

**ARSENİK BASKILANMIŞ MANYETİK
NANOPARTİKÜLLERİN ÜRETİMİ**

**PRODUCTION OF ARSENIC IMPRINTED
MAGNETIC NANOPARTICLES**

MELİKE ÖZKAYA TÜRKMEN

PROF. DR. ADİL DENİZLİ

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

Melike Özkaya Türkmen'in hazırladığı **“Arsenik Baskılanmış Manyetik Nanopartiküllerin Üretimi”** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTİP ANABİLİM DALI'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Handan Yavuz Alagöz
Başkan



Prof. Dr. Adil Denizli
Danışman



Doç. Dr. Fatma Yılmaz
Üye



Doç. Dr. Bilgen Osman
Üye



Doç. Dr. Nilay Bereli
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

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

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

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

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. ⁽¹⁾
- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren Ay ertelenmiştir. ⁽²⁾
- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. ⁽³⁾

15/08/2018



Melike Özkaya Türkmen

“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”

- (1) Madde 6. 1. Lisansüstü teze ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir
- (2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.
- (3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.
Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.



Alin ve Bilge'ye...

ETİK

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

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

beyan ederim.

14/08/2018



Melike ÖZKAYA TÜRKMEN

ÖZET

ARSENİK BASKILANMIŞ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN ÜRETİMİ

Melike ÖZKAYA TÜRKMEN

Doktora, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Adil DENİZLİ

Ağustos 2018, 140 sayfa

Arseniğin (As) (atom numarası 33), doğada 74.9 bağıl kütle birimine sahip tek bir kararlı izotopu bulunur. Arsenik -3, 0, +3 ve +5 olmak üzere 4 oksidasyon derecesine sahiptir. Genel olarak inorganik arsenik bileşikleri, organik (organoarsenik) olanlara göre daha zehirlidir. Tuzları sırasıyla arsenitler [As(III)] ve arsenetler [As(V)] olarak adlandırılır. Arseniğin en toksik formu As(III) aynı zamanda sularda en fazla bulunan formudur. Arsenik deri, solunum sistemi, kardiyovasküler, üreme, sindirim, sinir ve bağışıklık sistemi üzerinde yıkıcı etkiler yapabilmektedir. İnorganik arsenik, Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı ve Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tescilli kanserojen olarak kategorize edilmiştir. Avrupa Birliği'nde, içme suyunda maksimum kabul edilebilir arsenik derişimi, 10 µg/L olarak belirlenmiştir (98/83/EC). EPA ise içme sularında arsenik limitinin 5 µg/L olmasını önermektedir. Ülkemizde 2005 yılında “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” ile yapılan yeni düzenlemede içme sularında izin verilen arsenik derişimi 50 µg/L’den 10 µg/L’ye indirilmiştir (R.G. tarih:17.02.2005 ve sayı:25730). Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından yayınlanan TS 266:2005 “Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular” standardında da arsenik limiti 10 µg/L olarak belirlenmiştir.

Moleküler baskılama tekniği, bir kalıp molekülü etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent veya non-kovalent etkileşimlerle düzenlenmesi ve sonrasında uygun bir işlem süreci ile kimyasal fonksiyona sahip katı malzemelerin oluşturulmasını amaçlamaktadır. İşlem sonrasında kalıp molekülün uzaklaştırılması ile yapıda kalıp molekülüne özgü oyuk bölgeler oluşmakta ve ayırma, kimyasal tayin ve kataliz gibi işlemler için ideal bir malzeme elde edilmektedir. Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), dış etkilere karşı fiziksel ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek polimerlerdir. Moleküler baskılamada, partiküllerin boyutça büyük olması iç kısımlarda da baskılanmış bölgelerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu durum molekülün yapıdan uzaklaştırılması açısından zorluk yaratarak adsorpsiyon kapasitesi ve hızını düşüren bir sorun oluşturmaktadır. Nanoteknoloji moleküler baskılanmanın bu problemlerine çözümler sunmaktadır. Bu çözümlerden en kabul görenlerden biri de nanopartiküllerin yüzeyine baskılamadır. Nanopartiküller yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptir ve nanopartiküllerin potansiyeli ve özellikleri farklı moleküllerle yapılan yüzey modifikasyonu ile ciddi anlamda artırılabilir.

Manyetik malzemelerin kullanımı pratikte onların manyetiklik, morfoloji, şekil, boyut, polidispersite gibi özelliklerine bağlıdır. Gerek kesikli gerekse sürekli ayırma işlemlerinde kolay kullanım açısından avantajlar sağlarlar. Manyetik ayırma teknikleri standart ayırma teknikleriyle karşılaştırıldığında birtakım avantajlara sahiptir. Ayırma işleminin tüm basamakları sadece tek bir deney tüpünde gerçekleştirilebilir. Ayırma işlemi doğrudan askıda kalmış katı malzeme içeren ham numunelerde gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmada, arseniğın sulu çözeltiden ve yüzey sularından etkili bir şekilde ayrılması için manyetik eşboyutlu nanopartiküllerin hazırlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan iyon baskılanmış manyetik nanopartiküller, zeta boyut analizi, taramalı elektron mikroskobu, FTIR, NMR, Raman ve Elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Arsenik iyonları baskılanmış manyetik nanopartiküller, sulu ortamdan arsenik iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyona etki eden faktörler (iyon derişimlerinde, pH, sıcaklıklarda, yarışmacı iyon vb) incelenerek, arsenik uzaklaştırılması için gerekli olan şartların optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. As(III) ve As(V) iyon derişimleri, etkileşik çiftlenmiş plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS) yöntemi ile belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında hazırlanan As(III) ve As(V) iyonlarının doğal su örneklerinden uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Moleküler baskılama, nanoteknoloji, manyetik nanopartiküller, arsenik uzaklaştırılması, As(III), As(V)

ABSTRACT

PRODUCTION OF ARSENIC IMPRINTED MAGNETIC NANOPARTICLES

Melike ÖZKAYA TÜRKMEN

Doctor of Philosophy, Department of Nanotechnology and Nanomedicine

Supervisor: Prof. Dr. Adil DENİZLİ

August 2018, 140 pages

Arsenic (As) (atomic number 33) has a single stable isotope with 74.9 relative mass units in the environment. Arsenic has 4 oxidation states with -3, 0, +3 and +5. In general, inorganic arsenic compounds are more toxic than organoarsenic ones. Their salts are called arsenites [As (III)] and arsenates [As (V)], respectively. As (III), the most toxic form of the Arsenic, is also the most common form in the water. Arsenic can cause destructive effects on the skin, respiratory system, cardiovascular, reproductive, digestive, nervous and immune system. Inorganic arsenic has been categorized as a registered carcinogen by the International Agency for Research on Cancer and the United States Environmental Protection Agency (EPA). In the European Union, the maximum acceptable arsenic concentration in drinking water was determined to be 10 µg/L (98/83 / EC). EPA recommends an arsenic limit of 5 µg/L in drinking water. In 2005, the Arsenic Concentration permitted in drinking water was reduced to 50 µg/L (10 µg/L) (R.G. date: 17.02.2005 and number: 25730) in the new regulation with the "Regulation on Waters for

Human Consumption" in 2005. The arsenic limit was determined as 10 µg/L in TS 266: 2005 "Drinks of water for Human Consumption" published by the Turkish Standards Institute (TSE). Molecular imprinting technique aims to regulate functional monomers around a mold molecule with covalent or non-covalent interactions and then to form solid materials with a chemical function with an appropriate processing process. By removing the mold molecule after the process, hollow regions specific to the mold molecule are formed and an ideal material is obtained for the processes such as separation, chemical determination, and catalysis. Molecularly imprinted polymers (MIP) are polymers that are highly physically and chemically stable to external influences. In molecular repression, the large size of the particles leads to the formation of depressed regions in the interior. This creates difficulties in removing the molecule from the structure and poses a problem that reduces the adsorption capacity and speed. Nanotechnology offers solutions to these problems of molecular suppression. One of the most accepted of these solutions is the surface of the nanoparticles. Nanoparticles have a high surface area/volume ratio and can be significantly enhanced by surface modification of nanoparticles with potentially different molecules.

In practice, the use of magnetic materials depends on their properties such as magnetism, morphology, shape, size, polydispersity. They provide advantages in terms of ease of use, whether intermittent or continuous separation. Magnetic separation techniques have a number of advantages when compared to standard separation techniques. All steps of separation can only be performed in one test tube. The separation can be carried out directly on raw samples containing suspended solid material.

In this work, it is aimed to prepare magnetic nanoparticles with magnetic grain size to effectively separate the arsenic from aqueous solution and surface waters. The prepared ion-suppressed magnetic nanoparticles were characterized by zeta size analysis, scanning electron microscopy, FTIR, NMR, Raman and Elemental analysis methods. Arsenic-imprinted magnetic nanoparticles have been used to remove arsenic ions from aqueous media. Factors affecting adsorption (ion concentrations, pH, temperature, competitor ion, etc.) were examined to optimize the conditions required for arsenic removal. The As(III) and As(V) ion concentrations were determined by an interactive coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) method. The removal of As(III) and As(V) ions from natural water samples was carried out at the end of the study.

Keywords: Molecular imprinting, nanotechnology, magnetic nanoparticles, arsenic removal, As(III), As(V).

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın bugüne ulaşmasında bilgisi, sevgisi ve sabrıyla en büyük desteği aldığım, bilim dünyasına kattığı sayısız eserlerin yanı sıra, güleryüzlü, pozitif ve paylaşımcı kişiliğiyle her zaman ilham kaynağım olan kıymetli hocam Prof. Dr. Adil Denizli'ye,

Biyokimya araştırma grubuna katıldığım günden itibaren arkadaşlıklarının yanı sıra bilgi ve deneyimleriyle pek çok eksikimi tamamlayıp, yolumu açan ve farklı bir disiplinden gelmiş olduğumu bana unutturup hep kabulenildiğimi hissettiren, kıymetli bilim insanları, hocalarım Prof. Dr. Handan Yavuz Alagöz, Doç. Dr. Nilay Bereli, ve Doç. Dr. Fatma Yılmaz'a,

Bilimsel katkısı ve hoşgörüsü için kıymetli jüri üyesi değerli hocam Doç. Dr. Bilgen Osman'a,

Bu çalışmaya yaptığı büyük katkılarından dolayı sevgili arkadaşım Semra Akgönüllü başta olmak üzere, üyesi olmaktan mutluluk ve onur duyduğum Biyokimya Araştırma Grubundaki tüm arkadaşlarıma,

Bu çalışmanın bitmesini şüphesiz en çok isteyen ve bekleyen ve bu süreçte en büyük motivasyon kaynağım olan başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme,

Yalnız bu çalışma özelinde değil hayatımın her aşamasında o inanılmaz sağduyusuyla hep önümü açan ve her şeyi mümkün kılan eşim Doç. Dr. Deniz Türkmen'e,

Sonsuz Teşekkürler...

Melike Özkaya Türkmen

Ağustos 2018, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Arsenik	3
2.1.1. İnsanlık Tarihinde Arsenik Kullanımı.....	3
2.1.2. Arseniğin Özellikleri ve Bileşikleri.....	5
2.1.3. Doğada Arsenik.....	7
2.1.4. Atık Su ve Toprakta Arsenik İyileştirme	10
2.1.5. Arseniğe Maruz Kalma Şekilleri.....	10
2.1.6. Gıdalarda Arsenik	11
2.1.7. Arseniğin Toksikokinetiği.....	11
2.1.8. Biyolojik Numularda Arsenik Tayini.....	18
2.2. Moleküler Baskılama Teknolojisi	20
2.2.1. Kovalent Baskılama	23
2.2.2. Non-kovalent Baskılama	23
2.2.3. Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Hazırlama Teknikleri	24
2.2.4. Moleküler Baskılama Nanoteknikleri	25
2.2.5. İyon Baskılama.....	26
2.3. Nanoteknoloji	41

2.3.1. Manyetik Nanopartiküller	41
2.3.2. Çevresel Uygulamalarda MNPlar	43
3. KİMYASAL MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEMLER.....	49
3.1. Kimyasal Malzemeler	49
3.2. Deneysel Yöntemler	49
3.2.1. Fonksiyonel Monomer Sentezi.....	49
3.2.2. Monomer-Arsenik Ön-Kompleksinin Hazırlanması	50
3.2.3. Manyetik Nanopartiküllerin Sentezlenmesi	51
3.2.4. As Baskılanmış Manyetik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....	53
3.2.5. Sulu Çözeltiden As İyonlarının Uzaklaştırılması.....	54
3.2.6. Seçicilik Çalışmaları	58
3.2.7. Çevre Suyu Örneği	59
3.2.8. Arsenik Uzaklaştırılması ve Tekrarlanılabilirlik.....	60
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	61
4.1. Manyetik Nanopartiküllerin Karakterizasyon Çalışmaları	61
4.1.1. NMR ile Yapı Analizi	61
4.1.2. FTIR ile Yapı Analizi.....	62
4.1.3. Raman ile Yapı Analizi	63
4.1.4. Manyetizmanın Analizi	66
4.1.5. Zeta Potansiyel ve Boyut Dağılımı	68
4.1.6. Nanopartiküllerin Yüzey Alanlarının Hesaplanması.....	70
4.1.7. Elementel Analiz Ölçümleri.....	71
4.1.8. SEM ile Yüzey Analizi.....	71
4.2. Sulu Örneklerden Arsenik İyonlarının Uzaklaştırılması	75
4.2.1. Arsenik Uzaklaştırılmasına pH'nın Etkisi.....	75
4.2.2. Arsenik Uzaklaştırılmasına As Derişiminin Etkisi	76
4.2.3. Adsorpsiyon Süresinin As Uzaklaştırılması Üzerine Etkisi.....	77

4.2.4. Sıcaklığın As Uzaklaştırılmasına Etkisi.....	78
4.3. As Uzaklaştırılmasına ait İzotermeler.....	79
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	83
4.5. Seçicilik Çalışmaları	87
4.6. Atık Su Örneğinden Uzaklaştırma Çalışmaları.....	89
4.7. As Desorpsiyonu ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları.....	90
5. YORUMLAR.....	92
6. KAYNAKLAR.....	96
7. ÖZGEÇMİŞ	120



ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Birleşmiş Devletler arsenik talep şablonu [20].....	5
Çizelge 3.1. Farklı miktarlarda Arsenik iyonları ve MAC monomeri kullanılarak elde edilen As-MAC ön-kompleksleri.....	51
Çizelge 3.2. Arsenik baskılanmış manyetik nanopartiküllerin hazırlanma reçetesi.	52
Çizelge 4.1. Baskılanmış ve baskılanmamış örneklerle ait ESR verileri.	68
Çizelge 4.2. Arsenik baskılanmış nanopartiküllerin boyut değerleri.	70
Çizelge 4.3. İyon baskılanmış ve baskılanmamış nanopartiküllerin yüzey alanları.....	70
Çizelge 4.4. Nanopartiküllere ait elementel analiz verileri.....	71
Çizelge 4.5. Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	83
Çizelge 4.6. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik denge sabitleri (Denge As derişimi: 1.00 mg/mL).	87
Çizelge 4.7. As^{3+} , As^{5+} ve yarışmacı anyonlara ait iyonik yarıçap değerleri.....	87
Çizelge 4.8. As^{3+} Baskılanmış nanopartiküllerin bağıl seçicik katsayıları.	88
Çizelge 4.9. As^{5+} Baskılanmış nanopartiküllerin bağıl seçicik katsayıları.	88
Çizelge 4.10. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküller ile atık sudan As uzaklaştırılması.....	90

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Yaygın Arsenik Türleri	7
Şekil 2.2. Arseniğin doğal döngüsü [20].....	8
Şekil 2.3. Çevre ve yeraltı suyunda rapor edilmiş arsenik problemlerinin Dünya çapındaki dağılım haritası (>50 µg/L) [30]'dan revize edilmiştir.	9
Şekil 2.4. İnorganik arseniğin vücutta metabolize oluş şeması.	13
Şekil 2.5. Alınan arseniğin temel dağılım, biyotaşıma ve atımınınin özetini gösteren diyagram.	14
Şekil 2.6. Vücuttan arsenik uzaklaştırma çalışmalarında kullanılan dört şelasyon ajanının yapı formülü.	18
Şekil 2.7. Moleküler baskılama işleminin şematik gösterimi (1) Ön-kompleksleşme; (2) Polimerizasyon; (3) Kalıp molekülün sökülmesi; (4) Geri bağlanma.....	23
Şekil 2.8. Etkin bağlanma bölgelerinin yığın ve nanoboyuttaki baskılanmış polimerlerde karşılaştırılması [94].....	26
Şekil 2.9. Son 25 yılda IIP'de yayınlanmış bildiri sayısı.	27
Şekil 2.10. Bir IIP sentezinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.11. IIP hazırlama için farklı yaklaşımlar	29
Şekil 2.12. IIP'lerde kimyasal immobilizasyon yaklaşımının detaylandırılması (a) Fonksiyonel ligand ve hedef iyon kompleksi, (b) Kompleksin ön oluşumu.	30
Şekil 2.13. Kimyasal immobilizasyon yaklaşımı için kullanılan fonksiyonel gruba sahip ligandlar.....	31
Şekil 2.14. IIP hazırlanmasında kullanılan tekli çift bağa sahip monomerler.	33
Şekil 2.15. IIP hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlayıcılar.	34
Şekil 2.16. Demir atomunun manyetik moment yönlenmesi.....	41
Şekil 2.17. MNP kirleticilerinin adsorpsiyon ve indirgeme potansiyelinin şematik gösterimi	43
Şekil 2.18. Adsorpsiyon işleminin farklı yolları.	48
Şekil 3.1. MAC fonksiyonel monomerinin sentezlenme tepkimesi.....	50
Şekil 3.2. As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan polimerizasyon sistemi.....	52
Şekil 3.3. As baskılanmış manyetik nanopartiküllerle As uzaklatırma sistemi.	55
Şekil 3.4. Mıknatıs ve manyetik seperatörün As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin ile adsorpsiyon/desorpsiyonu işleminde kullanılması.....	56
Şekil 3.5. Arsenik kalibrasyon grafiği.	57

Şekil 4.1. N-Metakriloil-(L)-sistein (MAC)'in ^1H -NMR spektrumu.	61
Şekil 4.2. FTIR spektrumları, MAC monomeri, MAC-As $^{3+}$ kompleksi, MAC-As $^{5+}$ kompleksi.	62
Şekil 4.3. Sentezlenen nanopartiküllere ait FTIR spektrumları, NIP, MIP-As(III), MIP-As(V).	63
Şekil 4.4. Fonksiyonel monomer ve Fonksiyonel monomer iyon kompleksine ait raman spektrumları (MAC, MAC-As(III), MAC-As(V)).	65
Şekil 4.5. Baskılanmış ve baskılanmamış polimerlere ait ESR grafikleri (NIP, MIP-As $^{3+}$, MIP-As $^{5+}$).	67
Şekil 4.6. Nanopartiküllere ait zeta boyut dağılım grafikleri (a: NIP, b: As $^{3+}$ -IIP, c: As $^{5+}$ -IIP).	69
Şekil 4.7. Baskılanmamış nanopartiküllerin zeta potansiyeli.	70
Şekil 4.8. As $^{3+}$ ve As $^{5+}$ baskılanmış manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri. (Devam ediyor)	72
Şekil 4.8. As $^{3+}$ ve As $^{5+}$ baskılanmış manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri. (Devam ediyor)	73
Şekil 4.8. As $^{3+}$ ve As $^{5+}$ baskılanmış manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri.	74
Şekil 4.9. As uzaklaştırılmasına pH'nın etkisi. Deney şartları: Adsorpsiyon zamanı: 2 saat, Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, As derişimi (As $^{3+}$ ve As $^{5+}$): 1.0 mg/mL, Hacim: 2.0 mL, T: 25°C.	76
Şekil 4.10. As derişiminin As uzaklaştırılmasına etkisi. Deney şartları: Adsorpsiyon zamanı: 2 saat, Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, pH: 5, Hacim: 2.0 mL, T: 25°C.	77
Şekil 4.11. Adsorpsiyon süresinin As uzaklaştırılmasına etkisi. Deney şartları: Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, As derişimi (As $^{3+}$ ve As $^{5+}$): 1.0 mg/mL, pH: 5, Hacim: 2.0 mL, T: 25°C.	78
Şekil 4.12. Sıcaklığın As uzaklaştırılmasına etkisi. Deney şartları: Adsorpsiyon zamanı: 2 saat, Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, As derişimi (As $^{3+}$ ve As $^{5+}$): 1.0 mg/mL, pH: 5, Hacim: 2.0 mL.	79
Şekil 4.13. As $^{3+}$ ve As $^{5+}$ baskılanmış nanopartiküller için Langmuir adsorpsiyon izotermelerinin doğrusal hale getirilmiş grafikleri.	81
Şekil 4.14. As $^{3+}$ ve As $^{5+}$ baskılanmış manyetik nanopartiküller için Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin doğrusal hale getirilmiş grafikleri.	82
Şekil 4.15. As $^{3+}$ ve As $^{5+}$ baskılanmış nanopartiküllere ait deneysel, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.	84

Şekil 4.16. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait yalancı birinci dereceden adsorpsiyon grafikleri.	85
Şekil 4.17. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon grafikleri.	86
Şekil 4.18. As(III) ve As(V) baskılanmış manyetik nanopartiküllere adsorplanan As^{3+} , As^{5+} ve yarışmacı anyon miktarları (mg/g). Başlangıç anyon derişimleri: 1 mg/mL. Adsorpsiyon koşulları; Çözelti hacmi: 2 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru nanopartikülün ağırlığı: (As^{3+} -IIP: 0.015 g ve As^{5+} -IIP: 0.015 g).....	89
Şekil 4.19. As uzaklaştırılmasına tekrar kullanılabilirliğin etkisi. Deney şartları: Adsorpsiyon zamanı: 2 saat, Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, As derişimi (As^{3+} ve As^{5+}): 1.0 mg/mL, pH: 5, Hacim: 2.0 mL, T: 25°C.....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	: Analit derişimi
As	: Arsenik
Cd	: Kadminyum
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Hg	: Cıva
M _w	: Molekül ağırlığı
Da	: Dalton
K _a	: Bağlanma sabiti
N	: 1 mL süspansiyondaki nanopartikül sayısı
S	: % katı
d	: Çap
ρ _s	: Polimer yoğunluğunu
Q	: Adsorplanan madde miktarı
ppb	: Parts per Billion
K _d	: Dağılma katsayısını,
C _i	: Başlangıç derişimi
C _f	: Sonuç derişimi
V	: Kullanılan çözelti hacmini
m	: Kullanılan nanopartiküllerin ağırlığını
k	: Seçicilik kat sayısı
k'	: Bağlı kat sayısı
H _{etkin}	: Etkin alan
H _{dış}	: Dış manyetik alan
h	: Planck sabiti
C _{eq}	: Çözeltinin denge durmuna geldiğindeki As derişimi
b	: Langmuir sabitini
Q _L	: Adsorpsiyon kapasitesi
Q _{eq}	: uzaklaştırma miktarı
C _{eq}	: çözeltideki As derişimi
Q _F	: uzaklaştırma kapasitesi

1/n	: Freundlich sabitini
k ₁	: Yalancı-birinci derece adsorpsiyon hız sabitini (dk ⁻¹)
k ₂	: Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)
t	: Zaman (dk)

Kısaltmalar

MAC	: N-metakriloil-L-sistein
HEMA	: 2-hidroksietil metakrilat
EDMA	: Etilenglikoldi metakrilat
AIBN	: Azobisizobütironitril
FTIR-ATR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi-Zayıflatılmış toplam yansıma
SEM	: Taramalı elektron Mikroskopu
MIP	: Moleküler Baskılanmış Polimer
NIP	: Baskılanmamış Polimer
NP	: Nanopartikül
MNP	: Manyetik Nanopartikül
IIP	: İyon Baskılanmış Polimer
EPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
BAL	: British anti-lewisit
FDA	: US Food ve Drug Administration
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)
TMAO	: Trimetilarsin oksit (trimethylarsine oxide)
AsB	: Arsenobetain (arsenobetaine)
AsC	: Arsenokolin (arsenocholine)
ATSDR	: Zehirli Maddeler ve Hastalık Sicil Dairesi (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu
MMA(V)	: Monometil arsenik asit
DMA(V)	: Dimetil arsenik asit
MMA(III)	: Monometilarsenyus asit (Monomethylarsonous acid),
MRL	: Minimum risk seviyesi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometre
ICP-MS	: Etkileşik çiftlenmiş plazmalı kütle spektroskopisi

HG	: Hidrat jenerasyon (hydride generation)
AFS	: Atomik Floresans Spektrometresi (Atomic Fluorescence Spectrometry)
GF	: Grafit fırın (Graphite furnace)
NAA	: Nötron aktivasyon (Neutron activation) analizi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
ESR	: Elektron Spin Rezonansı
DL	: detection limit
DL	: düşük tayin limiti
DNA	: Deoksiribo Nükleik asit
RNA	: Ribo Nükleik asit
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
IIPs	: İyon baskılanmış polimerler
MAA	: Metakrilik asit
VP	: Vinilpridin
NIPAM	: N-izo-propilakrilamid
TEMED	: N, N, N', N'-tetrametilen diamin
EDX	: X-ışını kırınımı ve enerji dağılımlı X-ışınları
SPION	: Superparamanyetik demir oksit nanopartiküller
PFOS	: Perflorooktan sulfonat
EMU	: Elektron Kütle Birimi

1. GİRİŞ

Arseniğin (As) (atom numarası 33), doğada 74.9 bağıl kütle birimine sahip tek bir kararlı izotopu bulunur. Arsenik -3, 0, +3 ve +5 olmak üzere 4 oksidasyon derecesine sahiptir. Genel olarak inorganik arsenik bileşikleri, organik (organoarsenik) olanlara göre daha zehirlidir. Tuzları sırasıyla arsenitler [As(III)] ve arsenetler [As(V)] olarak adlandırılır. Arseniğin en toksik formu sulara en çok bulunan As(III) formudur. Arsenik deri, solunum sistemi, kardiyovasküler, üreme, sindirim, sinir ve bağışıklık sistemi üzerinde yıkıcı etkiler yapabilmektedir. İnorganik arsenik, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı ve Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından tescilli kanserojen olarak kategorize edilmiştir. Avrupa Birliği'nde, içme suyunda maksimum kabul edilebilir arsenik derişimi, 10 µg/L olarak kabul edilmiştir (98/83/EC). EPA ise içme sularında arsenik limitinin 5 µg/L olmasını önermektedir. Ülkemizde 2005 yılında “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” gereği izin verilen sınır değer 50 µg/L değerinden 10 µg/L 'ye indirilmiş ve 3 yıllık bir geçiş süresi öngörülmüştür (R.G. tarih:17.02.2005 ve sayı:25730). Türk Standartları Enstitüsü tarafından yayınlanan TS 266:2005 “Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular” standardında da arsenik limiti 10 µg/L olarak belirlenmiştir.

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), dış etkilere karşı fiziksel ve kimyasal kararlılığı oldukça yüksek polimerlerdir. Moleküler baskılamada, partiküllerin boyutça büyük olması iç kısımlarda da baskılanmış bölgelerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, baskılanan moleküller polimer yapısından tamamen ayrılamamakta, bu da düşük adsorpsiyon kapasiteleri ve hızlarına sebep olmaktadır. Nanoteknoloji moleküler baskılanmanın bu problemlerine çözümler sunmaktadır. Bu çözümlerden en kabul görenlerden biri de nanopartiküllerin yüzeyine baskılamadır. Nanopartiküller yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptir ve nanopartiküllerin potansiyeli ve özellikleri farklı moleküllerle yapılan yüzey modifikasyonu ile ciddi anlamda artırılabilir.

Manyetik malzemelerin kullanımı pratikte onların manyetiklik, morfoloji, şekil, boyut, polidispersite gibi özelliklerine bağlıdır. Gerek kesikli gerekse sürekli ayırma işlemlerinde kolay kullanım açısından avantajlar sağlarlar. Manyetik ayırma teknikleri standart ayırma teknikleriyle karşılaştırıldığında birtakım avantajlara sahiptir. Ayırma işleminin tüm basamakları sadece tek bir deney tüpünde gerçekleştirilebilir. Ayırma işlemi doğrudan askıda kalmış katı malzeme içeren ham numunelerde gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmada, arseniğin sulu çözeltiden ve yüzey sularından etkili bir şekilde ayrılması için manyetik eşboyutlu nanopartiküllerin hazırlanması amaçlanmaktadır. Hazırlanan iyon

baskılanmış manyetik nanopartiküller, zeta boyut analizi, taramalı elektron mikroskobu, FTIR, karakterize edilmiştir. Arsenik iyonları baskılanmış manyetik nanopartiküller, sulu ortamdan arsenik iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyona etki eden faktörler (iyon derişimlerinde, pH, sıcaklıklarda, yarışmacı iyon vb) incelenerek, arsenik uzaklaştırılması için gerekli olan şartların optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. As(III) ve As(V) iyon derişimleri, etkileşik çiftlenmiş plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS) yöntemi ile belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında hazırlanan As(III) ve As(V) iyonlarının doğal su örneklerinden uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Arsenik

2.1.1. İnsanlık Tarihinde Arsenik Kullanımı

Arsenik bileşikleri ilk çağlardan beri bilinmektedir. Aslında Çin, Yunan ve Mısır'da M.Ö 4000 'lere kadar arseniğin mineral formları bilinmekteydi [1]. Hatta Yunan yazarlar ilk zamanlarda, arseniğin zehirleyici etkisinden yazılarında bahsetmişlerdir. Arseniğin ülser tedavisinde kullanılması Hipokrat zamanına kadar uzanmaktadır, yaklaşık M.Ö. 400 [2]. Elementel arseniğin, As(0), 1250'de Alman bilim adamı Albertus Magnus tarafından kayıtlara geçtiğine inanılmaktadır. Arsenik ismi, Farsça bir kelime olan ve sarı pigment anlamına gelen *az-zarnikh* kelimesinden gelmektedir. Yunanca'da bu isim *arsenikon* olmuş ve Fransızca'da *arsenic* 'e dönüşmüştür [3]. Bununla birlikte, Orta Çağ'ın sonlarına kadar arsenik büyük çapta zehir olarak kullanıldı. Arsenik oksitlerin zehir olarak geniş çapta kullanılması sadece Orta Çağ'a kadar uzanmaz [2]. Kolay ulaşılabilirliği ve renksiz, kokusuz ve tatsız oluşu arseniğin tarihte uzun bir süre ideal bir zehir olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Arsenik Orta Çağ'da "Zehirlerin Kralı" ve "Kralların Zehri" olarak anılmıştır. 1836'da, İngiliz kimyacı James Marsh, biyolojik sıvılarda arsenik tayini için hassas bir kimyasal test yöntemi geliştirmiştir. Bu zamana kadar, arsenik kullanımından kaynaklı olduğu düşünülen pek çok şüpheli cinayet vakası yaşanmıştır. I. Dünya Savaşı süresince, arsenik temelli kimyasal savaş malzemeleri geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bunlar arasında en bilineni ise solunum yollarını tahriş eden ve deriyi yakıcılığıyla (kabartan) çok bilinen arsenik gazı *lewisite'dir* [2]. Bundan dolayı da lewisit için panzehir olan British anti-lewisit (BAL) geliştirilmiştir.

19. ve 20. yüzyıllarda, arseniğin artan endüstriyel kullanımı kitlesel arsenik zehirlenme vakalarına sebep olmuştur. Pek çok durum mesleki maruz kalma ile ilgilidir: Bakır, altın ve kurşun maden cevheri temizleme (smelting, yabancı maddelerden ayırma) veya arsenik bileşiklerinin imalatı işinde çalışan işçiler. Batı Almanya'da, üzüm bağlarında kullanılan böcek ilacına maruz kalan işçilerde karaciğer ve deri kanseri ortaya çıktığı rapor edilmiştir. Fransa'da da benzer şekilde maruz kalan işçilerde bronş habis ur (kanseri) vakaları kayda geçmiştir [4]. Ayrıca sanayileşmiş ülkelerde arsenik kirliliğine bağlı pek çok gıda zehirlenmeleri olmaktadır. 19ncu yüzyılın sonlarında Birleşik Krallık (UK)'da, şekerleme, glikoz ve süt kirlenmelerinin kitlesel zehirlenmelere yol açtığı kaydedilmiştir [3]. 1900 yıllarında Manchester (UK)'da, arsenik bulaşmış glikoz ile hazırlanan bira tüketimi sonucu 6000 üzerinde bira içicisi etkilenmiş, 80'i ölmüştür [5]. 1955'de Japonya'da, bebek sütü formülüne üretim esnasında arsenik karışmış ve bu olay 130 bebeğin ölümüyle sonuçlanmıştır [6]. Yine Japonya'da

1956'da, arsenik bulaşmış soya sosu 220 insanın zehirlenmesine sebep olmuştur [7]. 19. yüzyılda ve 20. yüzyılın başlarında, Avrupa'da pek çok insan arsenik içeren duvar kâğıdı pigmentlerinden çıkan trimetilarsin (Me_3As) buharından zehirlenmiştir [8]. Arsenik genellikle duvar kâğıtlarında pigment olarak kullanılmaktadır fakat küf oluştuğunda, bakteri arseniği zehirli ve uçucu olan Me_3As gazına dönüştürmektedir [5, 8].

Geçmişte arsenik büyüme düzenleyicisi, mantar öldürücü ilaç veya kurutucu olarak tarım amaçlı muhtelif tuz bileşikleri (örneğin, kurşun, kalsiyum, sodyum) olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte 1980'lerin sonundan 1990'ların başına kadar bu uygulama gönüllü olarak sonlandırılmış veya daha az zehirli arsenik bileşiklerinin kullanımına başlanmıştır [9]. Basınçla muamele edilmiş ahşapları böceklerin ve mikrobik ajanların çürütmesinden korumak amacıyla krom, bakır ve arsenik içeren ve kromlanmış bakır arsenat (chromated copper arsenate, CCA) olarak adlandırılan kimyasal ahşap koruyucusu kullanılmıştır [10]. 2003'le birlikte, CCA imalatçıları gönüllü olarak arsenikli ahşap koruyucuların kullanımını sınırlandırmıştır ve halen endüstriyel uygulamalarda kullanımı sınırlıdır.

Arsenik özellikle bulaşıcı hastalıklarla mücadeledeki etkisinden dolayı tıpta yıllardır kullanılmaktadır. Geçmişte frengi, egzama ve sedef hastalıklarının tedavisinde antibiyotik olarak kullanılmıştır. Frengi tedavisinde kullanılan arsenik içeren en bilinen ilaç *salvarsan'dır* (arsphenamine). Diğer, 1950'lerin sonlarına kadar Amerika'da reçetelere yazılan *Fowler solüsyonudur* (*Fowler's solution*) (1% v/v potasyum arsenid) [11]. Bazı çok özel tedaviler haricindeki pek çok arsenik içeren ilaç daha az zehirli alternatifleriyle yer değiştirmiştir. 2000 yılında, Amerika Gıda ve İlaç İdaresi (US Food ve Drug Administration (FDA)) akut promiyelositik (promyelocytic) lösemi (APL)'nin tekrar eden (depresen) veya refraktör (ısıya dayanıklı) durumlarını tedavi etmede kullanılan ve arsenik trioksit içeren Trisenox® (Cephalon Oncology, Cephalon, Inc. Frazer, PA) kullanımını onayladı. Trisenox® kanser hücrelerini öldürme ve azaltmada etkili olduğu rapor edilmiştir.

1970'lerden beri, kümes hayvanları endüstrisi, büyümeyi hızlandırmak ve parazit enfeksiyonlarını engellemek amacıyla kümes hayvanlarında arsenik içeren Roxarsone ($\text{C}_6\text{H}_6\text{AsNO}_6$) gibi gıda katkılarını kullanmaktadır [12]. Kümes hayvanlarının üzerinde yattıkları otların daha sonra gübre olarak kullanılması arseniğin yeryüzü sularına geçebilmesinde ve çevresindeki bölgeleri kirletmesinde etkili rol oynamıştır [13]. Arseniğe maruz kalan kümes hayvanlarının tüketimi ve çevreye olan zararlarıyla ilgili güvenlik konuları hala tartışılmaktadır [14-16]. Arsenik içeren gıda katkıları 1998'de Avrupa'da yasaklanmıştır. FDA ise 30 Eylül 2013 tarihinde arsenik katkılarının kullanımının büyük ölçüde yasaklamıştır [17].

Arsenik yıllardır demirsiz metallerin (bakır, kurşun, altın ve gümüş) yabancı maddelerden ayrılması işlemlerinde yan ürün olarak elde edilmektedir. Amerika’da, Tacoma, WA’daki son temizleme (smelting) fabrikası 1985 yılında çalışanlarına çevresel düzenlemeleri uygulamaması yüzünden kapatıldı [18]. Amerika’daki arsenik kullanımı tamamen Çin, Japonya ve Hong Kong’dan yapılan ithalatlara bağlıdır [9].

Çizelge 2.1 Amerika’da 1930 ve 2004 yılları arasındaki arsenik talebindeki değişimi göstermektedir. 1990’larda, üretilen arseniğin yaklaşık %70’i ahşap korumada, yaklaşık %22’si tarım kimyasallarında ve kalanı da cam, yarıiletken ve farmakoloji endüstrisinde kullanılmaktadır [19, 20]. Arsenik trioksit ve arsenik asit cam üretiminde saydamlaştırıcı ve saflaştırma ajanı olarak ayrıca yüksek saflıktaki arsenik galyum-arsenit yarıiletkenleri için elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır [9].

Çizelge 2.1. Birleşmiş Devletler arsenik talep şablonu [20].

Kullanım alanı	1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2004
Zirai kimyasallar	13.400	20.100	12.000	12.300	14.600	5.700	4.200	950	850
Cam	1.000	600	NA	1.800	1.900	600	800	700	650
Kereste koruyucu	3.600	400	NA	1.600	900	5.400	14.400	21.800	4.450
Alaşım ve elektronik	NA	NA	NA	500	500	400	800	700	650
Diğer	1.157	260	NA	500	500	300	300	250	200
Toplam (Ton)	19.157	21.360	22.047	16.700	18.400	12.400	20.500	24.400	6.800

2.1.2. Arseniğin Özellikleri ve Bileşikleri

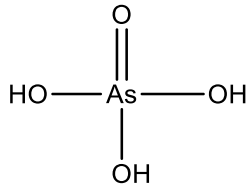
Arsenik (atom numarası 33) periyodik tabloda azot, fosfor, antimon ve bizmutla beraber 15 nolu grupta bulunan bir ‘p’ blok elementidir. Bu gruptaki elementler gaz non-metalik elementlerden katı ağır metallere bir geçiş olarak nitelendirilir. Arsenik metal ve nonmetal arasında bir sınırdadır ve metaloit olarak tanımlanır. Arseniğin bir kaç kısa hat radyoaktif izotopu deneysel olarak elde edilebilmesine rağmen, doğada 74.92160 bağıl kütle birimine sahip tek bir kararlı izotopu bulunur [21]. Arsenik -3, 0, +3 ve +5 olmak üzere 4 oksidasyon basamağına (oxidation state) sahiptir [19]. Elementel arsenik, As(0), metalik arseniğe karşılık gelir. Arsenik normal olarak çelik grisi renginde, kırılğan α -kristal formunda ve aynı zamanda

koyu gri amorf katı β -form olarak da bulunur [9]. Elementel arsenik kırılğan, biçimlendirilebilen yapıda ve suda çözünmezdir. Bu özellikler arseniğin tüm atomlarının birbiriyle kuvvetli kovalent bağ oluşturmalarının sonucudur [3]. Arsenik, fosfor gibi sarımsı ve sarımsak kokusuna sahip bir gaz olan As_4 tetrahedral molekülünü oluşturabilir [22]. Işık varlığında molekül kararlı değildir.

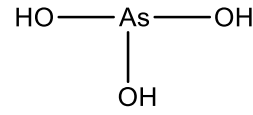
Arsenik oksijen, klor, sülfür, karbon ve hidrojen gibi elementlerle pek çok farklı bileşik oluşturabilir. Belirli bir elementin veya bileşiklerinin farklı kimyasal formları (izotopik kompozisyon, elektronik veya oksidasyon durumu ve/veya kompleks ve moleküler yapı) sıklıkla “tür” olarak ifade edilir [23, 24]. Arsenik türleri farklı özelliklere sahiptir ve çevrede ve hayvanların vücutlarında farklı şekilde davranır [19]. Bu tezin kapsamındaki çalışmanın konusu olan arsenik türleri için isim, yapı ve kısaltma Şekil 2.1’de özetlenmiştir.

Genel olarak inorganik arsenik bileşikleri (inorganik ve besinsel arseniğin metillenmiş metabolitlerini de kapsayan arsenik ve karbon arasında doğrudan bir kovalent bağın olduğu bileşikler) organik (organoarsenik) olanlara göre daha zehirlidir. Arseniğin -3 oksidasyon durumunda olduğu bileşikler arsenit olarak isimlendirilir ve genellikle yarıiletken endüstrisinde kullanılan galyum gibi diğer metallere bağlanırlar [3]. Diğer arsenik türü ise gaz halinde bulunan ve genellikle arseniğin akut zehirli formu olan arsin (AsH_3)’dir ve arsenik türlerinin farklı bir formudur [25]. Arsin zehirlenmesinin ana sebebi imalat sırasındaki dumanı solumaktır [26]. Arsinin başlıca hedefi eritrositlerdir ve arsine maruz kalma anemi ve böbrek rahatsızlıkları sonucu bazen ölüme sebep olabilen hemolize sebep olur [25, 26].

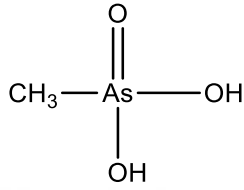
İnorganik arsenik genellikle, beyaz arsenik olarak adlandırılan arsenik oksit (arsenious oxide), As_2O_3 veya As_2O_5 , formunda üretilir ve satılır [27]. As_2O_5 arsenik asit (arsenic acid) (H_3AsO_4) üretmek için hidroliz olurken, As_2O_3 su içerisinde çözündüğünde arsenoz asit (arsenous acid) (H_3AsO_3) üretmek için hidroliz olur. Tuzları sırasıyla arsenitler (arsenites) [$As(III)$] ve arsenatlar (arsenates) [$As(V)$] olarak adlandırılır. Bazı $As(III)$ ve $As(V)$ bileşikleri redoks potansiyeline, pH’a ve biyolojik işlemlere bağlı olarak oksidasyon durumlarını değiştirebilirler [19]. İnorganik arsenik organik arseniği oluşturmak için vücut sistemlerinde veya bakteriyel aktivitelerde metabolize olurlar.



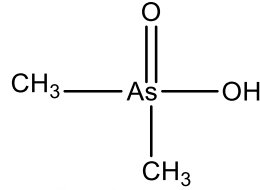
As(V):Arsenat
Arsenik asit



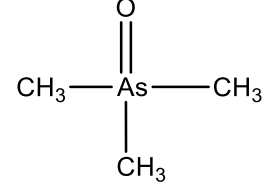
As(III):Arsenit
Arsenik asit



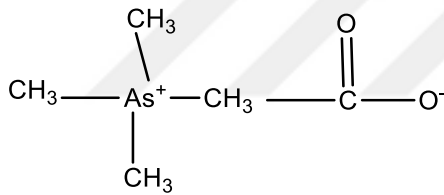
MMA(V):
Monometil arsenik acid



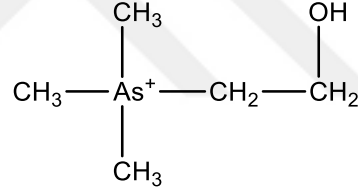
DMA(V): Dimetilarsinik asit



TMAO(V):
Trimetil arsin oksit



AsB: Arsenobetain



AsC: Arsenokolin

Şekil 2.1. Yaygın Arsenik Türleri

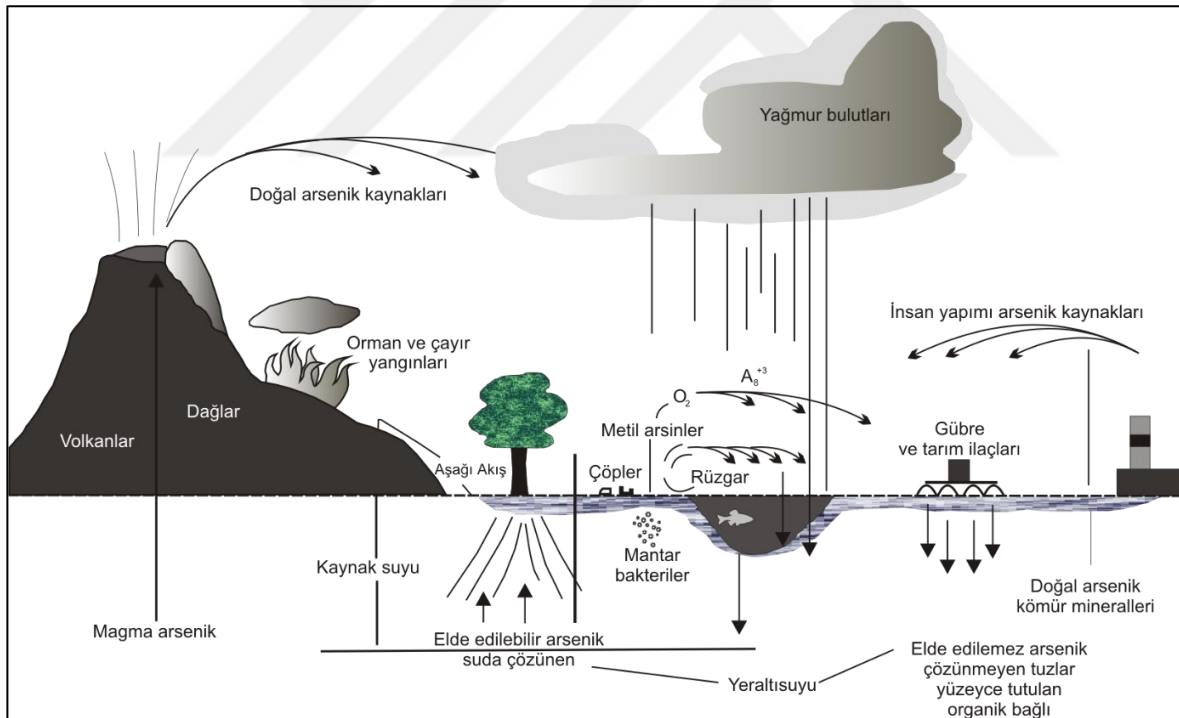
Arseniğin zehir etkisi genel olarak bilinmesine karşın daha az zehirli veya zararsız arsenik formları çok iyi bilinmemektedir. Trimetilarsin oksit (trimethylarsine oxide) (TMAO), arsenobetain (arsenobetaine) (AsB), arsenokolin (arsenocholine) (AsC), ve çeşitli arseno şekerler zararsız arsenik bileşikleri arasındadır. Bunlar genellikle deniz organizmalarında bulunur ve dolayısıyla besinsel veya balık arseniği olarak anılır.

2.1.3. Doğada Arsenik

Arsenik görece hareketli bir elementtir ve doğada gaz olarak, çözünmüş olarak ve katı formlarda taşınır [2]. Doğal olarak bulunan bir elementtir ve yerkabuğunda çok miktarda bulunmaktadır. Arsenik yerkabuğunda en çok bulunan yirminci elementtir [5]. İnorganik

arsenik olarak bulunmaktadır, sıkça sülfür ile beraber toprakta, kayalarda ve metal cevherlerinde bulunur. Arsenopirit (Arsenopyrite) (FeAsS) dünyadaki en yaygın arsenik mineralidir [28]. Yer kabuğunun üst kısımlarındaki toplam arsenik miktarı 4.01×10^{16} kg [29] olarak ve kayalardaki arsenik derişimi 1-15 mg/kg aralığında tahmin edilmektedir. Bazı durumlarda, sedimanter kayalarda 900 mg/kg'a kadar bulunabilmektedir [19]. Topraktaki ortalama arsenik seviyesi 2 mg/kg'dan daha azdır. Pek çok el değmemiş (natural) topraktaki arsenik seviyesi düşüktür, fakat endüstriyel atıklar ve pestisitlerin kullanımı arsenik seviyesini artırmaktadır [19]. Maden veya maden temizleme (smelter) atıkları ile kirlenmiş topraktaki arsenik derişiminin 20.000 mg/kg üzerinde olduğu rapor edilmiştir [19].

Atmosferik arsenik doğal (volkanik olaylar veya orman yangınları) ve antropojenik (yakıt dumanı, egzoz gazı ve sigara dumanı) kaynakların her ikisinden de kaynaklanır [28]. Havadaki ortalama toplam arsenik derişimi kırsal bölgelerde $0.02\text{-}4.0 \text{ ng/m}^3$ 'den kentsel bölgelerde $3.0\text{-}200 \text{ ng/m}^3$ 'e kadar değişiklik gösterir [5]. Arseniğin doğadaki döngüsü Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Arseniğin doğal döngüsü [20]

Okyanusun tuzlu kısmında arsenik derişimi genelde $2 \mu\text{g/L}$ 'den daha azdır buna karşın yüzeydeki tatlı su kısmında $10 \mu\text{g/L}$ 'nin altındadır [7]. Yeryüzü suyundaki arsenik derişimi ise mevsime ve jeolojiye göre değişiklik göstermektedir [28]. Amerika'daki ortalama su-arsenik

derişimi genelde 2 µg/L ‘den daha azdır [7]. 2006 yılında, Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization) (WHO) içme suyundaki arsenik miktarını tolere edilen maksimum miktar olan 50 µg/L’den 10 µg/L’ye indirmiştir. Pek çok gelişmiş ulus düzenleyici bir standart (regulatory standart) olarak bu bilgiye mutabık hareket etmektedirler [3]. Bununla birlikte, özellikle toprak arsenik seviyesinin doğal olarak yüksek olduğu maden çıkarılan bölgelere yakın olan yeryüzü sularındaki arsenik derişimi bu miktardan çok yüksek olabilir. Şekil 2.3 çevre ve yeraltı suyunda rapor edilmiş arsenik problemlerinin Dünya çapındaki dağılım haritasını göstermektedir. Haritadan görüldüğü gibi, yeryüzü suyundaki arsenik seviyesi coğrafyaya göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, ABD’de Teksas, Nevada ve Kaliforniya’nın bazı bölgelerinde yeryüzü suyundaki arsenik derişimi 2500 mg/L’yi aşmaktadır [28].

Dünyanın Bangladeş, Şili ve Tayvan gibi bölgelerinde yeryüzü suyundaki arsenik seviyesi doğal olarak oldukça yüksektir. Buna karşın kitlesel arsenik zehirlenmesi ile ilgili problemlerin nedeni sadece doğal sebepler değildir. 1960’da Bangladeş’te bebek ölüm oranı 247/1000 doğum’dur (live birth) [20]. Bu yüksek oranın temel sebebi kolera ve dizanteri gibi içme suyunu kirleten, suda oluşan patojenlerdir. 1971’de uluslararası ajanslar, problemi çözmek için tüp kuyu tesisatı yapmışlar fakat bu sistemden alınan su arsenik ile yüksek oranda kirlenmiş kitlesel arsenik zehirlenmelerine sebep olmuştur. Hatta 50 milyondan fazla insan, arsenik bulaşmış içme suyundan kaynaklanan sağlık problemleri riski taşımaktadır [20].



Şekil 2.3. Çevre ve yeraltı suyunda rapor edilmiş arsenik problemlerinin Dünya çapındaki dağılım haritası (>50 µg/L) [30]’dan revize edilmiştir.

2.1.4. Atık Su ve Toprakten Arsenik İyileştirme

Arsenik içeren atıklar zararlı olarak düşünülr ve dolayısıyla işlenmesi (muamelesi) ve imha edilmesi kanunla düzenlenmiştir [9]. Amerika’da, Zehirli Maddeler ve Hastalık Sicil Dairesi (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (ATSDR) Superfund Ulusal Öncelikler (National Priorities) Listesi’nde arsenik en üst derece tehlikeli madde olarak 2007 yılında yerini almıştır [3]. Diğer zehirli maddelerden farklı olduğu halde, kirlenme arsenik içeren atıkların uygunsuz metotlarla yok edilmesinden ziyade doğal kaynaklardan olmaktadır [3]. Arseniğın muamelesi (treatment, tedavi), arseniğın kolayca oksidasyon durumunu değıştirebilmesi ve farklı maddelerle reaksiyona girebilmesinden dolayı zor olabilmektedir [31]. Genel olarak toprak ve atıklar arseniğı katılaştırma ve stabilizasyon yöntemleri kullanılarak tutuklanması (immobilization) ile muamele (tedavi) edilir [31]. Katılaştırma ve stabilizasyon kirlenmeye sebep olan maddelerin (arsenik) Portland imentosu, kireç, imento tuğlası tozu, kil vb. ile karıştırılmasıyla fiziksel ve kimyasal hareketliliğini azaltır [3]. İçme suyu muamelesi için arsenikle kirlenmiş suya birlikte çöktürme işlemi uygulanır buna karşın suyun daha az hacimlerini muamele etmek için ise adsorpsiyon ve iyon değıştirme teknikleri kullanılır. Demir oksihidroksitler (iron oxyhydroxides) ile birlikte çöktürme işlemi etkili ve As(V)’i sudan uzaklaştırmada popüler bir tekniktir [3]. Geçirgen reaktif engeller (Permeable reactive barriers) yeryüzü sularının in situ muamele edilmesinde kullanılabilir. Suyun hacmine, maliyetine ve diğer kirlendiricilerin bulunabilirliğine bağılı olarak farklı metotlar uygulanır. Diğer mevcut teknolojiler, atıkların, toprağın ve suyun muamelesinde (treatment) mikro organizmalar, bitki iyileştirme ve elektro kinetik teknikleri kullanan biyolojik tedavi (treatment) yöntemlerini içermektedir [31].

2.1.5. Arseniğın Maruz Kalma Şekilleri

Herhangi bir meslekle ilgili olmayan durumlarda arseniğın maruz kalma temel olarak arsenikle kirlenmiş yiyecek ve içeceklerin ağız yoluyla alınması ile olur. 2005 yılında, Amerika’da pestisit ile ilgili olmayan 969, ilgili olan 371 arseniğın maruz kalma vakası rapor edilmiştir [32]. Veriler akut veya kronik maruz kalma hakkında bilgi vermemektedir. Bununla birlikte, arsenik içeren pestisite maruz kalma durumunda kurbanların %73’ünün altı yaşın altında olduğu bildirilmiştir. Bu durum pestisitın yanlışlıkla ağız yoluyla alındığını göstermektedir. Çocuklar ellerine aldıklarını ağızlarına götürdüklerinden toprak ve tozu ağız yoluyla alırlar ve bu da arseniğın maruz kalma riski artırır. Buna ek olarak çocukların dokularında arseniğı daha çok tuttıkları ve dolayısıyla arseniğın karşı daha hassas oldukları rapor edilmiştir [33]. İnsanlar

nadiren sanayi kollarından çıkan arsenikle kirlenmiş veya arsenikle muamele edilmiş odun veya kömürden çıkan gazların karıştığı havayı soluyarak arseniğe maruz kalırlar [34]. Mesleki maruz kalmalarda, yol sadece ağız yoluyla alma ile sınırlı değildir, aynı zamanda soluma ve deriyle temas da bu konuda etkilidir. Cevherleri arındırma (smelting) tesisleri ve kimyasal fabrikaların olduğu veya tarımsal alan ve çiftlik gibi içinde arsenik bulunan pestisitlerin ve gıda katkılarının kullanıldığı bölgelerdeki maddeler arsenikten kolay etkilenirler. Buna karşın, son zamanlardaki hijyen uygulamaları ile mesleki maruz kalma $10 \text{ g/m}^3/8 \text{ saat}$ 'in altına indirilmiştir [19].

2.1.6. Gıdalarda Arsenik

Gıdalardaki arsenik oranı $20\text{-}140 \text{ } \mu\text{g As/kg}$ arasında değişir [7]. İçme suyundaki arsenik genelde zehirli inorganik formları olan As(III) ve As(V) iken su ürünlerindeki arsenik AsB gibi daha az zehirli olan besinsel-arsenik bileşikler ve arseno şekerlerdir. Günlük arsenik alım miktarı insanların tükettiği gıda türüyle birinci dereceden ilintilidir. Amerikan halkı arasında günlük arsenik alım miktarı yaklaşık olarak $50 \text{ } \mu\text{g/gün}$ 'dür [7]. Deniz canlıları çok fazla besinsel arsenik bileşiği (1 mg/kg üzerinde) içerebildiğinden deniz ürünlerini sıkça tüketen insanlardaki günlük arsenik alım miktarı daha az tüketenlere göre çok daha fazladır. Örneğin deniz ürünlerinin günlük rutin olarak tüketildiği Japonya'da, arsenik alım miktarı 180 ug/gün üzerindedir [35]. Diğer inorganik arsenik derişiminin yüksek olduğu gıdalar tahıl, tahıl temelli ürünler, kahve ve bira, pirinç ve pirinç temelli ürünlerdir [36]. Tahıllardaki arsenik derişimi topraktaki arsenik derişimine göre değişmektedir. Arsenikle kirlenmiş alanlarda yetişen bazı kök bitkilerdeki arsenik derişimi oldukça yüksek olabilir [19]. Üzümlerde arsenik içeren pestisitler kullanılmasına bağlı olarak arsenik içeren şaraplar rapor edilmiştir [37]. Bununla birlikte gıda maddeleriyle ilgili arsenik türlendirme verileri oldukça kısıtlıdır ve Avrupa Gıda Güvenliği Kurumu (EFSA) arsenik alım oranı ve olası sağlık etkileri arasındaki ilişkiyi gösterecek daha fazla veri ve bilgiye ihtiyaç olduğunu belirtmektedir [36].

2.1.7. Arseniğin Toksikokinetiği

Arseniğin absorpsiyon, dağılım, metabolizma ve salgılanması arsenik türüne çok fazla bağlıdır [9]. İnorganik arsenik ile ilgili kapsamlı toksiko kinetik çalışmaları olmasına rağmen besinsel arsenik bileşikler ile ilgili oldukça az çalışma vardır. Arseniğin toksiko kinetiği çalışılan canlı türüne göre değişiklik gösterir. Arseniğin bazı canlılar için gerekli bir metal olduğuyula ilgili birkaç çalışma olmasına karşın insanlar için beslenmedeki önemi ile ilgili herhangi bir rapor yoktur [38]. Örneğin sıçan, hamster, civciv, keçi ve minyatür domuzlarda görülen bozulmuş

(impaired) büyüme ve anormal üreme arsenik eksikliğiyle ilişkilidir [20]. Aksi ifade edilmedikçe, aşağıdaki açıklamalar özellikle insan vücut sistemindeki arsenik toksiko kinetiği ile ilgilidir.

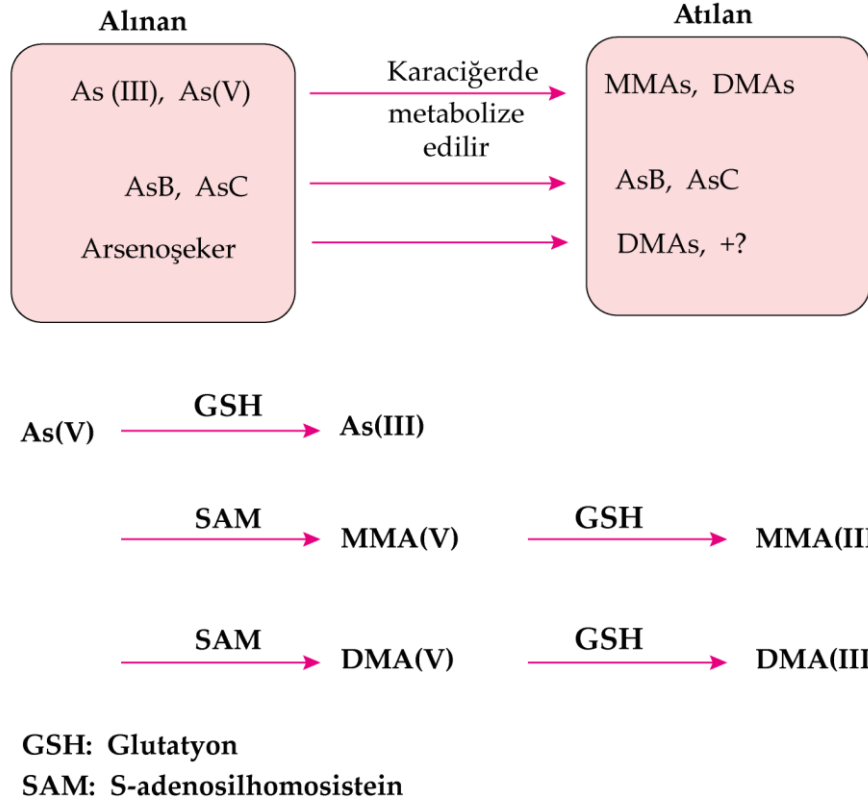
2.1.7.1. Absorpsiyon (Emilim)

İnorganik arsenik (pentavalent ve trivalent) oral ve solunum yoluyla oldukça iyi absorblanmaktadır. Dermal (deri yoluyla) maruz kalma ilgili birkaç çalışma vardır fakat deri yoluyla adsorpsiyon diğerleriyle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür [9]. Çözünmeyen arsenik bileşikler (arsenik sülfidler-arsenic sulfides, kurşun arsenatlar-lead arsenate gibi) arseniğin diğer çözünebilir formlarına göre daha düşük absorpsiyon hızlarına sahiptir [9]. Arseniğin absorpsiyonu yenilen (ingested) bileşiğin çözünürlüğüne, yendiği ortama (matrikse) (gıda, su, içecek veya toprak) veya sindirim sisteminde diğer besinlerin varlığına (veya yokluğuna) değişkenlik gösterir [3, 38]. Çalışmalar sudan gelen inorganik arseniğin %90'ının ve gıdalardan gelen arseniğin %60'dan %70'e kadar olan kısmının sindirim sistemi tarafından emildiğini ve kana geçtiğini göstermektedir [9, 38]. Mono ve dimetillenmiş arsenik (dimethylated arsenic) de oldukça iyi emilir fakat hızlı bir şekilde idrar ve dışkı ile atılır [9].

2.1.7.2. Dağılım ve Metabolizma

Emilen As(V) kanda kısmi olarak As(III)'e indirgenir, dokulara dağılır ve hücreler tarafından alınır. Solunum ve deri yoluyla alınan arseniğin dağılımıyla ilgili çok az çalışma mevcuttur. Arseniğin oral yolla alınmasından sonra, arsenik derişimi saçlarda ve tırnaklarda daha yüksek iken, pek çok dokuda aynıdır [9]. Öldürücü arsenik zehirlenmesiyle sonuçlanan bir vaka sonrası yapılan otopsi en yüksek arsenik derişiminin karaciğer ve böbreklerde olduğunu göstermiştir [39]. Benramdane ve ark. [39], As(III) 'in türler arasında baskın olduğunu ve bunu MMA ve DMA'nın takip ettiğini rapor etmişlerdir (Şekil 2.4).

İnsanlarda, vücuda alınan inorganik arsenik indirgenir ve karaciğerde metillenerek MMA ve DMA'ya dönüşür [7]. Pentavalent metillenmiş arsenik inorganik arsenikten daha az zehirli olduğundan, metillenme basamağı detoksifikasyon basamağı olarak düşünülür [7, 40]. DMA ayrıca arseno şekerlerin araürünüdür (metabolite) [41, 42]. Alınan AsB ve AsC'nin çoğu vücutta kalır ve değişmeden idrar yoluyla atılır.



Şekil 2.4. İnorganik arseniğin vücutta metabolize oluş şeması.

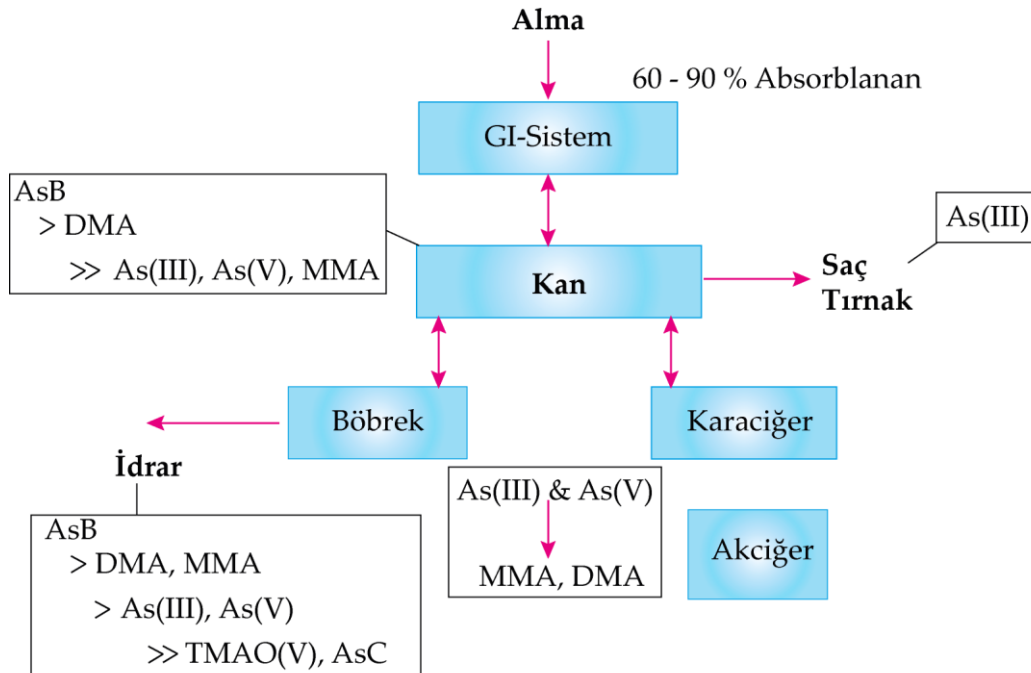
İnorganik arseniğin metabolizması geçmişte kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Temel işlemler trivalent ve pentavalent arseniğin ara çevirim (inter-conversion) ve metillenme reaksiyonudur. As(V)'i As(III)'e indirgemede glutasyon ön plana çıkar. İndirgenen trivalent arsenik metillenerek daha az zehirli olan MMA(V) ve DMA(V)'ya dönüşür. Metillenme hızı ve dozu dokular arasında değişkenlik gösterir. Bu da metilasyon mekanizması için bir limit olabileceğinin göstergesidir [9]. İnorganik arseniğin metillenme mekanizması S-adenosylmethionine gibi bir metil vericiden metil grubunun transferini izleyen pentavalent arseniğin bir elektron indirgenmesiyle trivalent arseniğe dönüşmesini gerektirir [9]. Monometilarsenyus asit (Monomethylarsonous acid), MMA(III), metilasyon işlemi boyunca üretilen bir ara üründür. Metilasyon detoksifikasyon işlemi olarak düşünülmesine rağmen, MMA(III) 'ün daha az zehirli ve inorganik arsenikten daha büyük aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir [43]. Ayrıca insan hücreleri de MMA(III)'ün sitotoksik etkilerine As(III)'e olandan daha hassastır [43].

Arseniğin dağılımı ve metabolizması hayvan türleri arasında değişkenlik gösterir. Örneğin inorganik arseniğe maruz kaldığında insanlar arseniği metilleyerek MMA'ya dönüştürür. Buna karşın, pek çok kemirgen ve köpekgiller arseniği metilleyerek DMA'ya dönüştürür, ayrıca bazı

hayvanlar inorganik arseniği metilleme yeteneğine sahip değildir [33]. Dolayısıyla, insanlar için bir toksiko kinetik modeli belirlerken dikkatli olunması gerekmektedir. Bazı araştırmacılar, gerçekten de yaşa göre bireyler arasında ve insan popülasyon gruplarında metilasyon metabolizması arasında fark olduğu rapor etmişlerdir [33, 44].

2.1.7.3. Vücuttan Atma (Boşaltım)

İnsanlarda inorganik arsenik (yaklaşık 2 saatlik yarı ömürle) hızlı bir şekilde kandan temizlenir. İnorganik arsenik böbrekler vasıtasıyla metillenir ve yok edilir. İdrar organik ve inorganik arseniğin başlıca atım yoludur. Araştırmalar alınan inorganik arseniğin %45-%75'i idrar yoluyla 1-3 gün içerisinde atıldığını göstermektedir [3]. Daha az bir miktarı ise dışkı yoluyla atılır ve bir kısmı da dokularda kalır. As(III) deri, saç ve tırnak gibi keratin açısından zengin dokularda bulunan sülfhidril (sulfhydryl) gruplarına karşı yüksek afiniteye sahiptir. Bu, As(III)'ün keratine zengin dokulara birikimini açıklamaktadır. İçme suyu aracılığıyla arseniğe maruz kalmış ve vücudunda arsenik birikmiş bayanların sütlerinde ortalama toplam arsenik derişimlerinin 2.3 µg/kg, olduğu rapor edilmiştir ve buda göstermektedir ki meme sütündeki inorganik arsenik kayda değer miktarda atılmamaktadır [45]. İnorganik arsenik ayrıca arseniğe maruz kalan bir popülasyonun (n=32) salyasında tespit edilmiştir; salyadaki As(III) ve As(V) ortalama derişimi sırasıyla 2.8 ve 8.1 µg/L'dir (Şekil 2.5) [46].



Şekil 2.5. Alınan arseniğin temel dağılım, biyotashiya ve atımınının özetini gösteren diyagram.

2.1.7.4. Arsenik Toksisitesinin Mekanizması

Arsenik toksisitesi ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu kaza, intihar, cinayet, ilaçların ağız yoluyla alınması veya kirlenmiş yiyecek ve içeceklerin tüketimi sonucu yapılmıştır [47]. İnorganik arsenikle karşılaştırıldığında organik arseniğin etkileri ile ilgili daha az bilgi mevcuttur.

Arseniğin etki yollarını açıklayan pek çok mekanizma vardır [3]. Buna karşın inorganik arseniğin çeşitli organik bileşiklere metabolize olmasına rağmen, toksisite mekanizması oldukça karmaşıktır. Daha önce de bahsedildiği üzere trivalent arsenik sülfhidril (sulfhydryl) foksiyon gruplarına yüksek afinite gösterir. Sülfhidril grupları pek çok protein ve enzim işlevinde önemli bir rol oynar ve bu yüzden arseniğin trivalent durumu bu protein ve enzimlerin pek çoğunu inhibe eder. Bazı araştırmacılar metillenmiş arseniğin trivalent formlarının, MMA(III) ve DMA(III), biyolojik olarak çok aktif ve DNA ve proteinlerle etkileşime girdiğini ileri sürmüşlerdir [48]. Diğer taraftan, inorganik pentavalent arsenik fosfat (phosphate) ile yer değiştirir ve yarışır [43]. Pentavalent arsenik ATP tüketimine sebep olan iyon kanal işlevini inhibe eder ve tüm hücrel fonksiyonları etkiler [43]. Bazı hayvan ve in vitro çalışmaları DMA(V)'in kanserojen ve tümör tetikleyici olduğunu göstermiştir. Ayrıca, DMA(V)'in DNA'nın yapısal hasarıyla sonuçlanan oksidatif stres (oxidative stress)'e sebep olduğu bilinmektedir [43]. Sonuç olarak, her iki oksidasyon durumunun da toksik etkileri belirli bir hedefe yönelik değildir ve vücudun tamamında hasara sebep olabilir.

2.1.7.5. Arsenik Zehirlenme Belirtileri

Belirtilere bağlı olarak arsenik zehirlenmesini teşhis etmek gıda zehirlenmesi ve yaygın hastalıklarla çok benzer olabildiğinden genelde zordur. Arsenik deri, solunum sistemi, kardiyovasküler, üreme, sindirim, sinir ve bağışıklık sistemi üzerinde yıkıcı etkiler yapabilmektedir [9]. Minimum risk seviyesi (MRL) akut zehirlenme için yaklaşık 5 µg/kg vücut ağırlığı /gün 'dür. Buna karşın kronik MRL değeri 0.3 µg/kg/gün' dür [7].

Düşük-doz arsenik zehirlenmesinin genel belirtileri mide bulantısı, kusma ve anormal kalp atış ritmidir. Yüksek-doz arsenik alımı ise endotelial hasar ve sıvı kaybından dolayı ölümcül olabilir. Diğer anormallikler hematolojik, çevresel ve sinir sistemiyle alakalı hasarlar olarak sayılabilir [3]. 1998'de Japonya'nın Wakayama eyaletindeki akut zehirlenme vakasında pek çok insan mide bulantısı, kusma, karın ağrıları ve baş ağrısı belirtileri göstermişlerdir. Devam eden araştırmalar sadece bu olaydaki birçok insanda deri lezyonları meydana geldiğini ortaya

çıkarmıştır [49]. Yüksek düzey inorganik arsenik solumak boğazda yanma ve akciğerlerde tahrişe sebep olabilir. Arsenik deri ile temas ettiğinde tahriş, kızarıklık ve şişmeye sebep olur [7, 19].

Arsenikle kirlenmiş suyu içmekten kaynaklanan pek çok sağlık sorunu rapor edilmiştir. Kronik arsenik maruziyeti hakkında saptanan belirtiler genelde arsenisizm (arsenicism) şeklinde kategorize edilir. Tipik arsenisizm halleri derinin kararması ve nasırlaşma (küçük siğilli lezyonlardır (small raised warty lesions)'dir [35]. "Siyah ayak hastalıkları" ("Blackfoot diseases") Tayvan'daki durumlarla ilişkilidir [50] ve Bangladeş'te "periferik vasküler rahatsızlığı" rapor edilmiştir [51]. Arseniğe uzun süre maruz kalmak kanser olma riskinde artışa sebep olur. İnorganik arsenik Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (International Agency for Research on Cancer) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US Environmental Protection Agency (EPA)) tarafından tescilli (confirmed) kanserojen olarak kategorize edilmiştir. Çalışmalar göstermektedir ki arsenik ağız yoluyla almak deri [7], akciğer ve idrar kesesi kanserlerini tetiklemektedir [35]. Arsenik maruziyetiyle kanserojen olma arasındaki ilişkiyi açıklamak için pek çok epidomoloji (epidemiology) çalışması olmasına rağmen, mekanizma hala tam olarak anlaşılamamıştır. Arseniğin anne kanından beslenen fetusa geçişi rapor edilmiştir. Bangladeş ve Çin'den içme suyu aracılığıyla inorganik arseniğe maruz kalmış kadınlar üzerinde yapılan çalışmalar bebek ölümlerindeki artışı göstermektedir [52, 53].

2.1.7.6. Tedavi

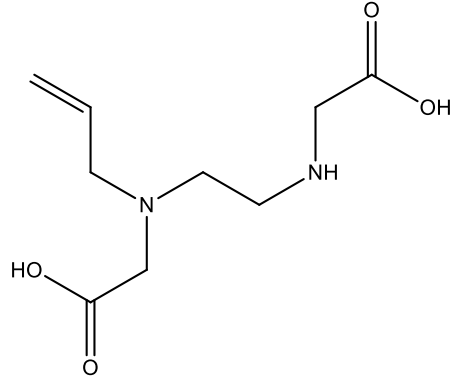
Arsenik tedavisi maruz kalınan yola ve miktara bağlıdır. Herhangi bir maruz kalma durumunda, zehir kaynağının hemen uzaklaştırılması hayati önem taşır. Deri teması sağlandığında deri sabun ve su ile yıkanmalıdır. Akut yüksek doz maruziyette mide lavaj ileri arsenik emilimini engeller fakat bu işlemin etkililiği bazı araştırmacılar tarafından sorgulanmaktadır [9]. Benzer şekilde, aktifleşmiş karbon oral maruziyet sonrasında sindirim sistemindeki emilimini azaltmak amacıyla kullanılır, fakat yine de etkisi tam anlamıyla anlaşılamamıştır [9]. Akut yüksek doz ağız yoluyla alma durumunda, sıvı değişimi ve kan nakli gerekebilir.

Şelasyon (Chelation) terapisinin akut yüksek doz vakalarında etkili olduğu bilinmektedir. Şelatlayıcı ligand iki ya da daha çok bağlanma noktası vasıtasıyla metal atomu veya iyonu kovalent bağ oluşturabilecek nötral molekülleri veya anyonları içermektedir [22]. Farklı şelatlar farklı bağlanma noktaları içerebilir ve bu da metal uzaklaştırılmasındaki verimini etkiler. Bazı metal iyonları biyolojik sistemlerdeki spesifik ligandlar tarafından tercih edilmektedir. Bu durum metal iyonunun boş orbitalleri ile üst üste binen (overlap) ligand orbitalleri ve eş bağ

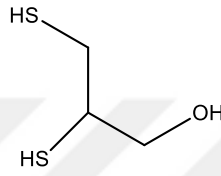
konfigürasyonları (coordinate bond configurations)'nın ligand seçiciliği ile açıklanabilir [54]. Spesifik metal zehirlenmeleri için şelasyon terapisi tasarlarken metallerin ligand seçiciliğinin anlaşılması önemlidir.

İdeal şelasyon ligandının metale karşı afinitesinin yüksek, zehir etkisinin düşük, metal eliminasyonunun hızlı, suda çözünürlüğünün yüksek, oral yolla alınabilen, minimal metabolizmaya sahip vb. olması gerekmektedir [44]. Vücuttaki arseniği uzaklaştırma amaçlı birkaç şelasyon ajanı kullanılmıştır. Terapide kullanılan temel şelasyon ajanları kalsiyum, disodyum etilendiaminetetraasetik asit (disodium ethylenediaminetetra acetic acid) (CaNa_2EDTA), 2,3-dimerkapto propanol (dimercapto propanol) (British anti-lewisite, BAL), mezo 2,3-dimerkaptosüksinik asit (Meso 2,3-dimercaptosuccinic acid) (DMSA, Succimer), ve sodyum 2,3-dimerkaptopropan sülfonat (sodium 2,3-dimercaptopropane sulfonate) (DMPS) gibi bileşiklerdir (Şekil 2.6). EDTA poliaminokarboksil grubuna (polyaminocarboxylic groups) aittir ve altı dişli (hexadentate) bir şelattır. Çok dişli (polydentate) bir ligand çok miktarda metal tutmada daha etkili olduğundan zehir giderme (detoksikasyon) terapisinde geniş çapta kullanılmaktadır [54]. EDTA'nın damar içi kullanımı sonucu absorpsiyon oldukça iyi olmuş fakat pek çok kötü sonuçlar ortaya çıkmıştır [44]. Hipkalsemi (Hypocalcaemia) en temel yan etkisidir ve kaslarda ve karında kramp çarpıntıları ve hatta ölümle sonuçlanır. Böbreklere verdiği zararlar da rapor edilmiştir [54, 55]. EDTA oldukça kararlı metal-ligand kompleksleri oluşturmak için pek çok metal katyonu ile kompleks yapma kapasitesine sahiptir [54], buna karşın bu fenomen bir başka dezavantajı beraberinde getirir: çinko ve bakır gibi vücut için gerekli metalleri de uzaklaştırır.

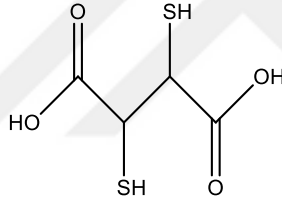
EDTA



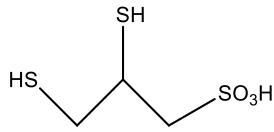
BAL



DMSA



DMPS



Şekil 2.6. Vücuttan arsenik uzaklaştırma çalışmalarında kullanılan dört şelasyon ajanının yapı formülü.

2.1.8. Biyolojik Numulelerde Arsenik Tayini

2.1.8.1. Arsenik Tayini

Arsenik maruziyetini gözlemlemek insanlar üzerindeki zehirli etkilerini anlama açısından gereklidir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'ye göre biyo izleme veya biyolojik izleme tanımı “potansiyel zehirli maddelerin veya metabolitlerinin ve dokular, sekreta, dışkı ve solunmuş havadaki etkisinin veya bunların herhangi bir kombinasyonunun

mesleki veya çevresel maruziyeti ve sağlık riskini çevresel maruziyet ve sonucunda oluşabilecek kötü (sağlık) sonuçları arasındaki olası alakanın bilgisine dayalı uygun referans değerleriyle karşılaştırarak devamlı veya tekrarlanabilir ölçümü” olarak yapılır [24]. Arsenik miktarını ölçmede 3 farklı yaklaşım vardır: (a) toplam ölçüm, (b) türlendirme analizi, ve (c) fraksinasyon (fractionation) analizi. Bunların içerisinde en yaygını tür farkı gözetmeksizin yapılan numunedeki tüm arsenik bileşiklerinin toplam derişiminin ölçümüdür [56, 57, 58]. Bununla birlikte arsenik toksisitesi içerikte bulunan arsenik türüne yüksek oranda bağlı olduğundan toplam arsenik ölçümü zehirlenme hakkında tam bir bilgi vermez. Türlendirme analize ise idrar-arsenik ölçümlerinde yaygın bir kullanımdır [59, 60]. Türlendirme terimi farklı bilimsel alanlarda farklı şekillerde kullanılmaktadır ve bu yüzden bazı karışıklıklara yol açmaktadır [23]. Türlendirme analizi “numunedeki bir veya daha fazla kimyasal türün miktarını belirleme ve/veya ölçme analitik aktiviteleri” olarak tanımlanırken, IUPAC türlendirme kelimesini kimya için "bir elementin sistemdeki, tanımlanan türler arasındaki dağılımı” olarak tanımlamıştır [24]. Türlendirme analizi spesifik arsenik bileşikleri ve arsenik maruziyeti ile ilgili detaylı bilgilerle sonuçlanan nicel (kantitatif) bilgiler sağlar ve arsenik metabolizması hakkında bilgiler verir. Türlendirme analizinin başlıca dezavantajları ise toplam arsenik ölçümleriyle karşılaştırıldığında daha kompleks ve daha maliyetli olması ve daha uzun analiz zamanı gerektirmesidir. Diğer bir yaklaşım ise bir kaç türün kolektif olarak belirlenebildiği “fraksinasyon analizi” ("fractionation analysis") ni kullanmaktadır. IUPAC fraksinasyonu "belirli bir numunedeki bir analitin veya analit grubunun fiziksel (boyut çözünürlüğü-size solubility) veya kimyasal (bağlanma-bonding, reaktivlik-reactivity) özelliklerine göre sınıflandırma işlemi” olarak tanımlar [24]. Fraksinasyon analizine örnek olarak, toplam arsenik metotlarıyla karşılaştırıldığında yükseltilmiş (elevated) sonuçlar için yararlı açıklama sağlayan “besinsel arsenik” den farklı olarak “inorganik arsenik” için miktar belirleme analizi verilebilir [61-63].

Arsenik maruziyetini ölçmek için kullanılan biyolojik numuneler (a) idrar, (b) kan, (c) saç veya tırnaklar ve (d) diğer sıvılar ve dokular olarak sıralanabilir. Farklı numuneler farklı amaçlar için analiz edilmektedir.

2.1.8.2. Arsenik Belirlemede Analitik Teknikler

Çeşitli materyallerdeki düşük arsenik derişimi belirlemek için rapor edilen en eski analitik teknik James Marsh tarafından 1836 yılında geliştirilmiştir. Numune, çinko tanecikleri ve kapalı bir tüpteki asit ile muamele edilir. Eğer örnekte arsenit (arsenite) varsa, reaksiyon

ürünleri olarak hidrojen ve arsin (arsine) gazı oluşur [5]. Hidrojen ateşlendiğinde ve soğuk yüzeye ateş doğrultulduğunda metalik-siyah renkli arsenik gözlenir. Oluşan bu arsenik alkalin hidrojen peroksit çözeltisinde çözünebilir [5]. Geçmişte, arsenik tayininde kolorimetrik (colorimetric) metot yaygın olarak kullanılmıştır. Molibden mavisi metodu (molybdenum blue method) ve gümüş dietilditiyol karbamat metodu (silver diethyldithiocarbamate method) kolorimetrik tayine iki analiz örneği olarak verilebilir [5]. Her iki metot da çözeltide renkli arsenik bileşikler oluşturacak ayraçlar kullanır ve bileşiklerin ışık absorpsiyonu spesifik dalga boylarında ölçülür. Buna karşın, her iki metot da düşük hassasiyetleri yüzünden yarı niceldir [19]. Nötron aktivasyon (Neutron activation) analizleri (NAA) de biyolojik sıvı ve dokulardaki arseniği ölçmek için kullanılmaktadır. Analiz işlemi boyunca, arsenik, arseniğin bir bölümünü diğer kimyasalların radyoizotoplarından ayırdıktan sonra miktarı ölçülen radyoaktif izotoplara dönüştüren nötronlarla bombardıman edilir [64]. Amerika'daki nükleer reaktörlere ulaşımın sınırlı olması bu metodu rutin arsenik tayini için yetersiz kılmaktadır [9].

Biyolojik numunelerdeki arsenik tayini için daha yaygın olarak kullanılan teknikler arasında atomik absorpsiyon spektrometresi (atomic absorption spectrometry) (AAS), etkileşik çiftlenmiş plazmalı kütle spektroskopisi (ICP-MS), ve hidrat jenerasyon (hydride generation) (HG) sistemine sahip ve sahip olmayan Atomik Floresans Spektrometresi (Atomic Fluorescence Spectrometry) (AFS) sayılabilir. Ulaşılabilirlik, düşük maliyet ve çalıştırma giderleri sebebiyle grafit fırın (Graphite furnace) (GF) AAS arsenik tayini için geniş çaplı kullanılmaktadır. Diğer taraftan, spektral girişim (interference), uzun analiz süresi ve yüksek tayin limiti (detection limit-DL) gibi dezavantajlar diğer metotları daha tercih edilir yapmaktadır [65]. ICP-MS, AAS'den daha düşük tayin limitine sahip olduğundan kullanımı gün geçtikçe artmaktadır ve çoklu elementel analiz yapabilme özelliği sebebiyle oldukça kullanışlıdır [5]. Bununla birlikte, yüksek maliyetli ve karmaşık olması yüzünden bazı laboratuvarlar günlük kullanımda tercih etmemektedirler. AFS de arsenik tayini için kullanılmaktadır. Görece daha düşük maliyet ve HG numune tanıtımı ile birleştirildiği zaman elde edilen düşük tayin limiti (DL) günlük kullanımlarda AFS'yi kullanışlı hale getirmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, arsenik iyonu ve diğer katyonlar için ICP-MS sistemi kullanılmıştır.

2.2. Moleküler Baskılama Teknolojisi

Doğada pek çok temel biyolojik etkileşim, moleküllerin seçici tanınmasıyla sağlanır. Bu gibi işlemleri taklit edecek sentetik afinite reseptörler geliştirmek büyük bir zorluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Son dönemde moleküler baskılama teknolojisi, sentetik reseptörlerin

hazırlanmasında güçlü tanıma özelliği ve seri üretiminin kolaylığı gibi avantajları nedeniyle önemli bir araç haline gelmiştir [66]. Bu nedenle moleküler baskılanmış polimerler sabit faz [67], katı faz ekstraksiyonu [68, 69], kataliz [70], ilaç salınımı [71] ve çeşitli sensörler [72, 73] gibi uygulamalarda geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Moleküler baskılamanın geçtiğimiz yüzyılın başlarına uzanan bir geçmişi vardır fakat bu konudaki büyük gelişmeler 1990'dan itibaren gerçekleşmiştir. 1930'larda seçici etkiler bir kalıp etkisi şeklinde Polyakov tarafından açıklanmıştır. Linus Pauling ümmün sistemdeki antibadi antijen etkileşimi sürecinde şekil seçiciliğinin önemini farketmiştir [74]. Pauling tarafından önerilen "Tamamlayıcılar" kavramı moleküler baskılama çalışmalarının başlangıcına ilham vermiştir. 1966'da Mosbach, özellikle biyomolekül baskılamanın temelini oluşturan non-kovalent etkileşimler vasıtasıyla poliakrilamid jel içerisinde tutuklanan enzim ve hücrelerin immobilizasyonunu yayınlamıştır [75]. Kovalent yaklaşımla organik polimerlerin baskılanması ilk kez 1972 yılında Wulff ve ekibi tarafından rapor edilmiştir [76]. Bu yaklaşıma göre kalıp ile kalıbı çevreleyen polimer arasında kovalent kompleks oluşumu gerekmektedir.

Kovalent baskılama için tipik kalıplar küçük organik moleküller iken non-kovalent etkileşim yöntemi kalıp çeşitliliğini protein, DNA ve RNA gibi büyük biyomoleküllere kadar genişletmiştir.

Akrilamid ve metakrilik temelli monomerler bugün hala moleküler baskılamada en önemli ve evrensel monomerler olarak kullanılmaktadırlar. Baskılama işleminde polimerin yapısı kritik öneme sahiptir. Baskılanan boşluğun özgül yapısı, kalıp molekül tarafından değil ama polimer zincirlerinin sabit aralıklı düzenlenmesi ile belirlendiği için, polimerizasyon derecesi ve çapraz bağlanma derecesi bakımından polimer yapısının optimizasyonu oldukça önem taşımaktadır. Wulff polimer yapısı ile ilgili olarak şu özellikleri önermiştir [77]:

Kalıbın sökülmesinden sonra bile boşlukların şeklini korumasına ve dolayısıyla yüksek seçicilikte olmasına olanak verecek şekilde sıkı olması gerekmektedir.

Polimer yapısının yüksek elastikiyeti yukardaki özelliğin aksine çalışır ama kinetik açıdan baskılanacak substratın hızlı dengeye gelmesi için gereklidir.

Yüksek oranda çapraz bağlanmış polimer içinde mümkün olduğunca fazla boşluğa kolay ulaşılabilmesi özel bir polimer morfolojisi oluşturulması ile sağlanabilir.

Polimer yapısının mekanik duraylılığı pek çok uygulama açısından büyük önem taşır. Örneğin; bir HPLC kolonundaki yüksek basınçlarda ya da bir karıştırma reaksiyonunda katalizör olarak kullanılabilmesi için.

Polimerlerin termal duraylılığı onların kinetik etkilerin çok daha olumlu olduğu yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmelerine olacak tanır.

Küçük moleküllerin baskılanması derinlemesine incelenmiş ve geliştirilmiş bir konudur. Kalıp molekül olarak $M_w > 1500$ Da olan moleküllerin kullanıldığı makromolekül baskılama ise bilim camiasında son on yılda her geçen gün daha fazla ilgi toplamakta olan bir konudur. Protein baskılama gitgide daha çok dikkat çekmekle birlikte tekniğin geliştirilmesinde halen zorlu engeller mevcuttur [74].

Baskılanmış boşluklardaki fonksiyonel gruplar farklı polimer zinciri bölgelerine yerleşmişlerdir ve çapraz bağlarla belirli bir yönelme ile durmaktadırlar. Böylece, moleküler tanıma polimer zincirinin düşük molekül ağırlıklı bir bölgesinde gerçekleşmez. Bunun yerine polimer zincirinin tamamı (topokimyası) moleküler tanımadan sorumludur. Bu durum, enzimlerin aktif bölgelerinin yapılarına benzetilebilir. Hedef molekül ile baskılanmış boşluk arasındaki ilişki, 1894’de enzim katalizi için Emil Fischer tarafından tanımlanan kilit-anahtar prensibiyle örtüşmektedir [78].

Moleküler baskılama üç aşamada gerçekleşir:

Ön-kompleksleşme (Self-assembly):

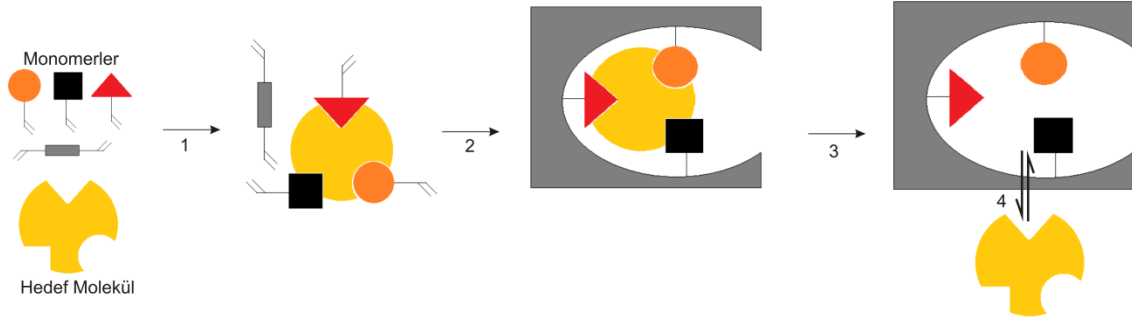
Bu aşamada, uygun monomerler ile kalıp molekül, farklı etkileşimlerle (kovalent veya non-kovalent) bağlanarak kompleks oluştururlar. Seçilen monomerlerin fonksiyonel gruplar içermesi ve polimerleşebilmeleri gereklidir. Fonksiyonel monomerler kalıp molekül etrafında fonksiyonel yeniden organize olarak yeni bir yapı oluştururlar. Bu esnada elektrostatik, hidrofobik, van der Waals ve ya hidrojen bağı etkileşimleri devreye girer ve hedef molekülün (kalıbın) üç boyutlu yapısı ve kimyasal özelliklerine göre değişen kompleksleşmeler gerçekleşir.

Polimerizasyon (Cross-linking):

Çapraz bağlayıcılar kullanılarak kalıp-monomer kompleksinin polimerleştirilmesi basamağıdır.

Kalıp molekülün uzaklaştırılması (Extraction):

Son basamakta, fonksiyonel monomer ile etkileşimi hedef moleküle göre daha fazla olan bir yıkama ajanı kullanılarak kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılması sağlanır. İşlem sonunda, polimer yüzeyinde, belirli bir şekle ve spesifik bağlanma bölgelerine sahip oyuklar oluşur. Böylece, uygun koşullar altında kalıp molekülün fizikokimyasal karakteristiklerini tanıyan, seçici ve kalıp molekülü etkin olarak bağlayabilen bir yapı elde edilmiş olur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Moleküler baskılama işleminin şematik gösterimi (1) Ön-kompleksleşme; (2) Polimerizasyon; (3) Kalıp molekülün sökülmesi; (4) Geri bağlanma.

Moleküler baskılamada kalıp molekül ile fonksiyonel monomer arasında bağın çeşidine göre kovalent ve non-kovalent baskılama olmak üzere iki yöntem mevcuttur.

2.2.1. Kovalent Baskılama

Fonksiyonel monomerlerin ve kalıp moleküllerin polimerizasyon öncesinde tersinir kovalent bağlar aracılığıyla kompleks oluşturdıkları moleküler baskılama yöntemidir ve kalıbın MIP'ye tekrar bağlanması kovalent bağlara dayanır. Kovalent etkileşimlerde monomer ile kalıp molekül arasında belirli bir stokiyometrik oran vardır. Polimerizasyon sonrasında oluşan kovalent bağlar kırılır. Hedef molekül, baskılanmış polimerlerle etkileşime girdiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur [79].

Kovalent baskılamanın avantajları; kalıp molekül ile monomer arasında oluşan kompleksin oldukça kararlı ve stokiyometrik oranlarda oluşması ve buna bağlı olarak polimerizasyon koşullarının (yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH ve polar solventler gibi) istenildiği gibi uyarlanabilmesidir.

Dezavantajları ise; kalıp molekül ile monomer kompleksinin sentezinin olması ve pek ekonomik olmamasıdır. Ayrıca, bağlanma kinetikleri yavaştır ve polimere hedef molekül sınırlı sayıda tersinir olarak bağlanır.

2.2.2. Non-kovalent Baskılama

Non-kovalent baskılama ise hem moleküler baskılama hem de sonrasındaki tekrar bağlanma işlemlerinde hidrojen bağları, iyonik etkileşimler, hidrofobik etkileşimler ve metal şelatlaşma etkileşimleri gibi non-kovalent kuvvetlerin kullanıldığı bir yöntemdir [74]. Moleküler baskılama yönteminin kullanıldığı ilk yıllarda temel kavramların gelişmesi ve baskılanmış

polimerlerin optimize edilmesi kovalent etkileşimlerle gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları non-kovalent etkileşimler uygulamadaki kolaylıkları nedeniyle daha cazip hale gelmiştir.

Bu yöntemin avantajları; monomer-kalıp kompleks sentezine gerek olmaması, non-kovalent etkileşimlerin daha zayıf olmasına bağlı olarak polimerizasyon işleminden sonra polimerden kalıp molekülün uzaklaştırma kolaylığı, hızlı bağlanma kinetiği olarak sayılabilir. Non-kovalent baskılanmanın kiral moleküller dahil çok sayıda molekülün baskılanması için etkili bir yöntem olduğu pek çok kaynakta rapor edilmiştir [72, 80, 81].

Dezavantajları ise; non-kovalent etkileşimleri arttırmak amacıyla polimerizasyon koşullarının sınırlı olması, bağ oluşum dengesini arttırmak amacıyla fonksiyonel monomerleri fazlaca kullanılmasına bağlı olarak non-spesifik bağlanma bölgelerinin oluşabilmesi olarak sayılabilir. İki tekniğin de zayıf ve üstün yönleri bulunmaktadır. Seçilecek yöntem seçiciliğin derecesine, molekül yapısına, süreye ve üretim maliyetine göre değişmektedir.

Örneğin, non-kovalent etkileşimlerde bağlanma sabitleri daha düşüktür ve baskılama işlemi sırasında monomerlerin bağlanma bölgelerinin ortamda fazlasıyla bulunması istenir. Sonuçta, oluşan polimerdeki bağlanma bölgeleri boşlukların içerisine tam olarak yerleşemez. Özellikle katalitik uygulamalarda ve kromatografik amaçlı çalışmalarda bu durum bir engel teşkil etmektedir. Bu yüzden, bağlanma sabitlerinin yüksek olduğu durumlarda ($K_a = 10^2 - 10^7$), non-kovalent etkileşimlerde de stokiyometrik oran kullanılmaktadır. Günümüzde baskılanmış polimerler temeline dayanan katalitik sistemlerde kovalent ve stokiyometrik non-kovalent etkileşimler kullanılmaktadır [82].

2.2.3. Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Hazırlama Teknikleri

Moleküler baskılama işlemi için her türlü polimerizasyon (radikal, anyon, katyon ve kondenzasyon) tekniği kullanılabilir. Yeter ki polimerizasyon koşulları bileşenlere (kalıplar, çapraz bağlayıcı ajanlar, monomer ile non-kovalent etkileşimler ve diğerleri) zarar vermesin. Bununla beraber, hazırlanmasında ve uygulanmasındaki kolaylığı nedeniyle en çok radikal polimerizasyon tekniği kullanılmaktadır.

Kalıp olarak iyonların kullanıldığı iyon baskılama işleminde, polimerik adsorbentin seçiciliği, baskılanmış iyonun yükü, boyutu, koordinasyon sayısı ve geometrisine dayanır [83]. Metal iyonlarını adsorplamak için bir çok çalışmada iyon baskılama metodu kullanılmıştır [84-88].

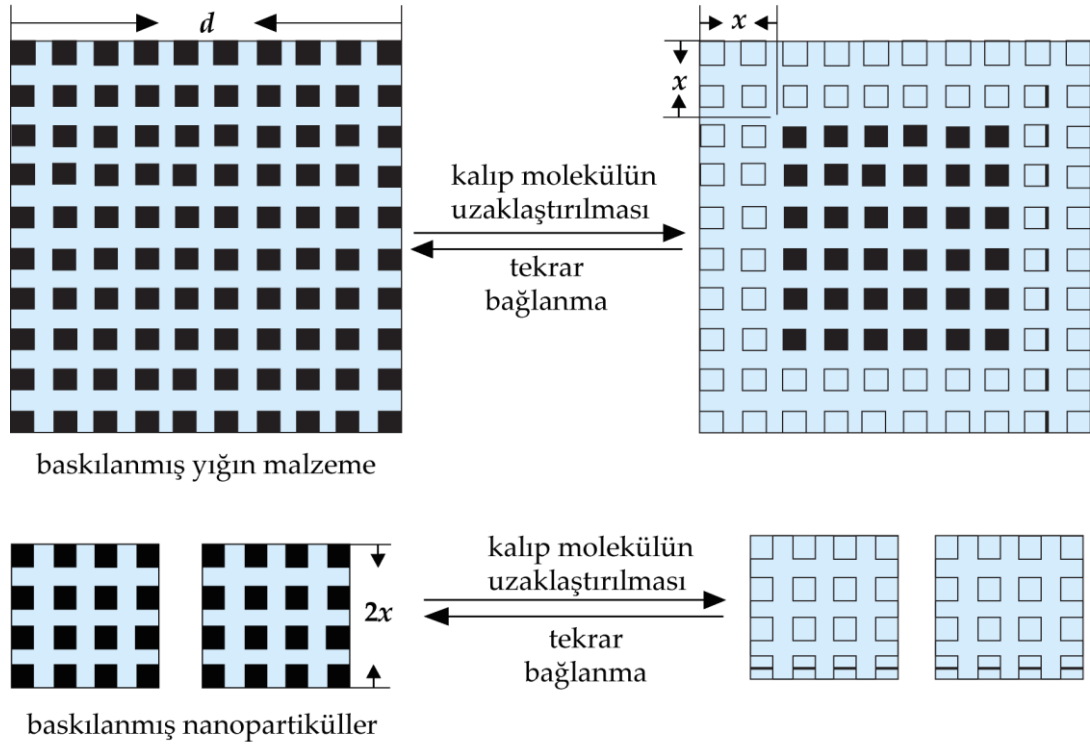
2.2.4. Moleküler Baskılama Nanoteknikleri

Son yıllarda nano teknikler moleküler baskılama alanına da girmiştir. Bu nano boyutlu baskılanmış malzemeler görece olarak daha tek boyutlu ve baskılama için kısmen daha büyük yüzey alanına sahiptirler [89, 90]. Dolayısıyla kalıp moleküllerin polimer matrixden sökülmesi nispeten daha kolay ve bağlanma kapasitesi ise yüksektir.

Nanolif, nanotel ve nanotüpler gibi birçok nano boyutlu baskılanmış malzeme normal baskılama malzemelerine göre pek çok avantaja sahiptirler: (1) son derece yüksek yüzey/hacim oranları nedeniyle kalıp moleküllerin *kolay* sökülmesi, (2) yüzeye yakın daha çok tanıma bölgesi bulunması nedeniyle daha yüksek bağlanma kapasitesi, (3) hedef moleküllere ulaşılabilirliğin daha kolay olmasına bağlı olarak daha hızlı bağlanma kinetiğine sahip olmaları [91]. Açıkta ki bu ümit verici strateji proteinler için yüksek bölge homojenitesine (site homogeneity) ve geniş bağlanma kapasitesine sahip MIP'lerin hazırlanmasında büyük potansiyele sahiptir.

Basit ve etkin bir işlem olan geleneksel baskılama tekniğinde, baskılanmış polimerlerin birçoğunun düzensiz, yığın özellikte ve oldukça çapraz bağlı olmaları bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu özellikteki polimerlerin iç kısımlarına bağlanan kalıp molekülün uzaklaştırılması çoğunlukla öğütme işlemi uygulanmasına rağmen oldukça zordur. Bu sebeple hedef molekülün polimere tekrar bağlanma verimi düşüktür. Bu nedenle, moleküler baskılamada üretilecek polimerin yığın ve yüzey yapısının kontrolü en önemli konulardan biri olmuştur [92].

Nano moleküler baskılama bu sorunların çözümünde umut vadeden bir yöntemdir. Nano boyutlu partiküllerin baskılanmış bölgelerinin yüzeyde ya da yüzeye çok yakında olmaları bu malzemelerin baskılanmış bölgelerine erişimin kolaylaşmasına, bağlanma kinetiğinde ciddi bir hızlanmaya ve kapasitenin artmasına olanak tanımaktadır. Yüzey baskılanmış malzemeler ve filmlerle karşılaştırıldıklarında hedef moleküle olan afiniteleri ve seçicilikleri açısından baskılanmış nanomalzemelerin pek çok üstünlükleri olduğu ve tanıma bölgelerinin daha homojen dağıldığı görülmüştür (Şekil 2.8) [93].



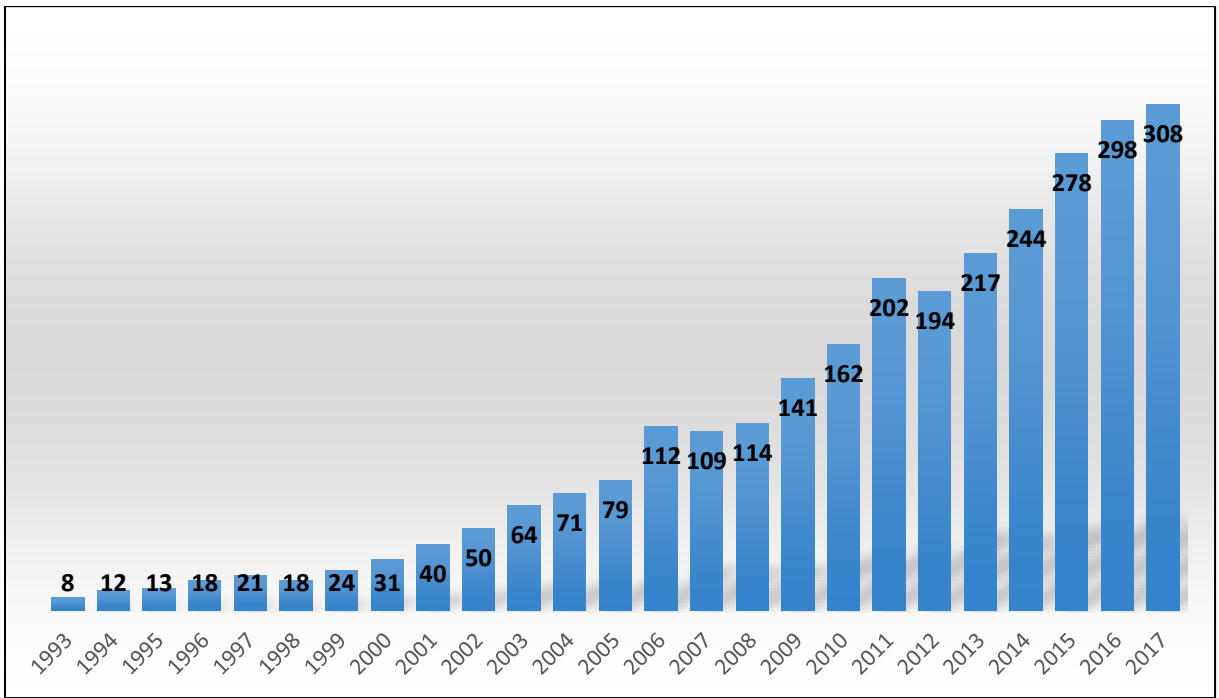
Şekil 2.8. Etkin bağlanma bölgelerinin yığın ve nanoboyuttaki baskılanmış polimerlerde karşılaştırılması [94].

2.2.5. İyon Baskılama

Sulu ortamdaki metal iyonu ekstraksiyonu ve nicel analizi, yüksek toksisitesi, devamlılıkları ve kanserojen etkileri nedeniyle önemli bir konudur [95]. Uygulamadaki yasalar, artık su kaynaklarında metal türlerinin kontrol ve/veya azaltılmasını gerektirmektedir. En yaygın sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı-sıvı ekstraksiyonundan (veya katı faz ekstraksiyonundan, SPE) metal iyonu ayrıştırılmasında; kimyasal çöktürme [96], membran filtreleme [97], flotasyon [98], elektrokimyasal [99] ve ya biyo filtrasyon yöntemleri [100] gibi çeşitli yöntemler kullanılabilir. Birkaç yıldır iyon baskılanmış polimerler (IIP), kromatografik uygulamalar [101], SPE [102], algılayıcı cihazlar [72], in vitro diagnostik [93], kiral ayrımlar [103] ve kataliz [104, 105] için yeni malzemeler olarak yaygın olarak çalışılmaktadır.

İyon baskılanmış polimerler (IIPs), Nishide ve ark. tarafından geliştirilmişlerdir. Bir metal iyonunun varlığında poli (4-vinilpiridin) ile 1,4-dibromobutan'ın çapraz bağlanmasıyla hazırlanabilir [106]. Kavram, bir metal iyonunda hedef molekülünü değiştirerek MIP'lere benzetilmektedir. Bununla birlikte, MIP'ler genellikle şablon molekülleri ile klasik fonksiyonel monomerler (AA, MAA, HEMA veya VP gibi) ile hidrojen bağı veya Van der Waals etkileşimleri vasıtasıyla etkileşime girerken, IIP'ler söz konusu olduğunda hafif bir varyasyon ile koordinasyon kimyasına başvurulur.

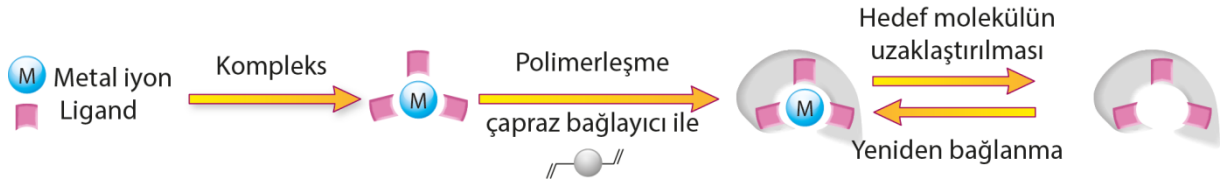
IIP'lerin üretimi, Wulff ve Klotz'un 1972'de birbirinden bağımsız olarak, moleküler polimer baskılı materyallerin hazırlanmasını ilk yayınlamalarının hemen ardından Nishide ve ark. [106] tarafından 1976'da gerçekleştirilmiştir [76, 107]. Yine de, gerçek gelişimleri oldukça yeni olup son 25 yılda IIP'lerle ilgili yayın sayısının önemli ölçüde arttığı görülmektedir (Şekil 2.9). 2004 ve 2006 yıllarında Rao ve ark. tarafından iki gözden geçirme makalesi IIP'ye ayrılmıştır [108, 109]. Bunlar ağırlıklı olarak IIP'lerin prensip ve uygulamalarına odaklanmıştır. Daha yakın zamanlarda, IIPler için iki gözden geçirme makalesi yayınlanmıştır. Mafu ve ark. sadece karakterizasyon ve uygulamalarının bazı yönlerini gözden geçirmiş [110], Wu ise anyon baskılı polimerlere odaklanmıştır [111].



Şekil 2.9. Son 25 yılda IIP'de yayınlanmış bildiri sayısı.

2.2.5.1. IIP'lerin Genel Özellikleri

IIP'nin hazırlanması için genel prosedür, bir ligand-metal kompleksinin hazırlanması ve polimer ağında üç boyutlu tanıma boşlukları yaratmak için bir çapraz bağlayıcı ile kopolimerizasyonu şeklindedir. Denizli ve ark.'nın [112] Şekil 2.10'daki çalışmasında: (1) metal iyonunun polimerize olabilen bir liganla kompleksleşmesi, (2) bu kompleksin polimerizasyonu ve (3) kalıp iyonunun polimerizasyon sonrası uzaklaştırılması üç aşamada ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Organik baskılı polimerler, ağırlıklı olarak serbest radikal



Şekil 2.10. Bir IIP sentezinin şematik gösterimi.

polimerizasyonu ile hazırlandığından, vinil grupları bu amaca uygun klasik polimerize edilebilir grupları içerir. Polimerize olabilen ligandlara, şelatlama yeteneğinden gelen ve vinil fonksiyonundan gelen iki işlevselliğe sahip olduklarından, genellikle çift fonksiyonlu reaktifler denir.

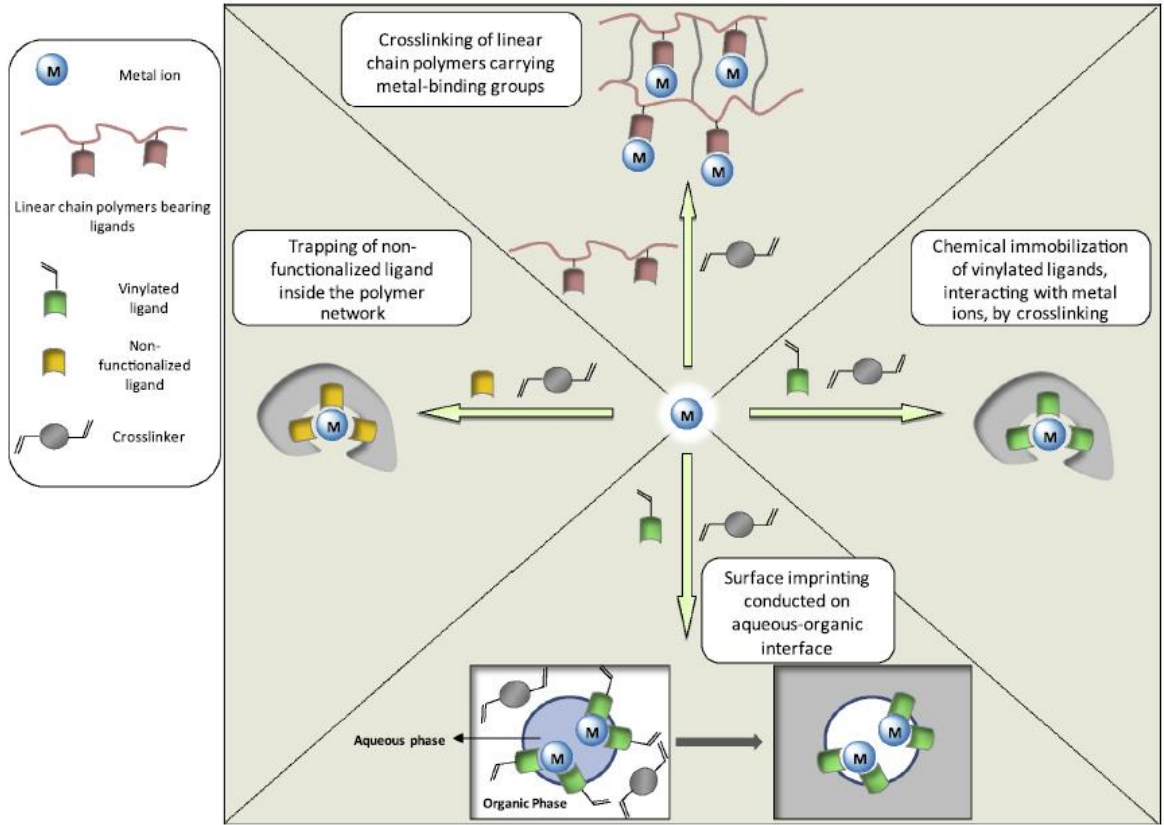
Bu yaklaşım yaygın olarak uygulanmış olsa da, IIP'leri hazırlamak için daha basit bir yöntem, polimerize edilemeyen ligandın kullanılmasıdır. Bu durumda ligand, bazı tutma işlemi vasıtasıyla polimer matrisinin içine gömer [109]. Ligandın seçimi ne olursa olsun, polimer çerçevesi ile kompleks haline getirilmiş iyon arasındaki etkileşimler, bazı elektron verici heteroatomlardan (oksijen, azot veya kükürt gibi) metal iyonlarının dış kürenin dolu olmayan orbitallerine koordinat bağlarına dayanır.

İyon baskılanmış polimerlerin hazırlama işlemlerinden kaynaklanan hafıza etkisi nedeniyle hedef iyonla yönelik yüksek seçicilik özellikleri dikkate değerdir. Bu yüksek seçicilik iki ana faktöre bağlıdır: baskılanmış metal iyonla ligandın afinitesi ve oluşan boşlukların boyut ve şekli [113]. Tanıma bölgeleri, hedef iyonunun etrafındaki bazı ligandların kendiliğinden birleşmesi ve daha sonra çapraz bağlanması ile oluştuğundan, bu düzenleme bağlama alanlarının iyonun yük, boyut ve koordinasyon sayısını eşleştirmesini sağlar [114]. Üstelik, kompleks geometri, çapraz bağlama ve ayırma adımları vasıtasıyla, hedef iyon yeniden bağlama için uygun bir ortam oluşturularak korunabilir. Bu sebeplerden ötürü IIP'ler yapay afinite ortamı [115] olarak tanımlanabilir.

Baskılanmış polimerler, spesifik tanıma özellikleri nedeniyle genellikle biyomimetik materyaller olarak adlandırılırlar. Baskılı polimerlerin biyolojik sistemlere yönelik temel avantajları sağlamlık, kolay hazırlama ve düşük maliyettir. Bu sentetik reseptörler basit bir şekilde düzenlenmiş olabilir ve hazırlanmaları oldukça kolaydır. IIPler, çapraz bağlanmış polimerler oldukları için oldukça dayanıklıdır ve aktivite kaybı olmadan yeniden kullanılabilirler. Klasik kenetleme reçineleri olarak, doğal sistemlerin tolere edemeyeceği çözücü, pH, sıcaklık ve basınç koşullarında depolanabilir ve kullanılabilirler [116, 117].

2.2.5.2. IIP Hazırlama İçin Farklı Yaklaşımlar

IIP hazırlama süreci boyunca, çapraz bağlama, bağlayıcı boşluğun oluşumuna yol açan kilit adımdır. Bununla birlikte, bu çapraz bağlama basamağı ya bir ligand ile işlevselleştirilen bir monomerin varlığında ya doğrusal zincir polimerleri ile ya da polimerize olabilen bir ligand varlığında gerçekleşebilir. Rao ve arkadaşları [109] bu farklı mekanizmaların bir sınıflandırmasını yapmışlardır: (i) metal bağlama grupları taşıyan doğrusal zincir polimerlerin çapraz bağlanması, (ii) vinilatlanmış ligandların kimyasal olarak immobilizasyonu, metal iyonlarıyla çapraz bağlanma, (iii) sulu-organik ara yüzey üzerinde gerçekleştirilen yüzey baskısı, (iv) Polimer ağının içinde işlevselleştirilmiş ligand. Bu farklı yaklaşımlar Şekil 2.11'de kısaca özetlenmektedir.

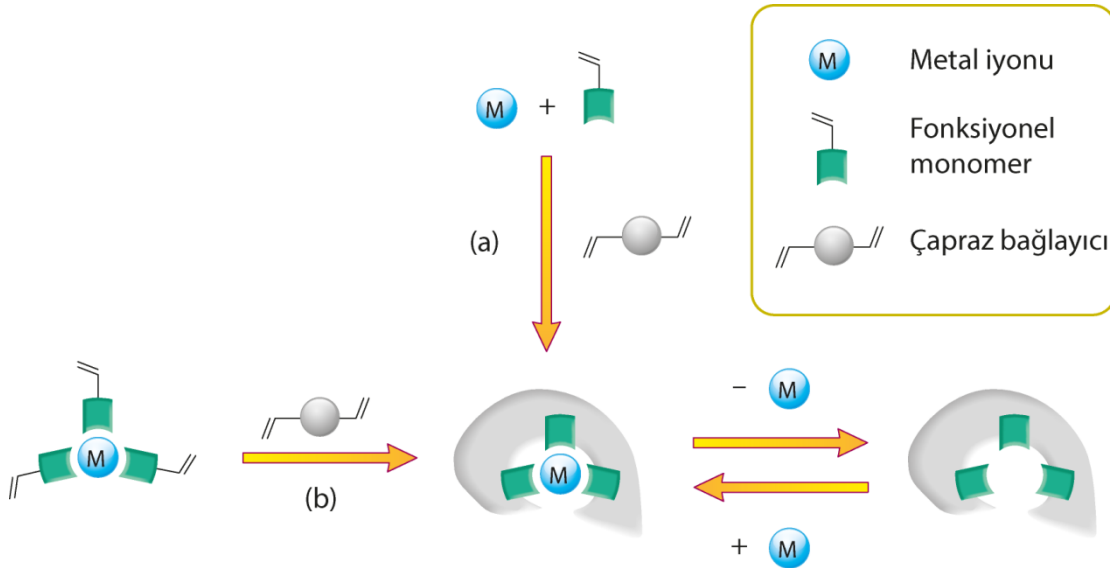


Şekil 2.11. IIP hazırlama için farklı yaklaşımlar

2.2.5.2.1. Kimyasal İmmobilizasyon

IIP kavramı, iyon tanımaya neden olan ligand polimerize olabilen bir fonksiyonel gruba sahip olduğunda, MIP sentezinin non-kovalent yaklaşımına çok benzerdir [118]. Rao ve arkadaşları "Vinil gruplarına sahip ligand ile izolasyon ve daha sonra matris oluşturuucu monomerler ile

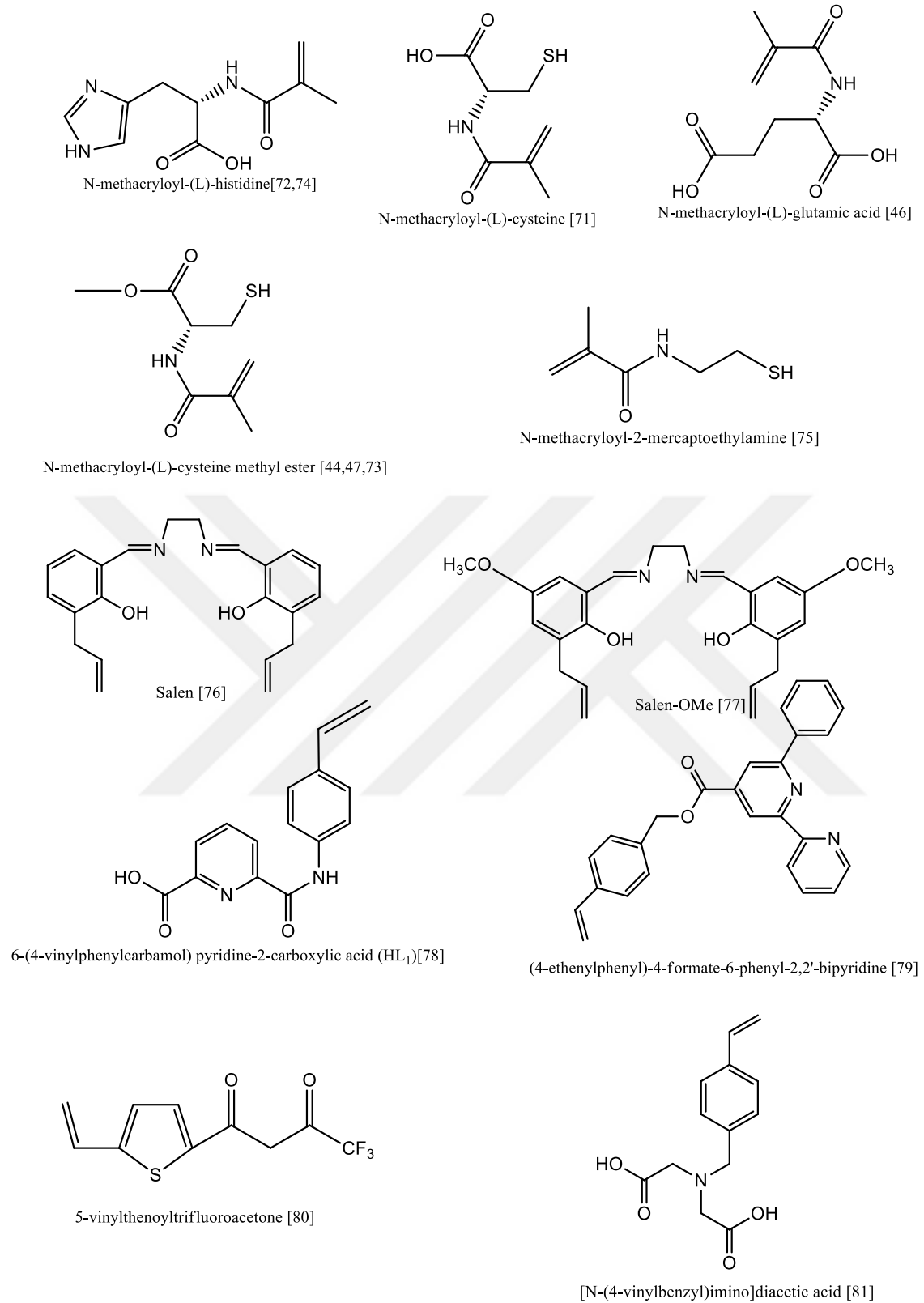
polimerizasyona sahip metal iyonlarının ikili komplekslerinin hazırlanması" gibi detaylı kimyasal immobilizasyon, pek çok yazar tarafından " izolasyon " adımı terk edilmiştir [109]. Nitekim polimer ağında fonksiyonlaştırılmış ligandın verilmesinin en kolay yolu, iyonu, kenetleme monomerini ve çapraz bağlayıcıyı, kopolimerizasyondan önce karıştırarak bir adım ilerlemektir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. IIP'lerde kimyasal immobilizasyon yaklaşımının detaylandırılması (a) Fonksiyonel ligand ve hedef iyon kompleksi, (b) Kompleksin ön oluşumu.

Prosedürü basitleştirmek için, bazı ticari monomerler seçilmiştir: Cd(II) [119] için Hg(II) [120] [121] ve Cu(II) [122] için 1-vinylimidazol, Cu için akrilamid II) [123] ya da Fe(III) tanıma için akrilik asit [124]. Azot (4-VP ve 1-vinylimidazol) veya oksijen (akrilamid ve akrilik asit) atomu yoluyla metal iyonu ile etkileşebilirler.

Bununla birlikte, bu tür basit monomerler, düşük bağlanma özellikleri gösterirler ve seçicilik göstermezler. IIP sentezinin esas amacının oldukça seçici malzemeler elde etmek olduğu düşünülürse, bu tür monomerlerin kullanımı sınırlıdır. Seçici bir ligandın IIP'nin tanıma özelliklerini geliştireceği tahmin ediliyordu. Bu nedenle, bazı araştırmacılar, polimerize edilebilir fonksiyonlar içeren bazı vinilatlanmış grupların eklenmesi için daha kompleks ligandların fonksiyonallasyonu üzerinde çalışmışlardır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Kimyasal immobilizasyon yaklaşımı için kullanılan fonksiyonel gruba sahip ligandlar.

2.2.5.3. IIP Bileşenleri

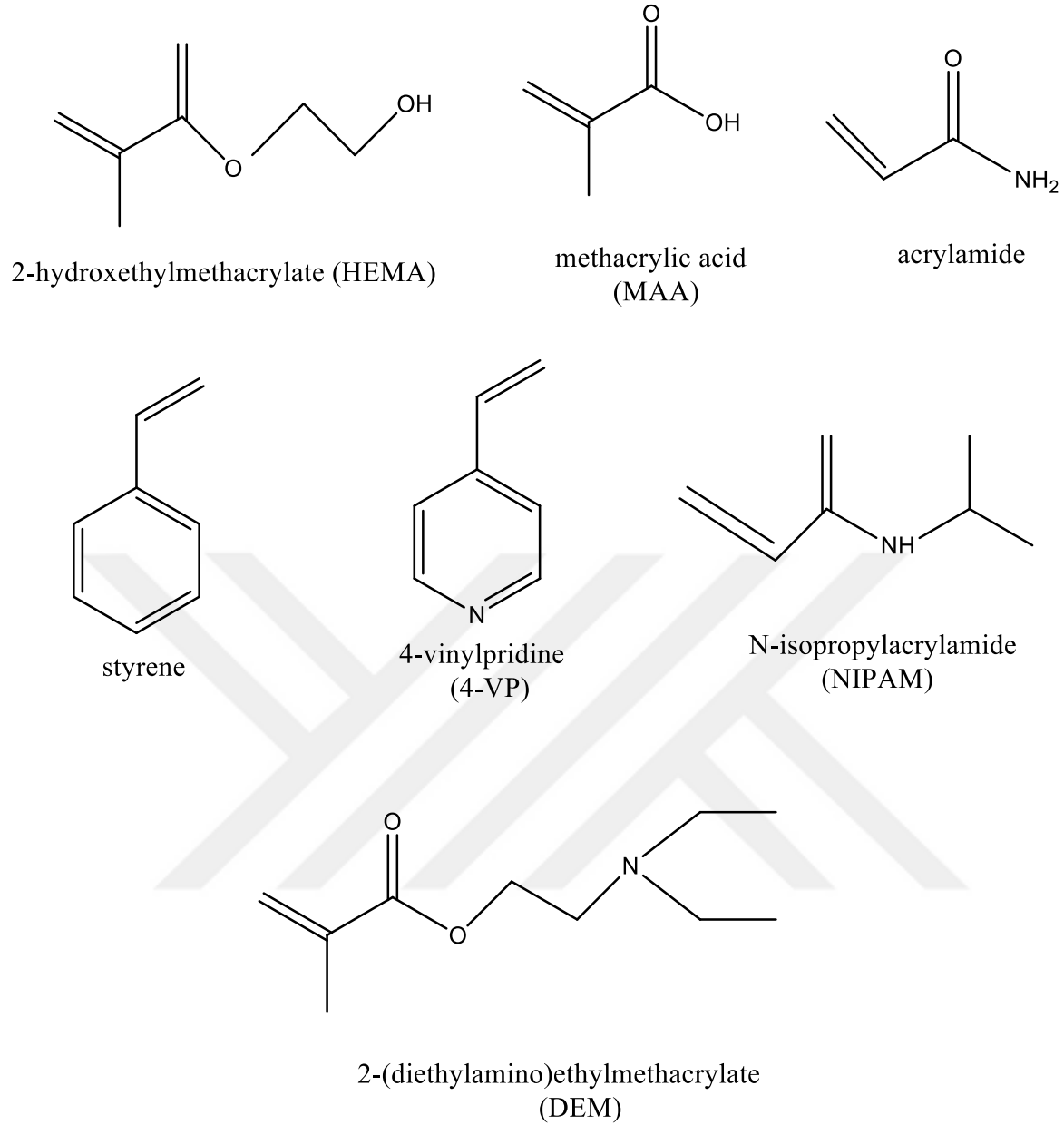
İyon baskılanmış polimerlerin tasarımı, polimerizasyon işlemi için ligand, monomerler (çapraz bağlayıcı dahil), başlatıcı ve porojen gibi kimyasal bileşenleri içerir. IIP'lerin bileşen oranları bağlanma kapasitelerini ve seçicilik performanslarını da etkileyebilir. Bu hususlara uygun olarak IIP tasarımı ile ilgili bazı genel özellikler de irdelenecektir.

2.2.5.3.1. Ligand

IIP'lerdeki kalıp, dış kürenin dolu olmayan orbitalleri vasıtasıyla reaksiyona giren bir iyon olduğundan, polimer matrisi ile başlıca etkileşimler, bazı elektron verici heteroatomlarla ortaya çıkacaktır. İyon şelasyonunun tanıma sürecine dahil olması nedeniyle ligandın rolü çok önemlidir.

2.2.5.3.2. Monomerler

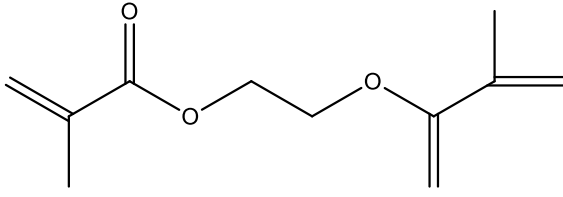
4-VP gibi bir monovinillenmiş monomerin kullanımı, metal iyonu ile üçlü bir kompleks oluşturmak için gerekli olduğu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, kimyasal yaklaşımda bir fonksiyonel ligand kullanıldığı zaman bile, polimerizasyon karışımında bazı başka monomerler eklenebilir. Denizli ve ark. ligand metal kompleksini monovinil monomer olarak HEMA ve çapraz bağlayıcı olarak da EDMA ile sıkça karıştırarak kullanmaktadırlar [112, 114, 115, 125-128]. HEMA, hidrofilik karakteri, iyi kan uyumluluğu, özgül olmayan protein etkileşimlerinin düşük olması, yüksek kimyasal ve mekanik dayanıklılık ve mikrobiyal ve enzimatik ataklara karşı direnç nedeniyle bu araştırma ekibi tarafından seçilmektedir [84]. Akrilamit sulu solüsyonlarda tanınmayı arttırmak için Lopes Pinheiro ve ark. tarafından polimer formülasyonunda HEMA'ya eklenmiştir [113]. MAA [129, 130], stiren [131, 132], 4-VP [133], alil alkol [134], DEM [135] ve N-izo-propilakrilamid (NIPAM) gibi bazı başka monomerler de kullanılmıştır [136]. IIP hazırlanmasında kullanılan tekli çift bağa sahip monomer yapıları Şekil 2.14'de gösterilmiştir.



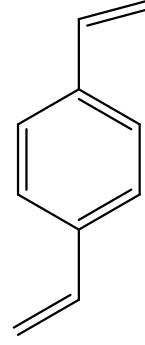
Şekil 2.14. IIP hazırlanmasında kullanılan tekli çift bağa sahip monomerler.

2.2.5.3.3. Çapraz Bağlayıcı

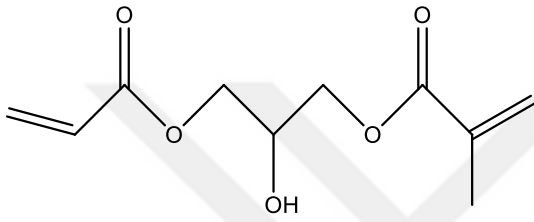
Çapraz bağlayıcı bağlanma bölgeleri oluşturulmasını sağlayarak IIP oluşumunda çok önemli bir rol oynar. Ayrıca, porojen çözücü dışında, çapraz bağlayıcı oranının da kopolimer ağlarında gözenek oluşumundan önemli derecede sorumlu olduğu iyi bilinmektedir [137]. Yaklaşımın seçimi ne olursa olsun, IIP hazırlığı için EDMA'nın en çok kullanılan çapraz bağlayıcı olduğu tartışılmaz bir gerçektir. İkinci en popüler bivinlenmiş monomer DVB'dir [121-124, 132].



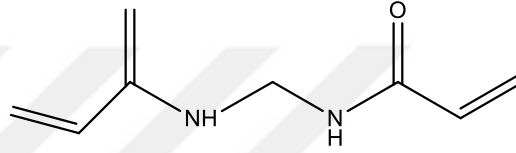
ethylene glycol dimethacrylate
(EDMA)



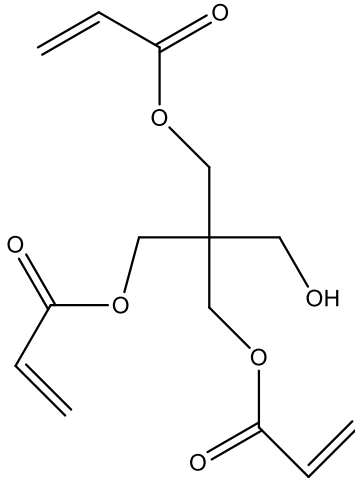
divinylbenzene
(DVB)



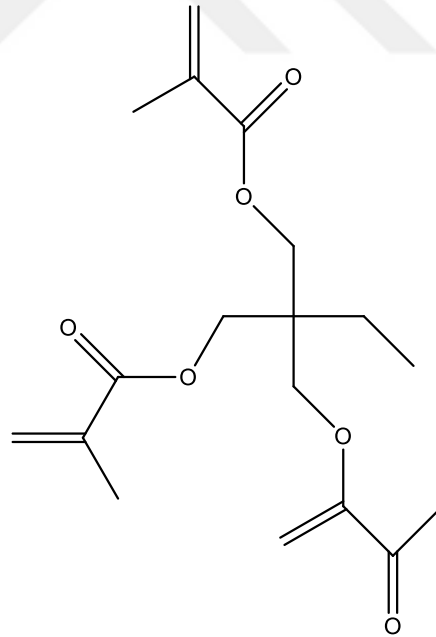
3-(acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylate



N,N'-methylenebis(acrylamide)
(MBA)



pentaerythritol triacrylate
(PETRA)



trimethylolpropane trimethacrylate
(TRIM)

Şekil 2.15. IIP hazırlanmasında kullanılan çapraz bağlayıcılar.

2.2.5.3.4. Başlatıcı

Polimer oluşumunu sağlamak için başlatıcı monomer radikallerinin oluşumundan sorumlu olduğundan, başlatıcının radikal polimerizasyonundaki rolü çok önemlidir. Başlatıcı homolitik olarak termal ayrışma, fotoliz veya iyonize radyasyon ile ayrılır. Bu son iki teknik, hazırlamada nadiren kullanılır. Kala ve ark. C-ışını ışınlaması ile farklı fonksiyonel ve çapraz bağlayıcı monomerlerin kopolimerleştirdi [138]. Li ve ark. baskılama işlemine devam etmeden önce, poli(propilen) elyafları glisidil metakrilat ile c-ışını ışınlaması altında hazırlarlar [139]. Mueller ve ark. başlatıcı olarak 2,20-azo-bis(2-metilpropionamidin) dihidroklorür (AAPD) ile fotokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilmiştir [140, 141].

Lopes Pinheiro ve ark. 350 nm'de 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon varlığında polimerizasyon gerçekleştirildi [113]. Shamsipur ve ark. başlatıcı modifiye silika parçacıkları elde etmek için 4,40-azobis (4-siyanopentanoik asit klorid) ile reaksiyona giren bir aminopropil silika jel hazırladı [142]. Yüzeye bağlı azo grupları, bir fotokimyasal ayrıştırma işleminden sonra IIP tabakasının (uranyil iyonları varlığında EDMA ve MAA) polimerizasyonundan aşılamaı başlatmak için kullanıldı. Çoğu durumda, başlatıcıların termal bozunmasıyla radikaller üretildiğinde, ayrışma sıcaklığı polimerizasyon çözücülerıyla uyumlu olduğu için AIBN kullanılır. Walas ve ark. da Denizli ve ark.'nın [112, 114, 125] yaptığı gibi bu ısı başlatma aşaması için BPO kullandı [131, 132]. Bununla birlikte, bu son ekip H₂O₂/TEMED (N,N,N'N'-tetrametilen diamin) [116] ve potasyum persülfat [128] ile çalıştı. Çökeltme polimerizasyonu ile oluşturulan IIP'ler üzerinde çapraz bağlayıcı miktarının etkisini inceleyen Dam ve ark. başlatıcı (AIBN) derişiminin etkisi üzerinde çalıştı [143]. Polimerizasyon ortamında daha fazla çekirdeğe neden olan serbest radikal sayısının artması nedeniyle artan AIBN derişimiyle parçacık boyutunun azaldığını gözlemlediler. Rammika ve ark. en iyi metal iyonu geri kazanımı elde etmek için polimerizasyon karışımına katılmak üzere AIBN başlatıcı miktarını optimize etmiştir [144].

2.2.5.3.5. Porojen

IIP sentezi sırasında (yığın polimerizasyonu ile hazırlandıklanda dahi), polimer materyallerin gözenekli yapısının oluşturulması için bir organik solvent getirilir. Bu gözeneklilik, analitlerin erişebileceği maksimum bağlanma bölgelerinin oluşması için gereklidir. Sıklıkla bir porojen olarak adlandırılan böyle bir solventin porojen özellikleri, çözünürlük parametreleri ile monomerler ve polimer zincirleri arasındaki farka bağlıdır [137].

Monomerler tüketilirken, ortamın çözücü gücü polimerizasyon süreci boyunca değişecektir. Tüm polimerizasyon bileşenleri porojen içinde çözünür olmalıdır. IIP hazırlığı için, bu sadece monomerler (çapraz bağlayıcı dahil) ile başlatıcıyı değil aynı zamanda serbest formdaki veya bir kompleks içine sıkışmış olan iyon kalıp molekülünü de ilgilendirir. Bu, sorunun karmaşıklığını artırır. Çünkü bunlar çok kutuplu bileşenler olduklarından porojen seçimini kısıtlar. Polaritesine göre, porojenin niteliğinin, kalıp ve ligand (ve /veya fonksiyonel monomer) arasındaki etkileşimleri etkilediği de bilinmektedir. Bu, kavitelerin kalitesini etkileyebilir ve polimer seçiciliğini değiştirebilir [117, 145].

Porogenin, sorbentin analitik özelliklerini önemli ölçüde etkilemediği ve analitin sulu numunelerden ayrılması için IIP'nin kullanılması planlandığı takdirde polar porojen uygulaması tavsiye edilmektedir. Apolar çözücüler, polar aprotik çözücüler ve alkoller (polar protik çözücüler) içinde sınıflandırılabilirler. En çok kullanılan porojenler bu iki kategoridendir: polar aprotik çözücüler olarak asetonitril ve DMSO, alkoller olarak 2-metoksietanol ve metanol. Bazı karışımlar genellikle polar olmayan bir çözücü (toluen, kloroform veya dikloroetan) ile daha polar bir solvent arasında da test edilmiştir.

2.2.5.4. Polimerizasyon teknikleri

IIP'ler ağırlıklı olarak serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanır. Bu IIP'lerin biçimleri polimerizasyon işlemine göre değişebilir: yığın polimerizasyon monolitik malzemelere yol açarken, polimer parçacıklar heterojen (süspansiyon veya emülsiyon) veya homojen (dispersiyon veya çökeltme) polimerizasyon ile üretilebilir. Küresel parçacıklar ayrıca bir çekirdek-kabuk formatında hazırlanabilir. Bununla birlikte, çekirdek-kabuk IIP'ler ağırlıklı olarak bir inorganik çekirdekten oluşur.

2.2.5.4.1. Yığın Polimerizasyonu

Yaygın olarak kullanılan "yığın polimerizasyon" ifadesi bir şekilde yanıltıcıdır, çünkü pürüzlü polimerlerin sentezi için porogen bir çözücü yaygın olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla doğru terminoloji "çözelti polimerizasyonu" olmalıdır. Ancak çözücü miktarı, yığın malzemeye yol açacak kadar küçük olduğundan bu prosedüre, moleküler baskılama derneği tarafından genel olarak "yığın polimerizasyon" adı verilmiştir [146].

Yığın polimerizasyon IIP üretmek için çok uygun ve kolay bir yoldur. Belli bir beceri veya gelişmiş ekipmana ihtiyaç yoktur [119] ve yeni baskılama stratejilerinin geliştirilmesi ve mekanistik çalışmalar için etkinliğini kanıtlamıştır [147]. Bu sebeplerden dolayı, IIP'lerin

hazırlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzemeleri monolitik formda [115, 116, 128] kullanmak için bir polimerizasyon gerçekleştirildiğinde, hacimsel malzemelerin genellikle istenilen ebattaki parçacıkları elde etmek için ezilmeleri, öğütülmesi ve elenmesi gerekir. Bu işlem ile polimerin genellikle % 50'sinden azı geri kazanılabilir. Bu koşullarda ölçeklendirme sorunludur. Parçacıkların düzensiz boyutu ve şekli birçok kromatografik ve ayırma uygulaması için uygun değildir. Dahası, öğütme sırasında bazı bağlanma bölgeleri tahrip edilebilir, bu da IIP'lerin yükleme kapasitesinde kayda değer bir kayba neden olur [148, 149]. Bu önemli sınırlayıcı sakıncalar nedeniyle, heterojen veya homojen polimerizasyon yoluyla IIP'leri doğrudan bir küre formatında hazırlamak daha etkin bir yöntemdir.

2.2.5.4.2. Süspansiyon ve Emülsiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu, aynı zamanda emülsiyon polimerizasyonu heterojen bir polimerizasyon işlemidir. Çünkü iki karışımı karışmayan fazlar gerektirir; bunlardan biri sürekli faz ve diğeri dağılmış fazdır. IIP'ler süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlandığında, dağılık faz monomerler, başlatıcı, porojen ve kalıp iyonu içerir. Bu, tipik olarak, jelatin, polivinilalkol veya hidroksietil selüloz ile stabilize edilmiş ve nihayetinde sodyum klorür tuzu ihtiva eden bir sulu sürekli faz ile temas halindeki organik bir fazdır.

Polimerizasyon, dağılık fazın damlacıklarında küçük boyutlu reaktörler gibi etki eder ve böylece polimer küreler üretir. Bu teknik, polimer parçacıklarının şeklini ve boyutunu kontrol etmeyi mümkün kılar ve gözeneklilik porojen çözücü sayesinde ayarlanabilir. IIP sentezi alanında süspansiyon polimerizasyon süreci ağırlıklı olarak Denizli [112, 114, 125, 127], Walas [131, 132, 150, 151] ve Kim [152-154] araştırma grupları tarafından uygulanmıştır. Deneysel şartlara göre çapları 30 ila 250 um arasında olan polimer küreler elde ettiler. Denizli ve grubu dağılık fazda manyetik nano tozu ekleyerek Cd(II)'nin uzaklaştırılması için 63-140 um boyut aralığında bazı manyetik polimerler hazırladı [127]. Son çalışmalarında [153], Jiang ve Kim bu sürecin önemli bir ekonomik faktörü olarak çözücü / monomer oranına özel bir dikkat gösterdiler. Bu oran stabilize edici ajan hidroksietil selülozun ağırlık yüzdesi ile aynı anda 2.7'den 7.1'e değiştirildi. Küresel parçacıkların alınması için koşullar optimize edilmiş, ancak adsorpsiyon kapasiteleri ve seçiciliği etkilememiştir.

2.2.5.4.3. Dağılma ve Çöktürme Polimerizasyonu

Dispersiyon ve çöktürme polimerizasyonu homojen polimerizasyon olarak sınıflandırılır. Çünkü başlangıç aşamasında ortam homojen bir fazdan oluşur. Tüm bileşenler (monomerler,

kalıp ve başlatıcı) porojen içinde çözünür ve polimerizasyon homojen çözelti halinde başlatılır. Dispersiyon polimerizasyonu ile oluşturulan birincil parçacıklar, polimerizasyon ortamı veya monomer tarafından şişirilirken, ortamda şişme yapmazlar ve çöktürme polimerizasyon işleminde çökelirler [155]. Dispersiyon polimerizasyonu, herhangi bir dengeleyicinin yokluğunda üretilen parçacık dispersiyonlarının yeterince kararlı olmadığı ve oluşmaları sırasında katılaşılabildiği için, bir stabilizöre ihtiyaç duyar.

Dispersiyon polimerizasyonu ile üretilen IIP örnekleri çok azdır [87, 126, 156]. Denizli ve ark. organik ve sulu fazın karıştırılmasını sağlayan etil alkol ilavesi haricinde süspansiyon polimerizasyonu ile çok benzer koşullarda çalıştılar. Etil alkol içerisinde çözünmüş olan metal-ligand kompleksi, bir dengeleyici olarak polivinilalkol ve fonksiyonel monomeri, çapraz bağlayıcıyı ve başlatıcıyı içeren bir organik faz içeren bir sulu fazdan oluşan ortam içine eklenmiştir. 63-140 um boyut aralığındaki küreler,% 93'ün üzerinde bir verimle elde edilmiştir. Çöktürme polimerizasyonu pratikte, yığın polimerizasyona oldukça yakındır, en önemli fark porojen miktarıdır. Yığın polimerizasyon işleminde az miktarda çözücü eklenirken, çöktürme polimerizasyonunda fazla miktarda porojen eklenir. Tekniğin avantajları şöyle sıralanabilir: (I) sentezlenen polimerler parçacık halindedir, (ii) hazırlanan malzemelerin neredeyse tamamı kullanılabilir bir formdadır, (iii) yüksek oranda çapraz bağlanmış bir polimer ağı etrafında oluşturulmadıkları için IIP'den kalıp iyon daha kolay çıkarılabilir ve (iv) bu yöntem nano, mikron altı ve mikro aralığında partiküller üretir [157]. Hazırlanan parçacıkların boyutu ve şekli monomerlerin çözücüye oranı ve polimerizasyon karışımının karıştırılma hızıyla sıkı sıkıya ilişkilidir. İstenilen boyut ve şekle uymak için bu parametrelerin optimizasyon adımı genellikle gereklidir. Aglomera formunda mikron altı boyutlu partiküllerin elde edilmesi oldukça normaldir [158-161].

2.2.5.5. IIP'lerin Karakterizasyonu

2.2.5.5.1. IIP'lerin Fizikokimyasal Özellikleri

IIP'lerin karakterizasyonu ile ilgili olarak, ligandın, bağlanma yolunun seçimi ne olursa olsun, yapıya girdiğinin doğrulanması gereklidir. Bu genellikle teorik ve deneysel değerleri karşılaştıran elemental analizle yapılabilir. FTIR spektroskopisi ayrıca IIP ve NIP'de ligandın varlığını belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Bir NIP (Non-Imprinted Polymer), kalıp iyonunun varlığı haricinde, ilgili IIP ile aynı reçete ile elde edilen bir referans materyalidir.

Baskılanmış bir polimerin içindeki kalıbın doğru şekilde çıkarılması, malzemenin verimliliğini belirleyeceğinden büyük bir endişe kaynağıdır. Bu basamak yanlış yapılması büyük bir risk

oluşturur ve polimerin performansını etkileyebilir. Tersine, tuzaklanma prosedürü IIP sentezi için içerildiğinde, ligandın metal sızdırma basamağı sırasında polimer ağının içine sıkışıp kalması beklenir. Bu yıkama adımını kontrol etmek için karakterizasyon tekniklerinden oluşan geniş bir panel mevcuttur. Katı elemental analiz, FTIR ve termogravimetrik analiz, seyreltilmiş IIP'nin ve NIP'nin davranışıyla karşılaştırılarak kullanılabilir [152, 158, 162, 163]. Amaç, bir polimer matrisinde bir metal iyonunun varlığını veya yokluğunu değerlendirmek olduğundan, bu analiz için X-ışını kırınımı ve enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) spektroskopi analizi çok etkili olduğu kanıtlanmıştır [164, 165, 166]. Dam ve ark. yıkama öncesi ve sonrasında polimer parçacıklarının radyal yönünde EDX ölçümleri yapmıştır [148]. Bu haritalama, başta Cu (II) iyonlarının yalnızca yüzeyde değil aynı zamanda çekirdekte de azalmış bir derişimde var olduğunu kanıtladı. Bakır ekstraksiyon işleminden sonra, metal derişimiazaltıldı. Aynı yazarlar aynı zamanda, bakır iyonlarının tersinir bir şekilde tamamen çıkarılmasını ve adsorpsiyonunu kontrol etmek için potansiyel zeta ölçümleri gerçekleştirdiler. Bu analiz, aynı zamanda, parçacık yüzeyindeki tüm bağlanma alanlarının aktif hale geldiğini kanıtladı.

2.2.5.5.2. IIP'lerin Bağlanma Özelliklerinin Karakterizasyonu

Baskılanmış polimerlerin sentezinde en büyük zorluklardan birisi, seçiciliğe ulaşmak ve bir baskılama faktörü elde etmektir. Böyle bir etki, baskı işleminin yararlı ve başarılı olduğunun kanıtıdır. Bu etkiyi değerlendirmek için bir referans materyal hazırlanmalı ve özellikleri IIP ile karşılaştırılmalıdır. Bu materyale genellikle baskılanmamış polimer (NIP) veya bazen kontrol polimeri (CP) adı verilir.

IIP bağlanma özelliklerini incelemek için yapılan ilk deneylerden biri, pH'nın bu özellikler üzerindeki etkisini ilgilendirebilir. Tanıma sürecine katılan ligandlar genellikle amino, fenolik veya karboksilik asit grupları gibi pH'ya duyarlı fonksiyonlara sahiptir. Düşük pH değerlerinde, H⁺ iyonu ve katyonik kalıp molekülü arasında bir rekabet vardır, bu da artan pH ile ekstraksiyon hızının artmasına neden olur [167]. OH iyonlarının metal ile etkileşime girmeye duyarlı hale gelmesi veya pH artışı sırasında çökmeyi indüklemesi durumunda optimum bir pH gözlemlenebilir [128, 151].

Kalıp iyonunun bağlanma kapasitesi, iyon başlangıç derişiminin bir fonksiyonu olarak izlenebilir. Eğrinin platosuna ulaşıldığında, maksimum bağlanma kapasitesi belirlenebilir [112]. Baskılama faktörü hakkında bilgi almak için ilgili NIP'ninkiyle karşılaştırılabilir.

Bhaskarapillai ve arkadaşları liderliğindeki teorik araştırmalar; seçicilik gözlemlerini açıklamak için iyonla baskılanmış polimerler hakkında teorik hesaplamaların tek raporu olduğu

için dikkat çekicidir [168]. İyonik ap ve yarıçap oranının çok sayıda benzer metal iyonu için çok yakın olmasına rağmen, kalıp matrisindeki ortam, enerjik olarak kalıbın seçici olarak tanınmasına yol açtığını kanıtladılar.



2.3. Nanoteknoloji

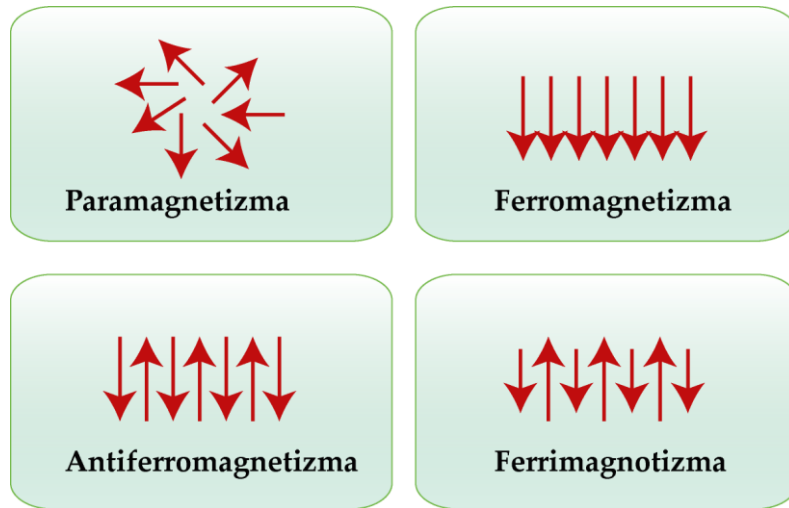
Nano boyutlu malzemelere, özellikle de manyetik nanopartiküllere (MNP) olan ilgi son zamanlarda artmaktadır. Kimya, çevre ve tıp sektörlerindeki araştırma ve endüstri gruplarının dikkate değer çalışmaları mevcuttur. Örneğin MNPler kirletici giderimi veya toksisite iyileştirilmesinde ümit verici performans göstermiştir [169-185]. Benzer şekilde, pek çok çalışmada su iyileştirmesindeki ve saflaştırma proseslerindeki etkili uygulamaları gösterilmiştir [186-193].

2.3.1. Manyetik Nanopartiküller

2.3.1.1. Yapı ve Manyetik Özellikleri

Her ne kadar doğada demir oksitin pek çok saf fazı bulunsada en çok üretilen MNPler nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI), Fe_3O_4 ve $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ olanlardır. Bunlar, demir oksidasyon derecelerinden ve kirletici gidermedeki yeterliliklerinden kaynaklanan değişik fizikokimyasal özelliklere sahiptirler. Bunların arasında bir ferromanyetik siyah renkli Fe(II) ve Fe(III)'ün demir oksiti olan magnetit (Fe_3O_4) en çok çalışılanıdır. Manyetitin tercih edilen tür olmasının nedeni elektron verici rolü üstlenme potansiyeli olan Fe^{+2} derecesine sahip olmasıdır.

Şekil 2.16'da demirin kristallenmesi sırasında oluşan farklı manyetizma dereceleri görülmektedir [194, 195].



Şekil 2.16. Demir atomunun manyetik moment yönlenmesi.

Paramanyetik kristal rastgele sıralanmış manyetik momentler üretir ve bütün yapı sıfır net magnetizasyona sahiptir. Bir paramanyetik durum dış bir manyetik alana maruz bırakıldığında, momentler küçük bir net Kristal manetizasyonu üretecek şekilde sıralanırlar. Ferromanyetik ve antiferromanyetik durumlarda tekil momentler dış bir manyetik alan olmadan rastgele sıralanırlar. Yığın halindeki ferromagnetler içerisinde düzenli manyetize olmuş bölgelerin var olduğu bir kaç manyetik alan içerirler. Her manyetik alan değişik manyetizasyon vektörleri ile düzgün olmayan magnetizasyon dağılımları (manyetik alan duvarları) tarafından ayrılır. Her bir manyetik alana ait vektörler dizili olmadıkları için net magnetizasyon düşüktür.

Manyetik nanopartiküllerle ilgili bir çok uygulama, etkililiği partikülün manyetik momentine ve alan gradyanına bağlı olan manyetik alan özelliklerini değiştirmeye dayalıdır [196]. Tek çekirdekli süper paramanyetik nanopartiküller üzerine uygulanan kuvvet küçük çaplarına ve manyetik momentlerine bağlı olarak daha az etkilidir. Çok çekirdekli kompozitlerde ise uyarılmış manyetik alanlar, alan yoğunluğu ve gradyanının ortalama değerleri kullanarak manyetik hedeflenmeye izin verecek kadar yüksektirler.

Manyetik dipol-dipol ve dipol-alan arasındaki ilişki, özgül yüzey alanında ciddi bir azalmaya neden olan kümelenmeye ve görece olarak büyük mikrometre boyutlu yığılımların oluşumuna neden olabilir [197, 198].

2.3.1.2. Üretim ve Modifikasyon Metotları

Manyetik nanopartiküllerin üretim ve sentez teknikleri pek çok çalışmacı tarafından derlenmiştir [199-202].

Saf metaller olumlu manyetik özelliklere sahip olmakla birlikte, yüksek toksisiteleri ve oksidatif duyarlılıkları sebebiyle biyomedikal kullanım açısından uygun değildirler [203].

MNP üretiminde kullanılan hazırlama metotları aşağıdaki şekilde üç kategoriye ayrılabilir [205]:

1. Boyutun nanometre seviyesine düşürülmesi ve klasik kolloidal yollarla sulu bir ortamda dağıtılması ya da ön maddelerin sıvı ve ya gaz fazından sıvılaştırılması gibi fiziksel metotlar [205]. Basit kimyasal olmayan yukardan aşağıya dağıtma tekniğinin temel dezavantajı, istenilen partikül boyutu ve şeklinin üretilmesinin zor olmasıdır [206].
2. Kimyasal çöktürme, sınırlı ortamlarda reaksiyonlar, hidrotermal, sol-jel reaksiyonları, polyol metotları, akış enjeksiyon sentezleri ve elektro kimyasal ya da aerosol-buhar metotlarını içeren yaş kimyasal hazırlama metotları, ya da aşağıdan yukarıya sentezleme prosedürleri [207, 208]. Bunlar ayrıca sonolisis [209], termal ayrıştırma [210], hidrolitik

ve nonhidrolitik yaş kimyasal metotlar [211], sıvı faz, mikroemülsiyon ve lazer evaporasyon sentezlerini de içerirler. Bu teknikler partikül boyutu üzerinde etkin kontrol sağlarlar ve geniş çaplı olarak kullanılırlar [212].

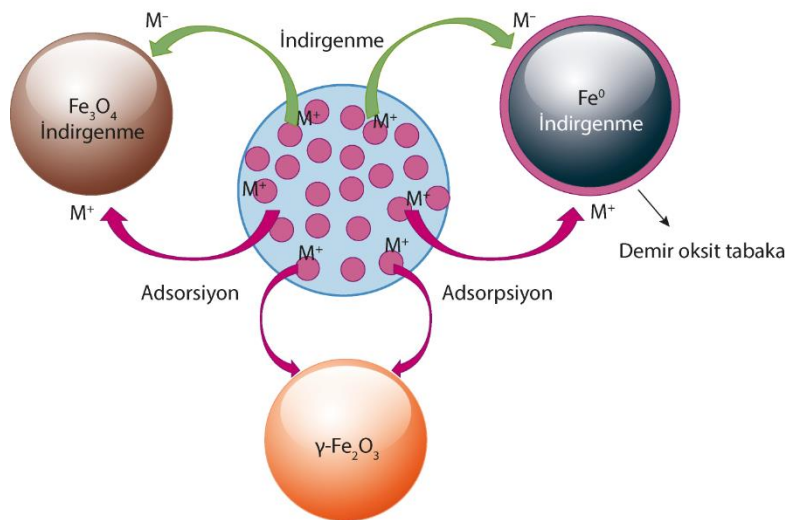
3. MNPlerin bir biyomineralizasyon sürecinde oluşturulduğu mikrobiyal metotlar. Magnetotaktik bakterinin doğal ürünü uniform 20-45 nm çekirdek çaplı ve tek manyetik alanlı kristallerdir ki daha küçük olanları süper paramanyetiktir [213]. Magnetotaktik bakterilerin içinde manyetit büyümesi gibi ultra yavaş kristal büyüme kinetiği şartlarında demirli iyonların eş zamanlı çökmesi, (donmuş dipole momentlere sahip) görece büyük manyetit nanopartikülleri hatta çoklu alana sahip ve sıfır olmayan geçikme kayıpları olan partiküller oluşturabilirler.

2.3.2. Çevresel Uygulamalarda MNPler

2.3.2.1. MNPler Kullanılarak Kirletici Uzaklaştırılması

Demir güçlü bir indirgeyici ajandır, kirli sulardaki organik ve inorganik pek çok kirleticinin, özellikle klorlanmış çözücüler, daha az zararlı maddelere bozulmasına sebep olur. Çok sayıda çalışmada, polisiklik aromatic hidrokarbonlar (PAHlar) gibi bazı kalıcı kirleticiler ve pestisitler yüksek derecede reaktif nZVI ile etkin olarak degridere olabilirler [175, 214, 215].

Ek olarak Cr (VI) giderilmesi çalışmalarında olduğu şekilde [216-218], hava ve ya su ile temas haline geçtikten sonra demir oksit/hidroksit kabukları oluşumuna bağlı olarak yüzey emilimi ve kirleticilerin eş zamanlı çökelişi de meydana gelebilir. Şekil 2.17’de değişik manyetik demir partiküllerinin olası kirletici giderme mekanizmalarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.17. MNP kirleticilerinin adsorpsiyon ve indirgeme potansiyelinin şematik gösterimi

Yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olmaları sayesinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine imkan tanımları nedeniyle metal giderimi için Manyetik Fe_3O_4 nano partiküllerin kullanımı gösterilmiştir. Wana ve ark. poly(metil metakrilat) ve superparamanyetik demir oksit nanopartiküllere (SPION) dayanan dış manyetik alan uygulayarak ağır metal uzaklaştırılması için seçici yüzey modifikasyonları ile hibrit manyetik nanopartiküller geliştirdi [184].

Hibrit nanopartiküllerin ağır metal giderimi açısından verimliliği Pb(II) , Hg(II) , Cu(II) ve Co(II) için sulu çözeltilerde araştırılmıştır. Sonuçlar, giderim verimliliğinin metal iyonlarının amin grubu tarafından tutulmasına dayandığını göstermiştir. Biyosorpsiyon ve manyetik ayırmayı birleştiren bir çalışmada; çevre dostu özellikleri ve düşük işletme maliyetleri gibi avantajları ile metal iyonlarının adsorpsiyonunun başarılı olduğu rapor edilmiştir.

Başka bir çalışmada, Shen ve ark. laboratuvarında hazırlanan ve Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} içeren bir atık suyun farklı boyutta magnetit Fe_3O_4 nanopartikülleri ve yüzeyleri modifiye edilmiş Fe_3O_4 nanopartikülleri ile arıtılması üzerine araştırma yürütmüştür [181]. Adsorpsiyon mekanizmasına temel olarak elektrostatik çekim olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin partikülün yüzey alanı ve atık suyun pH ve sıcaklığı arasında güçlü bir ilişki olduğunu buldular. Oda sıcaklığında (20°C) ve pH 4'te, ortalama 8 nm boyutundaki Fe_3O_4 nanopartikülleri dört çeşit toksik iyonun atık sudan adsorplanması için etkili bir şekilde kullanılabilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin büyük boyutlu partiküllerden altı kat büyük olduğu görülmüştür.

Lu ve ark. perflorooktan sulfonatın (PFOS) Fe_2O_3 de dahil olmak üzere nano boyutlu partiküller üzerindeki adsorpsiyon davranışını adsorpsiyon izotermi ve pH, iyonik güç ve ağır metal katyon etkileri bakımından araştırmıştır [178]. Nano-oksitlerin daha yüksek yüzey hidroksil yoğunluğundan dolayı yığın şekilli partiküllere göre çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur.

2.3.2.1.1. Yüzey Özelliklerinin Etkileri

Partikül boyutu ve bunun yüzey alanına etkisi partiküllerin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerini büyük ölçüde etkiler. Partikül boyutunu düşürmek aktif bölgelerini artırır ve buna bağlı olarak uzaklaştırma için gerekli olan toplam kütleyi düşürür [219-221].

Shen ve arkadaşlarının karşılaştırmalı çalışmasında 8 nm boyutlu Fe_3O_4 nanopartiküllerinin giderme kapasitesi 50 nm boyutlu parçacıklarından yaklaşık yedi kat daha yüksek olduğu gösterilmiştir [181].

Lin ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada nZVI'nin reaktivitesi partikül boyutu 500 nm'den 100 nm'ye düşürüldüğünde 50-90 kere artmıştır [222]. Her ne kadar etkin giderme

kapasitesi geniş yüzeylere sahip gözenekli yapılar kullanarak sağlanabilse de, bu tür daha büyük boyutlu mezzo gözenekli partiküllerin sentezi karmaşık bulunmuştur.

Partikül boyutuna benzer şekilde boyut dağılımı da topaklanma üzerindeki etkisine bağlı olarak uzaklaştırma verimini ciddi oranda etkileyebilir. Teorik olarak daha geniş boyut dağılımına sahip partiküller benzer boyutlu partiküllerle kıyaslandıklarında daha yüksek bir topaklanma oranı göstermiştir. Bu Petosa ve ark. [223] tarafından Eşitlik 2.1 ile açıklanmıştır:

$$k_{ij} = 2k_B T (r_i + r_j)^{-2} \eta (r_i r_j)^{-1} \quad (2.1)$$

k_{ij} i ve j gibi farklı boyutlu partiküllerin topaklanma oranı sabiti, k_B Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, η mutlak akışkanın viskozitesi, r_i ve r_j ise partiküllerin yarıçaplarıdır. Görüldüğü gibi, sıcaklık ve viskozite gibi akışkan özellikleri partikül topaklanmasını etkileyebilmektedir.

Yüzey gerilimi düşürücüler gibi malzemeler nanopartikülleri sarmakta ve topaklanmayı önlemekte kullanılabilse de bu durum çevresel uygulamalarda su tutması sebebiyle çok etkili olmayabilir [224].

2.3.2.1.2. Nanoadsorbentler Kullanılarak Sudan Arsenik Giderilmesi

Artan nüfus ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan su kirliliği araştırmacıların en zorlu konularından biridir, çünkü insan sağlığı ve çevre için tehditler sürekli artmaktadır. Ağır metallerin kirlenmesinden kaynaklanan insan sağlığına yönelik ana tehditler, kurşun, kadmiyum, krom, cıva ve arsenik gibi farklı ağır metaller ve metaloidlere maruz kalması ile ilişkilidir. Bu ağır metallerin varlığı ve insan sağlığına etkileri incelenmekte ve WHO gibi uluslararası organlar tarafından düzenli olarak gözden geçirilmektedir [225]. Madencilik atıkları, petrol arıtımı, kanalizasyon çamuru, tarım kimyasalları, seramik imalatı endüstrileri ve kömür uçucu külü yüzeysel suyun yanı sıra yeraltı suyundaki arsenik derişimlerini arttıran antropojenik faaliyetlerden bazılarıdır [226]. Tahribat, erozyon, kaya, toprak ve volkanik emisyon gibi doğal kaynaklar da sulu sistemde arsenik oluşturmaktadır. Doğal olarak, arsenik 200'den fazla farklı mineral formunda bulunur. Bunlardan yaklaşık %60 arsenat, %20 sülfid ve sülfotur ve geri kalan %20 arsenit, arsenit, oksitler, silikatlar ve elemental arseniktir [227]. Ana arsenik içeren mineral arsenopirit, granitik magma ve orojenez girişimi ile bağlantılı hidrotermal aktivite ile oluşur [228]. İçme suyunda arsenik oluşumu, yerel ana kayadaki doğal jeolojik varlığının bir sonucu olarak ortaya çıkabilir [229]. İçme sularında ağırlıklı olarak yüzey sularında inorganik (arsenit, arsenat) ve organik formlar (metil ve dimetil arsenik bileşikler)

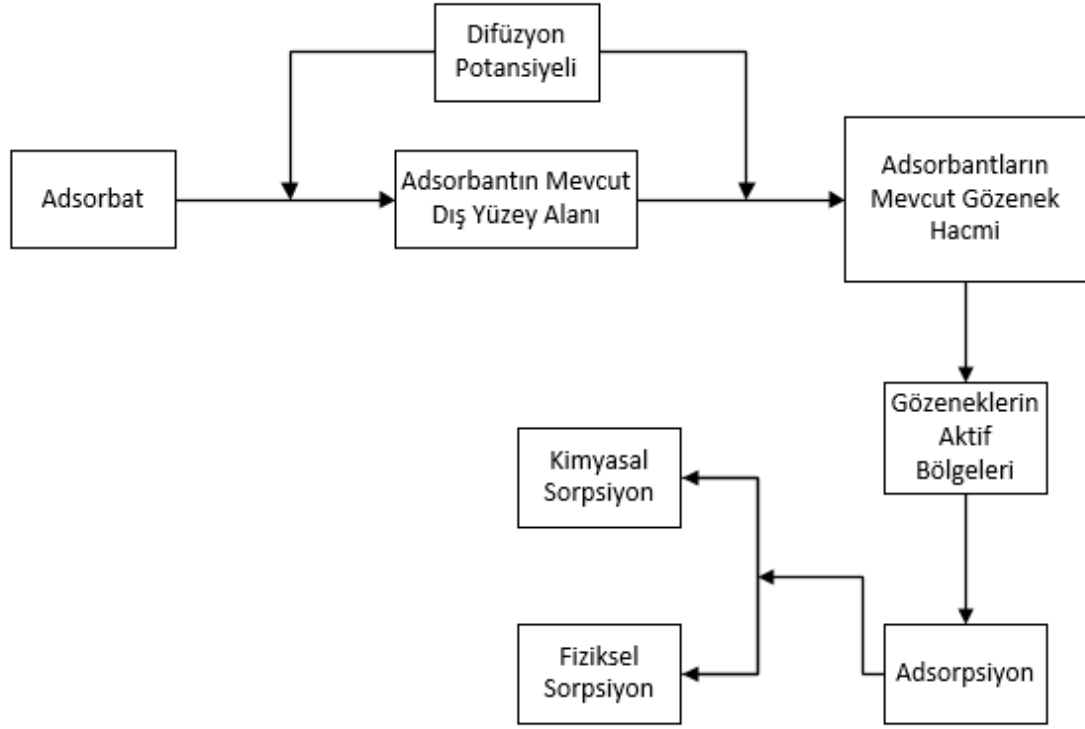
olarak görülür [30]. Azaltılmış durumda arsenik ile çökelti oluşturduğu için, yüksek arsenikli sülfürlerin yüksek bir serbest sülfür derişimi bulunduğu yerde beklenmemektedir [230]. Yakın tarihli bir yayın, arsenikin benzersiz bir kanserojen olduğunu bildirmiştir. Hem inhalasyon hem de sindirim yoluyla yeterli kanserojenik risk kanıtı olduğu bilinen tek insan kanserojenidir [231]. Batı Bengal, Hindistan'ın Murshidabad ilçesinin altı yönetim bloğunda, yaklaşık 1.25 milyon insan yer altı suyunun arsenik derişimlerine 0.05 mg/L'nin üzerinde [232] maruz kalmaktadır. Toksikliğini göz önüne alarak WHO, içme sularında arsenik için izin verilen maksimum limiti 0.01 mg/L olarak belirledi. Gelişmekte olan ülkeler için arsenik kanserijenliği riskinin artması araştırmacıların arsenik kontaminasyonu ve arıtımı için daha fazla araştırma yapmak için dikkatleri üzerine çekti. Kirletilmiş yeraltı sularını veya yüzey sularını ekonomik olarak arıtmak için oksidasyon [233, 234], adsorpsiyon [235, 236], iyon değışimi [237], birlikte çöktürme [238, 239] gibi yöntemler ve membran teknolojileri [240] kullanılmıştır.

Ancak adsorpsiyon mevcut yöntemler arasında en umut verici yöntem olarak gelişti, çünkü bu yöntem arzu edilmeyen yan ürünlere neden olmaz ve kullanılan adsorbanlar makul sayıda döngü kadar tekrar kullanılabilirler. Bununla birlikte, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip uygun adsorbentlerin olmaması ve ticari ölçekli sütunların kullanılamaması nedeniyle ticari seviyelerde iyi bir statüye ulaşamayacağı gibi, adsorpsiyon da belirli sınırlamalara sahiptir [241]. Dahası, aynı adsorban farklı su kirleticileri türleri için etkili değildir. Adsorpsiyon için yüzey aktif maddeler, sentetik aktif karbon, endüstriyel yan ürünler ve atıklar, demirli malzeme, demir bazlı toprak tadilatı ve mineral ürünler gibi adsorbentler olarak çeşitli malzemeler kullanılmıştır [242]. Arsenik giderme için aktif ve hızlı etkili bir adsorban geliştirme hedefini gerçekleştirmek için, araştırmacılar tarafından nano boyutlu adsorbanlar geliştirildi. Makromoleküllerin adsorpsiyon hızını ve adsorbentin mevcut kapasitesini düşüren intra partikül difüzyonu bulunurken, nanopartiküller adsorbent olarak nanoparçacıkların uygulanmasının önemini arttıran küçük difüzyon direncine sahiptir [243]. Nanopartiküller ayrıca, küçük boyut, katalitik potansiyel, geniş yüzey alanı, yüksek reaktivite, kolay ayrılma ve diğer mevcut adsorbanlara kıyasla daha iyi arsenik uzaklaştırma verimliliğini kolaylaştıran çok sayıda aktif alan gibi bazı ayırıcı özelliklere sahiptir [244]. Mikro parçacıklar metal ekstraksiyonu için kapsamlı olarak çalışılmış ve kolay ayrılma avantajına sahip olmasına rağmen, nano ve mikro boyutlu parçacıkların ve sonuçlanan nano adsorbentlerin verimliliğini mikro adsorbentlerden nispeten daha iyi karşılaştırmıştır. Nano adsorbentlerin geliştirilmesi sürecinde Cu, Fe ve Ti gibi arsenik uzaklaştırıcı adsorbanlar olarak çeşitli geçiş metali bazlı bileşikler araştırılmıştır. Alüminyum gibi diğer malzemeler ve vinilpiridin gibi polimerler de

nano adsorbentlerin hazırlanması için modifiye edilmiştir. Nano adsorbentler arsenik giderme için diğer adsorbanlara kıyasla daha iyi sonuçlar verirken, ancak nanomalzemelerin su arıtımı için iki temel zorluğu vardır; Bir tanesi nanomalzemelerin ekonomik olarak uygun fiyatlarla bulunmaması ve diğeri ise nanomalzemelerin toksisitesi ve çevresel akıbetidir [245]. Maliyet esas olarak, mevcut saha koşullarındaki kullanılabilirlik, tip, hazırlık ve uygulanabilirliğe bağlıdır. Nanomalzemelerin oksitlenmesi, Fe_2O_3 (beklenenden daha düşük toksisite) ve CoO (beklenenden daha yüksek toksisite) istisna olmak üzere atom numarası ile artar [246]. Nano adsorbentleri kullanarak arsenik giderme hakkında birçok inceleme belgesi bulunmaktadır.

2.3.2.1.3. Nanopartiküllerin Adsorpsiyon Süreci

Gulipalli ark. [247], adsorpsiyon işlemi ya tek aşamada ya da film ya da dış difüzyon, gözenek difüzyonu, yüzey difüzyonu ve gözenek yüzeyindeki adsorpsiyon gibi aşamaların birlikteliğinde gerçekleşir. Arsenit ve arsenatın adsorban yüzey üzerindeki adsorpsiyonu, (1) yüzeyde göç, (2) kompleks sulu arsenat veya arsenitin ayrışması (veya deprotonasyon) ve (3) yüzey kompleksleşmesi [248, 249]. Şekil 2.18, adsorpsiyon işleminin ortak yollarını göstermektedir. Adsorbat (arsenat/arsenit), adsorban derişimleri ve adsorbent üzerindeki mevcut dış yüzey alanı ile karakterize edilen difüzyon potansiyeli nedeniyle adsorbanın (nano adsorbentlerin) dış yüzeyine yayılır. Adsorban maddenin dış yüzeyinde difüzyondan sonra, adsorbat, adsorbanın mevcut gözeneklerine yayılır. Elde edilen tüm aktif bölgeler, ya fiziksel emilim ya da kimyasal izolasyon ile yönetilen adsorpsiyon işlemi sırasında işgal edilir. [250] elektrostatik adsorpsiyon ve kompleksleşmenin, alümina yüklü polimer boncuklardaki arsenik adsorbsiyon davranışını yönettiğini bildirmiştir. Badruzzaman ve ark. [251], Fick'in difüzyonun ikinci yasasını destekledi (yani, adsorbsiyon oranları parçacık yarıçapının karesi ile ters orantılıdır); Buna göre adsorpsiyon kinetiği daha küçük parçacıklar için daha hızlıdır. Malana ve ark., nano alüminyum katkılı manganez bakır ferrit polimerini adsorban olarak kullandı ve adsorpsiyonun Fick'in ikinci yasasını izlediğini bildirdi [252]. Bununla birlikte, Vignola ve ark.'na göre bu her türlü adsorbent için geçerli değildir [253, 254]. Örneğin, küçük zeolit parçacıkları yüksek yüzey alanına sahip olmakla birlikte adsorbat, adsorpsiyon alanlarına daha küçük kristallerden daha büyük kristaller (Intra-kristalimsi) yayar ve adsorpsiyonun ardından daha iyi ve hızlı difüzyon verir. Pena ve ark. [255] ve Kong ve ark. [256] hem arsenik türlerinin adsorpsiyonu sırasında iç küre yüzey kompleksinin oluştuğunu bildirmiştir.



Şekil 2.18. Adsorpsiyon işleminin farklı yolları.

3. KİMYASAL MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Kimyasal Malzemeler

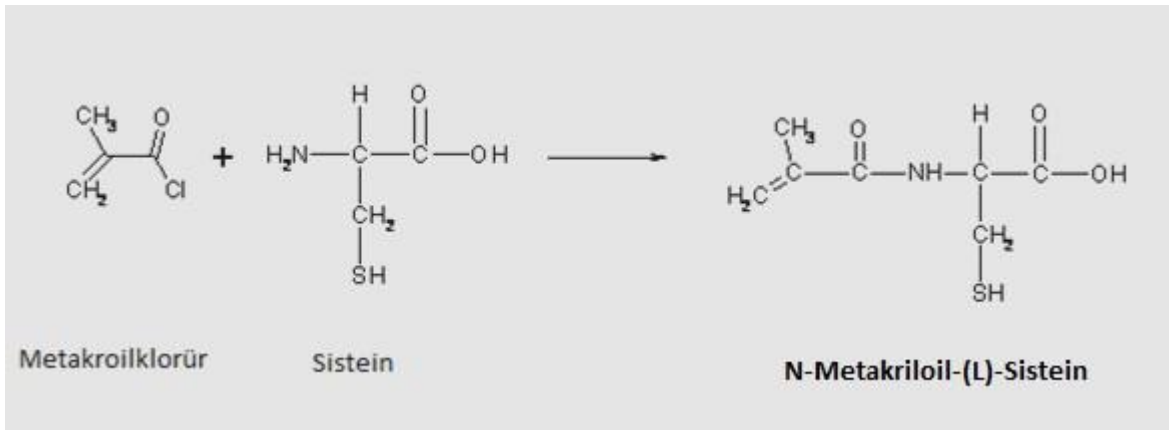
MAC monomeri sentezi için L-sistein hidroklorür, metakriloil klorür Sigma (Sigma Chemical Co. ABD) firmasından temin edilmiştir. Ana monomer 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ve çapraz bağlayıcı etilen glikol dimetakrilat (EDMA) Sigma (Sigma Chemical Co. ABD) firmasından temin edilmiş ve 4°C’de muhafaza edilmiştir. Poli(vinil alkol) (PVA; MW: 16.000, %98 hidroliz edilmiş), sodyum bisülfat (NaHSO₃, minimum %99), Fe₃O₄ (Magnetit), sodyum bikarbonat (NaHCO₃, %99.7-100.3), ve amonyum persülfat (APS, %98) Sigma (Sigma Chemical Co., ABD) ve Acros (Organics, ABD) firmalarından temin edilmiştir. As(III) kaynağı NaAsO₂ ve As(V) kaynağı Na₂HAsO₄.7H₂O arsenik tuzları Merck (MERCK Co., Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Diğer tüm kimyasal maddeler ise analitik saflıkta Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan su, yüksek akışlı selüloz asetat membran (Barnstead D2731) ile ters ozmoz Barnstead (Dubuque, IA) ROpure LP® birimi ve ardından Barnstead D3804 NANOpure® organik/kolloid uzaklaştırma birimi ve iyon değiştirici dolgu kolon sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen deiyonize suyun iletkenliği 18.2 MΩ/cm’dir.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Fonksiyonel Monomer Sentezi

Sentezlenen nanopartiküllerde fonksiyonel monomer olarak seçilen Metakriloil-(L)-Sistein’in (MAC) sentezi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir:

100 mL diklorometan içerisinde 5.0 g L-sistein hidroklorür ve 0.2 g hidrokinon çözülmüştür. 12.7 g trietilamin, 0°C’ye soğutulan bu çözeltiye ilave edilmiştir. Daha sonra çözeltiye 5.0 mL Metakriloil klorür yavaşça eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Tepkimeye girmemiş metakriloil klorür ve hidrokinonun, tepkime süresi sonunda, %10’luk NaOH çözeltisi kullanılarak çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Bu şekilde elde edilen sıvı faz döner buharlaştırıcıda bekletilerek buharlaşması sağlanmıştır. Bu işlem sonucu elde kalan katı fazdaki MAC, eter-sikloheksan karışımında kristalleşmesi sağlanmıştır. Son olarak kristaller +4°C’de etil alkolde çözülerek saklanmıştır. MAC fonksiyonel monomerinin sentezlenme tepkimesi Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. MAC fonksiyonel monomerinin sentezlenme tepkimesi.

3.2.2. Monomer-Arsenik Ön-Kompleksinin Hazırlanması

Arsenik baskılanmış manyetik nanopartiküllerde kullanılacak fonksiyonel monomer sentezlendikten sonra, bu amino asit temelli fonksiyonel monomer ile değişik oranlarda MAC-As³⁺ ve MAC-As⁵⁺ kompleksleri oluşturulması gerekmektedir. MAC-As³⁺ ön-kompleksleri sodyum arsenit (NaAsO₂) tuzları kullanılarak, MAC-As⁵⁺ ön-kompleksleri ise sodyum arsenat (Na₂HAsO₄.7H₂O) tuzları kullanılarak elde edilmiştir.

Polimerizasyon işlemine geçilmeden önce, her iki arsenik tuzu ile (NaAsO₂ ve Na₂HAsO₄.7H₂O) MAC fonksiyonel monomeri 1/1, 1/2 ve 1/3 mol oranlarında karıştırılarak ön-kompleksler oluşturulmuştur. Komplekslerin hazırlanma prosedürüne örnek olarak, 1/2 mol (As/MAC) ön-kompleksinin hazırlanışı verilmiştir. Diğer kompleksler de benzer şekilde hazırlanmıştır. Bu ön-kompleks için iki farklı As bileşiği (1.0 mmol NaAsO₂ (0.129 g) ve 1.0 mmol Na₂HAsO₄.7H₂O (0.312g)) 3.0 mmol MAC monomeri (2.4 mL) yavaşça eklenerek manyetik karıştırıcıda 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. As-MAC ön-kompleksleri oluştuktan sonra çöktürülerek süzildükten sonra 250 ml %99'luk etil alkol çözeltisiyle yıkanmış ve vakum etüvde 24 saat 30 C'de kurumaya bırakılmıştır. Sonuçta MAC-As³⁺ ve MAC-As⁵⁺ kompleksleri elde edilmiştir. Çizelge 3.1'de bu çalışmada hazırlanan MAC-As kompleksleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı miktarlarda Arsenik iyonları ve MAC monomeri kullanılarak elde edilen As-MAC ön-kompleksleri.

Polimer kodu	As ³⁺	As ⁵⁺	MAC monomeri (mmol)
NIP	-	-	1
As-IIP-1	1	-	1
As-IIP-2	1	-	2
As-IIP-3	1	-	3
As-IIP-4	-	1	1
As-IIP-5	-	1	2
As-IIP-6	-	1	3

3.2.3. Manyetik Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Arsenik baskılanmış manyetik nanopartiküllerin sentezinde miniemülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Oluşturulan As-MAC ön-kompleksi ve (HEMA) ana-monomerinin modifiye edilmiş miniemülsiyon polimerizasyon metodu uygulanarak polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir.

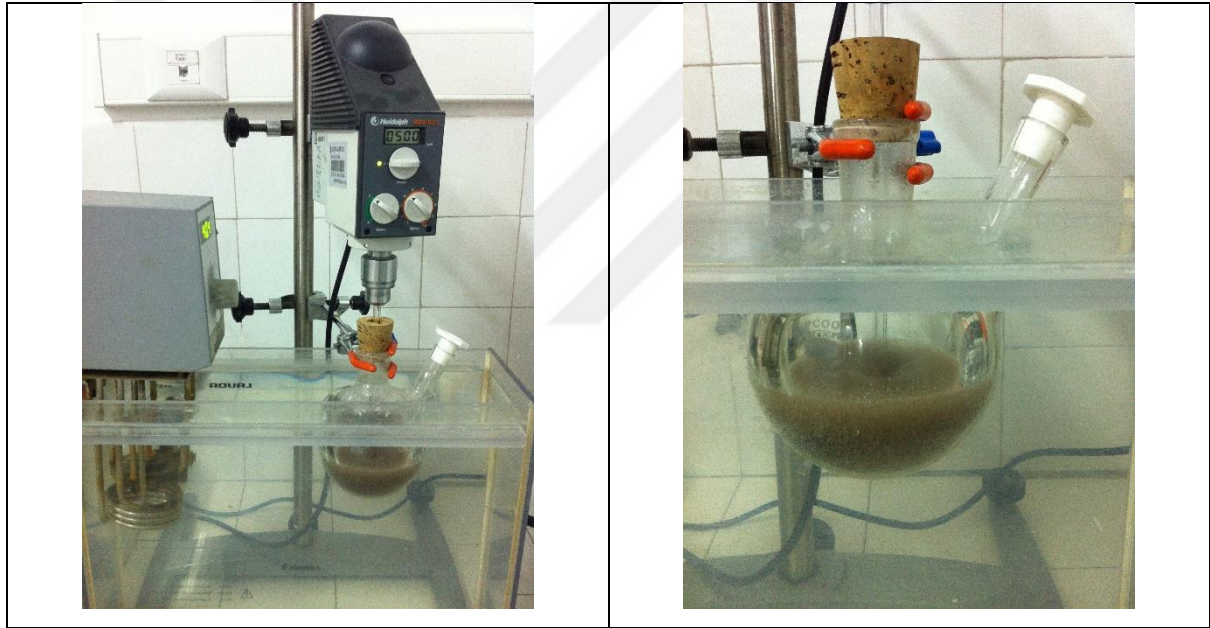
İlk su fazında 0.05 g polivinilalkol (PVA) (stabilizatör), 0.05 g SDS (surfactant) (faz-I) ve 0.01 g Fe₃O₄ 100 mL H₂O'da çözülerek hazırlandı. İkinci su fazında 93.5 mg PVA, 14 mg SDS, 12.5 mg NaHCO₃ (faz-II) 10 mL H₂O'da çözülerek hazırlandı. 1.0 mL EGDMA (çapraz bağlayıcı) ve 0.5 mL HEMA (monomer) (faz-III) organik faz formu hazırlandı. Önceki bölümde açıklandığı şekilde hazırlanan As-MAC ön-kompleksi organik faza-III eklenerek 30 dakika manyetik karıştırıcıda 25000 rpm hızında karıştırılarak homojenize edilmiştir. Daha sonra bu karışım, dağıtma ortamı olarak hazırlanan ve 30 dakika boyunca 200 rpm karıştırma hızında karıştırılan ikinci sulu faza eklenmiştir. Bu son karışım 500 mL'lik üç boyunlu cam balona alınarak 500 rpm hızında karıştırılarak ısıtılmıştır. Polimerleşme öncesi karışım sıcaklığı 40°C'ye ulaştıktan sonra, ortamdaki 15 dakika azot gazı geçirilmiş ve bu yolla oksijen gazı uzaklaştırılmıştır. 100 mg APS ve 50 mg NaHSO₃ ortama eklenerek, 24 saat bu koşullarda polimerizasyona devam edilmiştir. Çizelge 3.2'de polimerizasyon işleminin reçetesi görülmektedir. Şekil 3.2'de kullanılan polimerizasyon sistemi görülmektedir.

Çizelge 3.1'de görülen komplekslerin her biriyle farklı bir nanopartikül sentezlenmiş nanopartiküllerin NIP-1 olarak adlanan nanopartikülde arsenik iyonları baskılanmamıştır.

Diğer nanopartiküllerde ise As^{3+} , As^{5+} ve MAC monomerlerinin özetlendiği şekilde farklı miktarları kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Arsenik baskılanmış manyetik nanopartiküllerin hazırlanma reçetesi.

	SDS (mg)	PVA (mg)	Fe_3O_4 (mg)	$NaHCO_3$ (mg)	MAC- As (mL)	HEMA (mL)	EGDMA (mL)	$NaHSO_3$ (mg)	APS (mg)	DI su (mL)
Faz-I	14	93.5	-	12.5	-	-	-	-	-	10
Faz-II	50	50	100	-	-	-	-	-	-	100
Faz-III	-	-	-	-	2.4	0.5	1	-	-	-
Polimerizasyon	-	-	-	-	-	-	-	50	100	-



Şekil 3.2. As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin hazırlanmasında kullanılan polimerizasyon sistemi.

Sentezlenen arsenik baskılanmış manyetik nanopartiküllerin yıkama basamağında öncelikle 8500 rpm’de büyük partikül kısımları ayırmak için santrifüjde (Allegra-64R Beckman Coulter, USA) çöktürüldü. Alınan üst kısımlar ile santrifüj işlemine devam edildi. Daha sonra %50 etanol/ H_2O karışımı ile yıkama işlemi yapıldı. (1) 14000 rpm, (2) 25000 rpm, (3) 30000 rpm olmak üzere polimerde bulunan safsızlıklar (reaksiyona girmeyen monomer, yüzey aktif madde ve başlatıcı) uzaklaştırılana kadar üç defa uygulandı. Temizlenen manyetik nanopartiküller, deiyonize su içerisinde tekrar dağıtılmış ve $4^{\circ}C$ ’de saklanmıştır. Kalıp molekülün arsenik

baskılı nanopartiküllerden uzaklaştırılması için ise 0.05%lik tiyoüre içeren 0.01 M HNO₃ (pH: 4.0) çözeltisi kullanılmıştır. Arsenik iyonları polimerden tamamen sökülene kadar işleme devam edilmiştir. Polimerden kalıp molekülün sökülebیلme miktarı, ICP (Thermo Scientific ELEMENT 2 ICP-MS, ABD) cihazında yapılan analizlerle belirlenmiştir. Son olarak, sentezlenen manyetik polimerler liyofilize edilerek kurutulduktan sonra oda koşullarında saklanmıştır.

3.2.4. As Baskılanmış Manyetik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

3.2.4.1. FTIR ile Yapı Analizi

Sentezlenen fonksiyonel monomer MAC ve MAC-As komplekslerinin, arsenik baskılanmış ve baskılanmamış nanopartiküllerin FTIR yapı analizleri FTIR 8000 Series, Shimadzu, Japan marka spektroskopi cihazı kullanılarak incelenmiştir. Ölçüm yapılmadan önce örnekler vakum ortamında etüvde 24 saat kurutulmuştur. FTIR spektrumları için, 2 mg örnek 98 mg KBr ile karıştırılarak havanda dövülmüş press ile ince bir pelet haline getirilmiştir. FTIR ölçümleri 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılmıştır.

3.2.4.2. Dinamik Işık Saçılımı ve Zeta Potansiyeli

As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin boyut ve yüzey yük analizi, Nano Zetasizer (NanoS, Malvern Instruments, Londra, İngiltere) ile analiz edilmiştir. Zeta boyut ölçüm cihazının hücreğine 1 mL süspansiyon halindeki As baskılanmış manyetik nanopartiküller konulup ölçülmüştür.

3.2.4.3. Yüzey Alanı Hesaplanması

As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin yüzey alanlarının hesaplamasında 1 mL süspansiyondaki partikül sayısını veren eşitlikten yararlanılmıştır. (Eşitlik 3.1).

$$N = 6 \times 10^{10} \times S / \pi \times \rho_s \times d^3 \quad (3.1)$$

Eşitlikte;

N, 1 mL süspansiyondaki nanopartikül sayısı;

S % katı;

d çap (nm);

ρ_s polimer yoğunluğunu (g/mL) göstermektedir.

Hesaplamalardan çıkan verilerden yararlanarak aşağıdaki kürenin yüzey alanı ($A = 4 \pi r^2$) kullanılıp, sentezlenen As baskılanmış manyetik nanopartiklerin spesifik yüzey alanı m²/g cinsinden hesaplanmıştır.

3.2.4.4. Elemental Analiz İncelenmesi

As baskılanmış manyetik nanopartiküllerdeki fonksiyonel monomer (MAC) miktarının belirlenmesi için, elementel analiz yapılmıştır. 1 mg nanopartikül elementel analiz cihazının (FlashSmart™ CHNS/O Analyzers, Thermo, ABD) alüminyum hücresine yerleştirilerek ± 0.0001 g duyarlılıkla tartılmıştır. Tartılan nanopartikül rneği cihaza konulmuştur ve yakma işlemi sonucunda örneğin karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) oranları yüzde (%) olarak belirlenmiştir.

3.2.4.5. Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin boyut ve şekillerinin belirlenmesi amacıyla nanopartiküller, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir.

As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin yüzey yapısı SEM (QUANTA 400F Field Emission SEM, ABD) ile incelenmiştir. lm yapılmadan önce sentezlenen nanopartiküller -54°C’de dondurulmuş ve liyofilize (Chris Alpha 1-2 LD plus, M Christ GmbH, Almanya) edilerek yapıdaki su uzaklaştırılmıştır. Kurutulan numunelerin çeşitli büyütme oranlarında resimleri alınmıştır.

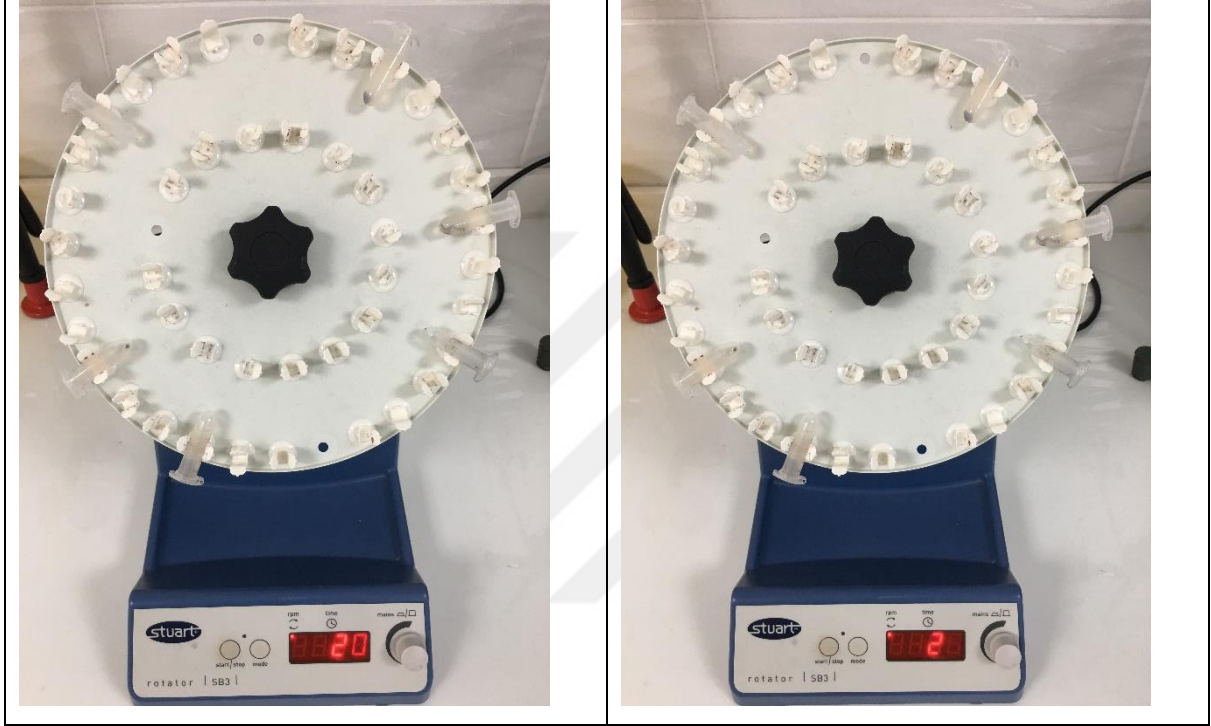
3.2.5. Sulu zeltiden As İyonlarının Uzaklaştırılması

Sulu zeltilerden arsenik iyonlarının adsorpsiyonu MIP-As(III), MIP-As(V) ve NIP manyetik nanopartiküller kullanılarak yürütülmüştür. Sulu çözeltilerde adsorpsiyon çalışmalarında As(III) ve As(V) iyonlarını içeren 5 mg/mL derişimlerde 20 mL’lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Stok zeltiler deneysel çalışmalar için belirlenen arsenik derişimi 1 mg/mL’ye seyreltilmiştir.

Sentezlenen manyetik nanopartiküller yıkama işlemlerinden sonra süspansiyon halinde dondurulup liyofilizasyon cihazında kurutulmuştur. Kurutulan manyetik nanopartiküller

tartılarak miktarları belirlenmiş ve daha sonra 0.5 mL saf su içerisinde tekrar dağıtılarak süspansiyon haline getirilmiştir. Böylelikle homojen arsenik baskılanmış manyetik nanopartikül çözeltileri hazırlanarak kuru kütle miktarları belirlenmiştir.

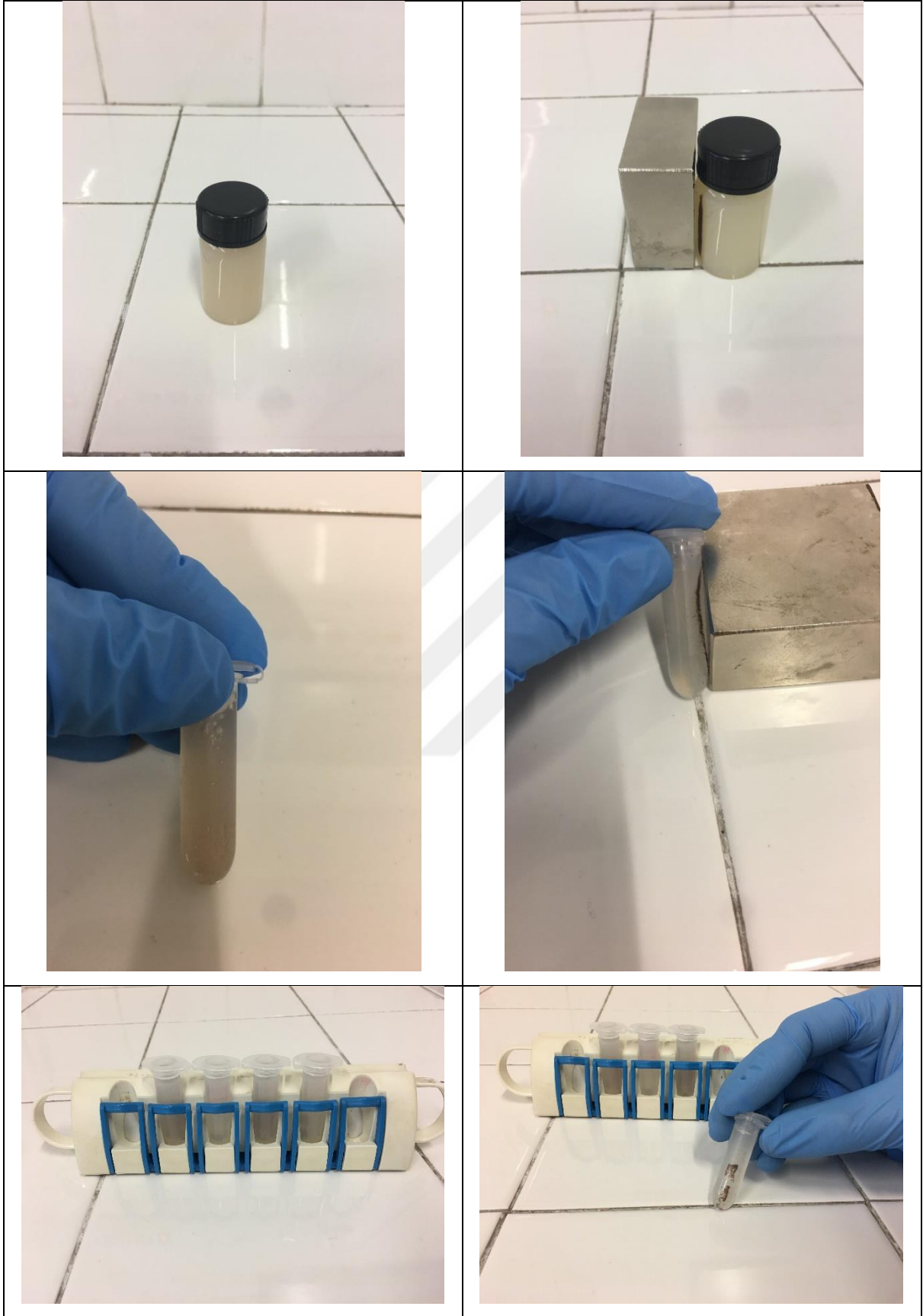
Adsorpsiyon çalışmaları 3 farklı manyetik nanopartikül (MIP-As(III), MIP-As(V) ve NIP) için ayrı ayrı yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 2 mL'lik hacim, 1 mg/mL'lik derişimlerde rotator cihazında 20 rpm'de 2 saat etkileştirilerek kesikli sistemde yapılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. As baskılanmış manyetik nanopartiküllerle As uzaklatırma sistemi.

Manyetik seperatörler yardımı ile santrifüj işlemine gerek kalmadan As baskılanmış manyetik nanopartiküller ortamdan uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.4).

Adsorpsiyon kapasitesine, başlangıç arsenik derişimi, pH etkisi, sıcaklık etkisi ve adsorpsiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Başlangıç As(III) ve As(V) derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi, arsenik derişimi 0.01-3.0 mg/mL arasında değiştirilerek, pH'nın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, pH 4.0-8.0 arasında, sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi +4 ile 45°C arasında değiştirilerek incelenmiştir.



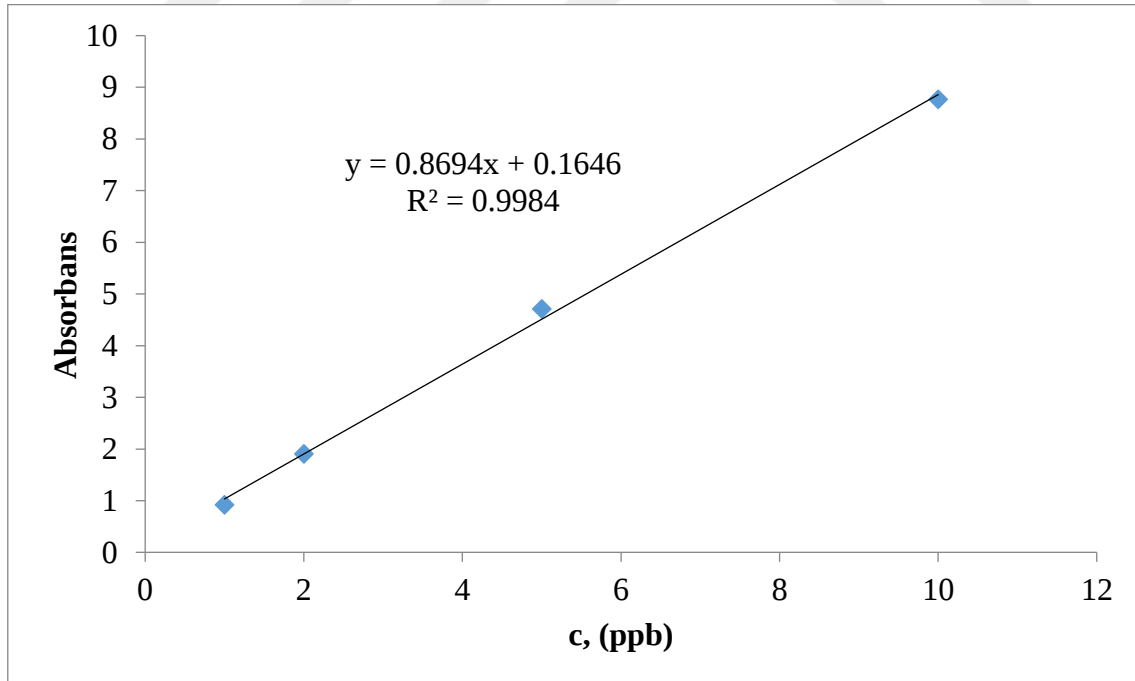
Şekil 3.4. Mıknatıs ve manyetik seperatörün As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin ile adsorpsiyon/desorpsiyonu işleminde kullanılması.

Yapılan tüm adsorpsiyon işlemlerinde adsorplanan madde miktarları Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$Q = [(C_o - C)V]/m \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte Q nanopartiküllerin birim miktarı başına adsorplanan madde miktarını (mg/g); C_o ve C sırasıyla adsorpsiyon öncesi ve sonrasında arsenik (As) çözeltisinin derişimini (mg/L); V sulu faz hacmi (mL) ve m de kullanılan kuru polimer ağırlığını (birim) göstermektedir.

Sulu çözeltilerdeki As(III) ve As(V) derişimi ICP MS cihazı ile analiz edilmiştir. Adsorplanan arsenik miktarının belirlenmesi için 1 ppb, 2 ppb, 5 ppb ve 10 ppb derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiğı Şekil 3.5’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin derişimleri (mg/mL) cihaz kalibrasyonunun dışında (ppb) olduğu için hazırlanan çözeltiler uygun seyreltmeler yapılarak kalibrasyon grafiğı içine getirilmiş ve ölçümler alınmıştır. Deneyler üç kez tekrar edilmiş ve sulu çözeltilerden arsenik (III) ve (V) adsorpsiyonu kesikli sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir veri seti için ortalama değerler kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Arsenik kalibrasyon grafiğı.

3.2.5.1. pH'nın Etkisi

As(III) ve As(V) baskılanmış manyetik nanopartiküller ile arsenik adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde (0.1 mM, pH: 4.0; 5.0; 5.5; 6.0; 7.0; 8.0) 1 mg/mL As(III) ve As(V) çözeltileri hazırlanarak kesikli sistemde 2 saat boyunca manyetik nanopartikül ile etkileşimi sağlanmıştır.

3.2.5.2. Başlangıç Derişimi Etkisi

As(III) ve As(V) başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisini gözlemek amacıyla 0.1 mM pH 5.0 tamponun da 0.01-3.0 mg/mL arasında farklı derişimlerde arsenik çözeltileri hazırlanmıştır. Toplam hacim 2 mL adsorpsiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiş ve tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası As örnekleri toplanarak ICP-MS analizi için saklanmıştır.

3.2.5.3. Adsorpsiyon Hızının Etkisi

As(III) ve As(V) adsorpsiyonunun zamana bağlı adsorpsiyon etkisi 0-150 dakika arasında gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.4. Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisinde sıcaklık aralığı 4-45°C olarak belirlenmiştir. Belirlenen sıcaklıkların As(III) ve As(V) adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir.

3.2.6. Seçicilik Çalışmaları

As(III) ve As(V) manyetik nanopartiküllerin yarışmalı adsorpsiyon seçicilik çalışmaları sulu çözeltide gerçekleştirilmiştir. Yarışmacı anyonlar; NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} . Yarışmacı anyon karışımları ve AsO_2^- ve HAsO_4^- oksi-anyonları ile MIP-As(III), MIP-As(V) ve NIP manyetik nanopartiküller ile gerçekleştirilen seçicilik deneylerinde, 1 mg/mL derişimde anyon karışımı içeren çözeltiler ile (2 mL), 20 rpm karıştırma hızında 2 saat boyunca çalışılmıştır. Adsorpsiyon sonunda çözeltideki anyonların derişimi Ion-LC ile (Dionex, ICS-1000, Dionex Corporation, ABD) ile HAsO_4^- ve AsO_2^- oksi-anyonları ICP-MS cihazı (Thermo Scientific ELEMENT 2 ICP-MS, ABD) ile tayin edilmiştir.

HAsO_4^- ve AsO_2^- oksi-anyonlarının sırasıyla, NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} anyonlarına göre dağılıma ve seçicilik katsayıları Eşitlik 3.3'e göre belirlenmiştir:

$$K_d = [(C_i - C_f) / C_f] \cdot V / m \quad (3.3)$$

Eşitlikte,

K_d : dağılım katsayısını,

C_i ve C_f : anyon ve oksianyonların başlangıç ve sonuç derişimlerini (mg/L),

V : kullanılan çözelti hacmini (mL),

m : ise kullanılan nanopartiküllerin ağırlığını (g) ifade etmektedir.

Yarışmacı anyonlar varlığında bir oksianyonun bağlanması için seçicilik katsayısı Eşitlik 3.4'e göre denge bağlanma verilerinden elde edilir.

$$k = k_{\text{kalıp}} / k_{\text{yarışmacı}} \quad (3.4)$$

As baskılanmış manyetik nanopartiküller ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının kontrol olarak ifade edilen NIP adsorpsiyon çalışmalarına oranı, As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin bağıl seçicilik katsayısı hakkında yorum yapılmasına olanak verir. Bağıl seçicilik katsayısı ise Eşitlik 3.5 ile verilir.

$$k' = k_{\text{baskılanmış}} / k_{\text{kontrol}} \quad (3.5)$$

3.2.7. Çevre Suyu Örneği

Çevre suyu deneyleri iki farklı şekilde yürütülmüştür. İlk olarak çevre suyu numunesine derişimi bilinen As(III) ve As(V) tekli ve karışım halinde spike edilmiştir. Sonuçları karşılaştırmak için aynı yöntem pH 5.0 de yapılmıştır. 1.0 mg/mL derişimde arsenik örnekleri hazırlanmış ve manyetik nanopartiküllerle 2 saat boyunca 20 rpm hızda adsorpsiyon işlemi yapılmıştır.

Ankara yakınlarındaki bir sanayi tesisinden alınan çevre suyu örneği, sırasıyla seyreltilmiş nitrik asit ve deiyonize su ile temizlenmiş bir şişeye toplanmıştır. Kullanıma kadar +4 °C' de muhafaza edilmiştir. Su numunesi 0.2 µm'lik filtreden süzülerek pH değeri 5.0'a ayarlanmıştır. MIP-As(III) ve MIP-As(V) manyetik nanopartiküller ile oda sıcaklığında 20 rpm karıştırma hızında 2 saat boyunca adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Adsorpsiyon başlangıç ve final örnekleri alınarak ICP-MS cihazına iyon analizi yapılmak üzere verilmiştir. Tezin bu aşamasında 9 farklı metal iyonuna bakılmıştır.

3.2.8. Arsenik Uzaklaştırılması ve Tekrarlanılabilirlik

As(III) ve As(V) baskılanmış manyetik nanopartiküllerden arsenik uzaklaştırılması için desorpsiyon ajanı olarak 0.05%lik tiyoüre içeren 0.01 M HNO₃ (pH :4.0) çözeltisi kullanılmıştır. Desorpsiyon sürecine başlamadan önce manyetik nanopartiküllere, safsızlıklardan uzaklaştırmak için 14.500 rpm de 45 dakika santrifüj edilip çöktürülmüştür. Daha sonra manyetik nanopartiküller 2 mL desorpsiyon çözeltisi ile 2 saat boyunca oda sıcaklığında rotator da desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işleminden sonra manyetik nanopartiküller tekrar kullanılabilmesi için deiyonize su ile yıkanmıştır. Arsenik baskılanmış nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi aynı nanopartiküller santrifüj edilip kullanılarak en az 10 kez tekrar edilmiştir. As(III) ve As(V) manyetik nanopartiküllerin desorpsiyon oranı, nanopartiküllere adsorplanan ve desorplanan arsenik miktarından, Eşitlik 3.6 ile hesaplanmıştır.

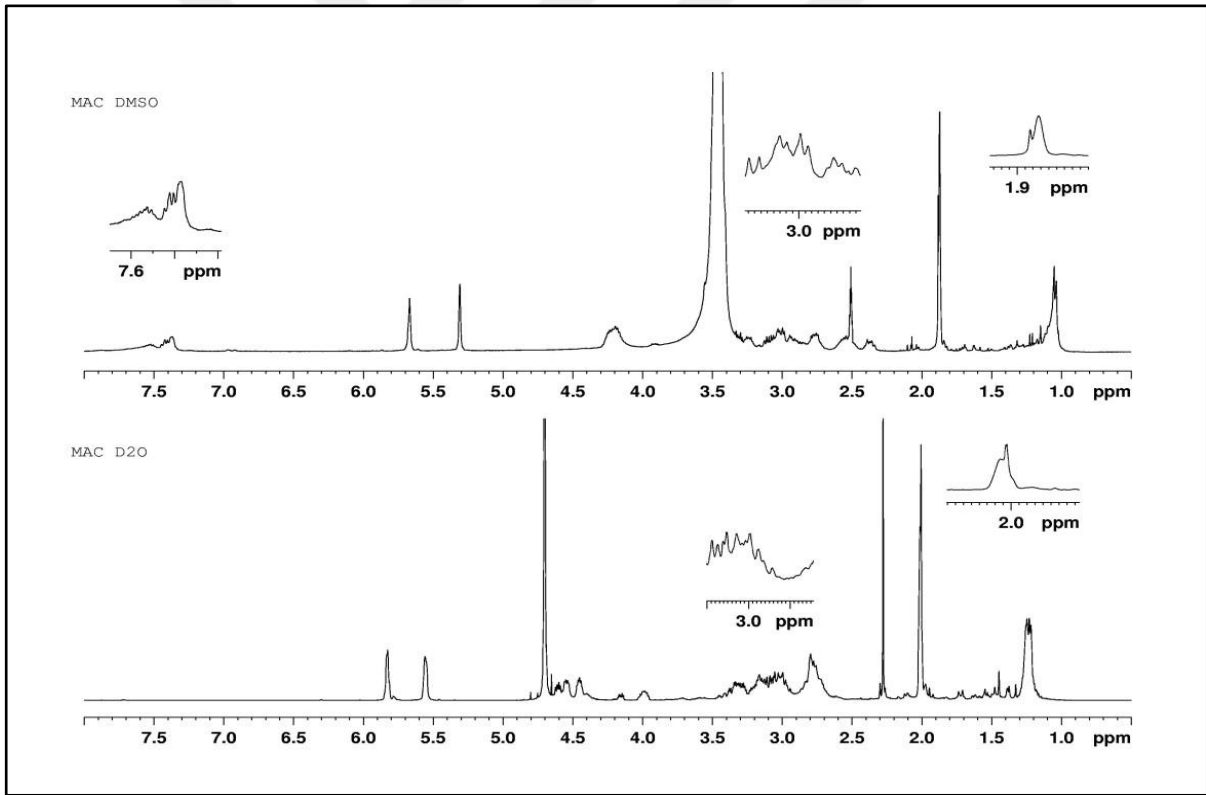
$$\% \text{Desorpsiyon} = (\text{Desorpsiyon Ortamına Salınan As} / \text{Adsorplanan As}) \times 100 \quad (3.6)$$

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Manyetik Nanopartiküllerin Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1. NMR ile Yapı Analizi

Sentezlenen MAC monomeri, sistein amino asidinin özel şartlar altında polimerleşebilen formundan oluşmaktadır. MAC fonksiyonel monomerinin uygun bir şekilde sentezlendiğini kontrol etmek için ^1H -NMR ile karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 4.1). Yapının içeriğinde bulunan ilgili protonlara ait pikler spektrumda verilmiştir. MAC monomerine ait karakteristik pikler şunlardır: ^1H -NMR (DMSO içinde çözölmüş): 7.61-7.38 ppm'deki pikler -SH and -NH protonlarına ait piklerdir. 1.9 ppm'deki pik (-C-C-CH₃) vinil metile aittir. 5.2-5.6 ppm'deki pik ise (-C=CH₂) etilene ait pikler olarak görölmüştür. NMR verileri doğrultusunda fonksiyonel monomer olan MAC fonksiyonel monomerleri başarıyla sentezlenmiştir.

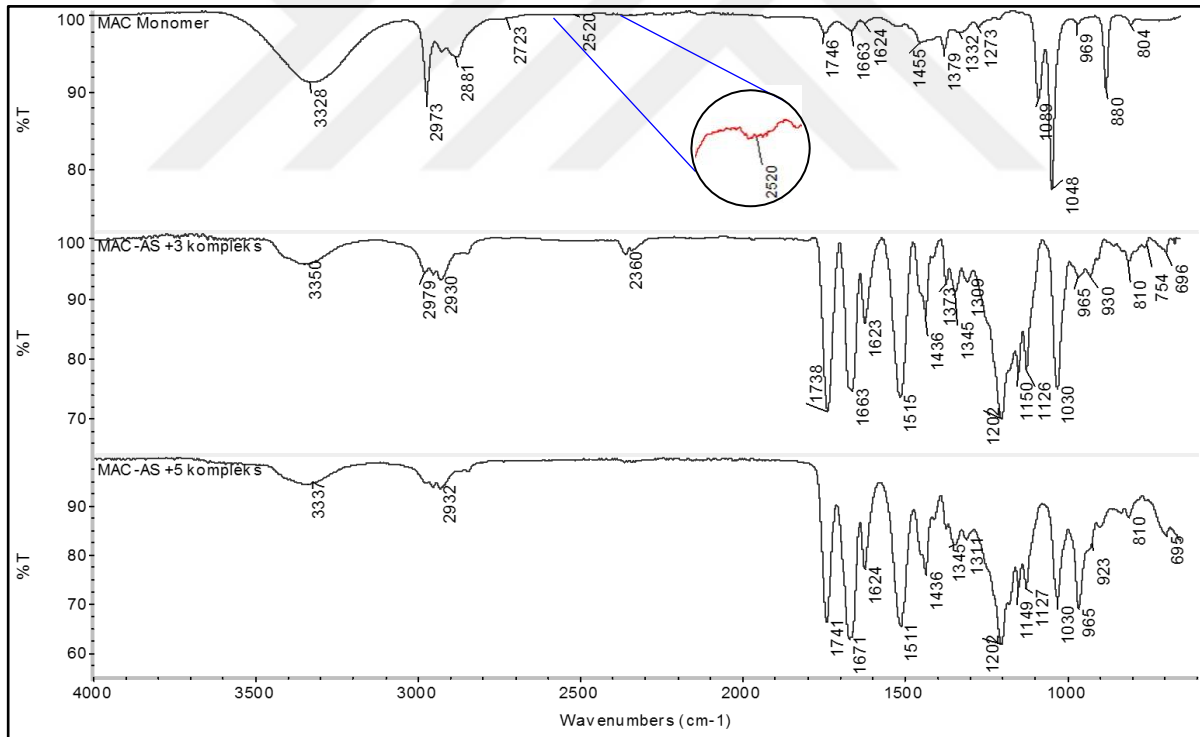


Şekil 4.1. N-Metakriloyl-(L)-sistein (MAC)'in ^1H -NMR spektrumu.

4.1.2. FTIR ile Yapı Analizi

Tez çalışmaları kapsamında fonksiyonel monomer olarak seçilen N-Metakriloil-(L)-sistein (MAC) monomeri ile As (As^{3+} ve As^{5+}) iyonlarının seçimli olarak uzaklaştırılması hedeflenmiştir.

Bu kapsamda hazırlanan MAC-As komplekslerinin karakterizasyon çalışmalarında FTIR kullanılmıştır. Şekil 4.2’de verilen FTIR spektrumları incelendiğinde MAC monomerine ait karakteristik C=O gerilme bandının 1746 cm^{-1} ’de ve amid I ve amid II bantlarının ise sırasıyla 1663 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1} çıktığı görülmektedir. S-H gerilmesine ait zayıf bantların 2520 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} ve 969 cm^{-1} olduğu görülmektedir. MAC-As yapısında oluşan kovalent bağ sebebiyle 2520 cm^{-1} görülen zayıf S-H bağına ait band şiddetinin kaybolduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde 1089 cm^{-1} ve 969 cm^{-1} görülen bandların şiddetinde azalma görülmektedir. Oluşan kompleks sonucunda MAC monomerinin sahip olduğu elektron yoğunluğunda değişim olmuştur ve bunun sonucunda bandların daha yüksek frekans değerlerine kaydığı gözlenmiştir. İncelenen FTIR spektrumları doğrultusunda MAC-As kompleksinin oluştuğu görülmektedir.

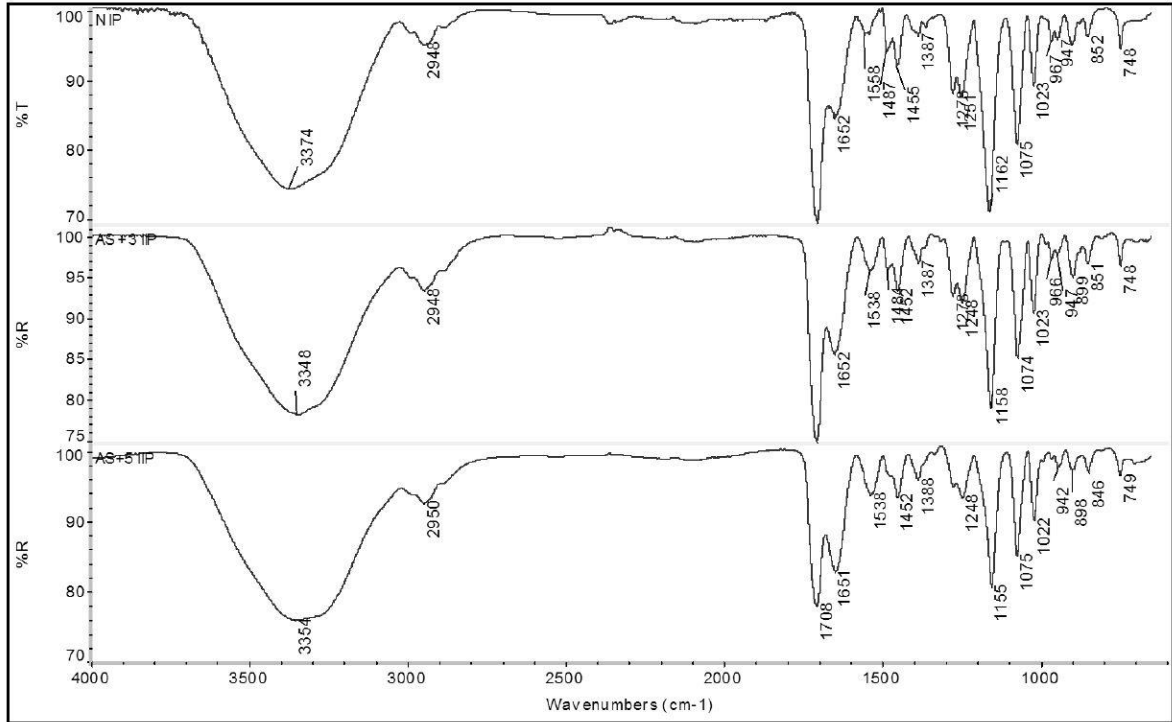


Şekil 4.2. FTIR spektrumları, MAC monomeri, MAC-As³⁺ kompleksi, MAC-As⁵⁺ kompleksi.

MAC-As kompleksine benzer şekilde sentezlenen As baskılanmış polimerlerin karakterizasyonunda da FTIR kullanılmıştır (Şekil 4.3). As baskılanmamış (NIP) ve baskılanmış nanopartiküllere (MIP-As(III), MIP-As(V)) ait FTIR spektrumları Şekil 4.3’de

verilmiştir. MIP-As(III) nanopartiküllere ait FTIR spektrumu, 3348 cm^{-1} hidrojen bağına ait O-H, gerilme bandı, 1708 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait band, 2948 cm^{-1} 'de alifatik zincire ait C-H bandı, 1652 cm^{-1} ve 1533 cm^{-1} 'de amid I ve amid II bantları bulunmaktadır. Benzer bir yaklaşımla MIP-As(V), nanopartiküllere ait FTIR spektrumu, 3354 cm^{-1} hidrojen bağına ait O-H, gerilme bandı, 1708 cm^{-1} 'de karbonil bandı, 2950 cm^{-1} 'de alifatik zincire ait C-H bandı, 1651 cm^{-1} ve 1538 cm^{-1} 'de sırasıyla amid I ve amid II bantları görülmektedir.

Sentezlenen nanopartiküllerin FTIR spektrumları incelendiğinde nanopartikül yapısında bulunan piklerin monomerdeki ve kompleksdeki piklere göre daha şiddetli ve keskin olduğu görülmektedir. Sentezlenen MAC monomerinin karakteristik piklerinin (1162 cm^{-1} ve 967 cm^{-1}) polimer yapıda görülmesi polimerizasyon işlemlerinin başarıyla gerçekleştirildiğini ve As uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir.



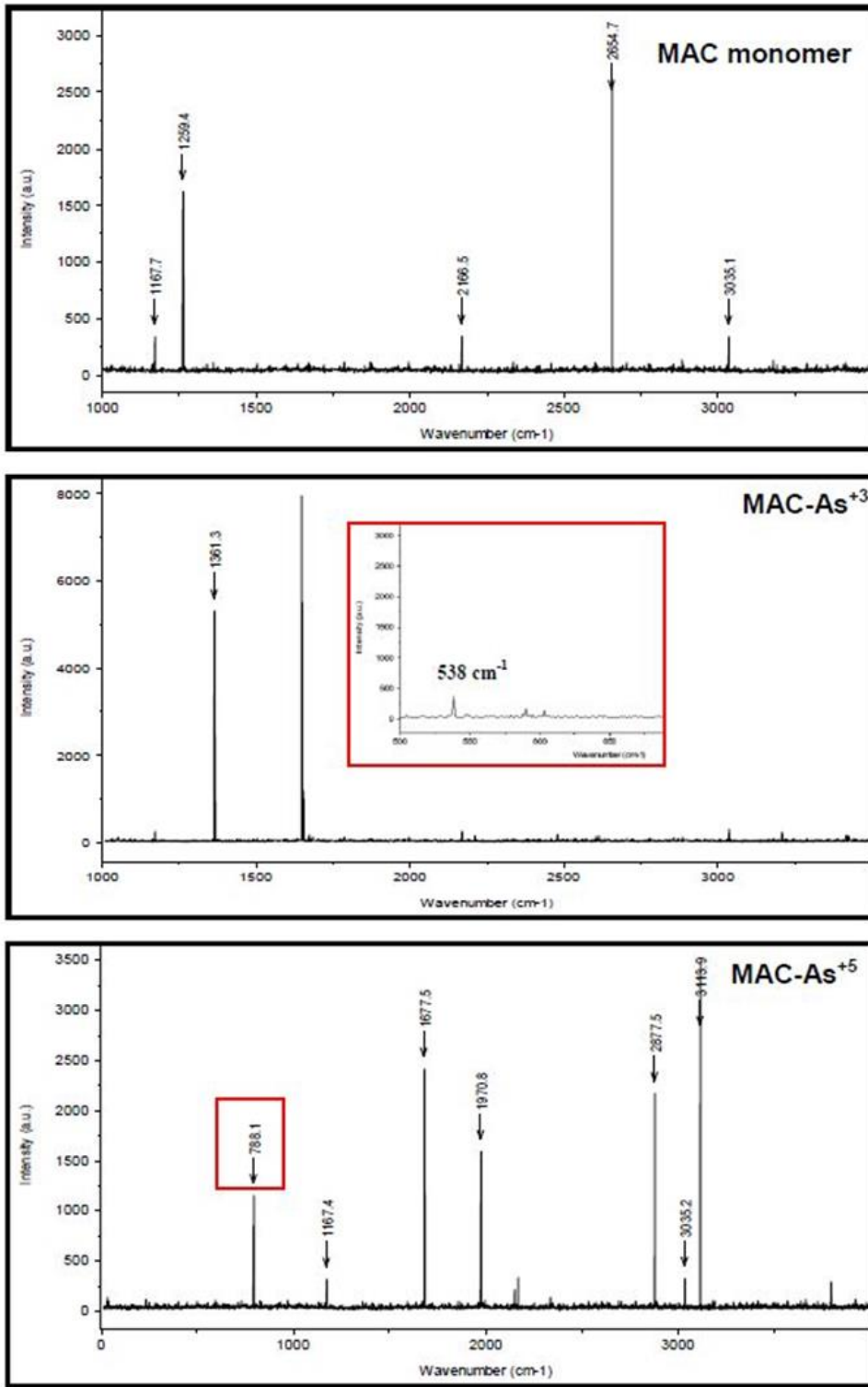
Şekil 4.3. Sentezlenen nanopartiküllere ait FTIR spektrumları, NIP, MIP-As(III), MIP-As(V).

4.1.3. Raman ile Yapı Analizi

As-MAC kompleksinin oluştuğunu göstermek için Raman Spektrometresi kullanılmıştır. $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında ölçüm yapılmış ve Şekil 4.4'de (MAC, MAC-As³⁺, MAC-As⁵⁺) verilmiştir. Sentezlenen fonksiyonel monomere ait S-H gerilme bandı FTIR'dan daha belirgin bir şekilde 2654 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca sistein amino asitine ait C-H titreşim

bantı 3035 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1259 cm^{-1} $\text{CH}_2\text{-S}$ ve 1167 cm^{-1} 'de C-S gerilme bantları görülmektedir. MAC monomeri ile oluşturulan As^{3+} ve As^{5+} kompleksleri sonucunda $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan pikler As-S bağının başarılı bir şekilde oluştuğunun göstergesidir. Buna paralel olarak As-S bağ oluşmasıyla fonksiyonel monomere ait S-H bandının kaybolduğu görülmektedir.





Şekil 4.4. Fonksiyonel monomer ve Fonksiyonel monomer iyon kompleksine ait raman spektrumları (MAC, MAC-As(III), MAC-As(V)).

4.1.4. Manyetizmanın Analizi

Nanopartikül yapısındaki manyetit parçacıklarının varlığı ESR ile araştırılmıştır. Dış bir manyetik alanın uygulanması, örnek üzerinde pozitif ya da negatif iç manyetik alan oluşturabilir. Elektronik manyetik moment tarafından oluşturulan yerel manyetik alan, etkin alanı (H_{etkin}) oluşturabilmek için dış manyetik alana ($H_{\text{dış}}$) vektörel olarak eklenmelidir (Eşitlik 4.1).

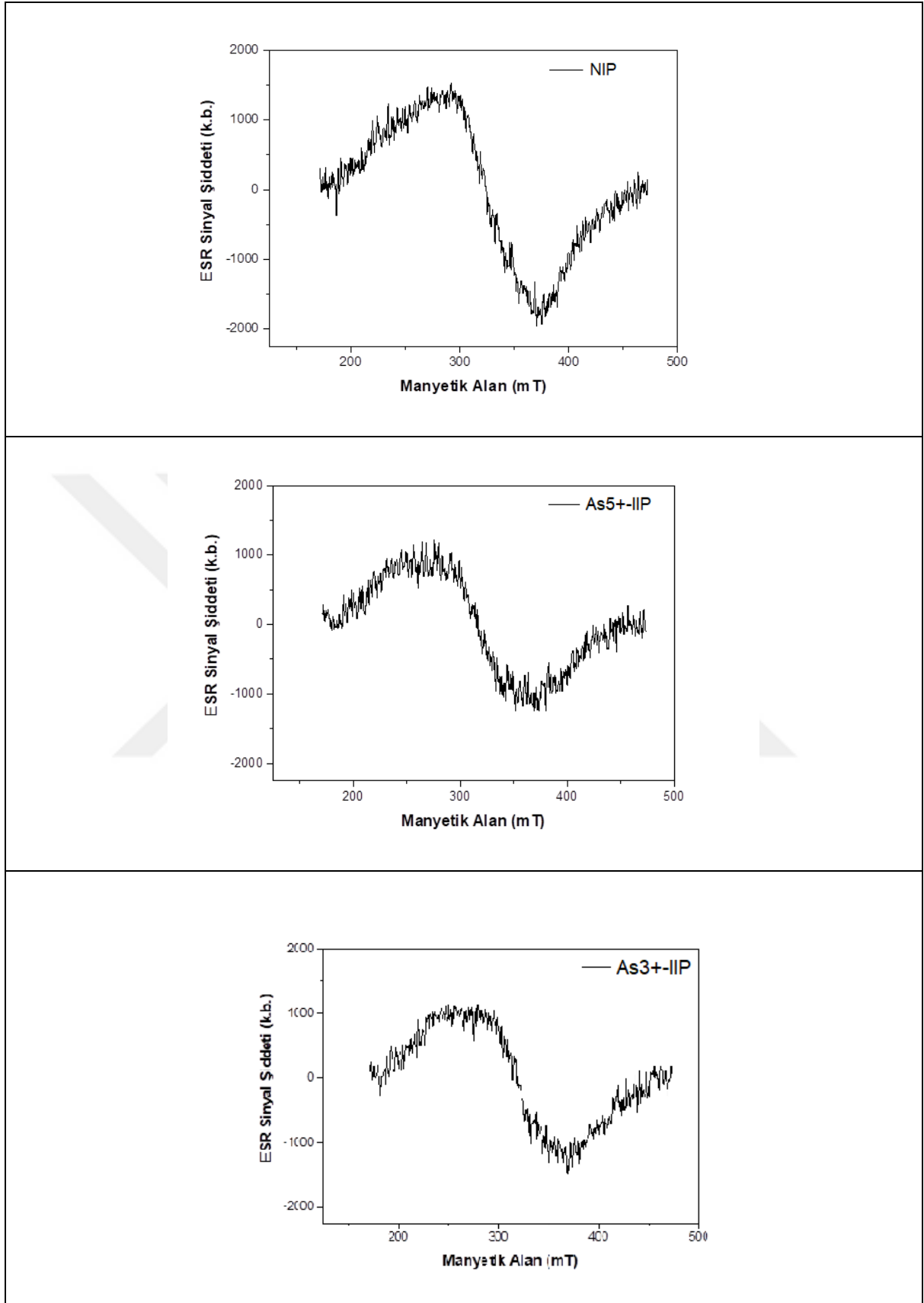
$$H_{\text{etkin}} = H_{\text{dış}} + H_{\text{böl}} \quad (4.1)$$

Nanopartiküllerin bağlı yoğunluğu 130'dir. Bu değer, nanopartikül yapısında magnetit nedeniyle lokal bir manyetik alanın varlığını göstermektedir. G faktörü, eşleşmemiş elektronların bulunduğu moleküllerin miktar karakteristiği olarak düşünülebilir. Bilinmeyen bir sinyal için g faktörünün ölçümü, bir sinyalin tanımlanmasında oldukça kullanışlıdır. Literatür çalışmalarında Fe^{3+} (düşük spin ve yüksek spin kompleksleri) için g faktörü sırasıyla 1.4-3.1 ve 2.0-9.7 arasında bulunmuştur [257]. Bu çalışmada As^{3+} -IIP için 2.189, As^{5+} -IIP için 2.206, NIP için 2.154 Eşitlik 4.2 kullanılarak bulunmuştur.

$$g = h.v / \beta. Hr \quad (4.2)$$

Burada h, Planck sabiti (6.626×10^{-34} joule/s); Evrensel sabit (9.274×10^{-28} joule/G); v frekanstır (9.707×10^9 Hz) ve Hr manyetik alanın (G) rezonansıdır.

Polimerik yapının manyetik özellikleri de elektron kütle birimi (EMU) kullanılarak elde edilmiş, manyetik alandaki manyetik nanopartiküllerin titreşimli manyetometre ile davranışları gösterilmiş ve Hr değeri rezonansa dış manyetik alan olarak tanımlanmıştır (Şekil 4.5, Çizelge 4.1). EMU spektrumunda ve Hr değerinden 4224 Gauss manyetik alan değeri 1.0 g nanopartikülde bulunan tüm dipol momentlerini uyarmak için yeterli bulunmuştur. Bu manyetik alanın değeri, çıkarılacak katıların akış hızının, partikül büyüklüğünün ve manyetik duyarlılığının bir fonksiyonudur. Literatürde, bu uygulamanın çeşitli uygulamalar için 8 kG ila 20 kG arasında değiştiği bulunmuştur, bu nedenle bu çalışmada sunulan nanopartiküller, manyetik separatör yardımıyla kullanılabileceklerdir.



Şekil 4.5. Baskılanmış ve baskılanmamış polimerlere ait ESR grafikleri (NIP, MIP-As³⁺, MIP-As⁵⁺).

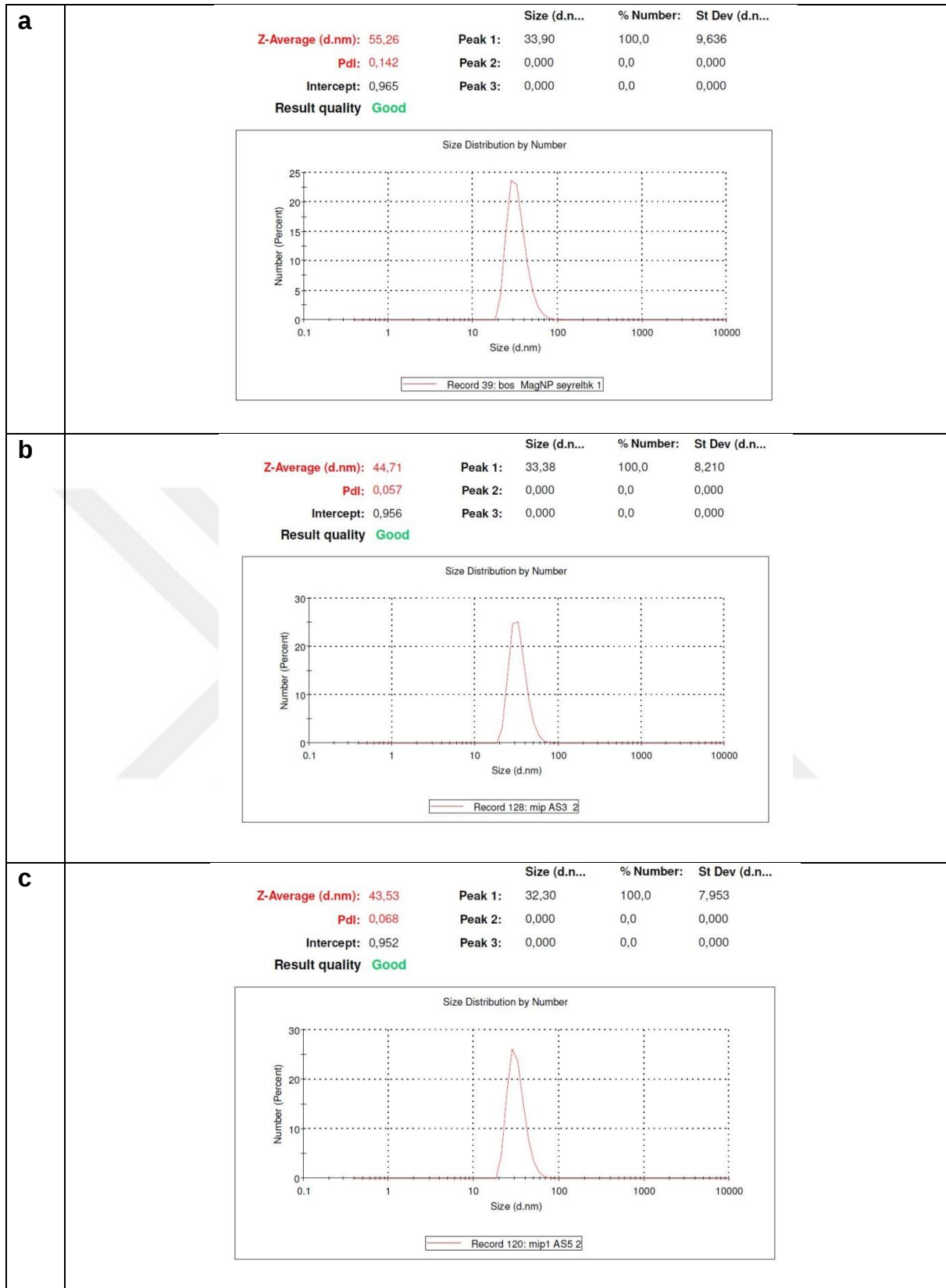
Çizelge 4.1. Baskılanmış ve baskılanmamış örneklerle ait ESR verileri.

Örnek	Tepeden Tepeye Çizgi Genişliği ΔH_{pp} (mT)	Spektroskopik Yarılma Çarpanı g değeri	Spektrumun Yayıldığı Manyetik Alan (mT)
As ³⁺ -IIP	97	2,189	260
As ⁵⁺ -IIP	92	2,206	270
NIP	82	2,154	240

4.1.5. Zeta Potansiyel ve Boyut Dağılımı

Sentezlenen iyon baskılanmış nanopartiküllerin boyut analizi, Nano Zeta Sizer (NanoS, Malvern Instruments, Londra, İngiltere) ile analiz edilmiştir. Nanopartiküllere ait boyut dağılım grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sentezlenen partiküllerin çapları NIP için 55.26 nm, As³⁺-IIP için 44.71 nm ve As⁵⁺-IIP için 43.53 nm olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Sentezlenen partiküllerin polidispersite indeksleri ise 0.057-0.142 olarak bulunmuş ve bu sonuçlar ışığında nanopartiküllerin oldukça dar boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Dar boyut dağılımı yalnızca kolon dolgu malzemeleri için değil aynı zaman da manyetik nanopartiküller için de oldukça önemli bir parametredir. Dar boyut dağılımına sahip partiküllerin manyetik alan altındaki davranışları da benzer olmaktadır.

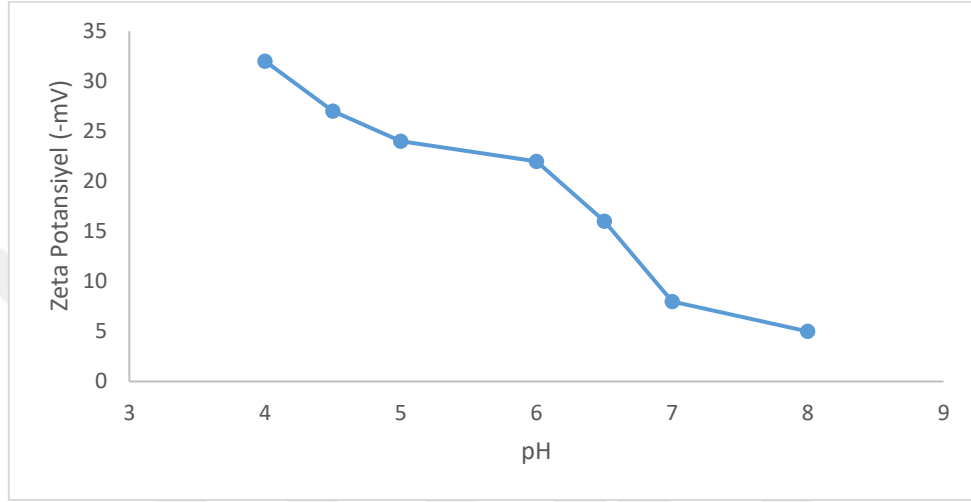
Nanopartiküllerin zeta potansiyeli zamanla bir araya gelmeleri (topaklaşma) hakkında oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Diğer bir deyişle çözelti içindeki kararlılıkları hakkında fikir sahibi oluruz. Ölçüm almak için nanopartiküllerin (NIP) farklı tampon sistemleriyle (Asetat: 4.0-5.0, Fosfat: 6.0-8.0) çözeltileri oluşturulmuştur. Sentezlenen nanopartiküllerin zeta potansiyel değerleri negatif bulunmuş ve topaklanma eğiliminde olmadıkları sonucuna varılmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.6. Nanopartiküllere ait zeta boyut dağılım grafikleri (a: NIP, b: As^{3+} -IIP, c: As^{5+} -IIP).

Çizelge 4.2. Arsenik baskılanmış nanopartiküllerin boyut değerleri.

NIP (nm)	As ³⁺ -IIP (nm)	As ⁵⁺ -IIP (nm)
55.26	44.71	43.53



Şekil 4.7. Baskılanmamış nanopartiküllerin zeta potansiyeli.

4.1.6. Nanopartiküllerin Yüzey Alanlarının Hesaplanması

Arsenik baskılanmış ve baskılanmamış nanopartiküllerin spesifik yüzey alanları Çizelge 4.3’de sunulmuştur. Yüzey alanı deneysel yöntemlerde verilen formüle göre hesaplanmış ve oldukça geniş yüzey alanı bulunmuştur. Kromatografik saflaştırma ya da uzaklaştırma çalışmalarında geniş yüzey alanı etkileşim yüzeyini oldukça artırmakta ve düşük kütle transfer sınırlaması oluşturmaktadır. Bunun sonucu olarak çok yüksek adsorpsiyon kapasitelerine çıkmak mümkün olmaktadır. Ayrıca yüksek yüzey alanı etkileşim yüzeyinin geniş olmasına ve hızlı bir şekilde uzaklaştırma işleminin gerçekleşmesini sağlamaktadır.

Çizelge 4.3. İyon baskılanmış ve baskılanmamış nanopartiküllerin yüzey alanları.

Polimer Örneği	NIP	As ³⁺ -IIP	As ⁵⁺ -IIP
Yüzey alanı (m ² /g)	920.44	880.9	1110.67

4.1.7. Elementel Analiz Ölçümleri

Elementel analiz çalışmalarıyla yapıya giren fonksiyonel monomer MAC'ın varlığı araştırılmıştır. Fonksiyonel monomer olarak kullanılan amino asit temelli MAC yapısında azot ve kükürt içermekte olup diğer kullanılan kimyasallarda bu elementler mevcut değildir. Yapılan elementel ölçümler sonucunda Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi yapıya fonksiyonel monomerin girdiği görülmektedir. Yapıdaki azot elementinin polimerik yapının bir parçası olduğu ancak arsenik etkileşiminde herhangi bir fonksiyonunun olmadığı düşünülmektedir. Arsenik MAC kompleksinde etkileşimin kükürt üzerinden olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. Nanopartiküllere ait elementel analiz verileri.

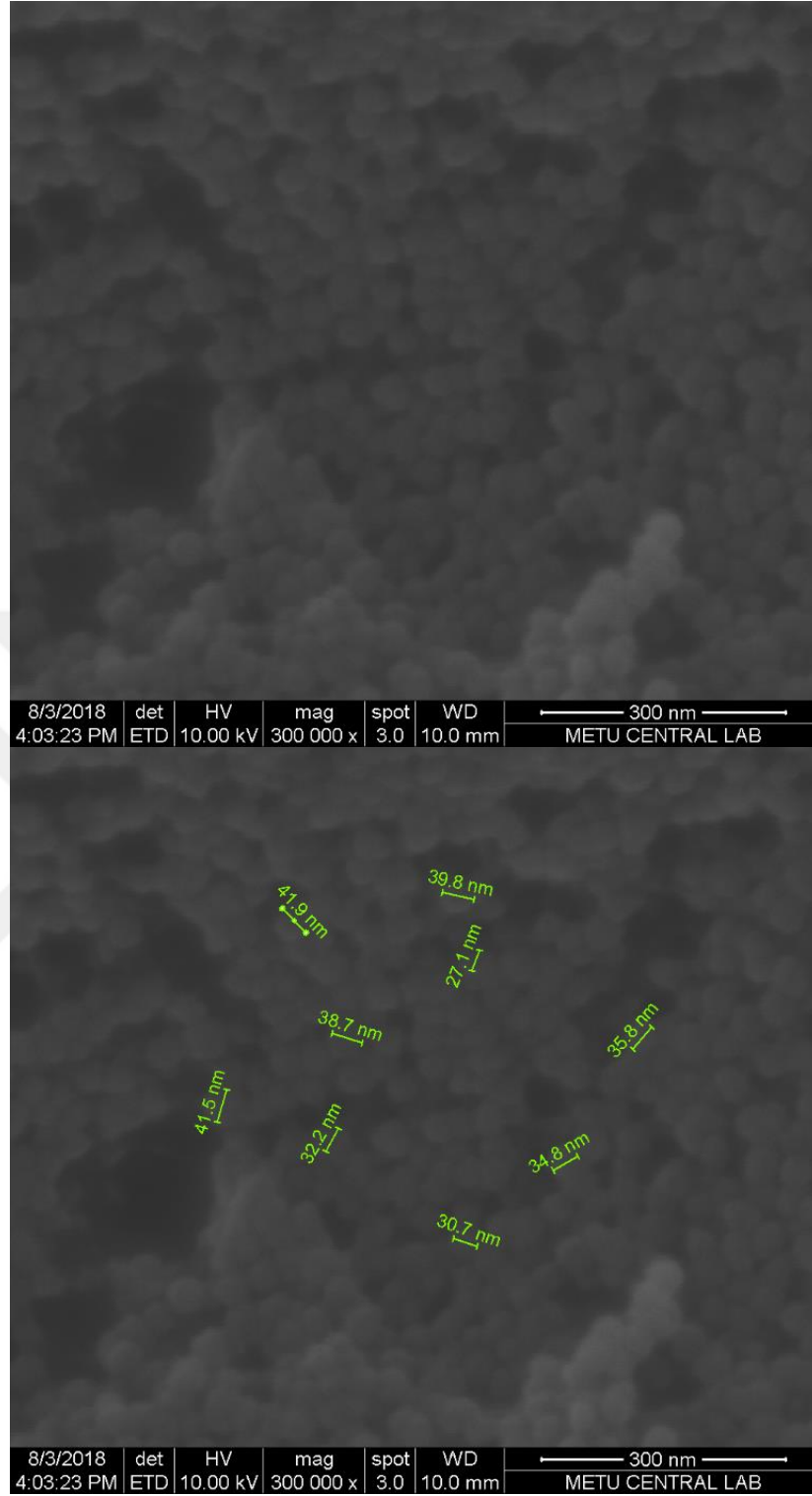
Polimer	%S	%N	%C	%H
NIP	0.49	0.27	60.33	7.25
As ³⁺ -IIP	0.46	0.22	59.20	7.67
As ⁵⁺ -IIP	0.50	0.28	59.56	7.10

4.1.8. SEM ile Yüzey Analizi

Sentezlenen nanopartiküllerin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. As³⁺-IIP kodlu, As³⁺ baskılanmış nanopartiküller SEM analizinde kullanılmıştır. Liyofilizatör içinde -55°C'de vakum altında kurutulan nanopartiküllerin SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi küresel simetriye sahip olduğu görülmektedir. Sentezlenen nanopartiküllerin ortalama boyutlarının yaklaşık 40-60 nm aralığında olduğu ve eş boyutlu olduğu görülmektedir (Şekil 4.8).

As^{3+}

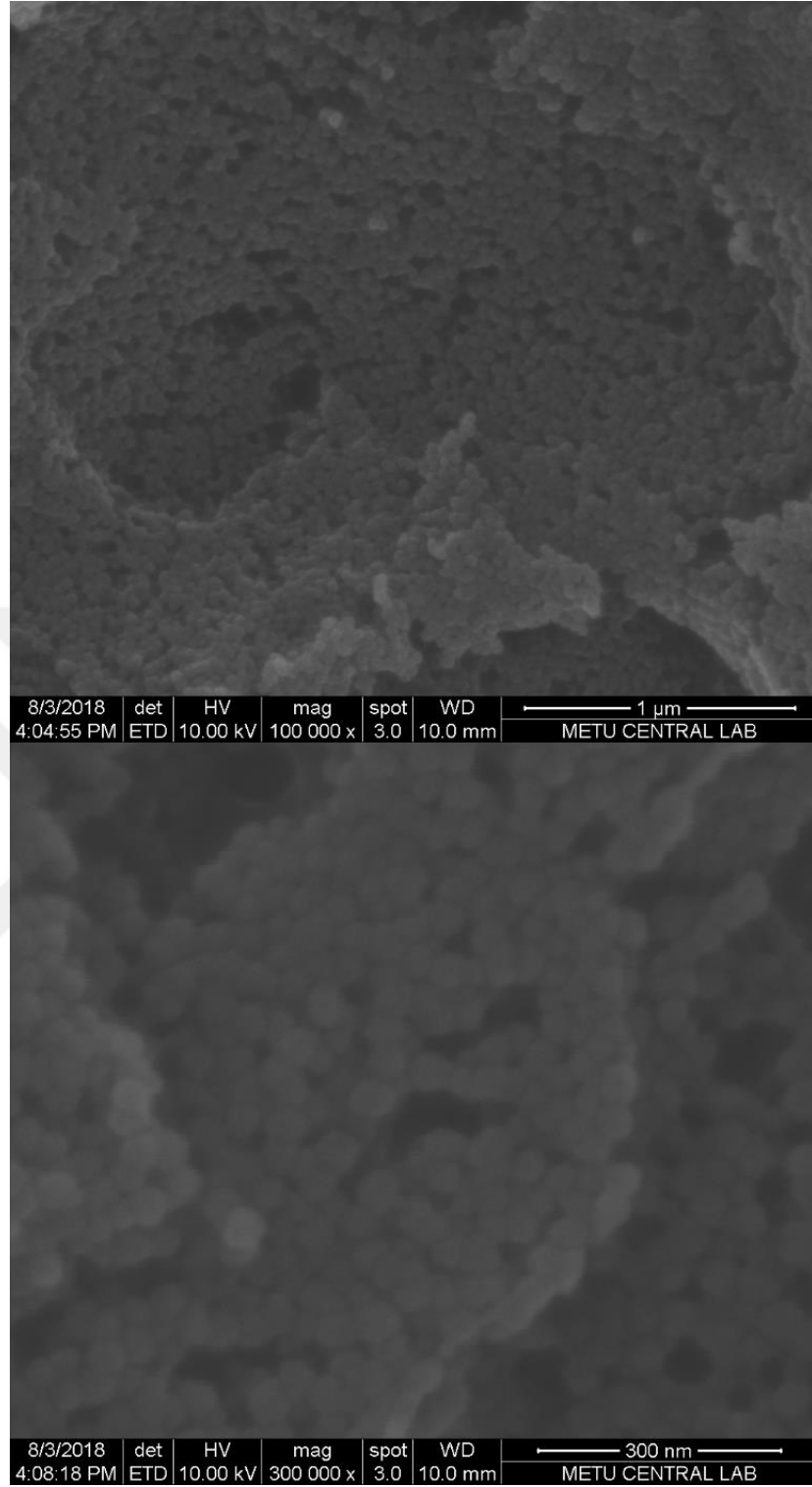
As^{3+}



Şekil 4.8. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri. (Devam ediyor)

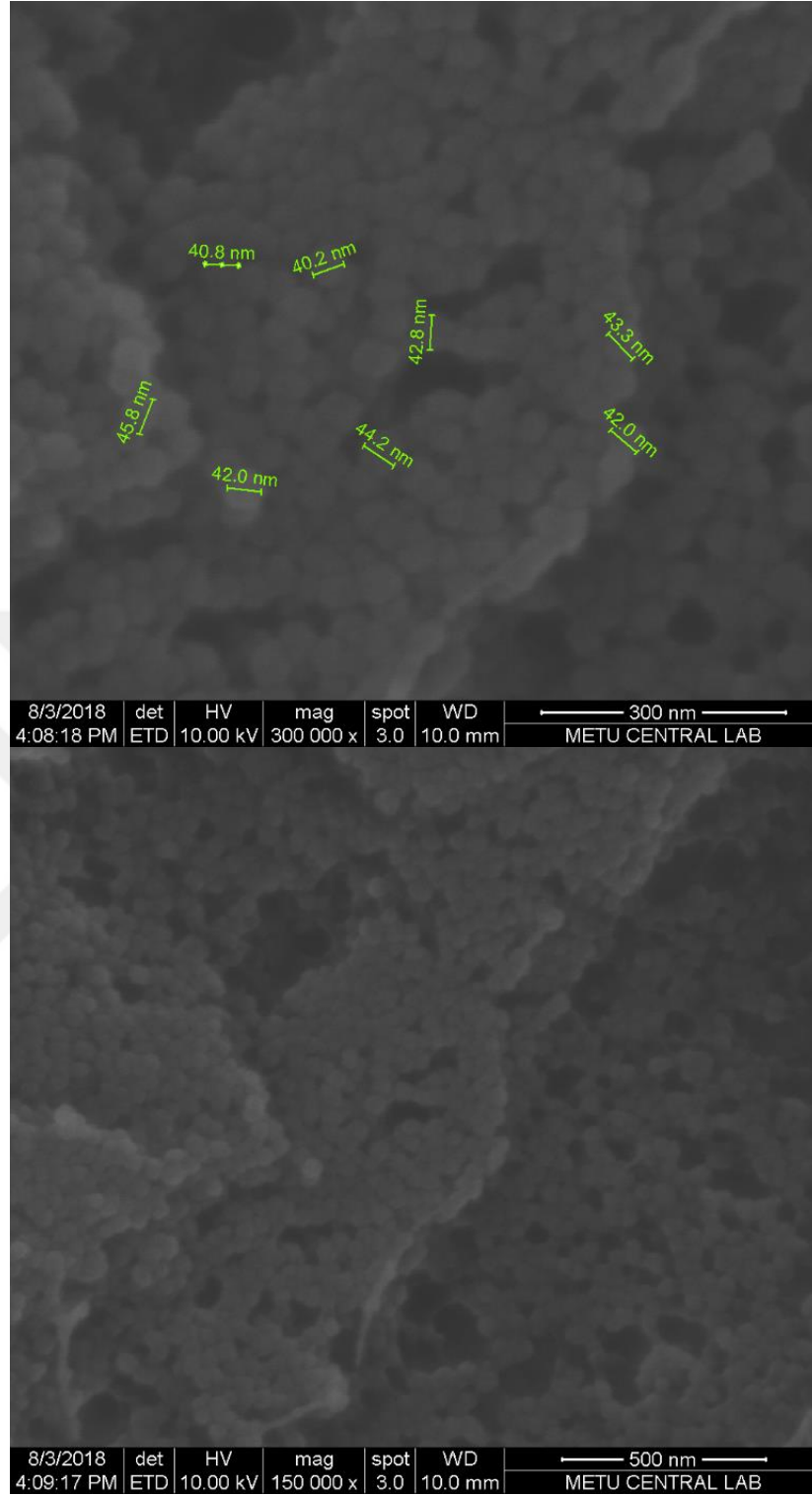
As^{3+}

As^{5+}



Şekil 4.8. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri. (Devam ediyor)

As^{5+}



As^{5+}

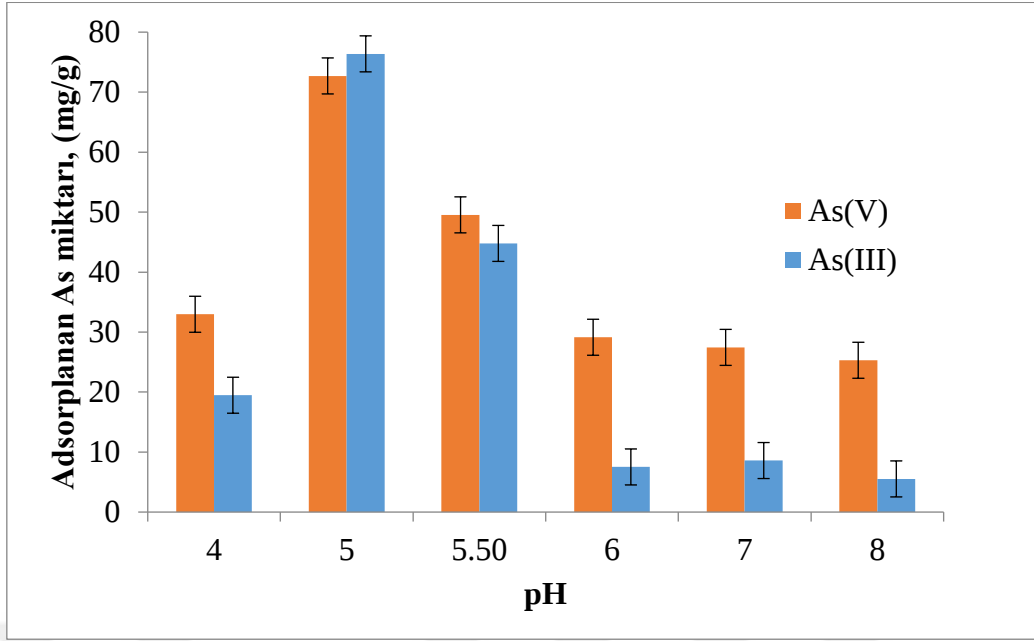
Şekil 4.8. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri.

4.2. Sulu Örneklerden Arsenik İyonlarının Uzaklaştırılması

4.2.1. Arsenik Uzaklaştırılmasına pH'nın Etkisi

Sulu çözeltinin pH'sı, uzaklaştırma çalışmalarında en önemli parametrelerden biridir ve As iyonlarının nanopartiküllere adsorpsiyonunu etkiler. Metal iyonları, pH'ya bağlı olarak spesifik olmayan veya spesifik sorbentlerle uzaklaştırılabilirler. Metal iyonlarının adsorpsiyon süreci genellikle düşük pH değerlerinde gerçekleşme eğiliminde değildir [258]. Çalışmaların bu kısmında pH'nın As^{3+} -IIP, As^{5+} -IIP baskılanmış nanopartiküllere etkisi araştırıldı.

As uzaklaştırma çalışmaları için As^{3+} , As^{5+} , iyonlarının 1.0 mg/ml derişiminde hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır. Standartlaştırılmış asit ve baz (0.1 M HNO_3 ve 0.1 M $NaOH$) çözeltileri kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır. Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi, optimum uzaklaştırma kapasitesi pH değerinde As^{3+} -IIP için 76.4 mg/g nanopartikül ve As^{5+} -IIP için 72.7 mg/g nanopartikül olarak bulunmuştur. pH 5.0 değerinin üstündeki ve altındaki değerde adsorpsiyon kapasitesinde azalma olduğu görülmektedir. Bunun sebebi arsenik iyonun değişen pH değerlerinde yükünün değişmesi şeklinde açıklanabilir. Düşük pH değerlerinde As iyonları yüksüzdür ve daha düşük değerlere gidildiğinde çökme eğilimine girmektedir. Bunun tersi olarak bazik pH değerlerine çıkıldığında As iyonları negatif yüklenmektedir ve MAC fonksiyonel grubuna sahip adsorbent ile olan etkileşimi zayıflamaktadır. Sistein amino asidinin izoelektrik noktası 5.07'dir. Amino asitler izoelektrik noktanın üstünde negatif, altında pozitif yüklü ve izoelektrik pH'da ise yüksüz olarak bulunurlar. Düşük pH değerlerinde arsenik kompleksleri çökme eğiliminde ve pozitif yüklü oldukları için düşük pH değerlerinde bir adsorpsiyon görülmemiştir. MAC monomerinin pH 5 değerinde yüksüz olması sebebiyle As^{3+} ve As^{5+} iyonlarıyla elektrostatik etkileşimi oldukça güçlü olmuştur. As uzaklaştırma verimi bu değerde maksimum olmuştur. Tez kapsamında yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarının tamamı optimum pH olan 5'de gerçekleştirilmiştir.

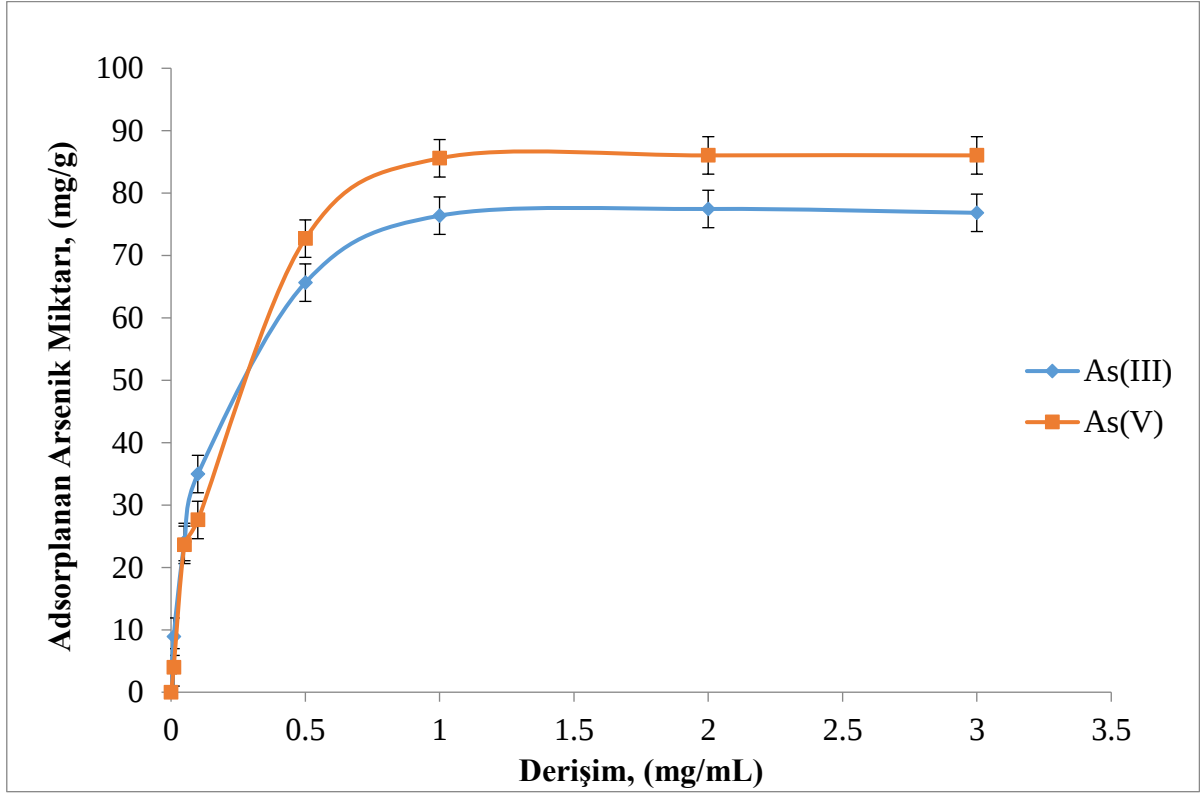


Şekil 4.9. As uzaklaştırılmasına pH'nın etkisi. Deney şartları: Adsorpsiyon zamanı: 2 saat, Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, As derişimi (As^{3+} ve As^{5+}): 1.0 mg/mL, Hacim: 2.0 mL, T: 25°C.

4.2.2. Arsenik Uzaklaştırılmasına As Derişiminin Etkisi

Yeraltı ve atık sularındaki arsenik değerleri oldukça değişkenlik göstermektedir. Bu sebeple değişken As derişimlerinde polimerin uzaklaştırma veriminin taranması oldukça önemlidir. Şekil 4.10'da As başlangıç derişiminin As^{3+} ve As^{5+} iyonlarının uzaklaştırılmasına etkisi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi As^{3+} ve As^{5+} iyonlarının başlangıç derişimi arttıkça As uzaklaştırma verimi de artmakta ve bir süre sonra plato değerine ulaşmaktadır. As uzaklaştırma verimi 1 mg/mL başlangıç derişimine kadar artmakta ve sonra sabit kalmaktadır. 1 mg/mL'lik başlangıç derişimine sahip çözelti için As^{3+} 76.4 mg/g nanopartikül ve As^{5+} için 85.6 mg/g nanopartikül olarak bulunmuştur. Sentezlenen nanopartiküllerin hem As^{3+} hem de As^{5+} etkin bir şekilde uzaklaştırdığı görülmektedir. Grafik verilerinden 1 mg/mL değerinin üstündeki değerlerde uzaklaştırma veriminde anlamlı bir artış olmadığı görülmektedir. Grafik verilerine göre As baskılanmış polimer yüzeyinde As tanıma bölgelerine sahip boşlukların (aktif bölgelerin) artan derişim ile birlikte daha fazla As'yi tanıdığı ve ortamdan uzaklaştırdığı görülürken aktif bölgelerin tamamen dolmasıyla artan derişimin As uzaklaştırılmasına herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Diğer önemli bir parametre de derişim farkının önemli bir sürücü kuvvet olmasıdır ve bunun aktif bölgelerle direk olarak ilişkili olmasıdır. Moleküler baskılama teknolojisinde temel hedef maksimum uzaklaştırmaya

ulaşmak değil seçici olarak saflaştırma ya da uzaklaştırma çalışmasının yapılmasıdır. Tez çalışmaların bundan sonraki örneklerinde optimum derişim olan 1 mg/mL’lik çözeltilerle devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar EPA standartlarıyla da uyumludur. 2001 yılında değişen EPA standartlarına göre içme sularındaki As değeri 0.010 mg/L (10 ppb) olarak revize edilmiştir [10].

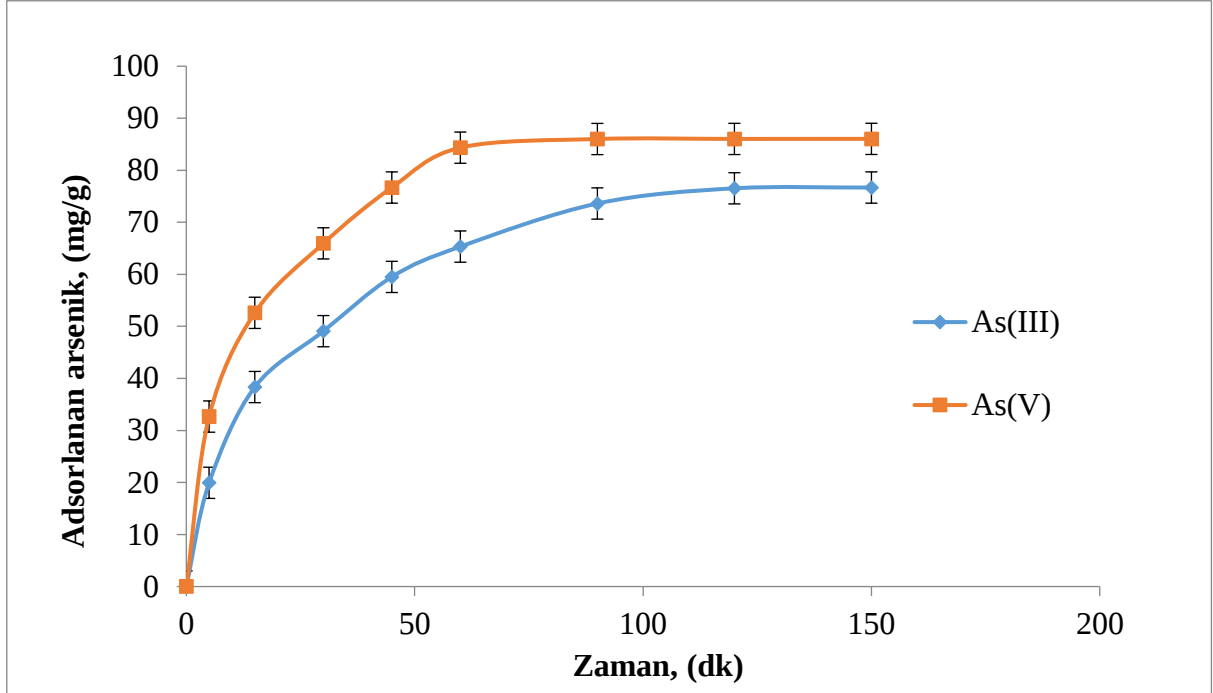


Şekil 4.10. As derişiminin As uzaklaştırılmasına etkisi. Deney şartları: Adsorpsiyon zamanı: 2 saat, Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, pH: 5, Hacim: 2.0 mL, T: 25°C.

4.2.3. Adsorpsiyon Süresinin As Uzaklaştırılması Üzerine Etkisi

Şekil 4.11’de As uzaklaştırılmasının zamana göre değişimi gösterilmiştir. Nanopartiküller oldukça geniş yüzey alanına sahiptir kütle transfer hızları oldukça yüksektir. Yapılan çalışmalara göre As^{3+} ve As^{5+} uzaklaştırılması 60 dakika içinde optimum seviyeye ulaşmaktadır. Klasik kromatografi destek malzemeleri mikrometre boyutuna sahip oldukları için kolon dolgu malzemesi içine difüzyonu ciddi bir zaman almaktadır. Bu sebeple maksimum adsorpsiyon süreleri 120 dakikayı geçebilmektedir. Nanopartiküllerin bu tip dezavantajları yoktur. Bunun yanında moleküler baskılama tekniğinin seçicilik ve süre üzerine oldukça pozitif katkı yaptığıda gözardı edilmemelidir. Moleküler baskılama sonucu sentezlenen destek malzemlerinde hedef moleküle ait özgül boşluklar olması sebebiyle uzaklaştırma süresi kısa

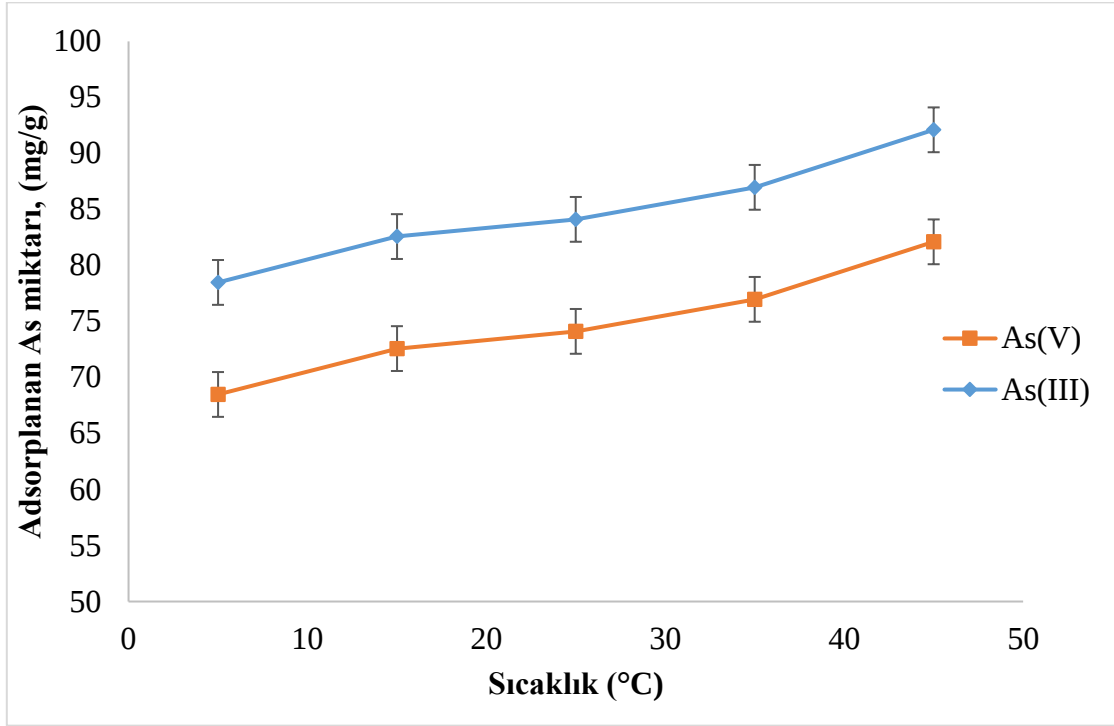
zamanda optimum değere ulaşılmıştır. Çalışmalarda 60 dakikada As^{3+} için 65.3 mg/g polimer ve As^{5+} için 84.3 mg/g polimer değerlerine ulaşılmıştır. 120 dakika sonucunda ise As^{3+} için 76.5 mg/g polimer ve As^{5+} için 86.0 mg/g polimer değerlerine ulaşılmıştır. Görüldüğü gibi adsorpsiyon başladıktan 60 dakika sonra dengeye gelmektedir. Bu dakikadan sonra ortaya çıkan değişiklik dikkate alınmayacak değerlerdedir. Deneysel çalışmalar kapsamında uzaklaştırma çalışmaları 120 dakika boyunca devam etmiştir.



Şekil 4.11. Adsorpsiyon süresinin As uzaklaştırılmasına etkisi. Deney şartları: Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, As derişimi (As^{3+} ve As^{5+}): 1.0 mg/mL, pH: 5, Hacim: 2.0 mL, T: 25°C.

4.2.4. Sıcaklığın As Uzaklaştırılmasına Etkisi

Sıcaklık saflaştırma ve uzaklaştırma çalışmalarında araştırılması gereken önemli bir parametredir. Kolon destek malzemesinin düşük ve yüksek sıcaklıklarda etkin bir şekilde işlev görmesi gerekmektedir. As uzaklaştırma çalışmaları 4-45°C aralığında yapılmıştır (Şekil 4.12). As^{3+} ve As^{5+} uzaklaştırma veriminin 45°C’de optimum değere ulaştığı görülmüştür. Bu sıcaklıkta adsorplanan As^{3+} ve As^{5+} iyonlarının miktarları sırasıyla 82.1 mg/g polimer ve 92.1 mg/g polimer olarak elde edilmiştir. Bu veriler oda sıcaklığında elde edilen verilere oldukça yakındır. Bu sonuçlar ışığında, As iyonları baskılanmış manyetik nanopartiküllerin oda sıcaklığında da etkin bir şekilde uzaklaştırma çalışmalarında kullanılabileceği görülmüştür.



Şekil 4.12. Sıcaklığın As uzaklaştırılmasına etkisi. Deney şartları: Adsorpsiyon zamanı: 2 saat, Kuru nanopartikül miktarı: 15 mg, As derişimi (As^{3+} ve As^{5+}): 1.0 mg/mL, pH: 5, Hacim: 2.0 mL.

4.3. As Uzaklaştırılmasına ait İzotermeler

Adsorpsiyon izotermeleri çözelti ortamındaki türler ile destek malzemesine adsorbe olan türler arasındaki denge durumunu açıklamakta kullanılır. Bir başka ifadeyle adsorbent ile saflaştırılacak yada uzaklaştırılacak tür arasındaki etkileşimi ifade eder. As^{3+} -IIP ve As^{5+} -IIP baskılanmış nanopartikül ve çözelti ortamındaki iyonların etkileşimini karakterize etmek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi, nanopartikülün yüzeyine baskılanan As miktarı ve çözelti ortamında kalan As iyonları miktarında bir denge oluşuncaya kadar devam eder.

Birinci model olan Langmuir modeline göre bağlanan molekül tek bir tabaka şeklinde destek malzemesine bağlanmaktadır ve bağlanan bölgelerin tamamı eş enerjiye sahiptir. Ayrıca Langmuir modeli adsorplanan moleküllerin kendi aralarında herhangi bir etkileşime girmediği prensibine dayanmaktadır.

Sistemin dengeye ulaştığı andaki verilerin uygulanması sonucunda elde edilen doğrusal grafik Langmuir adsorpsiyon izotermi modelinin As baskılanmış nanopartiküllere uygulanabileceğini göstermektedir.

Langmuir adsorpsiyon modeli aşağıda tanımlanmıştır (Eşitlik 4.3)

$$C_{eq}/Q = 1/(Q_L \cdot b) + C_{eq}/Q_L \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte:

Q : As baskılanmış nanopartikül ile uzaklaştırılan As miktarını (mg/g),

C_{eq} çözeltinin denge durmuna geldiğindeki As derişimi (mg/mL),

b Langmuir sabitini (mL/mg)

Q_L adsorpsiyon kapasitesini (mg/g nanopartikül) göstermektedir.

Arsenik adsorpsiyonu için deneysel verilerin lineer grafiğı Şekil 4.13’de verilmiştir.

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinin aksine adsorpsiyon yüzeyinin heterojen yüzey enerjisine sahip olduğunu açıklar. Langmuir adsorpsiyon izotermi tek tabakalı adsorpsiyon modelini açıklarken Freundlich modeli, adsorpsiyonun çok tabakalı olarak gerçekleştiğini açıklar. Bu modele göre birbirine komşu olan aktif bağlanma bölgelerinin birbiriyle etkileştiğı düşünölmektedir. Eşitlik 4.4 Freundlich adsorpsiyon izotermine aittir:

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_F + 1/n \cdot \ln C_{eq} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte:

Q_{eq} : uzaklaştırma miktarını (mg/g nanopartikül),

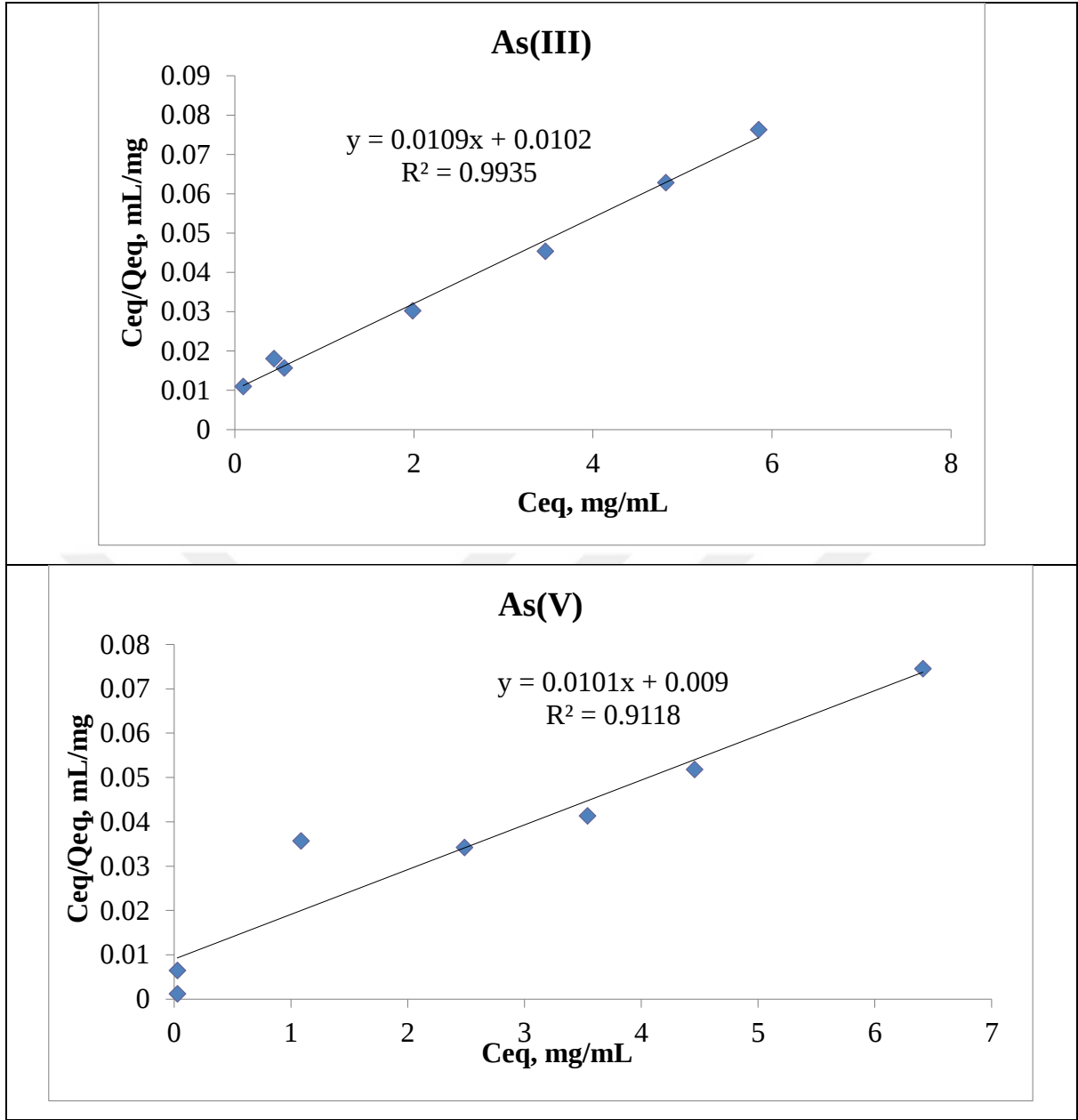
C_{eq} : çözeltideki As derişimini (mg/mL),

Q_F : uzaklaştırma kapasitesini,

$1/n$: ise sistemin heterojenitesini tanımlayan Freundlich sabitini tanımlar.

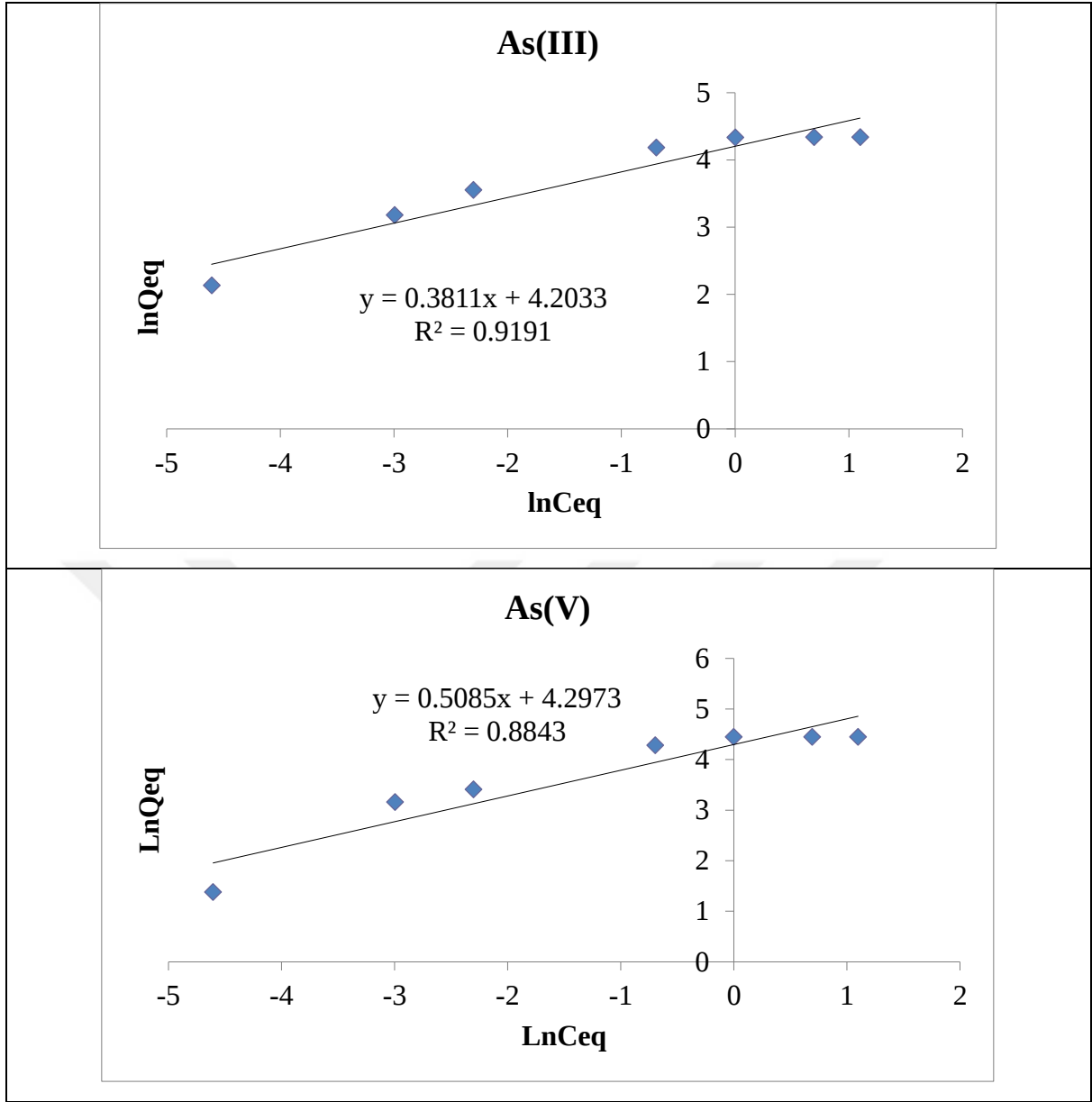
Q_F ve $1/n$ değerleri eşitliğini doğrusal hale getirmek için doğaı logaritması alınır.

$\ln Q_{eq}$ ye karşı $\ln C_{eq}$ grafiğı çizilir ve eşitlik doğrusal hale getirilerek daha kullanışlı veriler elde edilir (Şekil 4.14).



Şekil 4.13. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküller için Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin doğrusal hale getirilmiş grafikleri.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinin doğrusal hale getirilmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen verilen As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküller için sırasıyla 76.7 mg/g nanopartikül ve 86.0 mg/g nanopartikül olarak ölçülmüştür. As^{3+} ve As^{5+} için hesaplanan Langmuir teorik adsorpsiyon verimi ise sırasıyla 91.7 mg/g nanopartikül ve 99.0 mg/g nanopartikül olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerden elde edilen sonuçların hesaplanan Langmuir adsorpsiyon izotermleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0.9935 (As^{3+}) ve 0.9118 (As^{5+}) olarak bulunmuştur. Benzer yaklaşım ile



Şekil 4.14. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküller için Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin doğrusal hale getirilmiş grafikleri.

Freundlich adsorpsiyon izotermelerini ile elde edilen teorik adsorpsiyon verimleri ise 66.9 mg/g nanopartikül ve 73.5 mg/g nanopartikül olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilere göre hesaplanan teorik Freundlich adsorpsiyon miktarları küçük sapmalar olmasına rağmen uyumlu olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayılarını incelediğimizde As^{3+} ve As^{5+} için sırasıyla 0.9191 ve 0.8843 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayıları incelendiğinde As uzaklaştırma çalışmalarının Langmuir adsorpsiyon izoterm modeliyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Hesaplamalara göre korelasyon katsayısı yüksek olan modelin çalışılan sisteme daha uygun olduğu görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde Langmuir adsorpsiyon izoterm modelinin

hazırlanan moleküler baskılanmış sistem için daha uygun olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre baskılama sisteminin tek tabakalı bir adsorpsiyon sistemine sahip olduğu ve bağlanma bölgeleri arasında bir etkileşim olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.5. Langmuir ve Freundlich sabitleri.

Manyetik NPs	Deneysel	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
	q_{ex} mg/g	Q_L mg/g	b mL/mg	R^2	Q_F mg/g	n	R^2
MIP-As(III)	76.68	91.74	1.06	0.9935	66.90	2.62	0.9191
MIP-As(V)	86.03	99.01	0.99	0.9118	73.5	1.97	0.8843

Deneysel olarak elde edilen ve Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine ait kapasiteler grafiksel olarak karşılaştırılmıştır (Şekil 4.15). Şekilden görüldüğü gibi As^{3+} ve As^{5+} verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermi modeliyle uyumlu olduğu görülmektedir.

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik modeller, adsorpsiyon sürecindeki modelleri belirler ve muhtemel hız belirleyen basamak hakkında bilgi verir. Tez kapsamında As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model uygulanmıştır. Yalancı birinci dereceden kinetik model, bağlamanın fiziksel adsorpsiyondan kaynaklandığı temeline dayanır.

Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği doğrusal hale getirildiğinde Eşitlik 4.5'deki şeklini alır:

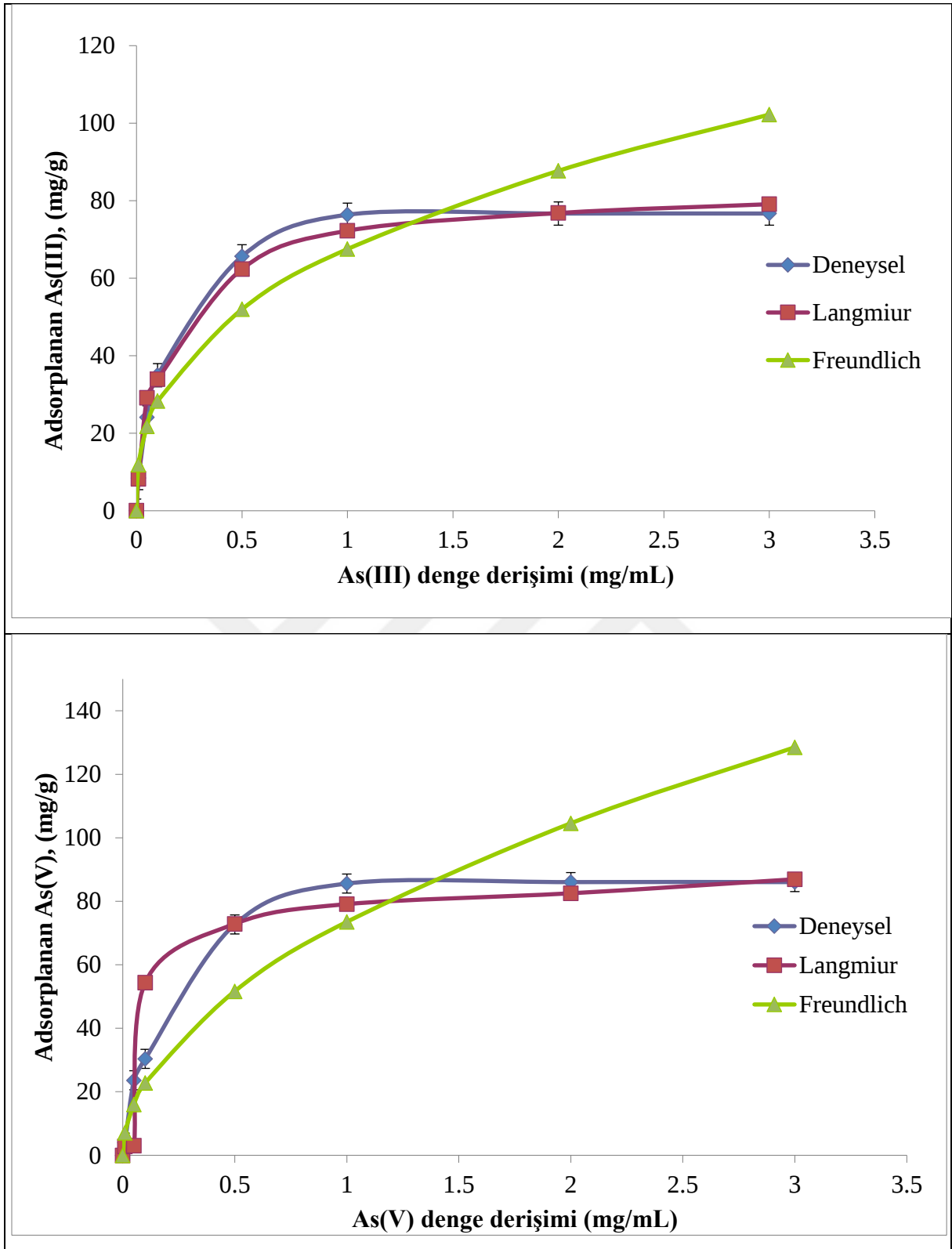
$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - (k_1 t)/2.303 \quad (4.5)$$

Eşitlikte;

k_1 : yalancı-birinci derece adsorpsiyon hız sabitini (dk^{-1}),

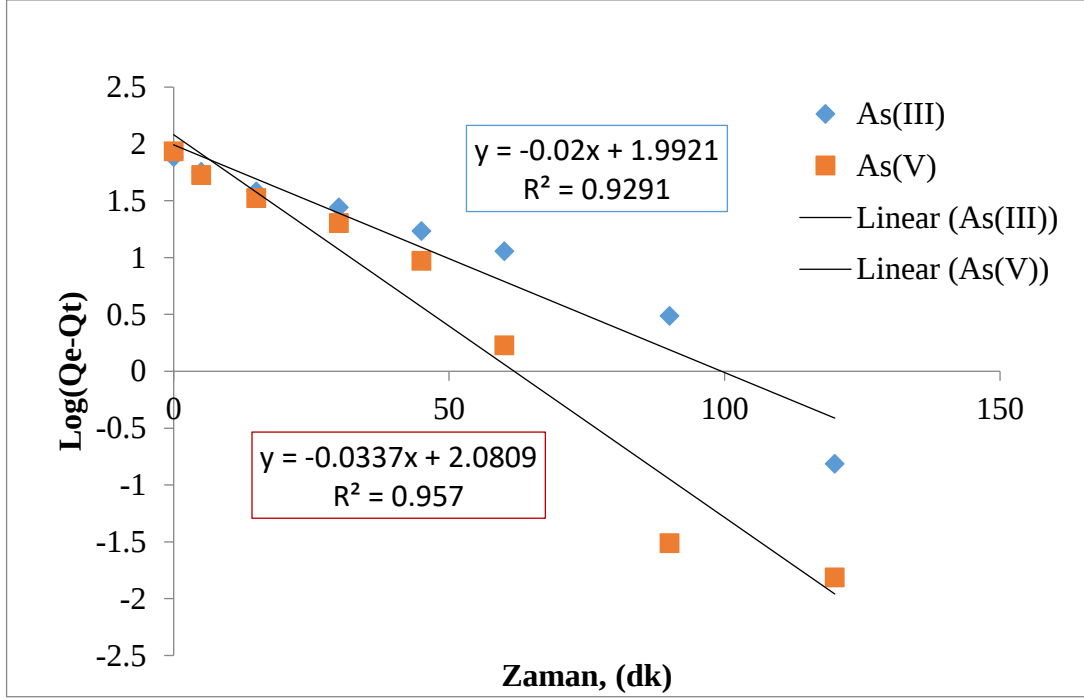
t : zaman (dk)

Q_e ve Q_t : sırasıyla sistemin dengeye ulaştığı ve herhangi bir t anında uzaklaştırılan As iyonu miktarını (mg/g) ifade etmektedir.



şekil 4.15. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait deneysel, Langmiur ve Freundlich adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

$\text{Log}(Q_e - Q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin doğrusallığı yalancı birinci dereceden grafiğin uygulanabilirliğini göstermektedir (Şekil 4.16). Tıpkı Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinde olduğu gibi korelasyon katsayısının yüksekliği sistemin yalancı birinci dereceden yada yalancı ikinci dereceden olduğu hakkında bilgi verir. Korelasyon katsayısı büyük olanın uygun olduğu sonucuna varılır.



Şekil 4.16. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait yalancı birinci dereceden adsorpsiyon grafikleri.

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon modeli adsorpsiyon sürecinin kimyasal adsorpsiyona dayandığını önermektedir. İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiğinin doğrusal hale getirilmesiyle Eşitlik 4.6 elde edilir:

$$(t/Q_t) = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t \quad (4.6)$$

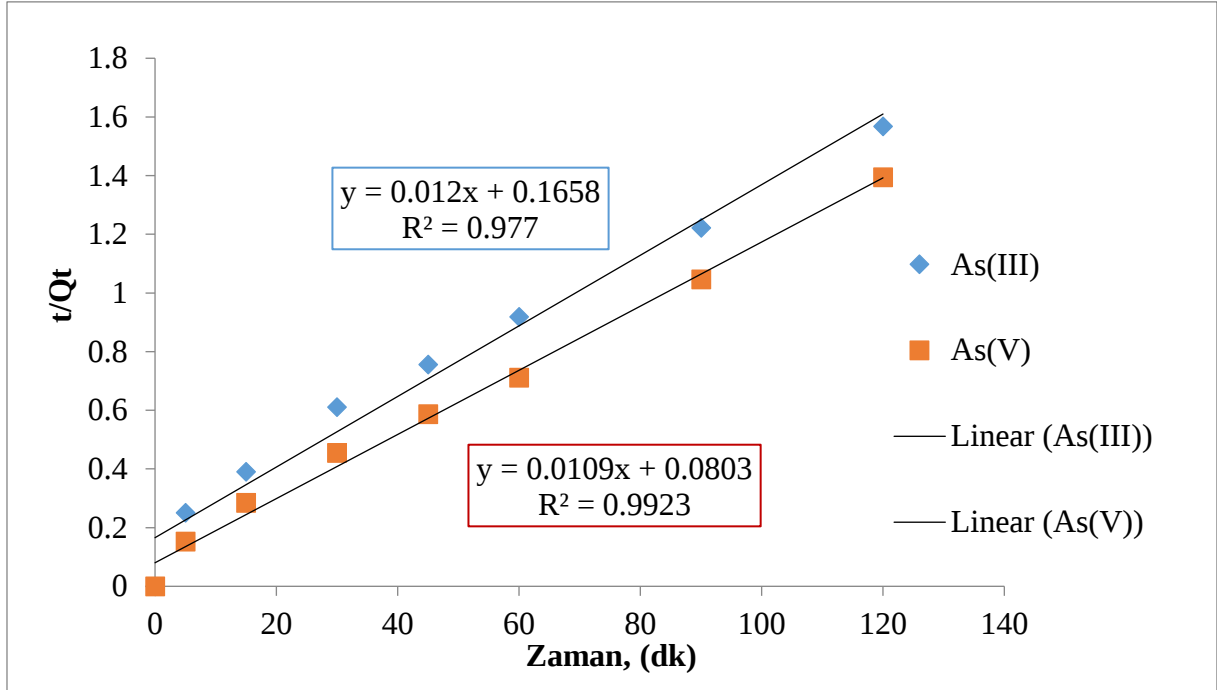
Eşitlikte:

k_2 : yalancı ikinci dereceden hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$),

t : zaman (dk),

Q_e ve Q_t : sırasıyla sistemin dengeye ulaştığı ve herhangi bir t anında uzaklaştırılan As iyonu miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Şekil 4.17’de yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğinin (t/Q_t)’ye karşı t grafiği çizilerek doğrusal hale getirilmiş hali verilmiştir. Q_e değeri doğrunun eğiminden elde edilebilir. Yalancı ikinci dereceden hız sabiti y ekseninin kesim noktasından hesaplanabilir.



Şekil 4.17. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon grafikleri.

Çizelge 4.6’da As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik denge sabitleri verilmiştir. Deneysel verilerle yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller karşılaştırıldığında korelasyon katsayılarına bakarak, As uzaklaştırma sisteminin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğu gözlenmiştir. Ayrıca kinetik verilerle elde edilen denge adsorpsiyon değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür ve bu sonuçta yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğiyle uyumludur. Sonuçlar analiz edildiğinde As baskılanmış nanopartiküllerle As uzaklaştırılmasının kimyasal adsorpsiyon kontrollü yürüdüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.6. As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllere ait yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik denge sabitleri (Denge As derişimi: 1.00 mg/mL).

Manyetik NPs	Deneysel	1. Derece Kinetik			2. Derece Kinetik		
	Qe mg/g	k ₁ (1/dk)	Qe mg/g	R ²	k ₂ g/mg.dk	Qe mg/g	R ²
MIP- As(III)	76.68	4.6x10 ⁻²	7.33	0.9291	1.6x10 ⁻³	83.33	0.9770
MIP- As(V)	86.03	7,7x10 ⁻²	8.01	0.957	1.4x10 ⁻³	91.74	0.9923

4.5. Seçicilik Çalışmaları

Arsenik türleri ve baskılanmış nanopartikül arasındaki etkileşim arsenik ve yarışmacı iyonlar nedeniyle çok bileşenli sistemde karmaşıklaşmaktadır. Böyle bir durumda, tek tip iyonlar için adsorpsiyon kapasitesinde sapmaya neden olan baskılama bölgesinde meydana gelir. Arsenik ve yarışmacı iyon rekabetini önlemek için, çoklu iyon sistemi yerine adsorpsiyon çalışması için tek iyonlu sistem (deiyonize su) sıklıkla kullanılır. Ancak arsenik içeren atık veya doğal su da diğer iyonları içerir. Bu iyonlar, uzaklaştırma verimini değiştiren arsenik adsorpsiyon süreçlerine neden olabilir. Açıktır ki, çok bileşenli sistemlerde uzaklaştırma yapmak ancak çok iyi bir uzaklaştırma verimi gösteren destek malzemesi ile mümkündür. Tez kapsamında As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllerin seçicilik çalışmalarını incelemek için SO_4^{2-} , NO_3^- ve PO_4^{3-} anyonları kullanılmış ve iyonik yarıçapları Çizelge 4.7’de verilmiştir [259]. Anyonik türler iyonik yarıçaplarına göre sıralandığında $As^{3+} > As^{5+} > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > NO_3^-$ olarak bulunmuştur. Çözelti ortamına bütün iyon türleri 1.00 mg/mL derişimde karışımında çözeltiler hazırlanmıştır.

Çizelge 4.7. As^{3+} , As^{5+} ve yarışmacı anyonlara ait iyonik yarıçap değerleri.

İyon türü	Iyonik çap (Angstrom)
As^{3+}	0.580
As^{5+}	0.335
SO_4^{2-}	0.120
NO_3^-	0.104
PO_4^{3-}	0.170

Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’da As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin ve NIP manyetik nanopartiküllerin bağıl seçicilik katsayıları verilmiştir. k baskılanmış manyetik nanopartiküllerin dağılım katsayılarını göstermektedir (k_{dAs} : baskılanmış As^{3+} ve As^{5+} iyonlarının dağılım katsayısı, k_{dAnyon} : yarışmacı anyonlarının dağılım katsayısı). Elde edilen deneysel sonuçlara göre As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin k değerlerinin NIP manyetik nanopartiküllerle kıyaslandığında oldukça büyük olduğu görülmektedir. Bağıl seçicilik k' değerinin bağıl olarak baskılanmış nanopartiküllerde büyük olması seçiciliğin göstergesidir. Deneyden elde edilen hesaplama sonuçlarına göre As^{3+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin As^{5+} ’e göre 5.00 kat, PO_4^{3-} ’e göre 7.27 kat, SO_4^{2-} ’e göre 9.74 kat ve NO_3^- ’e göre 9.62 kat daha seçici olduğu bulunmuştur. Bunun yanında As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin As^{3+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- iyonlarına göre sırasıyla 6.91, 8.29, 9.56 ve 9.92 kat daha seçici olduğu bulunmuştur.

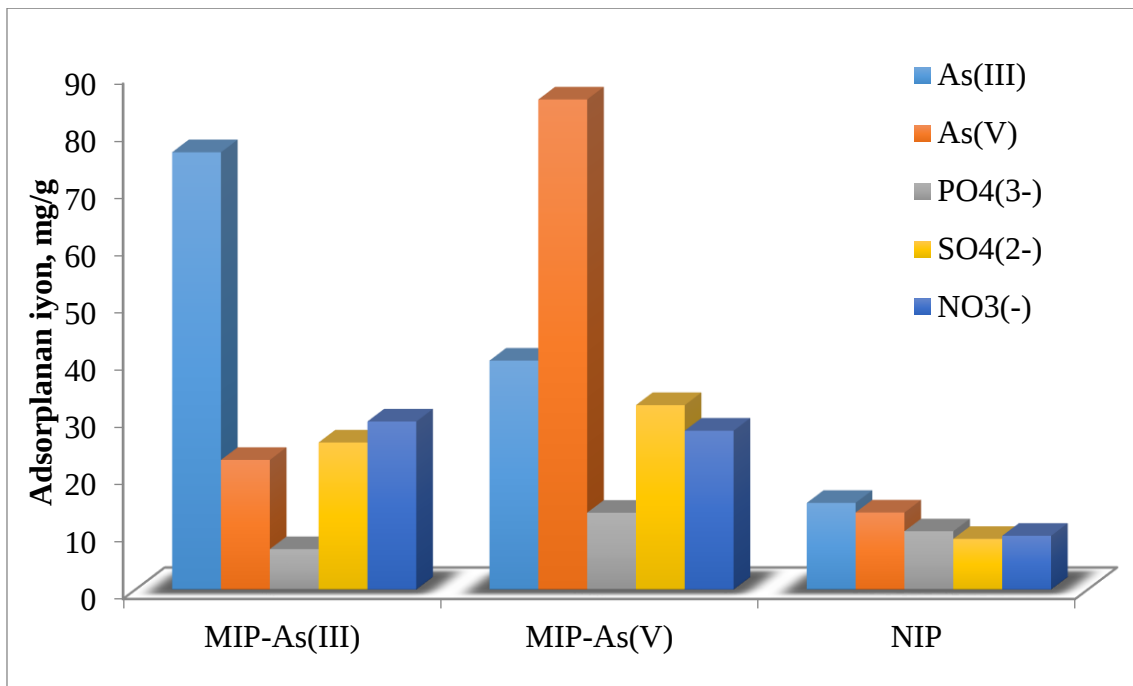
Çizelge 4.8. As^{3+} Baskılanmış nanopartiküllerin bağıl seçicilik katsayıları.

MIP-As(III) Manyetik NPs	MIP	k	NIP	k	k'
As(III)	76.68	-	15.18	-	-
As(V)	22.70	5.65	13.50	1.13	5.00
PO_4^{3-}	7.08	10.83	10.20	1.49	7.27
SO_4^{2-}	25.74	16.65	8.87	1.71	9.74
NO_3^-	29.40	15.49	9.41	1.61	9.62

Çizelge 4.9. As^{5+} Baskılanmış nanopartiküllerin bağıl seçicilik katsayıları.

MIP-As(V) Manyetik NPs	MIP	k	NIP	k	k'
As(V)	86.03	-	15.18	-	-
As(III)	40.03	7.81	13.50	1.13	6.91
PO_4^{3-}	13.46	12.35	10.20	1.49	8.29
SO_4^{2-}	32.26	16.35	8.87	1.71	9.56
NO_3^-	27.80	15.97	9.41	1.61	9.92

Yarışmacı anyonların varlığında baskılanmış manyetik nanopartiküller ile uzaklaştırılan As^{3+} ve As^{5+} miktarları Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Grafik ve çizelge verileri analiz edildiğinde As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin yüksek seçicilik ile baskılanan iyonları uzaklaştırmıştır. NIP manyetik nanopartiküllerin uzaklaştırma verimlerinin kısmen yüksek olduğu görülmekle birlikte iyon seçiciliğinin olmadığı görülmektedir. Tezin önceki kısımlarında da açıklandığı gibi moleküler baskılama teknolojisinde uzaklaştırma verimi değil seçici uzaklaştırma önemlidir. Deneysel sonuçlar, As iyonları baskılanmış nanopartiküllerin As tanıma bölgelerine sahip boşluklar içerdiği ve karmaşık çözelti ortamından As uzaklaştırılmasında başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.18. $As(III)$ ve $As(V)$ baskılanmış manyetik nanopartiküllere adsorplanan As^{3+} , As^{5+} ve yarışmacı anyon miktarları (mg/g). Başlangıç anyon derişimleri: 1 mg/mL. Adsorpsiyon koşulları; Çözelti hacmi: 2 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru nanopartikülün ağırlığı: (As^{3+} -IIP: 0.015 g ve As^{5+} -IIP: 0.015 g).

4.6. Atık Su Örneğinden Uzaklaştırma Çalışmaları

Atık su örneği Ankara yakınındaki organize sanayi bölgesinden alınarak seyreltilmiş nitrik asit çözeltisiyle homojenize edilerek çalışma zamanına kadar +4 °C’de buzdolabında saklanmıştır. Çizelge 4.10’da As^{3+} ve As^{5+} iyonları baskılanmış manyetik nanopartiküllerle ortamda bulunan diğer katyonların uzaklaştırma verimleri gösterilmiştir. Atık su örneğindeki katyonların analizinde ICP-MS cihazı kullanılmıştır. Atık su örneğinde ölçülen As (Toplam arsenik olarak bakılmıştır, $As^{3+} + As^{5+}$) derişimi 24.2 ppb olarak bulunmuştur. Atık su örneği hem As^{3+} ve

As⁵⁺ baskılanmış manyetik nanopartikül ile muamele edilmiş ve % uzaklaştırma verimi hesaplanmıştır. As³⁺ baskılanmış manyetik nanopartikül için %72.7 ve As⁵⁺ baskılanmış manyetik nanopartikül için %90 olarak bulunmuştur. Baskılanmış iki iyon arasındaki % verim farkı As³⁺ iyonunun çalışmalar sırasında yükseltgenmesi ve As⁵⁺ formuna dönmesi sonucu baskılanan polimerin tanınmaması sebebiyle olabilir. As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin atık suda bulunan diğer iyonları uzaklaştırma verimi en düşük %6.2 ve en yüksek %31.8 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin ortamda bulunan iyonlara karşı bir seçiciliğinin olmadığını göstermektedir. Elde edilen veriler MAC monomeri bünyesinde bulunan S-H gruplarının uzaklaştırma da rol almasından dolayı görülmektedir.

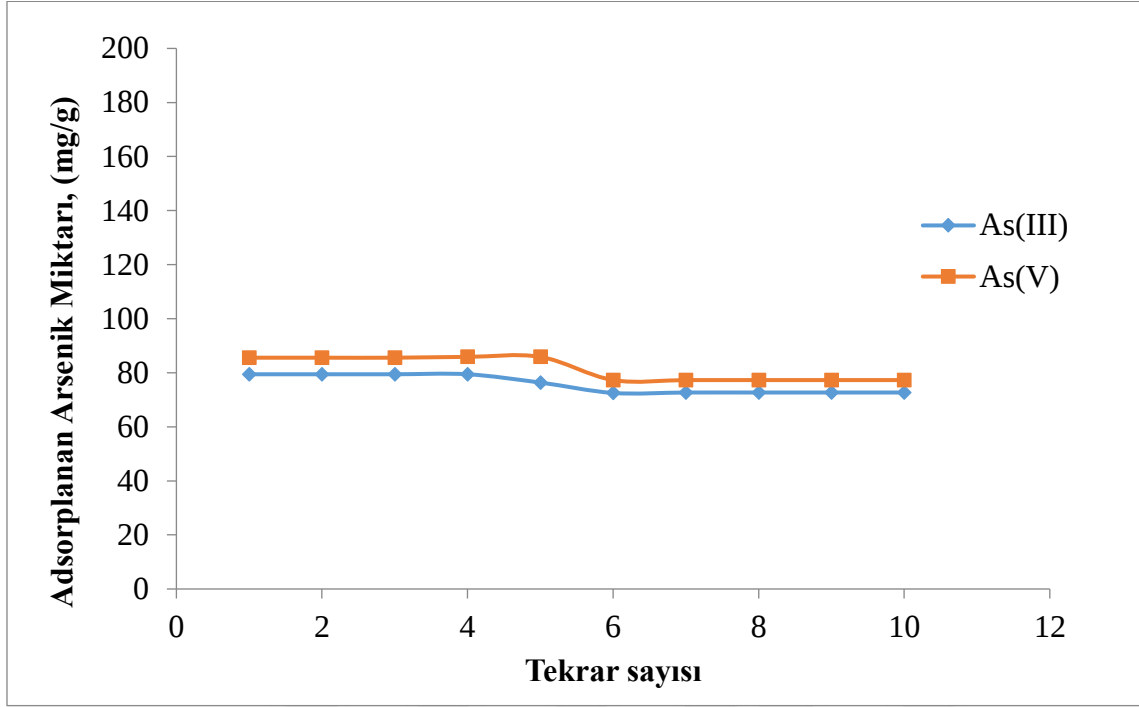
Çizelge 4.10. As³⁺ ve As⁵⁺ baskılanmış manyetik nanopartiküller ile atık sudan As uzaklaştırılması.

İyon Türü	As ³⁺ Baskılanmış manyetik nanopartikül			As ⁵⁺ Baskılanmış manyetik nanopartikül		
	İlk Derişim (ppb)	Uzaklaştırılan İyon miktarı (ppb)	Uzaklaştırma yüzdesi (%)	İlk Derişim (ppb)	Uzaklaştırılan İyon miktarı (ppb)	Uzaklaştırma yüzdesi (%)
As	24.2	17.6	72.7	24.2	22.2	91.7
Li	37	2.3	6.2	37	2	5.4
Al	66.3	5.2	7.8	66.3	4.2	6.3
Hg	7.3	1.2	16.4	7.3	1.6	21.9
Pb	4.2	0.6	14.3	7.3	0.7	9.6
Fe	122.6	15.2	12.4	122.6	16.3	13.3
Zn	78.6	7.2	9.2	78.6	6.2	7.9
Pd	1.2	0.2	16.7	1.2	0.3	25.0
Sn	2.2	0.7	31.8	2.2	0.7	31.8

4.7. As Desorpsiyonu ve Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

As iyonları baskılanmış manyetik nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla 10 döngülük çevrimler yapılmıştır. Her bir adsorpsiyon sonucunda baskılanan As iyonları 50 mM EDTA (pH: 4.0) desorbe edilmiş ve nanopartiküller yeniden kullanılmıştır. Tekrarlanan döngülerde As³⁺ %96 ve As⁵⁺ için %95 oranında uzaklaştırma verimine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.19). As baskılanmış manyetik nanopartiküller için oldukça yüksek

adsorpsiyon-desorpsiyon verimine ulaşılmış ve sonuçlar doğrultusunda sentezlenen baskılanmış nanopartiküllerin tekrar kullanılabileceği görölmüştür.



şekil 4.19. As uzaklaştırılmasına tekrar kullanılabilirliğin etkisi. Deney şartları: Adsorpsiyon zamanı: 2 saat, Kuru nanopartiköl miktarı: 15 mg, As derişimi (As^{3+} ve As^{5+}): 1.0 mg/mL, pH: 5, Hacim: 2.0 mL, T: 25°C.

5. YORUMLAR

- Sentezlenen MAC monomeri, sistein amino asidinin özel koşullar altında polimerleşebilen formundan oluşmaktadır. MAC yapısının uygun bir şekilde sentezlendiğini kontrol etmek için $^1\text{H-NMR}$ ile karakterizasyonu yapılmış ve fonksiyonel monomerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmüştür.
- Tez çalışmaları kapsamında fonksiyonel monomer olarak seçilen N-Metakriloil-(L)-sistein (MAC) monomeri ile As (As^{3+} ve As^{5+}) iyonlarının seçimli olarak uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda hazırlanan MAC-As komplekslerinin karakterizasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir.
- As-MAC kompleksinin oluştuğunu göstermek için Raman Spektrometresi kullanılmıştır. $50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında ölçüm yapılmış, MAC monomerinin yapıya girdiği gösterilmiştir.
- Nanopartiküllerin bağıl yoğunluğu $1.30'$ dur. Bu değer, nanopartikül yapısında magnetit nedeniyle lokal bir manyetik alanın varlığını göstermektedir. Literatür çalışmalarında Fe^{3+} (düşük spin ve yüksek spin kompleksleri) için g faktörü sırasıyla $1.4\text{-}3.1$ ve $2.0\text{-}9.7$ arasında bulunmuştur. Bu çalışmada As^{3+} -IIP için 2.189 , As^{5+} -IIP için 2.206 , NIP için 2.154 bulunmuştur.
- Bu manyetik alanın değeri, çıkarılacak katıların akış hızının, partikül büyüklüğünün ve manyetik duyarlılığının bir fonksiyonudur. Literatürde, bu uygulamanın çeşitli uygulamalar için 8 kG ila 20 kG arasında değiştiği bulunmuştur, bu nedenle bu çalışmada sunulan nanopartiküller, manyetik separatör yardımıyla kullanılabileceklerdir.
- Sentezlenen partiküllerin çapları NIP için 55.26 nm , As^{3+} -IIP için 44.71 nm ve As^{5+} -IIP için 43.53 nm olarak bulunmuştur. Sentezlenen partiküllerin polidispersite indeksleri ise $0.057\text{-}0.142$ olarak bulunmuş ve bu sonuçlar ışığında nanopartiküllerin oldukça dar boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Dar boyut dağılımı yalnızca kolon dolgu malzemeleri için değil aynı zaman da manyetik nanopartiküller için de oldukça önemli bir parametredir. Dar boyut dağılımına sahip partiküllerin manyetik alan altındaki davranışları da benzer olmaktadır.
- Nanopartiküllerin zeta potansiyeli zamanla bir araya gelmeleri (topaklaşma) hakkında oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Sentezlenen nanopartiküllerin zeta potansiyel değerleri negatif bulunmuş ve topaklanma eğiliminde olmadıkları sonucuna varılmıştır.

- Kromatografik saflaştırma ya da uzaklaştırma çalışmalarında geniş yüzey alanı etkileşim yüzeyini oldukça artırmakta ve düşük kütle transfer sınırlaması oluşturmaktadır. Bunun sonucu olarak çok yüksek adsorpsiyon kapasitelerine çıkmak mümkün olmaktadır. Ayrıca yüksek yüzey alanı etkileşim yüzeyinin geniş olmasına ve hızlı bir şekilde uzaklaştırma işleminin gerçekleşmesini sağlamaktadır.
- Elementel analiz çalışmalarıyla yapıya giren fonksiyonel monomer MAC'ın varlığı araştırılmıştır. Yapılan elementel ölçümler sonucunda yapıya fonksiyonel monomerin girdiği görülmektedir. Yapıdaki azot elementinin polimerik yapının bir parçası olduğu ancak arsenik etkileşiminde herhangi bir fonksiyonunun olmadığı düşünülmektedir. Arsenik etkileşiminin kükürt üzerinden olduğu düşünülmektedir.
- SEM fotoğraflarından, sentezlenen iyon baskılanmış manyetik nanopartiküllerin küresel simetriye sahip olduğu görülmektedir. Sentezlenen nanopartiküllerin ortalama boyutlarının yaklaşık 40-60 nm aralığında olduğu ve eş boyutlu olduğu görülmektedir.
- As uzaklaştırma çalışmaları için As^{3+} , As^{5+} , iyonlarının 1.0 mg/mL derişiminde hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır. Standartlaştırılmış asit ve baz (0.1 M HNO_3 ve 0.1 M $NaOH$) çözeltileri kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır. Optimum uzaklaştırma kapasitesi pH değerinde As^{3+} -IIP için 85.6 mg/s nanopartikül ve As^{5+} -IIP için 76.4 olarak bulunmuştur. pH 5 değerinin üstündeki ve altındaki değerde adsorpsiyon kapasitesinde azalma olduğu görülmektedir. Tez kapsamında yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarının tamamı optimum pH olan 5'de gerçekleştirilmiştir.
- As uzaklaştırma verimi 1 mg/mL başlangıç derişimine kadar artmakta ve sonra sabit kalmaktadır. 1 mg/mL'lik başlangıç derişimine sahip çözelti için As^{3+} 85.6 mg/g nanopartikül ve As^{5+} için 76.4 mg/g nanopartikül olarak bulunmuştur. Sentezlenen nanopartiküllerin hem As^{3+} hemde As^{5+} etkin bir şekilde uzaklaştırdığı görülmektedir. Grafik verilerinden 1 mg/mL değerinin üstündeki değerlerde uzaklaştırma veriminde anlamlı bir artış olmadığı görülmektedir. Grafik verilerine göre As baskılanmış polimer yüzeyinde As tanıma bölgelerine sahip boşlukların (aktif bölgelerin) artan derişim ile birlikte daha fazla As'yi tanıdığı ve ortamdan uzaklaştırdığı görülürken aktif bölgelerin tamamen dolmasıyla artan derişimin As uzaklaştırmasına herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.
- Yapılan çalışmalara göre As^{3+} ve As^{5+} uzaklaştırılması 30 dakika içinde optimum seviyeye ulaşmaktadır. Çalışmalarda 30 dakikada As^{3+} için 71.6 mg/g polimer ve As^{5+} için 81.6 mg/g polimer değerlerine ulaşılmıştır. 120 dakika sonucunda ise As^{3+} için 74.1

mg/g polimer ve As^{5+} için 81.6 mg/g polimer değerlerine ulaşılmıştır. Görüldüğü gibi adsorpsiyon başladıktan 30 dakika sonra dengeye gelmektedir. Bu dakikadan sonra ortaya çıkan değişiklik dikkate alınmayacak değerlerdedir. Deneysel çalışmalar kapsamında uzaklaştırma çalışmaları 120 dakika boyunca devam etmiştir.

- As uzaklaştırma çalışmaları 4-45°C aralığında yapılmıştır. As^{3+} ve As^{5+} uzaklaştırma veriminin 45°C'de optimum degree ulaştığı görülmüştür. Elde edilen veriler As^{3+} ve As^{5+} iyonları için 82.1 mg/g polimer ve 92.1 mg/g polimer olarak elde edilmiştir. Bu veriler oda sıcaklığında elde edilen verilere oldukça yakındır. Bu sonuçlar ışığında As iyonları baskılanmış manyetik nanopartiküller oda sıcaklığında da etkin bir şekilde uzaklaştırma çalışmalarında kullanılabilecektir.
- Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerinin doğrusal hale getirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen verilen As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküller için sırasıyla 76.7 mg/g nanopartikül ve 86.0 mg/g nanopartikül olarak ölçülmüştür. As^{3+} ve As^{5+} için hesaplanan Langmuir teorik adsorpsiyon verimi ise sırasıyla 91.7 mg/g nanopartikül ve 99.0 mg/g nanopartikül olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerden elde edilen sonuçların hesaplanan Langmuir adsorpsiyon izotermleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.
- Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla 0.9935 (As^{3+}) ve 0.9118 (As^{5+}) olarak bulunmuştur. Benzer yaklaşım ile Freundlich adsorpsiyon izotermi ile elde edilen teorik adsorpsiyon verimleri ise 66.9 mg/g nanopartikül ve 73.5 mg/g nanopartikül olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilere göre hesaplanan teorik Freundlich adsorpsiyon miktarları küçük sapmalar olmasına rağmen uyumlu olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayılarını incelediğimizde As^{3+} ve As^{5+} için sırasıyla 0.9191 ve 0.8843 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayıları incelendiğinde As uzaklaştırma çalışmalarının Langmuir adsorpsiyon izoterm modeliyle uyumlu olduğu görülmektedir.
- Deneysel verilerle yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller karşılaştırıldığında korelasyon katsayılarına bakarak, As uzaklaştırma sisteminin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğu gözlenmiştir. Ayrıca kinetik verilerle elde edilen denge adsorpsiyon değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür ve bu sonuçta yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğiyle uyumludur. Sonuçlar analiz edildiğinde As baskılanmış nanopartiküllerle As uzaklaştırılmasının kimyasal adsorpsiyon kontrollü yürüdüğünü göstermektedir.

- Tez kapsamında As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış nanopartiküllerin seçicilik çalışmalarını incelemek için SO_4^{2-} , NO_3^- ve PO_4^{3-} , anyonları kullanılmıştır. Deneyden elde edilen hesaplama sonuçlarına göre As^{3+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin As^{5+} 'e göre 5.00 kat, PO_4^{3-} 'e göre 7.27 kat, SO_4^{2-} 'e göre 9.74 kat ve NO_3^- 'e göre 9.62 kat daha seçici olduğu bulunmuştur. Bunun yanında As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartiküllerin As^{3+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- iyonlarına göre sırasıyla 6.91, 8.29, 9.56 ve 9.92 kat daha seçici olduğu bulunmuştur. Deneysel sonuçlar, As iyonları baskılanmış nanopartiküllerin As tanıma bölgelerine sahip boşluklar içerdiği ve karmaşık çözelti ortamından As uzaklaştırılmasında başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir.
- Atık su örneği hem As^{3+} ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartikül ile muamele edilmiş ve % uzaklaştırma verimi hesaplanmıştır. As^{3+} baskılanmış manyetik nanopartikül için %72.7 ve As^{5+} baskılanmış manyetik nanopartikül için %90 olarak bulunmuştur. Baskılanmış iki iyon arasındaki % verim farkı As^{3+} iyonunun çalışmalar sırasında yükseltgenmesi ve As^{5+} formuna dönmesi sonucu baskılanan polimerin tanınamaması sebebiyle olabilir. As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin atık suda bulunan diğer iyonları uzaklaştırma verimi en düşük %6.2 ve en yüksek %31.8 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar As baskılanmış manyetik nanopartiküllerin ortamda bulunan iyonlara karşı bir seçiciliğinin olmadığını göstermektedir.
- Doktora tez çalışmaları boyunca As tanıma bölgelerine sahip manyetik nanopartiküller hazırlanmış ve As uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar ışığında hazırlanan nanopartiküllerin, atık sularından arseniğin seçici olarak etkin bir şekilde uzaklaştırma işleminde kullanılacağını göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Vance, D.B., Arsenic-chemical behavior and treatment, National Environmental Journal 5(3), 1995.
- [2] Fowler, B.A., Biological and environmental effects of arsenic, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1983.
- [3] Henke, K.R., Arsenic Environmental Chemistry. Health Threats and Waste Treatment, , UK: John Wiley and Sons, Ltd. Publication, West Sussex, 2009.
- [4] International-Programme-on-Chemical-Safety. 1968. 1968 Evaluations of some pesticide residues in food. Available: <http://www.inchem.org/> [accessed 2017].
- [5] Frankenberger, W.T., Environmental Chemistry of Arsenic., Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [6] Ui, J., Industrial pollution in Japan, United Nations University Press, Tokyo, 1992.
- [7] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Arsenic, GA: U.S. Department of health and human services public health service, Atlanta, 2005.
- [8] Cullen, W.R., Reimer, K.J., Arsenic speciation in the environment, Chemical Reviews 89(4), 713-764, 1989.
- [9] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Arsenic toxicity treatment and management, 2000, http://www.atsdr.cdc.gov/csem/arsenic/treatment_management.html.
- [10] Environmental Protection Agency, Chromated Copper Arsenate (CCA), 2008. <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/>.
- [11] Ratnaike, R.N., Acute and chronic arsenic toxicity, Postgraduate Medical Journal 79(933), 391-396, 2003.
- [12] Lasky, T., Sun, W., Kadry, A., Hoffman, M.K., Mean total arsenic concentrations in chicken 1989-2000 and estimated exposures for consumers of chicken, Environmental Health Perspectives, 112(1), 18-21, 2004.
- [13] Han, F.X., Kingery, W.L., Selim, H.M., Gerard, P.D., Cox, M.S., Oldham, J.L., Arsenic solubility and distribution in poultry waste and long-term amended soil, Science of the Total Environment, 320(1), 51-61, 2004.

- [14] Dean, J.R., Ebdon, L., Foulkes, M.E., Crews, H.M., Massey, R.C., Determination of the growth promoter, 4-hydroxy-3-nitrophenyl-arsonic acid in chicken tissue by coupled high-performance liquid-chromatography inductively-coupled plasma mass spectrometry,, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9(5): 615-618, 1994.
- [15] Hileman, B., Arsenic in chicken production, *Chemical & Engineering News*, 85(15), 34-35, 2007.
- [16] Yao, L.X., Li, G.L., Dang, Z., He, Z.H., Zhou, C.M., Yang, B.M., Arsenic speciation in turnip as affected by application of chicken manure bearing roxarsone and its metabolites, *Plant and Soil*, 316(1-2): 117-124. 2009.
- [17] Federal Drug Administration, FDA-2009-P-0594 Citizen Petition at Notice and Comment, 2013.
- [18] Loebenstein, J.R., The Materials Flow of Arsenic in the United States. U.S. Bureau of Mines Information Circular 9382. (eds: US-Department-of-the-Interior), 1994.
- [19] Gomez-Caminero, A., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D.R., Moore, M., Ng, J.C., Aitio, A., Becking, G., *Environmental Health Criteria 224: Arsenic and arsenic compounds second edition*, World Health Organization, Geneva, 2001.
- [20] Jones, F.T., A broad view of arsenic, *Poultry Science* 86(1), 2-14, 2007.
- [21] Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., Wapstra, A.H., The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties, *Nuclear Physics A*, 729(1), 3-128, 2003.
- [22] Miessler, G., Tarr, D., *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 2000.
- [23] Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, L.R., Danielsson, H., Muntau, Van leeuwen, H., Lobinski, R., Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches,, *Pure and Applied Chemistry* 72(8): 1453-1470, 2000.
- [24] Nordberg, M., Duffus, J.H., Templeton, D.M., Glossary of terms used in toxicokinetics, *Pure and Applied Chemistry*, 76(5), 1033-1082. 2004.
- [25] Rael, L.T., Ayala-Fierro, F., Bar-Or, R., Carter, D.E., Barber, D.S., Interaction of arsine with hemoglobin in arsine-induced hemolysis, *Toxicological Sciences*, 90(1), 142-148, 2006.

- [26] Higashikawa, Y., Kazui, Y., Suzuki, S., Ohtsuru, O., Arsenic speciation of arsine-exposed blood samples by high-performance liquid chromatography-, inductively coupled plasma mass Spectrometry and as-adduct, a possible indicator of AsH₃ exposure, *Journal, of Analytical Toxicology* 32(5): 344-348, 2008.
- [27] Calvert, J.B., Arsenic, 2004, <http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/arsenic.htm>.
- [28] Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B., Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry, *Ground Water*, 38(4), 589-604, 2000.
- [29] Bissen, M., Frimmel, F.H., Arsenic - a review. - Part 1: Occurrence, toxicity,, speciation, mobility, *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 31(1), 9-18, 2003.
- [30] Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, Vol. 17, 517-568, 2002.
- [31] Environmental Protection Agency, Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water. (US Environmental-Protection-Agency, ed), 2002.
- [32] Lai, M., Klein-Schwartz, W., Pharm, D., Rodgers, G., Abrams, J., Haber, D., Bronstein, A., Wruk, K., 2005 Annual report of the American association of poison control centers' national poisoning and exposure database, *Clinical Toxicology*, 44, 803-932, 2006.
- [33] Vahter, M., Concha, G., Nermell, B., Factors influencing arsenic methylation in humans, *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine*, 13(1), 173-184, 2000.
- [34] Finkelman, R.B., Trace elements in coal - Environmental and health significance, *Biological Trace Element Research*, 67(3), 197-204, 1999.
- [35] National-Research-Council, Arsenic in Drinking Water, National Academy Press, Washington, 1999.
- [36] EFSA. 2009. EFSA assesses arsenic in food. Available: <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/contam091022.htm> [accessed 2017].
- [37] Segura, M., Madrid, Y., Camara, C., Evaluation of atomic fluorescence and atomic absorption spectrometric techniques for the determination of arsenic in wine and beer by direct hydride generation sample introduction, *Royal Society Chemistry*, 131-135, 1999.
- [38] Institute-of-medicine, Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc, National Academy Press, Washington D.C, 2001.

- [39] Benramdane, L., Accominotti, M., Fanton, L., Malicier, D., Vallon, J.J., Arsenic speciation in human organs following fatal arsenic trioxide poisoning - A case report, *Clinical Chemistry*, 45(2), 301-306, 1999.
- [40] Vahter, M., What are the chemical forms of arsenic in urine, and what can they tell us about exposure, *Clinical Chemistry*, 40(5), 679-680, 1994.
- [41] Le, X.C., Lu, X.F., Ma, M.S., Cullen, W.R., Aposhian, H.V., Zheng, B.S., Speciation of key arsenic metabolic intermediates in human urine, *Analytical Chemistry*, 72(21), 5172-5177, 2000.
- [42] Van Hulle, M., Zhang, C., Schotte, B., Mees, L., Vanhaecke, F., Vanholder, R., Zhang, X.R., Cornelis, R., Identification of some arsenic species in human urine and blood after ingestion of Chinese seaweed *Laminaria*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19(1), 58-64, 2004.
- [43] Hughes, M.F., Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, *Toxicology Letters*, 133(1), 1-16, 2002.
- [44] Klaassen, C., Cassarett & Doull's Toxicology 6th ed., McGraw-Hill Professional, 2001.
- [45] Concha, G., Vogler, G., Nermell, B., Vahter, M., Low-level arsenic excretion in breast milk of native Andean women exposed to high levels of arsenic in the drinking water, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 71(1), 42-46, 1998.
- [46] Yuan, C., Lu, X., Oro, N., Wang, Z., Xia, Y., Wade, T.J., Mumford, J., Le, X.C., Arsenic speciation analysis in human saliva, *Clinical Chemistry*, 2007.
- [47] ATSDR. 2000. Arsenic toxicity treatment and management. Available: http://www.atsdr.cdc.gov/csem/arsenic/treatment_management.html [accessed 2017].
- [48] Kitchin, K.T., Ahmad, S., Oxidative stress as a possible mode of action for arsenic carcinogenesis, *Toxicology Letters*, 3-13, 2003.
- [49] Uede, K., Furukawa, F., Skin manifestations in acute arsenic poisoning from the Wakayama curry-poisoning incident, *British Journal of Dermatology*, 149(4), 757-762, 2003.
- [50] Tseng, C.H., Chong, C.K., Tseng, C.P., Hsueh, Y.M., Chiou, H.Y., Tseng, C.C., Chen, C.J., Long-term arsenic exposure and ischemic heart disease in arseniasis-hyperendemic villages in Taiwan, *Toxicology Letter*, 15-21, 2003.

- [51] Smith, A.H., Lingas, E.O., Rahman, M., Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, *Bulletin of the World Health Organization* 78(9), 1093-1103, 2000.
- [52] Hopenhayn-Rich, C., Browning, S.R., Hertz-Picciotto, I., Ferreccio, C., Peralta, C., Gibb, H., Chronic arsenic exposure and risk of infant mortality in two areas of Chile, *Environmental Health Perspectives*, 108(7), 667-673, 2000.
- [53] Ahmad, S.A., Sayed, S.U., Barua, S., Khan, M.H., Jalil, A., Hadi, S.A., Talukder, H.K., Arsenic in drinking water and pregnancy outcomes, *Environmental Health Perspectives* 109(6), 629-631, 2001.
- [54] Williams, D.R., Taylor, D.M., Trace elements medicine and chelation therapy, RSC Publishing, Cambridge, 1995.
- [55] Kalia, K., Flora, S.J.S., Strategies for safe and effective therapeutic measures for chronic arsenic and lead poisoning, *Journal of Occupational Health*, 47(1), 1-21, 2005.
- [56] Ritsema, R., Van Heerde, E., Determination of total arsenic in urine by hydride AAS after UV-digestion, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 358(7-8), 838-843, 1997.
- [57] Jarrett, J.M., Jones, R.L., Caldwell, K.L., Verdon, C.P., Total urine arsenic measurements using inductively coupled plasma mass spectrometry with a dynamic reaction cell, *Atomic Spectroscopy*, 28(4), 113-122, 2007.
- [58] Caldwell, K.L., Jones, R.L., Verdon, C.P., Jarrett, J.M., Caudil, S.P., Osterloh, J.D., Levels of urinary total and speciated arsenic in the US population: National Health and Nutrition Examination Survey 2003-2004, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 19(1): 59-68, 2009.
- [59] B'Hymer, C., Caruso, J.A., Arsenic and its speciation analysis using high performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1045(1-2), 1-13, 2004.
- [60] Brima, E.I., Jenkins, R.O., Haris, P.I., Understanding arsenic metabolism through spectroscopic determination of arsenic in human urine, *Spectroscopy-an International Journal*, 20(3), 125-151, 2006.
- [61] Zhang, X.R., Cornelis, R., deKimpe, J., Mees, L., Speciation of toxicologically important arsenic species in human serum by liquid chromatography hydride generation atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(11), 1075-1079, 1996.

- [62] Anderson, S.L., Pergantis, S.A., Sequential hydride generation/pneumatic nebulisation inductively coupled plasma mass spectrometry for the fractionation of arsenic and selenium species, *Talanta*, 60(4), 821-830, 2003.
- [63] Vieira, M.A., Grinberg, P., Bobeda, C.R.R., Reyes, M.N.M., Campos, R.C., Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: A review, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 64(6), 459-476, 2009.
- [64] Skoog, D.A., Holler, F., Nieman, T.A., Principles of instrumental analysis, Harcourt Brace & Company Orlando, 1998.
- [65] Heilier, J.F., Buchet, J.P., Haufried, V., Lison, D., Comparison of atomic absorption and fluorescence spectroscopic methods for the routine determination of urinary arsenic, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 78(1), 51-59, 2005.
- [66] Mahony, J.O., Nolan, K., Smyth, M.R., Mizaikoff, B., Molecularly imprinted polymers—potential and challenges in analytical chemistry, *Analytica Chimica Acta*, 534 (1), 31, 2005.
- [67] Turiel, E., Martin-Esteban, A., Molecularly imprinted polymers: towards highly selective stationary phase in liquid chromatography and capillary electrophoresis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 (8), 1876, 2004.
- [68] Haginaka, J., Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379 (3), 332, 2004.
- [69] Sellergren, B., Direct drug determination by selective sample enrichment on an imprinted polymer, *Analytical Chemistry*, 66 (9), 1578, 1994.
- [70] Wulff, G., Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers, *Chemical Reviews*, 102 (1), 1, 2002.
- [71] Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., Molecularly imprinted polymers for drug delivery, *Journal of Chromatography B*, 804 (1), 231, 2004.
- [72] Haupt, K., Mosbach, K., Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors, *Chemical Reviews*, 100 (7), 2495, 2000.
- [73] Surugiu, L., Danielsson, B., Ye, L., Mosbach, K., Haupt, K., Chemiluminescence imaging ELISA using an imprinted polymers as the recognition element instead of an antibody, *Analytical Chemistry*, 73 (3), 487, 2001.

- [74] Kryscio, D.R., Peppas, N.A., Critical review and perspective of macromolecularly imprinted polymers, *Acta Biomater*, 8, 461-473, 2012.
- [75] Mosbach, K., Mosbach, R., Entrapment of Enzymes and Microorganisms in Synthetic Cross-Linked Polymers and Their Application in Column Techniques, *Acta Chem Scand*, 20, 2807-2810, 1966.
- [76] Wulff G., Sarhan A., The Use of Polymers with Enzyme-Analogous Structures for Resolution of Racemates, *Angewandte Chemie International Edition*, 11, 341-341, 1972.
- [77] Wulff, G., Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates - a Way Towards Artificial Antibodies, *Angewandte Chemie International Edition*, 34, 1812-1832, 1995.
- [78] Fischer, E., Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme, *Chemische Berichte*, 27, 2985-2993, 1894.
- [79] Shea, K. J., Dougherty, T. K., Molecular recognition on synthetic amorphous surfaces. The influence of functional group positioning on the effectiveness of molecular recognition, *Journal of the American Chemical Society*, 108 (5), 1091-1093, 1986.
- [80] Rao, S.V.R., Raju, M.V.L.N., Panda, A.K., Reddy, M.R., Sunflower seed meal as a substitute for soybean meal in commercial broiler chicken diets, *British Poultry Science*, 47 (5), 592-598, 2006.
- [81] Mayes, A.G., Mosbach, K., Molecularly imprinted polymers: useful materials for analytical chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 16(6):321-332, 1997.
- [82] Wulff, G., Vietmeier, J., Poll, H.G., Enzyme-analogue built polymers. 22. Influence of the nature of the crosslinking agent on the performance of imprinted polymers in racemic resolution. *Die Makromolekulare Chemie*, vol.188, issue.4, pp, Basel, 731-740, 1987.
- [83] Cormack, P.A.G., Mosbach, K., Molecular imprinting: recent developments and the road ahead, *Reactive and Functional Polymers*, 41(1-3), 115-124, 1999.
- [84] Yavuz, H., Say, R., Denizli, A., Iron removal from human plasma based on molecular recognition using imprinted beads, *Materials Science and Engineering: C*, 25(4), 521-528, 2005.
- [85] Andaç, M., Say, R., Denizli, A., Molecular recognition based cadmium removal from human plasma, *Journal of Chromatography B*, 811, 119-126, 2004.

- [86] Ersöz, A., Say, R., Denizli, A., Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns, *Analytica Chimica Acta*, 502, 91-97, 2004.
- [87] Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T., Denizli, A., Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads, *Analytica Chimica Acta*, 480, 251-258, 2003.
- [88] Say, R., Yılmaz, N., Denizli, A., Removal of heavy metal ions using the fungus *penicillium canescens*, *Adsorption Science Technology*, 21(7), 643-650, 2003.
- [89] Chronakis, I.S., Milosevic, B., Frenot, A., Ye, L., Generation of molecular recognition sites in electrospun polymer nanofibers via molecular imprinting, *Macromolecules*, 39 (1), 357, 2006.
- [90] Yang, H.H., Zhang, S.Q., Tan, F., Zhuang, Z.X., Wang, X.R., Surface molecularly imprinted nanowires for biorecognition, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (5), 1378, 2005.
- [91] Xie, C.G., Zhang, Z.P., Wang, D.P., Guan, G.J., Gao, D.M., Liu, J.H., Surface molecular self-assembly strategy for TNT imprinting of polymer nanowire/nanotube arrays, *Analytical Chemistry*, 78 (24), 8339, 2006.
- [92] Tokonami, S., Hiroshi, S., Tsutomu, N., Review: Micro- and nanosized molecularly imprinted polymers for high-throughput analytical applications, *Analytica Chimica Acta* 641, 7–13, 2009.
- [93] Poma, A., Anthony, P., Turner F., Piletsky, S.A., Advances in the manufacture of MIP nanoparticles, *Trends in Biotechnology*, vol. 28, no. 12, 2010.
- [94] Guijian, G., Liu, B., Wang, Z., Zhang, Z., Imprinting of Molecular Recognition Sites on Nanostructures and Its Applications in Chemosensors, *Sensors*, 8, 8291-8320, 2008.
- [95] Chipasa, K.B., Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system, *Waste Manage*, 23, 135–143, 2003.
- [96] Feng, D., Aldrich, C., Tan, H., Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange, *Minerals Engineering*, 13, 623–642, 2000.
- [97] Sirkar, K.K., Membranes, Phase Interfaces, and Separations: Novel Techniques and Membranes-An Overview, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 5250–5266, 2008.

- [98] Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Minerals Engineering*, 15, 139–155, 2002.
- [99] Chen, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and purification technology*, 38 ,11–41, 2004.
- [100] Srivastava, N.K., Majumder, C.B., Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 1–8, 2008.
- [101] Haginaka, J., Recent progresses in protein-based chiral stationary phases for enantioseparations in liquid chromatography, *Journal of Chromatography B*, 866, 3–13, 2008.
- [102] Beltran, A., Borrull, F., Marcé, R.M., Cormack, P.A.G., Molecularly-imprinted polymers: useful sorbents for selective extractions, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1363–1375, 2010..
- [103] Hart, B.R., Rush, D.J., Shea, K.J., Discrimination between enantiomers of structurally related molecules: Separation of benzodiazepines by molecularly imprinted polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 460–465, 2000.
- [104] Sellergren, B., Karmalkar, R.N., Shea, K.J., Enantioselective ester hydrolysis catalyzed by imprinted polymers, *The Journal of Organic Chemistry*, 65, 4009–4027, 2000.
- [105] Alexander, C., Davidson, L., Hayes, W., Imprinted polymers: artificial molecular recognition materials with applications in synthesis and catalysis, *Tetrahedron*, 59 ,2025–2057, 2003.
- [106] Nishide, H., Deguchi, J., Tsuchida, E., Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly (vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template, *Chemistry Letters*, 169–174, 1976.
- [107] Takagishi, T., Klotz I.M., Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages, *Biopolymers*, 483–491, 11, 1972.
- [108] Rao, T.P., Daniel, S., Gladis, J.M., Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE), *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23 ,28–35, 2004.
- [109] Rao, T.P., Kala, R., Daniel, S., Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics, *Analytica Chimica Acta*, 578, 105–116, 2006.

- [110] Mafu, L.D., Msagati, T.A.M., Mamba, B.B., Ion-imprinted polymers for environmental monitoring of inorganic pollutants: synthesis, characterization, and applications, *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 790–802, 2013.
- [111] Wu, X., Molecular imprinting for anion recognition in aqueous media, *Microchimica Acta*, 176, 23–47, 2012.
- [112] Saatçılar, Ö., Satiroglu, N., Say, R., Bektas, S., Denizli, A., A. Binding behavior of Fe. 3+ ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications, *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3520–3528, 2006.
- [113] Lopes Pinheiro, S.C., Descalzo, A.B., Raimundo, I.M., Orellana, G., Moreno-Bondi, M.C., Fluorescent ion-imprinted polymers for selective Cu(II) optosensing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 3253–3260, 2012.
- [114] Andaç, M., Özyapı, E., Senel, S., Say, R., Denizli, A., Ion-selective imprinted beads for aluminum removal from aqueous solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 1780-1786, 2006.
- [115] Özkara, S., Say, R., Andaç, C., Denizli, A., An Ion-Imprinted Monolith for in. Vitro Removal of Iron out of Human Plasma with Beta Thalassemia, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 7849–7856, 2008.
- [116] Özkara, S., Andaç, M., Karakoç, V., Say, R., Denizli, A., Ion-imprinted PHEMA based monolith for the removal of Fe³⁺ ions from aqueous solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 1829–1836, 2011.
- [117] Rammika, M., Darko, G., Torto, N., Incorporation of Ni (II)-dimethylglyoxime ion-imprinted polymer into electrospun polysulphone nanofibre for the determination of Ni (II) ions from aqueous samples, *Water SA*, 37, 539–546, 2011.
- [118] Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson, L.I., Ansell, R.J., Kirsch, N., Nicholls, I.A., O'Mahony, J., Whitcombe, M.J., Molecular imprinting science and technology: A survey of the literature for the years up to and including, *Journal of Molecular Recognition*, 19, 106–180, 2006.
- [119] Segatelli, M.G., Santos, V.S., Presotto, A.B.T., Yoshida, I.V.P., Tarley, C.R.T., Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole), *Reactive and Functional Polymers*, 70, 325–333, 2010.

- [120] Alizadeh, T., Ganjali, M.R., Zare, M., Application of an Hg²⁺ selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions, *Analytica Chimica Acta*, 689, 52–59, 2011.
- [121] Ganjali, M.R., Alizadeh, T., Azimi, F., Larjani, B., Faridbod, F., Norouzi, P., Copper nano-composite potentiometric sensor, *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 5200–5208, 2011.
- [122] Ng, S.M., Narayanaswamy, R., Demonstration of a simple, economical and practical technique utilising an imprinted polymer for metal ion sensing, *Microchimica Acta*, 169, 303–311, 2010.
- [123] Baghel, A., Boopathi, M., Singh, B., Pandey, P., Mahato, T.H., Gutch, P.K., Sekhar, K., Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 3326–3334, 2007.
- [124] Singh, D.K., Mishra, S., Synthesis and characterization of Fe(III)-ion imprinted polymer for recovery of Fe(III) from water samples, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 69, 767–772, 2010.
- [125] Andac, M., Mirel, S., Senel, S., Say, R., Ersoz, A., Denizli, A., Ion-imprinted beads for molecular recognition based mercury removal from human serum, *International Journal of Biological Macromolecules*, 40, 159–166, 2007.
- [126] Birlik, E., Ersöz, A., Açikkalp, E., Denizli, A., Say, R., Cr (III)-imprinted polymeric beads: Sorption and preconcentration studies, *Journal of Hazardous Materials*, 140, 110–116, 2007.
- [127] Candan, N., Tüzmen, N., Andac, M., Andac, C.A., Say, R., Denizli, A., Cadmium removal out of human plasma using ion-imprinted beads in a magnetic column, *Materials Science and Engineering: C*, 29, 144–152, 2009.
- [128] Demiralay, E.Ç., Andac, M., Say, R., Alsancak, G., Denizli, A., Nickel(II)-imprinted monolithic columns for selective nickel recognition, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 3704–3714, 2010.
- [129] Godlewska-Z_ylkiewicz, B., Zambrzycka, E., Les'niewska, B., Wilczewska, A.Z., Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allyl acetoacetate complex, *Talanta* 89, 352–359, 2012.

- [130] Firouzzare, M., Wang, Q., Synthesis and characterization of a high selective mercury(II)-imprinted polymer. using novel aminothiols monomer, *Talanta*, 101, 261–266, 2012.
- [131] Walas, S., Tobiasz, A., Gawin, M., Trzewik, B., Strojny, M., Mrowiec, H., Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen-Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper, *Talanta*, 76, 96–101, 2008.
- [132] Tobiasz, A., Walas, S., Trzewik, B., Grzybek, P., Zaitz, M.M., Gawin, M., Mrowiec, H., Cu(II)-Imprinted Styrene-Divinylbenzene Beads as a New Sorbent for Flow Injection-Flame Atomic Absorption Determination of Copper, *Microchemical Journal*, 93, 87–92, 2009.
- [133] James, D., Gladis, J.M., Pandey, A.K., Naidu, G.R.K., Prasada Rao, T., Design of two-dimensional biomimetic uranyl optrode and its application to the analysis of natural waters, *Talanta*, 74, 1420–1427, 2008.
- [134] Chauvin, A.-S., Bünzli, J.-C.G., Bochud, F., Scopelliti, R., Froidevaux, P., Use of Dipicolinate-Based Complexes for Producing Ion-Imprinted Polystyrene Resins for the Extraction of Yttrium-90 and Heavy Lanthanide Cations, in *Chemistry A European Journal*, 12, 6852–6864, 2006.
- [135] Otero-Román, J., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, P., Martín-Esteban, A., Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support, *Microchemical Journal*, 93, 225–231, 2009.
- [136] Wu, H.-G., Ju, X.-J., Xie, R., Liu, Y.-M., Deng, J.-G., Niu, C.H., Chu, L.-Y., A novel ion-imprinted hydrogel for recognition of potassium ions with rapid response, *Polymers for Advanced Technologies*, 22, 1389–1394, 2011.
- [137] Okay, O., Macroporous copolymer networks. Review article, *Progress in Polymer Science*, 25, 711–779, 2000.
- [138] Kala, R. Biju, V.M., Rao, T.P., Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium(III) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers, *Analytica Chimica Acta*, 549, 51–58, 2005.
- [139] Li, T., Wu, L., Chen, S., Li, H., Xu, X., A Simple Scheme for Grafting an Ion-Imprinted Layer onto the Surface of Poly(propylene) Fibers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 2166–2172, 2011.

- [140] Randhawa, M., Gartner, I., Becker, C., Student, J., Chai, M., Mueller, A., Imprinted polymers for water purification, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3321–3326, 2007.
- [141] Ashraf, S., Cluley, A., Mercado, C., Mueller, A., Imprinted polymers for the removal of heavy metal ions from water, *Water Science & Technology*, 64, 1325, 2011.
- [142] Shamsipur, M., Fasihi, J., Ashtari, K., Grafting of ion-imprinted polymers on the surface of silica gel particles through covalently surface-bound initiators: a selective sorbent for uranyl ion, *Analytical Chemistry*, 79, 7116–7123, 2007.
- [143] Dam, A.H., Kim, D., Metal ion-imprinted polymer microspheres derived from copper methacrylate for selective separation of heavy metal ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 14–24, 2008.
- [144] Rammika, M., Darko, G., Torto, N., Optimal synthesis of a Ni (II)-dimethylglyoxime ion-imprinted polymer for the enrichment of Ni (II) ions in water, soil and mine tailing samples, *Water SA*, 38, 261–268, 2012.
- [145] Gladis, J.M., Rao, T.P., Effect of porogen type on the synthesis of uranium ion imprinted polymer materials for the preconcentration/separation of traces of uranium, *Microchimica Acta*, 146, 251–258, 2004.
- [146] Kempe, H., Kempe, M., Molecularly Imprinted Polymers, in: J. Tulla-Puche, F. Albericio (Eds.), *The Power of Functional Resins in Organic Synthesis*, Wiley, 2008, pp. 15–44.
- [147] Daniel, S., Prabhakara Rao, P., Prasada Rao, T., Investigation of different polymerization methods on the analytical performance of palladium(II) ion imprinted polymer materials, *Analytica Chimica Acta*, 536, 197–206, 2005.
- [148] Dam, H.A. , Kim, D., Behavior of Surface-Imprinted Core–Shell-Type Polymethacrylate Microspheres, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 5679–5685, 2009.
- [149] Otero-Romaní, J., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P., Martin-Esteban, A., Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater, *Analytica Chimica Acta*, 630, 1–9, 2008.
- [150] Tobiasz, A., Walas, S., Landowska, L., Konefał-Góral, J., Improvement of copper FAAS determination conditions via preconcentration procedure with the use of salicylaldoxime complex trapped in polymer matrix, *Talanta*, 96, 82–88, 2012.

- [151] Gawin, M., Konefal, J., Trzewik, B., S Walas,. A., Tobiasz, Mrowiec, H., Witek, E., Preparation of a new Cd(II)-imprinted polymer and its application to determination of cadmium(II) via flow-injectionflame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 80, 1305–1310, 2010..
- [152] Hoai, N.T., D Yoo,.-K., Kim, D., Batch and column separation characteristics of copper-imprinted porous polymer micro-beads synthesized by a direct imprinting method, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 462–467, 2010.
- [153] Jiang, Y. , Kim, D., Effect of solvent/monomer feed ratio on the structure and adsorption properties of Cu²⁺-imprinted microporous polymer particles, *Chemical Engineering Journal*, 166, 435–444, 2011.
- [154] Hoai, N.T., Kim, D., Synthesis, structure, and selective separation behavior of copper-imprinted. microporous polymethacrylate beads, *American Institute of Chemical Engineers*, 55, 3248–3254, 2009.
- [155] Arshady, R., Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey, *Colloid and Polymer Science*, 270, 717–732, 1992.
- [156] Büyüktiryaki, S., Say, R., Ersoz, A., Birlik, E., Denizli, A., Selective preconcentration of thorium in the presence of UO₂²⁺, Ce³⁺ and La³⁺ using Th (IV)-imprinted polymer, *Talanta*, 67, 640–645, 2005.
- [157] Shamsipur, M., Besharati-Seidani, A., Synthesis of a novel nanostruc- tured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recog- nition of copper (II) ions in aqueous media, *Reactive and Functional Polymers*, 71, 131–139, 2011.
- [158] Fasihi, J., Ammari Alahyari, S., Shamsipur,M., Sharghi, H., Charkhi, A., Adsorption of uranyl ion onto an anthraquinone based ion-imprinted copolymer, *Reactive and Functional Polymers*, 71, 803–808, 2011.
- [159] Shamsipur, M., Besharati-Seidani, A., Fasihi, J., Sharghi, H., Synthesis and characterization of novel ion-imprinted polymeric nanoparticles for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions, *Talanta*, 83, 674–681, 2010.
- [160] Alizadeh, T., Amjadi, S., Preparation of nano-sized Pb²⁺ imprinted polymer and its application as the chemical interface of an electrochemical sensor for toxiclead determination in different real samples, *Journal of Hazardous Materials*, 190, 451–459, 2011.

- [161] Behbahani, M., Taghizadeh, M., Bagheri, A., Hosseini, H., Salarian, M., Tootoonchi, A., A nanostructured ion-imprinted polymer for the selective extraction and preconcentration of ultra-trace quantities of nickel ions, *Microchimica Acta*, 178, 429–437, 2012.
- [162] Sadeghi, S., Mofrad, A.A., Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions, *Reactive and Functional Polymers*, 67, 966–976, 2007.
- [163] Singh, D.K., Mishra, S., Synthesis and characterization of Hg (II)-ion-imprinted polymer: kinetic and isotherm studies, *Desalination*, 257, 177–183, 2010.
- [164] Metilda, P., Gladis, J.M., Venkateswaran, G., Prasada Rao, T., Investigation of the role of chelating ligand in the synthesis of ion-imprinted polymeric resins on the selective enrichment of uranium(VI), *Analytica Chimica Acta*, 587, 263–271, 2007.
- [165] Arbab-Zavar, M.H., Chamsaz, M., Zohuri, G., Darroudi, A., Synthesis and characterization of nano-pore thallium (III) ion-imprinted polymer as a new sorbent for separation and preconcentration of thallium, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 38–43, 2011.
- [166] Ahmadi, S.J., Noori-Kalkhoran, O., Shirvani-Arani, S., Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO₂²⁺) ions, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 193–197, 2010.
- [167] Singh, D.K., Mishra, S., Synthesis of a new Cu(II)-ion imprinted polymer for solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), *Chromatographia*, 70, 1539–1545, 2009.
- [168] Bhaskarapillai, A., Chandra, S., Sevilimedu, N.V., Sellergren, B., Theoretical investigations of the experimentally observed selectivity of a cobalt imprinted polymer, *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 558–562, 2009.
- [169] Farmany, A., Mortazavi, S. S., Mahdavi, H., Ultrasound-assisted synthesis of Fe₃O₄/SiO₂ core/shell with enhanced adsorption capacity for diazinon removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 75–80, 2016.
- [170] Gavaskar, A., Tatar, L., Condit, W., Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation (No. CR-05-007-ENV). USA: Naval Facilities Engineering Service Center, 2005.

- [171] Grieger, K. D., Fjordbøge, A., Hartmann, N. B., Eriksson, E., Bjerg, P. L., & Baun, A., Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(3), 165–183, 2010.
- [172] Hu, J., Lo, I. M. C., Chen, G., Removal of Cr (VI) by magnetite. *Water Science and Technology*, 50(12), 139–146, 2004.
- [173] Hu, J., Chen, G., & Lo, I. M., Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39(18), 4528–4536, 2005.
- [174] Hu, J., Lo, I. M., & Chen, G., Fast removal and recovery of Cr (VI) using surface-modified jacobsite (MnFe_2O_4) nanoparticles. *Langmuir*, 21(24), 11173–11179, 2005.
- [175] Li, L., Fan, M., Brown, R. C., Van Leeuwen, J., Wang, J., Wang, W., et al., Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(5), 405–431, 2006.
- [176] Li, X. Q., Elliott, D. W., & Zhang, W. X., Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31(4), 111–122, 2006.
- [177] Lu, Y., Yu, J., & Cheng, S., Magnetic composite of Fe_3O_4 and activated carbon as an adsorbent for separation of trace Sr (II) from radioactive wastewater. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303(3), 2371–2377, 2015.
- [178] Lu, X., Deng, S., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., & Yu, G., Adsorption behavior and mechanism of perfluorooctane sulfonate on nanosized inorganic oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 474, 199–205, 2016.
- [179] Roth, H. C., Schwaminger, S. P., Schindler, M., Wagner, F. E., & Berensmeier, S., Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nanoparticles: A model based study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 81–89, 2015.
- [180] Roto, R., Yusran, Y., & Kuncaka, A., Magnetic adsorbent of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chlorauric ion adsorption. *Applied Surface Science*, 377, 30–36, 2016.

- [181] Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., & Zuo, L., Tailoring size and structural distortion of Fe₃O₄ nanoparticles for the purification of contaminated water. *Bioresource Technology*, 100(18), 4139–4146, 2009.
- [182] Tratnyek, P. G., & Johnson, R. L., Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 1(2), 44–48, 2006.
- [183] Turcu, R., Socoliuc, V., Craciunescu, I., Petran, A., Paulus, A., Franzreb, M., et al., Magnetic microgels, a promising candidate for enhanced magnetic adsorbent particles in bioseparation: Synthesis, physicochemical characterization, and separation, performance. *Soft Matter*, 11(5), 1008–1018, 2015.
- [184] Wana, Y., Chindaduang, A., Tumcharern, G., Phromyothin, D., Porntheerapat, S., Nukeaw, J., Efficiency of SPIONs functionalized with polyethyleneglycol bis (amine) for heavy metal removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 414, 32–37, 2016.
- [185] Yantasee, W., Warner, C. L., Sangvanich, T., Addleman, R. S., Carter, T. G., Wiacek, R. J., Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol function-alized superparamagnetic nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 41(14), 5114–5119, 2007.
- [186] Al-Hobaib, A. S., Al-Sheetan, K. M., & El Mir, L., Effect of iron oxide nanoparticles on the performance of polyamide membrane for ground water purification. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 107–110, 2016.
- [187] Bagheripour, E., Moghadassi, A. R., Hosseini, S. M., & Nemati, M., Fabrication and characterization of novel mixed matrix polyethersulfone nanofiltration membrane modified by iron-nickel oxide nanoparticles. *Journal of Membrane Science and Research*, 2(1), 14–19, 2016.
- [188] Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Salehi, E., Khadivi, M. A., Moradian, R., Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu(II) removal from water. *Journal of Membrane Science*, 415, 250–259, 2012.
- [189] Ghaemi, N., Madaeni, S. S., Daraei, P., Rajabi, H., Zinadini, S., Alizadeh, A., Polyethersulfone membrane enhanced with iron oxide nanoparticles for copper removal from water: Application of new functionalized Fe₃O₄ nanoparticles., *Chemical Engineering Journal*, 263, 101–112, 2015.

- [190] Mukherjee, M., De, S., Reduction of microbial contamination from drink-ing water using an iron oxide nanoparticle-impregnated ultrafiltration mixedmatrix membrane: Preparation, characterization and antimicrobial properties., *Environmental Science: Water Research & Technology*, 1(2), 204–217, 2015.
- [191] Ng, Q. H., Lim, J. K., Ahmad, A. L., Ooi, B. S., & Low, S. C., Magnetic nanoparticles augmented composite membranes in removal of organic foulant through magnetic actuation. *Journal of Membrane Science*, 493, 134–146, 2015.
- [192] Sabbatini, P., Yrazu, F., Rossi, F., Thern, G., Marajofsky, A., de Cortalezzi, M. F., Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenicremoval. *Water Research*, 44(19), 5702–5712, 2010.
- [193] Yao, P., Choo, K. H., & Kim, M. H., A hybridized photocatalysis–microfiltration system with iron oxide-coated membranes for the removal of natural organic matter in water treatment: Effects of iron oxide layers and colloids. *Water Research*, 43(17), 4238–4248, 2009.
- [194] Kodama, R. H., Magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1), 359–372, 1999.
- [195] Teja, A. S., Koh, P. Y., Synthesis, properties, and applications of magnetic ironoxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55(1), 22–45, 2009.
- [196] Silva, A. K. A., Di Corato, R., Gazeau, F., Pellegrino, T., Wilhelm, C., Magnetophoresis at the nanoscale: Tracking the magnetic targeting efficiency of nanovectors, *Nanomedicine*, 7(11), 1713–1727, 2012.
- [197] Socoliuc, V., Vékás, L., & Turcu, R. Magnetically induced phase condensationin an aqueous dispersion of magnetic nanogels, *Soft Matter*, 9(11), 3098–3105, 2013.
- [198] Tombácz, E., Turcu, R., Socoliuc, V., Vékás, L. Magnetic iron oxide nanoparti-cles: Recent trends in design and synthesis of magnetoresponsive nanosystems, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 468(3), 442–453, 2015.
- [199] Akbarzadeh, A., Samiei, M., Davaran, S. Magnetic nanoparticles: Preparation, physical properties, and applications in biomedicine, *Nanoscale Research Letters*, 7, 7–144, 2012.
- [200] Hajba, L., Guttman, A. The use of magnetic nanoparticles in cancer ther-anostics: Toward handheld diagnostic devices, *Biotechnology Advances*, 34(4), 354–361, 2016.

- [201] Laurent, S., Bridot, J. L., Elst, L. V., Muller, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Future Medicinal Chemistry*, 2(3), 427–449, 2010.
- [202] Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J., Couvreur, P. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications, *Chemical Reviews*, 112(11), 5818–5878, 2012.
- [203] Tran, N., Webster, T. J. Magnetic nanoparticles: Biomedical applications and challenges, *Journal of Materials Chemistry*, 20(40), 8760–8767, 2010.
- [204] Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J., & Couvreur, P. (2012). Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 5818–5878.
- [205] Charles, S. W. The preparation of magnetic fluids. In S. Odenbach (Ed.), *Ferrofluids* 3–18, 2002.
- [206] DeCastro, C. L., Mitchell, B. S., Nanoparticles from mechanical attrition. In M.-I. Baraton (Ed.), *Synthesis, functionalization, and surface treatment of nanoparticles*, 1–15, 2002.
- [207] Gupta, A. K., Gupta, M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*, 26(18), 3995–4021, 2005.
- [208] Veiseh, O., Gunn, J. W., Zhang, M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62(3), 284–304, 2010.
- [209] Laurent, S., Saei, A. A., Behzadi, S., Panahifar, A., Mahmoudi, M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for delivery of therapeutic agents: Opportunities and challenges, *Expert Opinion on Drug Delivery*, 11(9), 1449–1470, 2014.
- [210] Oh, J. K., Park, J. M., Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nano-materials: Design, preparation, and biomedical application, *Progress in Polymer Science*, 36(1), 168–189, 2011.
- [211] Colombo, M., Carregal-Romero, S., Casula, M. F., Gutierrez, L., Morales, M. P., Boehm, I. B. Biological applications of magnetic nanoparticles, *Chemical Society Reviews*, 41(11), 4306–4334, 2012.
- [212] Hajba, L., & Guttman, A. The use of magnetic nanoparticles in cancer theranostics: Toward handheld diagnostic devices, *Biotechnology Advances*, 34(4), 354–361, 2016.

- [213] Timko, M., Molcan, M., Hashim, A., Skumiel, A., Muller, M., Gojzewski, H. Hyperthermic effect in suspension of magnetosomes prepared by various methods, *IEEE Transactions on Magnetism*, 49(1), 250–254, 2013.
- [214] Chang, M. C., Kang, H. Y., Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44(6), 576–582, 2009.
- [215] Li, X. Q., Elliott, D. W., & Zhang, W. X. (2006). Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31(4), 111–122.
- [216] Fang, Z., Qiu, X., Huang, R., Qiu, X., Li, M., Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization, *Desalination*, 280(1), 224–231, 2011.
- [217] Scott, T. B., Popescu, I. C., Crane, R. A., Noubactep, C., Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants, *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 280–287, 2011.
- [218] Zhang, W. X., Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, *Journal of Nanoparticle Research*, 5(3–4), 323–332, 2003.
- [219] Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environmental Science & Technology*, 39(5), 12. 2005.
- [220] Rivero-Huguet, M., & Marshall, W. D., Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles, *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 1081–1087, 2009.
- [221] Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T., et al. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, *Journal of Materials Research*, 20, 3255–3264, 2005.
- [222] Lin, Y. T., Weng, C. H., & Chen, F. Y., Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Separation and Purification Technology*, 64(1), 26–30, 2008.
- [223] Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M., Tufenkji, N. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions, *Environmental Science & Technology*, 44(17), 6532–6549, 2010.

- [224] Tang, S. C., Lo, I. M., Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications, *Water Research*, 47(8), 2613–2632, 2013.
- [225] Jarup, L., Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68, 167-182, 2003.
- [226] Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., Aruldoss, J.A., Arsenic in drinking water and solutions, *Water Science & Technology*, 40 (2), 69-76, 1999.
- [227] Onishi, H., Arsenic. In: Wedepohl, K.H. (Ed.), *Handbook of Geochemistry*, Vol. II-2. Springer-Verlag, New York (Chapter 33). 1969.
- [228] Duarte, A.A.L.S., Cardoso, S.J.A., Alçada, A.J., Emerging and innovative techniques for arsenic removal applied to a small water supply system, *Sustainability*, 1, 1288-1304, 2009.
- [229] Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E., Arsenic pollution sources, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 197, 17-60, 2008.
- [230] Moore, J.N., Ficklin, W.H., Johns, C., Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments, *Environmental Science & Technology*, 22, 432-437. 1988.
- [231] Centeno, J.A., Tchounwou, P.B., Patlolla, A.K., Mullick, F.G., Murakata, L., Meza, E., Gibb, H., Longfellow, D., Yedjou, C.G., Environmental pathology and health effects of arsenic poisoning: a critical review. In: *Managing Arsenic in the Environment: from Soil to Human Health*. CSIRO Publishing, Melbourne, Australia, ISBN 0643068686, 311-327, 2006.
- [232] Samadder, S.R., Impact of arsenic pollution on spatial distribution of human development index, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 15 (6), 975-982. 2011.
- [233] Pierce, M.L., Moore, C.B., Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Research*, 16, 1247-1253, 1982.
- [234] Sorlini, S., Gialdini, F., Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine, *Water Research*, 1-7. 2010.
- [235] Zaspalis, V., Pagana, A., Sklari, S., Arsenic removal from contaminated water by iron oxide sorbents and porous ceramic membranes. *Desalination*, 217, 167-180, 2007.
- [236] Bhatnagar, A., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R., Coconut-based biosorbents for water treatment- a review of the recent literature, *Advances in Colloid and Interface Science*, 160, 1-15, 2010.

- [237] Anirudhan, T.S., Unnithan, M.R., Arsenic (V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery, *Chemosphere* 66 (1), 60-66, 2007.
- [238] Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 217, 139-166, 2007.
- [239] Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C., Mahajan, S.P., Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere*, 55, (9), 1245-1252, 2004.
- [240] Brandhuber, P., Amy, P., Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection, *Desalination*, 140, 1-14, 2001.
- [241] Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G., Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process (Chapter 2). 2012.
- [242] Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J., Sengupta, Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *Journal of Environmental Management*, 92, 2355-2388, 2011.
- [243] Attia, T.M.S., Hu, X.L., Yin, D.Q., Synthesised magnetic nanoparticles coated zeolite (MNCZ) for the removal of arsenic (As) from aqueous solution, *Journal of Experimental Nanoscience*, 1-10. 2012.
- [244] Ngomsik, A.F., Bee, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil, V., Magnetic nano and microparticles for metal removal and environmental applications: a review, *Comptes Rendus Chimie*, 8, 963-970, 2005.
- [245] Mostafa, M.G., Hoinkis, J., Nanoparticle adsorbents for arsenic removal from drinking water: a review, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1, 20-31, 2012.
- [246] Huang, Y.W., Wu, C.H., Aronstam, R.S., Toxicity of transition metal oxide nanoparticles: recent insights from in vitro studies, *Materials*, 3, 4842-4859, 2010.
- [247] Gulipalli, C.S., Prasad, B., Wasewar, K.L., Batch study, equilibrium and kinetics of adsorption of selenium using rice husk ash (Rha), *Journal of Engineering Science and Technology*, 6 (5), 586-605, 2011.

- [248] Zhu, H., Jia, Y., Wua, X., Wanga, H., Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1591-1596, 2009.
- [249] Kong, S., Wang, Y., Zhan, H., Yuan, S., Yu, M., Liu, M., Adsorption/oxidation of arsenic in groundwater by nanoscale Fe-Mn binary oxides loaded on zeolite, *Water Environment Research*, 86 (2), 147-155, 2014.
- [250] Saha, S., Sarkar, P., Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide, *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 68-78, 2012.
- [251] Badruzzaman, M., Westerhoff, P., Knappe, D.R.U., Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH), *Water Research*, 38, 4002-4012, 2004.
- [252] Malana, M.A., Qureshi, R.B., Ashiq, M.N., Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: kinetics and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 172, 721-727, 2011.
- [253] Vignola, R.G., Grillo, R., Sisto, G., Capotorti, P., Cesti, Molinari, M., Synthetic zeolites as sorbent material for PRBs at industrially contaminated sites, *IAHS Publ.* 298, 105, 2005.
- [254] Vignola, R., Cova, U., Fabiani, F., Grillo, G., Molinari, M., Sbardellati, R., Sisto, R., Remediation of hydrocarbon contaminants in groundwater using specific zeolites in full-scale pump & treat and demonstrative permeable barrier tests, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174, 573-576, 2008.
- [255] Pena, M., Meng, X.G., Korfiatis, G.P., Jing, C.Y., Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide, *Environmental Science and Technology*, 40, 1257-1262, 2006.
- [256] Kong, S., Wang, Y., Zhan, H., Yuan, S., Yu, M., Liu, M., Adsorption/oxidation of arsenic in groundwater by nanoscale Fe-Mn binary oxides loaded on zeolite, *Water Environment Research*, 86 (2), 147-155, 2014.
- [257] H.M. Swartz, J.R. Bolton, D.C. Borg, *Biological Applications of Electron Spin Resonance*, Wiley, New York, 1972.

[258] S.L. Sun, A.Q. Wang, Adsorption properties of carboxymethyl-chitosan and crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Cu(II) as template ions, Sep. Purif., Technol. 49 (2006) 197–204.

[259] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php?Element=N,S,P,As>.



7. ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Ad Soyadı : Melike Özkaya Türkmen
Doğum Yeri : Gazipaşa
Doğum Tarihi : 12.10.1981
Medeni Hali : Evli
E-posta : melikeozkaya@yahoo.com
Adresi : Hacettepe Üniversitesi Beytepe Kampüsü Nanoteknoloji Nanotıp Anabilim Dalı 06800 Ankara

Eğitim

Lise : Antalya Lisesi, Antalya
Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji (Hidrojeoloji) Bölümü, Ankara
Yüksek Lisans : Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara
Doktora : Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Nanotıp Anabilim Dalı, Ankara

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İyi düzeyde
Fransızca : Orta düzeyde

İş Deneyimi

2008 - : Jeoloji Mühendisi, Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Ankara

Deneyim Alanları

Moleküler baskılama, iyon baskılanmış polimerler, arsenik uzaklaştırma, nanoteknoloji

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 15/08/2018

Tez Başlığı / Konusu: Arsenik Baskılanmış Manyetik Nanopartiküllerin Üretimi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 139 sayfalık kısmına ilişkin, 15/08/2018 tarihinde ~~sahsim~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 8 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

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

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

Gereğini saygılarımla arz ederim.

15.08.2018

Adı Soyadı: Melike Özkaya Türkmen
Öğrenci No: N07240934
Anabilim Dalı: Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı
Programı: Doktora
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Adil Denizli