



Araştırma Makalesi / Research Article

İyon Baskılı Polimer Kullanılarak Bastnazit Cevherinden Seryumun Seçici Olarak Ayrılması

Selective Separation of Cerium from Bastnasite Ore Using Ion Imprinted Polymer

İbrahim Dolak

¹Dicle Üniversitesi, Diyarbakır Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojileri Bölümü, idualak@dicle.edu.trORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2095-7614>

MAKALE BİLGİLERİ

Makale geçmişi:

Geliş: 3 Nisan 2023
Düzeltilme: 17 Nisan 2023
Kabul: 17 Nisan 2023
Online: 20 Haziran 2023

Anahtar kelimeler:

İyon Baskılı Polimer,
Malzeme Bilimi,
Seçici Ayırma
Metalurji

ÖZ

Bu çalışma, Ce(III) baskılı (IIP) ve baskısız (NIP) polimerler kullanılarak çeşitli lantanid iyonlarının varlığında cevher bünyesinde bulunan ve liç işlemi ile çözelti ortamına alınmış Ce(III) iyonunun çözelti ortamından seçici olarak ayrılması amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan İyon baskılı polimer (IIP) ve baskısız polimer (NIP) süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile hazırlanmıştır. Polimer sentezinde Fonksiyonel monomer olarak N-metakriolilamido folik asit (MAFol) kullanılmıştır. Hazırlanan fonksiyonel monomer, kompleks monomer, baskılı ve baskısız polimerlerin karakterizasyon işlemleri yapılmış bu sayede beklenen yapısal değişiklikler desteklenmiştir. Optimum deney koşullarını belirlemek amacıyla pH, temas süresi ve başlangıç Ce(III) konsantrasyonu gibi farklı değişkenlerin bağlanma özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmış olup elde edilen optimum koşullarda; pH 5-6 aralığında ve ideal temas süresi 15 dakika olduğu tespit edilmiş olup, bu koşullarda Ce(III) baskılı polimerin ve baskısız polimerin Ce(III) bağlama verimleri sırasıyla 24,4 mg Ce(III) g⁻¹ polimer ve 3,0 mg Ce(III) g⁻¹ polimer olarak tespit edilmiştir. Ce(III)'ün cevher bünyesinde bulunan Th(IV), La(III) ve Eu(III) iyonlarının varlığında bağlanma çalışmaları da Ce(III) baskılı polimerler kullanılarak gerçekleştirilmiş olup baskılanmış polimer, Ce(III) iyonlarına karşı yüksek seçicilik sergilemiştir. Rekabetçi koşullar altında tespit edilen bağlanma sırasının Ce(III) > La(III) > Th(IV) > Eu(III) olduğu yapılan deneyler neticesinde tespit edilmiştir.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 03 April 2023
Revised: 17 April 2023
Accepted: 17 April 2023
Available Online: 20 June 2023

Keywords:

Ion Imprinted Polymer,
Material Science,
Selective Separation,
MetallurgyDoi: [10.24012/dumf.1275872](https://doi.org/10.24012/dumf.1275872)

* Sorumlu yazar / Correspondence

ABSTRACT

This study was carried out with the aim of selectively separating Ce(III) ion from the solution medium in the presence of various lanthanide ions by using Ce(III) imprinted (IIP) and non-imprinted (NIP) polymers. Ion imprinted polymer (IIP) and non-imprinted polymer (NIP) used for this purpose were prepared by suspension polymerization technique. N-methacryloylamido folic acid (MAFol) was used as a functional monomer in the synthesis of the polymer. The characterization processes of the prepared functional monomers, complex monomers, imprinted and non-imprinted polymers were carried out and the expected structural changes were supported. In order to determine the optimum experimental conditions, the effects of different variables such as pH, contact time and initial Ce(III) concentration on the bonding properties were investigated. It has been determined that the ideal contact time is in the pH 5-6 range and the ideal contact time is 15 minutes, and the Ce(III) binding yields of the Ce(III) imprinted polymer and the non-imprinted polymer are 24.4 mg Ce(III) g⁻¹ polymer and 3.0 mg Ce(III) g⁻¹ polymer respectively. Binding studies of Ce(III) in the presence of Th(IV), La(III) and Eu(III) ions in the ore were also carried out using Ce(III) imprinted polymers, and the imprinted polymer exhibited high selectivity towards Ce(III) ions. It was determined as a result of experiments that the binding order determined under competitive conditions was Ce(III) > La(III) > Th(IV) > Eu(III).

Giriş

Süper iletkenler, ikincil piller, manyetik ve lüminesans özellikli malzemelerin yapımında mikro katkı maddeleri olarak ve lazer malzemelerinin yapımında kullanıldıklarından dolayı seryum gibi nadir toprak elementlerinin analitiksel metodlarla zenginleştirilmeleri son yıllarda bu yönde yapılan bilimsel çalışmaların ilgi odağı olmuştur [1,2]

Seryum ve diğer nadir toprak elementlerinin buldukları matrix ortamından seçici bir şekilde ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri için çeşitli ekstraksiyon metodları, ekstraksiyon ve kromatografik metodlar kullanılmıştır [3-10]. Ancak uzun yıllardan beri kullanılan bu geleneksel yöntemlerin yüksek çözücü ve enerji tüketimi ve düşük seçicilik gibi önemli dezavantajları vardır. Bu nedenle, daha yüksek seçiciliğe, daha az işlem adımına ve daha düşük zaman ve enerji gereksinimlerine sahip yenilikçi teknolojilere ve işlemlere ihtiyaç vardır.

İyon ve molekül baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyonun üç boyutlu (3D) şekline ve işlevlerine uyarlanmış gözenekli polimerik yapıda bağlayıcı gruplara sahip olan oldukça yüksek seçiciliğe sahip malzemelerin sentezi için kullanılan bir yöntemdir [11,12]. İyon/molekül baskılama sürecinde, bir polimerik adsorbanın seçiciliği, fonksiyonel monomerin özgülüne, koordinasyon geometrisine, hedef iyon ve moleküllerin koordinasyon sayısına, varsa yüklerine ve tanecik boyutlarına bağlıdır [13-21]. Son yıllarda, eser düzeydeki metal ve nadir toprak iyonlarının iyon baskılı polimerler (IIP'ler) kullanılarak seçici olarak ayrılmaları ve zenginleştirilmeleri oldukça önemli bir analitiksel ayırma konusu haline gelmiştir [22-30].

Bu çalışmada, Ce(III) iyonlarının bastnazit cevherinden ve sulu çözeltilerden seçici olarak ayrılması için iyon baskılı polimer (IIP) sentezlenmiştir. Bu amaçla sentezlenen polimerde fonksiyonel monomer olarak N-metakrilamido folik asit (MAFol) ve çapraz bağlayıcı olarak da etilen glikol dimetakrilat (EDMA) kullanılmıştır. Hazırlanan Ce(III) baskılı (IIP) ve baskısız (NIP) polimerlerin yapısal karakterizasyonları (FT-IR, SEM, EDX)

gerçekleştirilmiş ve cevher bünyesinden çözültü ortamına alınmış Ce(III) iyonlarının seçici olarak bağlanma davranışları analiz edilmiş ve oldukça başarılı ayırma sonuçları elde edilmiştir.

Materyal ve Metod

Çalışmada, kullanılan kimyasallar Sigma Aldrich marka Folik asit, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Th(NO_3)_4$, benzotriazol, poli(vinilalkol) (PVA) (MW 27000), 2,2'-azobis (izobütironitril) (AIBN), etilen glikol dimetakrilat (EDMA) ve HPLC dereceli çözücüler kullanılmıştır.

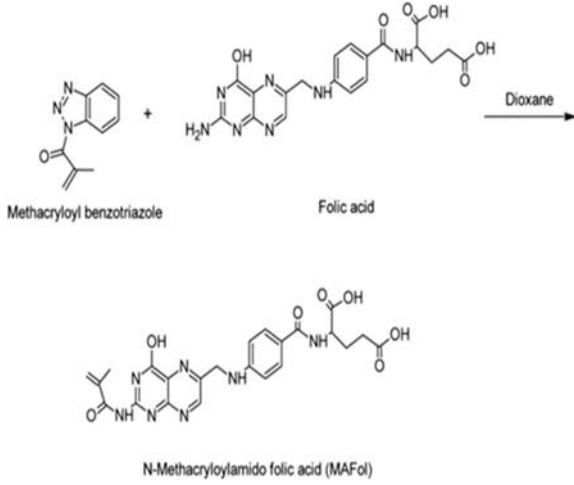
Karakterizasyon çalışmalarında Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri Perkin-Elmer Model Spectrum 400 spektrometresi ile, sentezlenen polimerlerin spesifik yüzey alanı analizleri Nova 2200 Model yüzey alanı ve gözenek boyutu analiz cihazı ile, Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ve EDX bileşen analizleri ise FEI Quanta marka FEG 250 SCE model cihaz kullanılarak yapılmıştır.

Ce(III) ve diğer nadir toprak elementlerinin analizleri Agilent 7700 Serisi indüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Cihazın çalışma koşulları RF gücü = 1600 W, örnekleme derinliği = 6 mm, analiz cihazı basınç = $5,47 \times 10^{-5}$ Pa, çarpışma hücreindeki helyum akışı = 4,99 mLmin⁻¹ ve plazma sıcaklığı = 9876 K olacak şekilde ayarlanmıştır. Bütün analizler % 95 güven seviyesinde 3 defa tekrar edilmiştir.

Fonksiyonel Monomer (N-methacryloylamido Folic Acid (MAFol)) Sentezi

Fonksiyonel monomer olarak kullanılan N-methacryloylamido Folic Acid (MAFol, aşağıda açıklandığı gibi daha önce literatürde kaydedilen yöntem [28] göre hazırlanmıştır. Folik asit 1 m mol olacak şekilde 50 mL deiyonize su içinde çözüldü. Çözelti ortamında anyonik formda folat iyonları elde etmek için ortam pH'ı 1 M NaOH ile 9-10'a ayarlandı. Daha sonra bu çözültüye dioksan içerisinde çözülmüş metakrilolil benzotriazol çözültüsünden stokiyometrik oranda ilave edildi. Oluşan karışım oda oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı ve reaksiyonun tamamlanması, ince tabaka kromatografisi

(TLC) ile izlendi. Reaksiyon sona erdikten sonra çözücü olarak kullanılan dioksan vakum altında buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Reaksiyonun sonunda sulu fazın pH'ını 5–6'ya ayarlamak için 0.1 M HCl ilave edildi ve son olarak sulu faz, %85 verimle sarı bir mikro kristal olan MAFol monomerini elde etmek için vakum altında buharlaştırıldı. MAFol fonksiyonel monomerinin sentezi Şekil 1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1. Fonksiyonel Monomer (*N*-methacryloylamido Folic Acid (MAFol)) Sentezi

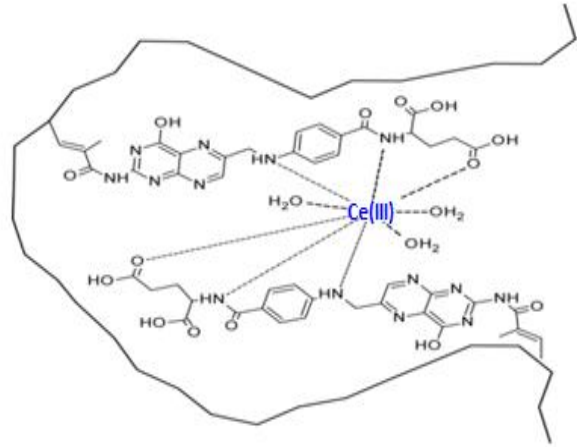
MaFol-Ce(III) Kompleks Monomerinin Hazırlanması

Kompleks monomer olarak kullanılan MAFol–Ce(III) sentezi için MAFol (0.50 g, 2.0 mmol), 15 mL kloroform içinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiliye yavaş yavaş $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22 g, 1.0 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 24 saat karışması sağlandı. Sentezlenen kompleks monomer süzülde, etanol ile yıkandı ve 24 saat 50°C 'de vakumlu bir fırında kurutuldu.

Ce(III) Baskılı Polimerin Hazırlanması

Ce(III) baskılı polimer aşağıda açıklandığı gibi süspansiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak hazırlanmıştır [28]. Bu amaçla öncelikli olarak 0.2 g poli(vinil alkol) (PVA) 50 mL deiyonize su içinde çözülerek sulu dispersiyon ortamı hazırlandı. Daha sonra önceden hazırlanmış MAFol–Ce(III) kompleks monomeri 5,0 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içinde çözüldü ve bu çözelti EDMA/toluen (2,0 mL/10,0 mL) karışımı ile birlikte karıştırıldı ve son olarak reaksiyon ortamına başlatıcı olarak 30 mg AIBN ilave

edildi. Hazırlanan çözelti cam polimerizasyon reaktörüne yerleştirilmiş dispersiyon ortamına aktarıldı ve öncelikli olarak 5 dakika azot gazı ile temizlendi. Polimerizasyon reaktörü önce 70°C 'de sıcaklıktaki termostatlı bir su banyosuna daldırılarak 6 saat boyunca 600 rpm sabit karıştırma hızında karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık 90°C 'ye yükseltilerek 3 saat süresince karıştırma işlemi devam ettirildi. Polimerizasyon işleminin sona ermesinden sonra reaksiyona girmemiş başlatıcı, monomer, çapraz bağlayıcı, diğer reaktif ve çözeltileri ortamdan uzaklaştırmak amacıyla etanol-deiyonize su karışımı ile birkaç defa yıkandı. Polimerin içerisine baskılanmış Ce(III)'un polimer yapısından uzaklaştırılması amacıyla 5 M HNO_3 ile 24 saat etkileştirildi ve bu işlem sonucunda sadece Ce(III) iyonuna özgü bağlanma bölgeleri oluşturuldu. Hazırlanan Ce(III) baskılı polimerin şematik gösterimi Şekil 2'de verilmiştir. Çalışmalarda tüm deneylerde baskılanmanın avantajını göstermek amacıyla kullanılacak olan baskısız polimerin (NIP) sentezi de aynı teknik ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Ce(III) Baskılı Polimerin Şematik Gösterimi

Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan Ce(III) baskılı ve baskısız polimerler FT-IR, SEM, EDX ve şişme testleri ile karakterizasyon çalışmaları yapıldı.

Polimerlerin FT-IR spektrumları için, kuru polimer partikülleri (yaklaşık 10 mg) KBr

(yaklaşık 100 mg) ile karıştırıldı ve pellet tekniği ile tablet formuna preslendi ve ardından spektrumları alındı.

Polimerlerin SEM analizi için, iletkenlik sağlamak ve ışın hasarından korumak için altın nanopartikülleri ile kaplandı ve hazırlanan polimer partikülleri platin yüzey üzerinde biriktirildi. Daha sonra 5000 kat ve 13000 kat büyütme ile elde edilmiş SEM görüntüleri çekildi.

Polimerlerin su ile şişme davranışları bağlama performansları için önemli bir parametredir ve bu nedenle hazırlanan polimerlerin şişme davranışları değerlendirilmiştir. Polimerlerin şişme davranışını değerlendirmek için, NMR tüpleri 1 cm'ye kadar kuru polimer ile dolduruldu ve polimer partiküllerinin 2 saat distile suda dengelenmesi sağlandı. Daha sonra şişme oranı

$$\text{Şişme Oranı (\%)} = \frac{V_{\text{şişmiş}} - V_{\text{kuru}}}{V_{\text{kuru}}} \quad (1)$$

formülü ile hesaplanmıştır.

Optimizasyon Çalışmaları (Temas Süresi, pH, Başlangıç Ce(III) Derişimi Etkisi)

pH'nın Ce(III) iyonlarının baskılı ve baskısız polimere bağlanma üzerindeki etkisini incelemek amacıyla her bir polimerden (IIP ve NIP) 25'er mg alınıp pH 2-9 arasında çözeltilerde hazırlanmış 10 ppm Ce(III) çözeltileri ilave edilmiştir. Hazırlanan bu çözelti 30 dk etkileştirildikten sonra her karışımdan 1 mL'lik çözelti alındı ve ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Temas süresinin bağlanma verimine etkisini incelemek amacıyla belirlenen optimum pH'da 25'er mg polimerler ile 2 mL 10 ppm Ce(III) çözeltisi ilave edilip 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 dakikalarda karışımlardan 1'er mL'lik örnekler alınıp ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Başlangıç Ce(III) derişimin etkisini incelemek amacıyla 10 mM NH₄Ac (pH: 5,5) tamponları içerisinde hazırlanmış farklı derişimlerdeki, Ce(III) çözeltileri ile 25'er mg polimerler etkileştirilmiş ve 15. dakikanın sonunda her bir çözeltiden 1'er mL'lik örnekler alınarak ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Tekrar Bağlanabilme Çalışmaları

Hazırlanan Ce(III) baskılı polimerin tekrar tekrar kullanımını belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, 25 mg baskılı polimer alınmış tespit edilen optimum koşullarda ayrı ayrı Ce(III) çözeltileri ile en az 10 kez etkileştirilmiş ve bağlanma verimlerinde azalma yada değişiklik olup olmadığı araştırılmıştır.

Seçicilik Çalışmaları

Ce(III) baskılı polimerin Ce(III) iyonuna seçiciliğine yönelik yapılan deneylerde, Ce(III)-La(III), Ce(III)-Th(IV) ve Ce(III)-Eu(III) ayrı ayrı ikili karışımları belirlenen optimum koşullar altında 25'er mg'lık polimerlere ilave edilmiş ve işlem sonunda her bir çözeltiden 1'er mL alınmış ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Ce(III) iyonunun baskılı polimer ve sulu çözelti arasındaki dağılım katsayısı, aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir:

$$K_d = (C_b - C_s / C_s) \times (V/m) \quad (2)$$

denklemdaki K_d dağılım katsayısı olup C_b ve C_s sırasıyla başlangıç ve son çözelti konsantrasyonlarıdır. denklemdaki V çözeltilerin ml türünden hacmi olup, m ise baskılı polimerin gram olarak kütlesidir.

Gerçek örneklerde Ce(III) iyonu ile birlikte bulunabilecek iyonların varlığında Potansiyel olarak karışan iyonların varlığında seçicilik katsayısı (k) ve baskılı polimerin baskısız polimere göre seçicilik katsayısı (k') olarak gösterirsek;

$$k = K_{\text{Ce(III)}} / K_{\text{(karıştırıcıiyon)}} \quad (3)$$

$$k' = K_{\text{(IIP)}} / K_{\text{(NIP)}} \quad (4)$$

denklemin 3'teki $K_{\text{Ce(III)}}$ Ce(III) iyonunun dağılım oranı ve $K_{\text{(karıştırıcıiyon)}}$, ise ortamda bulunabilecek yabancı iyonların dağılım oranıdır.

Bastnazit Cevherinde Bulunan Ce(III)'un Seçici olarak Ayrılması

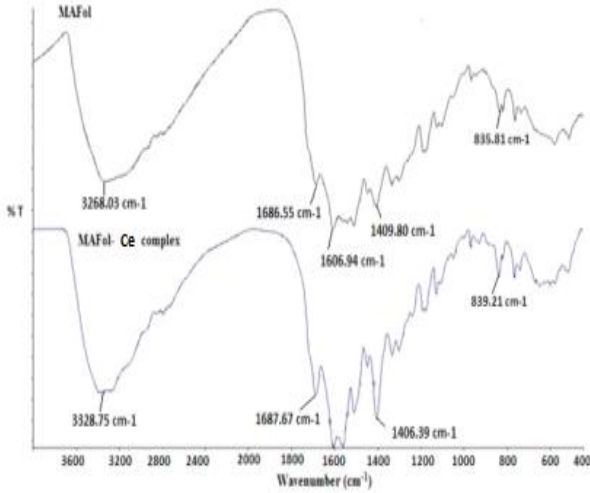
Bastnazit cevherinde bulunan Ce(III) iyonunun hazırlanan baskılı ve baskısız polimerler ile cevher bünyesinde bulunan diğer lantanidlerin

varlığında tespit edilen optimum koşullarda bağlanma verimlerini incelemek amacıyla yapılan deneylerde, öncelikli olarak cevher numunesinden 1 g alınmış ve derişik HNO₃ ve H₂SO₄ kullanılarak mikrodalga destekli liçi yapılmıştır. Liçi işleminden sonra çözelti ortamına alınan Ce(III) ve diğer lantanid çözeltisi ph'ı 5,5'e ayarlanmış ve saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu liçi çözeltisi ile tespit edilen optimum koşullarda baskılı ve baskısız polimerler etkileştirilmiş işlem sonunda alınan örnekler ICP-MS ile analiz edilmiştir.

Deneyel Bulgular

Karakterizasyon çalışmaları

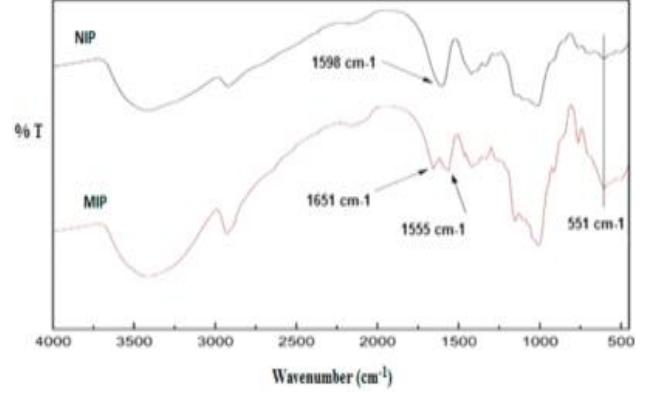
Sentezlenen fonksiyonel monomer (MaFol) ve kompleks monomer (MAFol-Ce(III)) karakterizasyon çalışmalarında FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Şekil 3'te görüldüğü üzere MAFol monomerinin O-H esnemesi (~3228 cm⁻¹), COO- grubu esnemesi (~1690 cm⁻¹), N-H esnemesi (1606 ve 1510 cm⁻¹) ve C-H bükülmeleri nedeniyle ana karakteristik absorpsiyon bantları (1406 ve 1334 cm⁻¹) gözlemlendi.



Şekil 3. Fonksiyonel Monomer ve Kompleks Monomerin FT-IR Spektrumları

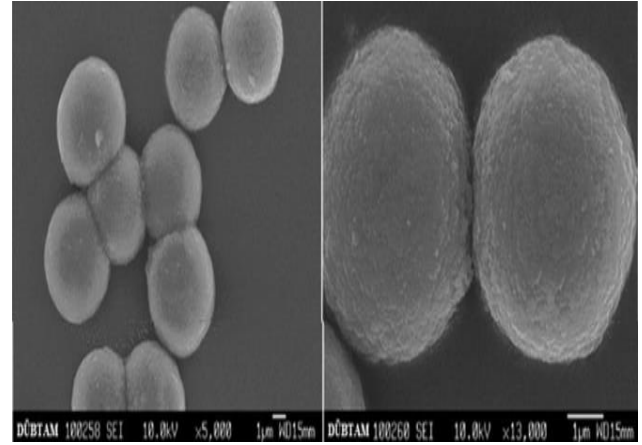
Hazırlanan Ce(III) baskılı polimerin ve baskılanmamış polimerin karakterizasyonları da FT-IR spektroskopisi kullanılarak yapıldı. Şekil 4'te görüldüğü üzere polimerlerin omurga yapıları benzer olduğu için birbirine çok yakın FT-IR spektrumları gözlemlendi. FT-IR spektrumlarında çapraz bağlayıcıdan kaynaklı fonksiyonel monomerden COO- grubu esnemesi (~1650 cm⁻¹), C-H esnemesi (~2900 cm⁻¹) ve C-O esnemesi

(~1000 cm⁻¹) gibi absorpsiyon pikleri gözlenmekle birlikte yapıya Ce(III) iyonu girmesi ile 1650 cm⁻¹'deki absorpsiyon pikinde kompleksleşmeden kaynaklı çatallaşma ve diğer pik bölgelerinde düşük miktarda kaymalar gözlemlendi.



Şekil 4. Baskılı (MIP) ve Baskısız (NIP) Polimerin FT-IR Spektrumları

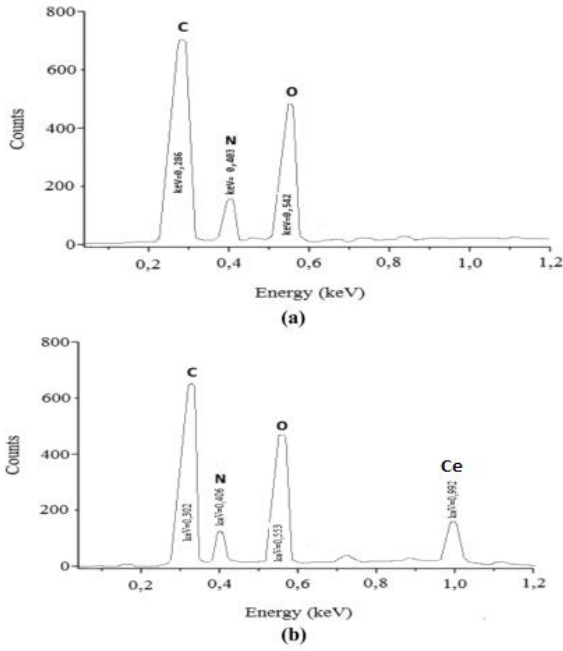
Ce(III) baskılı polimerlerin 5000 kat ve 13000 kat oranında büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere sentezlenen polimerik taneciklerin küresel yapıda ve gözenekli oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 5. Ce(III) Baskılı Polimerin SEM Görüntüleri (a) 5000 kat büyütülmüş (b) 13000 kat büyütülmüş

Ce(III) baskılı ve baskısız polimerlerin temel bileşimlerini belirlemek amacıyla enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) spektrumları alınmış EDX spektrumları Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6(a)'daki EDX spektrumunda görüldüğü üzere baskısız polimerin metal bölgesinde pik olmadığı, buna karşın şekil 6(b)'deki Ce(III) baskılı polimerin EDX spektrumunda metal bölgesinde pik meydana geldiği ve polimerik

yapıya Ce(III) iyonunun bağlandığını açıkça göstermektedir.



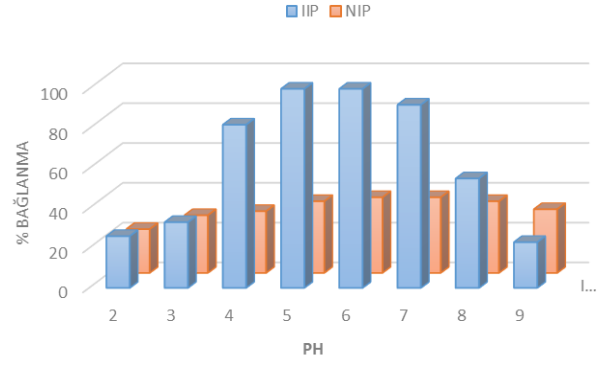
Şekil 6. Baskılı (IIP) ve Baskısız (NIP) Polimerlerin EDX Spektrumları

Hazırlanan baskılı ve baskısız polimerlerin şişme deneyleri distile saf su kullanılarak NMR tüpleri içerisinde gerçekleştirilmiş olup Ce(III) baskılı polimerin ve baskısız polimerin denge şişme oranları sırasıyla %44.7 ve %21.4' olarak tespit edilmiştir.

Ce(III) Bağlanmasında Optimum Koşulların Belirlenmesi

(a) Optimum pH Tespiti

Çözelti ortamından metal iyonlarının bağlanmasını etkileyen en önemli parametrelerden biri pH faktörüdür. pH faktörü yani ortamın hidrojen iyonu derişimi metal iyonlarının ortamdaki çözünürlüğünü ve polimer yapı üzerindeki fonksiyonel grupları içeren bağlanma bölgelerinin iyonizasyon durumunu etkileyebilir. Yapılan deneylerde uygun asit, baz ve tampon çözeltiler kullanılarak çözelti ortamındaki pH değerleri 2.0–9.0 aralığına getirilerek değişen pH değerlerine bağlı olarak Ce(III) iyonlarının polimerik yapıya bağlanma verimlerinin değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Şekilden 7'de görüldüğü üzere Ce(III) maksimum bağlanma veriminin pH 5.0–6.0 pH aralığında olduğu tespit edilmiştir.

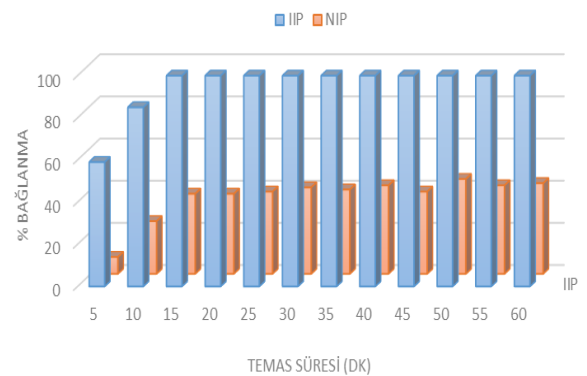


Şekil 7. Ce(III) Bağlanma Verimine pH Etkisi

Şekil 7'den de görüldüğü üzere düşük pH'da bağlanma veriminin düşük olması ortamdaki pozitif yüklü hidrojen iyonu derişiminin yüksek olması ile polimerdeki bağlanma bölgelerini protonlaması ile açıklanabilir. Yüksek pH'da ise bağlanma veriminde meydana gelen azalma ise yüksek pH'larda ortamda meydana gelen OH⁻ ve O²⁻ iyonlarından dolayı Ce(III) iyonlarının oksit ve hidroksi formlarına dönüşüp polimerik yüzeye bağlanma isteğini kaybetmesi ile açıklanabilir.

(b) Optimum Temas Süresi Etkisi

Temas süresinin Ce(III) bağlanması üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerde 25'er mg baskılı ve baskısız polimerlerin bulunduğu ortamlara 2 ml 10 ppm Ce(III) çözeltileri ilave edilmiş 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 dk'larda deney ortamından çözeltiler alınarak ICP-MS cihazında analizleri yapılmış ve bağlanma için yeterli olan süre tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 8'de verilmiştir.

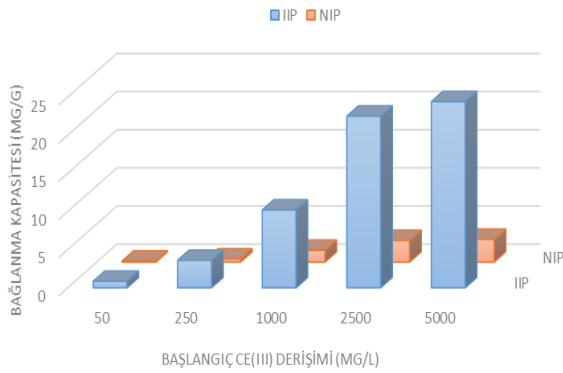


Şekil 8. Ce(III) Bağlanma Verimine Süre Etkisi

Şekil 8’de görüldüğü üzere Ce(III) baskılı polimerin oldukça hızlı bir şekilde Ce(III) iyonlarını bağladığı ve çözelti ortamındaki Ce(III) iyonlarının tamamının bağlanması için 15 dk’lık bir sürenin yeterli olduğu tespit edilirken tespit edilirken, aynı bağlanma etkinliği baskılanmamış polimerde görülmediği tespit edilmiştir.

(c) Başlangıç Ce(III) Derişimi ve Bağlanma Kapasitesi Tespiti

Ce(III) derişimine bağlı olarak tespit edilen optimum pH ve sürede bağlanma kapasitelerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde aynı miktar baskılı ve baskısız polimer üzerine farklı derişimlerde Ce(III) çözeltileri ilave edilmiş ve etkileştirilmiştir. İşlem sonunda geriye kalan Ce(III) analizleri ICP-MS ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 9. Ce(III) Bağlanma Verimine Derişim Etkisi

Şekil 9’dan da görüldüğü üzere iyon baskılı polimerin bağlanma etkinliği 2000 ppm düzeyindeki Ce(III) derişiminde sabitlenmeye başladığı tespit edilmiş olup yapılan stokiyometrik hesaplamalar sonucu baskılı polimerin maksimum bağlama kapasitesinin 24,4 mg Ce(III) g⁻¹ polimer olduğu tespit edilmiştir. Aynı koşullarda baskılanmamış polimerin maksimum bağlama kapasitesi ise 3,1 mg Ce(III) g⁻¹ polimer olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç baskılanmış polimerin avantajını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Seçicilik Çalışmaları

Hazırlanan baskılı ve baskısız polimerler ile çözelti ortamında bulunan Ce(III) iyonunun yanında bulunabilecek diğer nadir toprak elementlerinin yanında seçici olarak bağlanma koşullarını incelemek amacıyla yapılan

çalışmalarda Ce(III)–La(III), Ce(III)–Th(IV) ve Ce(III)–Eu(III) şeklinde hazırlanmış 2’li karışımlar belirlenen optimum koşullarda polimerler ile etkileştirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Ce(III), La(III), Th(IV) ve Eu(III) iyonlarının baskılı (IIP) ve baskısız (NIP) polimerler ile bağlanmasında hesaplanan Dağılım Katsayısı (K_D), Seçicilik Katsayısı (k) ve Bağlı Seçicilik Katsayısı (k') Değerleri

İyon	% Binding		K_D (mL/g)		k	
	IIP	NIP	IIP	NIP	IIP	NIP
Ce(III)	≥99,9	37,8	8340,0	42,9		
La(III)	22,4	33,4	26,4	26,7	246,6	0,73
Th(IV)	18,5	37,6	21,5	23,4	301,5	0,81
Eu(III)	15,5	35,8	18,7	20,0	274,0	0,87

Tablo 1’den de görüldüğü üzere Ce(III) baskılı polimerin çözelti ortamında bulunan diğer iyonlar yanında Ce(III) iyonuna oldukça yüksek bir seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir. Baskısız polimerde ise bütün iyonlar için yüzey adsorpsiyonu kaynaklı bir miktar bağlanma aktivitesi görülmektedir.

Tekrarlanabilirlik Çalışmaları

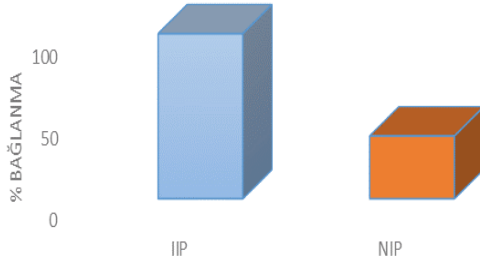
Ce(III) baskılı polimerin yeniden kullanılabilirliğini test etmek için Ce(III) bağlama ve elüsyon döngüsü 10 kez tekrarlanmıştır. Şekil 10’da görülebileceği üzere baskılı polimerin 10. Döngüde bile bağlanma etkinliğinde bir değişme olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 10. Tekrarlanabilirlik Deneyi

Gerçek Numune Çalışmaları (Bastnazit Cevherinden Ce(III)'ün Seçici Olarak Ayrılması)

Bastnazit cevherinde bulunan Ce(III) iyonunun seçici olarak cevher bünyesinden ayırma deneylerinde, ilk olarak temin edilen cevher numunesi uygun tanecik boyutuna getirildikten sonra HNO₃-H₂SO₄ liçi işleme tabi tutulmuş ve çözelti ortamına alınmıştır. Çözelti ortamının pH değeri uygun tamponlarla 5-6 arasına getirilmiş ve bünyesinde bulunan Ce(III) iyonlarının seçici olarak ayrılması için hazırlanan baskılı ve baskısız polimerler ile etkileştirilmiş, işlem sonunda ICP-MS cihazı ile yapılan analizler sonucu Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. Bastnazit Cevherinde Bulunan Ce(III) iyonunun Seçici Gerçek Numune Çalışmaları

Şekil 11'den görüldüğü üzere belirlenen optimum koşullarda cevher bünyesinde bulunan Ce(III) iyonlarının tamamı baskılı polimere bağlanırken, baskısız polimere ise aynı koşullarda % 38'ler düzeyinde Ce(III) bağlandığı tespit edilmiştir.

Sonuç

Ce(III) iyonlarına karşı yüksek seçicilikte afinite gösteren Ce(III) baskılı polimer (IIP) hazırlanmıştır. Hazırlanan baskılı polimer yüksek ve seçici bağlanma etkinliği nedeniyle sulu çözeltide bulunan La(III), Th(IV) ve Eu(III) varlığında seçici olarak Ce(III) iyonlarını ayırma potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen optimum koşullarda yeniden bağlanma çalışmaları IIP'nin bağlanma bölgeleri ile Ce(III) iyonları arasında yüksek afinite etkileşimlerinin olduğunu göstermiş olup; belirlenen optimum bağlanma koşullarında bastnazit cevherinde bulunan Ce(III) iyonunun seçici olarak

ayrılmasında oldukça etkili ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Kaynakça

- [1] P., Maestro; D., Huguenin; 'Industrial applications of rare earths: Which way for the end of the century' *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 225, pp. 520-528, 1995.
- [2] C. A. Morais; V. S. T., Ciminelli; 'Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction' *Hydrometallurgy*, vol. 73, pp. 237-244, 2004.
- [3] İ., Dolak; M., Karakaplan; B., Ziyadanogulları; R., Ziyadanogulları; 'Solvent Extraction, Preconcentration and Determination of Thorium with Monoaza 18-Crown-6 Derivative' *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 32, pp. 1564-1568, 2011.
- [4] İ., Yener; E. V., Varhan; İ., Dolak; S., Özdemir; R., Ziyadanogulları; 'A new method for preconcentration of Th (IV) and Ce (III) by thermophilic Anoxybacillus flavithermus immobilized on Amberlite XAD-16 resin as a novel biosorbent' *Ecological Engineering*, vol. 103, pp. 43-49, 2017.
- [5] İ., Dolak; R., Keçili; F., Yılmaz; A., Ersöz; R., Say; 'Selective Recognition and Separation of Ubiquitin by Nanoparticle Embedded Cryogel Traps with Ubiquitin Memories Based on Photosensitive Covalent Imprinting' *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 76, pp. 165-171, 2021.
- [6] J. S., Kim; C. H., Lee; S. H., Han; M. Y., Suh; 'Studies on complexation and solvent extraction of lanthanides in the presence of diaza-18-crown-6-di-isopropionic acid' *Talanta*, vol. 45, pp. 437-445, 1997.
- [7] İ., Dolak; R., Keçili; 'Eskişehir bastnazit cevherinde bulunan lantanın zenginleştirilmesi' *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, vol. 13, pp. 79-85, 2022.
- [8] E. V., Oral; S., Özdemir; İ., Dolak; V., Okumus; A., Dunder; B., Ziyadanogulları; Z., Aksoy; R., Onat; Anoxybacillus sp. SO B1-Immobilized Amberlite XAD-16 for Solid-Phase Preconcentration of Cu(II) and Pb(II) and Their Determinations by Flame Atomic Absorption Spectrometry' *Bioremediation Journal*, vol. 19, pp. 139-150, 2015.
- [9] İ., Dolak; 'Eskişehir bastnazit cevherinde bulunan seryumun zenginleştirilmesi' *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, vol. 12, pp. 309-315, 2021.
- [10] C. H., Xiong; X. Z., Liu; C. P., Yao; 'Effect of pH on sorption for RE(III) and sorption behaviors of Sm(III) by D152 resin' *Journal of Rare Earths*, vol. 26, pp. 851-859, 2008.
- [11] K., Ensing; T., De Boer; 'Tailor-made materials for tailor-made applications: application of molecular imprints in chemical analysis' *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*, vol. 18, pp. 138-147, 1999.
- [12] B., Sellergrén; 'Molecularly Imprinted Polymers:

- Man-Made Mimics of Antibodies and Their Application in Analytical Chemistry: Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry' *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, vol. 23, pp. 1-557, 2001.
- [13] İ., Dolak; G., Canpolat; A., Ersöz; R., Say; 'Metal chelate based site recognition of ceruloplasmin using molecularly imprinted polymer/cryogel system' *Separation Science and Technology*, vol. 55, pp. 199-208, 2020.
- [14] Z., Baysal; E., Aksoy; İ., Dolak; A., Ersöz; R., Say; 'Adsorption behaviours of lysozyme onto poly-hydroxyethyl methacrylate cryogels containing methacryloyl antipyrine-Ce(III)' *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 67, pp.199-204, 2018.
- [15] İ., Dolak; G., Canpolat; R., Keçili; R., Onat; Z., Baysal; B., Ziyadanoğulları; A., Ersöz; R., Say; 'A novel lanthanide-chelate based molecularly imprinted cryogel for purification of hemoglobin from blood serum: An alternative method for thalassemia diagnosis' *Process Biochemistry*, vol. 91, pp. 189-196, 2020.
- [16] G., Canpolat; İ., Dolak; R., Keçili; R., Onat; Z., Baysal; B., Ziyadanoğulları; A., Ersöz; R., Say; 'Development of molecular imprinting-based smart cryogels for selective recognition and separation of serum cytochrome-c as a biochemical indicator' *Process Biochemistry*, vol. 106, pp. 112-119, 2021.
- [17] İ., Dolak; R., Keçili; R., Onat; B., Ziyadanoğulları; A., Ersöz; R., Say; 'Molecularly imprinted affinity cryogels for the selective recognition of myoglobin in blood serum' *Journal of Molecular Structure*, vol. 1174, pp. 171-176, 2018.
- [18] L., Ye; K., Mosbach; 'Polymers recognizing biomolecules based on a combination of molecular imprinting and proximity scintillation: a new sensor concept' *Journal of American Chemical Society*, vol. 123, pp. 2901-2909, 2001.
- [19] G., Canpolat; İ., Dolak; C. G., Hussain; R., Keçili; C. M., Hussain; 'Sample Preparation with Conductive Polymers' *Conductive Polymers in Analytical Chemistry*, vol. 5, pp.119-140, 2022.
- [20] İ., Dolak; R., Keçili; 'Cevherden Flotasyon Yöntemiyle Baritin zenginleştirilmesi' *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, vol. 14, 135-143, 2023.
- [21] L., Zhang; G., Cheng; C., Fu; 'Synthesis and characteristics of tyrosine imprinted beads via suspension polymerization' *Reaction of Functional Polymer*, vol. 56, pp. 167-173, 2003.
- [22] İ., Dolak; 'Selective Adsorption of U(VI) by using U(VI)-imprinted poly-hydroxyethyl methacrylate-methacryloyl-L-histidine (p-[hema-(mah)3]) cryogel polymer' *Applied Ecology and Environmental Research*, vol. 17, pp., 3165-3178, 2018.
- [23] R., Keçili; İ., Dolak; B., Ziyadanoğulları; A., Ersöz; R., Say; 'Ion imprinted cryogel-based supermacroporous trapsfor selective separation of cerium (III)in real sample' *Journal of Rare Earths*, vol. 36, pp., 857-862, 2018.
- [24] İ., Dolak; 'Ion Imprinted AffinityCryogels for the Selective Adsorption Uranium in Real Samples' *Iranian journal of chemistry and chemical engineering*, vol. 38, pp., 115-125, 2019.
- [25] Y., Jiang; D., Kim; 'Synthesis and selective adsorption behavior of Pd(II)-imprinted porous polymer particles' *Chemical Engineering Journal*, vol. 232, pp. 503-509, 2013.
- [26] R., Say; E., Birlik; A., Ersöz; F., Yilmaz; T., Gedikbey; A., Denizli; 'Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads' *Analytical Chimica Acta*, vol. 480, pp. 251-260, 2003.
- [27] D. K., Singh; S., Mishra; 'Synthesis, characterization and analytical applications of Ni(II)-ion imprinted polymer' *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 7632-7637, 2010.
- [28] İ., Dolak; R., Keçili; D., Hür; A., Ersöz; R., Say; 'Ion-imprinted polymers for selective recognition of neodymium (III) in environmental samples' *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, pp. 5328-5335, 2015.
- [29] B., Guo; F., Deng; Y., Zhao; X., Luo; S., Luo; C., Au; 'Magnetic ion-imprinted and -SH functionalized polymer for selective removal of Pb(II) from aqueous samples' *Applied Surface Science*, vol. 292, pp. 438-446, 2014.
- [30] E., Najafi; F., Aboufazeli; H. R. L., Zadeh Zhad; O., Sadeghi; V. A., Amani; 'Novel magnetic ion imprinted nano-polymer for selective separation and determination of low levels of mercury(II) ions in fish samples' *Food Chemistry*, vol. 141, pp. 4040-4051, 2014.