyonlar kullanılıyor ise yöntem “İyon Baskılama” polimer de “İyon Baskılı Polimer (IIP)” adını alır[34].

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

Seçicilik değişik faktörlere bağlıdır[1]:

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

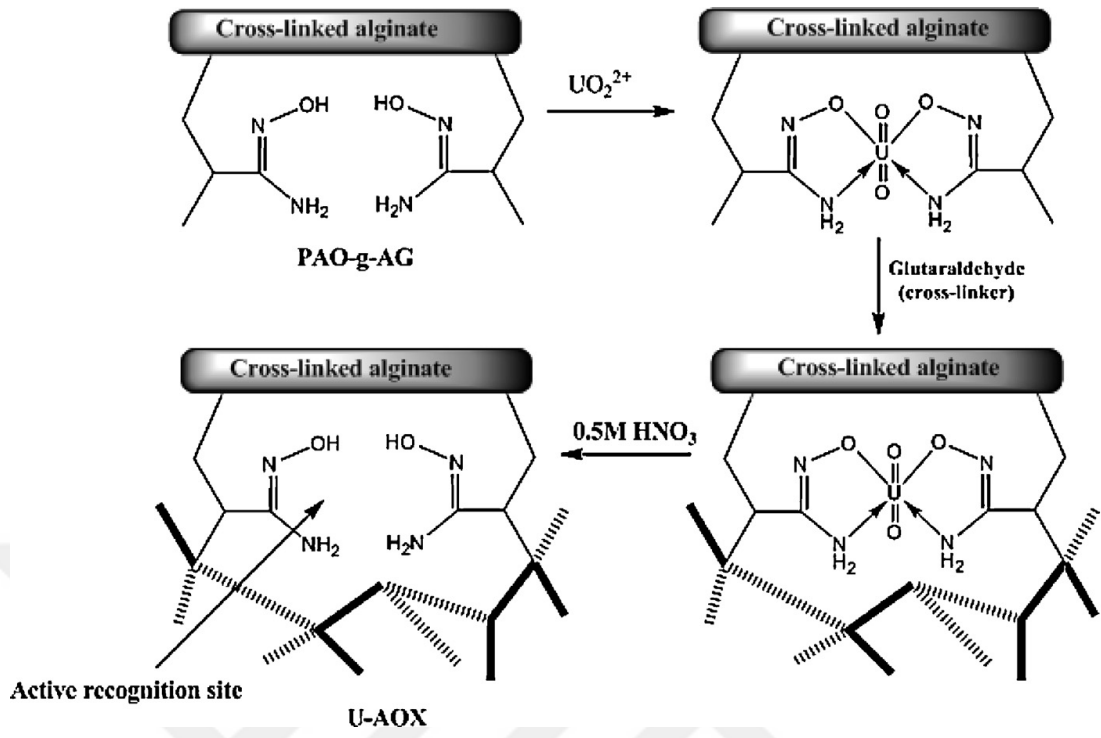


Şekil 4.6. İyon baskılama işleminin şematik gösterimi[3]

4.7.2.1. Yüzey Baskılama Metodu

Seçici şelat reçineleri, yüzey baskılamanın yeni bir yöntemi ile hazırlanabilir. Amfifilik yapıda olan fonksiyonel monomer emülsiyon veya adsorban yüzeyinde baskı molekülü (iyonu) ile kompleks oluşturur. Bu kompleks reaksiyon yüzeyinde çapraz bağlayıcı sayesinde sabit kalır. Polimerizasyon sonrası baskı molekülü yapıdan uzaklaştırılır. Geride baskı molekülüne (iyonuna) özgü bağlanma bölgeleri kalır.

Monier, Abdel-Latif ve Mohammed yüzey iyon baskılama tekniğini şablon olarak uranil iyonları ve çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit kullanarak uranil iyon baskılı mikrokürelerin sentezini gerçekleştirmiştir. Şekil 4.7'de gösterilmiştir[1,35,36].



Şekil 4.7. Yüzey iyon baskılı polimer

5. DOĞAL ADSORBANLAR

5.1. Genel Özellikleri

Kolaylıkla elde edilebilir. Bunun yanı sıra çok tercih edilmesinin nedeni maliyetinin az olmasıdır. Herhangi bir önışlem gerektirmez ve üretimi kolay bir adsorbent çeşididir. Çevreye zararı azdır çünkü çok fazla atık çıkarmazlar[4].

5.2. Bazı Adsorban Türleri

5.2.1. Spropolen

Yosun, eğrelti otu sporları ve birçok polen tanecikleri bir biyopolimer olan sporopollenini de içeren bir tabakaya sahiptir. Polen ve spordan elde edilen sporopolleninler yüksek pH değerlerine dayanıklı olmaları, nispeten eş boyutlu yapıları ve mekanik dayanıklılıkları dolayısıyla bir adsorban olarak avantajlara sahiptir.

5.2.2. İnsan Saçı

Saçı oluşturan keratin molekülleri farklı yapılarda ve değişik molekül ağırlıkları olan proteinlerdir. Saçın yapısında keratin proteinlerinden başka lipidler (fosfolipidler, kolesterol ve yağ asitleri) eser elementler ve %20 oranında su bulunur.

5.2.3. Aktif Karbon

Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca iki nedeni vardır. Bunlar;

- Belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye,
- Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır[37].

5.2.4. Toynak

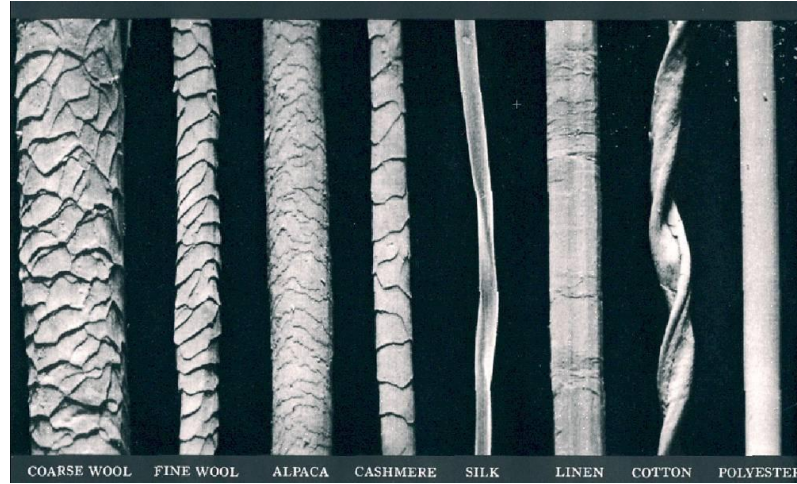
Toynak hayvan vücudu için son derece önemli bir yapıdır. Toynak yapısına baktığımızda keratin olarak adlandırılan bir proteinden oluşmaktadır. Proteinler ise, aminoasit denilen karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomlarından meydana gelen moleküllerin farklı şekil ve biçimlerde bir araya gelmesi ile oluşmaktadır[32].

5.2.5. Koyun Yünü

Koyunların üstünü saran yapağı gömleğinin kırılmış, yıkanmış ve temizlenmiş durumuna yün denilmektedir. Ham yün ve yıkanmış yün bileşimi farklıdır. Ham yünün hammadde bileşimi; keratin (%33), kir ve pislik (%26), ter tuzları (%28), yün yağı (%12), anorganik maddeler(%1). Yıkanmış yünün ise %100'e yakın kısmını keratin oluşturur[32,38].

Yünün sırrı; nemi emen, sıcak ve soğuk yalıtan, ateşe dayanıklı yapısı ile başka hiçbir doğal ya da yapay elyafta bulunmayan, çam kozalağı ya da balık pulcuklarını andıran, örtü hücresi olarak adlandırılan yapısıdır. Diğer hayvansal elyaf grubu olan salgı kökenli elyaf ipekte de, böyle bir yapı görülmemekte, bu yapı yüne keçeleşme özelliğini kazandırmaktadır.

Doğal ve yapay lifleri mikroskop altında incelediğimizde örtü hücrelerinin farklılığı belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Yün dışında kalan liflerin fiziksel olarak keçeleşmesinin mümkün olmadığı mikroskop görüntülerinde de açıkça anlaşılmaktadır[39,40].



Şekil 5.1. Çeşitli liflerin mikroskopik görüntüleri

Koyundan elde edilen yün diğer hayvanlardan elde edilen lifler içinde %90'dan daha fazla yer alır. Kıl kökenli deri ürünü liflerin tümünün kimyasal yapı taşı keratindir.

Keratin, yün, saç gibi kıllar yanında, hayvanların boynuz ve tırnak gibi dokularını oluşturan bir protein maddesidir. Bütün proteinler gibi keratin de karmaşık yapıda bir kimyasal bileşiktir. Yapısında karbon, oksijen, hidrojen, azot ve kükürt elementleri bulunur. Fazla miktarda içerdiği kükürt ile diğer proteinlerden ayrılır.

Keratinin yapısına katılan aminoasitlerden başlıcaları ve oranları Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

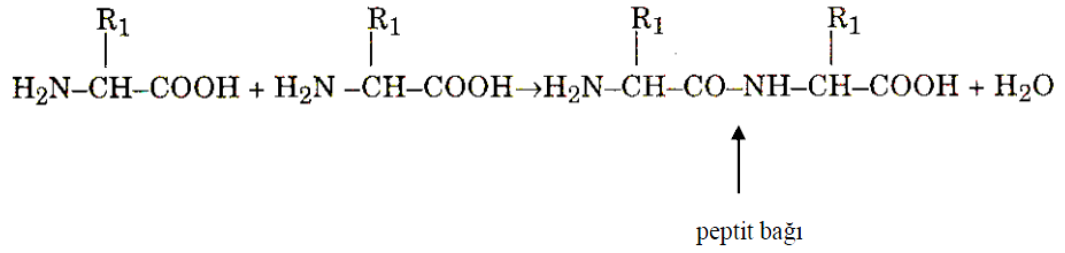
Tablo 5.1. Keratinin yapısında bulunan aminoasitler ve oranları

Alanin	% 4.4 – 5.5
Arginin	% 7.1 – 10.4
Aspartik asit	% 6.2 – 7.3
Sistin	% 11.0 – 13.1
Glumatik asit	% 12.2 – 16.0
Glisin	% 5.8 – 6.5
Lösin	% 7.6 – 8.1
Pirolin	% 7.5 – 8.1
Serin	% 9.5 – 11.5
Treonin	% 6.6 – 7.0
Tirosin	% 4.0 – 6.1

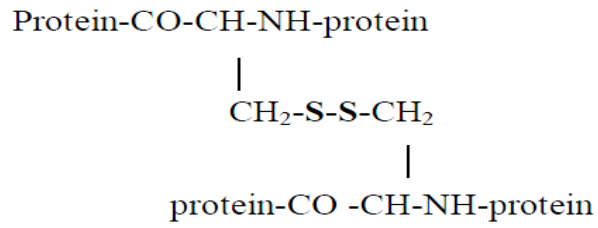
Tabloda verilenlerin haricinde çok az miktarda olmak üzere fenilalanin, histidin, lizin, metionin, istidin, izolösin, valin gibi aminoasitlerde keratinin bileşiminde bulunur.

Keratin zincirinde bu aminoasitler birbirlerine peptit, sistin, tuz bağları ve hidrojen köprüleri ile bağlanır[32].

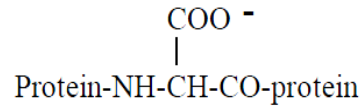
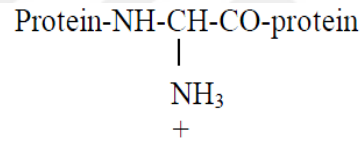
Peptit Bağı



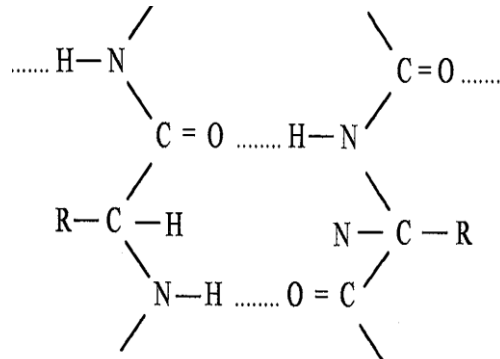
Sistin Bağları



Tuz Bağları

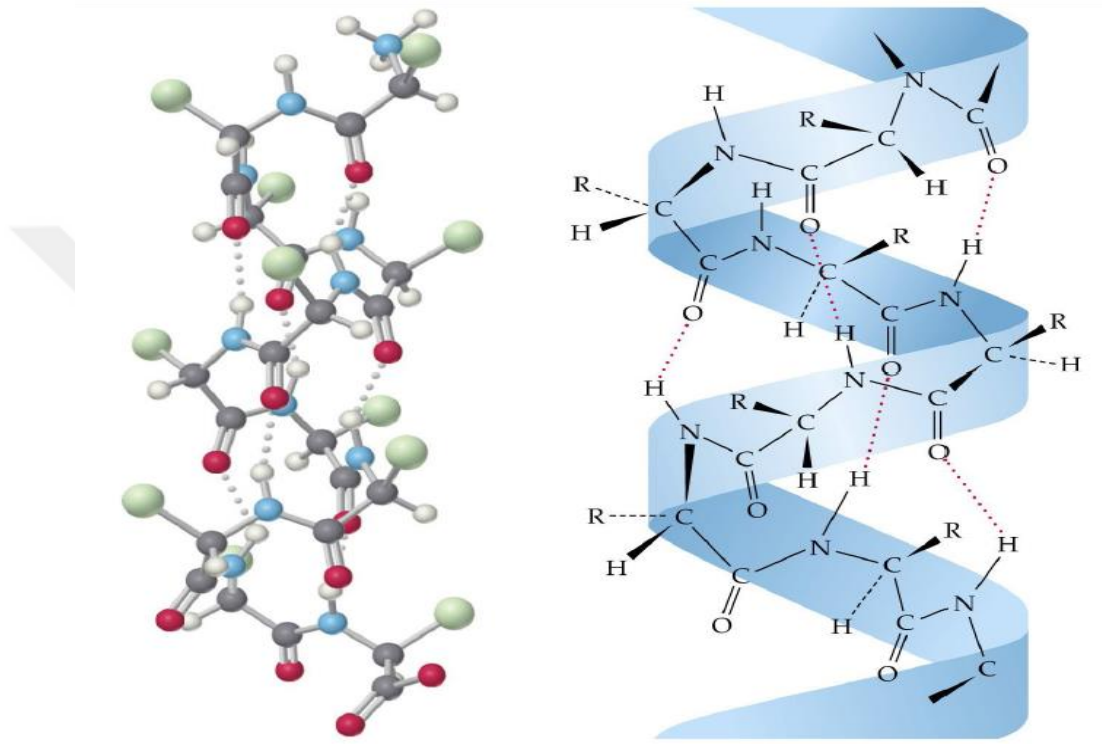


Hidrojen Köprüleri

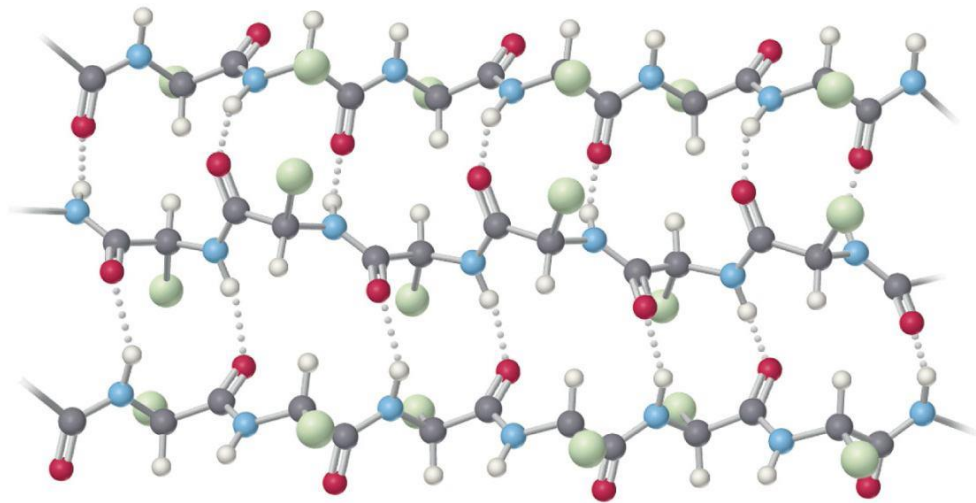


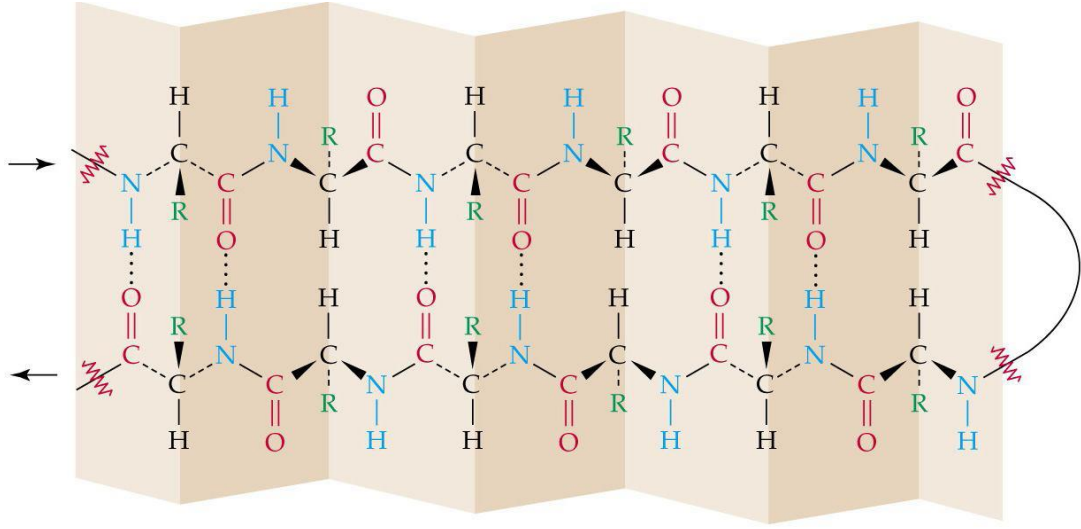
Keratinin yapısındaki bu bağlar, yün elyafın fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Ayrıca kimyasal reaktiflerle reaksiyonlarda etkili rol oynar.

Polipeptid zincirleri α -heliks konformasyonunda bir spiral sarmaldır. Elastik özellik kazandıran başlıca etkileşimler karbonil grubu ile imino (-NH-) grubu arasındaki H-köprüsü aynı protein arasında olur. β - şeklinde keratindeki polipeptid zincirleri filament eksenine dik ve paralel olabilir. Yani karşılıklı polimer zincirleri arasında olur. Yünün gerilmemiş normal yapısı α , gerilmiş yapısı β şeklindedir[38,41].



Şekil 5.2. Keratinin α -heliks yapısı

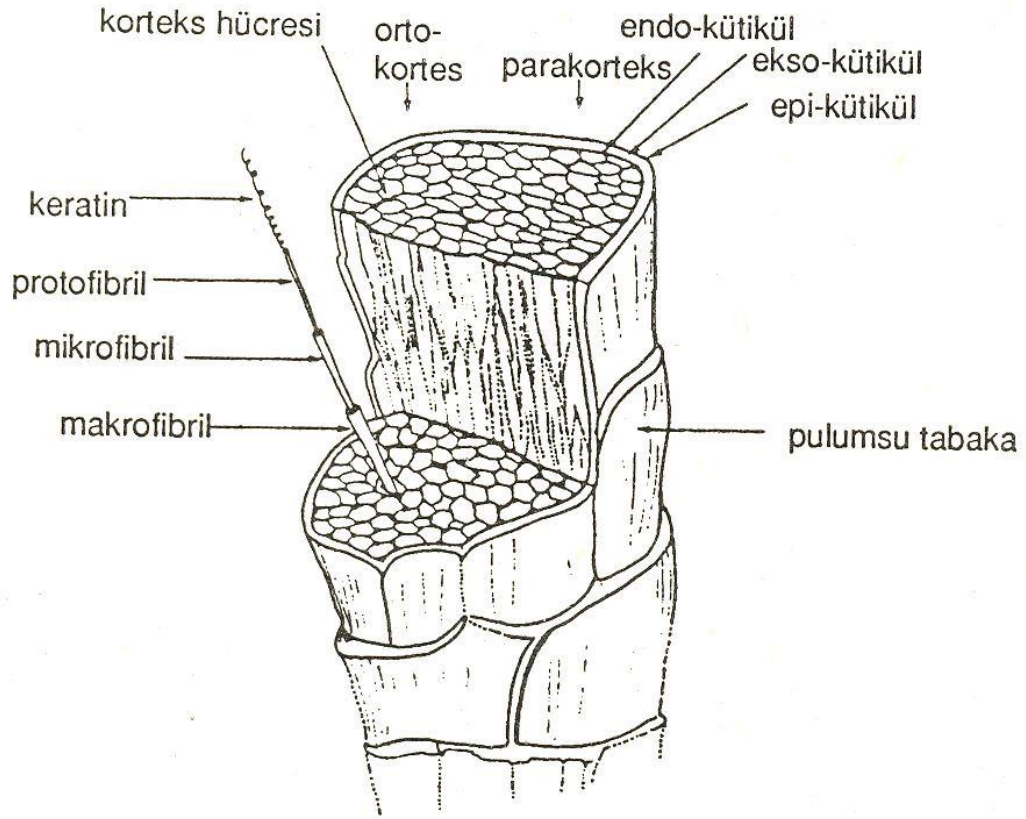




Şekil 5.3. Keratinin β yapısı

5.2.5.1. Yünün fiziksel yapısı

Bir yün lifinin enine kesiti incelendiğinde üç tabakadan oluştuğu görülür. Bunlar; epidermis, korteks ve medula tabakasıdır[42].



Şekil 5.3. Yünün Fiziksel Yapısı

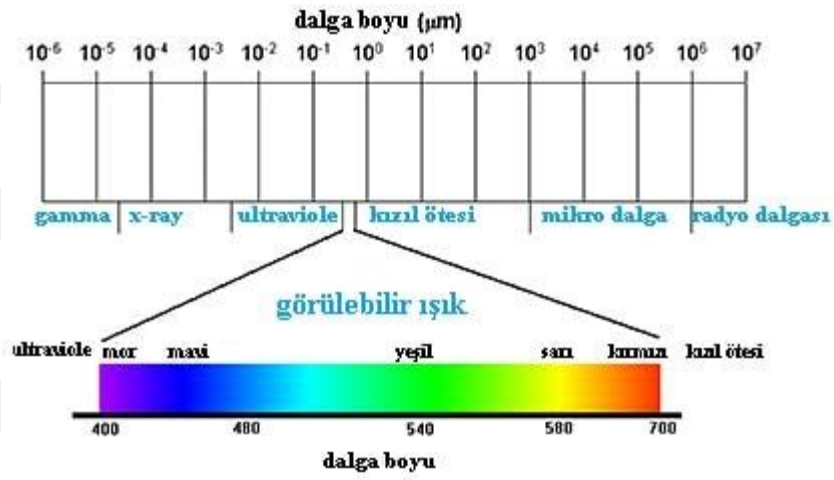
a) Epidermis Tabakası: Mikroskop altında görülen ve elyafın en dış yüzeyidir. Birbiri üzerine kapanan pul şeklinde hücrelerden ibarettir. Kütikül tabakası üç kısımdan oluşur. Bunlar; endokül, eksokütikül ve epikütiküldür.

b) Korteks Tabakası: Yün lifinin ana parçasıdır ve %90'ını oluşturur. Uzun kat kat ve iğ şeklindeki hücrelerden yapılmıştır. Yünün doğal rengi, boyanabilme yeteneği, elastik özellikleri ve dayanıklılığı bu hücrelerin yapısı ile ilgilidir. Bu hücrelerin yapısında makrofibriller ve mikrofibril denilen daha küçük yapıdaki birimlerden oluşmuştur. Mikrofibriller de 11 tane protofibrilden meydana gelmiştir.

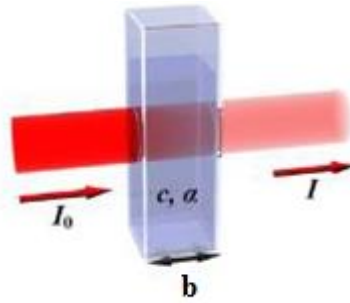
c) Medula Tabakası: Medula, elyaf boyunca uzanan ve farklı şekillerdeki medula hücreleri ile gevşek olarak doldurulmuş bulunan dar bir kanaldır. İnce elyafta bu bir tek kanal halinde, kaba yünlerde ise birbirine paralel şekilde birkaç kanal halindedir[42,43].

6. UV-VIS SPEKTROSKOPİSİ

Görünür bölge ve mor ötesi (UV-VIS) spektroskopisi moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır ve ikisi birden elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Elektronik spektrum 100-700 nm aralığını kapsar; 100-200 nm aralığı Vakum UV, 200-400 nm aralığı UV (veya yakın UV) ve 400-700 nm aralığı görünür bölgedir. Bir bileşik görünür bölgede absorpsiyon yaparsa renklidir ve absorbladığı rengin tamamlayıcı renginde görünür[44].



Dayandığı temel prensip; Moleküllerin elektronik enerji düzeyi arasındaki absorpsiyondur. Oluşan molekül orbitalleri arasında geçiş olur. Bu geçişler sırasında Lambert Beer Kanunu'na göre ışık absorblanır.



Şekil 6.1. Bir ışık hüzmesinin b genişlikte bir kuvet içinden geçerken Lambert-Beer soğrulmasının çizimi.

$$\log (I_0/I) = a.b.c = A$$

I_0 : Işığın çözeltiye girmeden önceki şiddeti

I : Çözeltiden çıktıktan sonraki şiddeti

a : Molar absorpsiyon katsayısı (absorptivite) (ϵ)

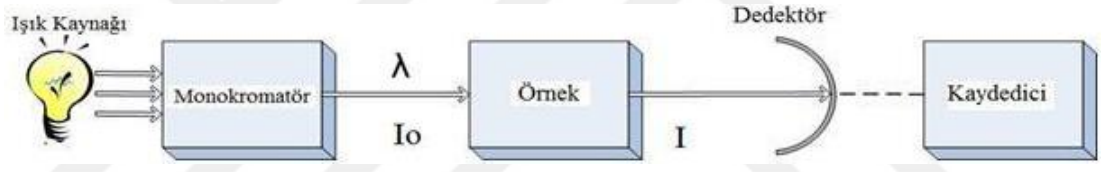
b : Işığın geçtiği çözeltinin cm olarak kalınlığı (ışığın kat ettiği yol)

c : Soğurucunun konsantrasyonu ($g.L^{-1}$)

Bu eşitlikteki $\log I_0/I$ ifadesine absorbans denir ve A ile gösterilir. Buna göre Lambert-Beer yasası kısaca;

$$A = a.b.c \text{ şeklindedir}[45,46].$$

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışık yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve de ışık yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Aynı dalga boyunda analit içeren çözeltinin absorbansı ölçülür[47].



Şekil 6.2. Tek Işın Yollu Spektrofotometre

6.1. Spektrofotometre Cihazının Çalışma Prensibi

Işık kaynağı tarafından gönderilen ışın demeti monokromatör sayesinde tek bir dalga boyundaki ışına dönüştürülür.

Işın direk örneğin bulunduğu küvete girer. (Ölçümü yapılacak örnek, küvet içine konulur.)

Örnekten geçen ışığın şiddeti dedektör tarafından algılanır ve yazıcıya elektrik sinyali şeklinde gönderilir.



Şekil 6.3. UV-VIS Spektrofotometre

6.2. Spektrofotometrenin Bölümleri

1. Işık Kaynağı,
2. Dalga Boyu Seçicisi (Monokromatör)
3. Küvet
4. Dedektör
5. Fotometre veya yazıcı[48]

6.2.1. Işık Kaynağı

Işık kaynağı olarak şiddeti değiştirilebilen, kararlı, enerjisi büyük ve sürekli ışık kaynakları kullanılır.

Görünür bölge için Tungusten Lamba, Ultraviyole için Hidrojen Lambası ve Döteryum Lambası kullanılır[45,49].

6.2.2. Monokromatör

Işık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir.

Monokromatör olarak prizmalar ve optik ağılar kullanılır[44,46].

6.2.3. Numune kabı(küvet)

Küvetler soft veya borosilikat cam, kuvars veya plastikten yapılıdır. Çalışılan dalga boyu aralığı için geçirgen olmalıdır. Kuvars küvetler ideal olmakla birlikte çok pahalıdır. Cam küvetler ise ucuz ve dayanıklı oldukları için en çok kullanılan küvetlerdir[46].

6.2.4. Dedektör

Gelen ışınların şiddetini ölçmeye yarayan aletlerdir.

Spektrofotometrelerde farklı dedektör kullanılmaktadır. En önemlileri:

- Fotovoltaj hücreleri
- Fototüp
- Fotoçoğaltıcı tüp
- Fotokondüktivite dedektörleri[48].

6.3. Validasyon

Validasyon; bir cihazın, metodun veya ölçüm sisteminin belirlenen amaca uygun olduğunun test edilerek yazılı kayıtlarla onaylanmasıdır.

6.3.1. Metot Validasyonu

Bir ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır.

6.3.2. Metot Validasyon Parametreleri

- Doğruluk (Accuracy)
- Kesinlik (Precision)
- Tekrarlanabilirlik (Repeatability)
- Tekrar Gerçekleştirilebilirlik (Reproducibility)
- Duyarlılık (Sensitivity)

- Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD)
- Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)
- Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)
- Ölçüm/Çalışma Aralığı (WorkingRange)
- Doğrusal Aralık (LinearRange)
- Sağlamlık (Robustness)
- Geri Kazanım (Recovery)

6.3.2.1. Doğruluk (Accuracy)

Ölçülen değerin doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir. Doğruluk nitel bir kavramdır, rakamsal olarak ifade edilemez.

6.3.2.2. Kesinlik (Precision)

Ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür ve ölçüm sonuçlarının ortalama değer etrafındaki dağılımını gösterir. Standart sapma veya % RSD olarak ifade edilir.

6.3.2.3. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)

Bir metodun; aynı laboratuvarında, aynı cihazla, aynı kişi tarafından kısa zaman aralığında yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür.

6.3.2.4. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)

Bir metodun; farklı cihazla, farklı günlerde, farklı laboratuvarında, farklı kişi tarafından ve farklı kimyasallar kullanılarak yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsü tekrar üretilebilirliği ifade eder.

6.3.2.5. Duyarlılık (Sensitivity)

Birim miktar için cihazın vermiş olduğu sinyalin büyüklüğüdür. Ölçüm aletinin veya metodunun duyarlılığı o metot veya aletle yapılacak analizin en düşük tayin sınırını belirler.

6.3.2.6. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD)

Örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktardır.

6.3.2.7. Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)

Kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişimdir.

6.3.2.8. Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)

Metodun, bir karışım veya bir matrixsin içindeki belirli analitleri benzer davranış gösteren diğer bileşimlerin girişimi olmadan belirleme yeteneğini ifade eder.

6.3.2.9. Doğrusal Aralık (Linear Range)

Tayin edilebilen en düşük derişimden (LOQ), kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği (doğrusallık sınırı veya LOL) derişime kadar olan aralığı kapsar.

6.3.2.10. Sağlamlık (Robustness)

Metodu uygularken koşullardaki değişimin analiz sonucuna etkisinin ölçüsüdür. Bir metod koşullardaki ufak değişimlerden ne kadar az etkileniyorsa o kadar sağlamdır.

6.3.2.11. Geri Kazanım (Recovery)

Analitik metotlar ile her zaman örnekteki analit miktarı tam olarak tayin edilemeyebilir. Geri kazanım, kullanılan metodun analit miktarının tamamını tespit edebilme etkinliğini ifade eden bir büyüklüktür.

Geri kazanım üç şekilde yapılabilir:

- 1- Numuneye bilinen miktarda analit eklenerek
- 2- Sertifikalı referans malzeme kullanılarak
- 3- Referans metotla analiz yapıp incelenerek

6.3.3. Validasyon Araçları

Tekrarlanabilirlik için homojen test örneği, doğruluk ve geri kazanım testi için sertifikalı referans madde (aynı matrikste olmalı), kalibrasyon standardı, gerekli kimyasal reaktifler (istenilen özelliklerde), test örneğinden analiz amacıyla alınan kısmı

olan örnek, analiz yapana kadar örnek hazırlamak için kullanılan tüm reaktifleri içeren reaktif körü çözeltisi, ölçülen bileşeni içermeyen örnek körü maddeleri gerekir.

6.3.4. Standart Metodun Validasyonu

Laboratuvar kullandığı her metodun valide edilmiş olduğunu yazılı belgelerle kanıtlamak zorundadır. Standart metotlar kullanılıyorsa, standart metodun validasyon sonuçlarının laboratuvarın analiz ihtiyaçlarına uygunluğu doğrulanmalıdır. Laboratuvarın metotta belirtilen performansı sağladığı doğrulanmalıdır. Standart metotta validasyon parametreleri ile ilgili yeterli bilgiler yoksa tam validasyon yapılmalıdır.

6.3.5. Metodun Tekrar Validasyonu

Metodun uygulama sınırları dışındaki değişiklikler için metodun yeniden valide edilmesi gerekir. Örneğin kolon çalışma sıcaklığı 30-40°C için validasyon yapılmışsa ve parametre 45°C olarak uygulanacaksa veya farklı bir matrikste analiz yapılacaksa yeniden validasyon gerekir[50].

6.4. Uranyumun Spektroskopik Tayini

Uranyumun belirlenmesi, diğer elementlerle güçlü ilişkisi nedeniyle yüksek seçicilik gerektirir. Uranyum tespiti için birçok iz seviyesinde yaş kimya analitik teknikleri rapor edilmiştir, ancak bunların çoğu sıkıcı ve özenli prosedürleri içermektedir. Uranyum dahil olmak üzere aktinitlerin spektrofotometrik tayini için organik boyaların çeşitli materyallerde basit ve seçici olduğu ve geniş çapta araştırıldığı bildirilmiştir. Uranyum ve diğer aktinitlerin belirlenmesi için azo-boyalara dayanan organik reaktifler kullanılmıştır. Bunlar arasında, arsenazo-III'ün sodyum tuzunun, çeşitli materyallerde uranyumun belirlenmesi için, arsenazo-I ve thoran gibi diğer kromojenik reaktiflerden daha hassas olduğu bildirilmiştir.

Khan ve arkadaşlarının geliştirmiş olduğu 3M HClO₄ ortamında Arsenazo-III ile 651 nm'de ölçüme dayanan tayin yöntemi, araçsal tekniklerin mevcut olmadığı veya rutin kullanım için çok pahalı olduğu durumlarda uranyumun belirlenmesi içindir.

Bununla birlikte, ICP-MS ve XRF' nin, diğerlerinin yanı sıra, numune hazırlama için sıkıcı ve özenli prosedürler gerektirmeyen ve doğruluk, hassasiyet ve seçicilik

açısından sağlam olan teknikler olduğu belirtilmektedir. Arsenazo-III'ün reaktivitesinin yararı, kompleks oluşumu yüksek pH'ye bağlı olan metallerin, kuvvetli asidik ortamda kompleksler veren Th, Zr, Pu ve Np gibi diğer elementlerin belirlenmesine müdahale etmemesi gerçeğinde yatmaktadır. Başka bir deyişle, pH'ı belirterek arsenazo-III'ü çok seçici olarak kullanmak mümkündür. Hem suda hem de seyreltik mineral asitlerde eşit olarak çözünen ticari bir üründür. Uranyumun belirlenmesinde daha uygun bir yaş kimyası yöntemi bulmak için tasarlanan bu çalışmada, perklorik asit, uranyum tespit aralığını, metal kompleksinin stabilitesini ve müdahale edici iyonların çoğunun ortadan kaldırılmasını geliştirmek için belirleme ortamı olarak başarıyla kullanılmıştır[51].

Yapılan çalışmada uranyumun tayininde bu yöntem kullanılmıştır. Çalışma aralığı 0.25 -1.5 mg.L⁻¹ olarak belirlendi.

7. MATERYAL

7.1. Kullanılan Reaktifler

Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıkta olup, yapılan bütün çalışmalarda saf su kullanılmıştır.

3 M HClO₄ çözeltisi; Yoğunluğu 1.68 kg.L⁻¹ olan %70'lik HClO₄'den 128.2 mL alındı ve saf su ile son hacim 500 mL' ye tamamlandı.

%0.1'lik Arsenazo çözeltisi; 0.01 g arsenazo 2 mL etil alkolde çözülerek 3 M HClO₄ ile son hacmi 10 mL'ye tamamlandı.

100 mL 100 µg.mL⁻¹'lik U(VI) stok çözeltisi; 0.0157 g UO₂(CH₃COO)₂.2H₂O tuzundan alınıp hafif ısı ile karıştırarak çözüldükten sonra son hacmi 100 mL tamamlandı.

Tablo 7.1. Tampon çözelti hazırlığı için gerekli miktarlar

pH: 3	0.38 g CH ₃ COONa	25.3 mL 14.3 M CH ₃ COOH
pH: 4	3.8 g CH ₃ COONa	25.3 mL 14.3 M CH ₃ COOH
pH: 5	3.8 g CH ₃ COONa	2.5 mL 14.3 M CH ₃ COOH
pH: 6	3.8 g CH ₃ COONa	0.25 mL 14.3 M CH ₃ COOH
pH: 8	1.07 g NH ₄ Cl	80 µL 14.7 M NH ₃

Çözeltiler 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

7.2. Kullanılan Cihazlar

→ UV-VIS- Hach Lange- DR5000

→ Hassas Terazî – Shimadzu – AUX320

→ pH metre- Consort-C931

→ Ultra Distile Su Cihazı – MP Minipure –Super Up Oto

→ FT-IR spektrometresi-Perkin Elmer- Two

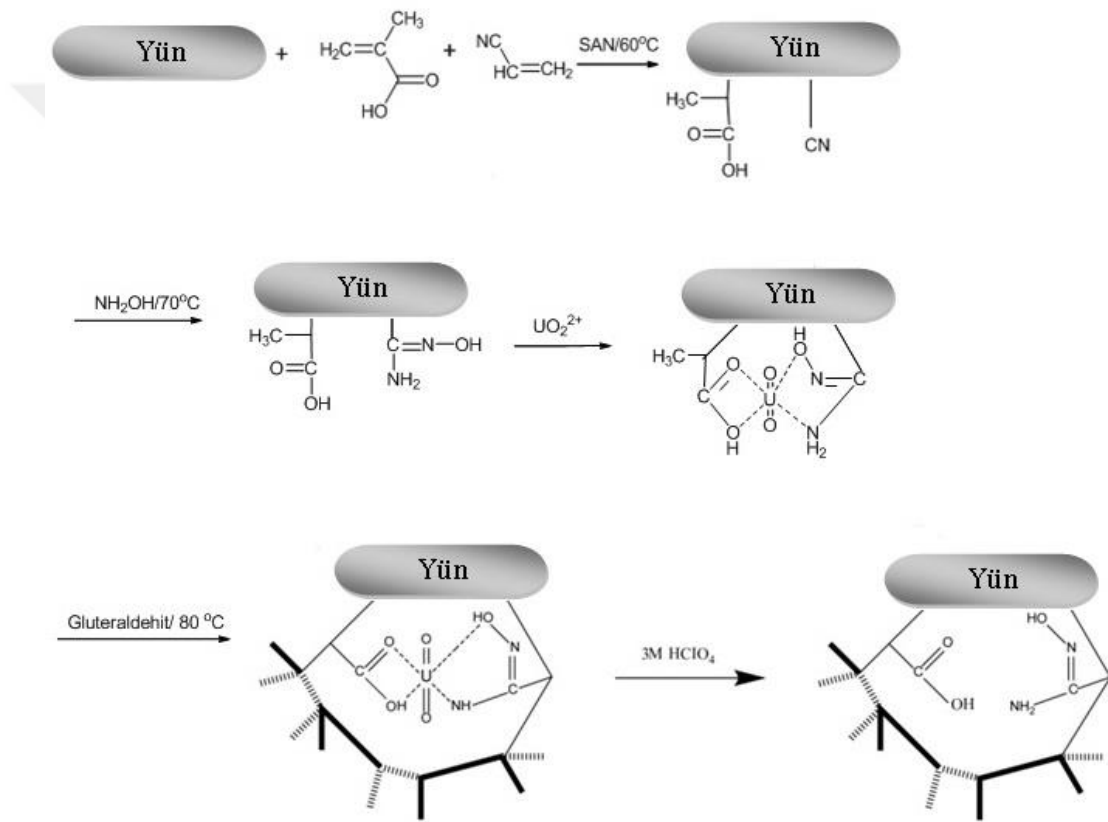
→ Etüv – Nüve

→ Taramalı Elektron Mikroskopu (Alan Emisyonlu-Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılım Spektrometresi (FE-ESEM-EDS))- FEI-Quanta FEG 450

8. YÜZEY BASKILI DOĞAL POLİMERİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE URANYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

8.1. Yüzey Baskılı Koyun Yününün Sentezi Ve Karakterizasyonu

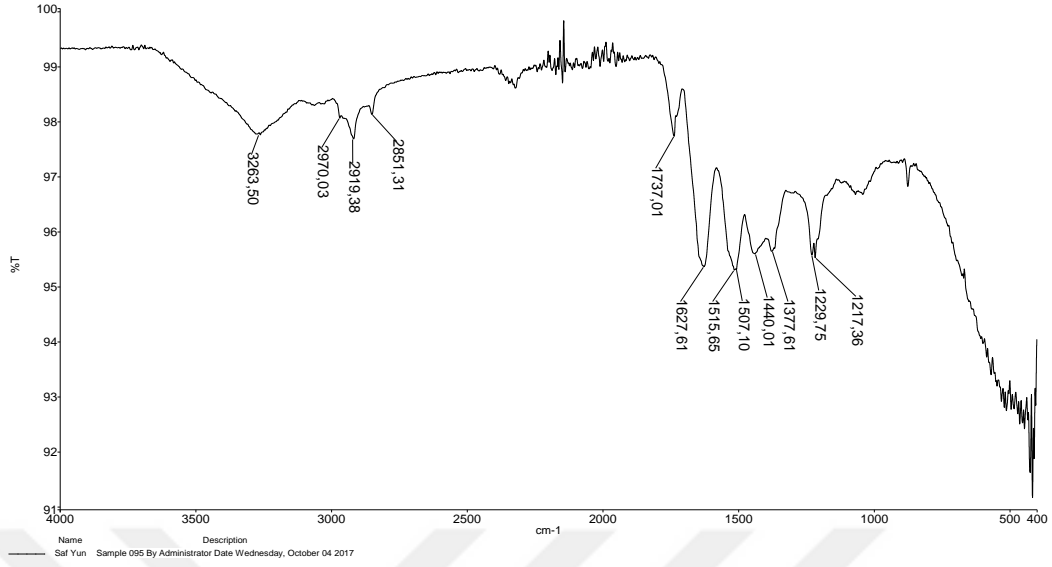
Doğal bir adsorban olan koyun yününe metakrilik asit ve akrilonitril aşılınıp uranyum ve glutraldehit kullanılarak yüzey baskılama işlemi gerçekleştirildi. Sentez reaksiyonu Şekil 8.1’de gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Uranil iyon baskılı doğal polimerin sentez reaksiyonu

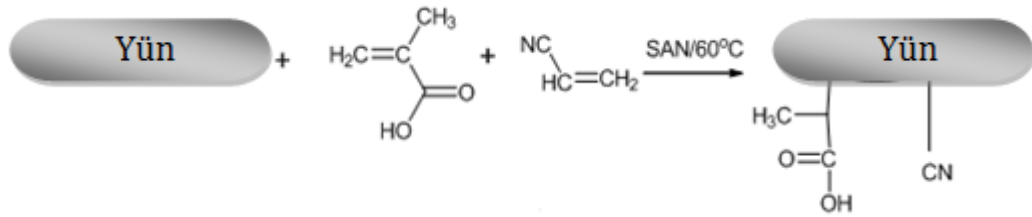
8.1.1. Doğal Adsorbanın Hazırlanması

Karaman cinsi koyun yünü alınarak saf su ile 100°C 'de 2 saat boyunca kaynatılıp bol su ile yıkanarak kirliliklerinden arındırıldı. Temizlenen yün etüvde 70°C 'de kurutuldu ve FT-IR'si alındı. Elde edilen spektrumun literatürde keratinin amid bağındaki C=O gerilme piki 1600cm^{-1} 'lerde N-H eğilmelerinden kaynaklanan pikler 1540cm^{-1} verilen ile uyumlu olduğu Şekil 8.2'de görülmektedir[32].



Şekil 8.2. Yıkanmış Karaman koyunu yününün FT-IR spektrumu

8.1.2. Yünün Akrilonitril ve Metakrilik Asit ile Aşılı Kopolimerizasyonu



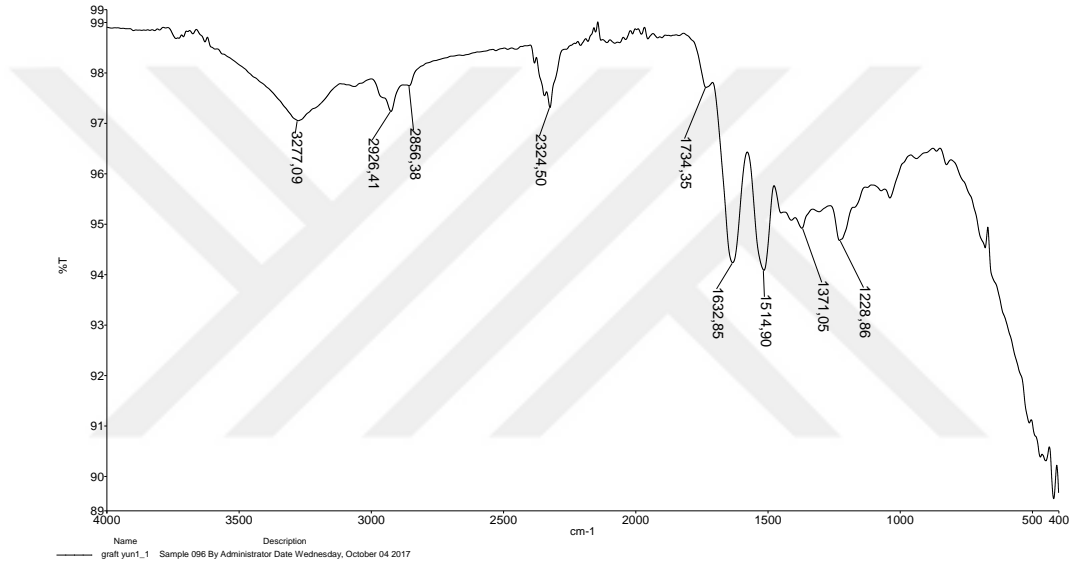
Şekil 8.3. Yünün akrilonitril ve metakrilik asit ile aşılı kopolimerizasyonu

Kurutulan yünden 1.0 g tartıldı. Üzerine başlatıcı olarak 0.8g(1.5mmol) seryum amonyum nitrat(SAN) 50 mL suda çözülüp ilave edildi. 60°C de su banyosunda karıştırılarak gerçekleştirilen işlemde 15 dakika sonra 5.0mL(75 mmol) akrilonitril ve 6.3 mL(75 mmol) metakrilik asit ilave edildip 4 saat boyunca karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon sonucunda karışım süzüldü. Ortamdaki homopolimeri uzaklaştırmak için her seferinde 200 mL su ile 4 kez yıkanarak homopolimerler ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda elde edilen açık sarı renkteki aşılanmış yün 40°C sıcaklıkta kurutuldu(Şekil 8.3). Aşılanmış yün tartılarak aşağıda verildiği üzere aşılama yüzdesi % 10 olarak hesaplandı.

Aşılanmadan önceki yünün ağırlığı : 1.0 g
Aşılanmış yün ağırlığı : 1.1g

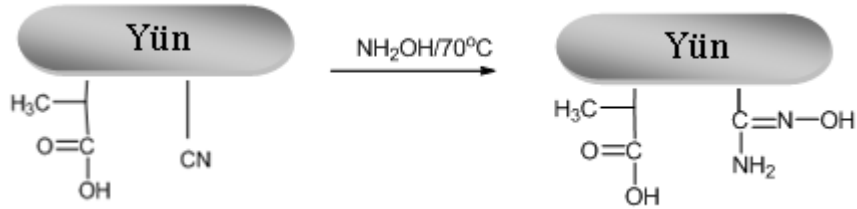
$$\text{Aşılama Verimi} = \frac{1.1 - 1.0}{1.0} \times 100 = \%10$$

Oluşan yapının FT-IR spekturumu alınarak Şekil 8.4’de verilmiştir. Aşılama verimi %10 olduğundan alınan FT-IR spekturmunda metakrilik asit’ten kaynaklı beklenen C=O ve akrilonitrilden kaynaklı –CN bandları yün spekturumu ile çakışmakta ve aşılama yüzdesinin düşük olmasından dolayı bu noktalarda fark edilebilir bir pik artışına sebep olmadığı görülmektedir (Şekil 8.4).



Şekil 8.4. Yünün akrilonitril ve metakrilik asitle aşı kopolimerinin FT-IR spekturumu

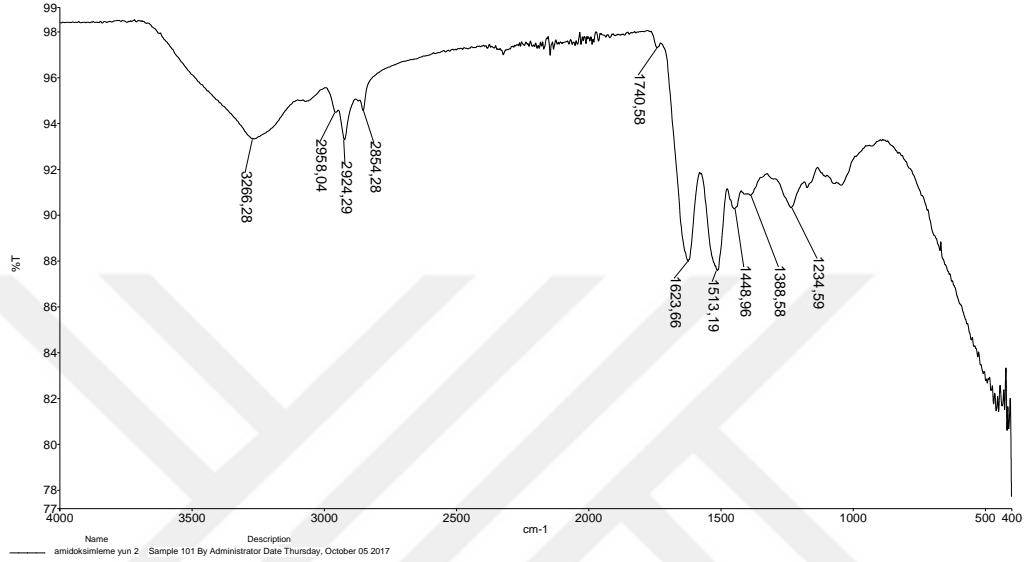
8.1.3. Amidoksimleme Reaksiyonu



Şekil 8.5. Amidoksimleme reaksiyonu

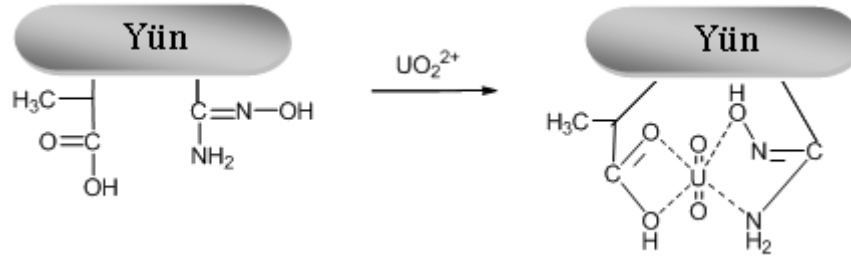
10.4g (0.15mol)NH₂OH·HCl 50 mL metanolde çözüldü. 6.0g (0.15 mol) NaOH 10mL saf suda çözümlenerek NH₂OH·HCl çözeltisi üzerine yavaşça ilave edildi. Oluşan NaCl tuzu süzülerek ayrıldı. Çözelti kısmı 1.0 g aşılansız yün üzerine eklenerek 70°C’de 4 saat su banyosunda karıştırıldı ve daha sonra süzüldü. 4:1 v/v metanol/su karışımı ve

saf su ile yıkandıktan sonra kurutuldu (Şekil 8.5). Oluşan yapının FT-IR spektrumunda gerek yünün yapısından bulunan gerekse aşılama ile gelen nitril(-CN) grubuna ait $2200-2300\text{cm}^{-1}$ arasında görülen pikin amidoksimleme ile kaybolduğu görülmektedir (Şekil 8.6).



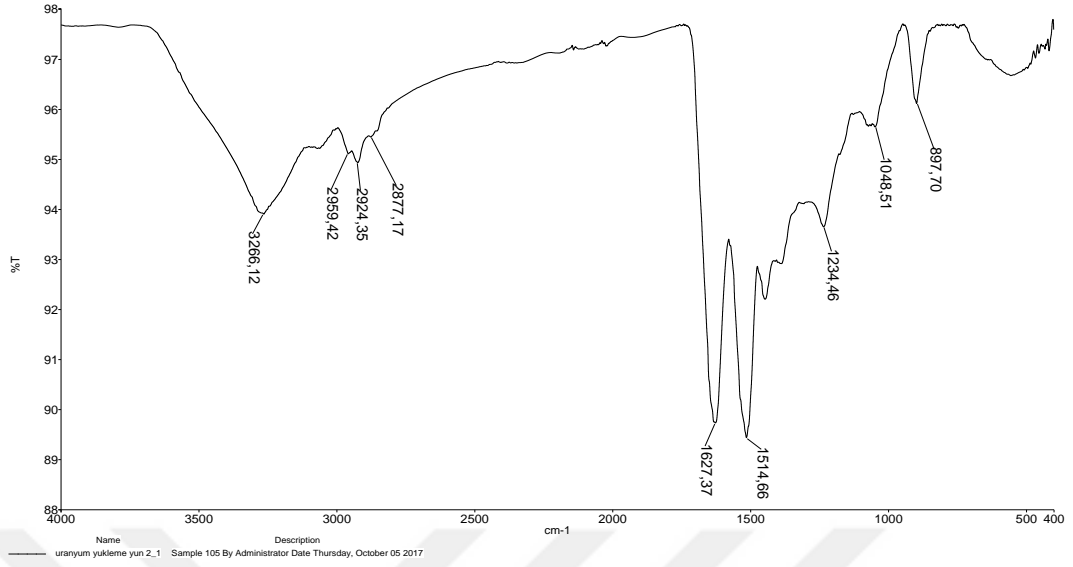
Şekil 8.6. Amidoksimleme sonrası yünün FT-IR spektrumu

8.1.4. Uranyum Yüklemesi



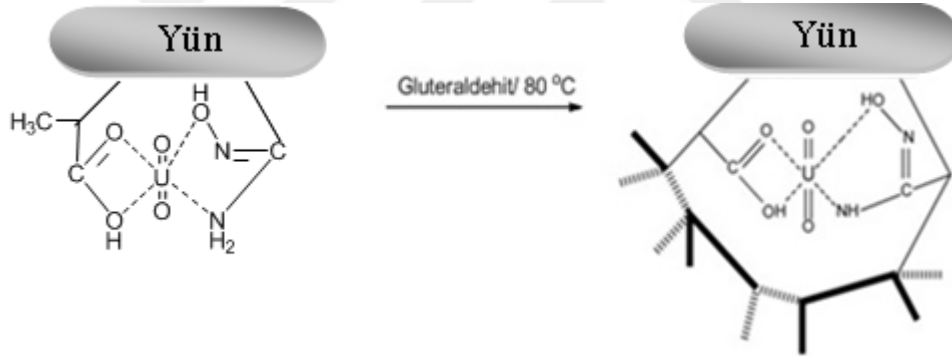
Şekil 8.7. Uranyum Yüklemesi

1.0g aşılınmış ve amidoksimlenmiş yün üzerine 1000 ppm 100 mL uranyum çözeltisi ilave edildi. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e tamponlandı. 1 gün boyunca karıştırıldı. Karışım süzülüp saf su ile yıkanarak uranyum fazlası uzaklaştırıldı (Şekil 8.7). Şekil 8.8'de verilen FT-IR spektrumunda 897 cm^{-1} de Uranil iyonuna ait pik görülmektedir.



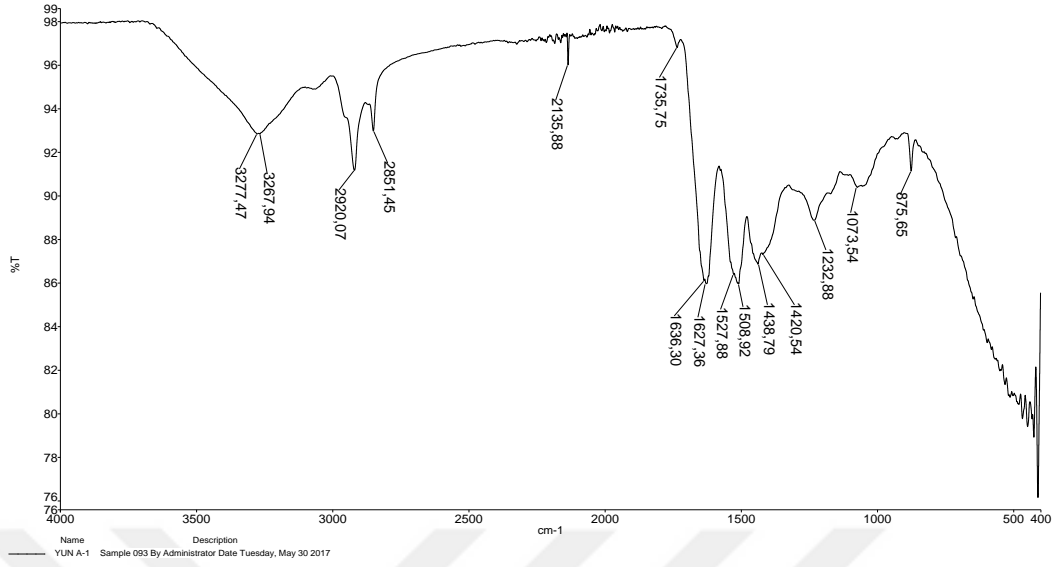
Şekil 8.8. Amidoksimlenmiş yünün uranyum yüklemesi sonrası FT-IR spektrumu

8.1.5. Gluteraldehit İle Kapama Reaksiyonu



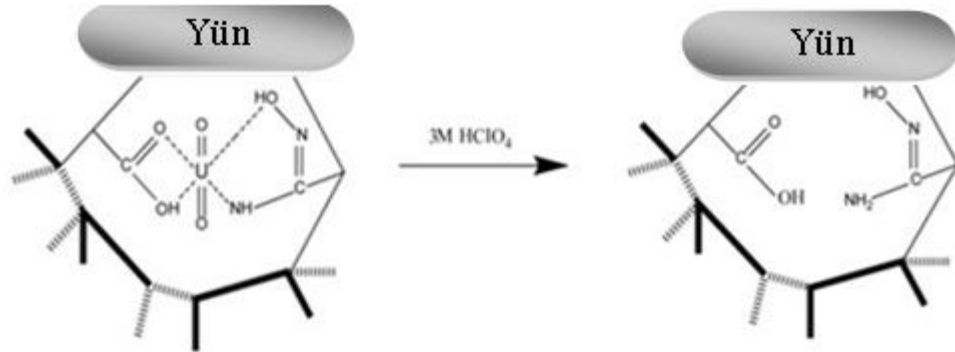
Şekil 8.9. Gluteraldehit ile kapama reaksiyonu

Uranyum yüklemesi yaptığımız yünden 1.0 g alınarak üzerine 50 mL %25'lik gluteraldehit ilave edildi. 80°C 2 saat boyunca su banyosunda karıştırıldı. Sonrasında süzülerek saf su ile yıkandı (Şekil 8.9). Oluşan yapının FT-IR spekturumunda 1680-1700cm⁻¹'de gluteraldehide ait C=O bandı görülmektedir (Şekil 8.10).



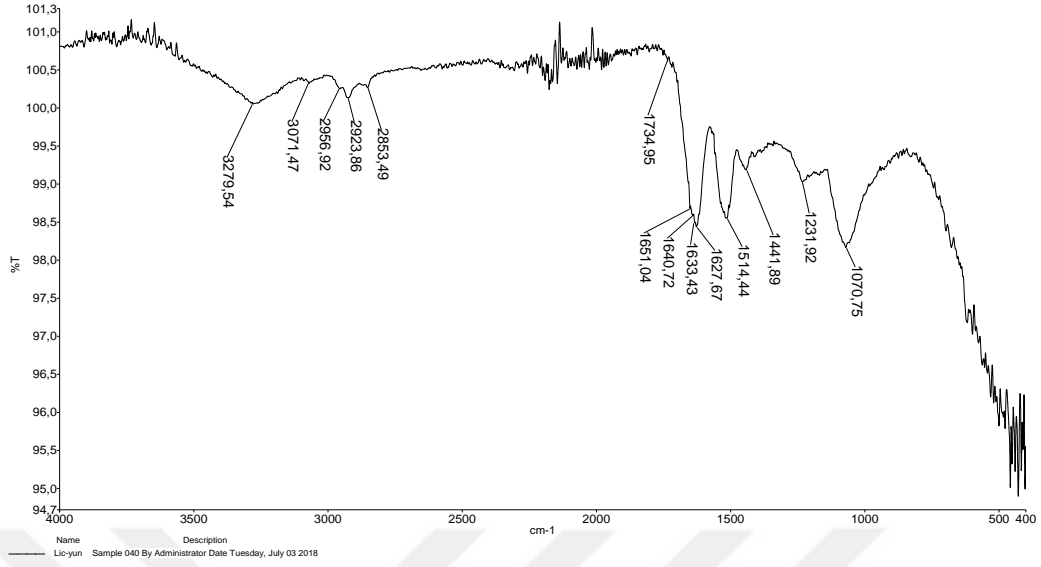
Şekil 8.10. Gluteraldehit kapama sonrası yünün FT-IR spektrumu

8.1.6. Aşılmiş Polimerden Hedef İyonun Uzaklaştırılması (Leach İşlemi)



Şekil 8.11. Leach İşlemi

Gluteraldehit ile reaksiyonu sonucunda oluşan yapıdan uranyumun leach edilmesi için 50 mL 3 M HClO₄ kullanıldı. Bu işlem uranyumun tamamen uzaklaşması adına 10 defa tekrar edildi. Daha sonra saf su ile yıkanarak nötrale edildi (Şekil 8.11). Oluşan yapının FT-IR spektrumunda yapıdaki 897 cm⁻¹'de Uranil iyonuna ait pik kaybolmuştur(Şekil 8.12).



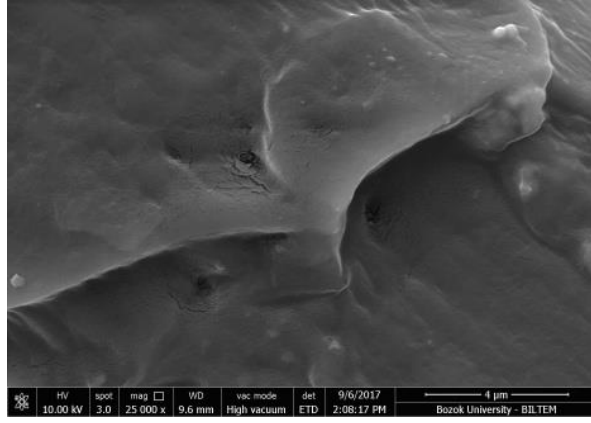
Şekil 8.12. Leach işleminden sonra yünün FT-IR spektrumu

8.1.7. Nonimprinted Polimer Sentezi

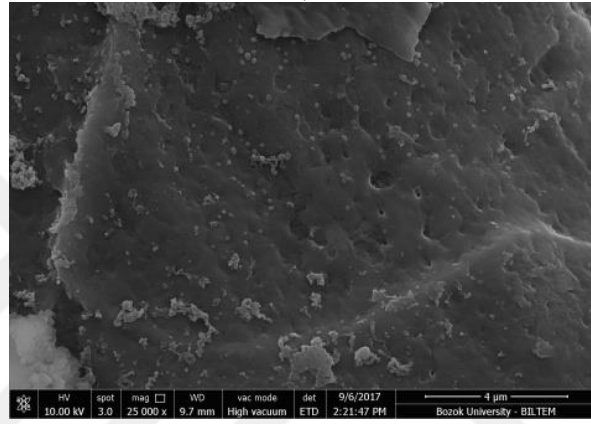
Kirliliklerinden arındırılan koyun yününden 1.0 g alındı. Üzerine başlatıcı olarak 0.8g (1.5mmol) seryum amonyum nitrat(SAN) 50 mL suda çözülüp ilave edildi. 60°C de su banyosunda karıştırılarak gerçekleştirilen işlemde 15 dakika sonra 5.0mL(75 mmol) akrilonitril ve 6.3 mL(75 mmol) metakrilik asit ilave edilip 4 saat boyunca karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon sonucunda karışım süzöldü. Homopolimerler ortamdandan uzaklaştırıldı. Aşılannmış yüne amidoksimleme işlemleri uygulandı. Ardından gluteraldehit ile kapama yapıldı.

Baskılanmamış polimerde uranil olmadan tüm koşullar sabit tutularak sentezlenmiştir.

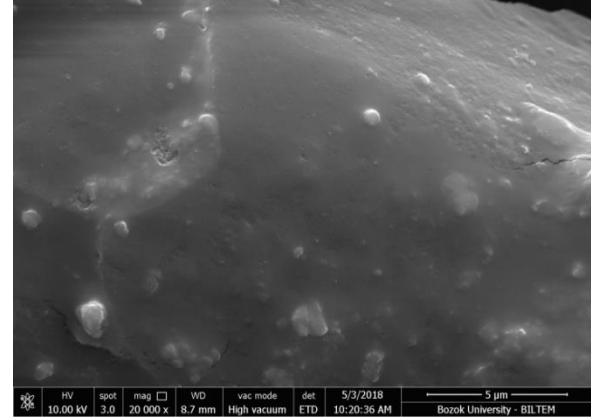
Saf yün, U(VI) yüzey baskılı polimer, non imprinted polimer(NIP) yapıları yüksek büyütme sağlanması nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir (Şekil 8.13).



a)



b)



c)

Şekil 8.13. SEM görüntüleri

a) Saf yün (25000)

b) İmprinted Polimer (25000)

c) Nonimprinted Polimer(20000)

Saf yünün ve baskılanmamış yünün görüntülerine bakıldığında yüzey morfolojisinin daha düz olduğu özellikle baskılanmış polimerin SEM görüntüsünde yüzey morfolojisinde bozulma olduğu net olarak görülmektedir.

8.2. Aşılınmış Yünün Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı

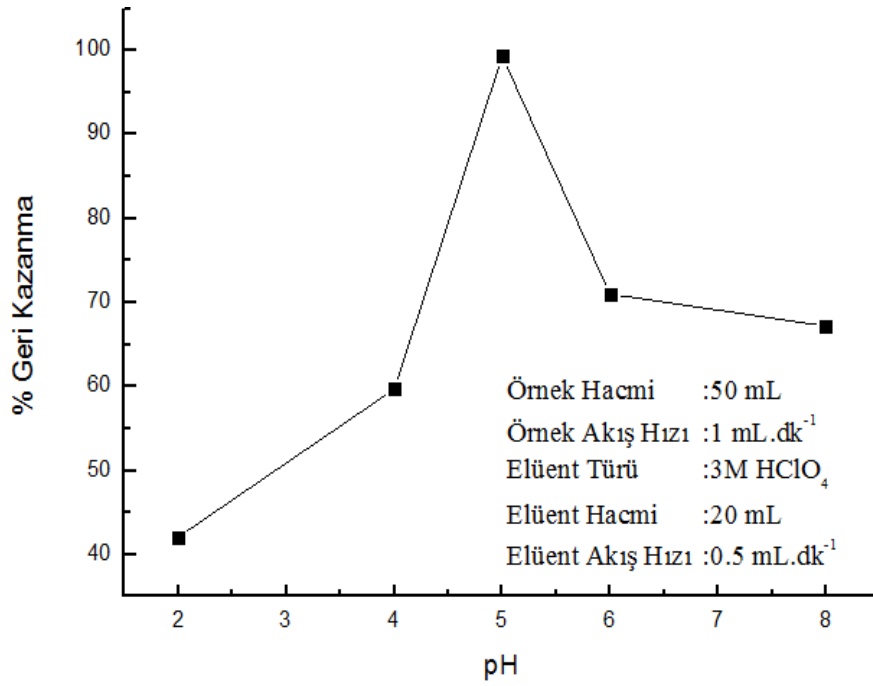
8.2.1. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine pH'ın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 1ppm uranyum içeren model çözeltilerin değişik pH'lar da tamponlanarak (Asidik Bölge için: $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ Bazik Bölge için: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) hazırlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi. 20 mL 3 M HClO_4 0.5 mL.dk⁻¹ akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 8.1'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanım değeri pH:5'de elde edildi.

Tablo 8.1. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine pH'nın etkisi

pH	2	4	5	6	8
%Geri Kazanım	42.1±2.4	59.7±4.7	99.3±3.0	71.0±4.2	67.2±2.5

N=3



Şekil 8.14. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine pH'nın etkisi

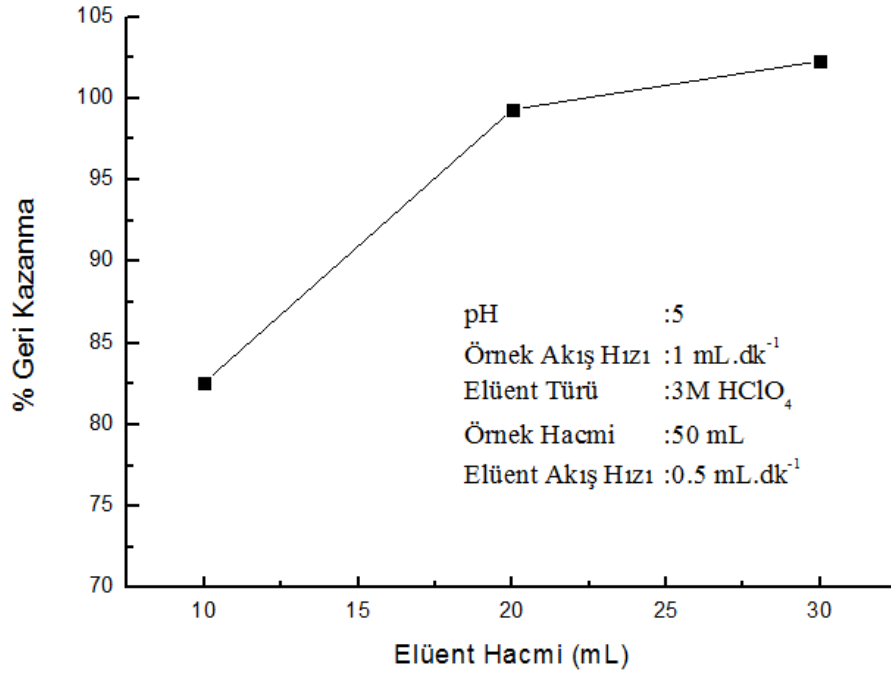
8.2.2. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Hacmi'nin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 1 ppm uranyum içeren model çözeltiler $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler $1\text{mL}\cdot\text{dk}^{-1}$ akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik hacimlerde 3 M HClO_4 $0.5\text{mL}\cdot\text{dk}^{-1}$ akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 8.2'de verilmiştir. Uranyumun en yüksek geri kazanım değeri 20 mL'de elde edildi.

Tablo 8.2. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine elüent hacmi etkisi

Elüent Hacmi mL	10	20	30
%Geri Kazanım	82.7±1.3	99.3±3.0	102.3±4.8

N=3



Şekil 8.15. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine elüent hacmi etkisi

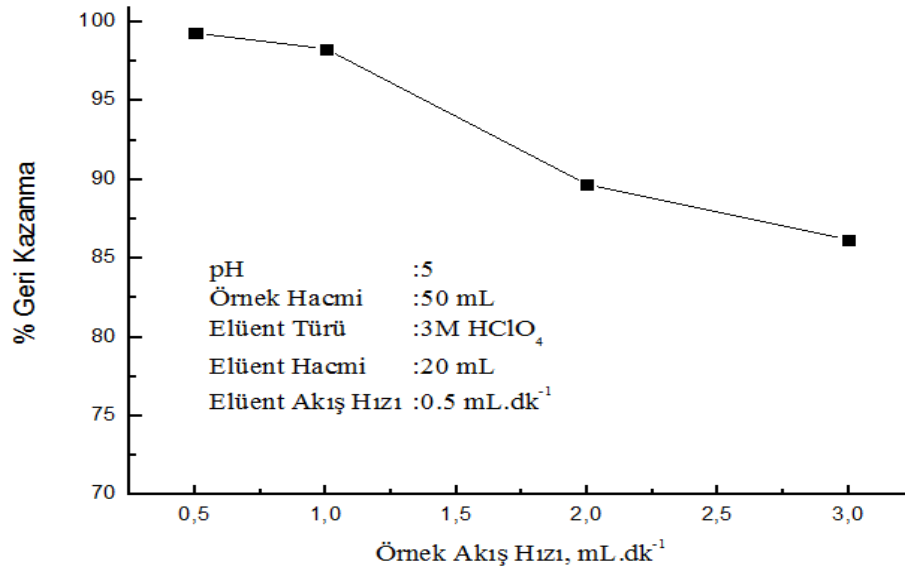
8.2.3. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Akış Hızı'nın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 1 ppm uranyum içeren model çözeltiler NaCH₃COO/CH₃COOH tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızları ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M HClO₄ 0.5 mL.dk⁻¹ akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 8.3'de verilmiştir. Uranyumun en uygun geri kazanım değeri 1 mL.dk⁻¹ olarak belirlendi.

Tablo 8.3. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi

Örnek Akış Hızı mL.dk ⁻¹	0.5	1.0	2.0	3.0
%Geri Kazanım	99.3±3.0	98.3±8.1	89.7±3.1	86.2±4.1

N=3



Şekil 8.16. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanımı üzerine örnek akış hızının etkisi

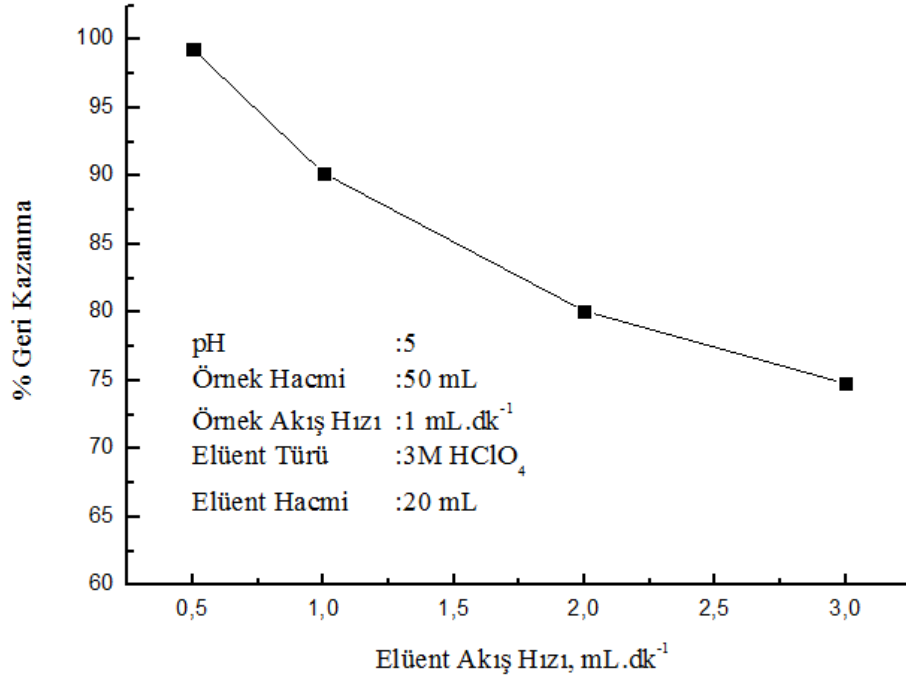
8.2.4. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Elüent Akış Hızı'nın Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 1 ppm uranyum içeren model çözeltiler NaCH₃COO/CH₃COOH tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M HClO₄ ile değişik akış hızlarında elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 8.4'de verilmiştir. Uranyumun geri kazanımı için en uygun elüent akış hızı değeri 0.5 mL.dk⁻¹ olarak belirlendi.

Tablo 8.4. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızı etkisi

Elüent Akış Hızı mL.dk ⁻¹	0.5	1.0	2.0	3.0
%Geri Kazanım	99.3±2.4	90.1±6.0	80.1±6.7	74.8±1.4

N=3



Şekil 8.17. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızı etkisi

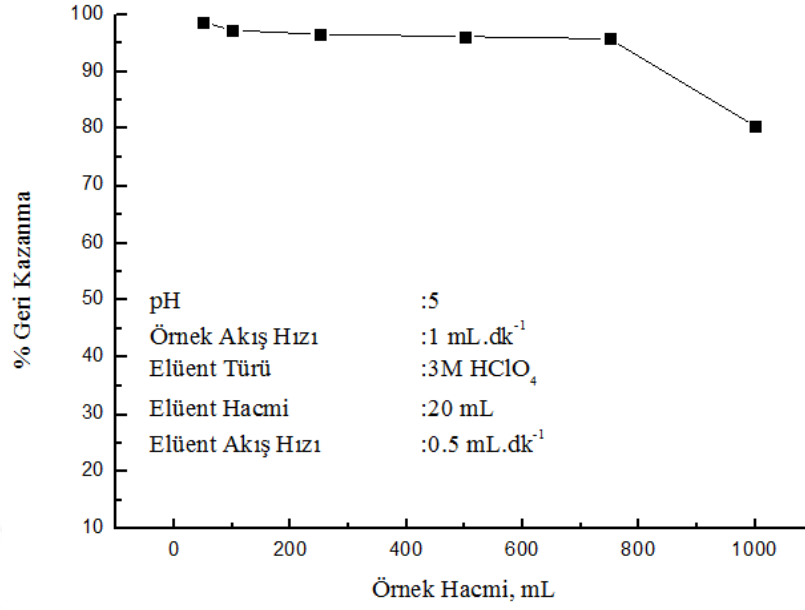
8.2.5. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Örnek Hacmi'nin Etkisi

Uranyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan farklı hacimlerde 1 ppm uranyum içeren model çözeltiler NaCH₃COO/CH₃COOH tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M HClO₄ ile 0.5 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 8.5'de verilmiştir. Uranyumun geri kazanımı için 750 mL örnek hacmi değerine kadar kantitatif değerler elde edildi. Zenginleştirme faktörü 37.5 olarak belirlendi.

Tablo 8.5. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi

Örnek Hacmi mL	50	100	250	500	750	1000
%Geri Kazanım	98.6	97.2	96.5	96.1	95.7	80.4
	±1.2	±1.3	±0.7	±0.7	±1.7	±3.0

N=3



Şekil 8.18. Yüzey baskılı polimerin uranyum geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi

8.2.6. Uranyumun Geri Kazanımı Üzerine Matriks Etkisi

Sentetik Deniz Suyu (SDS) hazırlanması ve aynı anda içerdiği iyonların konsantrasyonu aşağıdaki gibidir.

1 litre suda 23.479 g NaCl, 4.981 g MgCl₂, 3.917 g Na₂SO₄, 1.102 g CaCl₂, 0.664 g KCl, 0.192 g NaHCO₃, 0.096g KBr, 0.026 g H₃BO₃, 0,024 g SrCl₂, 0.03 g NaF çözünerek hazırlandı. SDS çözeltisi aşağıdaki oranlarda iyonlar içermektedir;

Na ⁺ :10569 mg.L ⁻¹	K ⁺ :379 mg.L ⁻¹	Mg ²⁺ :1270 mg.L ⁻¹
Ca ²⁺ :397 mg.L ⁻¹	Sr ²⁺ :13 mg.L ⁻¹	Cl :18990 mg.L ⁻¹
SO ₄ ²⁻ :2648 mg.L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ :139 mg.L ⁻¹	Br ⁻ :65.5 mg.L ⁻¹
BO ₂ ¹⁻ :18 mg.L ⁻¹	F ⁻ :14 mg.L ⁻¹	

Uranyumun geri kazanımına matriks bileşenlerinin etkisini incelemek amacı yukarıda bileşimi verilen sentetik deniz suyu (S.D.S.) kullanılarak 100 mL hacimde 1ppm uranyum içeren model çözeltiler hazırlandı ve NaCH₃COO/CH₃COOH tampon çözeltisi kullanılarak pH:5'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 3 M HClO₄ ile 0.5 mL.dk⁻¹ akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. Geri kazanım değeri Tablo 8.6'da verilmiştir.

Tablo 8.6. Yüzey baskılı polimerin uranyumun geri kazanımı üzerine sentetik deniz suyu (S.D.S.) matriksinin etkisi

Matriks Bileşimi	S.D.S
%Geri Kazanım	97.7±0.3

N=3

8.2.7. Gözlenebilme Sınırı

Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra, geliştirilen gözlenebilme sınırını incelemek amacıyla hazırlanan 750 mL'lik model çözeltiler, yüzey baskılı polimer dolgulu kolondan geçirilip zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.7'de görülmektedir. Gözlenebilme sınırı değerleri $x = \bar{x}_{k\ddot{o}r} + 3SD_{k\ddot{o}r}$ formülü zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı.

Tablo 8.7. Gözlenebilme sınırını (DL)

Analit	DL, $(X_{ort} + 3SD)/ZF \mu\text{g.L}^{-1}$	N
U (IV)	1.03	21

8.2.8. Örnek Uygulama

Karadeniz Zonguldak Bölgesinden, Marmara Denizi İzmit Bölgesinden örnek alma kurallarına uygun olarak alınıp asitlendirilen deniz suyu örnekleri, membran filtre ile filtre edildikten sonra uranyumun ayırma ve zenginleştirilmesi gerçekleştirildi ve tayini yapıldı. Bu amaçla 750 mL hacminde 4 paralel çalışma yapıldı ve yöntemin geri kazanım değerleri belirlendi. Tablo 8.8’de gösterilmiştir.

Tablo 8.8. Su örneklerinde uranyum tayini ve geri kazanım değerleri

Örnek	Analit	Eklenen $\mu\text{g.L}^{-1}$	Bulunan $\mu\text{g.L}^{-1}$	%G.K.
Karadeniz	-	-	1.63±0.3	-
Zonguldak Bölgesi	U(VI)	20	19.69±0.37	98.2±1.8
Deniz Suyu		40	40.46±0.64	97.1±2.4
Marmara Denizi	-	-	2.82±0.12	-
İzmit Bölgesi	U(VI)	20	22.70±0.25	99.5±1.9
Deniz Suyu		40	42.24±0.91	98.5±2.0

N=3

8.2.9. SRM Analizi

TMDA 52.3, SRM numunesinden 50 mL 4 paralel alınarak optimum şartlarda zenginleştirme uygulandı. Elde edilen sonuçların sertifikalı değerlerle karşılaştırması Tablo 8.9’da verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere U(VI) elementi için bulunan değerle sertifikalı değer uyum içindedir ve geri kazanma değeri % 97.2 olarak bulunmuştur.

Tablo 8.9. SRM analiz sonuçları

Analit	Metal Derişimi ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		
	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer*	
	TMDA 52.3	TMDA 52.3	% GK
U (VI)	22.7	22.05± 1.50	%97.2

*%95 Güvenle, $(\bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}})$, N=3

8.2.10. Tekrarlanabilirlik

50 mL’lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre modifiye edilmiş yün dolgulu kolondan geçirilerek yöntemin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Sonuçlar Tablo 8.10’da görülmektedir.

Tablo 8.10. Yöntemin Tekrarlanabilirliği

Analit	% BSS*
U(VI)	0.87

*Bağıl Standart Sapma, N=7

8.2.11. Kapasite Çalışması

U(VI) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

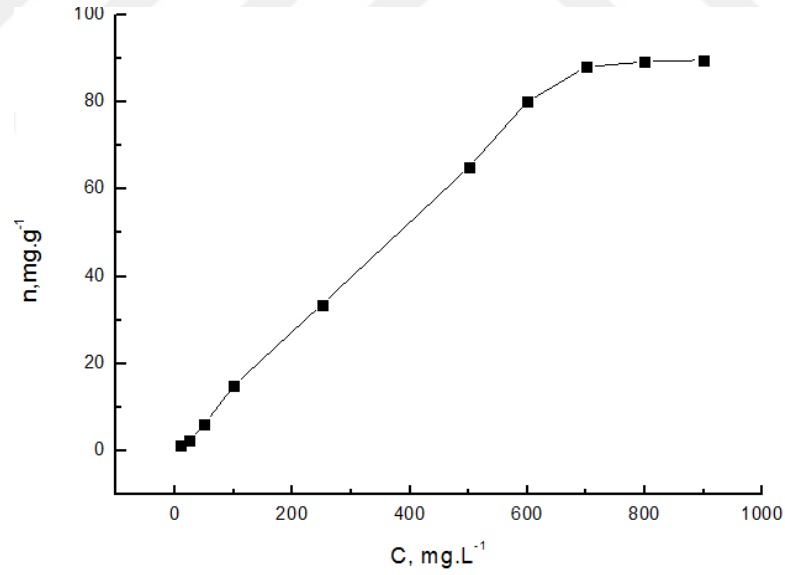
50 mL lik çözeltideki elementin artan derişimlerine göre 1 g reçinenin şelatlaştırdığı U(VI) miktarı Tablo 8.11’de görölmektedir.

Tablo 8.11. Reçinenin gram başına şelatlaştırdığı U(VI) miktarı.

C, mg.L ⁻¹	10	25	50	100	250	500	600	700	800	900
n ±SD,	1.4	2.5	6.14	12.0	33.7	65.0	77.0	88.1	88.1	89.5
mg.g ⁻¹	±0.1	±0.2	±0.1	±1.3	±3.0	±1.3	±2.7	±2.8	±3.1	±1.2

N=3

U(VI) için çalışılan adsorpsiyon izotermi Şekil 8.19’da görölmektedir.

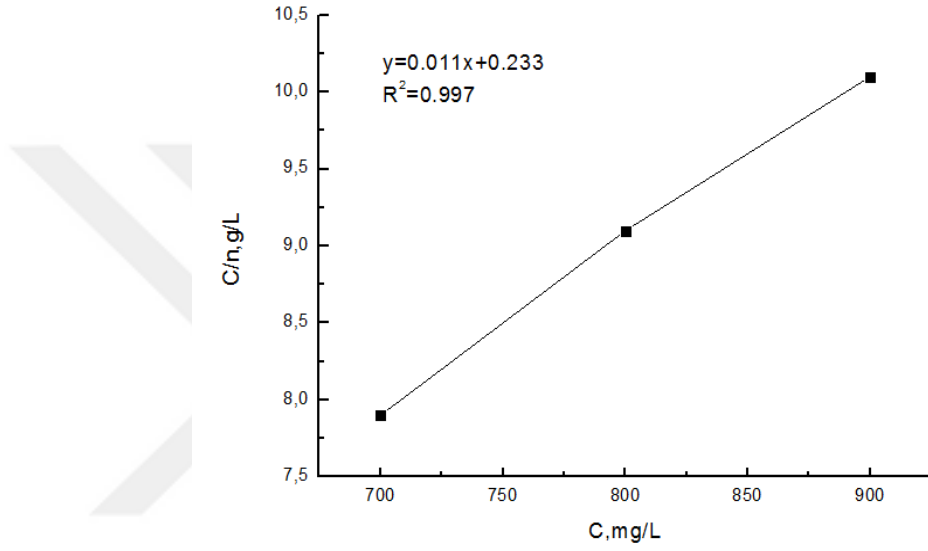


Şekil 8.19. U(VI) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

Grafik Langmuir izotermiyle uyumludur. Langmuir doğrusu Şekil 8.20’de ve U(VI) metalinin artan derişimine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları Tablo 8.12’de gösterilmiştir;

Tablo 8.12. U(VI) metalinin artan derişimine karşı reçinede adsorplanmayan miktarları.

C, mg.L⁻¹	700	800	900
C/n, g.L⁻¹	7.9	9.1	10.1



Şekil 8.20. U(VI) metali için Langmuir doğrusu

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

Adsorpsiyon kapasitesi $n_m = 1/b$, $n_m = 1/0,011 = 90.9 \text{ mg.g}^{-1}$

Bağlanma denge sabiti $K = 0.055 \text{ L.mg}^{-1}$

9. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasında baskılı olan imprinted ve baskılı olmayan nonimprinted polimer sentezlendi.

Sentezlenen bileşikler FT-IR spektrometri kullanılarak karakterize edildi ve yüzey morfolojisi için SEM görüntüleri alındı.

Yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen baskılı polimerin uranyum zenginleştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanımı araştırıldı ve bu amaçla gerekli parametreler incelenerek optimize edildi. Optimum şartlar Tablo 9.1’de verildi.

Tablo 9.1. Geliştirilen yöntem için belirlenen optimum deneysel parametreler

Parametre	Aşılınmış kopolimer
pH	5
Örnek Akış Hızı	1 mL.dk ⁻¹
Elüent Akış Hızı	0.5mL.dk ⁻¹
Elüent Türü	3M HClO ₄
Elüent Hacmi	20 mL
Örnek Hacmi	750 mL

Optimum parametreler belirlendikten sonra baskılı olmayan non imprinted polimere uygulandı ve geri kazanma değeri 75.3 ± 1.3 olarak bulundu. Bu ise baskılanmanın net olarak etkisini göstermektedir.

Sentezlenen polimerin analitik parametreleri belirlenerek Tablo 9.2’ de verildi.

Tablo 9.2. Analitik performanslar

PARAMETRE	Aşılanmış kopolimer
Adsorpsiyon kapasitesi	90.9
Zenginleştirme faktörü	37.5
Gözlenebilme sınırı	1.03
Matriks etkisi	SDS

Sentezlenen polimer ile geliştirilen metodun analitik performanslarına bakıldığında Tablo 9.3'de de görüldüğü üzere literatürde yapılan bazı çalışmalara göre oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve düşük gözlenebilme sınırı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca optimum şartlarda metodun yoğun matriks içeren deniz suyu ortamından etkilenmediği görüldü. Geliştirilen yöntem iki farklı deniz suyu örneklerine başarıyla uygulanarak yöntemin doğruluğu yine SRM analiziyle (TMDA 52.3) gerçekleştirildi.

Tablo 9.3.Literatürde mevcut değerlerle karşılaştırma

Adsorban	Gözlenebilme sınırı($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Adsorpsiyon Kapasitesi(mg.g^{-1})	
Aktif Karbon	5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	18.35 mg.g^{-1}	[52]
5,7-Diklorokinolin-8-ol, 4-vinil piridin ile hazırlanan uranyum imprinted polimeri	5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	34.05 mg.g^{-1}	[53]
Yün-graft-amidoksim	-	59.35 mg.g^{-1}	[54]
Poliüretan köpük	5.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	-	[55]
Isonitroso-4-methyl-2- pentanone impregne edilmiş Amberlite XAD-4	0.41 $\mu\text{g.L}^{-1}$	18.69 mg.g^{-1}	[56]
Yüzey baskılı koyun yünü	1.03 $\mu\text{g.L}^{-1}$	90.9 mg.g^{-1}	Bu çalışma

Sonuç olarak bu çalışmada uranyumun zenginleştirilmesi için yüksek seçiciliğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirildi. Bu çalışma ile literatüre, yüksek seçiciliğe sahip bir adsorban sentezlenerek yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi ve yüzey baskılı polimerler konusunda da katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Hazer, O., Yeni Şelat Yapıcı Reçine Sentezleri Ve Uranyum Zenginleştirmesinde Uygulanması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
2. Turan, Ş., Şelat Yapıcı Polimer Ve Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2013.
3. Peltek M., Platin İyon Baskılı Polimer Sentezi Ve Elektronik Atıklarda Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2017.
4. Roldan, P.S., Alcântara, I.L., “Padilha, C.C.F., Padilha, P.M., Determination Of Copper, Iron, Nickel And Zinc In Gasoline By Faas After Sorption And Preconcentration On Silica Modified With 2-Aminotiazole Groups”, Fuel, 84, 305 309, 2005.
5. Köse, P., Uranil Baskılı Poli(Pirolobenzoakrilamid-Co-Metakrilik Asit-Co-Divinil Benzen) PMDU Polimerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Uranyum Zenginleştirmede Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2008.
6. Saçak M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2010
7. Fırat E. E., Graft Copolymerization Of p-Biphenyloxycarbonylphenyl Acrylate And p-Biphenyloxycarbonylphenyl Methacrylate Onto Isotactic Polypropylene, Yüksek Lisans, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, 2014.
8. Akdeniz., S., Aşı Kopolimerizasyonla Poliester Liflerin Asidik Ve Bazik Fonksiyonel Gruplarla Fonksiyonlandırılması Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2010.
9. Çılgı, G., Bazı Uranyum Tuzlarının Farklı Ortamlarda Termal Bozunma Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2012.
10. İncili, G., Yatağan Termik Santrali Kül Dağındaki Uranyumun Kül Ve Topraktaki Davranışının Ve Yeraltı Sularına Geçişinin Deriştirilerek İncelenmesi, Doktora Tezi, Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 2013.

11. Camtakan, Z., Magnezyum Oksit Nanokristallerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Uranyumun Gideriminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2009
12. Zararsız, S., Uranyum, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu, Rapor, Ankara, 2005
13. nukleerakademi.org/turkiye-uranyum-ve-toryum-yataklari/, Nisan, 2018.
14. Totur, D., Hemimisel Kaplı Alumina/SDS Kullanarak Toprak Örneklerinden Uranyumun Ayrılması Ve Önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2013.
15. Tuncay, A., Bakır, Kurşun Ve Bizmut'un Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayinleri Öncesi Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2012.
16. Poyraz, P., Mezopor Silika Partiküller İle Metal İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2016.
17. Akalın, Ç., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Ponceau 4R Ve Sudan Orange G Boyalarının Zenginleştirilmesi Ve Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi, Nevşehir, 2012.
18. Yılmaz, V., Yeni Baskılı Polimer Ve Şelat Yapıcı Reçineler Kullanarak Bazı Eser Elementlerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2011.
19. Yıldız, Ö., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zenginleştirildikten Sonra Bazı Eser Elementlerin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 2011.
20. Saygı, K., Katı Faz Ekstraksiyonu Ve Birlikte Çöktürme ile Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi Ve Türlendirilmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2010.
21. Eşer, S., Salinivibrio Sharmensis Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cd(II) ve Ni(II) İyonlarının FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2012.

22. Göktaş, M., Tersinir Katımlı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu Ve Halka Açılma Polimerizasyonu İle Aynı Anda Ve Tek Basamakta Gerçekleştirilen Üç Kollu Blok Kopolimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Kars, 2010.
23. Saçak M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2010
24. Görgeç, V. A., Farklı Renklerdeki Kompomerlerin Polimerizasyonu Sonrasında Açığa Çıkan Artık Monomer Miktarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
25. Erdemir, S., Schiff Bazı Ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu Ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007.
26. Tez, M. P., İletken Polimer Nanokompozit Yapılarında Elektrolit Türü Ve Konsantrasyonunun Polimerleşmeye Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Niğde, 2015.
27. Çakar, F., Çeşitli Polimer-Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi, Viskozite Ve İletkenlik Metodlarıyla Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2011.
28. Yanatma, S., Kontrollü Polimerizasyon Yöntemiyle Organik / Anorganik Polimerik Kompozit Malzemelerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
29. Soykan U., Graft Copolymerization Of p-Benzophenoneoxycarbonylphenyl Acrylate Onto High Density Polyethylene, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, 2013.
30. Akkuş B., Graft Copolymerization Of Styrene Onto Natural Rubber Via Emulsion Polymerization, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2015.
31. Canpolat İ., Graft Copolymerization Onto Chicken Feather Keratin, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2013.
32. Özpınar C., Yün Üzerine Bazı Akrilatlarla Graft Kopolimerizasyon, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2008.

33. M. Monier, D.M. Ayad, A.A. Sarhan, Adsorption Of Cu(II), Hg(II), And Ni(II) İons By Modified Natural Wool Chelating Fibers, Journal Of Hazardous Materials 176 (2010) 348–355.
34. Yolcu, Z., Vinil Grubu İçeren Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Bazı Polimerlerinin Metal İyon Baskılama Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Samsun, 2011.
35. M. Monier, D.A. Abdel-Latif, Hassan A. Mohammed, et al, Synthesis and characterization of uranyl ion-imprinted microspheres based on amidoximated modified alginate, International Journal of Biological Macromolecules 75 (2015) 354–363.
36. Yılmaz, V., Yeni Baskılı Polimer Ve Şelat Yapıcı Reçineler Kullanarak Bazı Eser Elementlerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Tayin, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2011.
37. Kırışık, D., Bazı Dioksin/Furan Ve Dioksin Benzeri Bileşiklerin Bazı Sentetik Ve Doğal Adsorbanlarla Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2014.
38. Akçay, E., Yün Üzerine Akrilatların Graft Kopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2002.
39. Işıktaş, H., Geri Kazanılan Yünlerden Elde Edilen Kumaşların Islak Haldeki Konfor Özellikleri Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2009.
40. Gür, S., Tekstilde Yüzey Ve Yapı Oluşturma Yöntemi Olarak; Keçeleştirme, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2008.
41. Demir, T., Tavuk Tüyü Kullanılarak Keratinaz Üretiminin Laboratuvar Ölçeğinde Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2014.
42. Yüce, İ., Poliester/Yün İplik Karışımlarının Boyanması, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2010.
43. Erdoğan, Ü., Yün Lifleri İçin Alternatif Ağartma Yöntemlerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2015.
44. <http://biyokure.org/uv-gorunur-bolgespektroskopisi/5276/>, Nisan, 2018.

45. Bektaşoğlu, E., Ligand Değişimine Dayanan Dimetoat Baskılı Polimerlerin Katı Faz Ekstraksiyonu ve Potansiyometrik Sensör Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2011.
46. Açıkgöz, Ş., Su Örneklerinde Organik Reaktifler Ve UV-VIS Spektrofotometre Kullanarak Metal Tayini İçin Bir Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (Dİlme) Yöntemi Geliştirme, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2014.
47. Skoog, Holler, Nieman, Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık.
48. <http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/49147/39037/enstr%C3%BCmantal-uv-v%C4%B1s.pdf>, Nisan, 2018
49. https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/7906/mod_resource/content/0/5.%20hafta.pdf, Nisan, 2018.
50. Yumuşakbaş, H., Malatyanın Farklı Yörelerinde Yetiştirilen Bazı Kırmızı Renkli Meyvelerin Mineral Madde Miktarlarının ICP (İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma) İle Tayini Ve Yöntemin Validasyonu Üzerine Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2013.
51. Khan, M. H., Warwick, P., Evans, N., Spectrophotometric Determination Of Uranium With Arsenazo-III İn Perchloric Acid, *Chemosphere*, 63, 1165-1169, 2006.
52. Starvin, A.M., Rao, T.P., Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon, *Talanta*, 63, 225-232, 2004.
53. Metilda P., Mary Gladis J., Prasada Rao T., 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, 2004.
54. Zhonglong Yin., Jie Xiong., Min Chen., Sheng Hu., Haiming Cheng., Recovery Of Uranium(VI) From Aqueous Solution By Amidoxime Functionalized Wool Fibersj *Radioanal Nucl Chem* (2016)307:1471–1479.
55. Carvalho, M. S., M. L. F. Domingues, J. L. Mantovano, and E. Q. S. Filho. 1998. Uranium determination at ppb levels by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53: 1945–49. doi:10.1016/s0584-8547(98)00225-0

56. Sandesh, R. Tetgurea, Bharat C. Choudharya, Dipak J. Garoleab, Amulrao U. Borsea, Arun D. Sawantc, Surendra Prasad, Novel extractant impregnated resin for preconcentration and determination of uranium from environmental samples, *Microchemical Journal*, 442-451, 2017



ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Ankara’da doğan Gonca KARAYEL, öğrenimini sırasıyla Hacı Sabancı İlköğretim Okulu ve Aktepe (Süper) Lisesi’nde tamamlamıştır. 2008 yılında başladığı Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2013 yılında bitirmiştir. 2015 yılında TÜİK Ankara Bölge Müdürlüğünde çalışmaya başlamıştır.

2014 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Doç.Dr. Orhan HAZER danışmanlığında hazırladığı “Yüzey Baskılı Doğal Polimerlerle Uranyumun Zenginleştirilmesi Ve Tayini ” başlıklı tezi ile 2018 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres : Ankara/Keçiören

Tel :05530639449

E-posta: gnckryl@gmail.com