

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

TORYUMA SEÇİCİ İYON BASKILI POLİMERİN

HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Simge DANACI

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Meral Eral

Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 622.01.02

Sunuş Tarihi : 07.11.2013

**Bornova-İZMİR
2013**

Simge DANACI tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan ‘**Toryuma Seçici İyon Baskılı Polimerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**’ başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 07/11/2013 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı :
Raportör Üye :
Üye :

ÖZET

TORYUMA SEÇİCİ İYON BASKILI POLİMERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

DANACI, Simge

Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof Dr. Meral ERAL

Kasım 2013, 53 sayfa

Toryum önemli bir enerji kaynağı olmasının yanı sıra; kirletilmiş sularda, endüstriyel atıklarda çevre kirliliğine sebep olması nedeniyle insan sağlığına tehdit oluşturmaktadır. Toryum ve uranyum gibi radyonüklidlerin geri kazanımı önemli bir çalışma alanıdır. Radyonüklidlerin sulu çözeltilerden geri kazanılması ve seçici ön deriştirme yapılması için, iyon baskılı polimerler etkili bir çözüm sağlamaktadır.

İyon baskılanmış polimerler, yıkama ile uzaklaştırılmış iyonu yeniden bağlama özelliğine sahip, inorganik iyonlar varlığında seçicilik gösteren, nano-gözenekli polimerik malzemeler olarak tanımlanır. Fonksiyonel monomer veya monomerlerin, çapraz bağlayıcı varlığında tayin edilecek iyon (hedef molekül) etrafında polimerleştirilmesi ile elde edilir. İyon baskılanmış polimerler, katı faz ekstraksiyonu, membranlar ve sensörler olarak kullanım alanı bulmuştur.

İyonik baskılamada; metil metakrilat monomer (MMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcı ajan ve 2-tenoiltrifloro aseton (TTA)-toryum iyonu kompleksi kalıp molekül olarak kullanılarak; toryum iyonunu seçimli olarak bağlayabilen iyon baskılı polimerler hazırlanmıştır. Moleküler baskılama çalışmalarında, monomer: taslak molekül oranı 4:1 olarak çalışılmıştır.

Bu çalışmada, adsorban olarak sentezlenen toryum (IV) iyonu baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimeri iki farklı yöntemle, üç adımda sentezlenmiş ve toryum iyonu adsorpsiyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir. Hedef iyon, adsorbandan uzaklaştırılarak geri bağlama çalışmaları yapılmıştır. Toryumun nitrat ve klorür formu ile yapılan deneylerden, toryum iyonu adsorpsiyonunun anyondan bağımsız olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları ICP-OES ile analiz edilmiştir. Adsorpsiyon için uygun koşullar; pH 4'de ve 15 dakikalık çalkalama süresinde elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen adsorpsiyon verimi %92 olarak bulunmuştur. Toryum için yüksek seçicilik gösteren adsorbanların toryumun sulu çözeltilerden geri kazanılmasında kullanılabilirliği incelenmiştir. Sentezlenen polimer TGA ve FT-IR ile karakterize edilmiş, BET yüzey alanları incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Toryum, Adsorpsiyon, İyon Baskılı Polimerler(IIPs)

ABSTRACT**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
SELECTIVE THORIUM-ION IMPRINTED POLYMER**

DANACI, Simge

M.Sc in Institute of Nuclear Sciences

Supervisor: Prof Dr. Meral ERAL

November 2013, 53 pages

Thorium is an important source of energy, as well as it caused to contaminated water in industry, as well as human health is affected by industrial waste due to environmental pollution. The recovery of radionuclides, such as thorium, uranium, is a major field of study. Ion-imprinted polymers provide an effective solution for the selective recovery and pre-concentration of radionuclides from the waste waters.

Ion imprinted polymers (IIPs), defined as nano-porous polymeric materials which is enable to binding ions as well as selectivity in the presence of inorganic ions. In the presence of the functional monomer or monomers and cross link ion was polymerized via bulk polymerization method. Ion imprinted polymers is used for the solid-phase extraction (SPE) membranes and chemical sensors.

Ion imprinted polymer (IIP) material was prepared in two steps: (i) by forming complex of thorium imprint ion with thenoyl trifluoro acetone (TTA) and (ii) by thermally copolymerizing them with methyl methacrylate (MMA) as the functional monomer and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as the cross-linking monomer in presence of benzoyl peroxide(BP) as initiator and 2-methoxy ethanol as porogen. The IIP material formed was subsequently leached with 50% (v/v) HCl to obtain leached materials which then rebind thorium ions selectively from aqueous solutions.

In this study, thorium (IV) ion imprinted polymeric particles P(MMA-co-EGDMA) has been synthesized as an adsorbent. Two different methods were used for this study. Thorium ion adsorption was investigated in 3 steps. Ion binding studies were carried out by removing the thorium ions from the polymeric particles. Experiments with thorium nitrate and chloride form, have shown that the adsorption of thorium ion is independent their anion forms. As well as, optimum adsorption conditions were determined at pH 4. Adsorption studies were carried out by ICP-OES. Adsorption efficiency was 92% with 15 minutes shaking time. Due to high selectivity shown by this new material for thorium ions, it has been successfully employed for the selective separation and preconcentration of thorium ions from aqueous systems. Extensive characterizations of IIP (both unleached and leached) were done using TGA, IR and BET-surface area and pore size analysis.

Keywords: Thorium, Adsorption, Ion imprinted polymers(IIPs)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında değerli bilgi birikiminden ve önerilerinden yararlandığım, yüksek lisans eğitimim süresince desteğini esirgemeyen ve rehberliği ile bana yol gösteren değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Meral ERAL' e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmamın başlangıcından itibaren değerli bilgi ve önerileri ile çalışmama büyük katkılarda bulunan değerli hocam Uzman Dr Şenol SERT' e içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca denemelerimi yapma olanağı sağlayan Nükleer Bilimler Enstitüsü ve Nükleer Teknoloji Anabilim dalına teşekkür ederim.

Gerekli analizlere imkân sağlayan Kimya Bölümüne ve özellikle Kimya Bölüm Başkanı değerli hocam Prof. Dr. Mehmet BALCAN' a ve Dr. Ar. Gör. Yeliz YILDIRIM' a teşekkür ederim.

Sevgi ve desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Simge DANACI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	4
2.1 Toryum	4
2.1.1 Doğada bulunuşu	4
2.1.2 Metalik toryum ve fiziksel özellikleri	4
2.1.3 Toryumun çözeltili kimyası ve bileşikleri	6
2.1.4 Toryumun nükleer özellikleri	9
2.1.5 Toryum bileşiklerinin solvent ekstraksiyonu	11

İÇİNDEKİLER (devam)

2.2 Molekül Baskılı Polimerler	13
2.2.1 Molekül baskılı polimerlerin temel bileşenleri	14
2.2.2 Molekül baskılı polimerin sentez yöntemi	19
2.2.3 Molekül baskılı polimerin sentez mekanizması	20
3 MATERYAL-YÖNTEM	23
3.1 Kimyasallar	23
3.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri	24
3.2.1 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi	24
3.2.2 Fourier transform infrared spektroskopisi	24
3.2.3 Yüzey alanı ölçümü	24
3.2.4 Termogravimetrik Analiz	30
3.3 İyon baskılı polimerin P(MMA-co-EGDMA) sentezi	32
3.4 İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerinden hedef iyonun uzaklaştırılması	35
3.5 Toryum iyonunun iyon baskılı P(MMA-co-EGDMA)'a geri bağlama çalışmaları	35
4 BULGULAR VE TARTIŞMA	36

İÇİNDEKİLER (devam)

4.1 İyon Baskılı P(MMA-co-EGDMA) Polimerin Karakterizasyonu.....	36
4.2 İyon Baskılı P(MMA-co-EGDMA) Polimerin Sentezi	40
4.3 İyon Baskılı P(MMA-co-EGDMA) Polimerinden Hedef İyonun Uzaklaştırılması	41
4.4 Toryum İyonunun İyon Baskılı P(MMA-co-EGDMA)'e Geri Bağlama Çalışmaları.....	42
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Th 232'nin radyoaktif bozunma şeması	10
2.2 2-Tenoiltrifloro aseton molekül yapısı	12
2.3 Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi.....	13
2.4 Molekül baskılamada kullanılan bazı monomerlerin yapıları	15
2.5 Çapraz bağlayıcılar	16
2.6 Başlatıcılar	19
2.7 Radikalik katılma polimerleşmesi şematik gösterimi.....	21
2.8 Monomerinin polimerleşme şeması.....	22
3.1 ICP OES sistemi şematik gösterimi.....	25
3.2 ICP plazma düzeneğinin şematik gösterimi	26
3.3 FT-IR şematik gösterimi.....	27
3.4 Yüzey alanı analizi şematik gösterimi.....	29
3.5 Standart adsorpsiyon izotermi.....	30
3.6 Temsili TG ve DTG eğrileri	31
3.7 (Th-TTA ₄) kompleks yapısı.....	33
3.8 Bulk polimerleşmesi deney düzeneği	34
3.9 Çöktürme polimerleşmesi deney düzeneği.....	35
4.1 P(MMA-co-EGDMA) polimerinin IR spektrumu.....	36
4.2 İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerinin IR spektrumu.....	37
4.3 Bulk P(MMA-co-EGDMA) polimerinin TGA ve DTG eğrileri	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.4 Toz P(MMA-co-EGDMA) polimerinin TGA ve DTG eğrileri	39
4.5 % Organik faz - pH grafiği.....	40
4.6 Adsorpsiyon verimine pH'nin etkisi	42
4.7 Çalkalama süresinin adsorpsiyon verimine etkisi	43
4.8 Farklı anyon türleri için % adsorpsiyonun pH ile değişimi	44
4.9 Seçicilik- % adsorpsiyon grafiği	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Metalik toryumun fiziksel özellikleri	5
2.2 Solvent ekstraksiyonu ile uranyum ayırmada kullanılan çözücüler	12
3.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	23
3.2 İyon baskılı polimerinin sentezinde kullanılan kimyasal tablosu.....	32
4.1 Bulk ve toz polimerler için nitrojen adsorpsiyon verileri.....	37
4.2 Sentez yöntemlerinin verimleri	41
4.3 Sentez yöntemlerinin yüzdeleri	41
4.4 Farklı anyon türleri için % adsorpsiyon - pH ilişkisi.....	44

1 GİRİŞ

Türkiye, gelişmekte olan ve enerji ihtiyacı sürekli olarak artmakta olan bir ülkedir. Artan enerji ihtiyacı karşısında ortaya çıkan seçeneklerden birisi de nükleer enerjidir. Ülkenin geleneksel enerji kaynakları yeterli olmadığından, önemli ölçüde dışa bağımlılık yaratmaktadır. Bu durumda farklı enerji kaynaklarına yönelmek ve madenlerin verimli kullanılması ülkenin ekonomik olarak refahını sağlaması için bir gerekliliktir.

1959 yılı sonlarına doğru MTA tarafından havadan prospeksiyonla bulunan radyoaktif anomali üzerinde uranyum ve toryum için etütler yapılmış ve Sivrihisar ilçesinin kuzey batısında Kızılcaören, Karkın ve Okçu Köyleri arasında 15 km²'lik bir sahanın toryumun yanı sıra Nadir Toprak Elementleri (NTE) de içerdiği saptanmıştır. MTA tarafından yapılan çalışmalar sonunda 1977 yılında, "Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören Köyü Yakın Güneyi Bastnazit-Barit-Florit Kompleks Cevher Yatağı" Nihai Etüt Raporu hazırlanmıştır. Bu rapor sonuçlarına göre bölgedeki cevherin ortalama tenörü %0,2 ThO₂ olup, toplam rezerv 380.000 ton civarındadır (TAEK, 2012).

Toryum elementinin güç reaktörlerinde kullanılması, nükleer enerjinin kullanıma girdiği 1950'li yıllardan beri üzerinde düşünülen bir konudur. Nedeni, Toryumun dünya kabuğu içindeki bolluğu, uranyumun üç katı olmasıdır. Toryum atomları, fisyonu yatkın değildir. Oysa bu, nükleer güç reaktörleri için temel gereksinimdir. Ancak toryum-232'nin (bu elementin başlıca izotopu) belli bir miktarı bir nükleer reaktör kalbine konduğunda, hemen nötron soğurmaya başlar ve uranyum-233'e dönüşür. Bu izotop da, nükleer güç için en yaygın olarak kullanılan uranyum-235 gibi parçalanma zincir tepkimelerini destekler (Benedict et al., 2004).

Toryumun endüstriyel alandaki öneminden dolayı geri kazanımı ve dönüşümü önem kazanmaktadır. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, çözücü ekstraksiyonu, membranlar ile ayırma, ters ozmos ve adsorpsiyon teknikleri sulu

ortamlardan metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, çok eski yıllardan beri kullanılan, sulardan ve endüstriyel atık sularından renk, koku ve organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılan kolay uygulanabilir, önemli bir tekniktir.

1996 yılında yapılan bir çalışmada, akrilik fiber kullanılarak, sulu çözeltilerden toryum alım verimini etkileyen parametreleri incelenmiş ve optimum koşulları saptamıştır. Toryum alımına özellikle pH'nin, toryum konsantrasyonunun, etkileşim zamanının ve sıcaklığın etkisi olduğu gözlenmiştir. Optimum parametrelerin belirlenmesi ve uygulanması ile verim %90,8 olarak bulunmuştur (Kütahyalı, 1996).

2001 yılında yapılan çalışmada sulu çözeltilerden Th'un adsorpsiyonu, biyomateryallerden biri olan *Sarcotragusmuscarum* ile denendi. pH, iyon konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenip, izoterm ve kinetik çalışmaları ayrıca termodinamik özelliklerin sonuçları ile değerlendirilmiştir (Aslani et al., 2001).

2001 yılında yapılan farklı bir çalışmada ise poliakrilonitrilden yola çıkarak bir biyoadsorban olarak kullanılan fibroin üzerine Th' un immobilizasyonu incelenmiş ve PAN prosesininin fibroinlerin immobilizasyonu için uygun olduğu görülmüştür (Aslani et al., 2001).

Günümüzde ağır metallerin ve radyoaktif elementlerin ayrılması ve arıtılması konusunda birçok doğal absorban kullanıldığı gibi ayrılması istenen elementlere selektif absorbanlar da sentezlenmektedir.

Toryum, kirlenmiş sularda, endüstriyel atıklarda çevre kirliliğine sebep olmakta dolayısıyla insan sağlığına tehdit oluşturmaktadır. Radyonüklidlerin sulu çözeltilerden geri kazanılması veya seçici ön deriştirme yapılması için iyon baskılı polimerler etkili bir çözüm sağlamaktadır.

Molekül baskılı polimerler(molecular imprinted polymers, MIPs) ve iyon baskılı polimerler (ion imprinted polymers, IIPs); kırılğan, çözülmeyen makro

moleküllerdir. Boyutlarına bağlı olarak, MIP' ler binlerce veya yüzlerce bağlanma bölgesini taşıyabilir (biyolojik reseptörlerde bir veya birkaç tane).

Moleküler damgalı polimerlerin başlangıcı sayılan ilk çalışma Rus bilim adamı Polyakov tarafından yapılmıştır. Gerçekleştirilen araştırmada, jel yapıcı ajan olarak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kullanarak sodyum silikatı sulu ortamda polimerize etmiş ve ortama toluen ekleyerek, silika parçacıklarını kurutmuştur, sonuçta silikanın yüzeyinde eklenen tolüeni tanıyan bölgelerin oluştuğunu görmüştür (Alexander et al., 2006).

2005 yılında yapılan bir çalışmada, Th(IV) iyonu (N)-metakrilol-(L) glukomik asit (MAGA) ile kompleks haline getirilmiş ve (Poly(MAGA-EDMA) küreleri süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Th(IV) iyonu baskılı polimerler bir çok kez kullanılmalarına rağmen breakthrough kapasitelerinde düşme gözlemlenmemiştir (Buyuktiryaki et al.,2007).

2007 yılında yapılan bir diğer çalışmada, yeni bir fonksiyonel monomer olan N-(o-karboksifenil) maleamik asiti (CPMA) sentezlenmiştir ve spesifik yüzey-aşılı iyon baskılı polimerlerin (IIP) hazırlanması için seçilmiş toryum (IV) iyonu kullanılmıştır. İyon-baskılama işleminde, toryum (IV) karboksil grupları ile kompleks oluşturulmuş, daha sonra aşılı polimerleri içinde silis jel yüzeyine baskı edilmiştir. Baskılanmış Toryum (IV), HCl ile çıkarılmış, lde edilen baskılanmış partiküllerin mükemmel bir seçicilik ve hızlı kinetik süreç sergilediği görülmüştür (He et al., 2007).

Bu çalışmanın amacı, Th^{+4} iyonuna seçici iyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerinin sentezlenerek, toryum adsorpsiyonu için uygun koşulların belirlenmesi ve seçiciliğinin incelenmesidir.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Toryum

Toryum, 1828 yılında İsveçli Kimyacı “Berzelius” tarafından Norveç’ te Brevig yakınındaki Lövön adasında bulunan simdi “Thorite” denilen mineralin analizi esnasında keşfedilmiştir. Toryum ismi İskandinav Mitalojisindeki savaş tanrısı“Thor” a izafeten verilmiştir. Berzelius 1829 yılında ilk defa toryum metalini, toryum tetra klorürü sodyum ve potasyum ile metalo-termik olarak indirgeyerek elde etmiştir.

1860–1870 yıllarında Mendeleev, toryumun özelliklerini inceleyerek, bu elementi kendi tablosunda, tabiatta genellikle beraber bulunduğu nadir toprak elementleriyle aynı gruba koymuştur. Bugün ise toryum periyodik sistemde Aktinitler grubundadır. Nadir topraklar ise Lantanitler grubunu oluştururlar(Akar ve Özmerih,1975).

2.1.1 Doğada bulunuşu

Yer kabuğunda milyonda 10- 15 oranında toryum ihtiva ettiği tahmin edilmektedir. Birçok minerallerde, nadir topraklarla birleşmiş halde bulunur ve çok defa da Titan, Neobyum, Tantal ve Uranyumla beraber rastlanır. Toryum elde edilmesinde en ekonomik mineral monazittir. Monazitin toryum oksit ThO_2 muhtevası, değişik yerlerdeki minerallerde % 1 ile %20 arasında değişir. Fakat ticari monazit %3-9 ThO_2 ihtiva eder ve buna ilaveten %45-65 nadir toprakları ihtiva eder (Ün, 1968).

2.1.2 Metalik toryum ve fiziksel özellikleri (Benedict et al, 1981)

Toryum, tabiatta bulunan radyoaktif elementlerden biridir. Tabiatta yedi izotopu vardır (Th 227, Th228, Th229, Th 230, Th231, Th232, Th234), ve sekizinci izotopun (Th 235) mevcut olduğu sonucuna varılmıştır. En bol bulunan izotopu Th232’dir.

Taze kesilmiş yüzeyi beyazdır, fakat havada okside olarak koyu gri bir renk alır. Metalin sertliği tavllanmış bakırınki kadardır. İşlenebilen bir metaldir, tel haline gelebilir ve soğukta işlenebilir. Yüzeyde merkezlenmiş kübik sistemde kristalleşir.

Metalik toryum sudan ve alkalilerden belirli şekilde etkilenmez. Sülfat, nitrat ve klorür asitlerle yavaş reaksiyon vererek çözünen tuzlar teşkil eder. Eser miktarda florür varlığında nitrat asidinin metale tesiri daha hızlı olur. Toz halindeki metal havada kolay yanar. Klor, brom, iyot, metale 450 °C'nin yukarısında ve ThX_4 genel formülünde halojenürler teşkil etmek üzere tesir ederler. 600- 650 °C'nin yukarısında hidrojen ve azot, hidrür ve Th_3N_4 ve ThN formülünde nitrürler vermek üzere tesir ederler. Kükürt ve hidrojen sülfür de, yüksek sıcaklıklarda ThS ve Th_2S_3 bileşiminde sülfürler teşkil ederler.

Metalik toryum, metalik alüminyum ve magnezyum kadar aktif bir indirgendir. Metalik toryumun fiziksel özellikleri Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Metalik toryumun fiziksel özellikleri

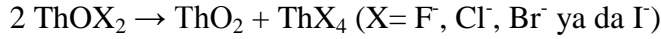
Özellikler	Değerler
Atom numarası	90
Atom ağırlığı, akb	232,0381
Erime noktası, °C	1750
Kaynama noktası, C	4790
Yoğunluk, g/cc 300K	11,724
Atomik yarıçap, A°	1,8
Kovalent yarıçap, A°	1,65
İyonik yarıçap, S	0,972
Elektronik konfigürasyon, temel düzey	6d2 7s2
İyonizasyon potansiyelleri, eV	
1.	6,080
2.	11,504
3.	20,003

2.1.3 Toryumun çözeltili kimyası ve bileşikleri (Benedict et al., 1981)

Toryumun bazı oksit asitlerle oluşturduğu tetravalent yapısı oldukça kararlıdır. Diğer değerlikli halleri çok nadirdir. Çözeltileri toryum hidroksit veya basit toryum karbonatların uygun asitleri ile hazırlanır.

Anhidrit toryum sülfat suda 0 °C' de ağırlıkça %20 dolayında çözünse de çözelti yarı kararlıdır ve bekletildiğinde hidratlar çöker. Yüksek sıcaklıkta kararlı çözeltilerin serbest sülfürik asit bulundurulması gerekir.

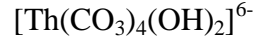
Toryum nitrat çözeltisine çözünen bir florür eklendiğinde hidrate toryum florit elde edilir. Ortama florür iyonları ile kompleks yapan alüminyum nitrat eklenerek çökme engellenebilir. Bu işlem Thorex prosesi adıyla bilinen, toryumun TBP ile ekstraksiyonunda oldukça önemlidir. Kararlı olmayan toryum oksiklorür, disproporsiyona uğrayarak oksit ve halojenür oluşturur.



Toryum hidroksit ($\text{Th}(\text{OH})_4$), toryum tuzlarına, alkali hidroksitler eklenerek elde edilir. Toryum tuzu çözeltisine % 30'luk hidrojen peroksit eklendiğinde, toryum peroksit (Th_2O_7) çöker. Toryum ve uranyum, bu koşullarda çökelek oluşturan birkaç katyondan ikisidir. Toryumun bu özelliğinden saflaştırma işlemlerinde yararlanır.

Zayıf asitlikteki toryum nitrat veya toryum sülfat çözeltilerine fosfat iyonu eklendiğinde toryum fosfat çökeleği oluşur. $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4(\text{k})$, derişik sülfrik ve fosforik asitte çözünür.

Toryum tuzu çözeltisine alkali karbonatlar eklenirse, farklı bileşimlerde bazik toryum karbonat çöker. Toryum karbonat da, uranil karbonat gibi derişik karbonatlı ortamda kompleks oluşturarak çözünür. Bu koşullarda oluşan kompleks iyon,



Toryum nitrattan yola çıkarak toryumdioksit hazırlanmasında ara basamak olarak toryum okzalattı çöktürülür. $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ çökeleği derişik nitrik asit ve sodyum okzalatta çözünür.

Bileşikleri:

Toryum iyonu renksizdir. Toryum tuzları suda hidrolize uğrarlar, fakat çözelti çok seyreltik olmadıkça bir hidroksit ve bazik tuz çökmesi gözlenmez. Düşük asiditedeki çözeltilerde toryum, ThO^{2+} , $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ ve muhtemelen Polinükleer Kompleks İyonlar halinde bulunur. Kompleks tuzların yapıları belirli değildir ve kompleks flüorürler Pentaflüorotorat ThF_5^- gibi anyonları ihtiva edebilirler.

Toryum karbonatlar:

Toryum çözeltisine sodyum veya amonyum karbonat ilave edildiği zaman, $\text{ThOCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde bir bazik karbonat çöker. Alkali karbonatın aşırısı bunu $\text{Na}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ veya $(\text{NH}_4)_2[\text{Th}(\text{CO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibi kompleks karbonatlar teşkil ederek çözer. Sulu çözeltilerden normal susuz karbonatlar elde edilemez. Toryum karbonat, toryum bileşiklerinin elde edilmesinde bir ara ürün olarak kullanılır.

Toryum klorür:

Toryum hidroksit veya karbonatın değişik klorür asidindeki çözeltisinin kristallendirilmesiyle, hidratı şeklinde elde edilir. Bu esnada hidrolize engel olmak için, yeteri miktarda asit mevcut olmalıdır, aksi halde bazik toryum klorür çöker.

Toryum klorür suda çok fazla çözünür ve higroskopiktir. Toryum hidroksitin, yeter olmayan miktarda klorür asidindeki çözeltisinden $\text{Th}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gibi

çözünen hidroksiklorür hidratlar bulunur. Toryum klorürün, alkali ve amonyum klorürlerle verdiği $KCl.ThCl_4$ ve $2KCl.ThCl_4$ tipinden çifte tuzlar da bilinirler fakat önemleri yoktur.

Susuz tetra toryum klorür, toryum klorür hidratın amonyum klorür ile 650-700 °C'de dehidrasyonundan elde edilir. 750 °C'de süblimleşir, 700 °C'de erir ve 921 °C'de kaynar. Metalik toryumun elde edilmesi bakımından önemlidir.

Toryum klorür ($ThCl_4$) sulu ortamda toryumoksiklorür ($ThOCl_2$) yapısına dönüşür. 250 °C'de kuruluğa dek buharlaştırıldığında, yapısı belirli olmayan hidratlar ardı ardına uzaklaşarak, susuz $ThOCl_2$ haline dönüştürülebilir.

Toryum nitrat:

Toryum nitrat suda çok çözünür. 20 °C'deki çözünürlüğü 65,6 g $Th(NO_3)_4/100$ g'dır. Çözeltisinde tetrahidrat halinde kristalize olur. Toryum nitrat çözeltileri çözücü ekstraksiyonunda kullanılır.

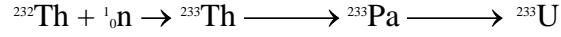
Toryum hidroksit veya karbonatın nitrat asidindeki az asidik çözeltisinden, yaklaşık olarak Tetrahidrat $Th(NO_3)_4.4H_2O$ halinde kristalleşir. Suda çok çözünür ve en önemli ticari toryum bileşiğidir. 2, 4, 5, 7 ve 12 mol su içeren başka hidratları da bilinmektedir. Alkali ve toprak alkali nitratlarla çifte nitratlar teşkil eder.

Toryum oksalat:

Toryum çözeltilerinin oksalatla veya oksalasıyla muamelesinde Heksahidrat $Th(C_2O_4)_2.6H_2O$ halinde çöker, suda ve seyreltik asitlerde çözünmez, fakat oksalatın aşırısında $(NH_4)_4[Th(C_2O_4)_4].4H_2O$ gibi kompleks oksalatlar teşkil ederek çözünür (Ün, 1968).

2.1.4 Toryumun nükleer özellikleri

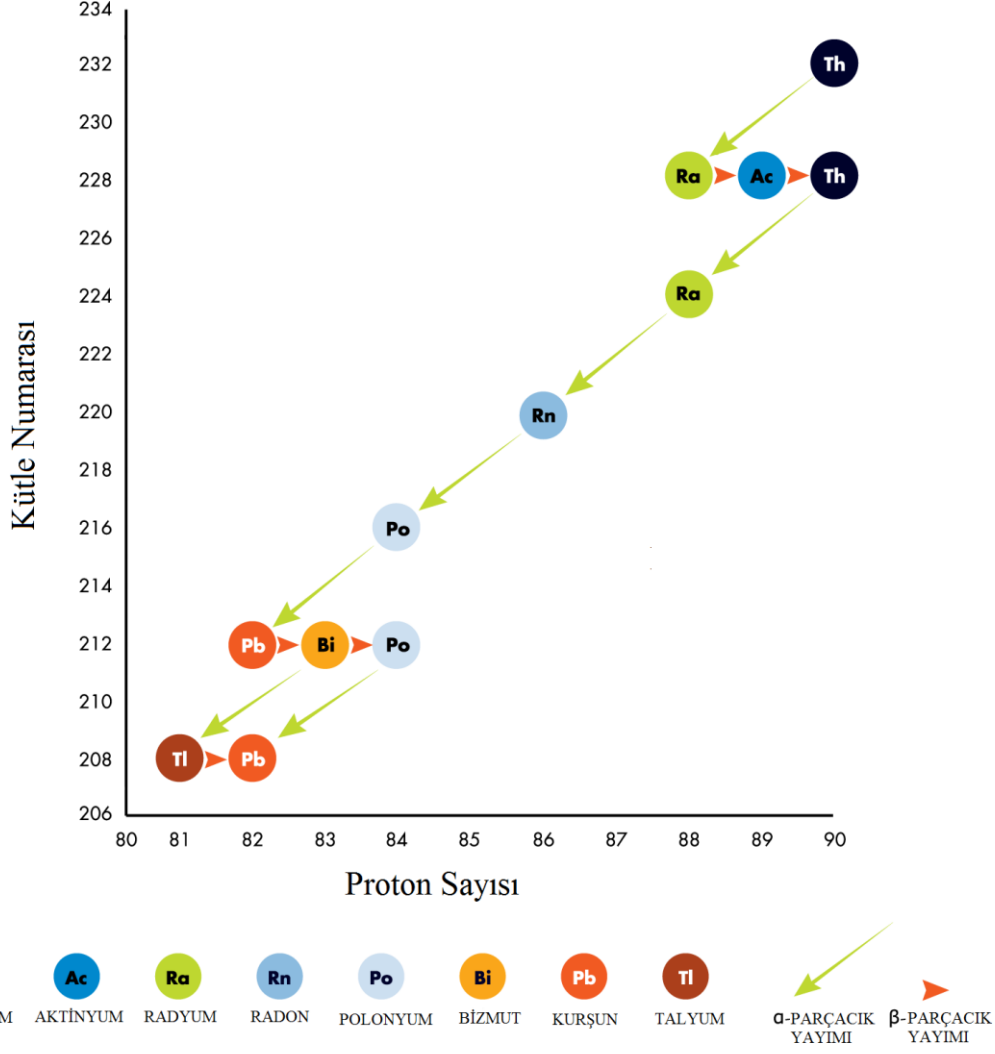
Toryum doğal olarak var olan fertil bir nükleer olduğundan nükleer teknolojiye önemlidir. Termal nötronlarla ışınlandığında nükleer değişmeler sonucu uzun ömürlü fisil bir izotop olan ^{233}U 'e dönüşür.



Absorbe edilen her termal nötrona karşılık üretilen nötronların sayısı, η , ^{233}U için diğer nükleerlerden daha fazladır. Bu yüzden termal-nötron reaktörlerde ^{233}U , ^{235}U ya da ^{239}Pu 'a göre daha avantajlıdır. Fakat nükleer yakıt olarak dezavantajı fisyon reaksiyonunun tamamlanabilmesi için zenginleştirilmiş fisil madde (^{235}U veya ^{239}Pu) ilavesine ihtiyaç göstermesidir. Az zenginleştirilmiş veya doğal uranyumda ^{235}U , hazır olarak bulunduğu için toryum, nükleer reaktörlerde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Doğal uranyum azaldıkça, toryumdan ^{233}U üretiminin daha fazla önem kazanacağı tahmin edilmektedir.

^{239}Pu ile karşılaştırıldığında ^{233}U 'ün avantajı özelliklerinin değiştirilebilmesidir. %12'den daha az ^{233}U içeren bir karışımın ^{238}U ile izotopik olarak seyreltilmesiyle, nükleer bir patlayıcı olarak kullanımı azaltılır. Bu tür bir karışımdan nükleer bir patlayıcı üretimi pahalı ve zor bir izotopik ayırma gerektirir. Tekrar kimyasal işlem uygulanarak ^{238}U 'den kolayca ayrılabilen ^{239}Pu 'un özelliklerinin değiştirilmesi için bu çeşit yollar yoktur (Benedict et al., 1981).

^{232}Th "4n" radyoaktif bozunma serisinin ana elementidir. Şekil 1'de toryumun radyoaktif bozunma şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Th 232'nin radyoaktif bozunma şeması

([http://www.ep.ph.bham.ac.uk/DiscoveringParticles/detection/radioactive-emission/\(19.11.2012\)](http://www.ep.ph.bham.ac.uk/DiscoveringParticles/detection/radioactive-emission/(19.11.2012)))

Toryumun doğada bulunan bazı izotopları:

Th(228) "Radyotoryum",
 Th(227) "Radyoaktinyum",
 Th(230) "İyonyum",
 Th(231) "Uranyum Y" dir.

Th-227 "Radyoaktinyum"; yarı ömrü 18,7 gündür. OttoHahn tarafından 1906 yılında keşfedilmiştir. Pa-227'nin elektron yakalamasıyla, Ac-227'nin beta bozunmasıyla, U-231'in alfa bozunmasıyla oluşabilir. Kendisi de alfa bozunumu yaparak Ra-223'e dönüşür.

Th-228 "Radyotoryum"; yarı ömrü 10 yıldır, 1905 yılında Otto Hahn tarafından keşfedilmiştir. Pa-228'in elektron yakalamasıyla, Ac-224'e dönüşür.

Th-230 “İyonyum”; yarı ömrü 7.53×10^4 yıldır. Beta bozunumuyla, U-232'nin alfa bozunumuyla oluşabilir. Kendisi de alfa bozunumu yaparak R. Bertram Borden Boltwood tarafından 1907'de keşfedilmiştir. Pa-230'un elektron yakalamasıyla, Ac-230'un beta bozunmasıyla, U-234'ün alfa bozunmasıyla oluşabilir. Kendisinde alfa bozunumu yaparak Ra-226'ya dönüşür.

Th-231 “Uranyum Y”; yarı ömrü 25.52 saattir. George N. Antonoff tarafından 1911 yılında keşfedilmiştir. Ac-231'in beta bozunmasıyla, U-235'in alfa bozunmasıyla oluşabilir. Kendisinde alfa bozunumu yaparak Ra-227'ye ve beta bozunumu yaparak Pa-231'e dönüşür.

2.1.5 Toryum bileşiklerinin solvent ekstraksiyonu

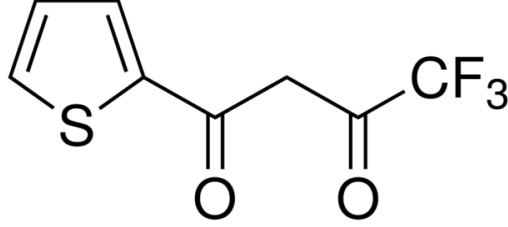
Sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da adlandırılan solvent (çözücü) ekstraksiyonu, değişik elementleri içeren bir karışım içinden, istenen elementin seçici bir organik çözücü kullanarak ayrılması işlemidir. Temelde iki aşamalıdır:

1. **Ekstraksiyon:** Kazanılmak istenen elementin organik çözücüye aktarımıdır.
2. **Sıyırma:** İstenen elementin organik çözücünden uygun bir sıyırıcı ile geri kazanılmasıdır.

Uranyumda olduğu gibi Toryum bileşiklerinin de tribütil fosfat (TBP) ile sulu nitrik çözeltilerinden solvent ekstraksiyonu ile saflaştırılması evrensel bir seçimdir.

Birçok ekstraktantın arasından iki tanesi, aktinit ekstraksiyonlarında, toryum yakıt çevrimi içinde en çok, hegzon(metilizobütil keton), TBP ve TTA uygulanır (Belle and Berman, 1984).

2-tenoiltrifloro-aseton (TTA), nükleer reaktör yakıtları ile ilişkili geniş bir alanda birçok elementlerin mikrogram miktarlarda çözücü ekstraksiyonu için şelatlama ajanı olarak kullanılmaktadır (Rains, 1961).



Şekil 2.2 2-Tenoiltrifloro asetonun molekül yapısı

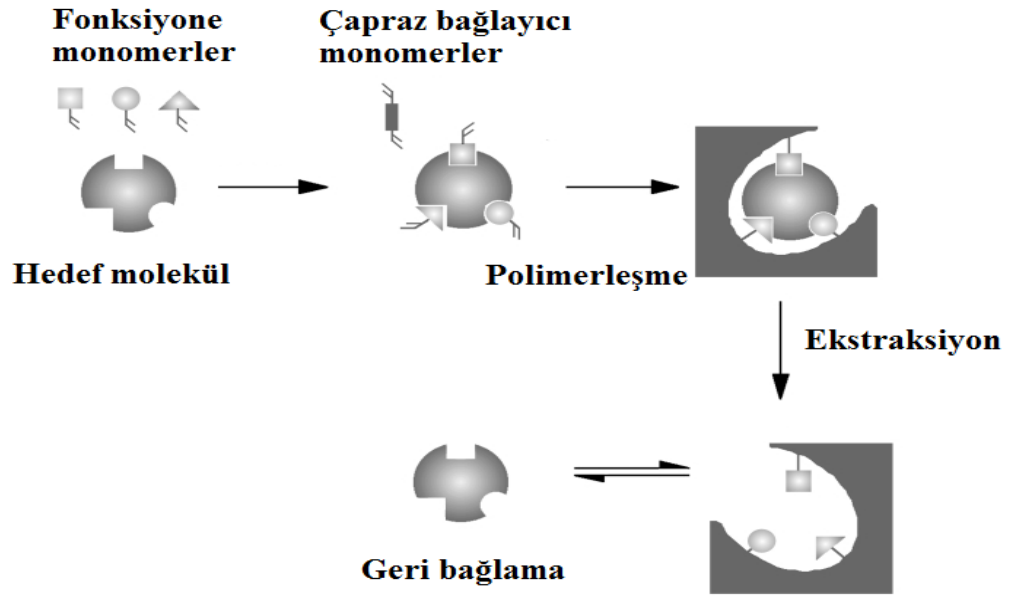
Toryum bileşikleri, suyla karışmayan uranyum ekstraksiyonu Çizelge 2.2 için kullanılmış olan birçok organik çözgen ile toryumun sulu bir çözeltisinin ekstraksiyonundan elde edilebilir (Belle, 1984).

Çizelge 2.2 Solvent ekstraksiyonu ile uranyum ayırmada kullanılan çözücüler (Benedict et al., 1981)

Çözgen	Formül	Uygulama	Süreç
Dietil eter	(C ₂ H ₅) ₂ O	Uranyum saflaştırma	
Metil izobütülketon	CH ₃ (CO)C ₄ H ₉	Işınlanmış yakıt	Redoks
Dibütül eter dietilen glikol	(C ₄ H ₉ OC ₂ H ₄) ₂ O	Işınlanmış yakıt	Buteks
Triglikoldiklorit	(ClC ₂ H ₄ O) ₂ C ₂ H ₄	Işınlanmış yakıt	Trigly
Tribütül fosfat	(C ₄ H ₉) ₃ PO ₄	Uranyum saflaştırma ve ışınlanmış yakıt	Pureks
Di(2-etilhegzil) fosforik asit	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ PO(OH)	Liç çözeltilerden uranyum ekstraksiyonu	Dapeks
Trioktilamin	(C ₈ H ₁₇) ₃ N	Liç çözeltilerden uranyum ekstraksiyonu	Amex

2.2 Molekül Baskılı Polimerler

Moleküler damgalama yöntemi, spesifik moleküler tanıma özelliklere sahip polimerlerin hazırlanması için hızla geliştirilen bir tekniktir. 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 (Qiao, 2006).



Şekil 2.3 Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi (Haupt, 2001)

Moleküler damgalı polimerler 3 adımda sentezlenir. (i) Hedef molekül ile polimerleşebilecek fonksiyonel gruplara sahip monomerler arasında kovalent/kovalent olmayan etkileşimlere dayalı kompleks oluşumu, bu adımda kalıp molekül etrafını monomerler sararak kendiliğinden pre-kompleks oluşturulur. (ii) Bu kompleks yapıya çapraz bağlayıcı monomer ve uygun bir porojen (por oluşumunu sağlayan çözücü) ve başlatıcı eklenir. Ortama gerekli enerjinin verilmesiyle polimerleşme başlatılır böylece kalıp moleküle spesifik boşluklar oluşturulur. (iii) Kalıp molekül uygun yöntemler ile (solvent

ekstraksiyonu, hidroliz) polimerden uzaklaştırılır ve tekrar ortama eklendiğinde bu bağlanma bölgelerine yeniden bağlanır. Tüm işlem basamakları şekil 2.3 de gösterilmiştir (Alexander et al.,2006; Widstrand et al., 2006).

2.2.1 Molekül baskılı polimerlerin temel bileşenleri

Moleküler damgalı polimerlerin hazırlanma aşamasında polimerleşmede kullanılacak temel bileşenlerin; taslak molekül, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı monomer, başlatıcı ve uygun porojenin seçimi önemli bir adımdır. Temel bileşenlerin sahip olmaları gereken genel özellikler aşağıda özetlenmiştir.

2.2.1.1 Taslak

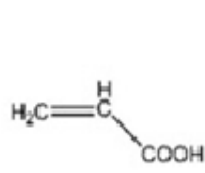
Molekül baskılama yönteminin önemli özelliklerinden biri de geniş bir uygulama alanının olmasıdır. Organik moleküller, organik bileşikler ve metal iyonlarının kalıp olarak kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Boyutlarına bağlı olarak, MIP' ler binlerce veya yüzlerce, biyolojik reseptörlerde ise bir veya birkaç tane bağlanma bölgesine sahip olabilir (Haupt, 2002).

Taslak molekül, serbest radikal polimerleşmesi sürecinde kimyasal olarak tepkimeye katılmamalıdır. Polimerleşmeye kalıp molekülün doğrudan ya da dolaylı olarak katılması, baskılı polimer oluşum kinetiğini olumsuz olarak etkiler. Serbest radikal polimerleşmesinde, inhibe edici tiyol ya da hidrokinon gibi grupları olmaması ve yüksek sıcaklıklara ya da UV ışına dayanıklı olması istenen özellikleridir.

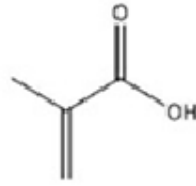
Uygulanabilir bazı kalıp moleküllere, metal iyonları ve diğer iyonlar, amino asitler, steroid hormonlar, şekerler, pestisitler, peptidler, koenzimler, protein hücreleri örnek olarak verilebilir (Okutucu ve Telefoncu, 2001).

2.2.1.2 Fonksiyonel monomer

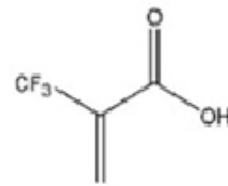
Damgalı polimerlerdeki bağlanma bölgelerinin kalıp molekül ile etkileşiminden monomerlerin fonksiyonel grupları sorumludur. İdeal bağlanmanın gerçekleşmesi amacıyla non-kovalent damgalamada monomerin aşırısı kullanılır (4:1, monomer: kalıp molekül). Kalıp molekül ile fonksiyonel monomer arasındaki etkileşimin uygun olması(hidrojen bağı donörü ile hidrojen bağı akseptörü gibi) kompleks oluşumunu ve damgalamanın etkisini artırır (Okutucu ve Telefoncu, 2001).



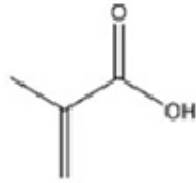
Akrilik asit



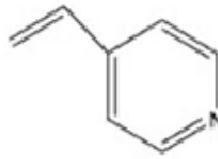
**Metakrilik asit
(MAA)**



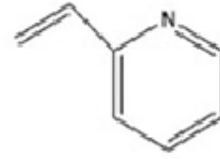
**Triflorometil akrilik asit
(TFMAA)**



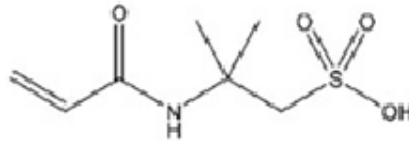
**Metil metakrilat
(MMA)**



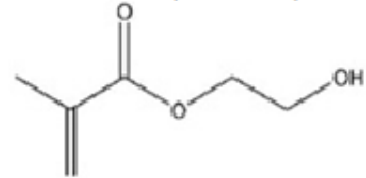
**4-vinilpiridin
(4-VPY)**



**2-vinilpiridin
(2-VPY)**



**2-Akrilamido-2-metilpropan
sulfonik asit**



**2-hidroksietilmetakrilat
(HEMA)**

Şekil 2.4 Molekül baskılamada yaygın olarak kullanılan bazı monomerlerin yapıları (Vasapollo et al., 2011)

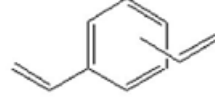
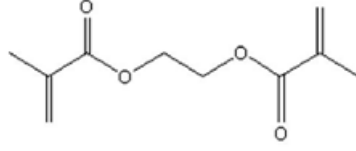
Tüm polimerizasyon çeşitleri(radikalik, anyonik, kationik ve kondenzasyon polimerizasyonu) moleküler baskılamada yer alabilir. Sadece tek gerekliliği şudur ki, tüm bileşenlerin(taslak, çapraz bağlayıcı monomer, non-kovalent baskılamada

monomer ve taslak arasındaki non-kovalent bağlayıcılar ve diğerleri) varlığında polimerleşme başarılı şekilde gerçekleşebilir. Ancak, radikalik polimerizasyon en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Çünkü çok yönlü uygulanabilirliği vardır ve deneysel çalışılması kolaydır. Ayrıca radikalik polimerizasyon endüstride temel olarak ekonomik sebeplerden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

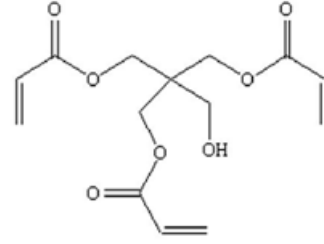
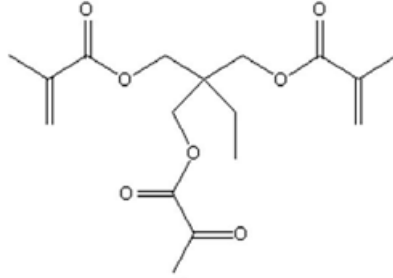
Kovalent baskılama için taslaklar, kovalent bağlar ile vinil kısımlara bağlanır. Esterler ve akrilik asit ya da metakrilik asit amidleri sık sık kullanılır. Sentezi genellikle kolaydır. Non-kovalent baskılama için, uygun fonksiyonel grup taşıyan vinil monomerleri tasarlanır ve sentezlenir. Buna ek olarak, bazı fonksiyonel monomere ticari olarak ulaşılması mümkündür. Ancak bu ticari monomere depolama sırasında istenmeyen polimerizasyonları engellemek için genellikle (örneğin hidrokinon ve fenol) inhibitörü veya stabilizatörleri eklediği unutulmamalıdır. Bu nedenle ticari monomerlerin molekül baskılama deneylerinde kullanılmadan önce damıtılmış olması gerekir (Komiya et al., 2003).

2.2.1.3 Çapraz bağlayıcı monomer

Molekül baskılı polimer hazırlanmasında çapraz bağlayıcılar, polimerin morfolojisinin kontrolünü(jel tip, makroporöz yada mikrojel formatı), polimerde oluşan bağlanma bölgelerinin stabilizasyonu ve polimerin mekanik stabilitesini sağlamaktadır.



Etilenglikoldimetakrilat(EGDMA) Divinilbenzen(DVB)



Trimetilolpropan trimetakrilat (TRIM)

Pentacrytritol triakrilat (PETRA)

Şekil 2.5 Çapraz bağlayıcılar (Vasapollo, 2011)

Makroporöz yapılı polimer oluşturmak için yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanılması (polimer karışımının %80'i oranında) ve polimerizasyon esnasında çapraz bağlayıcı ile monomerler arasındaki etkileşimin kontrol altında tutulması gerekir. Çoğu kez istenmeyen etkileşimlerin gerçekleşmesi (vinil monomerleri birçok çapraz bağlayıcı ile reaksiyon verebilir) polimerin tanıma etkinliği olumsuz etkiler (Okutucu, 2007). Moleküler damgalı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan bazı çapraz bağlayıcılar Şekil 2.5' de verilmiştir.

2.2.1.4 Çözücü(porojen)

Çözgen; kalıp molekül, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcıyı tek faz halinde çözmesinin yanı sıra, polimerde kavite(porların) oluşumundan da sorumlu olduğu için MIP terminolojisinde porojen olarak adlandırılır. Makroporöz polimerlerde oluşan polimerin morfolojisi ve porların boyutları çözgenden doğrudan etkilenir. Por oluşumunun yanı sıra non-kovalent damgalamada kalıp molekül ile monomer arasındaki etkileşimin hangi bağ türünde ne olacağını da

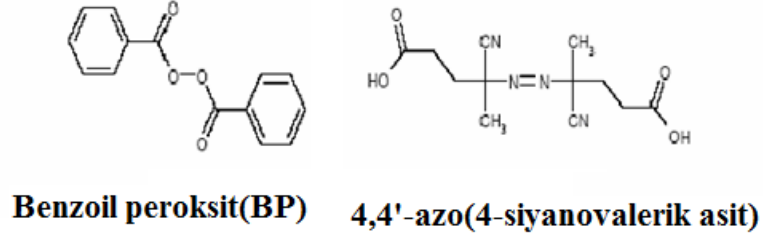
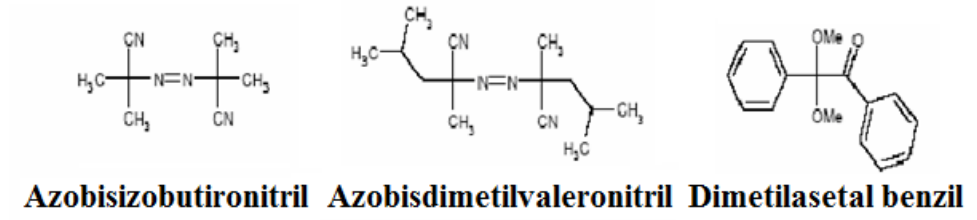
kullanılan porojen belirler. Hidrojen bağ oluşumu çözgenin polaritesine ve hidrojen bağı yapabilme etkinliğine bağlıdır, iyonik etkileşimler düşük sıcaklıkta, dipolar etkileşimler polar özgenlerde oluşur.

Genelde kalıp molekülün yapısına ve çözünürlüğüne bağlı olarak uygun ve yüksek bağlanma afinitesini sağlayacak çözgenler seçilir. Hidrojen bağı oluşumuna dayanan polimerlerde genelde asetonitril, kloroform, diklorometan, toluen, tetrahidrofuran seçilebilir. Hidrofobik etkileşimlere dayalı bir polimer hazırlanacaksa en uygun çözgen sudur (Okutucu, 2007; Komiyama et al., 2003).

2.2.1.5 Başlatıcı

Serbest radikal polimerizasyonunun başlamasını sağlayan moleküllerdir. Polimerizasyonun gerçekleştirileceği koşula göre örneğin hidrojen bağı oluşumuna dayanan polimerler hazırlanırken genelde düşük sıcaklıklarda reaksiyonu başlatan UV insiyatörler kullanılır.

Ayrıca kalıp molekülün termal ve UV stabilitesi de başlatıcı(insiyatör) seçiminde önemli bir faktördür. Damgalı polimerlerde kullanılan insiyatörler şekil 2.6'da verilmiştir(Okutucu, 2007).



Şekil 2.6 Başlatıcılar (Okutucu, 2007)

2.2.2 Molekül baskılı polimerin sentez yöntemi

Metal iyonu baskılama işlemi üç basamakta gerçekleştirilir:

- (i) Polimerize olabilen bir ligand ile metal iyonunun kompleksinin (taslak molekül) oluşturulması
- (ii) Kompleks molekülün kopolimerleşmesi
- (iii) Kopolimerleşmeden sonra metal iyonun uzaklaştırılması (Metilda et al., 2004)

2.2.3 Molekül baskılı polimerin sentez mekanizması

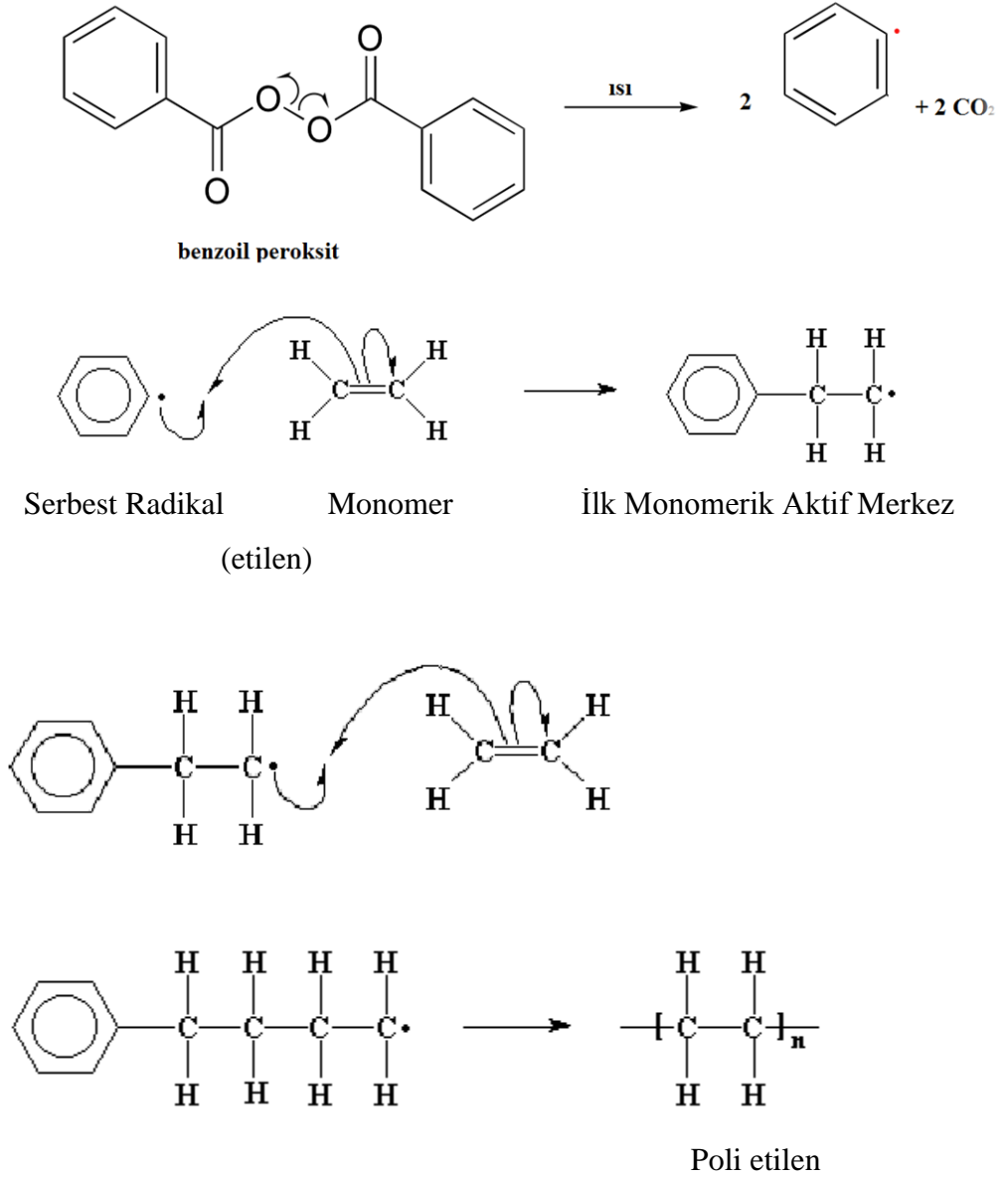
Radikalik polimerleşme genel mekanizması:

Radikal polimerleşmesinde, monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler. Polimerizasyon sürecinin başlaması için radikal oluşturacak türde monomer olmalı ya da başlatıcı kullanılmalı. Polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü çok değişmez. Zincir reaksiyonları ile monomerler doğrudan doğruya polimer moleküllerine girerler. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimer oluşur, tepkime süresince de ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur.

Çiftlenmemiş elektronu bulunan bileşiklerden faydalanılarak polimerleşme başlatılır. Bu tür radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler; organik peroksit veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcılar, organometalik bileşikleridir, fiziksel etkenler ise; ısı, ışık ve UV-ışınları, yüksek enerjili ışınlar, elektrokimyasal yöntemlerdir.

Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır. Benzen, toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltiler 70-80 °C' de ısıtıldığında parçalanarak benzoil oksid radikalini oluşturur.

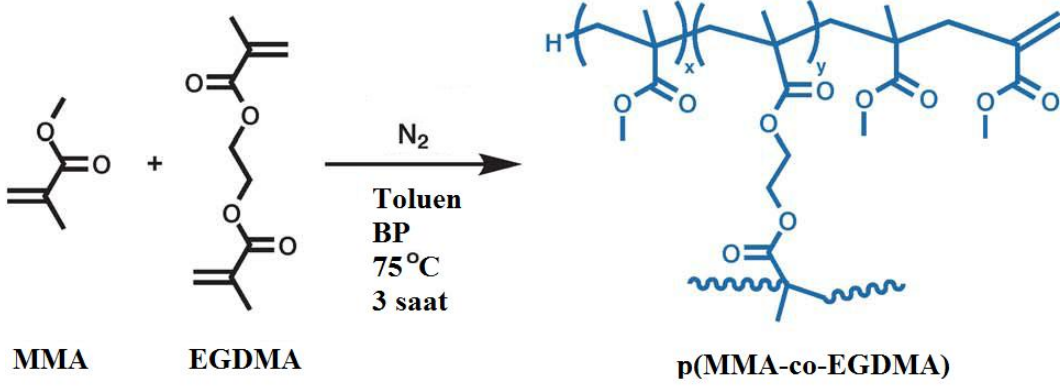
Benzoil oksid radikali ortamda bulunan monomerin π - elektronlarının birisinin üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali meydana getirir. Radikaldeki aktif merkeze yeni bir monomer aynı şekilde bağlanır ve radikalik aktif zincir bu şekilde büyür.



Şekil 2.7 Radikalik katılma polimerleşmesi şematik gösterimi

Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Başlatıcıdan oluşan serbest radikaller polimer zincirleri ile birleşerek sonlanabilir veya hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelebilir (Saçak, 2004).

P(MMA-co-EGDMA) Polimerleşme mekanizması:



Şekil 2.8 Metil metakrilat(MMA) fonksiyonel monomeri ile etilen glikoldimetakrilat (EGDMA) çapraz bağ yapıcı monomerinin polimerleşme şeması.

Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} gibi bir çok geçiş metali ve aktinit grubu, lantanit grubu üyeleri, metal iyonu baskılama yönteminde kullanılabilir. Metal iyonları'nın rolü baskılamada ya taslak olarak ya da polimer-taslak etkileşimlerinde bir bileşen olarak yer alabilir. İkinci durumda, metal iyonunun varlığı, çoğu örnekte taslağın yeniden bağlanması için gereklidir. Ancak bazı durumlarda metal iyonu baskılamanın sadece bir adımında kullanılır.

Metal iyonları ön polimerleşme sırasında polimer yüzeyinde damlacık halinde belirli metal ligand kompleksleri oluşturur. İlişkili bir yöntem kristal-baskılama, kristal yüzeyinde bulunan metal iyonları muhtemelen polimerik yapının büyümesinden sorumludur (Saçak, 2004).

3 MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’ de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Kullanılan kimyasallar	Kapalı formülü	M.A. (g/mol)	K.N. (°C)	Yoğunluk (g/mL)	Özellikleri	Marka
Toryum nitrat penta hidrat	Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O	570,12	100-104	1-1,2	Beyaz katı	Fluka
2Tenoiltrifloroa seton	C ₈ H ₅ F ₃ O ₂ S	222,18	96-98	1,329	Berrak sarı kristal	Merck
Metilmetakrilat	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	0,94	1,16	Renksiz sıvı	Sigma-Aldrich
Etilen glikol dimetakrilat	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	198	98–100	1,051	Renksiz sıvı	Sigma-Aldrich
Benzoil peroksit	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	242,23		1,334	Beyaz katı	Sigma-Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	32,04	65	0,792	Renksiz sıvı	Merck
Hidroklorik asit	HCl	36,46	110	1,18	Renksiz sıvı	Merck
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,06	78,4	0,789	Renksiz sıvı	Merck
Toluen	C ₇ H ₈	92,14	111	0,87	Renksiz sıvı	Merck

3.2 Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi(ICP-OES)

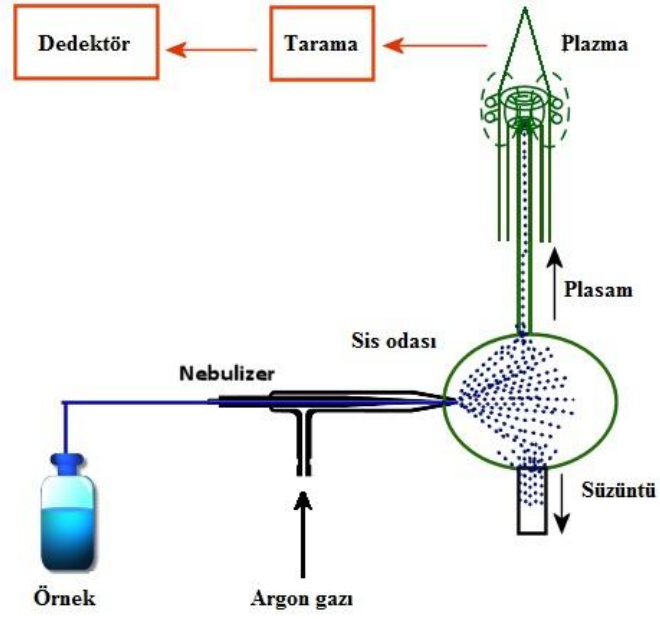
ICP OES sayısız eser elementlerin tayini için en popüler ve güçlü analitik yöntemlerden biridir. Bu teknik, atomlar ve iyonların emisyonuna dayanmaktadır. Sıvı ve gaz örnekleri, cihaz içine direkt olarak enjekte edilebilir, katı örnekler ise ekstraksiyon işlemi veya asitle muamele gerektirir. Örnek çözelti, bir aerosol haline dönüştürülür ve plazmanın merkezi kanalı içine yönlendirilir.

Temelde indüktif eşleşmiş plazmada (ICP) sıcaklık yaklaşık 10 000 K olup, bu sebepten aerosol çok hızlı buharlaştırılır. Analit elementler gaz fazında serbest atomlar olarak salınmaktadır. Plazma içinde daha fazla çarpışma atomlara ilave enerji kazandırır, uyarılmalarına yardımcı olur. Yeterli enerji genellikle atomları iyonlara ve iyonları da uyarılmış hollere dönüştürmek için kullanılır. Tüm atomik ve iyonik uyarılmış holler, sonra bir foton yayma yoluyla temel durumuna gelebilir. Bu fotonların, atomlar veya iyonlar için kuantize enerji seviye yapısı tarafından belirlenen karakteristik enerjileri vardır.

Böylece, fotonların dalga boyunun ölçümü elementleri tanımlamak için kullanılabilir. Fotonların toplam sayısı da örnek içindeki elementin konsantrasyonu ile orantılıdır (Hou, 2000).

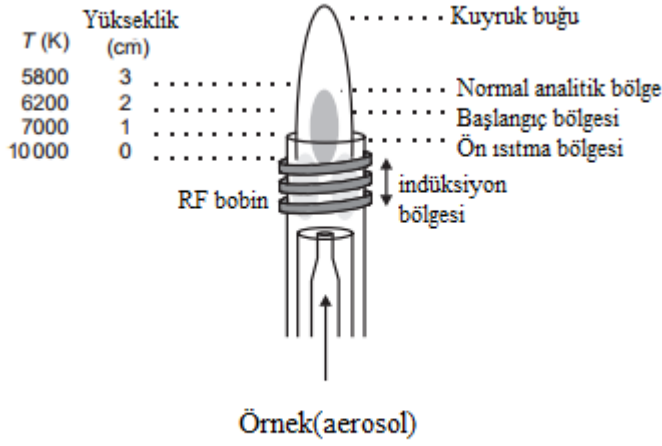
İndüktif Eşleşmiş Plazma(ICP):

ICP plazma torçunun iç içe geçmiş üç konsentrik cam tüpüyle oluşturulur. Her bir tüp bir giriş noktası içerir. Ortadaki (plazma) ve en dıştaki (soğutucu) tüpler es merkezli olarak en içteki tüp çevresinde olacak şekilde düzenlenmiştir. Bu en içteki tüpe daha sonra örnek uygulama kısmında (sis odası), aerosol haline getirilmiş örnek uygulanacaktır. En dıştaki cam çevreleyici tüpün çevresine içinden su geçen bakır bobin şeklindeki tüpler yerleştirilmiştir. ICP için güç sağlanması bu yükleme ya da indüksiyon bobinleri ile başılır ve bu tipik olarak 0,5-1,5 kW' da 27 ya da 40 MHz aralığında gerçekleşir.



Şekil 3.1 ICP OES sistemi şematik gösterimi (<http://www.chemiasoft.com/chemd/node/52>)

Yüklenen bu güç, torçun içindeki salınım yapan manyetik alanı yükseltir. Bu manyetik alanın güç hatları plazma torçunun içinde aksiyel olarak yönlendirilmiş olup indüksiyon bobinlerinin dışında eliptik bir yolu izlemektedir. Henüz bu anda plazma oluşmaz. Plazma yakma komutuyla ilk olarak taşıyıcı gaz kesilir ve tesla bobininden anlık olarak kıvılcımlar oluşturulmaya çalışılır. Bu bobin plazma torçunun dışına iliştirilmiş bir parça bakır telden meydana gelmiştir. Bir anda kıvılcım ilerde elektron besleme kaynağı olacak olan Argon taşıyıcı gazının iyonizasyonuna sebep olur. Bu proses kendi kendini besler. Argon, argon iyonları ve elektronlar hep beraber plazma torçunu oluşturacak ve tepeden izlenebilecek beyaz parlak bir kursun şeklinin oluşumunu sağlayacaklardır. Bu karakteristik şekle yüksek hızlı argon gazı kaçısının yarattığı plazmanın kendisine doğru olan geri hava çekimi neden olur. Örneğin aerosol olarak oluşan plazmaya sunulması (7000-10000 K) komutuyla taşıyıcı gaz uygulanır. Bu karışımın merkezinde oluşan boşlukla plazmanın karakteristik şekli olan Doughnut ya da Torrodial şekil yaratılmış olur. Geleneksel ICP sistemlerinde yayılan radyasyon yandan ya da üstten gözlemlenir. Bu yolla ilgilenilen elementin radyasyonu parlak plazmanın içinden gözlemlenir (Dean, 1992).



Şekil 3.2 Farklı plazma yükseklikleri ile sıcaklığın fonksiyonu olarak ICP plazma düzeneğinin şematik gösterimi(Hou, 2000)

Örnek Uygulama Sistemleri

Nebulizörler:

Nebulizatörler ICP / OES örnek çözeltinin yüklenmesi için en sık kullanılan parçalardır. Nebulizörlerin temel görevi sulu örneği taşıyıcı gaz yardımıyla aerosol örneğe dönüştürmektir. Bir püskürtücü ile örnek sıvı bir aerosol haline dönüştürülür ve plazmaya nakledilir. Her iki pnömatik ve ultrasonik nebulizörler (USNs) ICP-OES’de kullanılmaktadır.

Sis odasına örneğin aerosol olarak sunulması gereklidir. Çarpışma ve/veya yoğunlaşmalara bağlı olarak ideal boyutlara doğru yaklaşıp. Bununla birlikte yoğunlaşma yaratılması nebulizör/sis odasının veriminin düşmesine neden olur. Sulu örneklerin nebulizasyonu örneğin viskozitesinden ve yüzey basıncından etkilenir. Her ikisi de taşıyıcı gaz ve kavrama oranı üzerinde etkilidir. Bu problemlerin üzerinden gelmek için peristaltik pompa kullanımıyla sulu örneği nebulizöre taşımak seçeneğe olabilir (Hou, 2000).

Sis Odası:

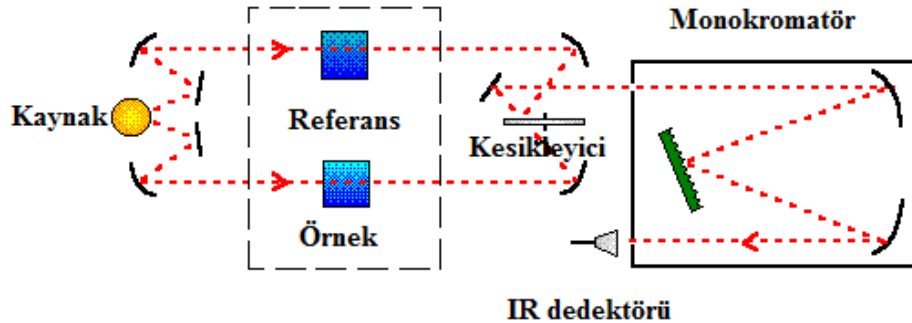
Direkt olarak plazma kaynağına gelen kabaca aerosol haline gelmiş karışım, bazı soğuma ve sönme sorunları yaratabilir. Sis odası olmaksızın şiddetli matriks interferanslar olabilir. Genel amaçlı pek çok çeşitte sis odası bulunmakta olup aerosolu olabildiğince ideal boyuta indirmek için kullanılmaktadırlar. Plazma içinde desolve, iyonize ve eksite olabilmek için belirlenen ideal boyut 10 mikrometredir. Bunların en çok bilineni Scott Double pass sis odası'dır (Dean, 1992).

Spektrometre:

Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar. Spektrometre, yayınlanan ışığı dalga boyu bileşenlerine göre ayırmaktadır. Spektrometrelerde aynı anda bir dalga boyuna karşılık gelen bir element ölçülebilir veya çoklu dalga boyunda çoklu element belirlenebilir. Atomik emisyon spektrometresinde tipik dalga boyu aralığı 167 nm (Alüminyum) ile 852 nm (Sezyum) arasında değişir (Hou, 2000).

3.2.2 Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR spektroskopisi, genellikle nitel analiz amacıyla kullanılır. Bu yöntemden en çok organik bileşiklerin tanınmasında yararlanır.



Şekil 3.3 FT-IR şematik gösterimi

(http://www.chemcool.com/definition/fourier_transform_infrared_spectrometer_ftir.html)

Molekül sel bileşikleri n, IR ışınlarını soğurabilmesi için, dönme ve titreşim hareketleri sırasında, molekülün dipol momentinde değışiklik olması gerekir. Elektromanyetik spektrumun en çok kullanılan bölümü $4000-200\text{cm}^{-1}$ aralığında olanıdır.

FT-IR spektroskopisi, elde edilen parmak izi benzeri bilgiler ışığında molekül lerin fonksiyonel gruplarının tespit edilmesi ve dolayısıyla farklı doku yapılarının ayırt edilmesine olanak sağlamaktır. Bir moleküldeki atomların yerleri sabit değildir, sürekli titreşim hareketi yaparlar. Bu molekül sel titreşimler, gerilme ve burulma titreşimleri olarak gruplandırılır (Stuart, 2004).

3.2.3 Yüzey alanı ölçümü

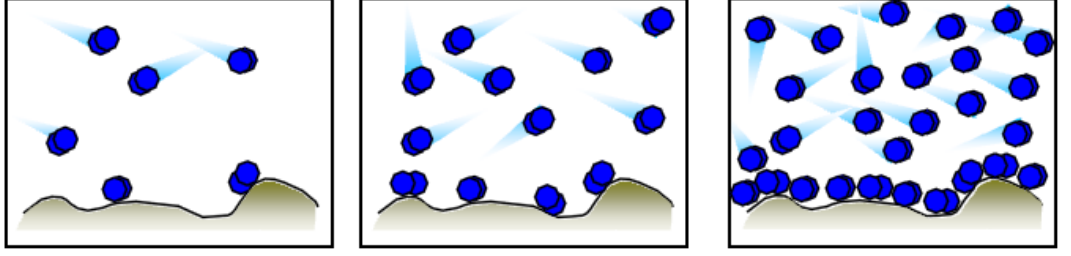
Bir malzemenin yüzeyi, katı ile çevresini saran sıvı, gaz veya başka bir katı ile ayrıldığı kısımdır. Bu yüzey miktarı ya da yüzey alanı katı davranışı için önemli bir faktördür. Yüzey alanı, örneğ in, çözünme hızını, endüstriyel katalizörlerin aktivitesi, hidratlar çözünme oranlarını, birçok toz ve gözenekli malzemenin adsorpsiyon kapasitesini etkiler.

Toplam por boşluğunun malzemenin hacmine olan oranına porozite denir. Poröz malzemeler genelde 0.2–0.95 oranında poroziteye sahiptir. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) porları büyüklüklerine göre şu şekilde sınıflandırmıştır. Por Çapı 20 \AA (2 nm)'nin altında olanlar mikropor, 20–500 \AA (2–50 nm) arasında olanlar mezopor, 500 \AA (50 nm)'den büyük olanlar makropor olarak adlandırılır.

Katı bir madde daha küçük parçacıklara ayrıldığı zaman, dolayısıyla oluşturulan yeni yüzeyler yüzey alanını artırmaktadır. Benzer şekilde, gözenekler parçacıkların içinde oluşturulduğu zaman (çözünme, ayrışma ya da başka fiziksel veya kimyasal yolla), yüzey alanı da artar. Örneğ in, aktif karbon, tek bir gram içinde yüzey alanı 2000 m^2 'den daha fazla olabilir (Lowell et al., 2004).

Gaz adsorpsiyonu ve işlem basamakları:

Gerçek yüzey alanının, yüzey düzensizlikleri ve iç gözenekler dahil olmak üzere, tanecik boyutu bilgilerden hesaplanması mümkün olmayıp, daha ziyade reaktif olmayan veya inert gaz adsorpsiyonu ile atomik düzeyde belirlenir.

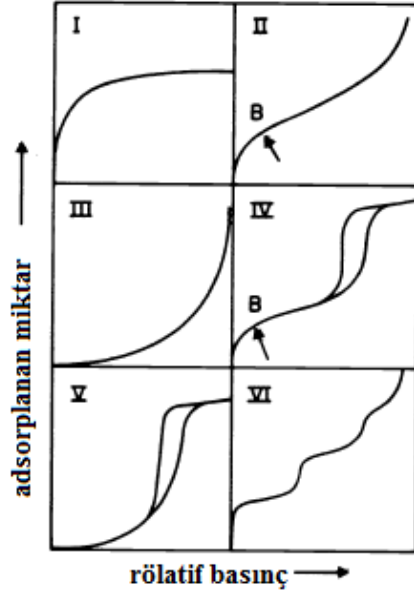


Şekil 3.4 Yüzey alanı analizi şematik gösterimi

Yüzey alanı ölçümünde ilk olarak, örnekteki nem ve atmosferik buharlar helyum, azot gibi adsorbe olmayan bir gaz ile boşaltılıp, ısıtılarak uzaklaştırılır (Şekil 3.4). Gazın adsorplanması için, örnek sıcaklığı; sıvı azot, sıvı argon gibi uygun bir soğutucunun sıcaklığına düşürülür (Lowell et al., 2004).

Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması:

Adsorplanan gaz miktarı ile gaz basınç verileri arasında belli bir sıcaklıkta adsorpsiyon izotermi çizilir ve spesifik yüzey alanını m^2g^{-1} cinsinden elde etmek için gaz adsorpsiyon teorileri ile yorumlanır.



Şekil 3.5 Standart adsorpsiyon izotermeleri (Sink et al., 1984).

Bu izotermelerde, Tip 1 oldukça küçük porlara sahip adsorbanların karakteristiğidir. Tip 2 ve 4, poröz olmayan adsorbanları veya göreceli olarak büyük porlara sahip adsorbanları işaret etmektedir. Tip 3 ve 5, adsorplanan moleküllerin birbirleri üzerindeki ilgilerinin katıya oranla daha fazla olduğu, yüzey alanı ve por analizi için anlamsız olan koşullarda oluşmaktadır. Tip 6 ise tamamen üniform bir yüzeye sahip olan, poröz olmayan bir katının göstergesidir (Sink et al., 1984).

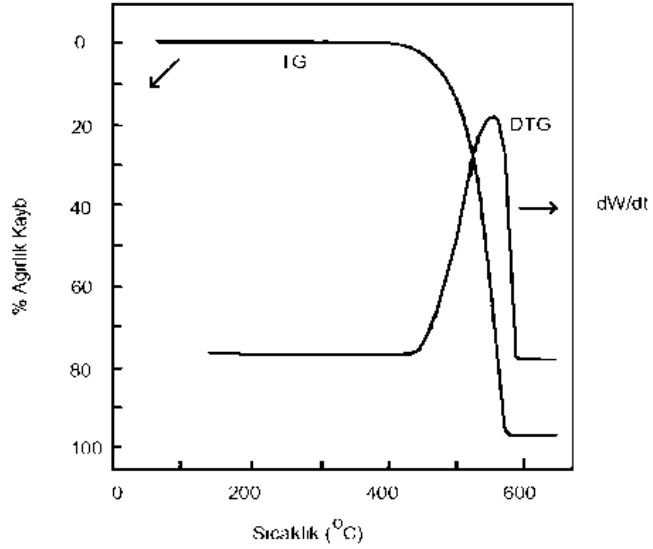
3.2.4 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA ağırlığın yani numunenin kütesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örneklerle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmelerinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

TGA'ya alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu

eğrilere DTG eğrileri adi verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlede ya da % kütlede zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur.

TGA yöntemi ile polimer bazlı numunenin kimyasal bileşimi analiz edilebilir. TGA testi sırasında bir numunenin kütlede, numunenin sıcaklığına ve zamana göre değişimi, kontrollü atmosfer altında ölçülür. TGA testinin en sık kullanım amacı bir numunenin ısıl ve oksidatif dengesinin ölçülmesi ve bileşen özelliklerinin karakterize edilmesidir. TGA tekniği ile malzemenin bozunmasına, oksidasyonuna ya da bileşenlerinden uçucu moleküllerin kaybına bağlı olan kütledeki artış ya da azalış değerleri elde edilir. Özellikler polimer bazlı malzemeler için kullanılan önemli bir ısıl analiz yöntemidir.



Şekil 3.6 Temsili TG ve DTG eğrileri

TGA eğrilerinde adımların oluşturan kütle kaybına sebep olan birçok farklı neden olabilir. Örneğin: uçucu bileşenlerin buharlaşması; kuruma, gaz emilimi ya da buharlaşması vb.. hava yada oksijen ortamında metalin oksitlenmesi inert gaz bulunan ortamlarda termal bozunma; organik bileşikler (Menczel et al., 2009; Sepe, 1997).

3.3 İyon Baskılı Polimerin P(MMA-co-EGDMA) Sentezi

İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerinin sentezi üç basamakta gerçekleştirildi. Polimerleşme yöntemi olarak bulk polimerleşmesi kullanıldı.

- 1- Taslak molekülün oluşturulması
- 2- Taslak molekül, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcıyı içeren tüm karışımın polimerleştirilmesi
- 3- Hedef iyon toryumun uzaklaştırılması

İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimer, radikalik polimerleşme mekanizması ile oluşturuldu. Sentezde kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2'de (kullanılan malzemelerin kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de dir.) verilmiştir.

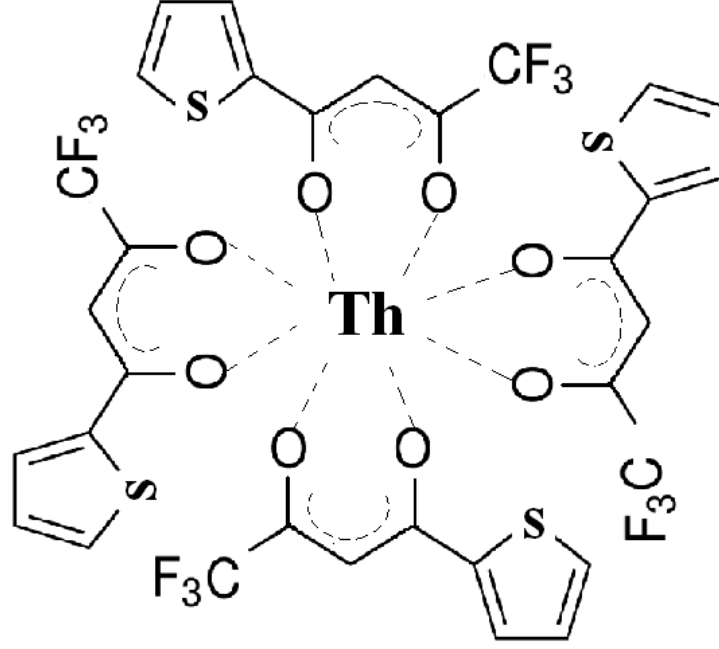
Çizelge 3.2 İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerinin sentezinde kullanılan kimyasal tablosu

HEDEF İYON	Toryum(IV)
TASLAK İYON	Toryum
KOMPLEKS YAPICI MOLEKÜL	2- Tenoil trifloro aseton (TTA)
FONKSİYONEL MONOMER	Metil Metakrilat (MMA)
ÇAPRAZ BAĞLAYICI	Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA)
BAŞLATICI	Benzoil Peroksit(BP)
POROJEN	Toluen

1- Taslak molekülün oluşturulması:

Hedef molekül kompleksi, toluen içerisinde solvent ekstraksiyon metodu ile hazırlandı. Solvent ekstraksiyonunda kullanılacak toryum nitrat ve toryum klorür çözeltileri hazırlandı. Toryum klorür için, 1000 mg/L 10 mL toryum nitrattan yola

çıkıldı. Toryum nitrat çözeltisine %98 lik 100 mL HCl eklendi ve çözelti renksiz olana dek buharlaştırarak toryum klorür kristalleri elde edildi (Rains et al., 1961).



Şekil 3.7 (Th-TTA₄) kompleksi yapısı

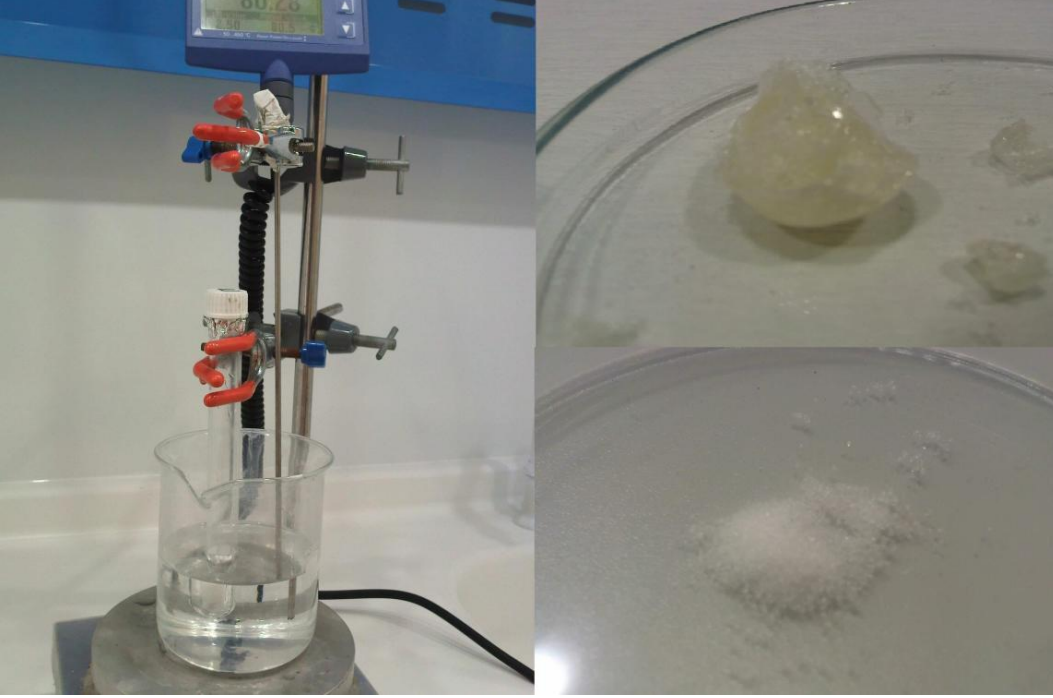
Th⁺⁴ iyonunun quarternary kompleksi (Th-TTA₄) ise, pH 3’de (Na₂CO₃ çözeltisi ile ayarlanarak) 2-tenoiltrifloro aseton (TTA) (0,02mmol) 5mL toluen ve 10⁻²M 5 mL perklorik asit içerisinde çözünmüş toryum(0,002mmol) klorürün 25 °C’ de 2 saatlik solvent ekstraksiyonu yöntemi ile elde edildi. Taslak molekülü içeren organik faz polimer sentezinde kullanıldı.

2- Th⁺⁴ iyonuna seçici, iyon baskılı p(MMA-co-EGDMA) polimerin bulk polimerleşmesi ve çöktürme polimerleşmesi yöntemi ile sentezleri:

Bulk polimerleşmesi yönteminde, 20 mL’ lik cam laboratuvar deney tüpü kullanıldı. Fonksiyonel monomer metil metakrilat (MMA) (2,3mmol), çapraz bağlayıcı monomer olarak (EGDMA) (9,2mmol) ve başlatıcı olarak benzoil peroksit (BP) (0,01g), 5 ml (Th-TTA₄) kompleksini içeren organik faz içerisinde çözüldü. Tüpteki karışım içersinden 10 dakika N₂(g) geçirildi ve yağ banyosundaki (70 °C) de 2 saat ardından 80°C de 1 saatte polimerleştirildi. Tüp

kırılarak polimer 55 °C' de gece boyu vakum etüvünde bekletildi. İyon baskılı p(MMA-co-EGDMA) polimer kalıbı öğütüldü ve parçacık boyutu 0,500 µm olan elekten geçirilerek homojen hale getirildi. Hazırlanan polimerler metanol:su (1:1) karışımı ile yıkandı.

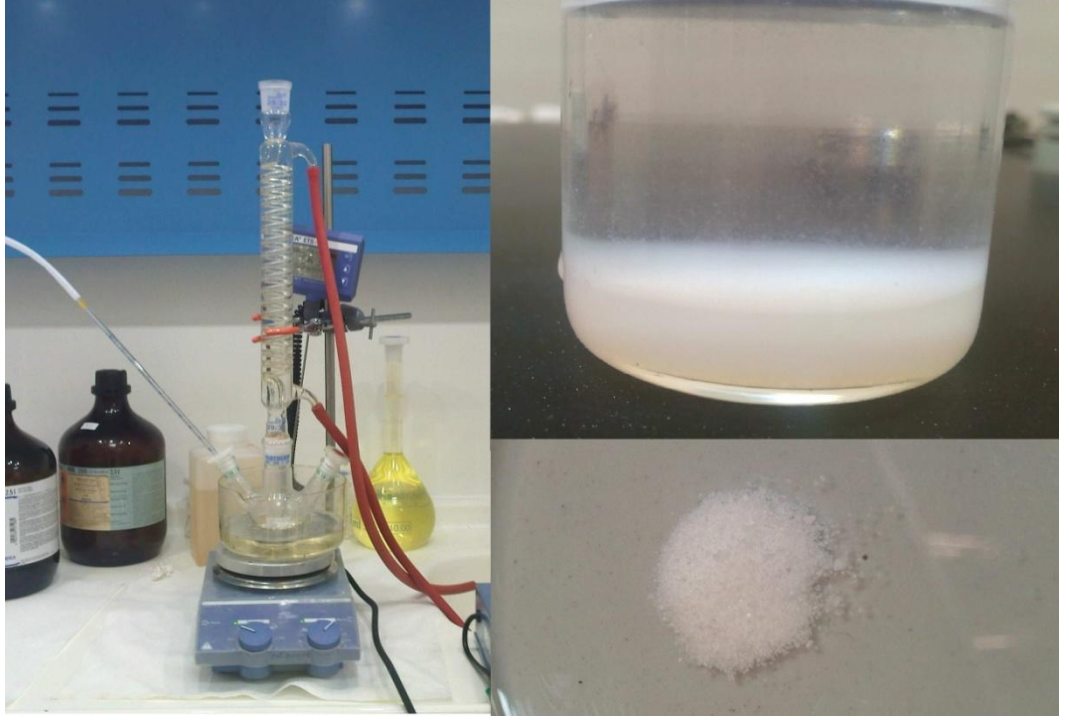
Polimerleşme deney düzeneği Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Bulk polimerizasyonu deney düzeneği

Baskılanmamış P(MMA-EGDMA) polimeri, toryum iyonu olmadan, bulk polimerleşmesi yöntemiyle tüm koşullar sabit tutularak aynı yöntemle sentezlendi.

Çöktürme polimerleşmesi yönteminde, 250 mL hacimli, camdan yapılmış üç girişli, laboratuvar tipi balon kullanıldı. Fonksiyonel monomer metil metakrilat (MMA) (2,3mmol), çapraz bağlayıcı monomer olarak (EGDMA) (9,2mmol) ve başlatıcı olarak benzoil peroksit (BP) (0,01g), 5 mL (Th-TTA₄) kompleksini içeren organik faz içerisinde çözüldü. Karışım tüp içerisinde 10 dakika N₂(g) geçirildi ve yağ banyosunda 75 °C de 3 saat karıştırıldı. Jel halindeyken 100 mL metanolde çöktürülerek dekante edildi. Molekül ağırlığı düşük olan polimerler toz halde elde edildi. Polimerleşme düzeneği Şekil 3.9' da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 Çöktürme polimerleşmesi deney düzeneği

3- İyon Baskılı P(MMA-co-EGDMA) Polimerinden Hedef İyonun Uzaklaştırılması

Th⁴⁺ iyonu, adsorbandan (1 g) 5 M 50mL HCl çözeltisi ile 6 saat 140 devir/dakika' da çalkalanarak uzaklaştırıldı. Süzüntüden ayrılan polimerik adsorban 80 °C' de 12 saat etüvde kurutularak toryum iyonunun geri kazanımı için hazır hale geldi. Süzüntüde kalan toryum iyonu derişimi ICP OES cihazı ile analiz edildi.

3.4 Toryum İyonunun İyon Baskılı P(MMA-co-EGDMA)'a Geri Bağlama Çalışmaları

Toryum klorürden yola çıkarak hazırlanmış 20 mL, 20 mg/L' lık Th⁴⁺ standartları kullanılarak 25°C' de, 140 devir/dakika da adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Uygun pH (pH:1, 2, 3 ve 4), çalkalama süresi (15, 30, 60, 120, 240 dakika) ve diğer elementlerin (La, Ce) varlığında seçicilikleri incelendi. 0,02g adsorban örnekleri kullanıldı. pH ayarlamaları HCl ve NaOH ile yapıldı.

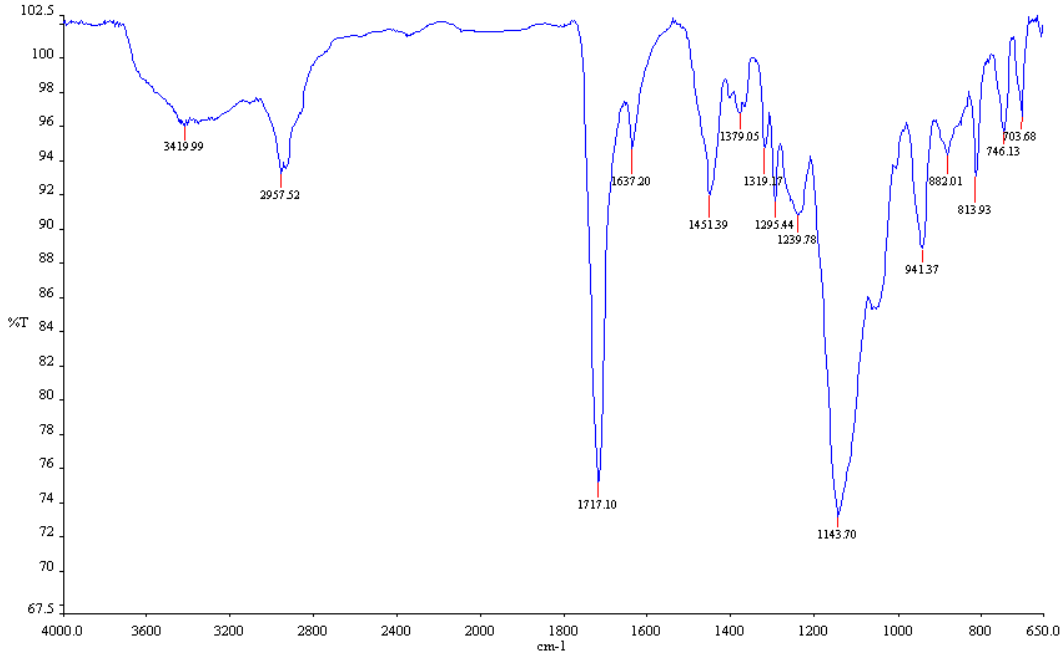
4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) Polimerin

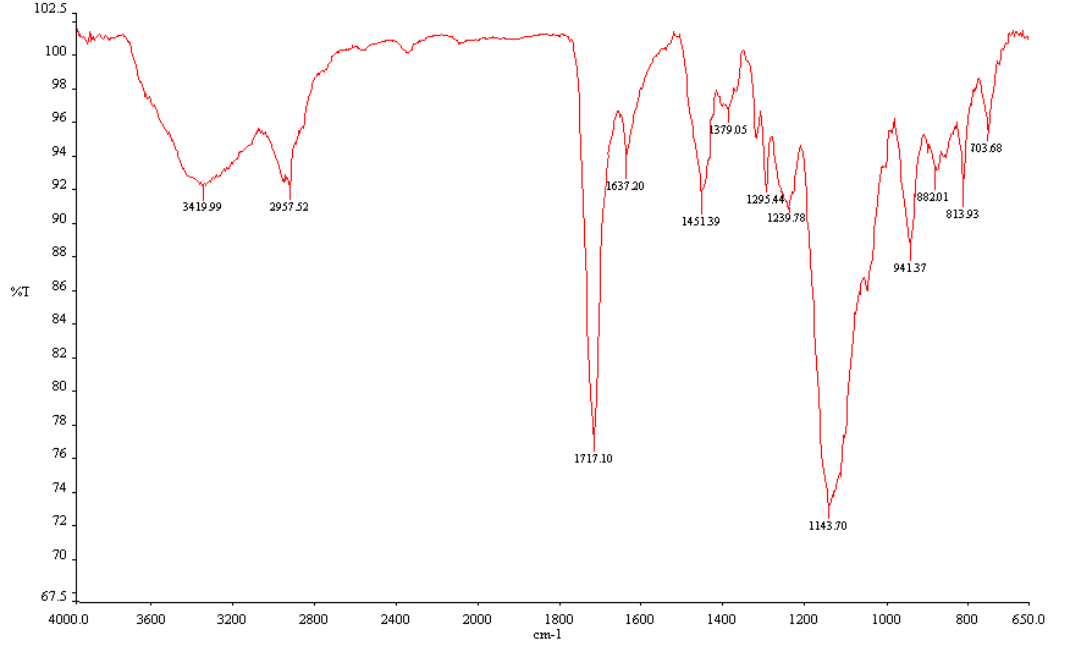
Karakterizasyonu

P(MMA-co-EGDMA) polimerinin IR analizleri:

Sentezlenen P(MMA-co-EGDMA) polimerinin IR spektrumları E.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer Spektrometre ile yapıldı. Polimerlerin IR spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de 4000-650 cm^{-1} aralığında gösterilmektedir. 3300–3600 cm^{-1} aralığında 3419 cm^{-1} de çıkan titreşim bir araya gelmiş hidroksil gruplarına, 2800–3000 cm^{-1} de 2957 cm^{-1} de çıkan titreşim, polimer omurgasında metil grubuna ait C-H gerilme pikleri, 1717 cm^{-1} de çıkan titreşim simetrik C=O grubuna, 1140- 1240 cm^{-1} arasında çıkan pikler C-C-O, O-C-C ve C-C-C gerilme titreşimlerine ait pikler spesifik P(MMA-co-EGDMA) polimerine ait sonuçları desteklemektedir. TTA molekülüne ilişkin, C-F gerilme bantları 1350-1100 cm^{-1} arasında ve C-S gerilme bantları 600-750 cm^{-1} aralığında gözükmemektedir. Liç edilmiş(yıkanmış) ve edilmemiş polimerlerin IR spektrumları arasında belirgin bir fark görülmemesi TTA molekülünün yıkamadan sonra da yapıda bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1 P(MMA-co-EGDMA) polimerinin IR spektrumu



Şekil 4.2 İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerinin IR spektrumu

P(MMA-co-EGDMA) polimerinin yüzey alanı ve porozite analizleri ve porojen (2-metoksi etanol) etkisinin incelenmesi:

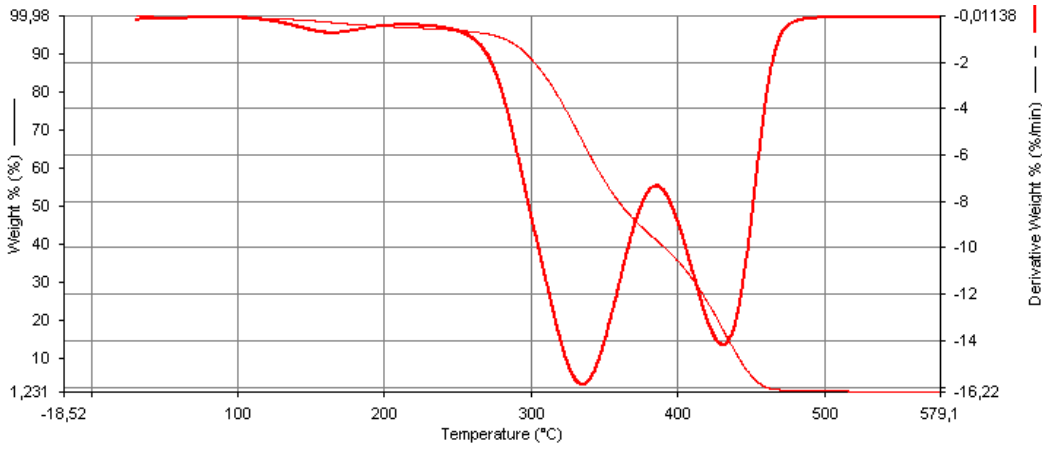
Porozite, polimerden toryum iyonunun adsorpsiyonunda selektiviteyi artırıcı önemli bir faktördür. Yüzey alanı ve porozitenin belirlenmesi, azot gazının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin incelenmesi Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde bulunan Micromeritics ASAP 2020 analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Liç edilmiş(Toryum iyonu uzaklaştırılmış) toz, bulk ve 2-metoksi etanol (porojen) eklenerek bulk yöntemi ile sentezlenmiş polimerlere ait yüzey alanı analiz verileri Çizelge 4.1 'de gösterilmektedir. BET analiz sonuçları göstermektedir ki, bulk yöntemi ile sentezlenen iyon baskılı polimerler ortalama bir yarıçapa sahiptir. Porojen etkisinin açıkça görüldüğü yüzey alanı, 412.8310 m²/g olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.1 Bulk ve toz polimerler için azot adsorpsiyon verileri

	Toz polimer	Bulk polimer	Bulk polimer (Porojen varlığında)
BET yüzey alanı (m ² /g)	0.1871	288.1752	412.8310
Por hacmi (cm ³ /g)	-	0.677454	0.876938
Por yarıçapı (Å)	-	106.744	107.851

P(MMA-co-EGDMA) polimerinin TGA analizleri:

Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Buna ek olarak bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bu maddelerin tanımlanmalarında da kullanılabilir. Sentezlenen co-polimerlerin (0.05g) TGA analizinde, polimerin bileşimi ve termal dayanıklılığı incelenerek, sıcaklık yavaş olarak 25°C' den 600 °C' ye kadar artırılmıştır.

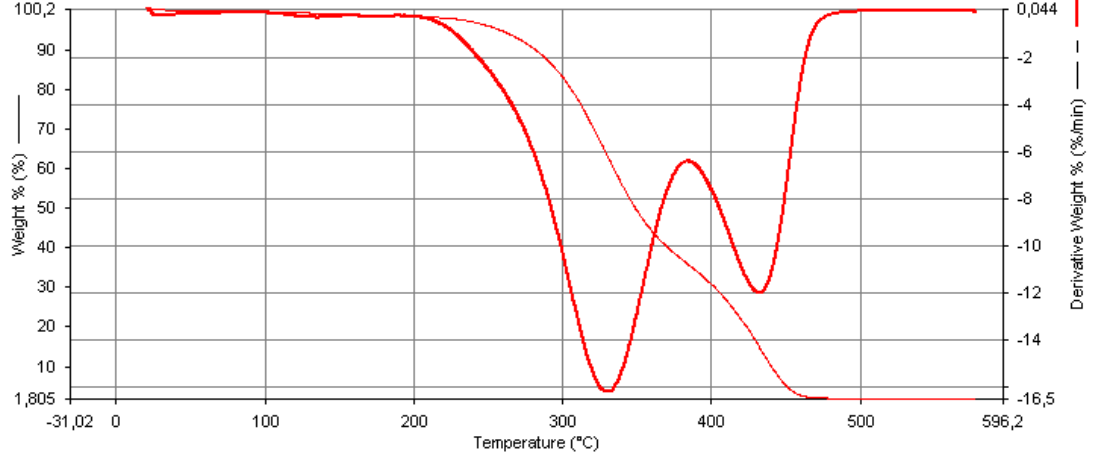


Şekil 4.3 Bulk P(MMA-co-EGDMA) polimerinin TGA ve DTG eğrileri

Bulk yöntemi ile sentezlenmiş P(MMA-co-EGDMA) için, birinci bölgede, 100-150 °C arasında polimer yapısındaki su uzaklaşmıştır.

N₂ atmosferi altında alınan bulk polimerleşmesi ile sentezlenen P(MMA-co-EGDMA) polimerinin dinamik ve türev termogramları Şekil 4.3' de verilmektedir. Bozunma, iki basamak bozunma prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Birinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 336°C olarak belirlenmiştir. Birinci basamağın bozunma sıcaklığı yaklaşık 261°C' de başlamakta ve 386°C' de sonlanmaktadır. Bu bozunmanın, metil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 431°C olarak belirlenmiştir. İkinci basamağın bozunma sıcaklığı yaklaşık 391°C başlamakta ve 466°C sonlanmaktadır. TGA eğrilerinin türev eğrisi olan DTG eğrilerine bakıldığında maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği

sıcaklığın, birinci basamak için 336°C, ikinci basamak için 431°C olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4 Toz P(MMA-co-EGDMA) polimerinin TGA ve DTG eğrileri

Çöktürme polimerleşmesi yöntemi ile sentezlenmiş P(MMA-co-EGDMA) için, birinci bölgede, 100-150°C arasında polimer yapısındaki su uzaklaşmıştır.

Çöktürme polimerleşmesi yöntemi ile sentezlenen P(MMA-co-EGDMA) polimerlerinin dinamik ve türev termogramları Şekil 4.4' de verilmektedir. Bozunma, iki basamak bozunma prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Birinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 331°C olarak belirlenmiştir. Birinci basamağın bozunma sıcaklığı yaklaşık 231°C' de başlamakta ve 386 °C' de sonlanmaktadır. Bu bozunmanın, metil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. İkinci basamağın maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 431 °C olarak belirlenmiştir. İkinci basamağın bozunma sıcaklığı yaklaşık 391 °C başlamakta ve 466°C sonlanmaktadır. TGA eğrilerinin türev eğrisi olan DTG eğrilerine bakıldığında maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklığın, birinci basamak için 331°C, ikinci basamak için 431°C olduğu görülmektedir.

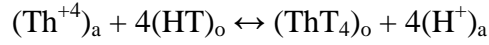
Sonuç olarak P(MMA-co-EGDMA) polimerlerine eklenmiş taslak moleküle ait kimyasal birimler, TGA termogramlarının birinci basamağında farklı bozunma basamağına ve DTG termogramlarında da farklı bozunma piklerinin oluşmasına sebep olmuştur. Bu nedenle, çöktürme ve bulk polimerleşmesi yöntemleri ile

sentezlenmiş polimerlerin yapısal farklılıklarından dolayı ısıl bozunma mekanizmasının değiştiği söylenebilir.

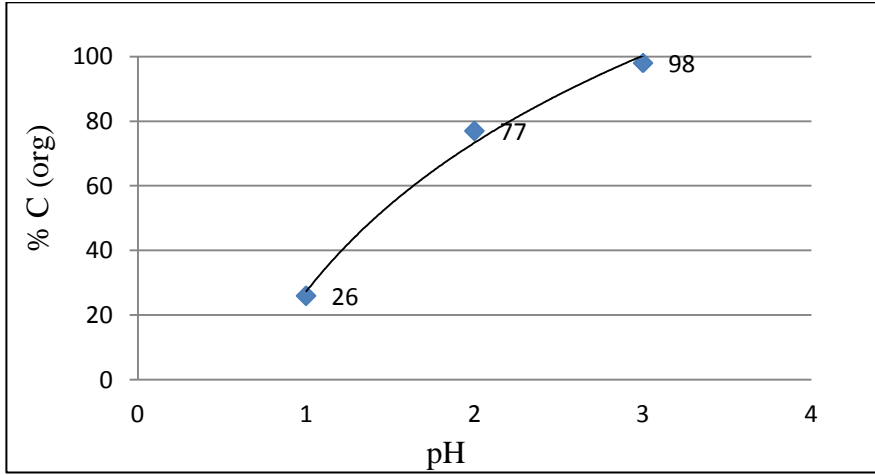
4.2 İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) Polimerin Sentezi

1- Taslak molekülün oluşturulması ICP-OES analizleri:

Toryum iyonunun toluen(organik faz) fazına alımına ilişkin pH denemeleri yapıldı, toryum klorür formundan hazırlanan 100 mg/mL Th^{+4} iyonunun 10^{-2}M 5 mL perklorik asit içerisindeki çözeltisi ve 5 mL toluende çözülmüş 2-tenoiltrifloro aseton (TTA) (0,2 mmol) 'nın solvent ekstraksiyonu yöntemi ile gerçekleştirildi.



Yukarıda verilen denklemde (HT), 2-tenoiltrifloro aseton (TTA) molekülünü göstermektedir. Bu durumda ortam asitliğinin artışı ekstraksiyon kinetiğini düşürmektedir (Rains et al.,1961).



Şekil 4.5 % Organik faz- pH grafiği

Ekstraksiyon çalışmaları 25 °C' de 2 saatlik çalkalama süresinde tamamlandı. pH ayarlamaları, sodyum karbonat çözeltisi ve hidroklorik asit çözeltileri ile yapıldı. pH 4' de yapılan ekstraksiyon denemesinde üçüncü ara faz oluşumundan dolayı çalışılmadı. Toryum iyonunun ekstraksiyonuna ilişkin en uygun pH değeri 3,

ekstraksiyon verimi % 98 olarak belirlendi. Toluen fazında elde edilen hedef iyon-taslak molekül kompleksi polimer sentezinde kullanıldı.

2- İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerinin sentez verimi

Polimerizasyonun ardından başlangıçta polimerizasyon kabına konulan monomerler ve oluşan polimer kütlesi kullanılarak % verim hesaplanmıştır. Bulk polimerleşmesi yöntemi ve çöktürme polimerleşmesi yöntemiyle sentezlenen iyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerinin verim hesabı aşağıdaki formüle göre ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2 de verildiği gibi, bulk polimerleşmesi yöntemine göre verim % 74 iken çöktürme polimerleşmesinde verim % 40 olarak bulundu.

Çizelge 4.2 Sentez yöntemlerinin verimleri

Polimerleşme yöntemi	% verim
Bulk polimerleşmesi	74
Çöktürme polimerleşmesi	40

4.3 İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) Polimerinden Hedef İyonun Uzaklaştırılması

İyon baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimeri kırılarak parçalandı. Tüm deneyeler 125-500 µm tanecik boyutunda gerçekleştirildi. Sentez yöntemlerinin yüzdeleri Çizelge 4.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Sentez yöntemlerinin yüzdeleri

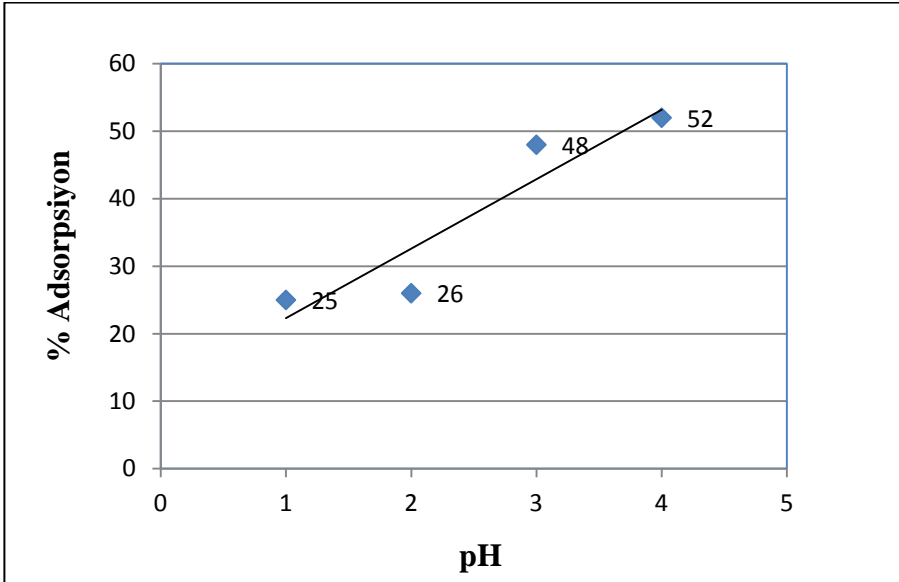
Polimerleşme yöntemi	% Geri kazanım
Bulk polimerleşmesi	72
Çöktürme polimerleşmesi	14

iki farklı yöntemle sentezlenen 0.5 g P(MMA-co-EGDMA) polimer örnekleri %50 lik 5M HCl ile 6 saat 140 devir/dakika da çalkalama işlemi yapılarak hedef iyon uzaklaştırıldı. Sonuçlar ICP OES ile analiz edildi. Toryum iyonu polimerden bulk yöntemi ile sentezlenen adsorbanlar için; % 72 verim ile, çöktürme polimerleşmesi ile sentezlenen adsorbanlar için; % 14 verim ile uzakştırıldı. Bu sonuçlar çöktürme polimerleşmesi ile elde edilen toz yapıdaki polimerler için baskılama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşmediğini göstermektedir.

4.4 Toryum İyonunun İyon Baskılı P(MMA-co-EGDMA)' e Geri Bağlama Çalışmaları

1- pH etkisinin incelenmesi

Farklı pH değerlerinin adsorpsiyona etkisini incelemek için 20 mg/L, 20mL' lik toryum nitrattan hazırlanan standartlar kullanıldı. pH ayarlamaları, sodyum karbonat çözeltisi ve hidro klorik asit çözeltileri ile yapıldı. Şekil 4.6' da adsorpsiyon verimine pH' nin etkisi gösterilmiştir.

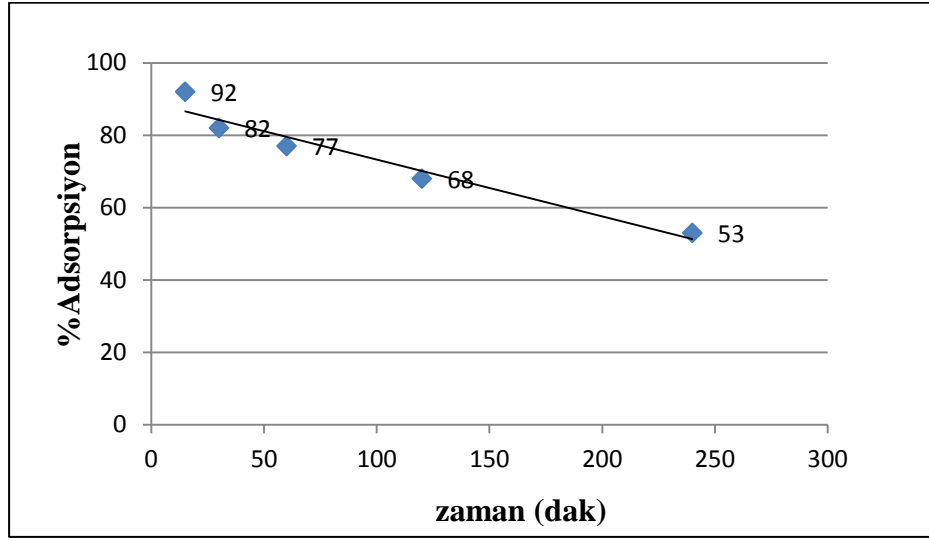


Şekil 4.6 Adsorpsiyon verimine pH'nin etkisi

0.02 g polimer örnekleri pH 1, 2, 3 ve 4 de, 25°C sıcaklıkta, 60 dk çalkalama süresinde, 140 devir/dak lık hızda çalkalama işlemi yapıldı. Sonuçlar ICP OES ile analiz edildi. Çalışma pH değeri 4 olarak belirlendi.

2- Çalkalama süresi etkisinin incelenmesi

Farklı çalkalama sürelerinin adsorpsiyona etkisini incelemek için 20 mg/L, 20mL'lik toryum nitrattan hazırlanan standartlar kullanıldı.



Çizelge 4.7 Çalkalama süresinin adsorpsiyon verimine etkisi

0.02 g polimer örnekleri 15, 30, 60, 120 ve 240 dakikalık çalkalama sürelerinde 25 °C sıcaklıkta, pH 4' de, 140 devir/dak lık hızda çalkalama işlemi yapıldı. Sonuçlar ICP OES ile analiz edildi. Çalışma çalkalama süresi 15 dakika olarak belirlendi.

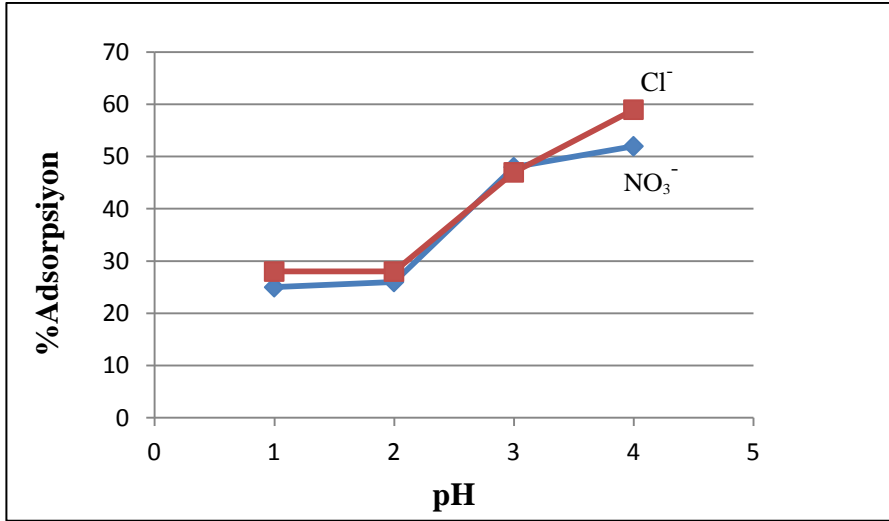
3- Anyon etkisinin incelenmesi:

Toryum iyonunun adsorpsiyonunda farklı anyonların etkisini incelemek için toryum nitrattan ve toryum(IV) klorür' den hazırlanan 20 mg/L, 20mL' lik standartlar kullanıldı. Farklı anyon türleri için % adsorpsiyon - pH ilişkisi Çizelge 4.4 de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Farklı anyon türleri için % adsorpsiyon - pH ilişkisi

pH	Anyon türü	%Adsorpsiyon	Anyon türü	%Adsorpsiyon
1	NO ₃ ⁻	25	Cl ⁻	28
2	NO ₃ ⁻	26	Cl ⁻	28
3	NO ₃ ⁻	48	Cl ⁻	47
4	NO ₃ ⁻	52	Cl ⁻	59

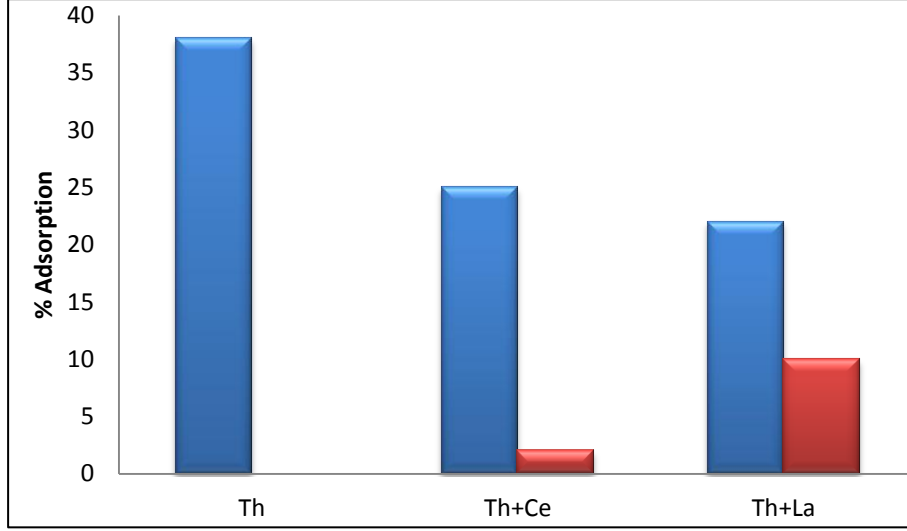
0.02 g polimer örnekleri 60 dakikada 140 devir/dakika' da 25°C'de çalkalama işlemi yapıldı. Sonuçlar ICP OES ile analiz edildi. Adsorpsiyonda farklı anyonların kullanılmasının, hedef iyon toryum(IV) adsorpsiyona önemli bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Farklı anyon türleri için adsorpsiyon yüzdesi grafiği Şekil 4.7' de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.8 Farklı anyon türleri için % adsorpsiyonun pH ile değişimi

4- Seçiciliğin incelenmesi:

Toryum iyonunun, seryum ve lantan iyonları varlığında adsorpsiyon çalışmaları yapıldı ve seçicilikleri incelemek için 20 mg/L, 20mL' lik standart karışımları kullanıldı.



Şekil 4.9 Seçicilik - % adsorpsiyon grafiği

0.02 g polimer örnekleri pH 3 'de 60 dakikada 140 devir/dakika' da ve 25°C'de çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Adsorpsiyon çözeltileri ICP OES ile analiz edildi. Sonuçlar göstermektedir ki sentezlenen iyon baskılı polimer Seryum ve Lantan iyonları varlığında toryum iyonuna karşı seçicilik göstermektedir.

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, adsorban olarak sentezlenen Toryum(IV) iyonu baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimeri sentezlenmiş ve toryum iyonu adsorpsiyonunda kullanılabilirliği incelenmiştir.

İyonu baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimeri 3 adımda sentezlenmiştir. Hedef iyon adsorbandan uzaklaştırılarak geri bağlama çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen adsorbanların FT-IR sonuçları polimer oluşumunu desteklemektedir.

İyon baskılı adsorban için ilk adım olan solvent ekstraksiyonunda pH' 3 de %98 verimle kompleks molekül toluen fazına alınmıştır. Kompleksleşme denkleminde göre ortamın asitliğinin artması kompleks molekül oluşumunu ters yönde etkilemektedir.

İyonu baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimeri; bulk polimerleşmesi ve çöktürme polimerleşmesi yöntemiyle sentezlenmiştir. Bulk polimerleşmesi yöntemiyle %74 verimle elde edilen adsorban yüksek molekül ağırlığına sahip kristalik yapıda iken; çöktürme polimerleşmesi yöntemiyle %40 verimle elde edilen adsorban düşük molekül ağırlıklı toz haldedir. Bulk polimerleşme yöntemi daha düşük maliyetli ve sentez kolaylığı nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir.

İyonu baskılı P(MMA-co-EGDMA) polimerin yıkama çalışmaları 5M' lik HCl ile yapılmıştır. Bulk polimerleşmesi yöntemiyle geri kazanım %72 iken çöktürme polimerleşmesi yönteminde % 14 olması, hedef iyonun sentez aşamasında polimere bağlanamadığını ya da metanolde çöktürme aşamasında kayıplar olduğunu düşündürmektedir. Bunun için çökelme polimerleşmesiyle elde edilen adsorbanların, toryum iyonu adsorpsiyon koşulları da incelenmelidir.

Bulk polimerizasyon yöntemi kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Toryumun nitrat ve klorür formu ile yapılan deneylerinden, toryum iyonunun adsorpsiyonunun anyonundan bağımsız olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Toryum iyonunun seçiciliğinin incelenmesi için farklı radyonüklidlerle olan adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon için uygun koşullar; pH 4'de ve 15 dakikalık

çalkalama süresinde elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen adsorpsiyon verimi %92 olarak bulunmuştur. Toryum için yüksek seçicilik gösteren adsorbanların toryumun sulu çözeltilerden geri kazanılmasında kullanılabilirliği incelenmiştir. Sentezlenen polimer TGA ve FT-IR ile karakterize edilmiş, BET yüzey alanları incelenmiştir.

Sentezlenen iyon baskılı polimer seryum ve lantan iyonları varlığında toryum iyonuna karşı seçicilik göstermektedir. Sonuçlar iyon baskılı P(MMA-co-EGDMA)'nın sulu çözeltilerden toryumun alımında potansiyel bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akar, A. ve Özmerih, L.**, 1974, Toryum, Maden Yük. Müh. M.T.A. Enstitüsü, Ankara, 34s.
- Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson I.L., Ansell, R. J., Kirsch N., Nicholls, I.A., O'Mahony , J. and Whitcombe M.J.**, 2006, Molecular Imprinting Science and Technology: a Survey of the Literature for the Years up to and Including, *Journal of Molecular Recognition*, 19: 106–180.
- Aslani, M.A.A., Akyl, S. and Eral M.**, 2001, Study of Thorium(IV) Sorption on Ignited Sarcotragus Muscarum, Its Kinetic and Thermodynamic Parameters, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250(1), 153-157.
- Aslani, M.A.A., Akyl, S., and Eral, M.**, 1997, Immobilization of Thorium over Fibroin by Polyacrylonitrile (PAN), *Waste Managment*, 17(1), 87-89.
- Belle, J. and Berman, R.M.**, 1984, Thorium Dioxide: Properties and Nuclear Applications, 455-515.
- Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi, H.W.**, 1981, Nuclear Chemical Engineering, 2nd ed, McGraw-Hill Book Company, Newyork, 1008p
- Birlik, E., Büyüktiryaki, S., Ersöz, A., Denizli, A. and Say, R.**, 2007, Separation of thorium using ion imprinted chitosan-phthalate particles via solid phase extraction, *Separation Science and Technology*, 41:14, 3109-3121.
- Buyuktiryaki, S., Say, R., Ersoz, A., Birlik, E., Denizli, A.**, 2007, Selective Separation of Thorium Using Ion Imprinted Chitosan-Phthalate Particles via Solid Phase Extraction. 41:14, 3109-3121.
- Dean, J.R.**, 1992, Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy, John Wiley&Sons Ltd, England, 186s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Eral, M.**, 2011, Nükleer yakıt teknoloji-II Ders notları, Ege Üniversitesi, İzmir Enstitüsü, İzmir 96s.
- Haupt, K.**, 2001, Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry, *Advance Article*, 126, 747–756.
- Haupt, K.**, 2002. Creating a Good Impression, *Nature Biotechnology*, volume 20.
- He, Q., Chang, X., Wu, Q., Huang, X., Hu, Z. and Zhai, Y.**, 2007, Synthesis and applications of surface-graftedTh(IV)-imprinted polymers for selectivesolid-phase extraction of thorium(IV) Department of Chemistry, Lanzhou University, China Published, Lanzhou 730000.
- Hou, X. and Jones, T.B.**, 2000, Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 9468–9485.
- James, D., Venkateswaranand, G. and PrasadaRao, T.**, 2008, Removal of Uranium from Mining Industry Feed Simulant Solutions Using Trapped Amidoxime Functionality Within A Mesoporous Imprinted Polymer Material, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, India 400 085.
- Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T., Asanuma, H.**, 2003, Molecular Imprinting , *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Germany, 147p.
- Kütahyalı, C.**, 1996, Toryum Ekstraksiyonunda Mn-Fiber Yönteminin Kullanılabilirliğinininçelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 55s (Danışman : Prof. Dr. M. ERAL)
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A. and Thommes, M.**, 2004, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, *Kluwer Academic Publishers*, 2004 1st ed. 2004. Corr. 2nd printing, XIV, 350 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Menczel, J.D. and Prime, B.R.**, 2009, Thermal Analysis of Polymers, *Fundamentals and Applications Wiley*.
- Mayes, A.G. and Whitcombe, M.J.**, 2005, Synthetic Strategies for the Generation of Molecularly Imprinted Organic Polymers, 57:12.
- Metilda, P., Mary, G.J. and Prasada, R.T.**, 2004, Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials, *Analytica Chimica Acta* 512 (2004) 63–73 *India*.
- Qiao, F., Sun, H., Yan, H., ve Row, K. H.**, 2006, Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction, 64, 625–634.
- Oğian G.**, 2004, Principles of Polymerization –Wiley.
- Okutucu, B. ve Telefoncu, A.**, 2007, Serotonin’espesfik moleküler damgalı polimerlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, 2, Adsorption properties and structure of silica gel, M.V Polyakov(Derl.), Ege Üniversitesi, 405.05.01, İzmir, 178s.(yayımlanmamış.)
- Saçak, M.**, 2004, Polimer Kimyası , 2. Baskı
- Sepe, M.P.**, 1997, Thermal Analysis of Polymers, Vol8, Num11.
- Sert, S.**, 2005, Eskisehir-Beylikahır Cevher Konsantresinde Th ve Ce’un Diğer Nadir Toprak Elementlerinden Anyon Değiştirici Reçine ile Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, 89s. (Danışman : Prof. Dr. M.ERAL)
- Sink, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. and Siemieniowska T.**, 1984, Reporting Physisorption Data for gas/solid Systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & App. Chem.*, Vol. 57, No. 4, 603—619.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Stuart, B.**, 2004, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8; 0-470-85428-6
- Rains, T.C., Ferguson M., and House H.P.**, 1961, Separation of Macro Quantities of Thorium with 2-Thenoyltrifluoroacetone Analytical Chemistry Division, *Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.*
- Talip, Z.**, 2007, Toryumun Sulu Çözeltilerden Perlit Üzerine Adsorpsiyonu, E.Ü. Yüksek Lisans Tezi, Nükleer Bilimler Enstitüsü, 87s (Tez Danışmanı: Prof Dr. M. Eral)
- Türkiye Atom Enerjisi Kurumu**, 19 Temmuz, 2012, “Toryum”, <http://www.taek.gov.tr/bilgi-kosesi/nukleer-enerji-ve-reaktorler/84-nukleer-yakit-cevrimi/252-toryum.html> (Erişim tarihi: 12.10.2012)
- Ün, R.**, 1968, Metal Kimyası Dersleri Metaller Alaşımları ve Bileşikleri, Ankara, 2.baskı, 133.
- Vasapollo, G., Sole, R.D., Mergola, L., Lazzoi, M.R., Scardino, A., Scorrano, S., and Mele G.**, 2011, Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective, *International Journal of Molecular Sciences*, ISSN 1422-0067
- Widstrand, C., Yilmaz, E., Boyd, B., Billing, J., and Rees, A.**, 2006, Molecularly Imprinted Polymers: A New Generation of Affinity Matrices *American Laboratory News*.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Simge DANACI

Doğum yeri: İzmir

Doğum tarihi: 02.05.1988

E-mail: simgedanaci@gmail.com

Eğitim Bilgileri

- 2011- : EGE ÜNİVERSİTESİ
Nükleer Bilimler Enstitüsü
Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı
Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.
- 2006 – 2011 : EGE ÜNİVERSTESİ
Fen Fakültesi
Kimya Bölümü
- Lisans Tezi : *Politiyofenin Sentezi Oligomer-Polimer Oranlarının İncelenmesi*

İş Denevimi

- 2013 : SCK-CEN BELGIAN NUCLEAR RESEARCH CENTRE- Belgium/*Mol*
- Proje Çalışması : *Immobilization of Gaseous Phase of Mercury on Solid Adsorbents*
- Enstrümanlar : CVAFS-GC Tekran 2500 Gas Chromatograph
- 2012 : ADNAN MENDERES HAVALİMANI- İzmir
Yer Hizmetleri Memuru
- 2010 : EGE CHELAB KİMYA LABORATUVARI- İzmir
Kimya Laboratuvarı
Katkı-Kalıntı Laboratuvarı
- Enstrümanlar : GC-MS, LC-MS ve HPLC

Yayınlar

- 2013, *Evaporation of Mercury Impurity from Liquid Lead-Bismuth Eutectic* Journal of Nuclear Materials (under review), A. Aerts, S. Danaci, B.Gonzalez Prieto

Burs

- 2013, Erasmus Placement Scholarship, SCK•CEN Belgian Nuclear Research Centre, Belgium/Mol
- 2012, VI. Nuclear Collective Dynamics Summer School, TUBİTAK, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul

Sertifika

- 2011, I. Ege National Symposium of the Composite Materials, İzmir

Diller

- 2013, Dutch: Beginner Level, CVO Kempen- Mol
- 2006, English: Upper Intermediate Level, Ege Üniversitesi

Bilgisayar Bilgisi

- Windows, MS Office, Igor Pro