

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2021-YL

METAL İYONU TAYİNİ İÇİN İYON
BASKILANMIŞ POLİMER GELİŞTİRİLMESİ

Talip ŞEN

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Cem ESEN

AYDIN

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Talip ŞEN tarafından hazırlanan “Metal iyonu tayini için iyon baskılanmış polimer geliştirilmesi” başlıklı tez 08.01.2021 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

| | Ünvanı, Adı Soyadı | Kurumu | İmzası |
|----------|-------------------------|--------|--------|
| Başkan : | Prof. Dr. Kubilay GÜÇLÜ | ADÜ | |
| Üye : | Prof. Dr. Ahmet BALCI | MSKÜ | |
| Üye : | Doç. Dr. Cem ESEN | ADÜ | |

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Gönül AYDIN
Enstitü Müdürü

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

08/01/2021

Talip ŞEN

ÖZET
METAL İYONU TAYİNİ İÇİN
İYON BASKILANMIŞ POLİMER GELİŞTİRİLMESİ

Talip ŞEN

Yüksek Lisans Tezi Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cem ESEN

2021, 63 Sayfa

Bu çalışmanın amacı, yağın polimerizasyonu yöntemiyle yeni bir Cd^{2+} iyon baskılanmış polimer sentezlemek ve elde edilen bu polimerin sulu ortamdan Cd^{2+} iyonunun seçici olarak adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini araştırmaktır. Polimerizasyonda difenil karbazit (DPC), metakrilik asit (MAA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) ve 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) sırasıyla ligand, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Polimerik partiküllerden kalıp iyon Cd^{2+} ekstraksiyonla uzaklaştırılarak Cd(II) iyon baskılanmış polimer (Cd(II)-IIP) elde edilmiştir.

Elde edilen Cd(II)-IIP sulu çözeltilerden Cd^{2+} iyonlarının seçimli adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Cd^{2+} adsorpsiyon dengesine pH 6,0'da 30 dk içerisinde ulaşılmış ve Cd(II)-IIP maksimum adsorpsiyon kapasitesi 15,9 mg/g olarak bulunmuştur. Cd(II)-IIP diğer yarışmacı iyonlar Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} varlığında Cd^{2+} iyonuna yüksek seçicilik göstermiştir. Ayrıca Cd(II)-IIP tekrar kullanılabilir olması nedeniyle oldukça kararlıdır.

Anahtar Kelime: Metal iyon baskılanmış polimer, kadmiyum, iyon baskılama, adsorpsiyon, katı faz ekstraksiyon, seçici tanıma.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ION IMPRINTED POLYMER FOR METAL ION DETERMINATION

Talip ŞEN

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cem ESEN

2021, 63 pages

The goal of this study, to synthesize a novel Cd²⁺ ion-imprinted polymeric sorbent and to investigate the use of this synthesized polymeric sorbent for selective Cd²⁺ ion adsorption in aqueous medium. Diphenylcarbazide (DPC), methacrylic acid (MAA), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) were used respectively as ligand, monomer, cross-linker, and initiator in polymerization. Cd(II)-ion imprinted polymer (Cd(II)-IIP) was obtained by the removal of template ion i.e. Cd²⁺ from the polymeric particles via extraction.

The obtained Cd(II)-IIP was employed in selective adsorption of Cd²⁺ from aqueous solutions. Adsorption equilibrium for Cd²⁺ was reached in 30 min at optimum pH 6,0 and the maximum adsorption capacity of Cd(II)-IIP was found as 15.9 mg/g. Cd(II)-IIP showed high selectivity toward Cd²⁺ in the presence of other coexisting competitive ions Cu²⁺, Ni²⁺ ve Pb²⁺. Moreover, Cd(II)-IIP is very stable due to its reusability.

Key Words: Metal ion imprinted polymer, cadmium, ion imprinting, adsorption, solid phase extraction, selective recognition.

ÖNSÖZ

Moleküler baskılanmış polimerler, kimya alanında bilim çevrelerinde çalışılan popüler bir konudur. Sanayileşmenin getirdiği bir çok yenilik ve kolaylığın yanı sıra maalesef çevreyi bozan ve kirleten etkilerini de göz ardı etmemek gerekir. Arıtma ve saflaştırma en başta yaşam kaynağı suyun geri kazanımında kullanılan bir yöntemdir ve bunun için çeşitli sistemler, yeni teknolojiler her geçen gün piyasaya sunulmaktadır. Moleküler baskılama teknolojisini böyle bir amaca yönelik kullanıp analitik uygulama çalışmalarını yapmama olanak sağladığı için başta danışmanım Doç. Dr. Cem ESEN'e,

Tez çalışmalarım için FEF-18020 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

ve benim için herkesten ve her şeyden önemli olan haklarımı asla ödeyemeyeceğim anneme, babama ve eşime bu çalışmam da bana destek oldukları için teşekkür ederim.

Talip ŞEN

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| KABUL VE ONAY SAYFASI..... | iii |
| BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI..... | v |
| ÖZET | vii |
| ABSTRACT | ix |
| ÖNSÖZ..... | xi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xvii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xxi |
| 1 . GİRİŞ | 1 |
| 1.1 . Kadmiyum | 1 |
| 1.2 . Moleküler Baskılama..... | 4 |
| 1.2.1 . Moleküler Baskılama Tekniğinin Tarihi | 4 |
| 1.2.2 .Baskılama Tekniğinin Prensipleri..... | 4 |
| 1.2.3 . Metal- iyon Baskılama Tekniği | 7 |
| 1.2.4 . Yığın Polimerizasyonu..... | 9 |
| 1.3 . Moleküler Baskılamanın Temel Bileşenleri..... | 9 |
| 1.3.1 . Kalıp Molekül..... | 10 |
| 1.3.2 . MIP Hazırlamada Kullanılan Fonksiyonel Monomerler | 10 |

| | |
|---|----|
| 1.3.3 . MIP Hazırlamada Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar | 11 |
| 1.3.4 . MIP Hazırlamada Kullanılan Polimerleşme Başlatıcıları | 12 |
| 1.3.5 . MIP Hazırlamada Kullanılan Başlıca Çözücüler | 12 |
| 1.4 . Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi | 13 |
| 1.4.1 . Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi Prensipleri | 13 |
| 1.4.2 . AAS Birimleri | 14 |
| 2. KAYNAK ÖZETLERİ | 15 |
| 3 . MATERYAL VE YÖNTEM | 20 |
| 3.1 . Deneylerde Kullanılan Kimyasallar | 20 |
| 3.2 . Deneylerde Kullanılan Cihazlar | 20 |
| 3.3 . Polimerizasyon | 20 |
| 3.3.1 . Cd(II) İyon Baskılanmış Polimerin Sentezi | 20 |
| 3.3.2 . Cd İyonunun Uzaklaştırılması | 21 |
| 3.4 . Cd(II) İyon baskılanmış Polimerin Karakterizasyonu | 22 |
| 3.4.1 . Yüzey Morfolojisi | 22 |
| 3.5 . Adsorpsiyon/Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları | 22 |
| 3.6 . Seçicilik Çalışmaları | 23 |
| 4 . BULGULAR | 25 |
| 4.1 . Cd(II) Baskılanmış Polimerin Karakterizasyonu | 25 |

| | |
|--|----|
| 4.1.1 . Yüzey Morfolojisi..... | 25 |
| 4.2. Sulu Çözeltilerden Cd(II) Adsorpsiyonu | 27 |
| 4.2.1 . Cd(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi | 27 |
| 4.2.2 . Başlangıç Cd(II) Derişiminin Adsorpsiyon Etkisi | 28 |
| 4.2.3 . Adsorpsiyon Süresinin Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi | 29 |
| 4.3. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik | 30 |
| 4.4. Cd(II) Baskılanmış Polimerin Seçicilik Çalışmaları | 31 |
| 5 . TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 32 |
| KAYNAKLAR..... | 34 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 41 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|------------------|---|
| AAS | Atomik absorpsiyon spektroskopisi |
| AIBN | 2,2'-azobisisobütironitril |
| Cd ²⁺ | Kadmiyum iyonu |
| Cd(II)-IIP | Kadmiyum(II) iyon baskılanmış polimer |
| DPC | Difenil karbazit |
| EDX | Enerji dağıtıcı X-ışını |
| EGDMA | Etilen glikol dimetilakrilat |
| FAAS | Alev atomik absorpsiyon spektrometrisi |
| FT-IR | Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi |
| IIP | İyon baskılı polimer |
| IIHP | İyonik baskılanmış hibrit polimer |
| MAA | Metakrilik asit |
| MIP | Moleküler baskılı polimer |
| NIP | Baskılanmamış polimer |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| SPE | Katı Faz ekstraksiyonu |
| TEM | Transmisyon elektron mikroskobu |
| TGA | Termogravimetrik analiz |
| THF | Tetrahidrofuran |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Anahtar Kilit Modeli Moleküler Baskılanmış..... | 4 |
| Şekil 1.2. Kovalent baskılamannın şematik gösterimi..... | 5 |
| Şekil 1.3. Kovalent olmayan moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi..... | 6 |
| Şekil 1.4. Metal iyonları ile baskılanmış polimerler için yayınların sayısı..... | 6 |
| Şekil 1.5. IIP prosesi(1) Polimerleşebilen ligant ile metal iyonun oluşturduğu kompleks(2) Bu kompleksin polimerizasyonu(3) polimerizasyondan sonra kalıp iyonun uzaklaştırılması..... | 7 |
| Şekil 1.6. Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Avantaj ve Dezavantajları..... | 8 |
| Şekil 1.7. Metal iyonlarını tespit etmek için kullanılan tek ışınlı atomik absorpsiyon spektrofotometre..... | 14 |
| Şekil 3.1. MIP ve NIP Polimerizasyon basamakları..... | 21 |
| Şekil 3.2. Cd ²⁺ iyonunun uzaklaştırılması öğütme işlemi..... | 22 |
| Şekil 4.1. Cd(II)-IIP partiküllerin SEM görüntüsü..... | 25 |
| Şekil 4.2. NIP partiküllerin SEM görüntüsü..... | 26 |
| Şekil 4.3. Cd(II)-IIP adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi..... | 27 |
| Şekil 4.4. Cd(II)-IIP adsorpsiyon kapasitesi üzerine Cd(II) derişiminin etkisi..... | 28 |
| Şekil 4.5. Cd(II)-IIP adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorpsiyon süresinin etkisi..... | 29 |
| Şekil 4.6. Cd(II)-IIP'lerin tekrar kullanılabilirliği..... | 30 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Çizelge 1.1. İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler..... | 10 |
| Çizelge 1.2. İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar..... | 11 |
| Çizelge 1.3. İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan polimerleşme başlatıcılar..... | 12 |
| Çizelge 4.1. Yarışmacı diğer iyonların varlığında Cd(II)-IIP'lerin Cd ²⁺ seçiciliği..... | 31 |

1. GİRİŞ

1.1. Kadmiyum

Kadmiyum, Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) öncelikli kirletici listesindeki 13 toksik metal türü arasındadır (Watson, 1999). Kadmiyum, insanlarda ciddi sağlık tehlikelerine neden olan ve en ciddi çevresel kirleticilerden biri olarak kabul edilen toksik bir metal elementidir. Kadmiyuma çok düşük derişimler de bile uzun süre maruz kalınması sonucu tehlikeli sonuçlara yol açabilir. Örneğin; böbrek fonksiyon bozukluğuna, diyabete ve kansere neden olabilir (Shakerian vd., 2016). Kadmiyumun; karaciğer ve akciğerlere birikmesiyle birlikte 10-30 yıl boyunca biyolojik olarak insan sağlığı üzerinde en tehlikeli unsurlardan biri olduğu bilinmektedir. Ayrıca kadmiyum, endüstriyel tesislerden kaynaklanan emisyonlar, gübre ve atmosferik etkiler ve uygun olmayan atık bertarafı nedeniyle çevrede de bulunabilir (Rao vd., 2006). Çeşitli etkileri bulunan kadmiyum hayati organlara zarar verme, işitme kaybı ve görme problemine de neden olabilir. Kadmiyumun içme sularında da az miktarı bile hayati tehlikeler oluşturabilir. İçme sularında izin verilen en düşük limiti 0.003 mg/L olarak belirlenmiştir. Su da yaşayan organizmaların uzun süre düşük miktarda kadmiyum derişimine maruz kalması sonucu canlı organizmalarda birikme ve bu yolla besin zincirine girme olasılığının da bulunduğu bilinmektedir. Böylelikle ekosistemi olumsuz yönde etkileyebilir (Rajabi vd., 2013).

Kadmiyum kirliliği sonucu insan sağlığını ve çevreyi korumak için hızlı ve basit yol izleme çok önemlidir. Örneğin, çevredeki sularda kadmiyum iyonlarının saptanması için duyarlı, basit, hızlı ve güvenilir analitik yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir. Bugüne kadar, alev atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) gibi Cd²⁺ iyonlarının izlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Ancak, bu yöntemler pahalı ekipman, numunelerin karmaşık ön işlemlerden geçirilmesi ve büyük özel cihazlar gerektirmektedir. Bu nedenle, kolay kullanım, düşük maliyet, hızlı tepki

ve yüksek hassasiyete sahip, yerinde analitik bir çalışma, zorlu metal analizleri için daha uygun teknikler geliştirilmelidir (Shamsipur vd., 2014).

Popüler tekniklerden biri olan katı-faz ekstraksiyonu (SPE), basitliği, hızlılığı, maliyeti ve farklı tespit teknikleriyle kombinasyon halinde olması nedeniyle çevresel numunelerde metal iyonlarının ayrılması ve ön çalışmaların yapılabilmesi için uygun bir yöntemdir (Junqing vd., 2015).

Her ne kadar katı faz ekstraksiyonu, diğer ön çalışma yöntemlerine göre birçok pratik ve işletme avantajına sahip olsa da, çoğunlukla kullanılan sorbentler üzerinde hedef analitlerle birlikte farklı bileşiklerin etkileşimi söz konusu olabiliyor. Bu seçicilik eksikliğinin giderilmesi için, özellikle organik bileşiklerin temizlenmesi için moleküler baskılanmış polimerlerin (MIP) kullanılması önerilmiştir (Martin-Esteban, 2001).

Moleküler baskılanmış polimerler oldukça seçicidir. Moleküler baskılama tekniği bir kalıp molekülü etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent veya kovalent olmayan etkileşimlerle kompleks oluşturması ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile kimyasal fonksiyona sahip baskılanmış polimerlerin oluşturulmasını amaçlar (Martin-Esteban, 2001). Moleküler baskılama işlemi kalıp, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcının gözenek oluşturan solvent içerisine çözünmesi ile başlar. Baskılı polimer, kalıp molekülünün veya kalıp iyonunun bir numunedeki diğer bileşenler üzerinde seçici olarak çıkarılması için bir seçicilik gösterir.

Genellikle, moleküler baskılanmış polimerler veya iyon baskılanmış polimerler, elde edilen polimerin daha sonra kırılması ve elenmesi sonucu yığın polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenir. Bu işlem sıkıcı, zaman alıcı ve elde edilen parçacıkların uygulanabilirliğini sınırlayan rastgele bir şekil ve boyut göstermektedir. Son yıllarda, moleküler iyon baskılanmış polimerlerin analitik performansını iyileştirmek, baskılanmış polimer elde etmek için yeni polimerizasyon stratejileri uygulanmış ve gözden geçirilmiştir (Turiel ve Martin Esteban, 2004). Farklı yeni polimerizasyon stratejileri içerisinde, çökeltme polimerizasyonu (Beltran vd., 2009) istenen özelliklere sahip küresel parçacıklar

elde etmek için en basit ve en uygun yöntemlerden biri gibi görünmektedir. Temel olarak, bu yöntem, tipik olarak yığın polimerizasyon yönteminde kullanılan daha fazla miktarda safsızlık varlığında, sistemin polimerizasyonuna dayanır. Bu daha fazla seyreltilmiş reaksiyon sisteminin bir sonucu olarak, büyüyen polimer zincirleri çözücünün içinde mikrojel parçacıklarının dağılımına yol açan kabın tüm hacmini kaplayamaz. Bunun yanı sıra, çöktürme polimerizasyonu ile hazırlanan polimerlere bağlı, bağlanma yerleri kapasitesi, seçicilik sabitleri ve homojenliğinin, yığın polimerizasyonu ile elde edilen MIP'ler de bulunanlara kıyasla geliştirildiği bildirilmiştir (Tamayo vd., 2003).

Çeşitli rahatsızlıklara neden olan toksik metal iyonlarının varlığı ve birikmesi, insanlar ve diğer canlı organizmalar için bir tehdit oluşturmakta ve çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Bu nedenle, insan kaynaklı metal iyon emisyonlarının uygun şekilde kontrol edilmesi gerekir. Geçmişte

araştırmacılar tarafından çeşitli teknikler önerilmiş ve bu alanda uygulanmıştır. Bu bağlamda, MIP'e dayanan iyon baskılı polimerler (IIP) iyonlara odaklanan, iyonla ilgili çevresel kaygıların iyileştirilmesi için uygulanabilir bir seçenek olarak kabul edilmiştir (Rao vd., 2006).

Moleküler baskılama, polimerik kalıp hedef için seçici tanıma alanları oluşturmak üzere geliştirilen yeni bir polimerizasyon teknolojisidir (Asliyüce vd., 2010). Günlük yaşamda çeşitli polimerik malzemeler geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bu tür malzemelerin pratik uygulamalarını hızlandırmak ve yeterli şekilde performans göstermelerini sağlamak için bir malzemenin moleküler yapısını ve sentezini göz önünde bulundurmak çok önemlidir. Bu tür bir örnek, iyon baskılı polimerlerin bilimin farklı alanlarına başarılı bir şekilde uygulanmasıdır. Seçici ekstraksiyon, ayrılma ve farklı ortamlarda metal iyonlarının algılanması dahil baskılı polimerlerin çok yönlü uygulamaları, birçok yeni bilimsel zorluğun araştırılmasına olanak tanıyan yeni bir araştırma alanı açmıştır (Shakerian vd., 2016).

1.2. Moleküler Baskılama

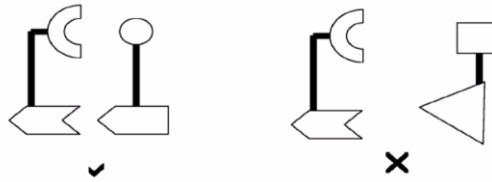
1.2.1 Moleküler Baskılama Tekniğinin Tarihi

Moleküler baskılamanın temeli “Moleküler Tanıma” kavramına dayanmaktadır. Moleküler tanıma kavramı, Cram, Lehn ve Pederson’ın 1987 yılında Nobel Ödülü’nü almalarıyla tüm dünyada öğrenilmiştir (Takeuchi ve Haginaka, 1999).

Moleküler baskılanmış organik polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili ilk başarılı çalışma 1972 yılında Wulff ve Sarhan tarafından yapılmıştır (Alexander vd., 2003).

1.2.2. Baskılama Tekniğinin Prensipleri

Baskılama tekniği; bir polimerik matriks içinde, belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, seçici bağlanma yerleri oluşturmak için kullanılan bir tekniktir (Batra ve Shea, 2003). Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, “kalıp molekül ya da kalıp iyon” kullanılarak oluşturulan, özel bağlanma yerleri bulduran sentetik polimerler hazırlamaya imkan verir. Hazırlanan baskılanmış polimerler kalıp molekülü anahtar-kilit tipi bir etkileşimle yeniden bağlanma yeteneğine sahiptir (Şekil 1.1) (Vallano ve Remcho, 2000).

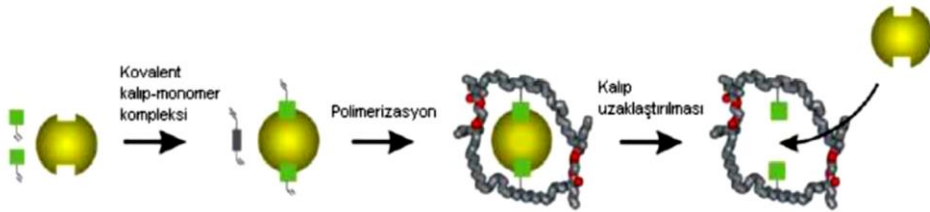


Şekil 1.1. Anahtar Kilit Model.

Baskılama yöntemi, kullanılan kalıba göre adlandırılabilir. Kalıp olarak amino asitler, peptitler vb. gibi moleküller kullanılıyor ise “Moleküler Baskılama”, baskılanan polimere ise “Moleküler Baskılanmış Polimer (MIP)” adı verilir. Kalıp olarak geçiş metal iyonları, toprak alkali metal iyonları vb. gibi iyonlar

kullanılıyor ise ‐iyon baskılama‐ baskılanan polimere ise ‐İyon Baskılanmış Polimer (IIP)‐ adı verilir. Belirli fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler kovalent ya da kovalent olmayan etkileşimlerle hedef molekülün etrafında düzenlenir (Arnold vd., 1999).

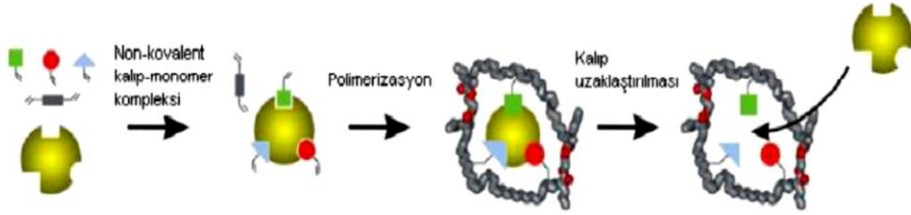
Polimerizasyon öncesi, fonksiyonel monomer ve kalıp molekül birbirine kovalent bağ ile bağlanır. Oluşan kovalent eşlenik, moleküller arası kovalent bağ korunarak polimerize edilir. Polimerizasyon sonrası kovalent bağ kırılır ve kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Kalıp molekül, baskılanmış polimerlerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur (Yılmaz, 2011). Avantajları; monomer- kalıp kompleksinin oldukça kararlıdır ve homojen bir dağılım sağlar. Dezavantajları; monomer-kalıp kompleksin de sıklıkla sorunlar çıkabilir ve sentezi ekonomik değildir. Şekil 1.2'de kovalent baskılama yönteminin şematik görünümü verilmiştir (Yılmaz, 2011).



Şekil 1.2. Kovalent baskılamanın şematik gösterimi.

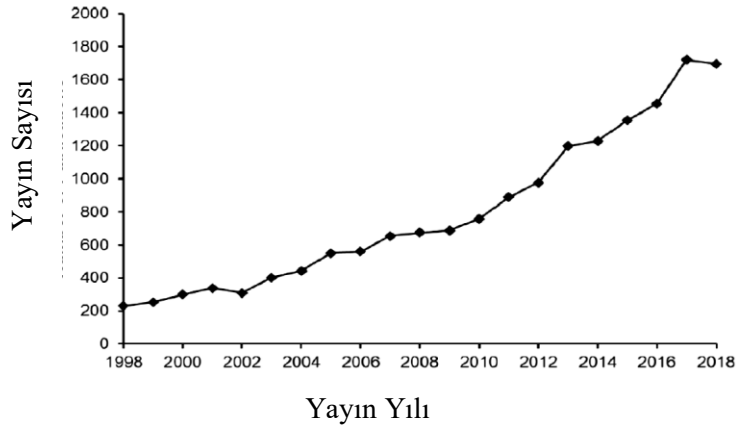
Fonksiyonel monomer ile kalıp molekülün bağlanması kovalent olmayan (hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağ oluşumu gibi) etkileşimlerle de gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra uygun çözücülerle kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanır (Yılmaz, 2011). Avantajları; bir çok araştırmacının tercih ettiği bir yöntemdir. Polimerizasyon öncesinde kalıp molekül etrafında fonksiyonel monomerlerin düzenlenmesine imkan tanıdığı için basit ve

sorunsuz bir yöntemdir. Dezavantajları; kovalent olmayan polimerler de bağlanma bölgelerinin dağılımı heterojen olduğundan dolayı kalıp molekülün zayıf moleküller tanınmasına neden olmaktadır. Şekil 1.3'de kovalent olmayan moleküler baskılama yönteminin şematik görünümü verilmiştir (Yılmaz, 2011).



Şekil 1.3. Kovalent olmayan moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi.

Moleküler baskılı polimerler uygulama alanına bağlı olarak herhangi bir molekül için hazırlanabilir. 10.000'den fazla molekül ve metal iyonları, hormonlar, proteinler ve hücreler gibi biyolojik yapılar başarıyla baskılanmıştır (Daniel vd., 2005). Baskılanmış polimerler üzerindeki çalışmalar, şekil 1.4'de gösterildiği gibi yıllar içinde artmaktadır.

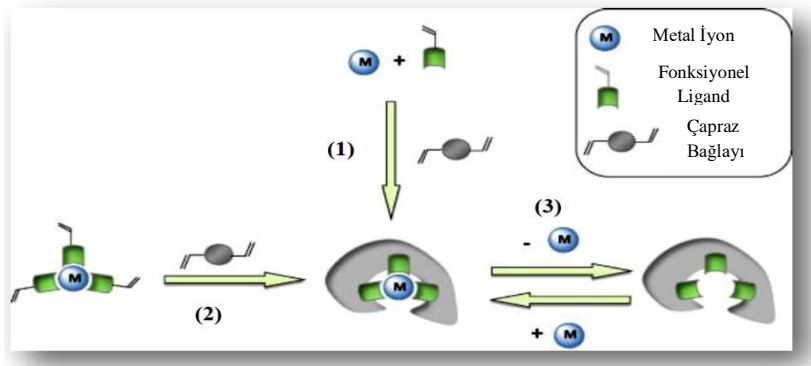


Şekil 1.4. Metal iyonları ile baskılanmış polimerler için yayınların sayısı (Erdem vd., 2018).

1.2.3. Metal-iyon Baskılama Tekniği

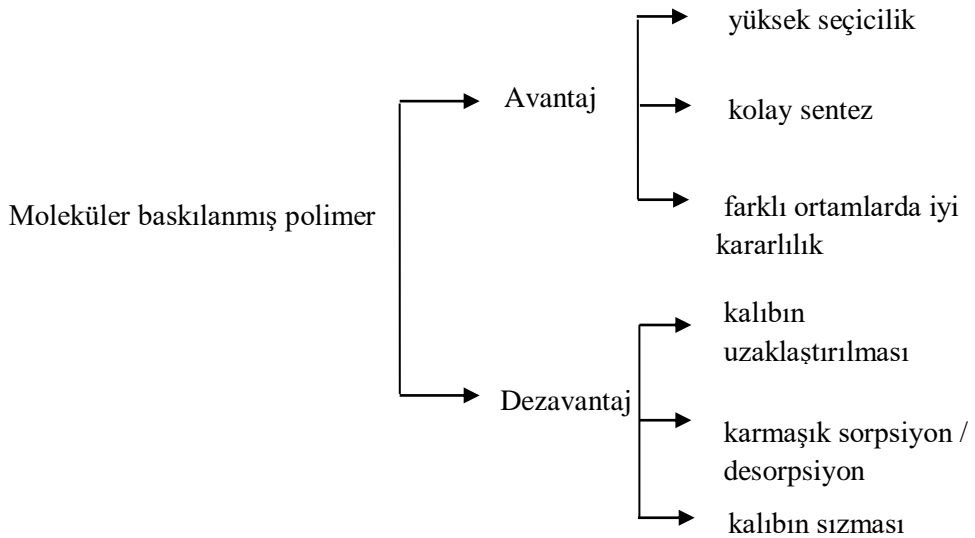
İyon baskılama, bir iyon kalıbının etrafındaki spesifik ligant yapılarına dayanarak uyarlanmış bağlanma bölgeleri olan polimerleri sentezleyerek seçiciliği artırabilen bir prosedürdür. Bu baskılama işlemini iyon alışverişı etkileşimini artırmak için monomerler, çapraz bağlayıcılar, ve ligantların uygun seçimi ile başlamaktadır (Rajabi vd., 2013). İyon baskılanmış polimer hazırlama için genel prosedür, bir ligand-metal kompleksinin hazırlanmasından ve polimer ağı içinde üç boyutlu tanıma boşlukları oluşturmak için bir çapraz-bağlayıcı ile kopolimerizasyonu aşamalarından oluşur (Saatcılar vd., 2006). Polimerizasyon sırasında, kalıp molekülü fonksiyonel monomer ile bir kompleks oluşturur. Monomer-kalıp kompleksi, kalıp molekülünün etrafında üç boyutlu bir polimerik matris oluşturan bir çapraz bağlayıcı varlığında kopolimerize edilir. Polimerizasyondan sonra kalıp kaldırılır ve polimerik matristeki hedefe özel bir tanıma boşluğu oluşturulur (Ye, 2015).

Metal-iyon baskılama tekniği şekil 1.5’de gösterildiği gibi 3 basamak içermektedir; 1. basamak polimer yapabilme özelliği olan monomer ligand ile kalıp iyonunun kompleks oluşturmasını, 2. basamak bu kompleksin çapraz bağlayıcılar ile polimerleştirilmesini ve 3. basamak ise polimerleşmeden sonra metal iyonunun asit çözeltisi kullanılarak polimer kalıptan uzaklaştırılmasını içermektedir.



Şekil 1.5. IIP süreci (1) Polimerleşebilen ligant ile metal iyonun oluşturduğu kompleks (2) Bu kompleksin polimerizasyonu (3) Polimerizasyondan sonra kalıp iyonun uzaklaştırılması (Sözen, 2014).

Kalıp metal iyonunun asit kullanılarak polimer kalıptan ayrılmasıyla oluşan boşluk, kalıp metal iyonunun yarıçapına, koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrisine uygundur. Bundan dolayı polimer kalıp, kalıp metal iyonunun da içinde olduğu bir karışımda kalıp iyonuna karşı %100 seçici davranır (Say vd., 2003). İyon baskılı polimerlerin özellikleri, hazırlama işlemlerinden kaynaklanan bir hafıza etkisi nedeniyle hedef iyonuna karşı yüksek seçicilikleriyle dikkat çekicidir. Baskılanmış polimerler, spesifik tanıma özellikleri nedeniyle genellikle biyomimetik malzemeler olarak adlandırılır (Denker ve Nigam, 1998). Moleküler baskılanmış polimerlerin biyolojik sistemlere karşı başlıca avantajları, sağlamlıkları, kolay hazırlanması ve düşük maliyetidir. Bu sentetik reseptörler, kişiye özel, basit bir şekilde hazırlanabilir ve hazırlanması uygundur. Yüksek oranda çapraz bağlanmış polimerler oldukları için, IIP'ler dayanıklıdır ve aktivite kaybı olmadan tekrar kullanılabilir. Klasik kenetleme reçineleri olarak, doğal sistemlerin tolere edemeyeceği çözücü, pH, sıcaklık ve basınç koşullarında depolanabilir ve kullanılabilir (Ozkara vd., 2011). MIP uygulamalarında şekil 1.6'da görüldüğü gibi hem avantaj hem de dezavantajlar olabilir (Shakerian vd., 2016).



Şekil 1.6. Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Avantaj ve Dezavantajları.

IIP'lerin hazırlanması için ana polimerizasyon teknikleri genel olarak beş farklı tipe dayanarak sentezlenmiştir. Yığın, çöktürme, süspansiyon, emülsiyon ve dispersiyon polimerizasyonudur (Branger vd., 2013).

1.2.4. Yığın Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonu, bir polimerin saf halini elde etmenin en basit yoludur. Bu yaklaşımda, sıvı halde saf monomere bir başlatıcı eklenir. Başlatıcı, monomer, çapraz bağlayıcı ve çözücü karışımı hazırlanır (Sadeghi ve Mofrad, 2007). Ekzotermik polimerizasyon normal olarak tamamlanması birkaç saat sürer. Meydana gelen blok polimer daha sonra öğütülür ve elenir, elde edilen parçacıklar çok çeşitli moleküler ağırlıklara ve boyutlara sahiptir (Martin-Esteban, 2001).

Yığın polimerizasyonu sıkıcı ve zaman alıcıdır ve genellikle öğütülmüş polimerin %50'sinden azı geri kazanılmaktadır. Parçacıkların düzensiz boyutu ve şekli birçok kromatografik ve ayırma uygulaması için uygun değildir. Ayrıca, öğütme sırasında bazı bağlanma yerleri tahrip olabilir, bu da iyon baskılanmış polimerlerin yükleme kapasitesinde önemli bir kayba neden olur (Dam ve Kim, 2009). Diğer dezavantajları, polimerizasyon işlemi sırasında, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumu hem de yüksek viskoziteli bir karışımdır. Yüksek viskozite, ısı transferini engelleyebilir ve yığın polimer içinde sıcak noktalar oluşturabilir. Bu oluşumlar, ürünlerin termal ayrışması yoluyla farklı malzeme üretebilir (Perez-Moral ve Mayes, 2004). Bu dezavantajlara rağmen yığın polimerizasyon esaslı baskılama yöntemi, diğer yöntemlere kıyasla basit, ucuz ve daha az zaman harcayarak uygulanan bir yöntemdir (Daniel vd., 2005).

1.3. Moleküler Baskılamanın Temel Bileşenleri

Moleküler baskılamanın hazırlanması aşamasında kalıp molekül, fonksiyonel monomerler, çapraz bağlayıcılar ve uygun çözücüler kullanılır.

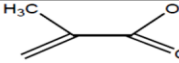
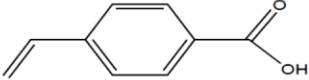
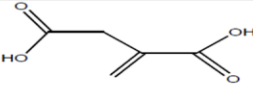
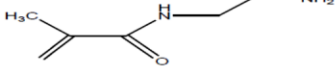
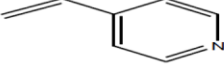

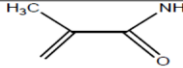
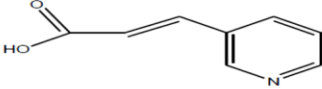
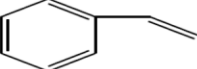
1.3.1. Kalıp Molekül

Kalıp moleküller baskılama işleminde önemli rol oynamaktadır. Kalıp molekül polimerizasyon şartlarına uygun olmalı ve bu şartlarda farklı reaksiyonlara girmemelidir.

1.3.2. MIP Hazırlamada Kullanılan Foksiyonel Monomerler

İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler çizelge 1.1'de gösterilmiştir (Ramström ve Andersson, 1993).

Çizelge 1.1 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca fonksiyonel monomerler (Danacı, 2013).

| Fonksiyonel monomer | Monomerin açık yapısı | Asidik, bazik veya nötral karakteri |
|---------------------------------|---|-------------------------------------|
| Metakrilik asit (MAA) |  | Asidik |
| p-vinilbenzoik asit |  | Asidik |
| İtakonik asit |  | Asidik |
| N-(2-aminetil)-metakrilamit |  | Bazik |
| 4-vinilpidin (4-VP) |  | Bazik |
| 4-(5)-vinilimidazol |  | Bazik |
| Metakrilamit |  | Nötral |
| Trans-3-(3-pridil)-akrilik asit |  | Nötral |
| Stiren |  | Nötral |

1.3.3. MIP Hazırlamada Kullanılan Çapraz Bağlayıcılar

İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar çizelge 1.2'de verilmiştir. (Cormack ve Elorza, 2004).

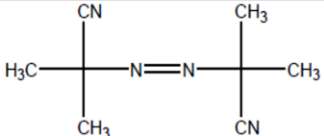
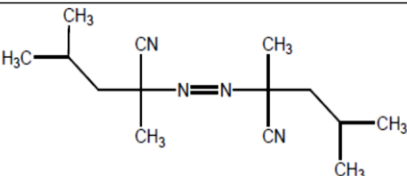
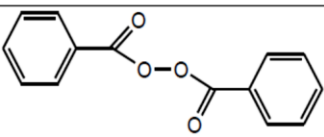
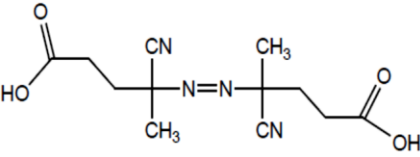
Çizelge 1.2 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan başlıca çapraz bağlayıcılar

| Çapraz Bağlayıcı | Çapraz Bağlayıcının Açık Yapısı |
|---|---------------------------------|
| İzopropilen bis (1,4-fenilen) dimetakrilat | |
| N,N'-1,3-fenilen bis (2-metil-2-propenamit) (PDBMP) | |
| N,N'-tetrametilen metakrilamit | |
| Etilen glikol dimetakrilat (EDMA) | |
| Tetra meilen dimetakrilat (TMDMA) | |
| N,N'-etilen bis metakrilamit | |
| p-divinilbenzen (DVB) | |

1.3.4. MIP Hazırlamada Kullanılan Polimerleşme Başlatıcıları

Moleküler iyon baskılamada yaygın olarak kullanılan polimerleşme başlatıcıları çizelge 1.3'de verilmiştir (Cormack ve Elorza, 2004).

Çizelge 1.3 İyon baskılamada yaygın olarak kullanılan polimerleşme başlatıcılar

| Başlatıcı | Başlatıcının açık yapısı |
|--|--|
| 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN) |  |
| Azobisdimetilvaleronitril (ABDV) |  |
| Benzoilperoksit (BPO) |  |
| 4,4'-azo(4-siyanovalerik asit) |  |

1.3.5. MIP Hazırlamada Kullanılan Başlıca Çözücüler

Genellikle MIP'ler çözücü bazlı ortamlarda hazırlanır ve kullanılırlar. Bu nedenle MIP'lerin sentezinde önemli bir nokta da çözücü seçimidir. Çözücüler polimerizasyon ajanlarını çözmesinin yanında baskılanmış polimerlerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızını arttırmasını da sağlamaktadır. Bağlanan hedef molekülün polimerden salınmasını da yapının gözenekliliği sağlamaktadır (Yu ve Mosbach, 1997).

1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

1.4.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Prensipleri

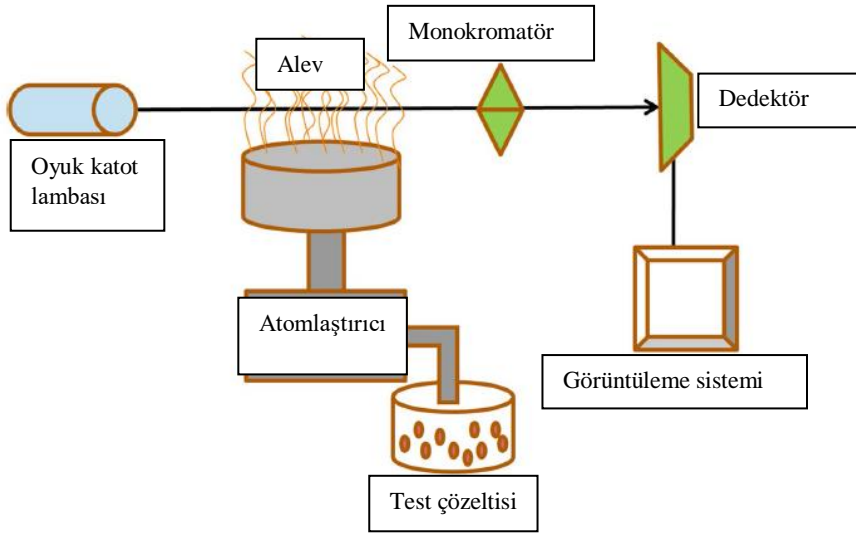
Spektroskopi; atomlar, moleküller veya diğer kimyasal maddeler tarafından absorplanmış, saçılmış ve dışarıya yayılmış elektromanyetik ışımının ölçümü ve yorumlanmasıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elementlerin derişimlerini ölçen bir tekli element tayin tekniğidir. İzole edilmiş atomları temel durumundan uyarılmış hale uyararak için spesifik bir dalga boyu kullanılır ve bu uyarılma sırasında absorplanan enerji miktarı, numunede bulunan atomların derişimleri ile orantılı olarak ölçülür (Malik, 2007). Temel durum atomları hava/asetilen veya azot oksit/asetilen alevi ile üretilmektedir. Ölçülen elemente özel kullanılan oyuk katot lambasından yayılan ışık mevcut alevden geçirilerek katı hal dedektör tarafından ölçülür. Analizi yapılacak örnek aleve gönderilir, örneğin içinde ilgili element mevcutsa, lambadan gelen ışığı absorplar ve böylece ışık şiddeti azalır. Absorplanan ışık miktarı örneğin içinde bulunan elementin derişimiyle doğrudan bağlantılıdır (Skoog vd., 1992).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışık enerjisinin atomlar tarafından absorplanmasını inceler. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, çözeltideki bir metal elementin derişimini belirlemede kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, UV ve görünür bölgedeki ışının, serbest atomlar tarafından absorplanarak temel halden uyarılmış hale geçmesi sonucu absorplanan miktarın ölçülmesi ilkesine dayanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle yetmişe yakın farklı metal analizlenebilir (H.H, Willard vd., 1988).

AAS bir çok metal ve bazı geçiş metalleri için geçerli olan nicel analiz metotlarından birisidir. Kimyasal analizlere AAS'yi ilk uygulayan 1954 yılında Alan Walsh (1916-1998)'dur. 1960 yılında ise ilk ticari AAS cihazı üretilmiştir (Skoog vd., 1992).

1.4.2. AAS Birimleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi element analizlerin de kullanılan önemli bir cihazdır. Aranılan element karakteristik dalga boyundaki ışığı soğurması ile tespit edilmektedir. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi Şekil 1.7'de gösterildiği gibi oyuk katot lambası, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve bir elektronik “okuma” sisteminden oluşur. Belirli bir elementin atomlarını uyarmak için belirli bir ışık kaynağı kullanılır ve bu ışık kaynakları genellikle bir oyuk katot lambası veya analiz edilecek olan elementin elektrotsuz deşarj lambası kullanılır. Lambayı değiştirmeden birden fazla elementi belirlemek için kullanılacak çoklu lamba da mevcuttur. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde dedektör olarak katı hal dedektörleri veya foto çoğaltıcı tüpler kullanılır (Malik, 2007).



Şekil 1.7. Metal iyonlarını tespit etmek için kullanılan tek ışınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

İyon baskılanmış polimerlerle ilgili şüana kadar birçok çalışma yapılmıştır. Kolay olması, seçiciliğinin yüksek olması ve maliyetinin uygun olmasından dolayı iyon baskılanmış polimerlerin tercih edilmesini sağlamıştır. Bu bölümde şimdiye kadar yapılan "Cd²⁺ iyonu ile ilgili çalışmalardan kısaca bahsedilecek ve elde edilen bulgularla ilgili bilgi verilecektir.

Mehdi Fattahi ve arkadaşları yaptığı çalışmada, iyon baskı teknolojisi ile yeni bir silika bazlı baskılı mezogözenekli polimerler elde etmişlerdir. Ve bu polimerler mikro katı faz ekstraksiyonu ile kadmiyum ve kurşun iyonlarının seçici ekstraksiyonuna uygulanmıştır. Yapı ve fonksiyonel gruplar, Fourier kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyonu ile karakterize edildi. Sonuçlar, bu şekilde hazırlanan malzeme Cd(II) ve Pb(II) için, yüksek spesifik yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Çalışmadaki optimum deneysel koşullar, daha sonra nehir suyu ve balık numunelerindeki Cd(II) ve Pb(II) iyonlarını belirlemek için başarıyla uygulanmıştır (Fattahi vd., 2021).

Muhammad Saqaf Jagirani ve arkadaşları yaptığı çalışmada sulu numunelerden toksik Cd²⁺ iyonlarının seçici detoksifikasyonu için kolay ve basit bir yöntem olan çökeltme polimerizasyon tekniği kullanılarak Cd(II) IIP sentezlenmiştir. Elde edilen Cd(II) IIP, enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine, pH, denge süresi, sıcaklık, çalkalama hızı gibi parametreler incelenmiştir. Cd(II) IIP'in maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 6'da 62,9 mg/g olduğu bulundu. Geliştirilen metot, spiking ekleme metodu ile doğrulanmış ve gerçek numunelerdeki spiking değerlerine uygun olarak iyi sonuçlar elde edilmiştir. Sentezlenen iyon baskılı polimer, sulu numunelerden Cd²⁺ iyonlarının

seçici olarak uzaklaştırılması için önceden bildirilen yöntemlerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir (Jagiran vd., 2020).

Anais Aduato ve arkadaşlarının aynı yıl yaptığı çalışmada iki yeni iyonik baskılanmış hibrit polimer (IIHP) ve bunlara karşılık gelen baskılanmamış hibrit polimerler sentezlenmiştir. Hazırlanan iyonik baskılanmış hibrit polimer, Cd^{2+} için oldukça seçiciydi olduğu belirlenmiştir. IIHP'yi hazırlamak için, fonksiyonel monomer olarak 1-vinilimidazol (VIN), fonksiyonel organosilan olarak (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (MP) ve (3 aminopropil) trimetoksisilan (AMP), çapraz bağlama maddesi olarak trimetilolpropan, radikal başlatıcı olarak AIBN kullanıldı. Üretilen malzemeler, alan emisyon tabancası taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM), FTIR, EDX ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edildi. Cd^{2+} 'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, tris-HCl ortamında 7,2 pH'da elde edilmiştir. Adsorpsiyon testi, reaksiyonun sözde ikinci derece kinetiği takip ettiğini ve denge sorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline iyi uyduğunu gösterdi. Seçici malzemeler Cd^{2+} adsorpsiyonu bağlamında yüksek bir yeniden kullanılabilirlik ve tekrarlanabilirlik sergilemiştir. Bu adsorban malzemeler, özellikle nehir suyu örneklerinde Cd^{2+} için %90'dan fazla uzaklaştırma verimliliği sergilemiştir (Aduato vd., 2020).

Teguh Wirawan ve arkadaşlarının 2019'da yaptığı çalışmada kompleks oluşturucu ligand olarak 8-hidroksikinolin, monomer olarak metakrilik asit (MAA), çapraz bağlayıcı ajan olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), başlatıcı olarak benzoil peroksit, iyon baskılı polimer (IIP) malzemesi ve adsorban olarak etanol-asetonitril (2:1) kullanarak katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile kadmiyum iyon baskılanmış polimer sentezlenmiştir. Elde edilen polimer FT-IR spektroskopisi ve SEM ile karakterize edildi. SPE ekstraksiyonu için numunenin pH'ı, yükleme hızı ve elüsyon hızı gibi deneysel parametreler optimize edildi. Optimum yükleme hızı 0,5 mL/dk olarak belirlendi. Optimum koşullar altında, teorik zenginleştirme faktörüne sahip önerilen yöntemin 50 kez saptama sınırı 0,5 $\mu\text{g/L}$ ve geri kazanımı %97,75 olarak hesaplanmıştır (Wirawan vd., 2019).

Felix ve arkadaşları yaptıklarının aynı yıl Brezilya Pontal Körfezinden almış oldukları örnekler üzerinde yapmış olduğu çalışmada Brezilya Pontal Körfezi su örneklerinde kadmiyum iyonlarının zenginleştirilmesini araştırmak için yeni bir iyon baskılı polimer hazırlamışlardır. İlk olarak kadmiyum iyonu 2-(2-tiazolilazo)-p-kresol (TAC) ile kompleksi elde edilmiştir. Daha sonra, EGDMA ve MAA monomerleri ile birlikte radikal başlatıcı olarak AIBN kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Kalıp iyonları 2:1 oranında nitrik asit kullanılarak uzaklaştırıldı. Polimerin karakterizasyon işlemi TGA ve FT-IR ile yapılmıştır. İyon baskılı polimer için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 84,75 mg/g olarak Langmuir izotermi ile ispatlanmıştır. Değişkenler; örnek akış hızı, pH ve nitrik asit, alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tespit edilerek Box-Behnken tasarımı kullanılarak optimize edildi. Zenginleştirme faktörünün yanı sıra saptama ve miktar belirleme limitleri (LOQ) sırasıyla 44 µg/L, 0,14 µg/L ve 0,46 µg/L olarak bulundu. Seçicilik, Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, SO₄²⁻ içeren çözeltiler kullanılarak değerlendirildi (Felix vd., 2019).

Hong-Tao Fan ve arkadaşları yaptığı çalışmada Cd²⁺ iyonlarının seçici olarak uzaklaştırılması için 2-tiofenkarboksaldehit ve 3-[2-(2 aminoetilamino) etilamino] propiltrimetoksisilandan türetilen tetradentat Schiff bazları ligandları ile işlevselleştirilmiş yeni bir Cd²⁺ iyon baskılı silika destekli hibrit sorbent sentezlendi. Taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve termogravimetrik analiz ile karakterize edilen bir yüzey baskılama tekniği ile karakterize edilmiştir. Baskılanmış hibrit sorbent 30 dakika ile hızlı bir denge süresi sergilemiştir. pH 3,5-9,5 aralığında sabit bir bağlama kapasitesine sahipti ve Cd²⁺/Ni²⁺, Cd²⁺/Cu²⁺ ve Cd²⁺/Pb²⁺ gibi ikili iyon sistemlerinde Cd²⁺ seçici adsorpsiyon göstermiştir (Fan vd, 2019).

Qiaoping ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bir tiyol-fonksiyonel gruba sahip Cd²⁺ iyonla baskılanmış polimer hazırlamışlardır. Atık sulardan Cd²⁺ 'nin seçici adsorpsiyonu için ultrasonik ısıtma ile birleştirilmiş bir yüzey baskı tekniği ile hidrotermal olarak sentezlemişlerdir. Cu²⁺, Ni²⁺ ve Zn²⁺ içeren tekli, ikili, üçlü ve

kuaterner metal sulu çözeltilerinden Cd^{2+} adsorpsiyonu ile ilgili deneysel sonuçlar yüksek seçicilik göstermiştir. Düşük moleküler ağırlıklı organik asitlerin Cd^{2+} adsorpsiyonu üzerindeki etkisi de incelenmiş ve sonuçlar, Cd^{2+} sulu çözeltilerinde katkı olarak tartarik, sitrik ve oksalik asitlerin varlığında, az miktar derişimde kation adsorpsiyonunu gözle görülür şekilde azalttığını göstermiştir (Kong vd., 2018).

Changgen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Cd^{2+} iyon baskılanmış polimer sentezlemek için, kalıp olarak kadmiyum klorür ve izolenin, fonksiyonel bir monomer olarak allil tioüre (ATU) kullanılarak yüzey baskı teknolojisi ile sentezlenmiş ve katı faz ekstraksiyon uygulamasında kullanılmıştır. Cd^{2+} polimer, iyi kimyasal performans ve termal kararlılık sergilemiştir. Adsorbe edilen Cd^{2+} iyonunun sorbentten çıkarılması kolay olmuş ve Cd^{2+} iyon baskılanmış polimer iyi bir kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik sergilemiştir. Altı kez kullanılmasından sonra adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma olmadığı görülmüştür. Bu yöntemin doğruluğu standart referans materyali tarafından doğrulanmış ve farklı su örneklerinde kadmiyum iyonu tayini için uygulanmıştır (Li vd., 2015).

Mohammad ve arkadaşları yaptığı çalışmada çöktürme polimerizasyonu yöntemi ile bir nano boyutlu Cd(II) IIP sentezlemişlerdir. Hazırlanan polimeri, X-ışını kırınımı, termogravimetrik analiz, diferansiyel termal analiz ve taramalı elektron mikroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 64 mg/g olarak hesaplanmıştır. Cd^{2+} daha sonra FAAS tarafından incelenip, bağlı standart sapma ve saptama limiti sırasıyla %4,2 ve 0,2 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplandı. Baskılanmış polimer, aynı yüke ve benzer iyonik yarıçapa sahip bir dizi rakip metal iyonu içerisindeki Cd^{2+} iyonları için seçicilik göstermiştir. Yöntem başarılı bir şekilde yiyecek ve su örneklerinde Cd^{2+} nin, eser miktarda belirlenmesinde uygulanmıştır (Behbahani vd., 2013).

Bingjie ve arkadaşları yaptığı çalışmada kadmiyumun sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için Cd^{2+} ile baskılanmış kitosan reçinesi (Cd-ICR) hazırladı. Cd^{2+}

'nin istiridye hidrolizatından çıkarılmasındaki uygulamanın yanı sıra, adsorpsiyon koşullarını, seçiciliğini ve yeniden kullanılabilirliği değerlendirmek için adsorpsiyon deneyleri yapmışlardır. Sonuçlar Cd^{2+} ve Cd-ICR üzerindeki diğer metal katyonlarının seçicilik katsayısı, Cd^{2+} için genel olarak tercih edilmediğini göstermiştir. Bu, Cd-ICR'nin Cd^{2+} 'nin sulu çözeltilerden seçici olarak çıkarılması için çok umut verici bir adsorban olduğunu göstermektedir (Liu vd., 2011).

Buhani ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Cd^{2+} baskılanmış merkaptofonksiyonelleştirilmiş silika jel sorbent, sulu Cd^{2+} iyonunun seçici adsorpsiyonu için bir yüzey baskılama tekniği ile sentezlendi. Adsorban, kızılötesi (IR) spektroskopisi, SEM ve enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) spektroskopisi kullanarak optimize edilmiştir. Hazırlanan baskılı iyonik sorbentler, yüksek yeniden kullanılabilirlik sergilemiş, bu Cd^{2+} iyon baskılanmış polimerin önemli miktarda adsorpsiyon kapasitesi kaybı olmadan birkaç kez kullanılabileceğini göstermiştir (Buhani vd., 2010).

Dhruv ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden Cd^{2+} 'nin katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile yeni bir iyon baskılı polimer sentezlemişlerdir. Bu polimerin diğer metaller yanında seçiciliği kanıtlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi, Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için belirlenmiş ve pH, akış hızı ve denge adsorpsiyon süresinin etkisi çalışılmıştır. Karşılaştırma için, metal iyonlarının adsorpsiyonu, baskılanmamış polimer (NIP) üzerinde de çalışılmıştır. İyon baskılanmış polimerin adsorpsiyon kapasitesi, Cd^{2+} iyonu için NIP'den %59,2 daha yüksek bulunmuştur (Singh vd., 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasallar

Difenil karbazit (DPC), metanol, kadmiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), EGDMA, MAA, hidroklorik asit, tetrahidrofuran (THF) Sigma-Aldrich'den ve AIBN Fluka'dan temin edilmiştir.

3.2. DeneYlerde Kullanılan Cihazlar

Tez çalışması kapsamındaki metal iyon analizleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Thermo Scientific, iCE 3000 Series) ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, hava-asetilen alevli kullanılarak analizi yapılacak metal için karakteristik ışık yayan oyuk katot lambası ve önerilen yöntem parametreleri kullanılarak tayinler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalarda pH metre (Hanna, HI 2020-02), su banyosu (Memmert), analitik terazi (Denver Instrument, Summit SI-234), vorteks (Velp Scientifica, Classic), manyetik karıştırıcı (Ika, RCT), çoklu manyetik karıştırıcı (Velp), ultrasonik banyo (Bandelin, Sonorex), ultra saf su cihazı (Labconco), vakum etüvü (Nüve, EV 018) kullanılmıştır.

3.3. Polimerizasyon

3.3.1. Cd^{2+} İyon Baskılanmış Polimerin Sentezi

$\text{Cd}(\text{II})$ IIP yığın polimerizasyonu yöntemiyle sentezlendi. İlk olarak, ligand olan DPC (0,2 mmol) ve Cd^{2+} iyonu (0,1 mmol) metanol (2,5 mL) ve (3,1 mL) THF çözücü içinde çözüldü ve 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra Cd^{2+} / Difenil Karbazit (DPC) / Metakrilik asit (MAA) kompleksi oluşturmak üzere MAA (0,5 mmol) eklenmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma EGDMA (3,5 mmol) ve AIBN (monomerlerin kütlece %1'i kadar) eklenmiştir. Son olarak, polimerizasyon karışımı argon gazı ile 15 dk süpürülmüştür. Cd^{2+} , DPC, MAA ve EGDMA'nın mol oranı 1: 2: 5: 35'dir. Hazırlanan polimerizasyon karışımı,

60°C'deki su banyosunda 24 saat tutuldu. Son 2 saat sıcaklık 80°C'ye çıkarılarak kütleme yapıldı. Aynı deneysel işlemler NIP sentezi için kalıp iyon Cd^{2+} kullanılmadan gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Cd(II)-IIP ve NIP sentez basamakları.

3.3.2. Cd^{2+} İyonunun Uzaklaştırılması

Yığın polimerizasyonu yöntemiyle elde edilen polimerden kadmiyum iyonunun sökülebilmesi için ilk olarak havanda öğütme işlemi yapıldı. Polimer porselen havanda küçük partiküller haline getirildikten sonra soxhlet ekstraktöründe hidroklorik asit (HCl)-metanol çözeltisi ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Son ekstraksiyon çözeltisindeki Cd^{2+} tayini AAS ile gerçekleştirilerek, baskılanmış polimer sentez sürecinde kalıp olarak kullanılan Cd^{2+} iyonunun kalmadığı kantitatif olarak doğrulandı. Daha sonra baskılanmış polimerik partiküller mikro elekler kullanılarak elendi ve uygun partikül aralığı daha sonraki deneysel çalışmalarda kullanıldı. Son olarak Cd(II)-IIP partiküller 50°C de 24 saat etüvde kurutuldu. Buradan çıkarılıp vakum etüvüne alınan Cd(II)-IIP partiküller 48 saat de burada bekletilerek kurutuldu. Kontrol NIP partiküllere de aynı deneysel işlemler uygulanmıştır.



Şekil 3.2. Cd^{2+} uzaklaştırılması ve öğütme işlemi.

3.4. Cd(II) İyon Baskılanmış Polimerin Karakterizasyonu

3.4.1. Yüzey Morfolojisi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Cd(II) iyon baskılanmış ve baskılanmamış polimerik partiküllerin yüzey morfolojisi incelendi. Bu amaçla örnekler analizden önce kurutuldu ve vakum altında altınla kaplandıktan sonra, SEM cihazı ile analiz gerçekleştirildi.

3.5. Adsorpsiyon/ Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Sulu çözeltiden Cd^{2+} adsorpsiyonu için Cd(II)-IIP ve NIP kullanılarak deneyler yapıldı. Sulu çözeltiden Cd^{2+} adsorpsiyonuna başlangıç Cd^{2+} derişiminin ve çözelti pH'sinin etkisi araştırıldı. bağılı olarak adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon kapasitesi incelendi. Bu amaçla, adsorpsiyon deneyleri için 10 mg Cd(II)-IIP veya 10 mg NIP'ler 10 - 300 mg/L Cd^{2+} derişim aralığındaki 10 mL Cd^{2+} çözeltisine eklendi. Adsorpsiyona pH etkisini araştırmak için adsorpsiyon deneyleri hem IIP hem de NIP için pH 2,0 - 7,0 aralığında gerçekleştirildi. Adsorpsiyon sonunda sulu çözeltide kalan Cd^{2+} derişimi AAS ile tayin edildi.

Cd(II)-IIP'lerin adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı (Eşitlik 1):

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Eşitlik 1'de yer alan Q , Cd(II) adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), C_0 ve C sırasıyla sulu çözeltideki Cd(II) iyonu başlangıç ve denge derişimini (mg/L), V sulu çözelti hacmini (L) ve m ise kullanılan Cd(II)-IIP kütlesini (g) ifade etmektedir.

Cd²⁺ adsorpsiyonu sonrasında IIP'lerden Cd²⁺ desorpsiyon çalışmaları için polimerler 10 mL hacminde 1,0 M HCl çözeltisiyle muamele edildi. Tüm adsorpsiyon/ desorpsiyon deneyleri 3 tekrarlı yapıldı. Cd(II)-IIP lerin tekrar kullanılabilirliğini incelemek için yukarıda belirtilen deneysel yöntemler kullanılarak adsorpsiyon/ desorpsiyon döngüsü 5 defa tekrarlandı.

3.6. Seçicilik Çalışması

Cd(II)-IIP'lerin seçiciliğini araştırmak için Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonları ile yarışmalı adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Bu amaçla bu iyonların her birinin Cd(II) ile ikili karışımları, 10 mL'de 10,0 mg/L Cd(II) ve 10,0 mg/L diğer yarışmacı iyon içerecek şekilde hazırlandı. 10'ar mg Cd-IIP ve NIP bu hazırlanan pH 6,0'daki çözeltilerle manyetik karıştırıcıda 400 rpm devirde 30 dk süre ile inkübe edildi ve daha sonra süzüntüdeki iyonların AAS ile analizleri yapıldı. Cd(II)-IIP partiküllerinin diğer girişimci iyonlar yanında Cd(II) iyonuna karşı seçiciliğini ifade etmek için dağılma katsayısı (K_d) ve seçicilik katsayısı (k) aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 2 ve 3) ile hesaplanmıştır.

$$K_d = \frac{(C_0 - C)V}{mC}$$

Aşağıdaki eşitlik 3'te yer alan M^{n+} diğer yarışmacı metal iyonunu temsil eder.

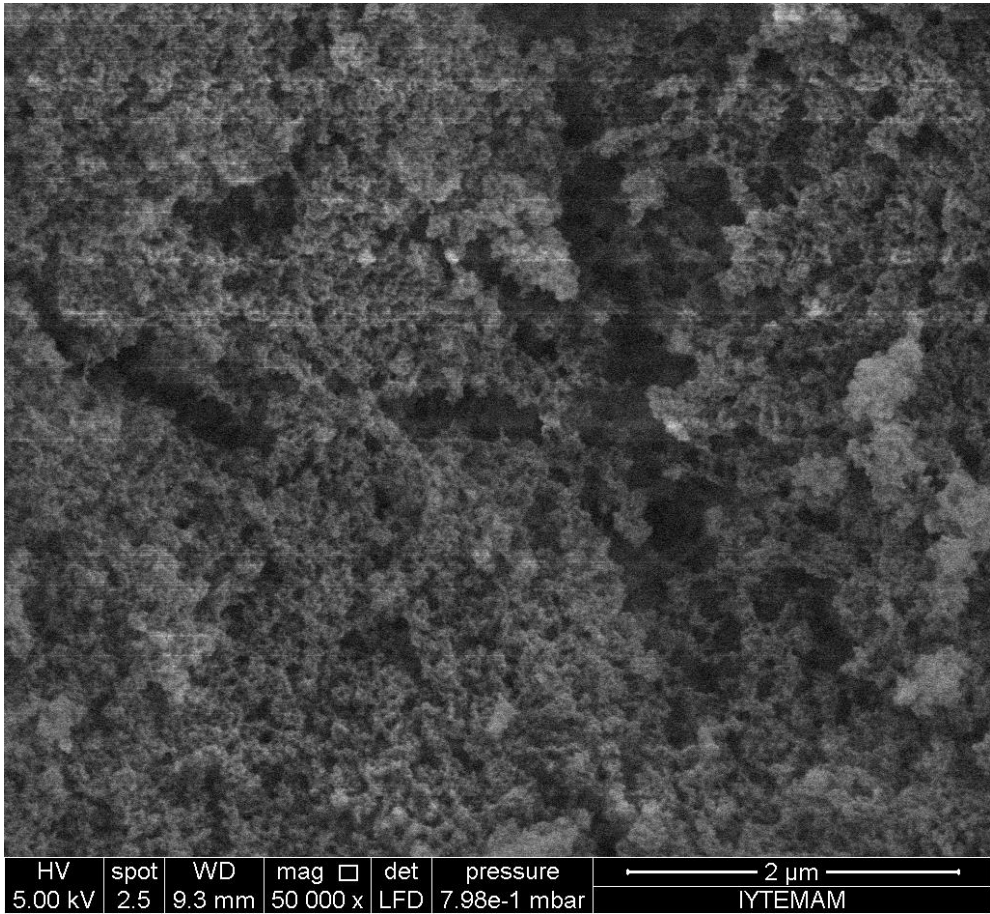
$$k = \frac{K_d(Cd^{2+})}{K_d(M^{n+})}$$

4. BULGULAR

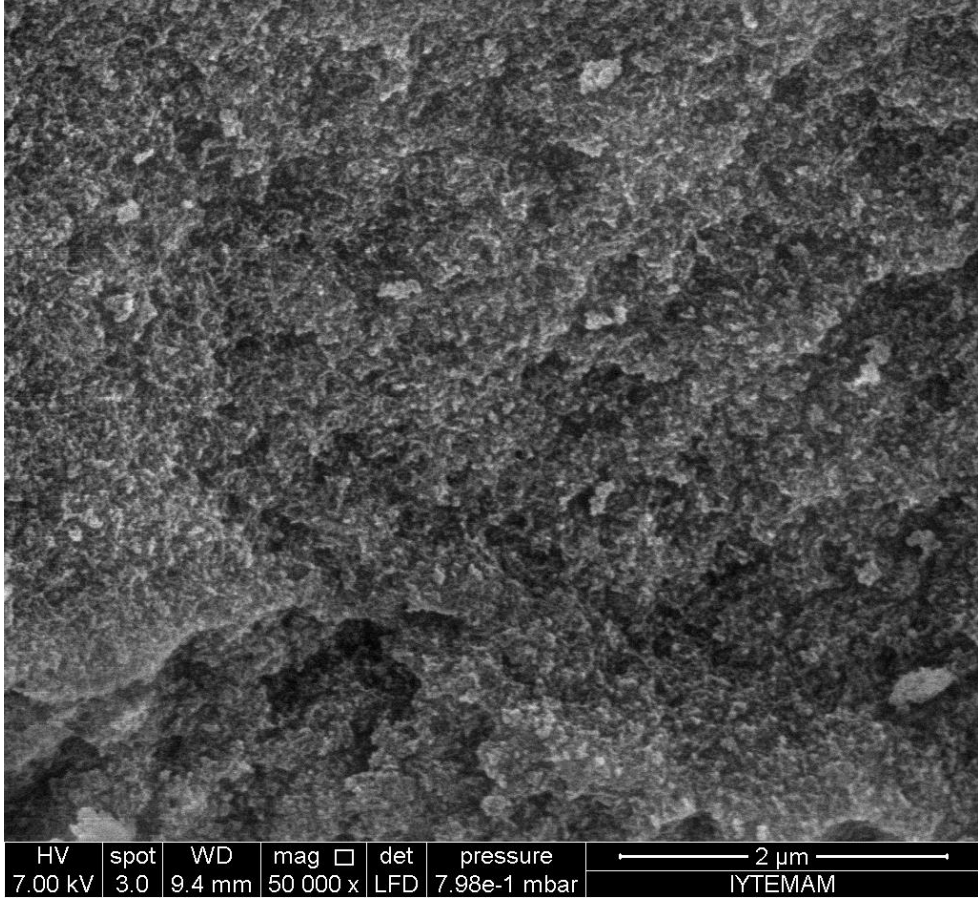
4.1. Cd(II) Baskılanmış Polimerin Karakterizasyonu

4.1.1. Yüzey Morfolojisi

Vakum altında altınla kaplandıktan sonra, yağın polimerizasyonu ile elde edilen Cd(II) baskılanmış ve baskılanmamış polimerik partiküllerin, yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Polimerik partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Cd(II)-IIP partiküllerin SEM görüntüsü.



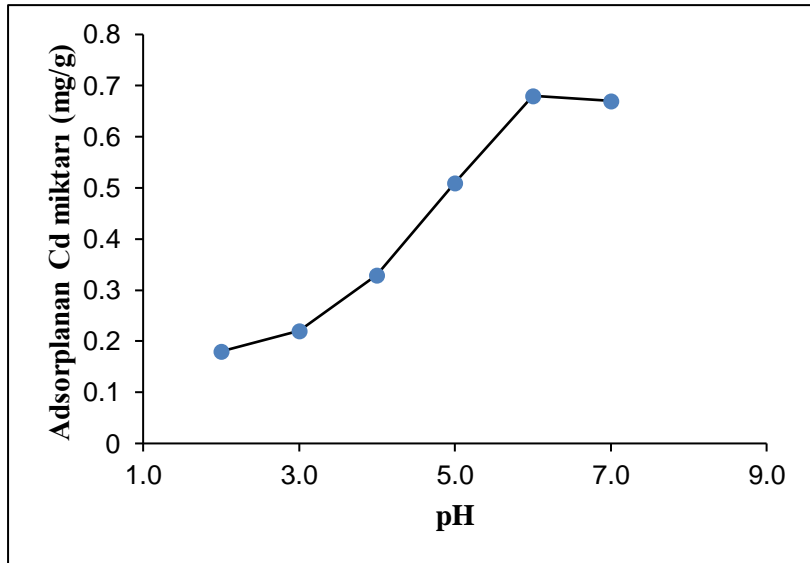
Şekil 4.2. NIP partiküllerin SEM görüntüsü.

SEM analizinden elde edilen görüntülere göre Cd(II)-IIP partiküllerin yüzeyi NIP partiküllere göre daha pürüzlü ve gözenekli yapıya sahiptir. Bu morfolojik yapı farklılığı özellikle baskılama sürecinde polimerik yapıdan Cd²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması nedeniyle ve özellikle Cd²⁺ iyonlarının tekrar bağlanması için istenilen ve hedeflenen bir durumdur.

4.2. Sulu Çözeltilerden Cd(II) Adsorpsiyonu

4.2.1. Cd(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi

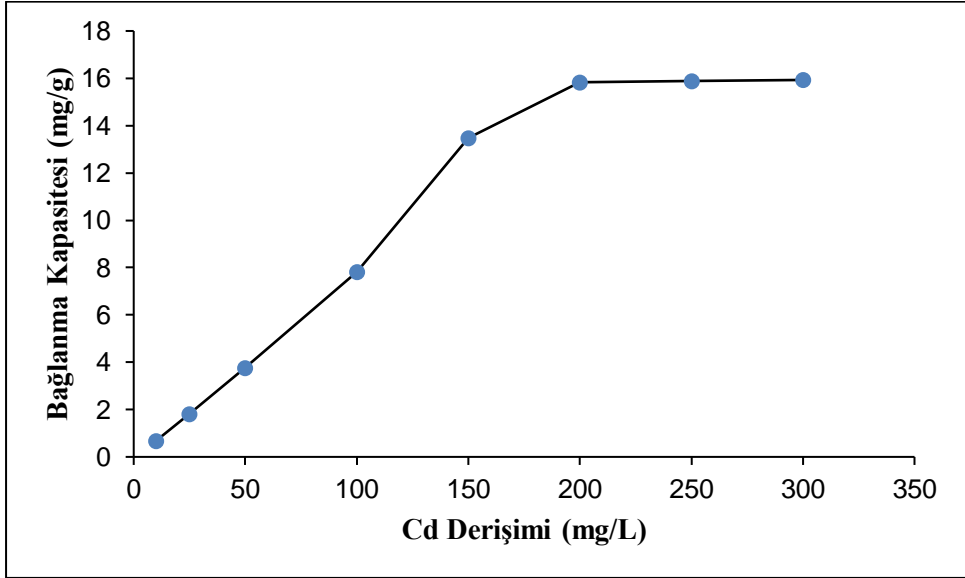
Sulu çözeltilerde metal iyonlarının adsorpsiyonu için çözelti pH'sinin çok önemli olduğu iyi bilinmektedir. Cd(II) çözelti pH'sinin 8,0 ve üzerinde olması durumunda çökeltme gerçekleşeceğinden, pH'nin Cd(II)-IIP'lerin adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisini incelemek için pH 2,0 ile 7,0 aralığında deneyler gerçekleştirildi. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesi pH 2,0 ile 4,0 aralığında artan pH ile yavaşça artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi pH'nin 4,0'dan 6,0'a artışı ile keskin bir şekilde artmaktadır. pH 7,0'da ise adsorpsiyonda belirgin bir değişim yoktur. Bununla birlikte pH 8,0'da Cd^{2+} ile OH^- arasında çökeltme tepkimesi başladığından, adsorpsiyon deneyleri için pH 6,0 optimum pH değeri olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Cd(II)-IIP adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH etkisi (10 mL 10 mg/L Cd(II) çözeltisi, 10 mg Cd-IIP, t: 25°C).

4.2.2. Başlangıç Cd(II) Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

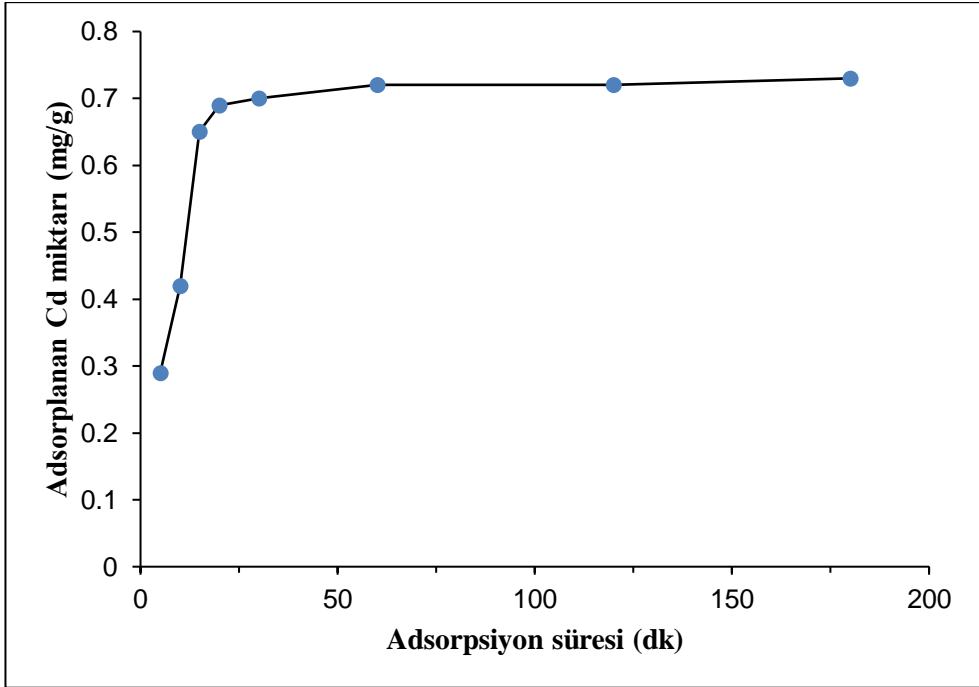
Cd(II)-IIP'lerin adsorpsiyon performansını değerlendirmek için, 10 mg/L ile 300 mg/L aralığındaki Cd(II) iyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırıldı. Şekil 4.4'de gösterildiği gibi Cd(II) başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi kademeli olarak artmaktadır. Başlangıç Cd(II) derişimi arttıkça çözeltideki Cd(II) derişimi ile Cd(II)-IIP partiküllerinin yüzeyleri arasındaki derişim farkı giderek artar, bu artış ise kütle transferinin artışına neden olur ve sonuçta denge adsorpsiyon kapasitesi belirgin şekilde artar. Ayrıca şekil 4.4'de Cd(II)-IIP'lerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 15,9 mg/g olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Cd(II)-IIP adsorpsiyon kapasitesi üzerine Cd(II) derişiminin etkisi (10 mL Cd(II) çözeltisi, 10 mg Cd-IIP, pH: 6,0 t: 25°C).

4.2.3. Adsorpsiyon Süresinin Cd(II) Adsorpsiyonuna Etkisi

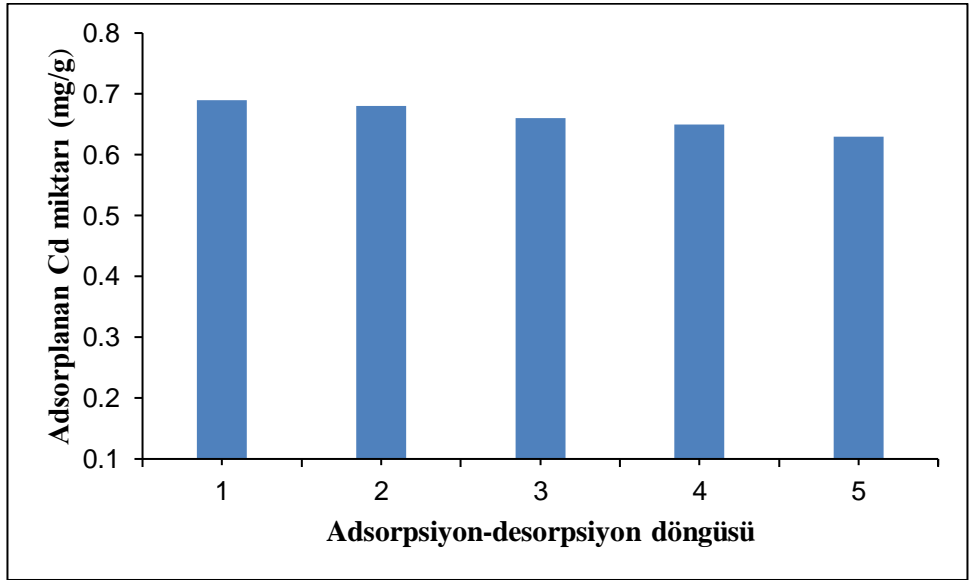
Adsorpsiyon süresine bağlı olarak Cd(II) adsorpsiyon miktarındaki değişim incelenmiş ve elde edilen sonuçlar şekil 4.5'deki grafikte gösterilmiştir. Buna göre, adsorpsiyon kapasitesi ilk 15 dk içerisinde hızlı bir artış göstermiş, daha sonra artış hızı yavaşlamış ve 30 dk'dan sonra adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçlara göre Cd(II)-IIP partiküllere Cd(II) adsorpsiyonunun özellikle ilk 15 dk içerisinde çok hızlı olduğu ve 30 dk sonunda adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı ifade edilebilir.



Şekil 4.5. Cd(II)-IIP adsorpsiyon kapasitesi üzerine adsorpsiyon süresinin etkisi (10 mL 10 mg/L Cd(II) çözeltisi, 10 mg Cd-IIP, pH: 6,0 t: 25°C)

4.3. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

Adsorbanların performansının araştırılmasında önemli parametrelerden biri de tekrar kullanılabilme özelliğidir. Bu amaçla 1,0 M HCl çözeltisi desorpsiyon çözeltisi olarak kullanılmıştır. Desorbe edilen Cd(II)-IIP partikülleri tekrar adsorpsiyon deneyinde kullanılarak adsorpsiyon/ desorpsiyon döngüsü bu şekilde 5 defa tekrarlanmıştır. Cd(II)-IIP'lerin tekrar kullanılabilirliğine ilişkin elde edilen deneysel sonuçlar şekil 4.6'deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Cd(II)-IIP'lerin tekrar kullanılabilirliği.

Şekil 4.6'deki sonuçlardan Cd(II)-IIP'lerin en az 5 adsorpsiyon/ desorpsiyon döngüsünde, adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir kayıp olmadan kullanılabildiği ve desorpsiyon sürecinin Cd(II)-IIP partiküllerin kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik oluşturmadığı, dolayısıyla Cd(II)-IIP'lerin kararlı oldukları söylenebilir.

4.4. Cd(II) Baskılanmış Polimerin Seçicilik Çalışması

Cd(II)-IIP partiküllerin seçicilik çalışması için iyon yükleri ve iyonik yarıçapları dikkate alınarak Cu(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonları ile yarışmalı adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Bu amaçla bu iyonların her birinin Cd(II) ile ikili karışımları hazırlandı. Seçicilik çalışması ile bölüm 3.6.'da verilen eşitlik 2 ve 3 kullanılarak hesaplanan sonuçlar çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, Cd(II)-IIP partiküllerin Cd(II) adsorpsiyon kapasitesi, diğer yarışmacı iyonlar Cu(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyon kapasitesine göre daha fazladır. Ayrıca Cd²⁺ iyonunun diğer yarışmacı iyonlara karşı seçicilik katsayısının 1'den büyük olması, Cd(II)-IIP baskılama etkisinden dolayı Cd(II)-IIP partiküllerin Cd²⁺ iyonları için yüksek seçicilik gösterdiği anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.1. Yarışmacı diğer iyonların varlığında Cd(II)-IIP'lerin Cd²⁺ seçiciliği

| | K_d (Cd²⁺) L/g | K_d (Mⁿ⁺) L/g | k |
|-------------------------------------|--|---|----------|
| Cd ²⁺ / Cu ²⁺ | 0,073 | 0,032 | 2,281 |
| Cd ²⁺ / Ni ²⁺ | 0,109 | 0,058 | 1,879 |
| Cd ²⁺ / Pb ²⁺ | 0,082 | 0,021 | 3,905 |

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında Cd(II) iyon baskılanmış polimerler yığın polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendikten sonra öğütülüp, elenerek 50-75 µm boyut aralığındaki polimerik partiküller deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Cd(II)-IIP'lerin morfolojik yapısı SEM analizi ile karakterize edilmiş ve SEM görüntülerine göre Cd-IIP'lerin yüzeyinin gözenekli ve NIP partiküllere göre daha pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi özellikle iyon baskılama sürecinde Cd(II) iyonlarının polimerik yapıdan uzaklaştırılması sonucu oluşan Cd(II) oyuklarıdır.

Cd(II) adsorpsiyonu için Cd(II)-IIP'lerin performansının araştırılması için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda optimum pH değerinin 6,0 olduğu gözlenmiştir. Bu optimum pH değerinde yürütülen deneylerde, Cd(II) baskılanmış polimerin baskılanmamış kontrol polimerine kıyasla çok daha fazla Cd(II) iyonu bağlama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Cd(II)-IIP ile NIP partiküller arasında gözlenen bu bağlanma farkının polimer sentez sürecinde önce yapıya katılan ve daha sonra uzaklaştırılan Cd(II) kalıp iyonundan kaynaklandığı, dolayısıyla yüksek baskılama veriminin bir ispatı olduğu ifade edilebilir. Sonuç olarak, baskılama sürecinde polimerik yapıda Cd(II) iyonlarına özgü bağlanma oyuklarının oluşturulması ile Cd(II) için seçici ve yüksek bağlanma kapasitesine sahip Cd(II)-IIP'ler elde edilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen Cd(II)-IIP partiküllerin yapısı literatürde bulunmamaktadır ve ilk defa burada sentezlenmiştir. Diğer taraftan, literatürde yer alan kadmiyum baskılanmış polimerlerle karşılaştırıldığında oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle seçici Cd(II) bağlanma sonuçları ve tatminkar adsorpsiyon kapasitesi sonuçları da göstermektedir ki sentezlenen Cd(II)-IIP partiküller sulu çözeltilerden Cd(II) adsorpsiyon/ desorpsiyon çalışmalarında katı faz ekstraksiyon sorbenti olarak kullanılabilir.

Ayrıca daha ileri bir araştırma hedefi olarak, Cd(II)-IIP sentezinde modifikasyon yapılarak daha yüksek bağlanma kapasitesine sahip çok daha fonksiyonel nano boyutlu kompozit Cd(II)-IIP sentezinin gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. Bu açıdan bu tez çalışması daha ileriki araştırma hedeflerine ulaşmada ilk basamak olarak oldukça önemli temel bilimsel araştırma sonuçlarını içermektedir.

KAYNAKLAR

- Adauto, Anais.; Khana, Sabir.; Augusto da Silvab, Matheus.; Gomes Neto, José Anchieta.; Picasso, Gino.; Maria del Pilar Taboada Sotomayor. 2020. Synthesis, characterization and application of a novel ion hybrid imprinted polymer to adsorb Cd(II) in different samples. **Environmental Research.**, 187, 109669.
- Alexander, C.; Davidson, L.; Hayes, W. 2003. Imprinted Polymers: Artificial Molecular Recognition Materials with Applications in Synthesis and Catalysis. **Tetrahedron.**, 59: 2025-2057.
- Arnold, B.R.; Euler, A.C.; Jenkins, A.L.; Uy, O.M.; Murray, G.M. 1999. Progress in the Development of Molecularly Imprinted Polymer Sensors. **John Hopkins APL Digest.**, 2: 190-197.
- Asliyüce, S.; Bereli, N.; Uzun, L.; Onur, M.A.; Say, R.; Denizli, A. 2010. Ion-imprinted supermacroporous cryogel, for in vitro removal of iron out of human plasma with beta thalassemia. **Seperation and Purification Technology.**, 73: 243–249.
- Batra, D.; Shea, K.; 2003. Combinatorial Methods in Molecular Imprinting. **Current Opinion in Chemical Biology.**, 7: 1-9.
- Behbahani, M.; Barati, M.; Bojdi, K.A.; Pourali, A.R.; Bagheri, A.; Tapeh,N.A.G. 2013. Ananosized Cd(II) İmprinted Polymer For use in Selective Trace Determination of Cd in Complex Matrices. **Microchimica Acta.** 180: 1117-1125.

- Beltran, A Marcé RM.; Cormack, PAG.; Borrull, F. 2009. Synthesis by precipitation polymerisation of molecularly imprinted polymer microspheres for the selective extraction of carbamazepine and oxcarbazepine from human urine. **Journal of Chromatography A.**, 1216: 2248–2253.
- Branger, C.; Meouche, W.; Margailan, A. 2013. Recent advances on ion-imprinted polymers. **Reactive and Functional Polymers.**, 73: 859–875.
- Buhani.; Narsito.; Nuryono.; Kunarti, Eko Sri. 2010. Production of metal ion imprinted mercapto-silica through sol-gel process as selective adsorbent of cadmium. **Desalination.**, 251: 83-89.
- Cormack, P. A. G.; and Elorza, A Z. 2004. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation. **Journal Chromatography B.**, 804: 173-182.
- Danacı, S. 2013. Toryuma Seçici İyon Baskılı Polimerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Daniel, S.; Prabhakara Rao, P.; Prasada Rao, T. 2005. Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium (II) ion imprinted polymer materials. **Analytica Chimica Acta.**, 536: 197–206.
- Dam, H.A.; and Kim, D. 2009. Selective Copper (II) Sorption behavior of surface-imprinted core-shell-type polymethacrylate microspheres. **Industrial Engineering Chemistry Research.**, 48: 5679–5685.
- Denker, B.M and Nigam, S.K. 1998. Molecular structure and assembly of the tight junction. **American Physiological Society Journal.**, 274: F1-F9.

- Erdem, Özgecan.; Saylan, Yeşeren.; Andaç, Müge.; Denizli, Adil. 2018. Molecularly Imprinted Polymers for Removal of Metal Ions: An Alternative Treatment Method. **Biomimetics.**, 3(4): 38.
- Fan, Hong Tao.; Liu, Jin-Xiu.; Yao, Hui.; Zhang, Zhi-Gang.; Yan, Feng.; Li, Wen-Xiu. 2014. Ionic Imprinted Silica- Supported Hybrid Sorbent with an Anchored Chelating Schiff Base for Selective Removal of Cadmium(II) Ions from Aqueous Media. **Industrial Engineering Chemistry Research.**, 53: 369–378
- Fattahi, Mehdi.; Ezzatzadeh, Elham.; Jalilian, Rahil.; Taheri, Alireza. 2021. Micro solid phase extraction of cadmium and lead on a new ion-imprinted hierarchical mesoporous polymer via dual-template method in river water and fish muscles: Optimization by experimental design. **Journal of Hazardous Materials.**, 403: 123716.
- Felix, A.; and Caio, S.A. 2019. Application of a Novel Ion-Imprinted Polymer to the Separation of Traces of Cd²⁺ Ions in Natural Water: Optimization by Box-Behnken Design. **Journal of the American Chemical Society.**, 30: 873-881.
- H.H, Willard.; L.L. JR, Merritt.; J.A. Dean.; J.R.Settle. 1988. Instrumental Methods of Analysis Wads worth. United States. 21:8
- Jagirani, Muhammad Saqaf.; Balouch, Aamna.; Mahesar, Sarfaraz Ahmed.; Kumar, Ameet.; Baloch, Abdul Rehman.; Bhangar, Muhammad Iqbal. 2020. Fabrication of cadmium tagget novel ion imprinted polymer for detoxification of the toxic Cd²⁺ ion from aqueous environment. **Microchemical Journal.**, 158: 105247

- Junqing, Fu.; Chen, Lingxin.; Jinhua, Li.; Zhang,Z. 2015. Current status and challenges of ion imprinting. **Journal of Materials Chemistry A.**, 3: 13598–13627.
- Kong, Qiaoping.; Xie, Binbin.; Preis, Sergei.; Hu, Yun.; Wu, Haizhen.; Wei, Chaohai. 2018. Adsorption of Cd²⁺ by anion-imprinted thiol-functionalized polymer in competition with heavy metal ions and organic. **Royal Society of Chemistry.**, 8: 8950–8960.
- Li, M.; Feng, Changgen.; Li, Mingyu.; Zeng, Quingxuan.; Yang, Haiyan. 2015. Synthesis and characterization of a surface-grafted Cd(II)ion-imprinted polymer for selective separation of Cd(II) ion from aqueous solution. **Applied Surface Science.**, 332: 463–472.
- Liu, Bingjue.; Wang, Dongfeng.; Xu, Ying.; Huang, Guoqing. 2011. Adsorption properties of Cd(II)-imprinted chitosan resin. **Journal of Materials Science.**, 46: 1535-1541.
- Malik, Lateef Ahmad. 2007. Environmental Chemistry Letters, 17, 1495–1521.
- Martin-Esteban, A.; 2001. A Molecularly imprinted polymers: new molecular recognition materials for selective solid-phase extraction of organic compounds. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry.**, 370: 795–802
- Özkara, S.; Andaç, M.; , Karakoç, V.; Say,R. 2011. Ion-Imprinted PHEMA Based Monolith for the Removal of Fe³⁺ Ions from Aqueous Solutions. **Journal of Applied Polymer Science.**, 120: 1829–1836.
- Perez-Moral, N.; Mayes, A. 2004. Comparative study of imprinted polymer particles prepared by different polymerisation methods. **Analytica Chimica Acta.**, 504: 15–21.

- Rajabi, H.R.; Shamsipur, M.; Pourmortazavi, S.M. 2013. Preparation of a novel potassium ion imprinted polymeric nanoparticles based on dicyclohexyl 18C6 for selective determination of K^+ ion in different water samples. **Materials Science and Engineering.**, 33: 3374–3380.
- Ramström O.; and Andersson L. 1993. Recognition sites incorporation both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting. **The Journal of Organic Chemistry.**, 58: 75-72.
- Rao, T.P.; Kala, R.; Daniel, S. 2006. Metal ion-imprinted polymers – novel materials for selective recognition of inorganics. **Analytica Chimica Acta.**, 578: 105– 116.
- Saatçılar, Ö.; Şatıroğlu, N.; Say,R.; Bektaş,S. 2006. Binding behavior of Fe^{3+} ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications. **Journal of Applied Polymer Science.**, 101: 3520-3528.
- Sadeghi, S.; and Mofrad A.A. 2007. Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions. **Reactive and Functional Polymers.**, 67: 966–976.
- Say, R.; Birlik, E.; Ersöz, A.; Yılmaz, F.; Gedikbey, T. 2003. Preconcentration of Copper on Ion-Selective Imprinted Polymer Microbeads. **Analytica Chimica Acta.**, 480: 251-258.
- Shakerian, Farid.; Kim, Ki-Hyun.; Kwon, Eilhann.; Szulejko, Jan E.; Kumar, Pawan.; Dadfarnia, Shayessteh.; Shabani, Ali Mohammad Haji. 2016. **Trends in Analytical Chemistry.**, 83: 55–69.
- Shamsipur, M.; Rajabi, H.R.; Pourmortazavi, S.M.; Roushani,M. 2014. Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive

determination of zinc ions in different matrices. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy.**, 117: 24–33.

Singh, D.K.; and Mishra, S. 2009. Synthesis characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer. **Journal of Hazardous Materials.**, 164: 1547–1551.

Skoog.; West, Donald M.; Leary, James J. 1992. Principles of Instrumental Analysis. United States. 2: 864.

Sözen.; 2014. Zn(II) İyon baskılanmış polimer ve analitik uygulaması Yüksek Lisans Tezi Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Aydın.

Takeuchi, T.; Haginaka, J. 1999. Separation and Sensing Based on Molecular Recognition Using Molecularly Imprinting Polymers. **Journal of Chromatography B.**, 728: 1-20.

Tamayo, FG.; Casillas, JL.; Martin-Esteban, A. 2003. Highly selective fenuron-imprinted polymer with a homogeneous binding site distribution prepared by precipitation polymerisation and its application to the clean-up of fenuron in plant samples. **Analytica Chimica Acta.**, 482: 165–173.

Turiel E., and Martin-Esteban A. 2004. Molecularly imprinted polymers: towards highly selective stationary phases in liquid chromatography and capillary electrophoresis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry.**, 378: 1876–1886.

Vallano, P.T.; Remcho, V.T. 2000. Highly Selective Separations by Capillary Electrochromatography: Molecular Imprint Polymer Sorbents. **Journal of Chromatography A.**, 887: 125–135.

- Yan H., and Row, Kyung Ho. 2006. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer. **International Journal of Molecular Sciences.**, 7: 155-178.
- Ye, L. 2015. Synthetic strategies in molecular imprinting. **Advances in Biochemical Engineering Biotechnology.**, 150: 1–24.
- Yılmaz, V. 2011. Yeni baskılı polimer ve şelat yapıcı reçineler kullanarak bazı eser elementlerin alevli atomik absorpsiyon spektrometrik tayini, Doktora Tezi, E.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Yu C., and Mosbach K. 1997. Molecular imprinting utilizing an amide functional group for hydrogen bonding leading to highly efficient polymer. **The Journal of Organic chemistry.**, 62: 4057-4064.
- Watson.; JS. 1999. Separation methods for waste and environmental applications. Marcel Dekker. New York.
- Wirawan, Teguh.; Supriyanto, Ganden.; Soegianto, Agoes. 2019. Preparation Of a new Cd(II) imprinted Polymer and its Application to Preconcentration and Determination of Cd(II) ion from Aqueous Solution by PPE-FAAS. **Indonesian Journal of Chemistry.**, 19 (1): 97 - 105.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Talip Şen

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Amasya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 2009-2014

Yüksek Lisans : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens.,
Kimya Bölümü, 2016-2021

Yabancı Diller : İngilizce

İŞ DENEYİMİ

Kimya Öğretmeni : (2015-2016) Bahçeşehir Koleji İncirliova/Aydın
: (2017- Devam etmekte) Pusula Özel Öğretim
Kursları Efeler/Aydın