

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE BAZI METAL
KATYONLARININ YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYONU**

DOKTORA TEZİ

CANAN ONAÇ

DENİZLİ, TEMMUZ - 2017

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE BAZI METAL
KATYONLARININ YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYONU**

DOKTORA TEZİ

CANAN ONAÇ

DENİZLİ, TEMMUZ - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

CANAN ONAÇ tarafından hazırlanan "POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE BAZI METAL KATYONLARININ YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYONU" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 14.07.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

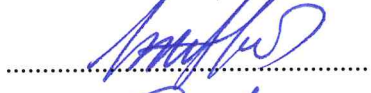
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. H. Korkmaz ALPOĞUZ



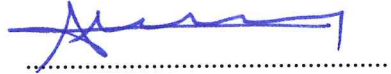
Üye
Prof. Dr. İzzet ŞENER



Üye
Prof. Dr. Songül Şen Gürsoy



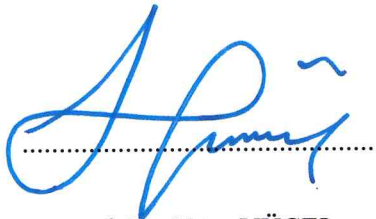
Üye
Doç. Dr. Necip ATAR



Üye
Doç. Dr. Abdullah AKDOĞAN



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/07/2017 tarih ve ...28/15... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından
2015 FBE 009 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

CANAN ONAÇ



ÖZET

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE BAZI METAL
KATYONLARININ YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYONU**
DOKTORA TEZİ
CANAN ONAÇ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. H. KORKMAZ ALPOĞUZ)

DENİZLİ, TEMMUZ - 2017

Gerçekleştirdiğimiz çalışma ile literatürde ilk kez sabit elektrik akımı altında elektro-membran ekstraksiyonu deneyleri polimer içerikli membran (EME/PIM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sabit elektrik akımı altında Cr(VI)'nın donör fazdan akseptör faza olan transportu sentezlediğimiz polimer içerikli membran boyunca gerçekleştirilmiştir. Polimerik membran bileşiminde taşıyıcı olarak sentezlediğimiz iki farklı kaliks[4]aren türevi, polimer destek maddesi olarak selüloz triasetat, plastikleştirici olarak ise 2-nitrofeniloktil eter kullanılmıştır. Tez çalışması üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada taşıyıcı olarak kullanılan ligandlar sentezlenmiştir. İkinci olarak sentezlenen taşıyıcı ligandlar ile PIM deneyleri yapılmıştır. Üçüncü olarak ise aynı taşıyıcı ligandlar ile EME/PIM deneyleri gerçekleştirilmiş, uygulanan yöntemler arasındaki farklılıklar belirtmeye çalışılmıştır. Ayrıca hazırlanan polimerik membranların yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Geliştirdiğimiz yöntemle oldukça düşük potansiyel değerlerinde çalışarak yöntemin EME'de PIM uygulamasının sabit akım ile kullanımının uygunluğunu vurgulanmıştır. Elektriksel alan kullanımı; yüklü türlerin ekstraksiyon kontrolünü daha iyi sağlamak ve metot pasif difüzyona dayanan metota göre çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Seçicilik parametresi altında geliştirilen yöntem gerçek endüstriyel su örneklerine uygulanmış ve yöntemin uygulanabilirliği test edilmiştir. Transport deneylerinin sonunda hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P), akı (J) geri kazanım (%RF) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Optimum şartlardaki PIM deneylerinde Ligand 1 için 480 dk transport süresinin sonunda %RF değeri 99,563, Ligand 2 için ise 540 dk sonunda 98,938 bulunmuştur. Aynı optimum şartlarda EME/PIM deneyleri sonucunda ise Ligand 1 için 99,750 geri kazanım değeri 50 dk transport süresi, Ligand 2 için ise 99,938'lik geri kazanım değeri 40 dk transport süresi sonunda elde edilmiştir. EME'de sabit voltaj yerine sabit elektrik akımı kullanımı membran kararlılığını ve yöntemin tekrarlanabilirliğini büyük ölçüde arttırmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Elektro membran ekstraksiyonu, polimer içerikli membran, kaliks[4]aren

ABSTRACT

ELECTRO-DRIVEN EXTRACTION OF SOME METAL CATIONS THROUGH THE POLYMER INCLUSION MEMBRANES

PH.D THESIS

CANAN ONAÇ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. H. KORKMAZ ALPOĞUZ)

DENİZLİ, JULY 2017

In this thesis, electro-membrane extraction experiments under constant electric current were carried out by using polymer inclusion membrane (EME/PIM) for the first time in the literature. The transport of Cr(VI) was carried out from the donor phase to the acceptor phase through the polymeric membrane that we had synthesized under constant electric current. The polymeric membrane composition included two different calix[4]arene derivative which we had synthesized as a carrier, cellulose triacetate as polymer support material and 2-nitrophenyloctyl ether as a plasticizer. The thesis consists of three stages. Firstly, it was carried out the synthesis of the ligands used as carrier. Secondly, PIM experiments were carried out with synthesized carrier ligands. Third, EME/PIM experiments were performed with the same carrier ligands. It was tried to specify the differences between the two methods and the prepared polymeric membranes were characterized with the surface characterization methods.

The developed method demonstrates the suitability of PIM application in EME with constant current and the experiments can be achieved in very low potential values. The use of electrical field; provides better control of extractions of the charged species and the method is much faster than the method based on passive diffusion. The developed method was applied to real industrial water samples and the applicability of the method was tested in the selectivity parameter. Kinetic parameters such as rate constant (k), permeability coefficient (P), flux (J) recovery factor (%RF) were calculated at the end of the transport experiments. The optimum conditions in PIM experiments are 99,563% RF value at the end of the 480 min transport time for Ligand 1, 98,938% RF value at the end of 540 min for Ligand 2. At the end of EME/PIM experiments at the same optimum conditions, 99,750% recovery was obtained for Ligand 1 at the end of 50 min transport time and 99.938% was obtained for Ligand 2 at the end of 40 min transport time. The use of a constant electric current instead of a constant voltage in the EME process has greatly increased the stability of the membrane and the reproducibility of the method.

KEYWORDS: Electro membrane extraction, polymer inclusion membrane, calix[4]arene

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	xi
ÖNSÖZ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Özeti	4
2. MEMBRANLAR.....	9
2.1 Difüzyon.....	9
2.1.1 I. Fick Kanunu.....	10
2.1.2 II. Fick Kanunu	12
2.2 Membranların Sınıflandırılması ve Konfigürasyonları.....	13
2.2.1 Mikrofiltrasyon	18
2.2.2 Ultrafiltrasyon	20
2.2.3 Nanofiltrasyon.....	22
2.2.4 Ters Osmoz	23
2.2.4.1 Diğer Membran Teknolojileri.....	25
2.2.4.2 Gaz Ayırma ve Pervaporasyon.....	25
2.2.4.3 Diyaliz.....	26
2.2.4.4 Elektrodializ	26
2.2.4.5 Donnan Diyalizi.....	27
2.2.4.6 Membran Bioreaktörler	28
3. SIVI MEMBRANLAR.....	29
3.1 Membran Ayırma Prosesleri	32
3.2 LM'de Terminoloji ve Sınıflandırma	32
3.3 Sıvı Membranların Sınıflandırılması	33
3.3.1 Yığın Sıvı Membranlar (BLM).....	33
3.3.2 Destekli Sıvı Membranlar (SLM)	35
3.3.2.1 Destekli Sıvı Membran Tekniği ve Temel İlkeleri.....	36
3.3.2.2 SLM Prosesleri ve Membran Ünitelerinin Dizaynı	37
3.3.2.2.1 Sıklıkla Kullanılan Destekler	37
3.3.2.3 SLM'de Kullanılan Organik Çözücüler	40
3.3.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar	41
3.3.3.1 ELM'nin Hazırlanışı.....	42
3.3.3.2 ELM Teknolojisinin Uygulamaları.....	42
3.3.3.2.1 Metal iyon ekstraksiyonu	43
3.3.3.2.2 Zayıf asit/bazların uzaklaştırılması.....	46
3.3.3.2.3 İnorganik türlerin ayrılması.....	46
3.3.3.2.4 Hidrokarbon Ayırmaları.....	46
3.3.3.2.5 Biyokimyasal ve Biyomedikal Uygulamaları	47
4. POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR	48
4.1 Temel Polimerler	52

4.2	Taşıyıcılar.....	53
4.2.1	Bazik Taşıyıcılar	54
4.2.2	Asidik Şelat Taşıyıcılar	55
4.2.3	Nötral ve Çözücü Taşıyıcılar	56
4.2.4	Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar	57
4.3	Plastikleştiriciler ve Düzenleyiciler	58
4.4	Yapı, Kararlılık ve Membran Ömrü	61
4.4.1	Morfoloji.....	62
4.4.2	Geçirgenlik.....	65
4.4.3	Seçicilik	69
4.4.4	Kararlılık	70
4.5	PIM'de Transport Mekanizması	74
4.6	PIM'de Ekstraksiyon ve Stokiyometre.....	77
4.7	PIM Uygulamaları ve Yeni Yaklaşımlar	79
5.	ELEKTROMEMBRANLAR.....	83
5.1	Elektromembran Sistemine Genel Bir Bakış	85
5.2	Elektromembran Çalışma Esasları.....	87
5.3	EME'nin Temel Prensipleri ve Teorisi.....	89
5.4	EME'de Uygulama Parametreleri	94
5.4.1	EME Uygulamalarında SLM'nin Kullanımı	94
5.4.2	Uygulanan Voltaj	97
5.4.3	Ekstraksiyon Zamanı	98
5.4.4	Numune Çözeltisi.....	99
5.4.5	Akseptör Faz ve pH.....	100
5.4.6	Karıştırma ve Diğer Parametreler	101
5.5	Bazik İlaçların Elektromembran Uygulamaları.....	102
5.6	Asidik İlaçların Elektromembran Ekstraksiyon Uygulamaları	103
5.7	EME'de Kütle Transferi	105
5.7.1	EME'de Teorik Açından Kütle Transferi	105
5.7.1.1	SLM'de Kütle Transferini Açıklayan Kararlı Hal (Steady-State) Modeli.....	105
5.7.1.2	SLM'de Kütle Transferini Tanımlayan Zamana Bağlayan Model	108
5.7.2	EME'de Deneysel Açından Kütle Transferi	113
5.7.3	EME'de Farklı Sıvı Membranlarla Kütle Transferi.....	118
5.8	Elektromembran Sisteminde Sabit Akım Uygulaması	120
6.	MATERYAL METOT	124
6.1	Kullanılan Kimyasallar Maddeler	124
6.2	Kullanılan Cihazlar	124
6.3	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	125
6.4	Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması.....	125
6.5	Taşıyıcı Olarak Kullanılan Maddelerin Sentezi	126
6.6	Deneysel Düzenek	129
6.7	PIM ve EME/PIM Transport Deneyleleri.....	131
6.8	Alınan Numunelerin Analizi	132
7.	SONUÇ VE TARTIŞMA	138
7.1	Polimerik Membran Kompozit Bileşenin Belirlenmesi.....	139
7.2	Membran Yapısında Optimum Taşıyıcı Miktarının Belirlenmesi....	143
7.3	Polimerik Membran Yapısında Plastikleştirici Türü ve Transport Prosesine Olan Etkisi.....	148

7.4	Transport Prosesine Akseptör Faz pH'sının Etkisi	152
7.5	Donör Faz Asit Türünün ve Derişimin Transport Olayına Etkisi	156
7.6	Polimerik Membranda Yapı ve Kararlılık.....	161
7.7	Karıştırma Hızının Transporta Etkisi.....	166
7.8	Transport Prosesine Sıcaklığın Etkisi	168
7.9	EME/PIM Deneylerinde Elektrik Akımının Etkisi	170
7.10	EME/PIM Deneylerinde Elektriksel Potansiyelin Etkisi	174
7.11	EME/PIM Deneylerinde Akseptör faz pH Etkisi	176
7.12	EME/PIM Deneylerinde Kararlılık ve Membran Ömrü	179
7.13	Elektromembran Ekstraksiyonunda Platin Tel Kalınlığının Etkisi ..	185
7.14	Yüzey Morfolojisi.....	187
7.15	Seçicilik.....	197
8.	SONUÇ VE ÖNERİLER	200
9.	KAYNAKLAR	202
10.	ÖZGEÇMİŞ.....	230

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: Fick'in I. Kanunu.....	11
Şekil 2. 2: Fick'in II. Kanunu.	12
Şekil 2. 3: Membran ve membran proseslerinin temelleri.	14
Şekil 2. 4: Membranların Sınıflandırılması ve Konfigürasyonları.	15
Şekil 2. 5: Farklı membran morfolojilerine ait şematik diyagramlar.	16
Şekil 2. 6: Basınç yürütücülü membran prosesleri.	17
Şekil 2. 7: Mikrofiltrasyon.	18
Şekil 2. 8: Nanofiltrasyon.....	23
Şekil 2. 9: Ters Osmoz.	24
Şekil 2. 10: Elektrodializ.	27
Şekil 3. 1: BLM (a), ELM (b) ve SLM (c)'nin şematik görüntüleri.	30
Şekil 3. 2: Sıvı membran sistemlerinin konfigürasyonları: yığın sıvı membranlar (BLM), destekli sıvı membranlar (SLM), emülsiyon sıvı membranlar (ELM). F; besleme (donör) faz, E; sıvı membran, R; alıcı (besleme) faz.	33
Şekil 3. 3: Yığın sıvı membranlar için basit konfigürasyonlar (a) U borusu (b) koaksiyel silindirlere.	34
Şekil 3. 4: Destek maddesi içine emdirilmiş sıvı membran.	36
Şekil 3. 5: ELM'nin çalışma prensibi.	42
Şekil 4. 1: Bazik (Aliquat 336), asidik (D2EHP, DNNS) ve nötral (TBP) taşıyıcıların kimyasal yapıları.....	53
Şekil 4. 2: Genellikle PIM'de kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapısı.	59
Şekil 4. 3: PIM'de pozitif yüklü (M^+) veya negatif yüklü (M^-) türlerin birleşmiş (coupled) transport mekanizması C, taşıyıcıyı temsil eder ve X, sulu çözeltideki birleşmiş transport iyonudur. $[M^+]$, $[M^-]$, $[X^-]$ ve $[X^+]$, toplu sulu fazdaki ilgili çözünen maddelerin toplam analitik konsantrasyonlarını gösterir. (a) Hedef çözeltideki katyondur ve eş zamanlı olarak birleşmiş transport anyonuyla taşınır, (b) hedef çözünen madde katyondur ve birleşmiş transport katyonu ile ters yöne taşınır, (c) hedef çözünen maddenin anyonu olup, eş zamanlı olarak birleşmiş aktarım anyonuyla taşınır ve (d) hedef çözünen maddenin anyonu olup, aynı anda birkaç transport katyonu ile taşınır.	76
Şekil 5. 1: HF-LPME'nin (sol) ve EME'nin (sağ) şematik ilüstrasyonu.	86
Şekil 5. 2: Elektro membran ekstraksiyon (EME) kurulumunun gösterimi.	90
Şekil 5. 3: Ekstraksiyon gerilimine karşı geri kazanım (solda) ve ekstraksiyon zamanı (sağda) 1-izopropil-4-nitrobenzen içeren SLM ile.	98
Şekil 5. 4: Ekstraksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak ekstraksiyon geri kazanımı (%) pethidin, nortriptilin, metadon, haloperidol ve loperamid.	99
Şekil 5. 5: (A) difüzyon katsayısı, (B) SLM kalınlığı, (C) uygulanan voltaj ve (D) iyon dengesinin bir fonksiyonu olarak SLM boyunca analitin akışı.	107
Şekil 5. 6: Zamanın bir fonksiyonu olarak donör, akseptör ve membran faz konsantrasyonları sırasıyla belirtilen değerler kullanılmıştır: C_{D0} (10^{-6} mol/cm ³), V_a (0.5 cm ³), V_d (1.0 cm ³), P (0.3 cm s ⁻¹), A_f (1.51 cm ²), K (1) ve V_m (25×10^{-3} cm ³).	110
Şekil 5. 7: (A) Örnek hacminin (V_D) zamana karşı geri kazanıma bağlılığı. Diğer parametreler için belirtilen değerler kullanılmıştır: V_a (0.5 cm ³), V_m (25	

$\times 10^{-3} \text{ cm}^3$), P (0.3 cm s^{-1}), $A_f(1.51 \text{ cm}^2)$ ve K (1). (B) SLM hacminin zamana karşı geri kazanıma bağlılığı. Diğer parametreler için belirtilen değerler kullanılmıştır: V_a (0.5 cm^3), V_d (0.5 cm^3), P (0.3 cm s^{-1}), A_f (1.51 cm^2) ve K (1). Matematiksel olarak dağılım katsayısının değiştirilmesine eşdeğerdir (K^*_d).	
(C) Geçirgenlik katsayısının zamana karşı geri kazanıma bağlılığı. Diğer parametreler için belirtilen değerler kullanılmıştır: V_a (0.5 cm^3), V_d (0.5 cm^3), V_m (25 $\times 10^{-3} \text{ cm}^3$), A_f (1.51 cm^2) ve K (1). Matematiksel olarak SLM'nin aktif yüzey alanının değiştirilmesine eşdeğerdir (A_f).	111
Şekil 5. 8: 200 V'luk ekstraksiyon potansiyelinde ekstraksiyon zamanına karşı (R) - ve (S) - amlodipin için geri kazanım değerleri (deneysel veriler)	114
Şekil 5. 9: 15 dakika ekstraksiyon süresinden sonra voltaja karşı (R) - ve (S) - amlodipin için geri kazanım grafiği (deneysel veriler)	115
Şekil 6. 1: 25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromopropiloksi) kaliks[4]aren bileşiği	126
Şekil 6. 2: 25,27-dihidroksi-26,28-bis-[3-(4-amino) benzil (imino) propiloksi] kaliks[4]aren bileşiği	127
Şekil 6. 3: 25,27- dihidroksi - 26,28 - di-(3-bromoetiloksi) kaliks[4]aren bileşiği	128
Şekil 6. 4: 25,27-dihidroksi-26,28-bis-2-[(4'-amino) benzil imino] etiloksi kaliks[4]aren bileşiği	129
Şekil 6. 5: EME/PIM deneylerinin şematik gösterimi	130
Şekil 6. 6: EME/PIM transport deneylerinde kullanılan deneysel düzenek	131
Şekil 6. 7: EME/PIM prosesi boyunca anyonik türlerin elektrokinetik olarak transportu	132
Şekil 6. 8: Asidik ortamdaki Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon	133
Şekil 6. 9: Farklı konsantrasyonlardaki $K_2Cr_2O_7$ (0,1 M HCl'de) çözeltisinin Absorbans-Derişim grafiği	134
Şekil 6. 10: $\ln(C/Co) - t$ grafiği	137
Şekil 7. 1: Ligand 1 taşıyıcısı için k (s^{-1}) – P (m/s) karşı plastikleştirici miktarı (mL) grafiği	143
Şekil 7. 2: Ligand 1 taşıyıcısının farklı derişimlerinin kullanıldığı $\ln C/Co - t$ grafiği	145
Şekil 7. 3: Ligand 1 taşıyıcısının farklı derişimlerinin kullanıldığı %RF - t grafiği	146
Şekil 7. 4: Ligand 2 taşıyıcısı maddesi için %RF - t grafiği	147
Şekil 7. 5: Taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 1 ile Ligand 2'nin kromat anyonu ile yaptığı kompleksin muhtemel yapısı	148
Şekil 7. 6: Ligand 1 taşıyıcısı için farklı plastikleştirici türlerinin $\ln(C/Co) - t$ (dk) grafiği	150
Şekil 7. 7: Ligand 2 taşıyıcısı için plastikleştirici türü - k (s^{-1}), P (m/s), J ($\text{mol/m}^2 \cdot s$) grafiği	151
Şekil 7. 8: Cr(VI) türlerinin farklı pH'lardaki dağılımı (Weng ve diğ. 2007)	153
Şekil 7. 9: Ligand 2 taşıyıcısı için %RF - akseptör faz pH grafiği	156
Şekil 7. 10: Ligand 2 taşıyıcısı için farklı asit türlerinin $\ln C/Co - t$ grafiği	158
Şekil 7. 11: Ligand 1 taşıyıcısı için $J \times 10^6$ ($\text{mol/m}^2 \cdot s$) – dikromat konsantrasyonu grafiği	160
Şekil 7. 12: Ligand 2 taşıyıcısı için dikromat derişimi - k , P grafiği	160
Şekil 7. 13: Ligand 1 taşıyıcısı için %RF - tekrar sayısı grafiği	165
Şekil 7. 14: Ligand 2 taşıyıcısı için %RF - tekrar sayısı grafiği	165
Şekil 7. 15: Ligand 1 taşıyıcısı için $k \times 10^4$ (s^{-1}) – P $\times 10^6$ (m/s) grafiği	167

Şekil 7. 16: Ligand 1 ve Ligand 2 için çizilen Arrhenius grafiği.	170
Şekil 7. 17: Ligand 1 taşıyıcısı için $k \times 10^4$ (s ⁻¹) - uygulanan akım miktarı grafiği.	173
Şekil 7. 18: Ligand 2 taşıyıcısı için $\ln C/Co - t$ (dk) grafiği.	174
Şekil 7. 19: Ligand 2 taşıyıcısı için $k \times 10^4$ (s ⁻¹) - potansiyel grafiği.	176
Şekil 7. 20: Ligand 2 için akseptör faz pH - k, P, J grafiği.	179
Şekil 7. 21: Ligand 1 için % RF - tekrar sayısı grafiği.	183
Şekil 7. 22: Ligand 2 için % RF - tekrar sayısı grafiği.	185
Şekil 7. 23: $k \times 10^4$ (s ⁻¹)-platin tel kalınlığı grafiği.	187
Şekil 7. 24: Taşıyıcı içermeyen membrana (blank membran) ait AFM görüntüsü.	190
Şekil 7. 25: Ligand 1 taşıyıcısı içeren membrana ait AFM görüntüsü.	190
Şekil 7. 26: Ligand 2 taşıyıcısı içeren membrana ait AFM görüntüsü.	191
Şekil 7. 27: Taşıyıcı içermeyen membrana (blank membran) ait SEM görüntüsü.	192
Şekil 7. 28: Ligand 1 taşıyıcısı içeren membrana ait SEM görüntüsü.	192
Şekil 7. 29: Ligand 2 taşıyıcısı içeren membrana ait SEM görüntüsü.	193
Şekil 7. 30: (a) Ligand 1 taşıyıcısı (b) Taşıyıcı ligand içermeyen membran (c) Ligand 1 içeren membranlara ait FT-IR spektrumlar.	196

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3. 1: Bazı mikro gözenekli destek maddelerinin özellikleri.....	39
Tablo 3. 2: ELM çalışmalarına örnekler.....	43
Tablo 4. 1: PIM'de kullanılan bazik, asidik ve şelat taşıyıcılar ve uygulanan kimyasal türler.....	55
Tablo 4. 2: PIM'de kullanılan nötral ve çözücü taşıyıcılar ve uygulanan kimyasal türler.....	57
Tablo 4. 3: PIM'de kullanılan Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar, Uygulanan Kimyasal Türler.....	58
Tablo 4. 4: Bazı plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri.....	60
Tablo 4. 5: Membran ömürlerinin sunulduğu bazı PIM çalışmaları.....	72
Tablo 6. 1: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorpsiyon değerleri.....	133
Tablo 6. 2: Farklı zamanlardaki donör ve akseptör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonları.....	135
Tablo 6. 3: $\ln(C/C_0) - t$ grafiği verileri.....	136
Tablo 6. 4: Optimum şartlardan elde edilen kinetik veriler.....	137
Tablo 7. 1: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki Ligand 1 taşıyıcısı için kinetik veriler.....	141
Tablo 7. 2: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki Ligand 1 taşıyıcısı için kinetik veriler.....	142
Tablo 7. 3: Ligand 1 taşıyıcı maddesinin farklı konsantrasyonlarının Cr(VI) transportuna etkisi.....	145
Tablo 7. 4: Ligand 2 taşıyıcı maddesinin farklı konsantrasyonlarının Cr(VI) transportuna etkisi.....	146
Tablo 7. 5: Ligand 1 taşıyıcısı için Cr(VI) transportuna plastikleştirici türünün etkisi.....	150
Tablo 7. 6: Ligand 2 taşıyıcısı için Cr(VI) transportuna plastikleştirici türünün etkisi.....	151
Tablo 7. 7: Akseptör faz pH'sının Cr(VI) transportuna etkisi.....	154
Tablo 7. 8: Akseptör faz pH'sının Cr(VI) transportuna etkisi.....	155
Tablo 7. 9: Ligand 1 taşıyıcısında donör faz asit türünün transporta etkisi...	157
Tablo 7. 10: Ligand 1 taşıyıcısında donör faz asit türünün transporta etkisi.	157
Tablo 7. 11: Ligand 1 taşıyıcısı için dikromat derişiminin transporta etkisi...	159
Tablo 7. 12: Ligand 2 taşıyıcısı için dikromat derişiminin transporta etkisi...	159
Tablo 7. 13: Ligand 1 taşıyıcısı için membran ömrünün Cr(VI) transportuna etkisi.....	163
Tablo 7. 14: Ligand 2 taşıyıcısı için membran ömrünün Cr(VI) transportuna etkisi.....	164
Tablo 7. 15: Ligand 1 taşıyıcısı için farklı karıştırma hızlarının Cr(VI) transportuna etkisi.....	166
Tablo 7. 16: Ligand 1 taşıyıcısı için farklı karıştırma hızlarının Cr(VI) transportuna etkisi.....	166
Tablo 7. 17: Cr(VI) transport hızına sıcaklık etkisi.....	168
Tablo 7. 18: Cr(VI) transport hızına sıcaklık etkisi.....	169
Tablo 7. 19: Uygulanan elektrik akımının Cr(VI) transportuna etkisi.....	172

Tablo 7. 20: Uygulanan elektrik akımının Cr(VI) transportuna etkisi.	172
Tablo 7. 21: Uygulanan potansiyelin transporta etkisi.	175
Tablo 7. 22: Uygulanan potansiyelin transporta etkisi.	175
Tablo 7. 23: Ligand 1 taşıyıcısı için EME'de akseptör faz pH'sının Cr(VI) transportuna etkisi.	177
Tablo 7. 24: Ligand 2 taşıyıcısı için EME'de akseptör faz pH'sının Cr(VI) transportuna etkisi.	178
Tablo 7. 25: Ligand 1 taşıyıcısı için EME'de membran kararlılığının Cr(VI) transportuna etkisi.	182
Tablo 7. 26: Ligand 2 taşıyıcısı için EME'de membran kararlılığının Cr(VI) transportuna etkisi.	184
Tablo 7. 27: Ligand 1 taşıyıcısı için EME'de platin tel kalınlığının Cr(VI) transportuna etkisi.	186
Tablo 7. 28: Ligand 2 taşıyıcısı için EME'de platin tel kalınlığının Cr(VI) transportuna etkisi.	187
Tablo 7. 29: FT-IR Spektrumlarında fonksiyonel gruplara ait gerilme titreşimleri ve çekilen spektruma ait pik değerleri.	194
Tablo 7. 30: Kromat kaplama suyunda bulunan metallerin başlangıç konsantrasyonları ve uygulanan EME/PIM deneyi sonrasındaki geri kazanım değerleri.	198

SEMBOL LİSTESİ

2-NPOE	: 2-Nitrofenil oktil eter
2-NPPE	: 2-Nitrofenil pentil eter
DOA	: Bis(2-etil hekzil) adipat
DOPT	: Di oktil teraftalat
TEHP	: Tris(2-etilhekzil)fosfat
T2EHP	: Tris(2-etil hekzil) fosfat
TBEP	: Tris(2-bütoksi etil) fosfat
D2EHPA	: Di-(2-etilhekzil)fosforik asit
a	: Akseptör faz
d	: Donör faz
m	: Membran faz
A	: Absorbans
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Elektron Transfer Mikroskobu
EDXRF	: Enerji Dağıtıcı X-ray Floresans
TIMM	: Transmisyon Kızılötesi Haritalama Mikroskopisi
LM	: Sıvı Membran
SX	: Çözücü Ekstraksiyonu
BLM	: Yığın sıvı membran
SLM	: Destekli sıvı membran
PIM	: Polimer içerikli membran
ELM	: Emüsyon sıvı membran
EME	: Elektro membran ekstraksiyonu
LPME	: Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyonu
HF-LPME	: Hollow Fiber Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyonu
LLE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyon
SPE	: Katı-faz ekstraksiyon
C	: Başlangıç konsantrasyonu
C_i	: t anındaki konsantrasyon
CTA	: Selüloztriasetat
PVC	: Polivinil klorür
CAP	: Selüloz Asetat Propiyonat
CTB	: Selüloz tribütirat
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
CE	: Kapiler Elektroforez
GC	: Gaz Kromatografisi
LC	: Sıvı Kromatografisi
k	: Hız sabiti
J	: Akı
P	: Geçirgenlik katsayısı
DPC	: 1,5-Difenil karbazit
FT-IR	: Fourier Infrared Spektroskopisi
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
UF	: Ultrafiltrasyon
RO	: Ters Osmoz

PV	: Pervaporasyon
ED	: Elektrodializ
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Polimerin erime sıcaklığı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
ISEE	: İyon Seçici Elektrot
RF	: Geri kazanım faktörü
t	: Zaman

ÖNSÖZ

Öncelikle tez çalışmam boyunca bilgi ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca göstermiş olduğu tüm destek ve özverilerinden dolayı değerli hocam Dr. Ahmet KAYA'ya sonsuz teşekkür ederim. Değerli Hocam, göstermiş olduğunuz yardımlarınız ve destekleriniz olmadan tez çalışmamı nasıl tamamlardım bilemiyorum.

Özel bir teşekkür de değerli anneme, babama ve kardeşime sunmak istiyorum. Verdiğiniz destek ve dualarınızı benden hiç esirgemediniz. Sizlere çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımı başlattığım andan itibaren bana her zaman verdiği destek ve anlayışından dolayı eşim Emrah ONAÇ'a ve beni her gün tekrar tekrar motive ve mutlu eden, sevgisiyle bana sonsuz enerji ve mutluluk veren canım kızım Canem ONAÇ'a teşekkür ederim.

Bana her zaman ilham verdiğin ve çıkış yolumu bulmama yardım ettiğin için sonsuz teşekkürler.

1. GİRİŞ

Endüstride ve günlük yaşamdaki talebin hızla artmasıyla birlikte su, giderek değerli fakat insanoğlu için ise bulunması daha zor bir kaynak haline gelmiştir. Dünyada günlük su tüketimi sekiz kat artarken, dünya nüfusu sadece 1950'den bu yana üç kat büyümüştür. Bu hızlı nüfus artışı, sınırlı olan ham su kaynaklarının kullanımı, arıtma tesislerinin kapasitesi üzerinde daha büyük bir baskı oluşturmuştur. Evsel ve endüstriyel kullanıcılar bilinçsiz bir şekilde su kaynaklarını kullanmaya devam ederlerse arz ve tüketim arasında oluşabilecek potansiyel eksikliğin giderilmesi gereklidir. Günümüzde, membran ayırma teknolojileri birçok su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran prosesleri, yüzey suyu, yer altı suyu, tuzlu su veya deniz suyundan içilebilir su üretmek için veya endüstriyel atıksuların boşaltılmadan veya tekrar kullanılmadan önce iyileştirilmesi için kullanılmaktadır. Aynı zamanda, membran teknolojileri, ikincil veya üçüncül belediye atık suyu ve petrol sahasına ilişkin suyun arıtımı alanına da girmiş bulunmaktadır. Membran ayırma sistemleri, geleneksel su veya atıksu arıtma proseslerine kıyasla birçok avantaja sahiptirler. Membran ayırma proseslerinde daha az kimyasal kullanılmakta, bu da toksik kimyasalların tüm proses üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmeye yardımcı olmaktadır.

Membran teknolojisi gelişmekte olan bir teknoloji olup hayatımızda gittikçe önem kazanmaktadır. Sentetik membranların endüstriyel uygulamaları için önemli olan bu gelişme, 1960'lı yıllarda başlamış olsa da, ilk kaydedilen membran çalışmaları on sekizinci yüzyılın ortalarına kadar gitmektedir. Yaklaşık 50 yılı bulan bir hızlı gelişme ile günümüzde yer alan çeşitli membran prosesleri, su ve süt arıtma, deniz ve tuzlu suyun tuzdan arındırılması, atık su ıslahı, yiyecek ve içecek üretimi, gaz ve buhar ayrımı, enerji dönüşümü ve depolanması, hava kirliliği kontrolü ve tehlikeli endüstriyel atık arıtmaları, hemodiyaliz, proteinler ve mikroorganizmaların ayrılması gibi sayısız endüstriyel alanda birçok uygulamaları vardır. Membran teknolojisi, üretim süreçlerini yeniden yapılandırma, çevre ve halk sağlığını koruma ve sürdürülebilir büyüme için yeni teknolojiler sunmada yeteneklerimizi büyük ölçüde geliştirmiştir. Membran teknolojisi uygulamalarının kapsamı, daha az

kimyasal kullanımı, yüksek termal ve mekanik özellikler, daha iyi geçirgenlik ve seçicilik özelliklerine sahip olan yeni membran materyalleri geliştirilmesi ve işletme maliyetlerinin azaltılmasıdır. Membran biliminin ve teknolojisinin laboratuvar çalışmalarında uzun bir gelişme dönemi yaşadığını görmekteyiz. 1960'lardan beri sayısız endüstriyel uygulamalara sahip olmakla birlikte, membran teknolojisi gelecekteki daha geniş uygulamaların karşılanması için halen geliştirilmesi gereken bir teknolojidir.

Elektromembran ekstraksiyonu, 2006 yılında, çözelti halindeki numunelerde bulunan yüklü analitlerin ekstraksiyonu için tamamen yeni bir numune hazırlama konsepti olarak tanıtılmıştır. Elektromembran ekstraksiyonu, analitlerin destekli sıvı membran aracılığıyla ve harici olarak elektriksel alan etkisi altındaki μL hacmindeki akseptör faz çözeltisine olan elektrokinetik göçüne dayanmaktadır. Bugüne kadar elektromembran ekstraksiyonunda, biyolojik sıvılardan ilaç maddeleri, amino asitler, peptidler ve çevresel numunelerden organik mikro-kirleticilerin ekstraksiyonları için kullanılmıştır. Elektromembran ekstraksiyonu, analitlerin ayrılması ve tayinleri için kromatografi, kütle spektrometresi ve elektroforez metodları ile kolaylıkla uyumlu hale getirilmiştir. Şu ana kadar elektromembran ekstraksiyonuna odaklanarak gerçekleştirilen 125'in üzerinde araştırma raporu yayınlanmıştır. Elektromembran ekstraksiyonu elektroforez ve sıvı-sıvı ekstraksiyonunun arasında olan bir teknik olup ve bununla ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda kütle transferindeki temel ilkeler kısmen araştırılmıştır. Elektromembran ekstraksiyonuna büyük ilgi gösterilmesine rağmen, kütle transferi için temel ilke kavramlarının bilimsel kabulü için bu kavramların daha ayrıntılı olarak açıklanması gerekmektedir.

1.1 Tezin Amacı

Son yıllarda sıvı membranlar genellikle elektromembran ekstraksiyonu (EME) olarak adlandırılan elektrodialitik yaklaşımda uygulanan bir voltaj yardımıyla iyonların ekstraksiyonu için kullanılmıştır (Petersen ve diğ. 2011, Gjelstad ve diğ. 2011, Kuban ve diğ. 2010). Elektriksel alan etkisi altında membran ve analitin yük taşıyıcı ekstraksiyonu olan elektromembran ekstraksiyon prosesi şu anda bilimsel toplulukların oldukça dikkatini çekmektedir (Pedersen ve diğ. 2008, Morales-Cid ve

diğ. 2010, Kuban ve diğ. 2010). Bu işlemde, elektriksel alanın uygulanmasıyla iyon taşıma prosesi difüzyon kontrollü proseslere göre daha hızlıdır ve aynı zamanda yüklü türlerin ekstraksiyon kontrolü daha iyidir (See ve diğ. 2011). Bu durum başlıca daha yüksek hız avantajına sahiptir (See ve diğ. 2014). İster anyonik ister katyonik olsun herhangi iki türün ekstraksiyonu, aralarında membran bulunan besleme ve alıcı çözeltilerine, uygun bir polariteye sahip voltaj uygulanarak gerçekleştirilmektedir (See ve diğ. 2013). Genelde destekli sıvı membran (SLM) ve polimer içerikli membran (PIM) olarak adlandırılan uygun organik çözücülü (taşıyıcılı) bu iki tür membran elektromembran ekstraksiyon proseslerinde kullanılmaktadır (Chaudhury ve diğ. 2013). Ancak destekli sıvı membranların sınırlı mekanik kararlılıkları nedeniyle son yıllarda polimer içerikli membran uygulamalarına ilgi duyulmaktadır (Riedl ve diğ. 2011, Almeida ve diğ. 2012, Nghiem ve diğ. 2006).

Bu tez çalışması ile literatürde ilk kez d.c sabit elektrik akımı altında elektro membran ekstraksiyonu (EME) deneyleri polimer içerikli membran kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Kaya ve diğ. 2016). Şimdiye kadar gerçekleştirilen EME çalışmalarında odaklanılan temel nokta destekli sıvı membranların kullanımı ve sabit voltaj uygulamaları olmuştur. Sabit voltaj altındaki EME'de ekstraksiyonun tekrarlanabilirliği sıklıkla sorun oluşturmaktadır. EME'nin çalışma prensibi olan sabit voltaj kullanımının düşük tekrarlanabilirliğinin ve düşük geri kazanımının muhtemel sebebi olabileceği düşünülerek yeni bir yönteme ihtiyaç duyulmuştur. Ekstrakte edilecek bileşiklerin türü ve transport yönü doğrudan güç kaynağı ile kolaylıkla kontrol edilmiştir. Sabit voltaj altında şimdiye kadar gerçekleştirilen deneylerde yüzlerce volt değerlerinde hatta kimi zaman 1000-1500 V değerlerine varan potansiyeller uygulanmıştır. Geliştirdiğimiz yöntemle oldukça düşük potansiyel değerlerinde çalışılarak (50-70 V) yöntemimizin EME'de PIM uygulamasının sabit akım ile kullanımının uygunluğunu ortaya koymaktadır. Elektriksel alan kullanımı; yüklü türlerin ekstraksiyon kontrolünü daha iyi sağlamakta ve metot pasif difüzyona dayanan metota göre çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Geliştirdiğimiz yöntem ile hedef maddelerin transport süreleri günler ve saatlerden dakikalara kadar indirilmiştir. SLM'de karşılaşılan mekanik kararsızlık ve uygulanan elektriksel alan etkisiyle organik çözücünün membran fazı terk etmesi sorunları PIM kullanımı ile giderilmiş ve membranın kararlılık, geçirgenlik gibi mekaniksel özellikleri arttırılmıştır. Ayrıca EME'de sabit voltaj yerine sabit elektrik akımı kullanılarak

membranın kararlılığı ve deneysel süreçte membran değiştirmeksizin yöntemin tekrarlanabilirliğini büyük ölçüde arttırmıştır. Bu da bize büyük ölçekli uygulamalar için hem kısa süren transport süreleri hem de ekonomik açıdan büyük bir avantaj sağlayacaktır.

1.2 Literatür Özeti

Kaya ve diğ. (2016), gerçekleştirdikleri çalışmada ilk defa polimer içerikli membran kullanarak sabit akım altında atık sulardan EME tekniği ile Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. 0.5 A sabit akım altında donör fazdan akseptör faza Cr(VI) transportu gerçekleştirilmiştir. Optimum membran kompozisyonu %12,1 2-nitrofenil oktil eter, %77,6 selüloz triasetat ve %10,3 Aliquat 336'dır. Sabit akım altındaki EME deneylerini, uygulanan potansiyelin etkisi, akımın etkisi, akseptör faz pH'sı ve EME'nin kararlılığı gibi çeşitli parametreler altında gerçekleştirmiş olup EME ile difüzyon temelli PIM arasındaki transport değerleri hakkında detaylı bir karşılaştırma yapmışlardır. 40 dk sonunda %98.33 verimle Cr(VI)'nın transportunu gerçekleştirmişlerdir. PIM'in mükemmel seçici ve uzun süreli kullanım özelliklerini birleştirerek elektromembran deneylerinin tekrarlanabilirlikleri için sabit akım uygulaması ile membran kararsızlığının nedeni olan elektrik akımındaki değişiklikleri ortadan kaldıran alternatif bir metot önermişlerdir.

See ve Hauser (2014), gerçekleştirdikleri çalışmada yük taşıyıcılı ekstraksiyonla plastikleştirici ve selüloz triasetat içeren polimer içerikli membran boyunca lipofilik organik anyon ve katyonları çalışmışlardır. Propansülfonat, heptansülfonat, dekansülfonat, tetra etil amonyum, tetra bütül amonyum ve tetra pentil amonyum anyonik ve katyonik organik iyonlarını kullanmışlardır. Membran bileşiminde farklı lipofilik etki gösteren 2- florofenil, 2- nitro fenil eter, orto nitro fenil oktil eter ve bis (2-etil hekzil) adipat kullanarak membran kompozitinin etkisini incelemişlerdir. Anyonik (di-(2-etilhekzil) fosforik asit, (D2EHPA)) ve katyonik (Aliquat 336) olmak üzere iki farklı türde taşıyıcı kullanarak taşıyıcı konsantrasyonunun etkisini çalışmışlardır.

See ve diğ. (2013), polimer içerikli membran boyunca elektriksel alan yürütücülü ekstraksiyon ile yaygın bir herbisit olan glikofossatı ve ana metaboliti

olan amino metil fosfonik asiti donör fazdan akseptör faza > %87 verimle uygulanan 1500 V'luk voltaj ile 10 dk içinde transport etmişlerdir. Membran 20 µm kalınlığında ve polimer destek maddesi %20 selüloz triasetat, plastikleştirici olarak %20 2-nitrofenil oktileter (2-NPOE) ve taşıyıcı olarak ise %20 Aliquat 336 içermektedir. Deneysel olarak kullandıkları difüzyon hücresinde donör faz çözeltisinin toplam hacmini hücreye peristaltik pompa ile vererek ayarlamışlardır.

Chaudhury ve diğ. (2013), Cs⁺ iyonlarına seçiciliği bilinen bakır ferrosiyanür ile sentezledikleri polikarbonatlı membran aracılığıyla (PTEM) Cs⁺'un transportunu yük taşıyıcılı ekstraksiyonla gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri membranı X-ray, Enerji dağıtıcı X-ray floresans (EDXRF) ve elektron transfer mikroskopisi (TEM) teknolojileri ile karakterize etmişlerdir.

See ve diğ. (2011), katyonik taşıyıcılı polimer içerikli membran kullanarak lipofilik anyonların elektriksel alan taşıyıcılı ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Polimer destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA), plastikleştirici olarak orto-nitrofenil oktil eter (2-NPOE), katyonik taşıyıcı olarak ise Aliquat 336 kullanmışlardır. Gerçekleştirdikleri deneylerde sabit potansiyel altında 700V gerilim uygulayarak lipofilik anyonları 5 ile 20 dakika arasında %90'nın üzerinde verimle donör fazdan akseptör faza transportunu sağlamışlardır.

Mamat ve See (2015), gerçekleştirdikleri çalışmada delikli (gözenekli) polimer içerikli membran boyunca (HPIM) bazik ilaçlar olarak adlandırılan amfetamin, metafetamin ve 3,4-metilendioksi-N-metilamfetamini elektro membran ile ekstrakte etmişlerdir. İnsan plazması örneklerinden, ilaçları 20 µm kalınlıkta membran ile 10 dk ekstraksiyon süresi boyunca 300 V'luk potansiyel uygulayarak ekstrakte etmişlerdir. Polimer destek maddesi olarak selüloz triasetat ile taşıyıcı olarak ise tris(2-etilhekzil)fosfat (TEHP) ve di-(2-etilhekzil)fosforik asit (D2EHPA) kullanmışlardır.

See ve Hauser (2011), elektriksel alan yürütücülü sıvı-sıvı ekstraksiyonu için analitik amaçlı PIM'lerin uygunluğunu sunan bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Katyonik taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullandıkları çalışmada PIM boyunca lipofilik anyonların elektriksel alan yürütücülü ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. PIM; polimer destek maddesi olarak hazırladıkları membran %20 selüloz triasetat,

plastikleştirici olarak %20 2-nitrofenil oktileter (2-NPOE) ve taşıyıcı olarak ise %20 Aliquat 336 içermektedir. Membran boyunca uygulanan 700 V'luk voltajla lipofilik model analitleri propansülfonat, oktansülfonat ve dekansülfonatu > %90 verimle 5 ila 20 dk zaman aralığında donör fazdan akseptör faza taşımışlardır. Nehir suyundan glifosat herbisiti ve türevi olan amino metil fosfonik asidin ekstrakte edilebildiğini ve analitiksel uygulamalar için faydalı bir metot olduğunu ortaya koymuşlardır.

Slampova ve diğ.(2012), sabit elektriksel akım altında destekli sıvı membran (SLM) boyunca elektromembran ekstraksiyonu kullanarak ekstraksiyon performansında önemli bir gelişme olduğunu ortaya koyan bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sabit elektrik akımı ve sabit akım ile sabit voltaj uygulamalarından elde ettiği deneysel sonuçları karşılaştırmışlar, analitlerin donör fazdan akseptör faza destekli sıvı membran boyunca akım kontrollü transferi ekstraksiyon prosesinin tekrarlanabilirliğini önemli ölçüde arttırmışlardır. EME'de gerçekleştirilecek olan deneylerin tercihen sabit elektrik akımı kullanarak gerçekleştirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard (2013), hazırladıkları çalışmada elektromembran ekstraksiyonu ile ilgili son yıllarda gerçekleşen gelişmeleri raporlamışlardır. Elektromembran tekniğinin ilk ne zaman ve hangi yöntemle çalışıldığı, teknikteki ekstraksiyon kinetiği, elektromembran ekstraksiyonunun farklı analiz metotlarıyla kombinasyonu ve uygulamaları, çeşitli matrislerden elektromembran ekstraksiyon çalışmaları, EME uygulamalarında gözlemlenen performans artışları ve EME çalışmalarına yönelik gelecekteki çalışmalarda beklenen bakış açısı ve çıkarımlar hakkında ayrıntılı ve detaylı bir rapor hazırlamışlardır.

Schmidt-Marzinkowski ve diğ. (2013), plastikleştirici içeren selüloz tri asetat membran ile elektriksel alan yürütücülü ekstraksiyonun potansiyel kullanımı ve inorganik anyonların önderiştirmesini çalışmışlardır. Fosfat gibi düşük lipofilisiteye sahip anyonlar için membranda yapısında bir taşıyıcıya ihtiyaç varken, perklorat gibi yüksek lipofilik bir iyonun ekstraksiyonunda iyon taşıyıcız yani taşıyıcı içermeyen bir membran kullanmanın mümkün olabileceğini belirtmişlerdir. En iyi ekstraksiyon verimi 20 µm kalınlıktaki membran ve 200 V'luk uygulanan akım ile elde etmişlerdir. Ön deriştirme faktörünü akış hızına bağlı fakat farklı

konsantrasyonları için sabit olduğunu belirtmişlerdir. Perklorat ekstraksiyonunun 2 nM'a düştüğünü göstermişlerdir.

Marothu ve diğ. (2013), hazırladıkları raporda elektromembran ekstraksiyonunun farmasötik, kimyasal, klinik ve çevresel analizler de yeni bir numune hazırlama tekniği olduğunu belirtmişlerdir. Elektromembran tekniği, analitlerin seçici ekstraksiyonu ve kompleks matrislerden numune zenginleştirmeleri için sentetik sıvı membranlar boyunca elektromigrasyon kullanıldığını raporlamışlardır. Hazırladıkları raporda elektro membran ekstraksiyonunun verimliliğine etki eden parametrelere, genel prosedürüne ve kurulumuna yani çalışma şekline odaklanmışlardır. Raporlarında ayrıca elektro membran ekstraksiyonundaki yeniliklere genel bakış (On-chip EME, düşük gerilim EME, damla damla EME, pulse (titreşimli) EME ve EME'yi takiben düşük yoğunluklu solvent bazlı ultrason yardımlı emülsifikasyon mikro ekstraksiyonu) ve EME'nin farmasötik, kimyasal, klinik ve çevresel analiz için kullanılması üzerine yoğunlaşmışlardır.

Balchen ve diğ. (2008), çalışmalarında ilk kez elektromembran ekstraksiyonu (EME) kullanılarak sekiz farklı peptidin oldukça hızlı ve kısa bir sürede ekstraksiyonunun gerçekleştirildiğini göstermişlerdir. 5 dakikalık bir ekstraksiyon süresi sırasında model peptidler 500 L sulu asidik numune çözeltisinden destekli sıvı membran (SLM) boyunca gözenekli hollow fiberin duvarındaki gözeneklerde tutulan organik bir sıvının hollow fiber lümeni içinde bulunan 25 L sulu asidik alıcı çözeltisine ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyonun itici gücünü, numune fazında bulunan pozitif elektrot ve alıcı çözeltideki negatif elektrot ile SLM boyunca devam eden 50V potansiyel olarak belirtmişlerdir. SLM'nin yapısı ve bileşimi, EME işlemi için son derece önemli olduğunu ve 1-oktanol ve %15 di (2- etilheksil) fosfat karışımının uygun olduğunu sunmuşlardır. Örnekte arka plan elektrolit olarak 1 mM HCl, alıcı çözeltide 100 mM HCl ve 1050 rpm'de çalkalama kullanılarak 11 kata kadar zenginleşme sağlamışlardır. Geri kazanımların, peptidin yapısına bağlı olduğu belirtip; bu da polarizasyonun ve iyonize olmuş grupların sayısının ekstraksiyon verimliliğini etkileyen önemli parametreler olduğuna işaret etmişlerdir. Deneysel bulgularında, peptidlerin elektromembran ekstraksiyonunun mümkün olduğunu ve gelecekteki peptid ekstraksiyonu için değerli bir araç olabileceğini önermektedirler.

Domínguez ve diğ. (2012), gerçekleştirdikleri çalışmada 29 farklı temel model ilaç maddesinin düşük voltajda (0-15 V) elektromembran ekstraksiyonunu (EME) araştırmışlardır. $\log P < 2,3$ olan ilaç maddelerini 15 V'den düşük voltajlarda ekstrakte edilemediğini belirtmişlerdir. İlaçların $\log P \geq 2,3$ ve iki temel gruba sahip ilaç maddelerinin ekstraksiyonunu, 15 V'den düşük voltajlarda SLM tarafından etkili bir şekilde sağlamışlardır. $P \geq 2,3$ ve bazik bir gruba sahip olan ilaç maddelerinin hepsini, düşük voltajlarda ve bileşiğin polar yüzey alanından bir miktar etkilenmiş gibi görünenleriyüksek seçicilikle ekstrakte etmişlerdir. Bu grup maddeler için geri kazanımların 5 V'de %0-23 arasında değişirken, 15 V'deki geri kazanımların%5,5-51 arasında değiştiğini söylemişlerdir. Kütle transferi farklılıklarına dayanarak insan plazması, idrar ve anne sütünden ilaç maddelerinin oldukça seçici ekstraksiyonlarının yük, polarite ve polar yüzeyi ile ilgili olduğunu göstermişlerdir. Düşük voltajda (5 V) gerçekleştirdikleri değerlendirmeleri, normal voltaj seviyesinde (50 V) gerçekleştirdikleri çalışmalarla karşılaştırmışlar ve EME ile düşük voltajlı (hafif) koşullar altında güvenilir verilerin elde edilebileceğini ortaya koymuşlardır.

Gjelstad ve diğ. (2007), mevcut çalışmaları ile ilk önce, elektro-membran ekstraksiyonu (EME) 'nin analitik ekstraksiyon işleminin teorik bir modeli olduğunu tarif etmiş ve doğrulamışlardır. Gerçekleştirdikleri çalışmada, hedef analitleri, sulu bir numuneden, hareketsizleştirilmiş ince bir tabaka yoluyla desteklenmiş 2-nitrofenil oktileter ile ekstrakte etmişlerdir. Gözenekli hollow fiber duvarı içindeki gözenekli sıvı membrana (SLM) elektrik potansiyeli fark uygulanarak hollow fiber lümeninde bulunan bir akseptör çözeltisine uygulamışlardır. Matematiksel model Nernst-Planck denkleminde dayanılarak SLM üzerindeki akı tanımlamışlardır. Model, elektrik potansiyel farkının büyüklüğünün, sistemin iyon dengesinin ve mutlak sıcaklığın, analitin SLM boyunca akışı etkilediğini göstermişlerdir. Elde ettikleri sonuçları beş temel ilaç içeren deneysel verilerle doğrulanmışlardır. Akının, SLM üzerindeki potansiyel farkına bağlı olduğunu ve artan potansiyel farkının akı artışına neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Alıcı çözeltideki iyonların toplamına bölünen verici çözeltideki iyonların toplamı olarak tanımlanan iyon dengesinin, akışı etkilediğini göstermişlerdir ve örnek çözeltiye kıyasla alıcı çözeltideki yüksek iyonik konsantrasyonun, yüksek akı için avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Farklı sıcaklıkların EME sisteminde akı değişikliklerine neden olduğunu söylemişlerdir.

2. MEMBRANLAR

2.1 Difüzyon

Atom, molekül ve iyonların her yerde aynı derişimi meydana getirmek üzere yayılması olayına difüzyon denir. Fiziksel bir hareketin etkisiyle karışım içindeki bileşenin hareketi olarak da tanımlanmaktadır. Difüzyonda en önemli parametre difüzlenen bileşenin konsantrasyon değişikliğidir. Konsantrasyon değişikliği sonucunda, bileşen, bu farklılığı giderecek ve eşit konsantrasyona ulaşmasını sağlayacak yönde hareket etme eğilimindedir ve her yerde aynı oluncaya kadar devam eder. Konsantrasyon değişimi bozulmaz ve sabit bir halde devam ederse, difüzlenen bileşen akımı sürekli olur. Fakat difüzyonda olay, akış olayından farklıdır. Akışta hareketli atom düzlemlerindeki bütün atomlar eşit miktarda hareket eder. Difüzyon ise bireysel olarak tek bir doğruyu takip edilmeksizin zikzaklar çizerek hareket etme olayıdır. Yalnız atomların böyle bir hareket yapabilmesi için yani yerinden uzaklaşabilmesi için enerjiye ihtiyaçları vardır ki buna aktivasyon enerjisi denir. Difüzyon mekanizması büyük ölçüde noktasal kusurların varlığı ile oluşur. Sıcaklığın yükselmesiyle ısıl titreşimleri artan atomların bir kısmı buldukları yapıdan diğer yapıya atlayarak yer değiştirmektedir. Atomsal yayılım veya difüzyon denen bu olayda önce atomun çevresi ile bağları kopar, sonra atomlar arası boşluklardan geçer ve yeni konumda tekrar çevresi ile bağ kurar. Atomların hareketinin ya da göçünün belirlenmesi, termodinamik olayları, mekanizmaları ve hızlarını tespit etmek, hataların oluşumu ve yayılmasını tespit etmek amacı ile difüzyon üzerinde çalışmalar yapılır. Difüzyon; korozyon ve oksidasyonda, sıvı halden katı hale geçişte, faz dönüşümlerinde (Katı-katı), yüzey iyileştirme işlemlerinde, radyoaktif süreçlerde karşımıza çıkmaktadır (Crank 1975, Kaya 2014).

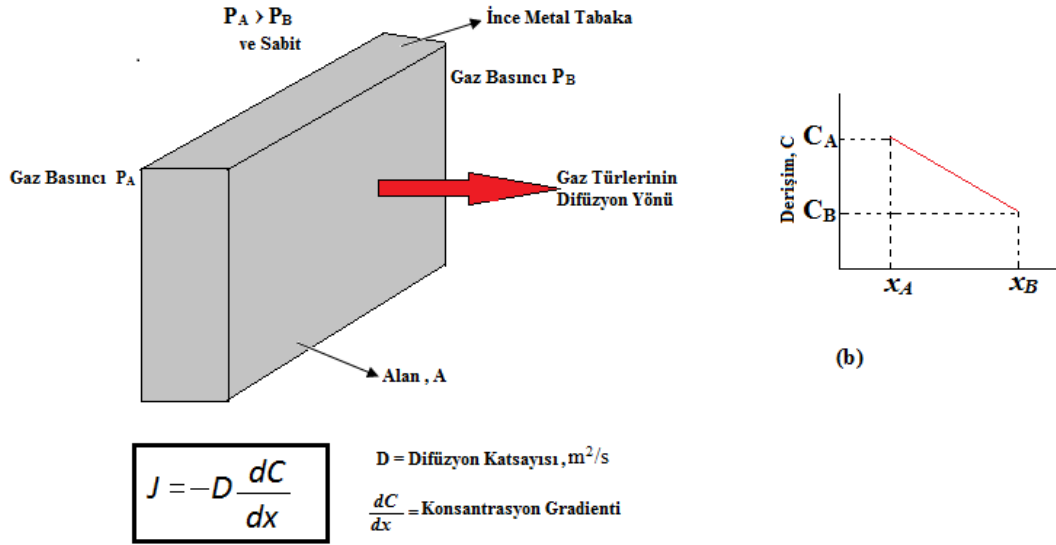
Gazlar birbirleriyle her oranda karışır ve homojen karışımlar meydana getirirler. Gazlardaki bu karışma özelliği moleküller arası büyük boşluklardan dolayı yayılmalarından ileri gelir. Kütlece küçük moleküller büyüklerden daha hızlı hareket ederler. Sıvılarda difüzyon gazlardan çok daha yavaştır. Çünkü sıvılarda moleküller

çok daha yakındır. Dolayısıyla moleküllerin boşluklardan istifade ederek yayılma ihtimalleri daha zayıftır. Sıcaklık arttıkça moleküller arası mesafeler arttığı için difüzyon artar. Katılarda, katıları oluşturan parçacıklar buldukları yerde titreşebilirler. Hatta bazı durumlarda katılarda difüzyon olayına dahi rastlanabilir. Altın bir levha, kurşun bir levha üzerinde uzun bir müddet tutulduğu takdirde, iki metalin yüzeyleri arasında difüzyon gerçekleşir. Moleküllerin difüzyonu kinetik bir olaydır ve Fick kanunları ile matematiksel olarak ifade edilir. Difüzyonun kolay veya zor olması moleküllerin karşılaştıkları dirence bağlıdır. Moleküllerin bir bölgeden diğer bir bölgeye difüzyon hızına *akı* (J , *flux*) denir ve bu değer birim zamanda (t) birim alandan (S) geçen madde miktarını (M) gösterir. Difüzlenen kütle (M) gram veya mol olarak, enine kesit alan (S) cm² olarak ve zaman (t) saniye olarak alındığında, akının birimi g/cm².s veya mol/ cm².s olur (Crank 1975, Kaya 2014).

$$J = \frac{dM}{Sdt} \quad 2.1$$

2.1.1 I. Fick Kanunu

Difüzyon hızı değeri yani akı, iki bölge arasındaki derişimle ilişkilidir. Eşitlik, derişim farkı esas alınarak yazıldığında, Fick'in Birinci Kanunu olarak bilinen eşitlik elde edilir. Bu eşitliğe göre, molekül hareketi iki bölge arasında konsantrasyon gradienti "sıfır" oluncaya kadar devam eder.



Şekil 2. 1: Fick'in I. Kanunu.

Bu kanun, difüzyonun denge durumu koşullarında gerçekleşmesi durumunda geçerlidir. dC/dx , konsantrasyon gradienti olup, zamandan bağımsız bir değerdir. Bu, difüzyonun gerçekleştiği bölgedeki her birim mesafede az yoğun bölge ile çok yoğun bölge arasındaki derişim farkının zamanla değişmediği anlamına gelir. İlgili eşitlikte D, molekülün *difüzyon katsayısını* (alan/zaman, cm²/s); C, derişimi (miktar/hacim, g/cm³) ve x, molekülün yüzeye paralel olarak katettiği mesafeyi (cm) gösterir. D değeri, molekülün bulunduğu ortamda birim zamanda ortamdaki uzaklaşma yeteneğini ve ne kadar mesafedeki bir alanı geçebildiğini belirtir. Eşitlikteki "-" işaret, molekül hareketinin daha az yoğun bölgeye doğru olduğunu, yoğun bölgeden uzaklaştıkça derişimin azaldığını ve bu nedenle akı değerinin her zaman '+' olacağını ifade eder. Bir molekülün D değeri sabit olmayıp, sıcaklık, basınç ve molekülün hareket ettiği yani difüze edildiği ortamın özelliklerine bağlı olarak değişir. 1 atm basınç altında çalışıldığı zaman, basınç değişkeninin D değerini etkilemediği kabul edilir. Sonuç olarak D değeri sıcaklık veya ortam viskozitesine göre değişebilen bir değer olması nedeniyle, difüzyon sabiti olarak değil, difüzyon katsayısı olarak belirtilmektedir. Stokes-Einstein veya Sutherland-Einstein eşitliği olarak bilinen eşitlik, çözelti ortamında bulunan küresel bir molekülün veya parçacığın difüzyon katsayısı ile sıcaklık, ortam viskozitesi ve parçacığın yarıçapı arasındaki ilişkiyi vermektedir (Crank 1975, Kaya 2014).

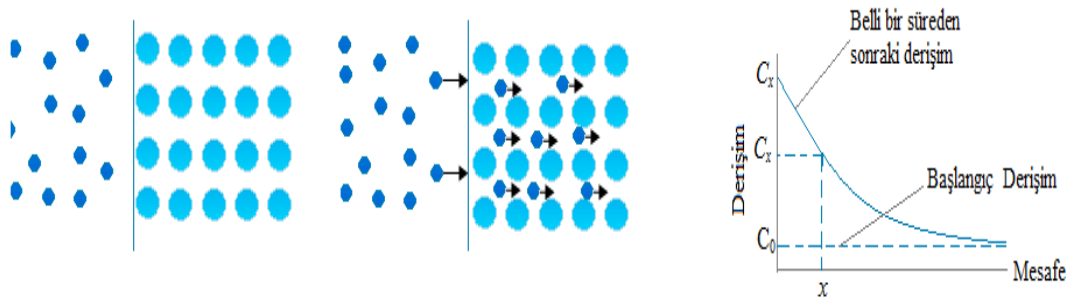
$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN} \quad 2.2$$

- R, molar gaz sabiti (8.31 j/mol.K);
- T, mutlak sıcaklık (K);
- η , çözeltinin viskozitesi (g/cm.s);
- r, parçacığın yarıçapı (cm)
- N, Avogadro sayısıdır.

Buradan yola çıkarak, sıcaklık ve viskozitenin aynı olması durumunda moleküllerin difüzyon katsayısını sadece molekülün boyutu etkilemektedir (Kaya 2014).

2.1.2 II. Fick Kanunu

Sabit konsantrasyon farkında kütle akışının zor tespit edilebilmesi ve metallerde difüzyon olaylarının çözümünde 1. Fick Kanunu yetersiz kalmıştır. Bu sebeple 2. Fick Kanunu ortaya çıkmıştır. Çünkü gerçek hallerde konsantrasyon dağılımı zamanın bir fonksiyonudur. Akış ve dağılım zamanla değişkenlik göstermektedir.



Şekil 2. 2: Fick'in II. Kanunu.

Fick'in I. Kanununa göre derişimin mesafe ile değişim zamandan bağımsız iken, Fick'in II. Kanununa göre ise, derişim ve akış hem zaman, hem de mesafeye bağlıdır. Kısaca derişim ve akış, zaman ve mesafenin bir fonksiyonudur.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad 2.3$$

Eşitliğin ikinci dereceden kısmi diferansiyeli alınarak,

$$-\frac{dJ}{dx} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad 2.4$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte, $-dJ/dx$ ifadesi yerine dC/dt ifadesi konduğunda, Fick'in II. Kanunu olarak bilinen eşitlik elde edilir.

$$-\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad 2.5$$

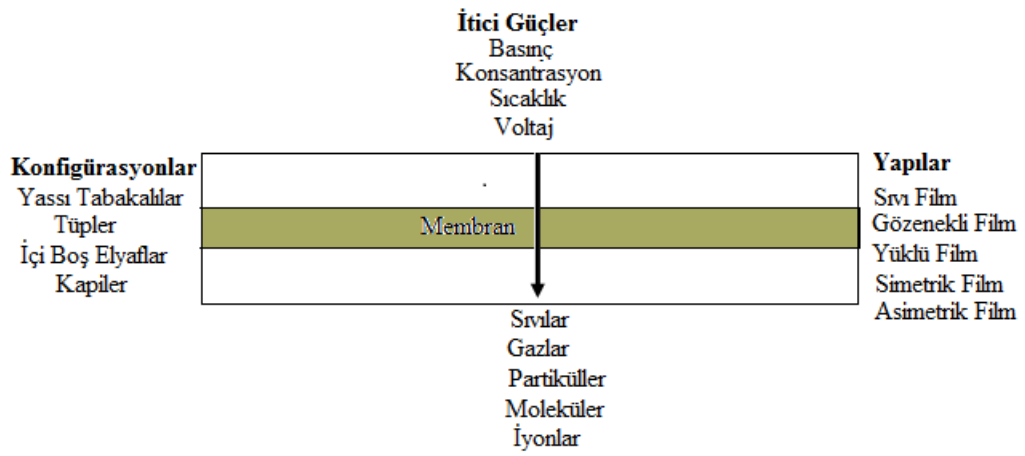
Bu eşitlikte molekül hareketinin sadece bir yöne doğru olduğu kabul edilir. Difüzyon bölgesinde, zamanladerişimin değişim hızı (dC/dt), katedilen mesafedeki derişim farkının değişim hızı ile orantılıdır. Çalışılan koşullarda bu iki hız arasındaki oran sabit olup, difüzyon katsayısı kadardır (Crank 1975, Kaya 2014).

2.2 Membranların Sınıflandırılması ve Konfigürasyonları

Membran teknolojisinin gelişimini daha iyi anlamak için membranların ve membran işlemlerinin temellerini kısaca gözden geçirmek gereklidir. "Zar" sözcüğü "membrana" Latineden türemiştir ve ilk kez 1321'den önce popüler olan İngiliz medyasında kullanılmıştır. "Membran", farklı alanlarda farklı anlamlara sahiptir. Ayırma, konsantrasyon veya saflaştırma işlemleri ile bağlantılı olarak, bir membran temelde iki fazın ayrılması için bir bariyer olarak tanımlanabilir ve Şekil 2.3'te şematik olarak gösterildiği gibi çeşitli bileşenlerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlamaktadır. Geleneksel filtreler de aynı zamanda membran tanımını karşılamaktadır. Bununla birlikte, "filtre" terimi genellikle 1-10 mm'den büyük partiküllü süspansiyonları ayıran yapılarla sınırlıdır. Sentetik membranları sınıflandırmanın ise birçok yolu vardır (Baker 2004).

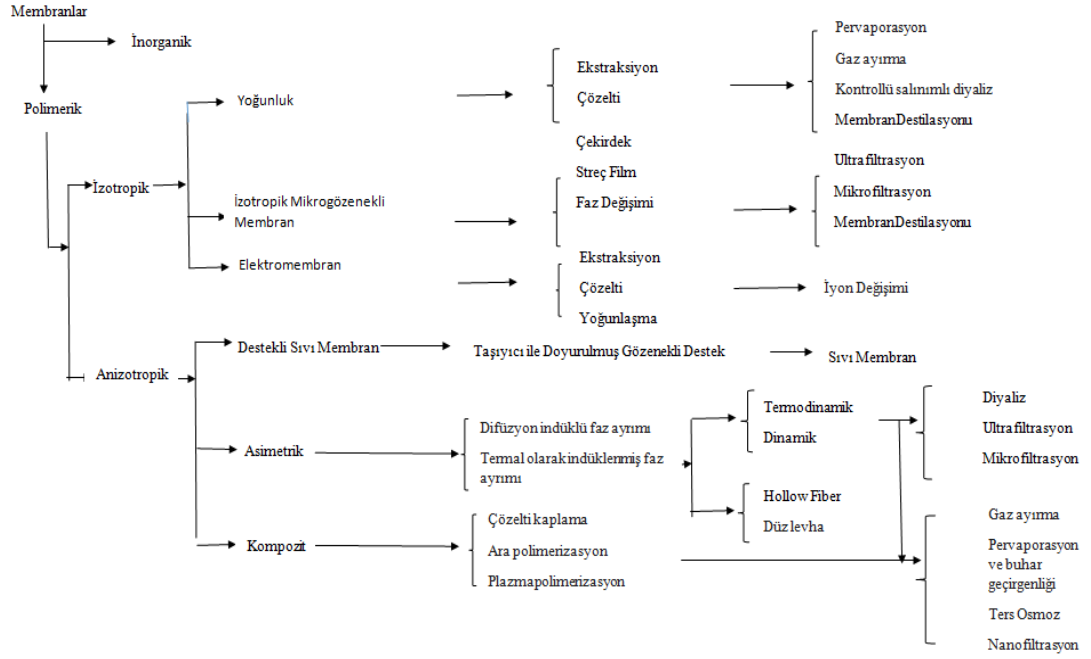
Membranlar; membran morfolojisi, geometrisi, hazırlama yöntemleri, ayırma sistemi ve prosesi gibi membran materyalinin yapısı ile sınıflandırılabilirler. Örneğin, sentetik membranlar, organik (polimerik) veya inorganik (seramik/metal), katı veya

sıvı, doğada yüklü veya nötr; homojen veya heterojen, simetrik veya asimetrik yapıda olabilirler. Membranın geometrik şekillerine göre gruplandırılmış sentetik membranlar düz (flat), boru (tubuler) veya içi boş elyaf zar (hollow fiber) olabilirler. Karışımların kompozisyonunu değiştirmek için ayırma membranları, nüfuz etmeyi önlemek için paketlenme membranları, geçirgenlik bileşenlerinin fiziksel ve kimyasal modifiyesi için iyon-değiştirici ve biyofonksiyonel membranlar, elektrik akımı yürütmek için proton ileten membranlar veya geçirgenlik oranını kontrol etmek için seçici olmayan membranlar (non-selective) kullanılmaktadır (Baker 2004).



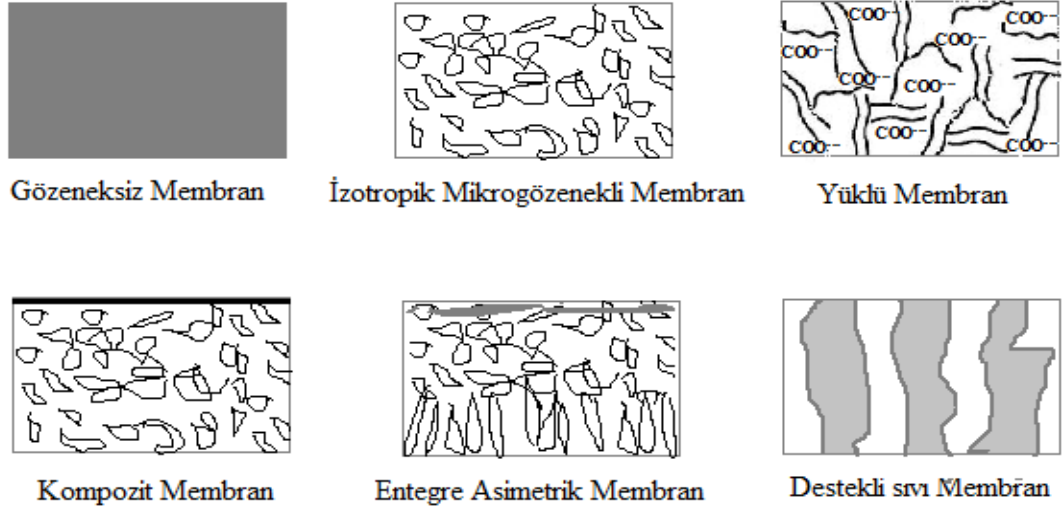
Şekil 2. 3: Membran ve membran proseslerinin temelleri.

Membranlar genellikle malzemelerin niteliği, membran morfolojisi, geometrisi, hazırlama yöntemi, ayırma şekline ve süreçlerine göre sınıflandırılır. Şematik bir membran sınıflandırması Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Brennan 2001).



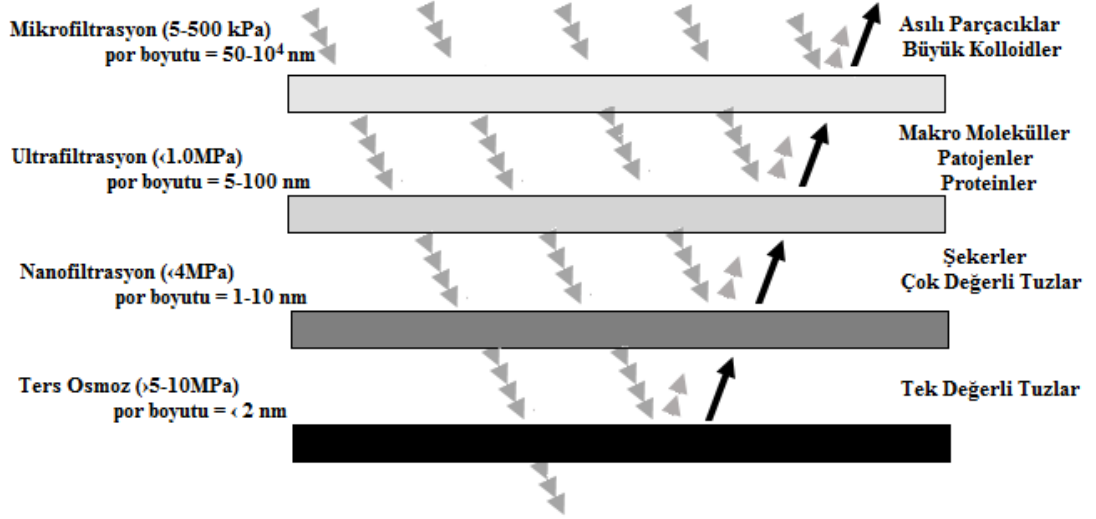
Şekil 2. 4: Membranların Sınıflandırılması ve Konfigürasyonları.

Membranlar, membran malzemelerine göre, polimerik ve inorganik membranlar olarak gruplandırılmaktadırlar. Polimerik membranlarda, kristal ve amorf, camsı ve kauçuk içeren birçok organik polimerler membran üretimi için uygundur. Membran hazırlama yöntemleri faz inversiyonunu, ara yüzey reaksiyonunu, kaplama, gerdirme vd. içermektedir. Bu hazırlama yöntemleri arasında faz inversiyonu ticari membranların hazırlanmasındaki ana yaklaşımdır. Polimerik membranlar genellikle membran morfolojileri açısından izotropik ve anizotropik membranlar olarak sınıflandırılırlar. İzotrop membranlar, gözeneksiz yoğun membranlardan, mikro gözenekli membranlardan ve elektriksel olarak yüklü membranlardan oluşurken, anizotropik membranlar, Şekil 2.5'te gösterilen entegre asimetrik membranlar, kompozit membranlar ve destekli sıvı membranları içermektedirler (Mulder 1996, Strathmann 2001, Wang ve diğ. 2011).



Şekil 2. 5: Farklı membran morfolojilerine ait şematik diyagramlar.

Membranbazlı prosesler, ortam sıcaklığında oldukça seçici ayırmaları, sürekli, otomatik ve ekonomik işletme avantajları ve mevcut üretim proseslerine basit entegrasyonu ile kayda değer enerji tasarrufu sağlamaları gibi potansiyel olarak oldukça avantajlı olup endüstriyel uygulamalarda bu proseslerden yararlanılmaktadır. Uygulanan yürütücü kuvvete göre, membran prosesleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir: Ters ozmoz (RO), nanofiltrasyon (NF), ultrafiltrasyon (UF), mikrofiltrasyon (MF) veya gaz ayırma (GS) gibi basınç odaklı işlemler; veya pervaporasyon (PV) gibi kısmi basınca dayalı prosesler, diyaliz gibi konsantrasyon gradientli prosesler, membran destilasyonu (MD) gibi sıcaklığa dayalı prosesler, elektrodializ (ED) gibi elektrik potansiyel yürütücü prosesler. Membran terimi, genellikle 1-10 mm'den büyük partiküllü süspansiyonları ayıran yapılarla sınırlı olan filtreden farklıdır (Bechhold 1907, Elford 1937). Loeb ve Sourirajan, 1960'lı yıllarda selüloz asetat kullanarak faz dönüşüm tekniği ile ilk anizotropik membranları geliştirmelerinden sonra membran ayırma teknolojisi, bilim ve mühendislik alanındaki en yenilikçi ve hızla büyüyen alanlardan biri haline gelmiş ve çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır (Baker 2004).



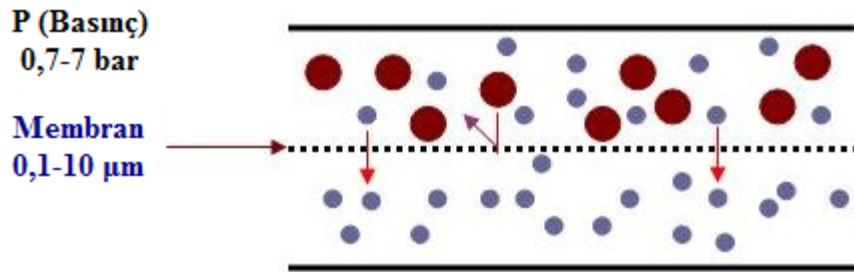
Şekil 2. 6: Basınç yürütücülü membran prosesleri.

Şekil 2.6'da, basınç yürütücülü membran proseslerinin su ve atıksu arıtmaları için uygulama aralıkları, gözenek boyutları ve çalışma basınçları görülmektedir. Farklı membran prosesleri, ayırma proseslerinin verimliliğini maksimize etmek ve bireysel proseslerin sınırlılıklarının üstesinden gelmek için birbirleriyle kombin edilip birleştirilebilir. Membran filtrasyon uygulamalarındaki başlıca sorun, membranın kirlenmesine bağlı olarak yaşanan performans kaybı ve membran temizleme ve değiştirmeden doğan ek maliyettir. Membran kirlenmesi, basıncın serbest bırakılmasıyla veya geri yıkama ile kolaylıkla tersine çevrilmeyen membranların üzerinde veya yapısında malzemelerin birikmesidir. Membran kirlenmesinin sonucunda, membranın geçirgenliği azalmakta (sabit basınçta akış azalması veya sabit akıdaki basıncın yükselmesi) ve çözeltinin kararlılığı değişmektedir (MF ve UF için artma eğilimi gösterir ve NF ve RO için azalma eğilimi gösterir). Uygulanan spesifik prosese bağlı olarak gözenek tıkanması, gözenek daralması ve adsorpsiyonu içeren farklı kirlenme mekanizmaları ortaya çıkabilmektedir. Besleme çözeltisinin özelliklerine (konsantrasyon, pH, iyonik dayanım ve bileşenlerin etkileşimi), membran yapısına (hidrofobiklik, yük, pürüzlülük, gözenek boyutu, gözenek boyutu dağılımı ve gözeneklilik), çalışma koşullarına (sıcaklık, transmembran basıncına (TMP) ve cross-flow hızı) bağlı olan membran kirlenmesi oldukça kompleks bir olaydır. Membranda oluşan kirlilik, membran yüzeyinin modifiye edilmesi ve çalışma koşullarının optimize edilmesiyle kontrol altına alınabilmektedir. Membranda ön işlemler beslenme fazının kirlenme

eğilimini değiştirmek için sıklıkla kullanılmaktadır (Baker 2004, Henis ve Tripodi 1980).

2.2.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, genellikle diğer ayırma işlemlerinde olduğu gibi bir ön- muamele ve taneli ortam filtrasyonu sonrası ön işlem olarak kullanılmaktadır. Mikrofiltrasyon için kullanılan tipik partikül boyutu yaklaşık olarak 0.1 ila 10 μm arasında değişmektedir. Yaklaşık molekül ağırlığı bakımından bu membranlar genellikle molekül ağırlığı 100.000 g/mol'den daha az olan makromolekülleri ayırabilirler. Mikrofiltrasyon prosesinde kullanılan filtreler sediment, yosun ve büyük bakteri gibi tasarlanmış filtrelerden geçen partikülleri önlemek için özel olarak tasarlanmıştır. Su (H_2O), sodyum (Na^+) veya klorür (Cl^-) iyonları gibi monovalent türler, çözülmüş veya doğal organik madde ve küçük kolloidler ve virüsler gibi daha mikroskopik, atomik veya iyonik materyaller filtreden geçebilirler (Şekil 2.7) (Baker 2004).



Şekil 2. 7: Mikrofiltrasyon.

MF membranları genellikle selüloz asetat (CA), poliviniliden difluorür, poliamidler, polisülfon, polikarbonat, polipropilen ve politetrafluoroetilen (PTFE) gibi doğal veya sentetik polimerlerden yapılırlar. Yeni MF membranlardan bazıları alümina bazlı seramik membranlar, alüminyum eloksal işlemi sırasında oluşan membranlar ve karbon membranlarıdır. Cam da bir membran malzemesi olarak kullanılmaktadır. Zirkonyum oksit gözenekli bir karbon tüpüne de konabilir. Membran materyallerin özellikleri doğrudan son uygulamalarına yansımaktadır. Membran materyallerinin seçimi için mekanik mukavemet, sıcaklık direnci, kimyasal

uyumluluk, hidrofobiklik, hidrofiliklik, geçirgenlik, seçicigeçirgen ve membran malzemesinin maliyeti, imalat prosesi gibi bazı kriterler dikkate alınmaktadır. MF, su ve atıksu arıtımında geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. MF için en umut verici olay, belediye sularının arıtılmasında, ozon ve klor gibi dezenfektanlar olmaksızın dezenfekte edilmesine izin vermesidir. Yakın tarihli bir araştırmada, MF zarlarının kirli yüzey sularındaki virüsleri de ortadan kaldırabildiğini göstermiştir (Baker 2004). Virüsler bir MF membrandaki gözeneklerden çok daha küçük olduğu için, virüslerin kil parçacıklarına adsorbe edildiğini ve bu mikrofiltre tarafından yakalanacak kadar büyük oldukları bulgusuna varılmıştır. Belediye kanalizasyonunun arıtılması MF için potansiyel bir tekniktir. MF'da, metalleri filtrelenebilir boyuttaki parçacıklara çökeltmek için ön-işlem kimyasalları ilave edildiğinde, atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılabilir. Geleneksel atık su arıtım yöntemleri de, benzer bir ön-muamele mekanizmasını kullanabilir, ancak klasik çöktürme ile son katı/sıvı ayırımı genellikle membran filtrasyonunda ki kadar etkili değildir. Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için de umut verici bir yöntemdir, metalleri ilk önce özel bir bağlama maddesine yapıştırmayı ve sonra yüklenmiş bağlayıcı maddeleri atık sudan ayırma işlemleriyle ayırmayı içermektedir (Baker 1998). Özel olarak tasarlanmış membran modüllerini ağır metal içeren katyonik atık sularını taşınabilir seviyeye kadar taşıyabilen bir flotasyon reaktörü ile entegre etmek için flotasyon ve MF prosesinin birleştirildiği yeni bir proses geliştirilmiştir. MF, yer altı suyunda ve proses suyundaki organik kirleticilerin tedavisinde uygulanabilir. Çapraz akışlı (cross flow) membran filtreleme, poliklorlanmış bifeniller gibi yüksek molekül ağırlıklı veya polar olmayan organik kirletici maddeleri içeren atık sulara uygulanabilir. MF membranlarının bir diğer önemli uygulaması da, içeceklerin ve farmasötiklerin soğuk sterilizasyonu ile ilgilidir (Kolega ve diğ. 1991). Tarihsel olarak, ısı özellikle meyve suyu, şarap ve bira gibi içeceklerin sterilizasyonu için kullanılmıştır, ancak bu besin maddelerinin tadındaki lezzet kaybı, ısıtma uygulamalarında bir sorun olarak ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde, ilâçların ısı ilavesi ile etkinliklerini kaybettiği görülmüştür. MF membranları, ısı kullanımını engelleyen, 'soğuk sterilizasyon' olarak adlandırılan bir işlem olan bakteri ve diğer istenmeyen süspansiyonları sıvılardan uzaklaştırmak için endüstriyel uygulamalarda kullanılan bir yöntem olmuştur. Dahası, mikrofiltrasyon membranları, özellikle endişe veren petrol rafinasyonu gibi alanlarda baca gazlarından partiküllerin uzaklaştırılmasında artan bir kullanım bulmaktadır. Bu teknolojinin temel zorlukları/gereklilikleri,

membran modüllerinin yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi (yani kararlılığı korumak) yeteneğidir; ancak membran tasarımında beklenen şey, akının artmasını kolaylaştırmak için çok ince bir membran tabakasını (kalınlık <2000 angstroms) sağlamaktır. Buna ek olarak, membran modüller düşük kirlilik profiline sahip olmalı ve en önemlisi, sistemin mali açıdan uygun olabilmesi için düşük maliyetlerle kullanılabilir olmalıdır (Baker 2000). Belirtilen uygulamaların yanı sıra MF membranları süt endüstrisinde, özellikle süt ve peynir altı suyu prosesleri için, önemli alanlarda dinamik bir kullanım alanı bulmuşlardır (Baker 2000). MF membranları, zararlı türlerin geçişini engellemek suretiyle bakterilerin ve ilgili sporların süttan uzaklaştırılmasına yardımcı olur. Bu olay bir pastörizasyon işlemidir ve ürünün raf ömrünü uzatmaktadır. Bununla birlikte, bu alanda MF membranları için en umut verici teknik, kazeinin peynir altı suyu proteinlerinden (yani serum süt proteinleri) ayrılması ile ilgilidir (Kolegave diğ. 1991).

Mikrofiltrasyon işlemi, süzüntü olarak su ve suda çözünmüş çözünenler ve asılı kalan parçacıklarla basınç yürütücülü bir prosestir. Hidrolik basıncın kullanımı sıvı akışının akışını (akış) arttırarak ayırma işlemini hızlandırır, ancak filtre edilemeyen kısmın ve ürün akışındaki türlerin kimyasal bileşimini etkilemez. Mikrofiltrasyon veya herhangi bir membran teknolojisinin performansını sınırlayan en önemli özellik, kirlenme olarak bilinen prosestir. Kirlenme, askıda bulunan parçacıkların, membrandan geçemeyen çözünmüş türlerin veya hatta geçirgen çözeltiler gibi besleme bileşenlerinin membran yüzeyinde ve/veya membrandaki gözeneklerde biriktirilmesi ve birikmesidir. Filtrasyon işlemleri sırasında membranın kirlenmesi, akışı ve dolayısıyla operasyonun toplam verimliliğini düşürür. Bu sebeple basınç belirli bir değerin üzerinde olmalıdır. Çalışma parametreleri sabit olduğunda bile basınç düşüşü yaşanabilmektedir. (basınç, akış hızı, sıcaklık ve konsantrasyon) Kirlenme tabakasının bir kısmının kısa süreli temizlenmesine rağmen kirlenme genellikle geri dönüşümsüz bir durumdur (Baker 2004).

2.2.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon teknolojisi (UF), şehir içme suyu uygulamalarında da uzun süredir kullanılmaktadır. UF, içerisinde hem ayrılması istenen hem de ayrılması

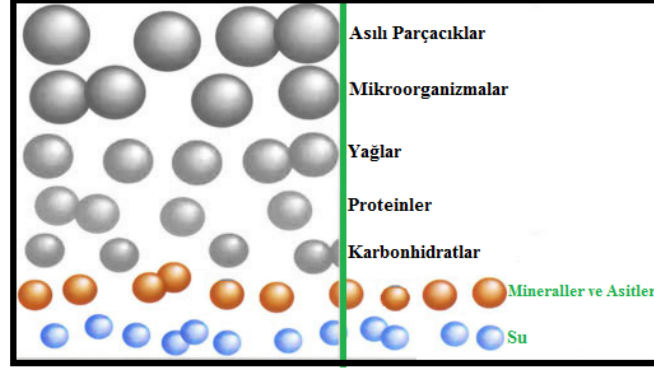
istenmeyen maddeler içeren bir çözeltiyi ayırmak için yaygın olarak uygulanmaktadır. Membran, seçici bir bariyer görevi görmektedir. UF membranları, molekül ağırlığının 300-500.000 Da aralığındaki ve 10 ila 1000 Å (0.001-0.1 mm) arasındaki gözenek boyutları ile şekerler, biyomoleküller, polimerler ve kolloidal parçacıklar gibi bir çok türleri tutma kapasitesine sahiptir. Membran boyunca transport için yürütücü kuvvet basınç farkıdır. UF işlemleri 2-10 bar basınçta çalışır, ancak bazı durumlarda basınç değerleri 25-30 bar'a kadar çıkabilmektedir (Baker 1998). Ayırıştırma, membranın bir tarafında besleme fazındaki mevcut büyük moleküllerin konsantre hale getirilmesi ile elde edilirken, çözücü ve mikroizolasyonların ayrımı membrandan geçerken gerçekleştirilmektedir. UF genellikle protein gibi makromoleküllerin düşük moleküler ağırlıklı çözücülerden ayrılmasını gerektiren bir prosestir. Membran destek tabakasındaki gözenekler, yüzey tabakasının gözeneklerinden nispeten daha geniştir. İnce gözeneklere geçen materyal, destek katmanının açık hücreli, süngere benzeyen yapısından kolayca taşınabilmektedir. Çoğu UF membranları, polisülfon, polipropilen, naylon 6, PTFE, polivinil klorür ve akrilik kopolimer gibi polimerik malzemelerden yapılmaktadır (Milisic 1986). Seramik gibi inorganik malzemeler, karbon esaslı membranlar ve zirkonya ticarileştirilen UF membranları arasındadır. Membran malzemelerinin önemli özellikleri gözeneklilik, morfoloji, yüzey özellikleri, mekanik dayanım ve kimyasal dirençtir. Çoğu UF prosesi(cross-flow) çapraz akış modunda çalıştırılmaktadır. Karışım membran boyunca geçiş yaptığında, tutulan türler membran yüzeyinde lokal olarak konsantre edilmektedir ve sonuç olarak akışa karşı direnç göstermektedir. Bu durumda, lokalize çözünen konsantrasyon, membran üzerinde çözünen jelin çökmesine neden olmaktadır. Tüm bu belirtilenler sonucunda nüfuz etme oranının membranın özelliklerinden ziyade membrandaki kutuplaşma katmanı içerisindeki taşıma oranı tarafından etkili bir şekilde kontrol edildiğinin bir göstergesidir. Dolayısıyla UF hızı, besleme fazının tüketimi, besleme fazı konsantrasyonu, sistem basıncı, hız ve sıcaklık gibi geçirgenlik, kalınlık, işlem ve sistem değişkenleri gibi membranın fiziksel özelliklerine bağlıdır (Mulder 1996, Wei ve diğ. 2006). Ultrafiltrasyon;

- Elektronik endüstrisi için ultra saf su üretiminde,
- Mısır nişastası bitkilerinde yüksek COD (kimyasal oksijen ihtiyacı) düzeylerinin azaltılmasında,

- Çözünmüş toksik metallerin yeraltı suyundan kimyasal arıtma ile birlikte seçici olarak uzaklaştırılmasında,
- Süt endüstrisinde peyniraltı suyunun iyileştirilmesinde,
- Şarap veya meyve sularının temizlenmesinde kullanılmaktadır.

2.2.3 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon, (NF) ters ozmoz (RO) içinde kullanılan ve membrandan daha fazla tuz geçişine izin veren membranlara kıyasla, daha büyük membran gözenek yapısından dolayı "geniş" RO olarak da adlandırılır. Çok daha düşük basınçlarda, normalde 7-14 barda çalışabildiği ve inorganik tuzlardan bazılarını geçirebildiği için, NF yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikleri uzaklaştırma ve orta derecedeki inorganik uzaklaştırmaların istendiği uygulamalarda kullanılmaktadır. NF şekerleri, çift değerlikli tuzları, bakterileri, proteinleri, getirme yeteneğine sahiptir. Nanofiltrasyon membranları, gözenekli ve gözeneksiz membranlar olarakkiye ayrılabilir. Gözenekli ve iri lif yapılı nanofiltrasyon membranları aynı ayırma performansına sahip olsalar da taşıma mekanizmaları birbirinden farklıdır. Gözenekli bir membranda, yüksüz çözeltiler bir eleme mekanizması ile ayrılırken, gözeneksiz membranda ise çözelti-difüzyon mekanizması transport olayını belirlemektedir. Ters ozmozla karşılaştırıldığında, nanofiltrasyon membranları, yüksek akıya sahip olup, tek değerlikli iyonik türlermembranda nispeten daha az miktarda tutulmaktadır. Ters ozmoz membranlar sadece su gibi bazı küçük moleküllerin taşınmasına izin verir, Na^+ , K^+ gibi diğer tek değerlikli iyonlarıntransportuna izin vermez. Fakat nanofiltrasyon esas olarak Ca^{2+} , Mg^{2+} , vs. gibi iki değerlikli iyonların veya molekül ağırlığı 200-5,000 aralığındaki moleküllerin ayrılması için kullanılmaktadır(Wang, Chenve diğ. 2011, Milisic 1986).



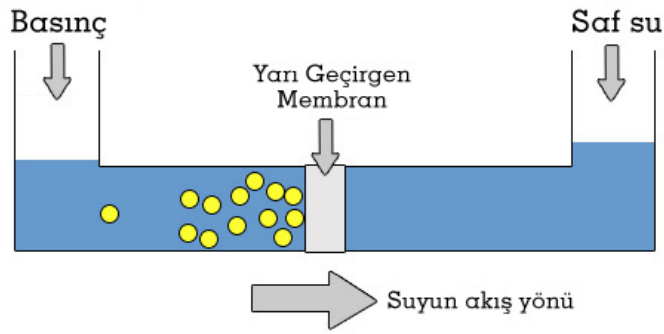
Şekil 2. 8: Nanofiltrasyon.

NF için kullanılan membranlar, selüloz asetattan yapılmıştır. NF, metanol gibi küçük moleküler ağırlıklı organikler üzerinde etkili değildir. NF membranlar, içme suyunun iyileştirilmesinde kullanılabilirler, çünkü kalsiyum ve magnezyum gibi iki değerlikli katyonları için alıkoyma özelliklerine sahiptirler ve geleneksel kimyasal yumuşatma yerine suyun sertliğini etkili bir şekilde ortadan kaldıracırlar. NF membranlar, trihalometanları veya diğer parçacıkları oluşturmak için klor ile tepkimeye giren veya tat ve kokuya katkıda bulunan yüksek molekül ağırlıklı organikleri tutabilmektedirler. NF membranlar, ayrıca atık sulardan, hem organik hem de inorganik bileşikler için çok yüksek ayırma verimi sunmaktadır (Wang ve diğ. 2011).

2.2.4 Ters Osmoz

Ters osmoz prosesi sadece > 1 mm boyutlarındaki askıda olan katıları uzaklaştıran klasik filtrelemenin aksine, suda bulunan çözünmüş olan katıları, bakteri, virüsleri ve diğer mikropları da ayırabilmektedir. Ters osmoz, çözünebilen türleri ayırmak için temelde basınca dayalı olan bir membran difüzyon prosedir. İşlem sırasında membran yüzeyi üzerinden basınçlı bir besleme çözeltisi geçirilmektedir. Uygulanan işleme bağlı olarak 10 ila 70 bar arasında değişen çalışma basıncında besleme çözeltisinin basıncı ozmotik basıncından daha büyük olduğu zaman su, daha yoğun olan çözeltiden membran boyunca daha seyreltik olan çözeltiliye doğru akacaktır. Ters osmozlar genellikle deniz suyunun tuzdan arındırılması ve içilebilir suya dönüştürülmesi için kullanılırlar. Sürecin belirgin

özellikleri, faz değişikliği içermemesi ve nispeten düşük enerjili bir süreç olmasıdır. Diğer ayırma proseslerinde, çözücü (örneğin su) yarı-geçirgen membran boyunca, seyreltik bir konsantrasyondan dengeye ulaşmaya kadar daha konsantre olan bir çözeltiye akmaktadır. Yüksek basıncın yoğun yani daha konsantre olan tarafa uygulanması bu sürecin tersine çevrilmesine neden olacaktır. Bu durum, konsantre olan çözücüden çözücünün akışı ile sonuçlanır. Uygulamada esnasında, çözücü membran içinden geçerken örneğin organik veya inorganik gibi geriye kalan bileşenler membran fazdan geçemezler ve membranın besleme fazının olduğu tarafta kalarak orada daha konsantre hale gelirler ve oluşan atık bu fazda kalarak temizleme işlemi gerçekleşmektedir (Murakami 1995).



Şekil 2. 9: Ters Osmoz.

Hemen hemen tüm ters osmoz membranları selüloz asetat ve poliamit gibi polimerlerden yapılmıştır. Genellikle, polimerik ters osmoz membranlarında, membran yüzeyi gözeneksiz bir yapıya sahiptir, ancak çözümlerin çözünmediği bir polimer ağından oluşur. Taşıma işlemi, hemen hemen tüm iyonik türleri tutan çözelti ve difüzyon ile kontrol edilir. Genel olarak, asimetric membranlar ve ince film kompozit membranlar olmak üzere iki çeşit ters osmoz membranları vardır. Destek malzemesi olarak ince film membran çeşidinde poliaminlerin ve poliürelere çeşitli türleri kullanılsa da genellikle destek malzemesi olarak yaygın bir şekilde polisülfonlar kullanılmaktadır (Alkaibi ve Lior 2004).

RO membranları gözenek çapı yaklaşık 5 ila 15 Å (0.5-1.5 nm) arasında değişen gözenek yapısına sahiptirler. RO gözeneklerinin bu son derece küçük olan gözenek boyutu, sadece en küçük organik moleküllerin ve çözünenlerin su ile birlikte

yarı geçirgen membran içinden geçmesine olanak sağlar. İnorganik tuzların ve yüklü organik maddelerin %95-99'undan daha fazlası membran yüzeyinde yer alan yük iticiliği nedeniyle membran tarafından alıkonmaktadır. Ters osmozun proses atıklarıyla mücadeledeki sunduğu en önemli avantaj, düşük güç gereksinimleriyle tuzların ve kimyasalların geri kazanılması için seyreltik çözeltileri konsantre edebilme kabiliyetidir. Son yıllarda içerisinde, ters osmoz teknolojisi, birçok farklı sıvı ayırma uygulamaları için uygulanabilir bir su arıtımı seçeneği olduğu endüstriyel olarak da kabul görmüştür. Düşük işletme maliyetleri ve inorganik tuzların organik kirleticileri ve organik kirleticilerin tamamına yakını minimum kimyasal gereksinimlerle giderme kabiliyeti ters osmozun pek çok endüstriyel uygulamalar için cazip bir teknoloji haline getirmektedir. Ters osmoz ayrıca aşağıdaki su arıtımında geniş uygulama alanlarına sahiptir (Lonsdale 1982):

- Tesisler ve enerji üretimi için kazan besleme suyu ve soğutma suyu geri dönüşümü
- Kirlenmiş yüzey suları ve yeraltı sularının temizlenmesi
- Deniz suyu veya tuzlu sudan içilebilir su
- Gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultra saf su
- Kimya, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su

2.2.4.1 Diğer Membran Teknolojileri

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi dört ana ayırma işleminin yanı sıra su ve atık su arıtımında diğer membran teknolojisi uygulamaları da vardır.

2.2.4.2 Gaz Ayırma ve Pervaporasyon

Gaz ayırma ve pervaporasyonda gözeneksiz membranlar kullanılmaktadır. Ve tranport prosesi çözelti ve difüzyon ile kontrol edilmektedir. Gaz ayırma ve pervaporasyon için gözeneksiz membranlar bütünsel olarak asimetric veya kompozit yapıya sahiptir. Bazı ticari gaz ayırma membranları (N_2/H_2 , CO_2/CH_4 , vb.) için membranların esas ayırma özelliklerine katkıda bulunamayacak membranların aktif

tabakasındaki eksiklikleri bloke etmek için bütünsel olarak asimetrik membranların üst yüzeyi ince bir tabaka ile kaplanır. Ancak O_2/N_2 gibi diğer gaz ayrımları, uçucu organik bileşikler, pervaporasyon ve buhar geçirgenliği vb. için, kaplama bileşeni esas olarak membranların asıl ayrılma özelliklerine katkıda bulunan seçici bir tabaka olarak işlev görürler ve mikro gözenekli membranlar sadece mekaniksel mukavemet sağlarlar (Baker ve diğ. 2000).

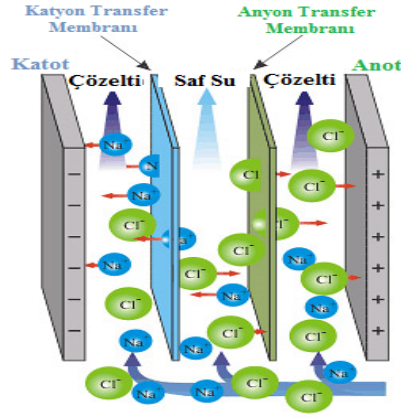
2.2.4.3 Diyaliz

Diyaliz, çözünenlerin konsantrasyon gradiyentlerine göre membranın bir tarafından diğer ucuna geçtiği bir süreçtir. Kolloidler ve yüksek molekül ağırlıklı çözeltiler alıkonulurken, tuzlar ve küçük organik türler gibi küçük çözünen molekülleri geçirebilen yarı geçirgen bir membran kullanılmaktadır. Membran boyunca transport, gözenekli bir ortamda oluşacak hidrodinamik akış yerine difüzyondur. Mevcut diyaliz uygulamaları arasında şunlar bulunur:

- Hemodiyaliz
- Farmasötik ve biyokimyasal laboratuvarlarda saflaştırma teknikleri
- Elektrolitik bakır rafineri endüstrisinde ayrılan nikel sülfat (Baker ve diğ. 1998).

2.2.4.4 Elektrodyaliz

Elektrodyaliz (ED), iyonların, potansiyel bir gradient etkisi altında bir çözeltiden diğerine iyon giderici membranlar yoluyla taşınabildiği bir süreçtir. İyonlar üzerindeki elektrik yükleri, iyonların, iyon değiştirici polimerlerden yapılmış membranlardan geçmesine izin vermektedir. İki uç elektrot arasına bir gerilim uygulanarak gerekli olan potansiyel alanı oluşturulmaktadır. Elektrodyalizde kullanılan membranlar, pozitif veya negatif yüke sahip iyonları seçici olarak taşıma yeteneğine ve zıt yükün iyonlarını reddetme özelliğine sahip olduğundan, elektrolitlerin taşınması veya ayrılması elektrodyaliz tarafından sağlanabilir. Elektrodyaliz özellikle deniz suyunun tuzdan arındırılması için düşük konsantrasyonlarda oldukça etkilidir (Baker 2004).



Şekil 2. 10: Elektrodiyaliz.

Elektrodiyalizin mevcut uygulamaları ayrıca şunları da içermektedir.

- Elektrokaplama durulama suyu
- Şarap ve meyve sularından organik asitlerin uzaklaştırılması
- Radyoaktif atık su arıtımı
- İyon değişim reçinelerinin yenilenmesi
- Ultra saf su üretimi

2.2.4.5 Donnan Diyalizi

Donnan diyalizinde, iyon değişim reçinelerine benzer şekilde işlev gören anyon veya katyon seçici bir membran kullanır. Anyon değişim membranında, her iki çözeltideki katyonların membrandan difüzyonu engellenir, ancak anyonlar denge sağlanıncaya kadar membrandan geçerler. Katyon seçici membranda ise, anyonlar tutulurken, katyonlar membran boyunca diffüze olurlar. Potansiyel fark, bu ayırma işlemindeki esas yürütücü olan kuvvettir. Potansiyel fark, çözelti konsantrasyonlarının ayarlanmasıyla kontrol edilebilen denge oranlarının değiştirilmesiyle elde edilir. İyon değiştirici uygulamaları aşağıdakileri içermektedir:

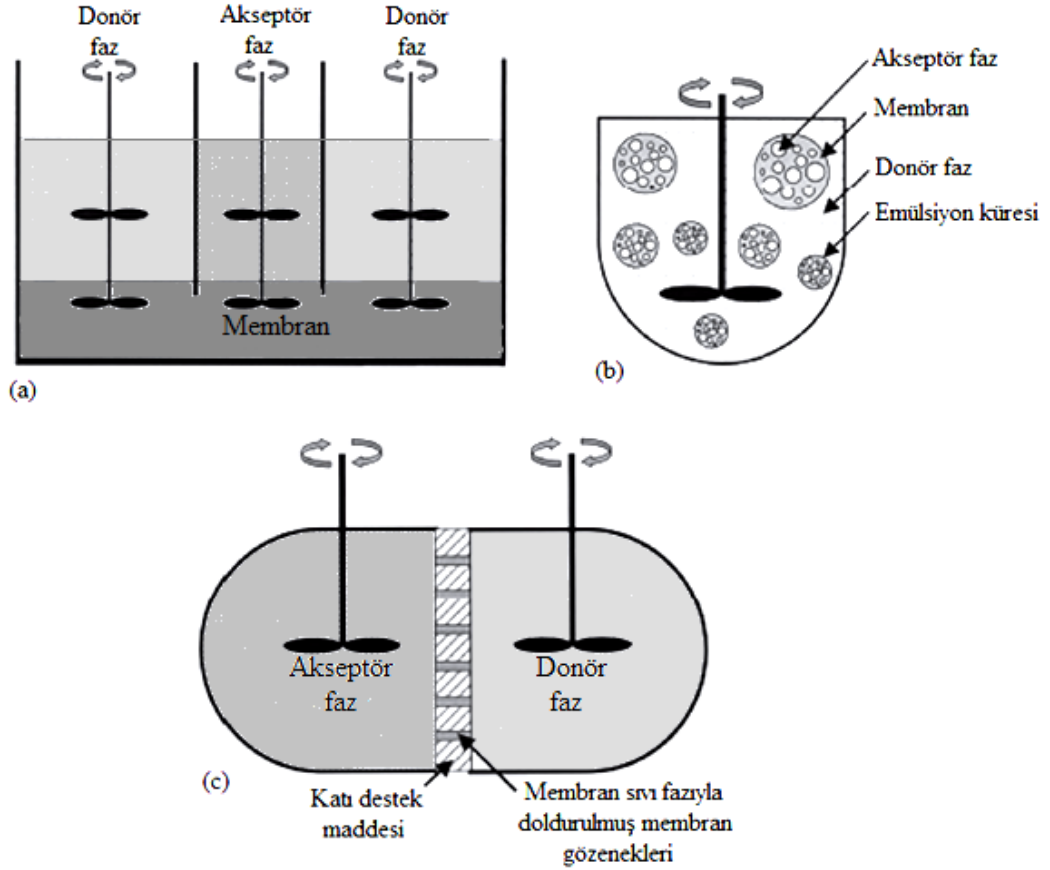
- Asit veya baz eklemeyen pH kontrolü
- Tuzlardan asit ve bazların uzaklaştırılması
- Su sertliğinin giderilmesi (Alkaibi ve Lior 2004).

2.2.4.6 Membran Bioreaktörler

Membran biyoreaktör (MBR), biyolojik bozunmadan sorumlu olan mikroorganizmalar ve asılı kalan katıların (partiküllerin) membran filtrasyon ünitesi ile biyolojik olarak arıtılmış sudan ayrıldığı konveksiyonel biyolojik bozunma (biodegradasyon) ve membran ayırma entegrasyonu olarak tek bir proses içinde tanımlanabilmektedir. Bioreaktörde hem mikroorganizmalar için çamur alıkonma süresinin hem de atığın fiziksel dezenfeksiyonunun kontrolünün sağlanmasıyla sistem içindeki tüm biyokütle sınırlandırılmaktadır. Biomembran reaktör prosesinde katı-sıvı ayrımı için ikincil temizleyiciye ihtiyaç duyulmadığından, atık suların iyileştirilmesinde geleneksel işlemlerde ortaya çıkan "kalıntı" problemleri önlenebilir. Elde edilen yüksek kaliteli ve tamamen dezenfekte edilmiş atığın, endüstriyel ve evsel atık suyun arıtımı ile yeniden kullanılmasında yani MBR prosesinin birçok amaçla tekrar kullanılabilmesi anlamına gelmektedir. Daha da önemlisi, membran bioreaktör için ihtiyaç duyulan kısım (alan, yer) gereksinimi konvansiyonel atıksu ıslah proseslerinden çok daha azdır (Alkaibi ve Lior 2004).

3. SIVI MEMBRANLAR

Sıvı membran (LM) teknolojisi, çözücü ekstraksiyonu (SX) ve membrana dayalı teknolojileri bir araya getirerek ekstraktantların ve seyrelticilerin azaltılmış kullanımını ile hem ekstraksiyon hem de geri ekstraksiyon işlemlerini tek bir basamakta sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı, LM'lere dayalı ayırma yöntemleri geleneksel SX yöntemleri için umut verici bir alternatif olarak görülmektedir. LM'de ayırma, bir membran faz ile ayrılmış iki çözelti (yani, besleme ve alıcı çözeltileri) arasında hedef analitin kütle transferini içermektedir. LM'ler, bulk sıvı membranlar (BLM), emülsiyon sıvı membranları (ELM), destekli sıvı membranlar (SLM) ve polimer içerikli membranlar (PIM) olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır. BLM, sulu besleme faz ile alıcı faz arasına yerleştirilmiş organik bir sıvı fazı içermektedir ve kütle transferi bir veya her iki fazın mekaniksel karıştırılmasıyla arttırılmaktadır (Şekil 3.1(a)) (Kolev 2005).



Şekil 3. 1: BLM (a), ELM (b) ve SLM (c)'nin şematik görüntüleri.

Sıvı membran sistemi, iki sıvı ve gaz fazı arasında yarı geçirgen bir bariyer görevi gören kaynak (besleme) ve alıcı (ürün) çözeltileriyle karışmayan bir sıvıyı içerir. Sıvı membran sistemleri analitik, inorganik ve organik kimya gibi alanlarda araştırmacılar tarafından kapsamlı olarak incelenmektedir; Kimya mühendisliği, biyoteknoloji ve biyomedikal mühendisliği; atık su arıtmaları, bu disiplinler arasındaki araştırma ve geliştirme faaliyetleri, gaz separasyonları, değerli veya toksik metallerin geri kazanımı, organik bileşiklerin çıkarılması, algılama cihazlarının geliştirilmesi ve fermantasyon ürünlerinin ve diğer bazı biyolojik sistemlerin geri kazanımları sıvı membran teknolojisinin uygulama alanları arasındadır (Mulder 1992, Ho ve Sirka 1992).

Ayrıştırma ve dönüştürme ünitelerine uygun çeşitli membran işlemlerini birleştiren yüksek entegreli membran işlemleri, elde edilebilen sinerjik etkiler nedeniyle birer cazip fırsat sunmaktadırlar. Uygulamada, sanayinin tüm alanlarında membran ayırma işlemleri için birçok fırsatlar bulunmaktadır. Endüstriyel membran

teknolojileri için en ilginç gelişmeler, aynı endüstriyel döngüde çeşitli membran operasyonlarının entegrasyonunun imkânı ile ilgilidir ve ürün kalitesinde genel olarak önemli yararlar sağlamaktadırlar.

Sıvı membran transportu terimi, sürekli olarak çalışan bir cihazda sıvı-sıvı ekstraksiyonunu (LLX) ve membran ayırmayı içeren işlemleri içermektedir. Su ile karışmayan, iki çözelti (veya gaz), besleme ve alıcı fazları arasında durgunlaşan veya akan bir özütlemeye reaktif çözeltisi kullanılır. Çoğu durumda, besleme ve alıcı fazlar sulu ve membran faz organikdir, ancak bunun ters konfigürasyon da kullanılabilir. LM süreçlerinin bazı genel özellikleri şunlardır (Noble ve Stem 1995):

(1) Sıvı membranla ayırma işlemi bir süreçtir ve fazlar arasındaki denge değil kimyasal potansiyel gradienti nedeniyle ayrılma meydana gelir.

(2) LM, üretimde kullanılan materyale göre değil, fonksiyona göre tanımlanır.

Bu tür membranların dezavantajları düşük ara yüzey alanı ve kütle transfer oranlarıdır. Alıcı sulu çözeltiden ve besleme sulu fazına dispers olan organik sıvı fazdan oluşan emülsiyon tanecikleri (küreleri) tipik bir ELM'yi oluşturmaktadır. Surfaktant genellikle emülsiyon taneciklerini besleme fazına dağıtmak için kullanılmaktadır. Dengeye ulaşıldıktan sonra, besleme çözeltisi fazı organik sıvı tabakayı ve konsantre edilmiş ve ayrılmış hedef kimyasal türleri içeren sulu alıcı çözeltisini oluşturmak için sonradan *demülsife* olan emülsiyon taneciklerinden ayrılmaktadır. BLM'lerin aksine, ELM'ler bir taraftan emülsiyon tanecikleri ile alıcı faz arasındaki ve diğer taraftan organik sıvı faz ile besleme sulu faz arasındaki büyük bir arayüzey yüzey alanı ile karakterize edilmektedir. Bu konfigürasyon, iki sulu faz arasındaki hızlı kütle transferini sağlamaktadır. Fakat burada ayırma işleminin gerçekleştirilmesinde karşılaşılan temel zorluklar, ELM'lerin ticari uygulamalarını sınırlayan emülsiyonun oluşumu ve parçalanması ile ilgilidir. SLM'ler organik bir sıvı fazda için katı destek maddesi olarak davranan (işlev gören) gözenekli bir hidrofobik membrandan oluşmaktadırlar (Şekil 3.1 (c))(Kislik 2010).

Membran gözenekleri içerisinde kapiler kuvvetler tarafından tutulan sıvı faz, alıcı ve besleme fazına yavaş yavaş sızmaktadır. Bu sebeple SLM'lerin temel dezavantajı elverişsiz olan kararsızlıklarıdır (long-term stability). Öte yandan,

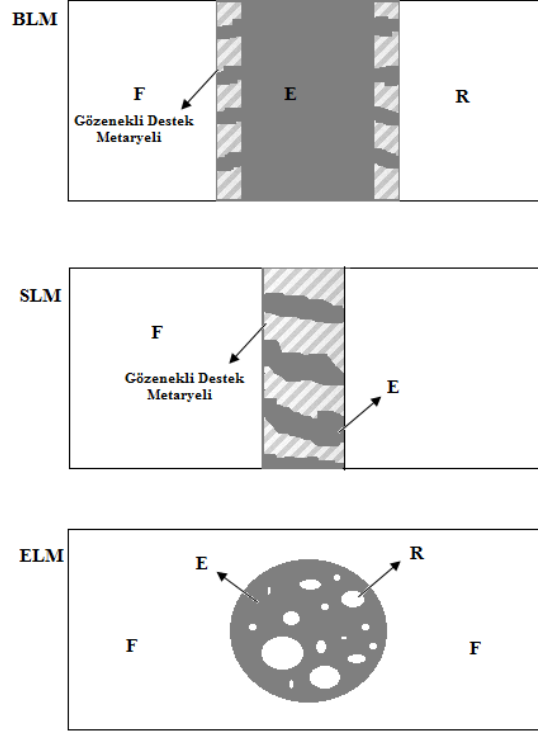
PIM'ler daha fazla kararlılık ve çok yönlülüğü sergilerken, SLM'lerin avantajlarının birçoğuna da sahiptirler.

3.1 Membran Ayırma Prosesleri

Membran prosesleri, düşük enerji maliyetlerinde ve hafif koşullar altında yüksek geçirgenlik katsayılarına ve yüksek rejeksiyon katsayılarına ulaşabildikleri için ağır metallerin uzaklaştırmaları için uygun bir alternatif oluşturmaktadır. Membran ayırma proseslerisızıntı suyu arıtma tesislerinde membran teknolojilerinin kullanılmasının saflaştırma için vazgeçilmez bir araç olduğunu ortaya koymaktadır. Bu teknoloji, depolama sızıntı suyu arıtma tesisindeki ana adım olarak veya tek bir son işlem basamağı olarak kullanılabilir. Dahası, membran teknolojisinde ayırma sürekli olarak yapılabilir ve membran prosesleri diğer ayırma işlemleriyle kolayca birleştirilebilir (hibrid işleme). Sıvı membranlar (LM), bilim ve teknolojide önemli bir rol oynamaktadır ve bu tür membranların geliştirilmesi için çok çaba sarf edilmektedir. Bunlar, yığın sıvı membranları (BLM'ler), emülsiyon sıvı membranları (ELM'ler) ve destekli sıvı membranları (SLM'ler) içermektedir (Şekil 3.2).Membran işlemlerinin temel özellikleri onları endüstriyel üretim için ideal kılar: kavram ve işlem açısından basittir; modülerdir ve ölçeklendirilmesi kolaydır ve çevresel açılarından düşük enerji tüketimi ile olağanüstü bir potansiyeldirler. Polimerik ve inorganik membranlar, gaz separasyonları, su arıtma, partikül filtrasyonu ve makromolekül ayrımları gibi birçok uygulamalar için ticari olarak kullanılmaktadır (Mulder 1992).

3.2 LM'de Terminoloji ve Sınıflandırma

LM'ları sınıflandırmada, modül tasarım konfigürasyonlarına göre, transport mekanizmalarına göre, uygulamalarına göre, taşıyıcı türüne ve membran destek türüne göre birkaç farklı yöntem vardır. Aşağıda, bu sınıflandırma türleri kısaca belirtilmiş ve ilerleyen bölümlerde detaylandırılmıştır(Kislik 2010).



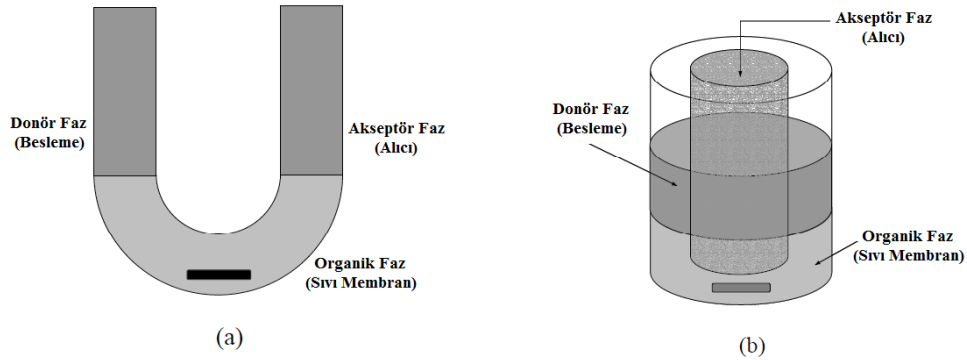
Şekil 3. 2: Sıvı membran sistemlerinin konfigürasyonları: yığın sıvı membranlar (BLM), destekli sıvı membranlar (SLM), emülsiyon sıvı membranlar (ELM). F; besleme (donör) faz, E; sıvı membran, R; alıcı (besleme) faz.

3.3 Sıvı Membranların Sınıflandırılması

3.3.1 Yığın Sıvı Membranlar (BLM)

Metal iyonlarının sıvı membranlarla transportunda iki farklı yaklaşım kullanarak iki modelleme yapılabilir. 1973 yılında geliştirilen Reusch ve Cussler modeline dayanan ilk ve sıklıkla kullanılan yaklaşım difüzyon olup ara yüzeylerinkonsantrasyonu ile ilgilidir, kompleksleşme ve dekompleksleşme olaylarında organik ve sulu faz arasındaki ara yüzey değerlendirmektedir. Yığın tipi sıvı membranlar, sulu beslenme ve alıcı fazları birbirinden ayıran organik fazdan oluşmaktadırlar. Genellikle, sulu fazların organik faza oranı 2/1 dir ve taşınım mekanizması, çözücü ekstraksiyon işlemlerine benzerlik göstermektedir (Schow ve diğ. 1996, Gürel ve Büyükgüngör, 2006). Yığın sıvı membranlarda bulunan iki sulu fazdan biri ayrılması istenen maddeyi ihtiva eden donör fazı (verici faz), diğeri ise bu

maddeyi alacak olan akseptör fazıdır (alıcı faz). Organik membran fazı ise bir bariyer gibi bu iki fazın arasında olup, fazların birbirine karışmasını engeller. Membran faz, uygun bir çözücüyle seyreltilmiş haldeki taşıyıcı maddeyi ihtiva eder. Membran faz her iki sıvı fazla da temas halindedir ve bu fazlar arasındaki transfer olayına etki eder (Başlıoğlu, 2012). Bununla birlikte donör ve akseptör fazların karışmasını engelleyecek bir hızda belirli bir faz veya bütün fazlar karıştırılır (Usanmaz, 2007). Genellikle çok kullanılan yığın tipi membran U-tüpü hücresidir. Diğer bir bulk tipi membranda “eş merkezli halka” olarak adlandırılır. Bahsedilen yığın sıvı membranlara ait deneysel düzenekler Şekil3.3'te verilmiştir.Şekil 3.3, transport ile ilgili çeşitli adımları göstermektedir. Besleme fazından organik membran boyunca alıcı faza doğru gerçekleşen transport olayı, çeşitli basamaklara bölünebilir (Majumdar ve Sirkar 1992, Schlosser ve Sabolova 2002, Zhivkovave diğ. 2004, Schlosser 1999, Kaya 2014).



Şekil 3. 3: Yığın sıvı membranlar için basit konfigürasyonlar (a) U borusu (b) koaksiyel silindirler.

Besleme fazından membran yüzeyine difüzyon sınır tabakası (DBL) aracılığıyla çözünen bir çözünürlük vardır, bu da membran yüzeyinin yakınında doğrusal bir konsantrasyon gradyanti ile bulunur. Metal iyonunun taşıyıcı ile sulu/membran fazlar arasındaki kimyasal kompleksasyonu difüzyon işlemine kıyasla hızlı bir reaksiyona neden olur ve bir denge oluşur ve membran tarafında DBL yoluyla metal taşıyıcı kompleksinin difüzyonu oluşur. Zar içindeki metal taşıyıcının alıcı faza doğru taşınması, membran sıvısının kesintisiz karıştırılmasının bir sonucu olarak konveksiyon yoluyla taşınmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra verici fazdaki benzer difüzyon alıcı fazda meydana gelir. Yığın sıvı membran sistemlerinde taşıma hızı ara yüzey alanının artırılması ve membran kalınlığının azaltılmasıyla artar. Yığın sıvı membranlar bu iki şartı tam olarak sağlayamazlar. Karıştırmayla bu

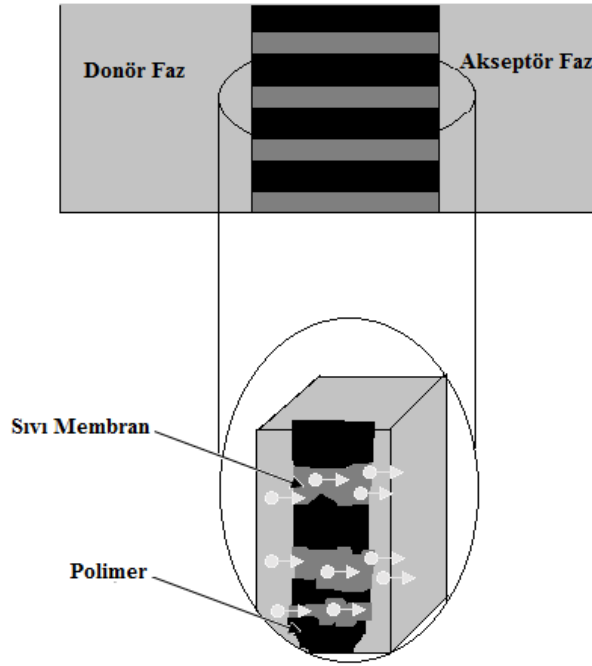
sorunun üstesinden gelmek kısmen mümkündür. Böylece çözülmüş madde derişiminde homojenlik sağlanır ve sınır tabakaların kalınlığı en aza indirgenmiş olur (Chrisstoffels ve diğ. 1995, Onaç 2013, Kaya 2014).

3.3.2 Destekli Sıvı Membranlar (SLM)

Destekli bir sıvı membran (SLM) membran fazının (sıvının) mikro gözenekli polimerik veya inorganik filmin gözeneklerindeki kılcal kuvvetler tarafından tutulduğu üç fazlı sıvı membran sistemlerinden biridir. Membran faz; gözeneklerde hareketsizleştirilmiş olan sıvıdır ve mikro gözenekli film membran için bir destek görevi görmektedir. SLM'ler genellikle, iki sulu faz çözeltisini birbirinden ayıran polimerik bir membranda hareketsizleştirilen hidrofobik organik yapıdaki çözücüye dayanmaktadırlar. Bazı durumlarda düzenlemeler tam tersidir ve iki sulu olmayan fazı ayıran destekteki gözenekler su ile emdirilmektedir. Bu düzenleme ile ilgili sorun, suyun göreceli olarak yüksek uçuculuğunun olması ve membranların kararlı olmadığıdır. Ancak bu problemin membran fazda iyonik sıvılar (IL'ler) kullanılarak çözülebileceği belirtilmektedir. SLM'ler, taşınan maddelere karşı geçirgen olan ve genellikle seçici olmayan iki gözeneksiz film arasında membran fazını hareketsizleştirmek suretiyle oluşturulmaktadırlar. Sıvıların difüzyon katsayısı (D) değeri, katı polimer membranlardakinden en az üç ya da dört kat daha fazladır ve daha kararlıdır, ancak gözeneksiz tabakanın daha yüksek bir kütle transferi direnci nedeniyle uygun değildirler. Diğer sıvı membranlar tipleri olan, polimer içerikli membranlar (PIM'ler) ve jelleşmiş sıvı membranlar SLM'lerin kararlılığını iyileştirmek için fazlasıyla araştırılmıştır. Bu tür membranlar genellikle selüloz triasetat (CTA) ya da poli (vinil klorür) (PVC) ve plastikleştiriciyle (yüksek viskozite ile karakterize edilen çözücü) oluşan polimer çözeltisinin döküm yoluyla ince, esnek ve homojen film (kendi kendine oluşması için) şeklinde oluşturulmasıyla meydana gelmektedir. Ya da bir SLM'nin PVC gözeneklerinde sıvı fazlı jelasyon yoluyla da oluşturulabilirler (Kislik 2010, Mulder 1992, Wodzki ve diğ. 2004).

3.3.2.1 Destekli Sıvı Membran Tekniği ve Temel İlkeleri

Sıvı membranla ayırma işlemi, çözücü özütleme ve sıyırma proseslerini tek bir adımda (basamakta) birleştirmektedir. SLM tekniğinin enerji tasarrufu için büyük bir potansiyel, düşük sermaye ve az işletme maliyetleri ile az miktarlarda kullanılan membran fazı nedeniyle pahalı ekstraktanları kullanma imkânı sağlaması bu tekniği daha önemli bir hale getirmektedir. Kısaca bir SLM sisteminde organik çözücü gözenekli bir polimerin veya inorganik destek maddesinin gözeneklerinde kılcal kuvvetler vasıtasıyla immobilize edilerek donör (besleme) ve akseptör (alıcı) fazı birbirinden ayırmaktadır. Hedef analitler, donör faz çözeltisinden, membran faz boyunca yayılmış bir destekte stabil halde bulunan organik çözücüye difüzyon ve daha sonra, membranın diğer tarafındaki akseptör faza ekstrakte edilirler. Yürütücü kuvvet, bileşiklerin fazlar arasındaki konsantrasyonundaki farkıdır (Kislik 2010).



Şekil 3. 4: Destek maddesi içine emdirilmiş sıvı membran.

SLM'ler genellikle hidrofobik bir mikrofiltrasyon membranının gözeneklerindeki immobilize edilmiş yani tutuklanmış bir organik çözücü içermektedirler. Çoğu durumda, organik çözücü, seçiciliği geliştiren besleme çözeltisinin bileşenlerden birini seçici olarak bağlayabilen bir taşıyıcı ihtiva etmektedir. Kimyasal potansiyel gradienti altında sıvı membran yoluyla kütle

transportu için yürütücü kuvvet olarak tanımlanan genel terim permeation yani geçiştir. Donör fazdaki hedef analitler gözenekli olmayan, polimerik veya sıvı bir membran fazdan taşınmakta ve bir başka sıvı faza desorbe edilmektedirler. Schlosser, Latince "ex-trahere" terimiyle benzer olarak Latince "per-trahere" den türetilen bu terimi proses için pertraction olarak adlandırmıştır (Schlosser ve Kossaczky1980). Peraksiyon prosesi, ekstraksiyon ve alıcı fazına geçişin aynı anda gerçekleştiği bir kombinasyondur. Çözücü ekstraksiyonu bir denge prosesi iken, peraksiyon, membran transport kinetiğiyle yönetilen dinamik bir difüzyon işlemidir. Bu nedenle, taşınan bileşenlerin miktarı, ekstraksiyonda olduğu gibi organik membran fazının miktarı ile orantılı değildir (Kislik 2010).

3.3.2.2 SLM Prosesleri ve Membran Ünitelerinin Dizaynı

3.3.2.2.1 Sıklıkla Kullanılan Destekler

SLM prosesinde membran, tüm membran işlemlerinde olduğu gibi, taşıma ve ayırma verimliliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Geçirgenlik oranı ve ayırma verimi, SLM yapımı için kullanılan çözelti ve destek maddelerinin türüne oldukça bağlıdır. Bununla birlikte, taşıma özellikleri membran fazı olarak kullanılan maddelerin türlerine de bağlıdır; Sıvı membranın stabilitesi ve mekanik stabilite, büyük ölçüde, destek olarak kullanılan membranın gözenek şekli, boyutu ve kıvrımlığı gibi mikroyapısal özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle şimdiye kadar, sıvı membran fazının immobilizasyonu için birçok polimerik ve inorganik mikro gözenekli membran destekleri çalışılmıştır (Kislik 2010, Teramoto ve diğ.2002).

Polimerik Destekler

Asimetrik sentetik polimer membranların geliştirilmesinden bu yana, bir dizi membran uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Sentetik (endüstriyel) polimerlerin çoğu, gözeneksiz ve gözenekli membranların hazırlanmasında kullanılmıştır. Sıvı membran fazının immobilizasyonu için genellikle mikrogözenekli polimerik membranlar kullanılmaktadır. Çoğu durumda, polimerik desteğin seçimi, sıvı membranın stabilitesi, ömrü ve performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle

belirli bir sıvı membran fazı için özel bir destek maddesinin seçilmesi oldukça önemlidir. Polimerik destek maddesi yüksek hidrofobiklik, yüksek gözeneklilik, küçük gözenek boyutu ve uygun yüzey özellikleri yönünden karakterize edilmesi gereklidir. SLM'nin sistem performansını etkileyen en önemli faktörler, desteğin fiziksel olarak kararlılığı ve membran yoluyla kütle transferinin oranıdır (çözünen maddenin akışı). Sonuç olarak, destek, difüzyon yoluna bağlı olan yüksek akıların korunması için mümkün olduğunca ince olmalıdır. Bununla birlikte, ince destekler mekaniksel olarak kararsızlık sağlamaktadır. Bu yüzden genellikle asimetric gözenekli membranlar kullanılmaktadır. Örneğin organik fazın immobilizasyonu için mikro gözenekli bir membran olan Fluoropore FG ve ikinci olarak ise, fiziksel gerilmeye karşı dayanıklılığı artırmak için daha kalın membranlar kullanılır. Polimerik desteğin yapısı ayrıca sıvı membranın kararlılığını da etkilemektedir. SLM'de, düz tabaka (flat-sheet) veya içi boş elyaf (hollow fiber) membran konfigürasyonlarındapolimerik destek olarak, polipropilen (PP), polietilen (PE) ve poli (tetrafluoroetilen) (PTFE) gibi polimerler en sık kullanılan polimerler arasındadır. Tablo 3.1'de, piyasada bulunan mikro gözenekli destek maddelerinin özellikleri üretici ismi ile birlikte sunulmaktadır (Kislik 2010).

Tablo 3. 1: Bazı mikro gözenekli destek maddelerinin özellikleri.

Ticari Adı	Materyel	Kalınlık (μm)	Gözeneklilik (%)	Gözenek Büyükülüğü (μm)
Celgard 2400	PP	25	38	0,02
Celgard 2500	PP	25	45	0,04
Accurel	PP	100	64	0,10
Accurel	PP	150	70	0,20-0,40
Accurel	PP	160	75	0,20
Accurel 1E-PP	PP	75	73	0,10-0,30
Accurel BS7C	PP	50	48	–
Duragard 2500	PP	25	45	0,04
FP-DCH	PTFE	150	80	0,45
FHLP	PTFE	60	85	0,50
FP-045	PTFE	80	73	0,45
Millipore	PTFE	125	68	10
Gorotex	PTFE	60	78	0,20
Fluoropore FG	PTFE/PE	60/115	70	0,20
Fluoropore FP-200	PTFE	100	83	2,0
Fluoropore FP-045	PTFE	80	75	0,45
Fluoropore FP-010	PTFE	60	55	0,10
Nucelopore	Polikarbonat	10	12	0,10

İnorganik Destekler

Membran dizaynı için yeni polimerlerin tasarımına halen devam edilmekle birlikte, günümüzde seramik, metaller, gözenekli metal oksitler ve zeolitler gibi gelişmiş inorganik zar materyallerin kullanımı da çok önemlidir. İnorganik membranların genel avantajları mekanik ve termal kararlılık, solvent ve kimyasal direnç, sterilizasyon kabiliyeti ve biyo uyumluluktur. Katı hal bilimindeki ilerlemeler yeni inorganik membran materyallerinin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. İnorganik membran oluşumu için sol-jel işlemi, plazma ile zenginleştirilen kimyasal buhar birikimi ve hidrotermal sentez kullanılmaktadır. Bu membranların yanısıra organik-inorganik kompozit membranlar da birçok işlemde, özellikle nanofiltrasyon,

pervaporasyon, gaz ayırma ve katalitik membran reaktörlerinde kullanılmaktadır. İnorganik desteklerin ısı kararlılıkları, solvent ve mekaniksel dirençleri gibi birçok avantajları olmalarına rağmen, muhtemelen polimerik destekler için de aynı olan membran kararlılığı ve ömrü problemlerinden dolayı SLM'de bu membranların (inorganik destek kullanılarak hazırlanan) kullanımı ile ilgili pek fazla çalışma bulunmamaktadır (Ho ve Sirka 1992, Kislik 2010).

3.3.2.3 SLM'de Kullanılan Organik Çözücüler

Organik sıvı membran çözücüsü için seçim yaparken bazı noktaların dikkate alınması gereklidir. Her şeyden önce, organik sıvı, sulu fazlarla karışmayacak kadar hidrofobik olmalıdır. İkinci olarak ise, çözücü, membranda yüksek kütle transferiyle sonuçlanan düşük viskoziteye sahip olmalıdır. Fakat böyle bir durumda, düşük viskozitenin membran kararlılığını düşürdüğüne dikkat edilmelidir. Sıvı membranın kapiler kuvvetler tarafından destek gözeneklerinde tutulması gerçeğinden yola çıkarak organik faz ve polimerik destek arasında bir yüzey geriliminin olması gereklidir. Bir diğer önemli nokta ise, destek maddesinin gözeneklerindeki organik fazı tutmak için çözücünün uçuculuğu düşük olması gerektiğidir. (çoğunlukla solventin yoğunluğuna bağlıdır). Ayrıca, ara yüzey gerilimi ile sulu ve organik faz arasındaki yüzey teması açısı da dikkate alınması gereken bir diğer husustur. Düşük ara yüzey gerilimi, örneğin daha kolay emülsiyon oluşumu sonucu sıvı membranın daha hızlı bozulmasına neden olur, ancak diğer yandan fazlar arasındaki teması kolaylaştırarak kütle transferini arttırmaktadır. Taşıyıcı aracılı (carrier-mediated) transport için organik çözücünün taşıyıcıyı kolayca çözündürmesi oldukça önemlidir. Transportörlerindeki akı büyüklükleri taşıyıcı konsantrasyonuna bağlıdır. Taşıyıcının yüksek çözünürlüğü (solubility) yüksek kütle transferine neden olmaktadır. Bu nedenlerle, sıvı membran faz olarak en çok kullanılan organik çözücüler; hidrokarbonlar (alifatik ve aromatik), hidrofobik eterler ve esterler, uzun zincirli alkoller veya kerosen gibi teknik solventlerin karışımlarıdır. Sonuç olarak, organik çözücü seçmek hiçte kolay değildir ve yapılacak olan seçim, tartışılan tüm özelliklerin ve destek maddesinin türü arasında yapılan bir uzlaşmadır (Kislik 2010).

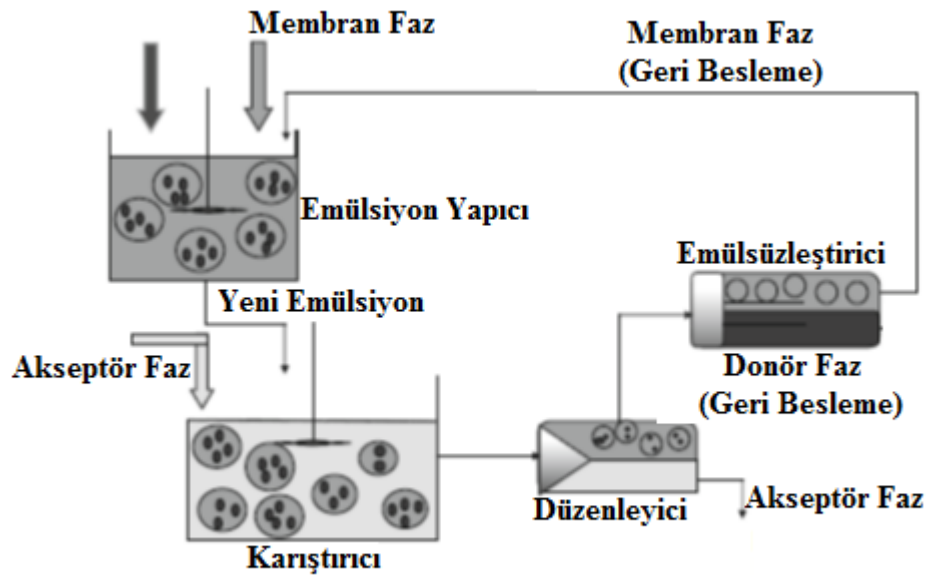
3.3.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar

Membran prosesleri kimyasal türlerin bir karışımdan ayrılması için oldukça önem kazanmakta ve geleneksel ayırma işlemlerine göre daha uygulanabilir bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Membran yoluyla kütle transferine olan ilginin nedeni, membran proseslerinin teknik olarak basit ve enerji tüketimlerinin düşük olmasıdır. Bununla birlikte, mikrofiltreler, ultrafiltreler, osmos, ters osmoz ve diyaliz (daha yeni ayırma yöntemleri olan) geçirgen ve yarı geçirgen membranların kullanımı yüksek sermaye maliyetlerine, düşük kütle transport oranına, düşük seçiciliğe ve kullanılan ekipmanların boyutsal olarak büyüklüğü gibi sorunlaroluşturmaktadır. Sıvı membranla (LM) ayırma, farklı ayırma işlemlerini gerçekleştirmek için potansiyel olarak güçlü bir tekniktir. Geleneksel ayırma yöntemleriyle karşılaştırıldığında, emülsiyon sıvı membran (ELM) ve sıvı yüzey aktif madde membran (LSM) yöntemleri, basit operasyon, yüksek verimlilik, tek bir aşamada ekstraksiyon ve sıyırma, daha büyük temas yüzey alanı, sürekli çalışma kapasitesi gibi birçok avantajlı özelliklere sahiptirler. ELM tekniği, klasik yöntemlerin daha düşük ayırma verimi sağladıkları atık sulardan farklı metal iyonlarının ve hidrokarbonların geri kazanılması ve uzaklaştırılması için büyük bir potansiyele sahiptir (Li 1998, Wayve diğ.1982).

Sıvı membran prosesleri, aynı anda ekstraksiyon/sıyırmanın meydana geldiği seçici bir sıvı membran fazı içeren proseslerdir. Ayırma, bu sıvı faz boyunca besleme fazından alıcı faza çözünen maddenin taşınması ile gerçekleştirilmektedir. Besleme ve alıcı fazlar normal olarak birbirleriyle karışabilirken membran faz her ikisiyle de karışmamaktadır. Sıvı membranlar üç tipte olabilirler; yığın (bulk) sıvı membran, immobilize katı destekli sıvı membran ve çift emülsiyonlu sıvı membranlar. Bu üç tipten ELM'ler ile diğer iki membrandan daha yüksek kütle transferi elde edilmektedir. ELM'ler, hidrokarbonların ayrılması için ilk defa Li (1998), tarafından kullanılmıştır (Li 1998). O tarihten bu yana, belirli formülasyonlar ile ayırmalar yapılabilirliğini niteliksel olarak göstermek için önemli çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.3.3.1 ELM'nin Hazırlanışı

Sıvı membran prosesindeki en önemli unsur, taşıyıcı, alıcı faz, yüzey aktif madde ve seyrelticilerin seçimini içeren formülasyondur. Bu bileşenlerin seçimi ve formülasyonu genellikle sürecin başarısını belirlemektedir. Taşıyıcı, hem dış hem de iç sulu fazlarda hedef metal iyonlarına karşı çok seçici olmalıdır ve ekstraksiyon süresince suyun birlikte transportunu en aza indirmek için alıcı faz ve yüzey aktif maddeler doğru olarak seçilmelidir. Çeşitli yüzey aktif maddeleri test edilmiş olup, Span 80 ve ECA 4360 gibi bunlardan sadece birkaçının uygun olduğu bildirilmektedir. Yüksek ekstraktant çözünürlüğü, yüksek kaynama noktası, besleme ve alıcı fazlardaki düşük çözünürlüğü, toksik olmaması ve ucuz olması haricinde seyrelticilerin seçiminde özel bir gereklilik bulunmamaktadır (Kislik 2010).



Şekil 3. 5: ELM'nin çalışma prensibi.

3.3.3.2 ELM Teknolojisinin Uygulamaları

Sıvı membranların ekstraksiyon kabiliyetleri birçok alanda kullanılmakta olup 1968 yılından bu yana sıvı membran teknolojisinin başarılı bir şekilde uygulanması için oldukça yoğun bir çaba harcanmıştır. ELM'nin uygulama alanlarından bazıları aşağıda belirtilmektedir (Kislik 2010).

3.3.3.2.1 Metal iyon ekstraksiyonu

Bakır, çinko, kadmiyum, kobalt, nikel, civa, uranyum, krom, altın ve gümüşde dahil olmak üzere diğer bazı metaller ile lantanitler ve diğer nadir toprak elementlerinin ayırma mekanizmaları, kinetik prosesleri, kütle transfer modelleri ve mühendislik değerlendirmeleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Tablo 3.2'de bu çalışmalara bazı örnekler verilmektedir.

Tablo 3. 2: ELM çalışmalarına örnekler.

Referanslar	Kullanılan taşıyıcılar ve geri kazanılan metal iyonları	Çalışılan parametreler ve modeller
Martin ve Davies (1977)	Seyreltik sulu çözeltilerden Cu^+	Membran kompozisyonu, pH, donör faz asit bileşimi, karıştırma hızı
Lee ve diğ. (1978)	LIX-64N ve LIX-65 taşıyıcısı ile Cu 'ın transportu	Nikel ve bakırın karşılaştırmalı transportu
Kondo ve diğ. (1979)	Benzoilaseton kullanarak Cu 'ın ayrılması	Kütle transfer oranı üzerindeki kompleks oluşum oranları ve proses değişkenlerinin etkisi
Strzelbicki ve Charewicz (1980)	Kelex-100 ve LIX-70 kullanarak Cu , Co ve Ni 'in ayrılması	Sıvı membran surfaktantının tekrar ve yeni kullanımı ile ayırma
Bock ve Valint (1982)	TOPO kullanarak ıslak işleme fosforik asitten U 'nun geri kazanımı	Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyon sistemlerine üstünlüğü
Marr ve diğ. (1990)	D2EHPA kullanarak Zn 'nun uzaklaştırılması	Arayüzey kütle transfer oranı üzerinde surfaktant etkisi
Bart ve diğ. (1988)	LIX ve Acorga kullanarak Cu 'ın geri kazanımı	Sütun yüksekliği hesaplaması için önerilen homojen reaksiyon modeli kullanılmıştır
Hirato ve diğ. (1991)	TNOA kullanarak U 'un geri kazanımı	İki aşamalı karşılıklı sıvı membran prosesinin daha etkili olduğu
Eroğlu ve diğ. (1993)	D2EHPA kullanarak Sr^{2+} iyonlarının ekstraksiyonu	Ekstraksiyon; karıştırma hızı, taşıyıcı konsantrasyonu, emülsiyon hacmi ile artar, iç faz pH'ı ile azalır
Chakrabort ve Datta (1994)	D2EHPA kullanarak Te^{4+} 'un transportu	Sıyırma fazının asit konsantrasyonu, besleme fazı için

Tablo 3. 2: (devamı)

Chakravarti ve diğ. (1995)	Aliquat 336 ile birleşmiş karşılıklı transportla Cr(VI)'nin ekstraksiyonu	Yağ-membran bileşenleri ve arayüzeyde farklı türdeki kimyasal reaksiyonlar
Li ve diğ. (1997)	TOA kullanarak Hg(II)'nin transportu	NaOH, Span 80, TOA, KCl ve HCl'in farklı konsantrasyonları
Li ve diğ. (1998)	TOA kullanarak Cd'un ayrılması	NaOH, Span 80, TOA, KI ve HCl'in konsantrasyon etkisi
Longuan ve diğ. (1997)	P-204 ile EDTA varlığında Co ve Ni'in ayrılması	pH 4.4 - 5.2 aralığında EDTA maskeleyen ajanı olarak hareket ederek Ni kararlı şelat formu oluşturur
Xingrong ve Xiujuan(1997)	D2EHPA kullanarak Sm ³⁺ 'ün ekstraksiyonu	Türetmiş ve simüle edilmiş basitleştirilmiş kütle transfer mekanizması
Kasaini ve diğ. (1998)	PC-88A ile Co ve Ni'in gerikazanımı	5.5'ten büyük pH'larda Ni ve Co'nin geçirgenlik oranlarının karşılaştırılması
Katsushi ve diğ. (1998)	LIX63-D2EHPA ve LIX63-DOLPA ile Ni'in ekstraksiyonu	LIX63-DOLPA, LIX63-D2EHPA karışımından daha yüksek bir sinerjik etkiye sahiptir
Kondo ve Matsumoto(1998)	DISPA kullanarak In'un geçirgenliği	Arayüzey reaksiyonu ile geçirgenlik prosesinin kontrolü
Kulkarni ve diğ. (1999)	D2EHPA kullanarak Ni'in geri kazanımı	Membran viskozitesi, taşıyıcı, Ni ve besleme fazı için emülsiyon hacmi oranları ve alıcı faz asit konsantrasyonu
Sznejer ve Marmur (1999)	D2EHPA ile Cd'un uzaklaştırılması	Ayrırma, içteki emülsiyonun su yağ fazı oranından bağımsızdır
Ye ve diğ. (1999)	p-tert-bütikaliks[6]aren ile Na ⁺ ve p-tert-bütikaliks[8]aren ile K ⁺ iyonlarının transportu	Transport için yürütücü kuvvet donör ve akseptör faz arasındaki pH gradientidir.
Serga ve diğ. (2000)	D2EHPA kullanarak Ni(II)'in ekstraksiyonu	Proses doğru akım uygulaması tüm ekstraksiyona katkıda bulunmaktadır.
Chakravarty ve diğ. (2000)	Atık sulardan Cu'nin ekstraksiyonu	Proses parametrelerinin optimizasyonu
Urriaga ve diğ. (2000)	Cyanex 302 kullanarak Cd'un uzaklaştırılması	Transport oranları NDSX>ELM>SLM sırasıyla değişir

Tablo 3. 2: (devamı)

Kulkarni ve diğ. (2001)	D2EHPA kullanarak Ni(II)'nin geri kazanımı	Alıcı faz olarak hidroklorik, sülfirik, nitrik ve metan sülfonik asit ile kararlılıkları
Uddin ve Kathiresan(2000)	Çift fonksiyonlu surfaktant olarak polietilen glikol kullanarak bakır, nikel ve kobaltın ekstraksiyonu	Denge ve kinetik çalışmalar boyunca reaksiyonların karakterizasyonu
Said ve diğ. (2003)	Crowneter ile (18C6) Cs'un geçirgenliği	Geçirgenlik oranlarının analizi ve testi
Kulkarni ve Mahajani(2002)	Aliquat 336 ile Mo(VI)'nin ekstraksiyonu	Alıkonma zamanı, membran viskozitesi, ekstraktant, alıcı faz konsantrasyonu, karıştırma oranı
Kulkarni ve diğ. (2002)	TOPO kullanarak U(VI)'nin ayrılması	Alıcı faz konsantrasyonu ve besleme faz pH'sı iki önemli parametredir.
Sayed(2003)	Aliquat 336 kullanarak U'un ayrılması	Uranyumun permütasyon yüzdesi ve geçirgenlik oranı
Valenzuela ve diğ. (2005)	Salisilaldoksim kullanarak Cu'un uzaklaştırılması	Taşıyıcı konsantrasyonu, pH ve maden suyunda metal içeriği
Gurel ve diğ. (2005)	Endüstriyel (akümülatör) atık sudan Pb'nun uzaklaştırılması	Organik çözücünün miktarı, dış fazın pH, surfaktantın konsantrasyonu, taşıyıcı, iç sıyırma fazı ve ligand
Kargari ve diğ. (2006)	MIBK kullanarak Au(III)'ün ayrılması	Au ³⁺ iyonları sadece Au ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Cu ²⁺ ve Fe ³⁺ karışımından transport edilmiştir
Othman ve diğ. (2006)	Cyanex 302 kullanarak Ag'ün ayrılması	Karıştırma hızı, surfaktant, taşıyıcı konsantrasyonu, seyreticilerin türü, alıcı faz çözeltileri
Sarbya ve diğ. (2007)	D2EHPA kullanarak Pb(II)'nin uzaklaştırılması	Optimum koşullarda geri kazanım değeri %99 - 99,5 arasındadır
Gasser ve diğ. (2008)	CYANEX 923 ile tiosiyonath ortamdan Co(II)'nin gerikazanımı	İç fazda geri kazanım değeri %95'tir
Fouad ve Bard(2008)	D2EHPA kullanarak Zn'nun ekstraksiyonu	Hollow fiber ekstraktör emülsiyon sızıntılarını engellemiştir.

3.3.3.2.2 Zayıf asit/bazların uzaklaştırılması

ELM ile atıksulardan fenol ve krezol gibi zayıf asitler ve amonyum ve aminler gibi zayıf bazlar başarıyla uzaklaştırılmıştır. Bunların arasında fenolün ayırma-deriştirilmesi (separation-concentration) yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bu sistemlerin çoğunda membranlardaki fenol ekstraksiyonu, sulu ve organik fazlar arasındaki fenolün çözünürlük farkına dayanmaktadır. Yağda çözünebilen fenol membran fazına aktarılır ve membrandan bazik faza doğru difüze olmaktadır, burada fenol, bazik faz tarafından hemen nötürleştirilir ve yağda çözünmeyen fenolat olarak bağlanır ve bu sayede tekrar geri difüze olması engellenmektedir. Sonuç olarak, yüksek fenol konsantrasyon gradienti sıvı membran boyunca korunur ve böylece fenol donör fazdan kolaylıkla uzaklaştırılmaktadır.

3.3.3.2.3 İnorganik türlerin ayrılması

Amonyak dışındaki, sıvı membranlarla ekstrakte edilen diğer bazı inorganik türler, nitrik asit gibi güçlü asitler ve sulu çözeltilerden taşıyıcılı coupled transport (carrier-mediated coupled transport) prosesini kullanarak ekstrakte edilen tiosiyanat iyonlarıdır (Kislik 2010).

3.3.3.2.4 Hidrokarbon Ayrırmaları

Sıvı membran teknolojisi, doymuş ve aromatik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında da büyük ölçüde uygulanmıştır. Yapılan araştırmalara göre, LSM prosesi, nafta ve gazyağı gibi petrol ürünlerinin dearomatik hale getirilmesi için potansiyel olarak sırasıyla nafta hammaddesinin ve kerosenin ürün özelliklerini karşılamaktadır (Ulbricht ve diğ. 1991, Goswami ve diğ. 1993, Chakraborty ve diğ. 2006). Ayırma, basit olarak geçirgenlik tekniğine dayanmaktadır ve membrandan difüzeolan türlerin çözünürlük ve difüzyonlarındaki farka bağlı olarak gerçekleşmektedir (Kislik 2010).

3.3.3.2.5 Biyokimyasal ve Biyomedikal Uygulamaları

ELM, organik asitlerin ayrılmasında, amino asit ve yağ asitlerinin ekstraksiyonunda, antibiyotiklerin saflaştırılmasında, enzim kataliz reaksiyonlarında ve kanın detoksifikasyonunda vb. uygulama alanı bulmakta, biyoteknoloji ve biyotıp alanlarında umut vaad etmektedir.

4. POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR

Polimer esaslı LM'ler 40 yıldan uzun süredir bilinmektedirler ve genellikle plastikleştirilmiş membranlar olarak anılan optiklerin ve iyon seçici elektrotların (ISEEs) algılama (sensing) membranları olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte, bu tür membranlara dayalı ayırma, çoğunlukla PIM olarak bilinen bu uygulamalar, konvansiyonel SX'ler için muhtemel bir alternatif olarak önerilmiştirler (Nghiem ve diğ. 2006, Almeida ve diğ. 2012). PIM odaklı araştırmalara olan ilgi son yıllarda katlanarak artmaktadır. Polimer içerikli membranlar (PIM'ler) SLM'lere bir alternatif olarak geliştirilmişlerdir. Son yıllarda, membran esaslı süreçler ayırma biliminde oldukça dikkat çekmektedir. Belli bir amaç için iyi hizmet veren membranları elde etmek zordur, bu nedenle, araştırmacılar gereksinimlerine göre spesifik kimyasal sensörler sentezlenmek zorundadırlar. Membranların hazırlanmasında gerekli olan iki şey, polimer matriksindeki bileşenlerin fiziksel ve kovalent immobilizasyonunu içermektedir. PIM'ler kimyasal sensörler olarak büyük ölçekte kullanılan sıvı membranların bir sınıfıdır. Bu membranların hazırlanması oldukça kolay olup ve yeterince iyi optik ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Membranlar, bir reseptörün fiziksel immobilizasyonu ve plastikleşmiş polimer matriksinde indikatörün hazırlanmasıyla oluşturulmaktadır (Pabby ve diğ. 2015).

Membran kararlılığı membranın hidrofobik özelliklerine bağlıdır. Membranların bileşimi için sentetik kimyaya gerek yoktur ve bu nedenle membranların sentezi gereksinimlere göre değişebilir. PIM'ler, selüloz triasetat (CTA) veya polivinil klorid (PVC) gibi temel bir polimer destek maddesi ve plastikleştirici içeren bir solüsyonun dökülmesiyle hazırlanan ve ince, esnek ve kararlı filmlerdir. Elde edilen kendinden destekli membran, SLM'lerle benzer bir şekilde hedef çözünen maddeleri seçici olarak ayırmak için kullanılabilir. PIM'ler, iyi bir kararlılık ve çok yönlülük sergilerken, SLM'lerin avantajlarının çoğuna da sahiptirler. SLM'nin aksine, membran ekstraksiyon işlemi sırasında göz ardı edilebilir bir taşıyıcı kaybıyla PIM hazırlamak mümkündür. Taşıyıcı maddenin miktarı, izin verilen daha pahalı malzemelerin kullanımını büyük ölçüde azaltmaktadır. Temel polimer, membranlara mekaniksel dayanıklılık sağlamada önemli bir rol oynar ve membranın stabilitesini artırırken aynı zamanda membran içindeki metal iyonlarının

ve küçük organik bileşiklerin taşınmasına minimum derecede engel oluşturmaktadır. Membranların temel yapısını oluşturan polimerler termoplastiktirler (Kolev2005, Nghiem ve diğ. 2006, Almeida ve diğ. 2012).

PIM'ler doğrusal polimer dizilerinden (zincirlerinden) oluşur ve bu zincirler arasında çapraz bağlar olmadığı için, polimer zincirinin ayrılabilirdiği uygun bir organik çözücü içerisinde kolaylıkla çözünülebilirler. PVC ve CTA, PIM preparatlarının çoğunda kullanılan temel polimerlerdir. Ayrıca, son zamanlarda, PIM'lerde temel polimerler olarak selüloz asetat propiyonat (CAP) ve selüloz tribütirat (CTB) gibi birkaç selüloz türevinin fizibiliteyi çalışılmıştır. PVC ve CTA, organik bir çözücü içerisinde çözünmesine dayanan oldukça basit bir prosedür ile ince bir film hazırlamak için kullanılırlar. CTA, çok yönlü hidrojen bağı oluşturabilen bir dizi hidroksil ve asetil grubuna sahip polar polimerdir. PVC, az bir derecede kristallığe sahip amorf bir polimer iken, CTA ise çoğu kez çok kristal haldedir. CTA az da olsa hidrat olabilirken PVC değildir. CTA ve diğer selüloz türevlerinin hidrasyon özellikleri, asidik ortamdaki hidrolizi mümkün kılmaktadır. Temel polimerlerin bulk (yığın) özellikleri, membran boyunca gerçekleşen metal iyon transportunu yönetmektedir. Amorf bir polimerin cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalimsi polimerin erime noktası (T_m), yapısındaki polimer esnekliğini karakterize etmek için kullanılmaktadır ve polimerin mikro yapısal özellikleri incelenebilir. Amorf ve kristalin alanlar, herhangi bir termoplastik polimerde bulunabilir. Camı geçiş sıcaklığının (T_g) altında olan polimer katı ve camı bir yapıdadır ve polimer zincirlerindeki konformasyonlarını değiştiremezler (Nghiem ve diğ. 2006, Cattrall 1997, Pereira ve diğ. 2009, Nowak ve diğ. 2010).

Bu durum, membranlardaki metal iyonun taşınması için elverişsiz olduğundan, polimerin T_g değerini düşürmek, daha esnek ve daha az kırılğan membranlar oluşturmak üzere polimere genellikle plastikleştiriciler ilave edilmektedir. PIM'deki moleküler zincirler çeşitli çekici kuvvetlerin kombinasyonu ile bir arada tutulmaktadır. Bu kuvvetlerin arasında yer alan van der Waals kuvvetleri oldukça fazla fakat zayıf ve nonspesifiktirler, ancak moleküllerin kutup merkezlerinde oluşabilen kutupsal etkileşimler ise daha güçlüdürler. Polar etkileşimler, polimerik matrisi içinde 3-D yapıya sahip, katı ve esnek olmayan ince bir filmle sonuçlanmaktadır. Bu 3 boyutlu yapısal sertlik, polimer matrisi içerisindeki

materyalin difüzyon akışı için olumsuzdur. Sonuç olarak plastikleştiriciler, membranın yumuşaklığını ve esnekliğini olduğu kadar metal türlerinin de akışını arttırmak için kullanılmaktadır (Nghiem ve diğ. 2006).

PIM'de plastikleştiricinin rolü, polimer molekülleri arasına nüfuz etmek ve polimerin kutup grubunu kendi kutup gruplarıyla nötralize etmektir veya sadece kutup molekülleri arasındaki mesafeyi arttırmak ve molekül içi kuvvetlerin mukavemetini azaltmaktır. PIM'lerde yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerden bazıları di-oktilftalat (DOP), 2-nitrofenil-oktil eter (2-NPOE), di-oktil tereftalat (DOT), di-oktil ftalat (DOP) ve tris- (2- Etilheksil) fosfattır (T2EHP). Plastikleştiriciler genel olarak, bir ya da daha çok çözücü polar gruba sahip, hidrofobik yapıda olan organik bileşiklerdir. İlk öncü gruplar, plastikleştiricinin membran ile olan uyumluluğunu yönetirken, ikincisi temel polimerlerin kutup gruplarıyla etkileşim kurarlar ve onları nötralize ederler. İyi bir plastikleştiricinin sahip olması gereken özellikler temel polimer ile iyi uyumluluk, düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti, temel polimerden geçişe iyi bir direnç gösterme, düşük maliyet ve toksisitedir (Nghiem ve diğ. 2006, Kaya ve diğ. 2016, Onac ve diğ. 2013).

PIM'de transport işlemi, aslında kompleks oluşturucu bir ajan veya bir iyon değiştirici bir taşıyıcı tarafından gerçekleştirilmektedir. Metal iyonu ve taşıyıcı arasında oluşan kompleks veya iyon çifti membranda stabilize edilir ve membran boyunca metal iyonunun taşınmasını kolaylaştırır. Membran fazda kullanılan taşıyıcının yüklü olmadığı bir durumda, taşınan iyonik madde sadece bir iyon çifti olarak ekstrakte edilebilir ki bu besleme fazına eklenen bir karşı iyon ya da şelat maddesi ile oluşturulmaktadır. Taşıyıcı böyle bir nötr iyon çifti ile reaksiyona girerek membran boyunca taşınacak olan kompleksi oluşturmaktadır. Bu şekilde gerçekleşen transportun yürütücü kuvveti, birlikte (eş zamanlı) transport edilen bileşiğin konsantrasyon gradientidir. İyonik maddeler ve bunların zıt iyonları aynı yönde taşınırlar ve akıları stokiometrik olarak birbirlerine bağlıdır. Birçok yüklü bileşikler, özellikle de metal iyonları, iyonik taşıyıcılarla PIM membranlarından verimli bir şekilde taşınabilirler. Bu durumlarda, akseptör (alıcı) fazından besleme (kaynak) fazına kadar karşı iyonların gradienti, transport olayı için yürütücü bir kuvvet sağlamaktadır. Bu nedenle metal taşıyıcı kompleks, membran boyunca

beslemefazından alıcı faza taşınır ve karşıt iyonlar ise ters yönde taşınır. PIM'lerde çeşitli solvent ekstraksiyon maddeleri, yani asidik, bazik, şelatlayıcı, nötr veya solvatlayıcı, makrosiklik ve makromoleküler kullanılmaktadır (Pabby ve diğ. 2015, Nghiem ve diğ. 2006).

PIM çalışmalarında kullanılan bazı taşıyıcılara örnek olarak Aliquat 336 gibi kuaterner aminler, üçüncül (tert) aminler, piridin ve türevleri, hidroksioksimler, hidroksikuinolin, b-diketonlar, alkil fosforik asitler ve karboksilik asitler gibi asidik ve şelat maddeler verilmektedir. Farklı türdeki taşıyıcılar, kompleksleşme mekanizmalarındaki farklılıklardan dolayı oldukça farklı transport verimleri sergilemektedirler. Taşıyıcının moleküler yapısı ve kimyası kompleks oluşum ve transport prosesinde yer alan, membran seçiciliğini yöneten en önemli faktörlerdir. Taşıyıcının moleküler yapısının belirli bir seçicilik elde etmek üzere uyarlanabileceği gösterilmiştir. Membran, analit spesifik bileşenlerin, polimer matriksinin, ekstraktant maddenin ve plastikleştiricinin optimizasyonu ile istenilen yapı ve kalınlıkta hazırlanmaktadır. Daha sonra optimize edilen membran, deneysel olarak belirlenmiş bir sürede hedef analit solüsyonu ile dengelenir. Hazırlanan membran donör ve akseptör sulu fazlarını ayırmak için kullanılır, ancak iyonların veya moleküllerin PIM'ler vasıtasıyla taşınmasını kolaylaştırmak için organik bir solvent içermez. PIM'de ayırma prosesi, metal iyonlarının atık sulardan çok yüksek bir verimlilikle uzaklaştırılması için oldukça cazip bir alternatiftir. Bu membran sistemlerinde yürütücü kuvvet, membranların her iki arayüzünde aynı anda bulunan ekstraksiyon ve re-ekstraksiyon prosesleridir (Pabby ve diğ. 2015).

PIM'ler yüksek seçicilik avantajlarını artan kararlılıkla birleştirmektedirler çünkü iyon taşıyıcı membran stabilitesinden sorumlu katı polimer matriksinde immobilize edilirken plastikleştiricinin ilavesi önemli ölçüde metal iyonlarının geçirgenliğini kolaylaştırmaktadır. Dahası, PIM'lerin mekanik özellikleri filtrasyon membranlarındaki mekanik özelliklere oldukça benzemektedir, böylece PIM temelli sistemler, kullanım kolaylığı, zararlı kimyasalların minimum kullanımı ve membran bileşiminde esneklik ve istenilen seçicilik ve ayırma verimini elde etme gibi pek çok avantaj sergilemektedir.

4.1 Temel Polimerler

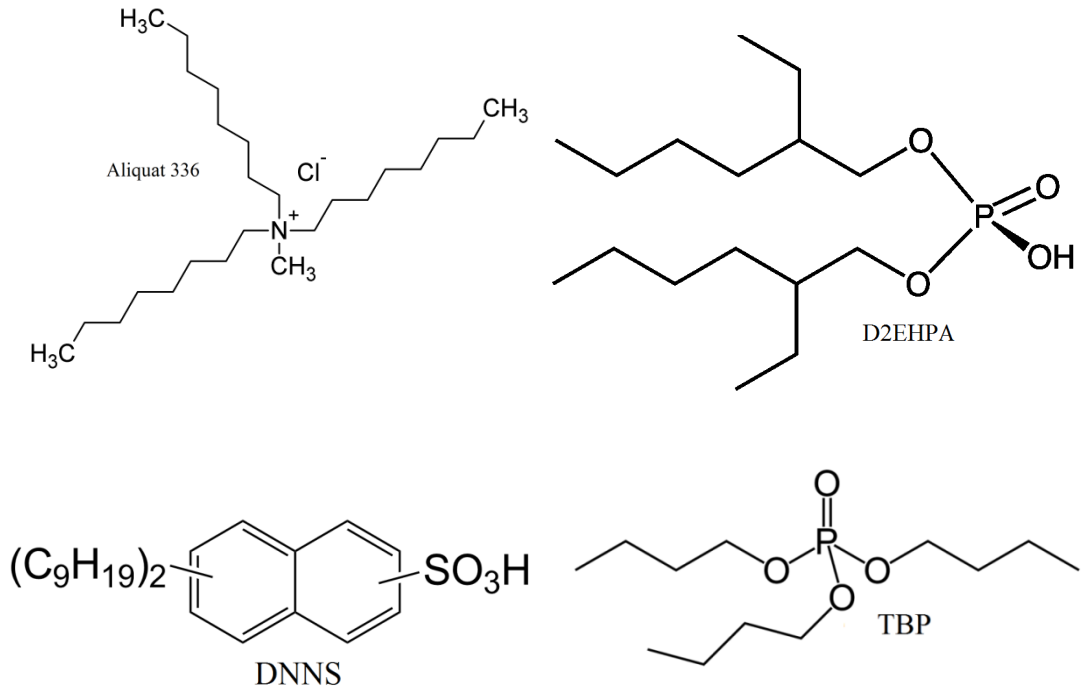
Temel polimerler membrana mekaniksel mukavemet sağlamaktadırlar. PVC ve CTA polimerleri, membranlara yüksek mekanik mukavemetli sağlayan ve birçok taşıyıcı, plastikleştirici ve modifiye edici malzemeler ile uyumlu olduğundan PIM'lerde en yaygın kullanılan temel polimerlerdir (Pereira ve diğ. 2009). CTA, kendisine kristal yapıyı kazandıran yüksek hidrojen bağlarını oluşturabilme yeteneğine sahip, asetil grupları olan ve bir dizi hidroksil grubu içeren polar bir polimerdir. CTA polimerinin polaritesi ve kristal yapısı, yüksek konsantrasyonlu hidrofobik nonpolar (apolar) taşıyıcılarla kullanılması CTA'nın kullanımını uyumsuz hale getirebilmektedir. Dahası, CTA hafif derecede hidratlanabilmekte ve bu nedenle de asit hidrolizine duyarlı bir hale gelmektedir (Nowak ve diğ. 2010). Birçok PIM çalışmasında alkil zincir uzunluğunun artmasıyla hidroliz direncinin arttığı ancak membran boyunca gerçekleşen iyon taşıma oranının azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak, selüloz asetat (CA), makrosiklik taşıyıcılı olan PIM'lerin sentezlenmesinde plastikleştiriciye ihtiyaç duyulmadan başarıyla kullanılmaktadır (Valente ve diğ. 2007, Benosmane ve diğ. 2010). PVC, vinil klorür monomeri oluşturan, dayanıklı bir polimerdir. PVC'deki C-Cl fonksiyonel grubu nispeten polardır ve molekül içi spesifik olmayan dağılma kuvvetleri etkileşimlerde baskındır (Nghiem ve diğ. 2006). Sonuç olarak, PVC, az miktarda kristallik gösteren amorf bir yapıya sahiptir.

PVC, mukavemeti, inertliği, çeşitli taşıyıcılar ve plastikleştiriciler ile uyumluluğu nedeniyle membranların "polimer omurgası" olarak kullanılmaktadır. PVC, asit hidrolizine yatkın (eğilimli) olmadığından, asit çözeltilerine karşı da dirençlidir. Farklı molekül ağırlıklı (MW) PVC kullanımını içeren birçok çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Düşük molekül ağırlıklı (örneğin, 80,000 g.mol⁻¹) PVC kullanımıyla sentezlenen membranların daha kırılğan olduğunun bulunmasına rağmen temel polimer madde yapısının (doğasının) membran transport özellikleri üzerinde çok az bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Molekül ağırlığı 233.000 g mol⁻¹ olan PVC ile hazırlanan PIM'lerin, THF'de çözülmesinin daha zor olduğunun farkına varılmıştır (Upitis ve diğ. 2009). Son zamanlarda, PIM bazlı iyonik sıvılarda temel polimer olarak poli viniliden fuorid (PVDF) ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PVDF'ler, yüksek hidrofobiklikleri, iyi kimyasal dirençleri, mükemmel termal ve

mekaniksel kararlılık özelliklerine sahip olan, PIM'lerde temel polimer olarak cazip hale gelen termoplastik fuoropolimerdirler (Pabby ve diğ. 2015).

4.2 Taşıyıcılar

Taşıyıcılar genellikle, hedef analitlerin ekstraksiyonundan sorumlu olan kompleks yapıcı veya iyon değiştiriciler olup PIM'deki transport prosesini kolaylaştırmaktadır. Membran boyunca transport, membrandaki ekstrakte türlerin/ taşıyıcı kompleksin veya iyon çiftinin konsantrasyon gradienti tarafından yürütölmektedir. SX reaktiflerinin çeşitli sınıfları, yani, bazik, asidik ve şelatlayıcı, nötr veya çözücü ve makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar birçok PIM çalışmalarında kullanılmışlardır. Bu taşıyıcılardan bazılarının yapıları şekil 4.1'de sunulmaktadır ve daha önce özetlenen sınıflandırmaya göre taşıyıcı örnekleri, uygulanan kimyasal türlerin yanı sıra Tablolar 4.1 ila 4.3' te sunulmaktadır (Pabby ve diğ. 2015).



şekil 4. 1: Bazik (Aliquat 336), asidik (D2EHP, DNNS) ve nötr (TBP) taşıyıcıların kimyasal yapıları.

4.2.1 Bazik Taşıyıcılar

Bazik taşıyıcılar (Tablo 4.1), esasen kuaterner amonyum tuzları (örn. Aliquat 336), üçüncül aminler (tri-n-oktffamin [TOA], tri-izooksifamin [TIOA]), zayıf bazik bileşikler (Örneğin, N oksit piridinlerin alkil türevleri) ve tiadiazin türevleri (örn., 5-(4-fenoksifenil) -6H-1,3,4-tiadiazin-2-amin [FFAT]) gibi amin bazlı bileşikleri içermektedirler. PIM'de kullanılan taşıyıcıları sınıflandırmanın nedeni, bahsedilen taşıyıcıları içeren ekstraksiyon mekanizmalarının benzerliğiyle ilgilidir. Bu noktada taşıyıcılarla ilgili sınıflandırma yapmak kaçınılmazdır. Kuaterner amonyum bileşiklerinin (örn. Aliquat 336) tamamen süstitüe edildiği durumda, taşıyıcı; kompleks metal anyonu olabilen, besleme fazındaki başka bir anyon ile iyon çifti oluşturabilen bir anyon değiştirici olarak tepkimeye girmektedir. Daha önce bahsedilen amin ve diğer zayıf bazlar söz konusu olduğunda, taşıyıcı; besleme fazındaki başka bir anyon veya kompleks metal anyonu ile anyon değişimine izin vermek için öncelikle protonlanmalıdır. Alternatif olarak, taşıyıcı doğrudan protonlanmış bir kompleks metal anyonuyla da reaksiyona girebilir (Rydberg ve Sekine 1992). Aliquat 336, taşıyıcı olarak PIM çalışmalarında yaygın olarak kullanılan plastikleştirici özelliklerine sahip, piyasada ticari olarak bulunan bir ekstraktanttır. Bu nedenle, ayrı bir plastikleştirici ilavesine gerek duyulmaksızın PIM'lerin sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır (Blitz-Raith ve diğ. 2007, Kagaya ve diğ. 2011). Aliquat 336 içeren PIM'ler ağırlıklı olarak ağır metallerin, yaygın anyonların (örn. Γ^- , SCN^-) ve organik anyonik komplekslerinin transportu veya ekstraksiyonunda uygulanmaktadır (Nghiem ve diğ. 2006, Almeida ve diğ. 2012). Capriquat ana bileşeni trioctylmethylammonium chloride (TOMA) olan Aliquat 336 ile benzer kompozisyondaki bir diğer sıvı anyon değiştiricidir (Sakai ve diğ. 2010).

Tablo 4. 1: PIM'de kullanılan bazik, asidik ve şelat taşıyıcılar ve uygulanan kimyasal türler.

Taşıyıcı Türü	Taşıyıcılara Örnek	Hedef Türler
<i>Bazik</i> <i>Kuaterner aminler</i>	Aliquat 336 / Capriquat	Anyonlar, AuNPs, 1-bütanol, ağır metaller, organik bileşenler
Tert aminler	TBA, THA, TIOA, TOA	Ağır metaller, ReO ⁴⁻
Piridin ve türevleri	TDPNO	Ağır metaller
Tiadiazin türevleri	FFAT	Cr(VI)
<i>Asidik ve Şelat</i>		
Alkil fosforik asitler	D2EHPA, D2EHDTPA, Cyanex 272/301/302/471X	Am(III), C0-60, gazlar, ağır metaller
Sülfonik asitler	DNNS, DNNDS	Co-60, Cs-137, Sr-90, H ⁺
Karboksilik asitler	Laurik asit, Lasalocit A, t-DAPA	Ağır metaller
Hidroksioksimler	LIX 84-I/9874/54-100	Cu(II)
Hidroksiquinolin	Kelex 100	Au(III), Cd(II), Pb(II)
B-diketonlar	HBA, HBM, HBTA, HTTA, HFTA, HPBI	Cu(II), üç değerlikli toprak iyonları

4.2.2 Asidik Şelat Taşıyıcılar

Asidik taşıyıcıların sınıflandırılması altında PIM'lerde sıklıkla kullanılan bileşikler, organofosfor asitleri, sülfonik asitler ve karboksilik asitlerdir. Ayrıca, sadece asidik olmayıp aynı zamanda şelat özelliklere sahip olan hidroksioksimler, kinolinler ve β -diketonlar olarak adlandırılan diğer bileşik gruplar da vardır. Bu taşıyıcılara ait örnekler Tablo 4.1' de verilmiştir. Asidik taşıyıcılar genellikle, donör ve alıcı fazdaki hidrojen iyonu konsantrasyonu arasındaki farkı korurken taşıyıcıdan hidrojen iyonlarıyla metal iyonlarının değişimini içeren metal katyonların ekstraksiyonu ve transportu için kullanılmaktadırlar (Nghiem ve diğ. 2006). Asidik taşıyıcılar arasında yer alan di- (2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA), PIM çalışmalarında en yaygın olarak kullanılan taşıyıcıdır. D2EHPA, piyasada ticari olarak bulunup aynı zamanda bir plastikleştirici olarak da görev yapmaktadır (Kolev ve diğ. 2009, St John ve diğ. 2010). Çoğunlukla ağır metallerin (yani Zn(II), U(VI),

Pb(II), Cd(II), Cr(III), Fe(III)) ekstraksiyonu ve transportunda uygulanmıştır (Nghiem ve diğ. 2006, Almeida ve diğ. 2012).

DNNS, normalde n-heptan içerisinde %50'lik solüsyon olarak elde edilerek kullanılan ve ticari olarak temin edilebilen bir başka asidik taşıyıcıdır. Fakat bu durum, n-heptan ve diğer yabancı maddeleri ortadan kaldırmak için, DNNS'nin kullanılmadan önce bir saflaştırma adımına ihtiyaç duyulacağı anlamına gelmektedir (Danesi ve diğ. 1973). Bilindiği kadarıyla PIM'lerin sentezi gerçekleştirilmeden önce hiçbir saflaştırma adımı kullanılmamaktadır. Taşıyıcı olarak makrosiklik bileşiklerle hazırlanan PIM'lere DNNS eklenmesinin (örneğin, bis-PNP-lariat eter, β -sikfodekstrin) hedef analit üzerinde sinerjik bir etki yarattığı belirtilmiştir (Kozlowski ve Kozlowska 2009, Kozlowski ve diğ. 2005). N-6- (t-Dodesikamido) - 2-piridinkarboksilik asit (t-DAPA), maliyeti ve zayıf fizikokimyasal kararlılık sorunlarının üstesinden gelebilmek için LIX® reaktiflerine karşı (Cu (II) 'ye karşı çok seçici olduğu bilinen) alternatif olarak önerilen sentezlenmiş yeni bir taşıyıcıdır. Ancak t-DAPA'nın ticari olarak mevcut olmaması ve kararlılığı hakkında az miktarda bilginin bulunması gerçeği, t-DAPA'nın LIX reaktiflerine karşı cazip bir alternatif olup olmadığı sorusunu gündeme getirmektedir (Tasaki ve diğ. 2007^{a,b}). Cu (II), Zn(II) ve Ni(II) metallerine olan yüksek seçiciliği, (düşük pH değerlerinde Cu(II) için daha seçici olmasına rağmen) bu metallerin piridine ve karboksilik gruplarına olan yüksek affinitesi ile açıklanabilmektedir. Çeşitli taşıyıcıları içeren PIM'lerin ekstraksiyon mekanizmaları normalde ilgili SX sistemlerinininkine benzemektedir (Pabby ve diğ. 2015).

4.2.3 Nötral ve Çözücü Taşıyıcılar

Nötr veya çözücü taşıyıcılar, aktinitler ve lantanitlere karşı yüksek seçiciliğe sahip ticari olarak temin edilebilen fosfor esaslı ekstraktantlardır. Taşıyıcıların uygulanan türler ile olan örnekleri Tablo 4.2' de verilmiştir. PIM'de Cd(II), Pb(II), U(VI) ve As(V)'in ekstraksiyonları için uygulanan Triton-butiffosfat (TBP) ve dibutil bütül fosfonat (DBBP) sırasıyla nötr fosforik asit ve fosfonik asit esterlerine örnektirler (Nghiem ve diğ. 2006, Almeida ve diğ. 2012). Nötral taşıyıcıların bir diğer

önemli grubu, sıvı haldeki tuzlardan oluşan ve anyon veya katyonları değiştirme yeteneğine sahip olan IL'lerdir (Pabby ve diğ. 2015).

Tablo 4. 2: PIM'de kullanılan nötral ve çözücü taşıyıcılar ve uygulanan kimyasal türler.

Taşıyıcı Türü	Taşıyıcılara Örnek	Hedef Türler
Fosforik asit esterleri	TBP	Cd(II), Pb(II), U(VI),
Fosfonik asit esterleri	DBBP	As(V)
ILs	Cyphos IL 101/102/104, Bif-ILEs	1-Bütanol, Cr(VI), Zn(II)
Diğerleri	CMPO, TODGA, TOPO, TETDS, LSI, polietilen glikol	Mo(VI), Pb(II), Sr(II), lantanitler

4.2.4 Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar

Taç eterler, iyonize olabilen kaliksarenler, kalikscrownlar ve siklodekstrinler gibi bileşikler makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılardır. Tablo 4.5' te, bu taşıyıcı maddelerin yanı sıra taşıdıkları hedef kimyasal türler de belirtilmektedir. Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıları kullanarak önemli miktarda PIM çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Nghiem ve diğ. 2006,Almeidave diğ. 2012). Bu taşıyıcıları seçmenin başlıca nedeni, metal iyonlarına karşı yüksek kompleks seçiciliklerinin olmasıdır. Yapılarının hedef metal iyonuna uyarlanabilmesi ve sulu çözeltilerde düşük çözünürlük sergilemeleri nedeniyle, büyük ilgi görmektedirler, ancak birçoğu hala ticari olarak temin edilememektedir. Sentezleri genellikle pahalı olup, bu durum büyük ölçekli ayırma sistemlerindeki kullanımlarının ekonomik olarak uygulanabilirliğini etkileyebilmektedir. Ancak, membranın sentezlenmesi için geleneksel SX'de gerekli olan taşıyıcı miktarına kıyasla nispeten az miktarda bir taşıyıcı kullanılmaktadır ve bu da muhtemel endüstriyel uygulamalar için bu taşıyıcıları daha da uygun hale getirmektedir. Ayrıca, PIM'i kullandıktan sonra yeniden çözmek ve daha sonraki kullanımlar için membranı reforme (yeniden kullanılabilir kılmak) ederek pahalı olan taşıyıcıyı geri dönüştürmek mümkündür (Lamb ve diğ. 2010, Pabby ve diğ. 2015).

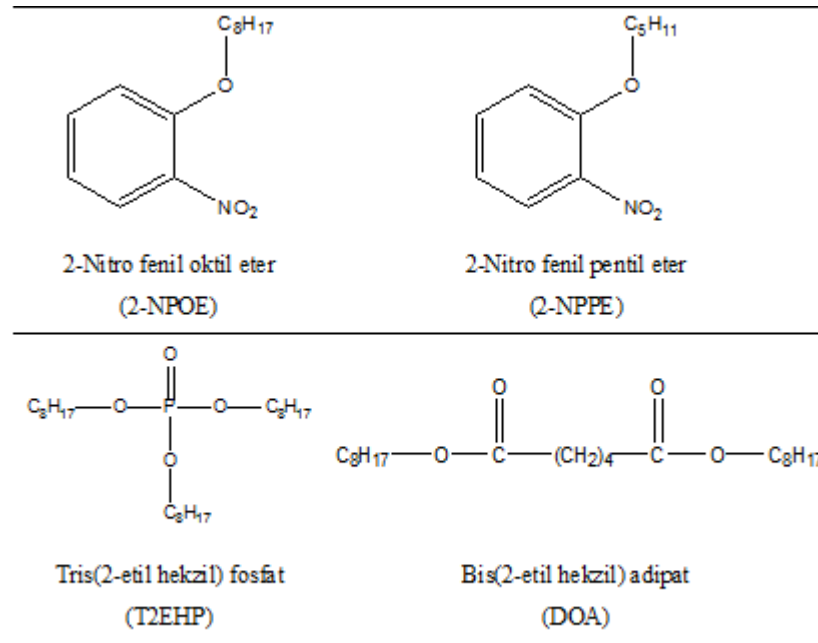
Tablo 4. 3: PIM'de kullanılan Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar, Uygulanan Kimyasal Türler.

Taşıyıcı Türü	Taşıyıcılara Örnek	Hedef Türler
Crown eterler	Disikloheksan-18-crown-6, di-tert-bütilsikloheksan-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, undesil-azo-18-crown-6, imidazol azotiocrown eterler, imidazol azocrown eterler	Alkali metaller, Cs ⁻¹³⁷ , ağır metaller, pikratlar, ReO ⁴⁻
İyonlaşan lariat eterler	PNP-lariat eterler	Ağır metaller
Kaliksarenler	p-tert-bütikaliks[4]arenler, kaliks[4]aren, kaliks[4]pirol, kaliks[4]rezorsinarenler, tiakaliks[4]arenler	Ağır metaller, Na ⁺ , O ₂
Kriptantlar	4, 7, 13, 18- Tetraoksa-1, 10-diazobisiklo	Ag(I), Cu(II)
Kaliks crownlar	Kaliks[4]-crown-6	Ağır metaller
Siklodekstrinler	β-siklodekstrin	Ağır metaller
Diğerleri	Batafenantrolin, batasuproin, 1-alkilimidazol, 1-desilimidazol, 1-desil-2-metilimidazol, tiokaprolaktam, PVB, BPA, lipofilik polieterler	Anyonlar, Ba(II), ağır metaller, I ₂ , lantanitler

4.3 Plastikleştiriciler ve Düzenleyiciler

Daha önce de belirtildiği gibi, taşıyıcı madde plastikleştirici özelliklere (örneğin, Aliquat 336, D2EHPA ve TBP) sahip olmadığında, membran faza plastikleştirici veya modifiye bir madde ilave edilmektedir. Temel polimer maddesindeki polimer zincirleri, zayıf ve belirsiz olan van der Waals kuvvetleri ve bunlardan daha kuvvetli olan polar etkileşimlerin etkisi altındadır ve üç boyutlu (3D) katı bir membran yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Böyle bir yapı, polimere

giren türler için çok zayıf difüzyon akıları oluşturmaktadır. Sonuç olarak, polimer zincirleri arasına nüfuz etmek ve molekül içi kuvveti azaltmak için PIM bileşimine bir plastikleştiricinin ilave edilmesi gerekmektedir (Pereira ve diğ. 2009). Plastikleştirici ilavesi, polimer cam geçiş sıcaklığındaki azalmaya ve membran yumuşaklığı ve esnekliğindeki bir artışa neden olmaktadır. PIM çalışmalarında en yaygın kullanılan plastikleştiriciler 2-nitrofeniloktil eter (NPOE) ve 2-nitrofenilpentil eter (NPPE)'dir (Nghiem ve diğ. 2006, Almeida ve diğ. 2012) (Şekil 4.2). Bis (2-etilheksil) adipat (DEHA), dibutilftalat (DBP) veya dibütilesebasat (DBS) gibi diğer plastikleştiricilerde çalışılmıştır. Bu plastikleştiriciler hidrofobik alkil zincir (backbone) ve polimerin polar gruplarını nötrleştiren bir veya daha fazla polar grup içermektedirler. Nonpolar ve polar gruplar arasında bir dengenin olması gereklidir. Daha uzun bir alkil zinciri, plastikleştiricinin daha yüksek hidrofobikliği ve viskozitesi ile sonuçlanır ve plastikleştiricinin daha düşük polaritesi polar gruplarının sayısındaki artış genellikle viskoziteyi düşürürken, hidrofilikliği arttırmaktadır, böylece plastikleştiricinin sulu faza doğru olan sızıtmasına yol açmaktadır (Pabby ve diğ. 2015).



Şekil 4. 2: Genellikle PIM'de kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapısı.

Çok düşük konsantrasyonlar sert ve kırılğan membranlara neden olduğundan, plastikleştiricinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Buna antiplastikleştirme etkisi

denir ve gerekli minimum plastikleştirici konsantrasyonu, kullanılan plastikleştirici türüne ve temel destek polimerine bağlıdır. Örneğin, PVC'li PIM'ler için, bu konsantrasyon ağırlıkça yaklaşık %20'dir. Plastikleştirici konsantrasyonu çok yüksekse, aşırı plastikleştirici PIM yüzeyine akabilir ve oluşan ince film membran boyunca taşınmayı engelleyebilmektedir. Ayrıca, bu PIM'ler normalde mekanik olarak zayıf olup kullanımları güçtür. Ekstrakte olan türler için daha yüksek başlangıç akı değerleri genellikle PIM'ler NPOE ve NPPE gibi yüksek polarlı ve düşük viskoziteli plastikleştiriciler içerdiğinde elde edilmektedir ve bu bizi başlangıç akı değerlerinin, plastikleştiricinin artan dielektrik sabiti ve azalan viskozitesi ile arttığı sonucuna götürmüştür. Bununla birlikte, PIM'lerde kullanılan plastikleştiricilerin çoğunun benzer viskozite değerlerine sahip olduklarının (Tablo 4.4) ve ayrıca membran sıvı fazının dielektrik sabitinin, taşıyıcının ve temel polimerik destek maddesinin dielektrik sabitlerine bağlı olduğu unutulmamalıdır (O'Rourke ve diğ. 2011, Pabbyve diğ. 2015).

Tablo 4. 4: Bazı plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri.

Plastikleştirici	Dielektrik Sabiti	Suda Çözünürlüğü (g/kg H₂O)	Viskozite (cP)
NPOE	24 (25°C)	-	11.1 (25°C)
NPPE	24	-	7.58
DEHA	5	-	13.7
DBP	6.58 (20°C)	0.0112 (25°C)	16.6
TEHP	4.8 (25°C)	-	13.1
DBS	4.54 (20°C)	0.04 (20°C)	9.5
TBEP	8.7	-	-
DOP	5.22 (20°C)	0.00027 (25°C)	40.4
TBP	8.34 (20°C)	0.39 (25°C)	3.32
EB	6.20 (20°C)	0.83 (25°C)	-
1-Dodecanol	5.82 (30°C)	0.004 (25°C)	-
1-Tetradecanol	4.42 (45°C)	0.00031 (25°C)	-

Bu nedenle, ilk olarak PIM'deki akı değerleri ilişkilendirilmeye çalışılırken plastikleştiricinin dielektrik sabiti ve viskozitesi dikkate alınmalıdır. Modifiyeciler, organik fazdaki ekstrakte türlerin çözünür hale getirilmesi ve böylece üçüncü faz

oluşumunun üstesinden gelmek için (solvent ekstraksiyon) SX işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. 1-dodekanol ve 1-tetradekanol, diğer modifiye edicilerle karşılaştırıldığında diğerlerine göre suda en düşük çözünürlük değerlerine (Tablo 4.4) sahip olmaları, modifikatörün membran kararlılığı ve sudaki çözünürlüğü arasında olan doğrudan bir ilişkiyi göstermektedir(Gardner ve diğ. 2004, Benosmane ve diğ. 2010).

4.4 Yapı, Kararlılık ve Membran Ömrü

Güzel hazırlanmış bir PIM şeffaf ve homojen olmalıdır ve bu tip membranları içeren çoğu çalışmada bu değerlendirme çıplak gözle veya optik bir mikroskop altında gözlemlenmektedirler. Yine de, bu tür bir değerlendirme oldukça öznel kalmaktadır. Örneğin, SLM'ler mikro gözenekli bir yapıya sahip olsalar da çıplak gözle şeffaf ve homojen görünürler. Bu nedenle, çeşitli membran bileşenlerinin dağılımını ve etkileşimini belirlemek ve sonuçta membran taşıma verimliliğini nasıl etkilediğini değerlendirmek için PIM'lerin morfolojisi ve yapısının çalışılması için çeşitli gelişmiş teknikler kullanılmaktadır (Kebiche-Senhadji ve diğ. 2010, St John ve diğ. 2011).

Bu teknikler tek başlarına veya diğer tekniklerle birlikte kullanılabilir. Bu teknikler arasında taramalı elektron mikroskopu (SEM), atomik kuvvet mikroskopu (AFM), Fourier Infrared kızılötesi (FTIR) spektroskopi ve transmisyon kızılötesi haritalama mikroskopisi (TIMM) yer almaktadır (Almeida ve diğ. 2012). Bu teknikler genellikle yüzey morfolojisi çalışmalarında kullanılmakta olup, taşıyıcı ile plastikleştiricinin temel polimer destek maddesi içerisinde nasıl dağıldığı hakkında bilgi vermek için PIM çalışmalarında kullanılmaktadır. Uygulanan farklı tekniklerde vardır. Bu tekniklerden FTIR, PIM bileşenleri arasındaki etkileşim türünü incelemek için kullanılırken, TIMM membran bileşenlerinin dağılım profiline sağlamak için kullanılmıştır (Pabby ve diğ. 2015).

PIM'lerin iyi derecede kararlılık sergilemesinden sorumlu olduğu düşünülen PIM'in homojen yapısı diğer LM'lere kıyasla daha iyidir. SLM'lerde kapiler kuvvetler veya ara yüzey gerilimi, membran gözenekleri içindeki sıvı fazın tutuklanmasından sorumludur. Bununla birlikte, bu kuvvetlerin zayıflığı nedeniyle,

yanal kesme kuvvetleri (lateral shear forces), emülsiyon oluşumu veya membran sıvı fazının komşu sulu faz (lar) a sızmasının bir sonucu olarak çok kolay bir şekilde membran parçalanması meydana gelebilmektedir. Bunun aksine, PIM'lerde, taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer destek maddesi, muhtemelen zayıf ve spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlama gibi daha güçlü polar etkileşimler içeren ve büyük olasılıkla sekonder bağ şeklinde birbirine bağlıdırlar. Bu etkileşimler, arayüzey gerilimi veya kapiler kuvvetlerden daha güçlüdürler ve bunun PIM'lere SLM'lerden çok daha fazla kararlılık sağladığı düşünülmektedir (Pabby ve diğ. 2015, Zhang ve diğ. 2011).

Birçok araştırmacı, aynı membran ile tekrarlanan transport deneylerinden PIM'lerin stabilitesini ve tekrar kullanılabilirliklerini incelemiş ve her iki fazdaki donör ve akseptör çözeltilerini her deneyde yenilemişlerdir. Genel olarak, PIM'lerin stabilitesinin, ilk birkaç denemede çok az değişen akı veya geçirgenlik değerleri ile membranda yapısal olarak zayıflama (bozulma) belirtileri göstermeyerek oldukça iyi olduğunu kanıtlamıştır. Bazı durumlarda, özellikle düşük iyonik dayanımlı sulu fazlar kullanıldığında, membran fazından (plastikleştirici, modifiye edici ve taşıyıcı) sulu faza önemli miktarda sızıntı olabilmektedir. Fakat gerçekleştirilen son çalışmalar, membran fazla sulu faz arasında bir denge durumuna nihayet ulaşıldığını ve bu sızıntıların ihmal edilebilir sızıntılar olduğunu göstermiştir (Zhang ve diğ. 2011). Bu nedenle, PIM'lerin, gerçek ekstraksiyon ve transport sistemlerinde kullanılacak olanlara benzer iyonik kuvvetteki çözeltilerin ayarlanması gerektiği önerilmektedir. PIM'lerin stabilitesinin SLM'lerinkinden daha büyük olduğuna dair şüpheler olmasa da, PIM'debaşlangıçta düşük akı değerleri veya geçirgenlik katsayılarına sahip oldukları vurgulanmaktadır (Sastra ve diğ. 1998, Gyves ve diğ. 2006, Pabby ve diğ. 2015).

4.4.1 Morfoloji

PIM'lerin önemli bir özelliği de, polimer matrisindeki taşıyıcıların dağılımını belirleyen ve membran transport verimliliğini etkileyen membran bileşenlerinin mikroyapılarıdır. Son yıllarda, membranların morfolojik yapısını açığa kavuşturmak için çok sayıda araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmalarda çeşitli yüzey

karakterizasyon teknikleri kullanılmış olmakla birlikte, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) en sık uygulanan tekniklerdendir. SEM ve AFM çalışmalarından elde edilen sonuçlar, sürekli olarak polimer bileşiminin membran morfolojisi üzerinde belirgin bir etkiye işaret ettiğini göstermektedir. Arous ve diğ. saf CTA membranları, taşıyıcı içermeyen plastikleştiricili CTA membranları ve farklı makrosiklik taşıyıcılarla plastikleştirici içeren CTA membranlarının arasında belirgin farklar olduğunu bildirmişlerdir (Arous ve diğ. 2004). Saf bir CTA membranın SEM görüntüleri, mikrometre aralığında nispeten üniform gözenek boyutuna sahip oldukça gözenekli bir polimer matriksi ortaya koymaktadır (Nghiem ve diğ. 2006). Membrana plastikleştirici (2-NPOE) ilave edilmesinin yoğun bir membran oluşturması nedeniyle gözenekler kaybolmuştur. Membrana makrosiklik taşıyıcıların ilavesi, ayırıcı ayrı katmanlara (distinctive separate layers) sahip ince bir film oluşturmaktadır. Taşıyıcı olarak dibenzo 18-crown-6 (DB18C6) kullanılması durumunda, membrandaki sub-mikrometre boyutundakielyaf yapısı, SEM görüntüsünde açıkça görünmektedir. Yüksek crown eter konsantrasyonlarında çok katmanlı tabakaların oluşumunun, düşük metal iyonu transportunu gözlemleyen diğer araştırmacılar tarafından da membran morfolojisi ile ilgili olduğu bildirilmektedir (Gherrou ve diğ. 2005, Gherrou ve diğ. 2004). Bu etki, membran polimer matriksisi içindeki taşıyıcıların düzgün olmayan (farklı) dağılımlarına dayandırılmaktadır (Gherrou ve diğ. 2005, Gherrou ve diğ. 2004, Arous ve diğ. 2004, Nghiem ve diğ. 2006). Bu durum hem CTA hem de crown eterlerin yüksek derecede olan kristalleşmelerini yansıtmaktadır. Xu ve diğ. çeşitli Aliquat 336 konsantrasyonlarında PVC/Aliquat 336 membranının morfolojisini incelemişler ve yukarıda bildirilenlerin aksine, Aliquat 336 taşıyıcısının konsantrasyonunun düşük olduğu PVC membranlarda görünür gözeneklilik olmaksızın PVC/Aliquat 336 membranını yoğun ince membranlar olarak nitelendirmişlerdir (Xu ve diğ. 2004). Aliquat 336 konsantrasyonu %40'ın (a/a) üzerine çıkıldığında, yazarlar düzensiz şekil gözenekleri ve birkaç mikrometre veya daha düşük gözenek boyutlarına sahip açık gözenekli bir membran yapısı bildirmişlerdir. İçyapıdaki bu dönüşümün, Aliquat 336 konsantrasyonunun %40'a (a/a) ulaştığı zaman diğer çeşitli çalışmalarda da Wang ve diğ. (2000), Kolev ve diğ. (1997) bildirildiği üzere bu membranlardan metal iyonu taşımındaki belirgin artışın nedenini Aliquat 336 konsantrasyonunun açıklayabileceğini düşünmüşlerdir. Bununla birlikte, yazarlar, SEM görüntülerindeki, mikro gözeneklerin daha önce

Aliquat 336 ile dolup dolmadığı hakkında doğrudan kanıt sağlayamadıklarından membran polimer matrisi içerisindeki Aliquat 336'nın mikro kanallarının varlığına dair herhangi bir kanıt sunamadıklarına dikkat çekmişlerdir (Xu ve diğ. 2004). Burada dikkat edilmesi gereken nokta, membran numunelerinin kuru ve SEM analizi öncesinde altın, krom veya karbon gibi ince bir iletken malzeme tabakası ile kaplanması gerektiğidir. Diğer taraftan, nispeten düşük çözünürlükleri nedeniyle, morfolojik özellikleri nanometre veya daha küçük ölçekte ayırt etmek genellikle zordur. Bu nedenle, çözünürlüğü artırmak için AFM ile SEM teknikleri sıklıkla birlikte çalışılmaktadır. Her iki tekniğin birlikte kullanıldığı çalışmalarda AFM sonuçlarının SEM çalışmalarından elde edilenlerle uyum içerisinde oldukları bildirilmiştir. PIM'ler genellikle cam bir yüzeye döküldüğünden cam tarafındaki membran yüzeyinin morfolojisi, havaya maruz kalmış membran yüzeyinin morfolojisinden oldukça farklı olmaktadır. Wang ve diğ. PVC/Aliquat 336 membranlarının yüzey morfolojisini incelediklerinde cam yüzeyine denk gelen membranın daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu bildirmişlerdir (Wangve diğ. 2000, Nghiem ve diğ. 2006). Bununla birlikte, Aliquat 336 konsantrasyonu %50'nin (w/w) üzerine çıktığında her iki yüzey arasındaki bu fark azalmıştır. Aliquat 336'nın plastikleştirici olarak görev yapabileceği ve Aliquat 336'nın membran/hava yüzeyine tercihen göç ettiği gerçeği göz önüne alındığında, bu çalışmalarda bildirilen sonuçlar, plastikleştiricinin membran yüzey pürüzlülüğüne olası bir etkisi olduğunu önermektedir. Bu öneri, Walkowiak ve diğerlerinin çalışmaları ile de tutarlıdır (Walkowiak ve diğ. 2000). Kozlowski ve Walkowiak, plastikleştiricili ve plastikleştiriciz CTA/TOA membranlarının yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir fark olduğunu göstermişlerdir (Kozlowski ve Walkowiak 2005). CTA ve TOA kombinasyonu nispeten pürüzsüz bir membran yüzeyiyle sonuçlanırken, plastikleştirici (2-NPPE) ilavesinin membran yüzey pürüzlülüğünü önemli ölçüde arttırdığını belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada, Wang ve Shen hedef metal iyonu Cu(II) ile ekstraksiyon deneylerinin öncesinde ve sonrasında PVC/Aliquat 366 membranlarının yüzey morfolojisini incelemişlerdir (Wang ve Shen 2005). AFM görüntülerine dayanarak, membranın 2 hafta boyunca Cu(II) solüsyonuna maruz kaldıktan sonraki membran yüzey pürüzlülüğünde hafif bir artış olduğunu bildirmişlerdir. Yazarlar bunu, membran polimer matrisi içerisindeki taşıyıcının yeniden dağılmasına (redistribution) bağlamışlardır. Hem SEM hem de AFM tekniklerinin çok yönlü olmasına, membran yüzeyinin ve membranın içyapısını bir

noktaya kadar iyi derecede görsel olarak onaylamasını sağlayabilmesine rağmen, bu tekniklerin kullanıldığı çalışmalarda membran içerisindeki taşıyıcı ve plastikleştiricinin dağılımı açık bir şekilde aydınlatılamamıştır. Sonuç olarak, daha gelişmiş malzeme (yüzey) karakterizasyon teknikleri denenmeye çalışılmıştır. Tripathi ve diğ. membrana Cs^+ ve $Ag(I)$ ekleyip membrandaki taşıyıcının dağılımını inceledikten sonra, yapıyı yüksek atomik kütle metal iyonlarının dağılımını Rutherford geri saçılmış spektrometri (RBS) tekniğini kullanarak haritalandırmışlardır (Tripathi ve diğ. 2003). Elde edilen sonuçlar organik taşıyıcının mikroskopik ölçekteki tek yönlü dağılımını önermektedir. Her ne kadar bu sonuçlar yukarıda (daha önce bildirilen) taşıyıcıyla dolu mikro kanallar ile ilgili hipotezle çelişkili olmasına rağmen bugüne kadar araştırmalardan elde edilen kanıtların bu spekülasyonu ortadan kaldırmak için çok sınırlı kaldığına dikkat edilmesi gereklidir (Nghiem ve diğ. 2006)

4.4.2 Geçirgenlik

PIM'lerde metal iyonunun transport oranı, tartışmasız bu teknolojinin ticarileştirilmesini etkileyen en belirleyici faktörlerden birisidir. Bugüne kadar gerçekleştirilen PIM çalışmalarının çoğunda, genellikle birbirleriyle tutarlı olmamasına rağmen bu önemli parametre üzerinde raporlar elde edilmiştir. Çalışmalarda yaygın olarak bulunan geçirgenlik akıları bir kaç $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ iken TOA ve plastikleştirici olarak 2-NPPE eter içeren CTA membranında $Cr(VI)$ için $45 \text{ mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 'e kadar yüksek geçirgenlik akı değerine rastlanıldığı bildirilmektedir (Kozlowski ve Walkowiak 2004). Çoğu durumda, PIM'ler için sızdırma akısı, SLM'lerden daha düşüktür. Gerçek transport mekanizmaları oldukça farklı olmalarına rağmen, hem PIM'lerde hem de SLM'lerde transport; membran morfolojisi, membran bileşimi, sıcaklığın yanı sıra besleme ve alıcı faz çözeltilerinin kimyası gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Bu aşamada PIM'lerin birçok yönü belirsiz kaldığından, mevcut literatür verilerinin yorumlanması ve karşılaştırılması, ilgili deneysel koşulların dikkatle incelenmesini gerektirmektedir. Belirtilen faktörlerin membran transport hızı üzerindeki etkisinin kapsamlı bir şekilde anlaşılması, PIM'lerin tasarımı ve uygulanması için özellikle önem taşımaktadır (Nghiem ve diğ. 2006). PIM'ler ve SLM'ler içyapılarında ve yüzey morfolojilerinde belirgin olarak

birbirinden farklıdır. SLM'ler, taşıyıcı ve seyreltici ile emdirilmiş gözenekli bir destek malzemesinden oluştuğu için, metal iyonları sıvı dolu mikro kanallardan oluşan bir ağ üzerinden taşınmaktadır. Sonuç olarak, SLM'de transport bu ağlardaki kıvrımlarla gerçekleşmektedir ve mevcut yüzey alanı ile sınırlıdır. Buna karşılık, PIM'ler gözeneksiz olarak görülebilir ve önceki bölümde de belirtildiği gibi, metal iyonu taşınmasının gerçekleştiği bir mikro kanal ağı olduklarına dair ikna edici bir kanıt bulunmamaktadır. Sonuç olarak, tüm membran transport olayı için uygundur. Her ne kadar PIM'lerde hedef çözeltilerin difüzyon katsayıları genel olarak SLM'lerden bir veya iki derece daha düşük olsa da, her iki membran tipi de benzer ekstraksiyon koşulları altında incelendiğinde PIM'lerde daha yüksek difüzyon katsayısı değerlerine sahip birkaç durum bildirilmektedir (Schow ve diğ. 1996, Kim ve diğ. 2000, Kim ve diğ. 2001). Taşımanın çok daha ince membran hazırlanmasıyla daha da geliştirilebileceği gerçeği dikkate alarak, PIM'lerin daha fazla rekabetçi transport oranları sunma potansiyelleri vardır. PIM'de taşıma, membran morfolojisinden büyük ölçüde etkilenebilmektedir (Nghiem ve diğ. 2006).

Bazı durumlarda, yüksek taç eter taşıyıcısı konsantrasyonu, belirgin bir şekilde ayrı tabakalarla kristalize olmuş ince bir film karakterizasyonu ile sonuçlanabilmektedir (Gherrou ve diğ. 2005, Gherrou ve diğ. 2004, Arous ve diğ. 2004). Bu morfolojik yapının PIM'lerde transport için olumsuz olduğu bulunmuş ve genellikle çözeltide zayıf olan hedef analit akılarıyla ilişkilendirilmiştir (Gherrou ve diğ. 2005, Gherrou ve diğ. 2004, Arous ve diğ. 2004). Membran yüzey pürüzlülüğü de önemli bir morfoloji parametresidir. Wang ve diğ. PIM'lerin daha pürüzlü olan tarafının besleme çözeltilisine maruz bırakıldığında metal iyonu taşınmasında hafif fakat belirgin bir artış olduğunu bildirmişlerdir (Wang ve diğ. 2000). Bu durum, metal iyonu geçirgenliği ile membran yüzey pürüzlülüğü arasında pozitif bir korelasyon olduğunu gözlemleyen diğer çalışmalarla da uyumludur (Scindia ve diğ. 2005, Kozlowski ve Walkowiak 2005). Bununla birlikte, yüzey pürüzlülüğündeki artışın, plastikleştiricinin ilave edilmesiyle ilişkilendirilmesine ve dolayısıyla membran yüzey pürüzlülüğünün membran bileşimi ile ilişkili olabileceğine dikkat edilmesi gereklidir.

Çeşitli PIM çalışmaları sonuçları, membran bileşiminin hedef çözeltilerin transport hızlarında belirgin bir etkiye işaret ettiğini göstermektedir. Ancak, konuyla

ilgili veriler oldukça dağınık kalmaktadır ve membran bileşimindeki herhangi bir değişikliğe takiben geçirgenlik akısındaki değişim, önemli derecede membran bileşimini oluşturan ilgili her bir maddenin özelliklerine bağlıdır. Daha önce tartışıldığı üzere, maksimum transport hızına ulaşabilecek optimum plastikleştirici konsantrasyonu mevcuttur. Muhtelif makrosiklik taşıyıcılar, Gherrou ve diğ. (2005), Gherrou ve diğ. (2004), Arous ve diğ. (2004), Lee ve diğ. (2001), yani taşıyıcı konsantrasyonu için de benzer gözlemler bildirilmiştir; bu durum taşıyıcının, muhtemelen yüksek hidrofobiklik ve kristalleştirme kapasitesine bağlıdır. Buna karşın, bazı diğer araştırmacılar da TOA, Kozłowski ve Walkowiak (2002), Lasalocid A Tayeb ve diğ. (2005) ve Aliquat 336, Fontas ve diğ. (2005) konsantrasyonlarının artmasıyla CTA esaslı membranlarda geçirgenlik akısında bir artış olduğunu bildirmişlerdir. İlk iki durumda, geçirgenlik akı değerinde bir değişiklik yaşanmazken, ikinci durumda, geçirgenlik akısında doğrusal bir artış olduğu rapor edilmiştir. Bir başka çalışmada ise, Kozłowski ve Walkowiak (2005), CTA bazlı ve konsantrasyon aralığı 0.9 ila 1.45 M TOA (plastikleştirici hacmine dayanarak) arasında değişen 2-NPPE plastikleştiricili membranlar arasındaki transport verimliliğini karşılaştırmışlardır. 0,9 M TOA'da, CTA'lı membran PVC'den daha yüksek geçirgenlik akı değerleri göstermektedir. Bununla birlikte, PVC'li membranın Cr(VI) geçirgenlik akısı, membran fazdaki TOA konsantrasyonunun artmasıyla CTA'lı membraninkinden çok daha yüksek bir oranda artmıştır. Sonuç olarak, 1.45 M'lik bir TOA konsantrasyonunda, her iki membranında da geçirgenlik akı değerleri oldukça benzerdir. Araştırmacılar bunu CTA ve PVC arasındaki hidrofobik farklılığa bağlamışlardır ve membran polimer matrisi içinde yüksek oranda bir uyumluluğun sağlanabilmesi için yüksek taşıyıcı konsantrasyonunun gerekli olduğunu savunmuşlardır (Nghiem ve diğ. 2006).

Burada belirtilmeye çalışılan tüm sonuçlar, ilerleyen yıllarda gerçekleştirilecek olan araştırmalar için oldukça önemli bir kaynak olacaktır ve özetlenmeye çalışılan araştırmalarbu sorunun önemini ve karmaşıklığını vurgulamaktadır. PIM sisteminde yürütücü kuvvet, esas itibarıyla ya metalik türlerin ya da coupled transport iyonu, Thunhorst ve diğ. (1999), Kozłowski ve Walkowiak (2005), Lacan ve diğ. (1995), Lamb ve Nazarenko (1997), Sugiura (1990), Levitskaia ve diğ. (2000) olarak bilinen başka bir türün membran boyuncaki konsantrasyon gradientidir. Sonuç olarak hem besleme hem de alıcı çözeltilerinin iyonik bileşimleri,

metal iyon transportunun yönetilmesinde hayati bir rol oynamaktadırlar. Kozlowski ve Walkowiak (2005), TOA ve plastikleştirici olarak 2-NPPE'yi içeren bir CTA'lı membranda, Cr(VI) transportunda besleme çözeltisi pH'nın etkisini incelemişlerdir. Besleme faz pH'sının azalmasıyla Cr(VI) geçirgenlik akısının arttığını gözlemlemişlerdir. Bu özel durumda, besleme ve alıcı faz çözeltileri arasındaki pH farkı, membran boyunca proton konsantrasyonu gradientini üretmektedir ve dolayısıyla membrandan protonların taşınması, her iki sıvı fazda da elektronötraliteyi korumak için HCrO_4^- 'ünderişik fazdan seyreltik faza (uphill) taşınmasına neden olmaktadır. PIM'de yürütücü kuvvet, membran organik faz içerisindeki coupled-transport iyonun hareketliliğinden de etkilenebilmektedir (Levitskaia ve diğ. 2000). Genelde, coupled-transport iyonların etkinliği, hidrat yarıçaplarının tersine aşağıda sıralandığı gibi artmaktadır:



Bazı çalışmalarda transport deneylerinin, benzer bir konsantrasyon gradienti altında farklı coupled transport iyonları ile gerçekleştirildiği bildirilmiştir (Thunhorstve diğ. 1999, Lacan ve diğ. 1995, Lamb ve Nazarenko 1997, Sugiura 1990, Levitskaia ve diğ. 2000). Bu çalışmalarda, düşük hidrat enerjili iyonlar yürütücü iyonu olarak kullanıldığında, hedef metal iyonunun daha iyi transport edildiği rapor edilmiştir. İyonlar sulu çözeltilerde hidrattırlar ve membran faz hidrofobik olduğundan, hidratasyon enerjisine veya bağlı su moleküllerinin sayısına bağlı olduğundan, hidratlaşmış iyonların transportu kısıtlanmaktadır (Thunhorst ve diğ. 1999). Benzer şekilde, Levitskia ve diğ. (2000), geçirgenliğin, esasen iyonun hidrat enerjisiyle ilgili olan besleme ve membran fazları arasındaki iyon ayrılmalarının Gibbs enerjisine dayandırılarak tahmin edilebileceğini göstermişlerdir. Ancak, coupled transport iyonlarının çoğunun kompleks yapıcı ajanlar olarak işlev görebileceği vurgulanmalıdır (Nghiem ve diğ. 2006). Sonuç olarak, burada ele alınmaya çalışılan konu, mevcut metalik türlerin transportunun genellikle konsantrasyona bağımlı olmaları nedeniyle daha da karmaşıktır (Bloch 1970). Buna ek olarak, hedef metal iyonunun transportu sulu fazda bulunan diğer iyonlarla olan rekabetinden de etkilenebilmektedir. Wionczyk ve diğ. (2001), bazik bir taşıyıcı ve plastikleştirici olarak 2-NPOE içeren CTA'lı membran boyunca Cr (VI) transportunun besleme çözeltisindeki H_2SO_4 konsantrasyonu ile dışbükey bir

parabolik ilişki ile tanımlanabileceğini bulmuşlardır. Bu durum, daha önce Kozłowski ve Walkowiak (2005) tarafından bildirilen çalışma ile çelişkili görünmektedir, çünkü yürütücü kuvvet aynı zamanda proton konsantrasyon gradientidir. Bununla birlikte, Wionczyk ve diğ. (2001), sülfat iyonu akseptör faza olan transportu için kromat iyonu ile yarışacak ve sonuç olarakta Cr(VI) taşınımı yeterince yüksek sülfat iyonu konsantrasyonu ile azalmaya başlayacaktır.

4.4.3 Seçicilik

Seçicilik, PIM'lerin uygulanmasında birçok nedenden dolayı önemli bir konudur. Çevresel uygulamalarda, hedef metal iyonlarının konsantrasyonu oldukça düşüktür ve makul derecede yüksek bir seçicilik için etkili bir treatment (ön muamelenin) yapılması gereklidir. Hidrometalurjik uygulamalarda, saflık, verilen metalin, özellikle yüksek değerli metallerin hammaddenin fiyatlarının belirlenmesinde önemli bir faktördür (Sole ve diğ. 2005). Safsızlıklar aynı zamanda belirli bir saflık derecesinin tolere edilebildiği elektro-çökelme işlemleri gibi aşağı akış (downstream) proseslerini de etkileyebilmektedir (Ivanov 2004). Çözücü ekstraksiyon prosesinde, metal iyonları için seçicilik neredeyse tamamen ilgili metal komplekslerinin lipofilitesindeki farka bağlıdır (Nghiem ve diğ. 2006).

Sonuç olarak, seçicilik genellikle düşük olup ve seçiciliği arttırmak için çoğu kez ekstraksiyon aşamalarına ihtiyaç duyulmaktadır (Lloyd 2004). Bununla birlikte, PIM'lerin proses tasarımındaki esnekliği, diğer membran ekstraksiyon sistemlerinde mevcut değildir. SLM ve PIM literatüründeki mevcut veriler, diğer membran ekstraksiyon işlemlerinin, çözücü ekstraksiyonuna kıyasla belirgin bir şekilde daha yüksek bir seçicilik sağlayabildiğini, ancak bu olayın altında yatan mekanizmaların bugüne kadar yeterince çalışılmadığını göstermektedir. Gerçekleştirilen çalışmalarda seçicilik, kullanılan taşıyıcılarla aynı kompleksleştirme mekanizmalarını içeren metal iyonları arasındaki seçicilikle sınırlıdır. Çözücü ekstraksiyonu ile PIM'lerin yanı sıra ayırma için kullanılan diğer sıvı membranlar arasındaki iki temel farklılığa işaret etmek oldukça önemlidir (Aguilar ve diğ. 2001, Bloch 1970). Öncelikle, çözücü ekstraksiyonunda ekstraktant fazlalığı olabileceği gibi, reaktif bölgeler veya PIM'deki taşıyıcının varlığı da sınırlandırılmıştır. İkinci olarak ise, PIM'de

ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon basamakları, çözücü ekstraksiyonunda olduğu gibi birbirini ardına düzenlenmelerinin aksine eşzamanlı olarak gerçekleşmektedir. Aslında, PIM'deki kütle transfer mekanizmasını (veya genel olarak membran ekstraksiyonunda) solvent ekstraksiyonunda bulunanlarla karşılaştırmak veya kıyaslamak yanlış olur (Bloch 1970). Gyves ve diğ. (2006), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, LIX® 84-I, CTA ve tris (2-n-butoksietil) fosfat ile hazırlanan PIM membranıyla besleme çözeltisi Fe(III) ve Zn(II)'ün 10 kat fazla miktarını içerdiğinde bile sadece Cu(II)'nin transportu gerçekleştirilmiştir. Besleme çözeltisinin pH'sı 5'e ayarlandığında çözücü ekstraksiyon literatüründe ekstraksiyon izotermine dayalı olarak bulunabilen LIX® 84-I için Fe(III) ve Zn(II) 'nin pH'sında bu metallerin önemli miktarda ekstraksiyonu meydana gelmiştir. Bu durum Ulewicz ve diğ. (2003) ve Aguilar ve diğ. (2001) yaptığı iki ayrı çalışmada bildirilen gözlemler ile tutarlıdır. Bir başka çalışmada, Kelex 100 kullanılan PIM'lerde Cd(II) üzerindeki Pb(II) için seçicilik 140 olup, aynı ekstraksiyon pH'sındaki tek aşamalı çözücü ekstraksiyon prosesinden elde edilen teorik seçicilikten (yaklaşık üç misli) önemli ölçüde daha yüksektir (Nghiem ve diğ. 2006). Seçicilik parametresi altında anlatılmak istenenlerin, bu konuyla ilgili verilerin eksikliği yüzünden bu konunun oldukça spekülasyon kalmaya devam ettiğini unutmamak gerekir. Ayrıca, bu gerçeklik göz önüne alındığında, PIM'lerde gözlemlenen taşıma olayının tam olarak anlaşılması için daha temel araştırmaların gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

4.4.4 Kararlılık

Büyük endüstriyel ölçekli ve ticari uygulamalarda SLM'lerin sınırlı kullanıma sahip olmasındaki en önemli neden, SLM'nin çok düşük olan membran kararlılığı ve ömrüdür (Sastre ve diğ. 1998, Gyves ve San Miguel 1999, Kemperman ve diğ. 1996, Danesi 1987, Cussler 1991). Bu durum PIM'lerin gelişimi için muhtemelen büyük bir motivasyon kaynağı olmuştur. SLM'lerde membran sıvı fazının destek maddesinin gözeneklerine bağlanmasından (yani tutunmasından) kılcal kapiler kuvvetler veya ara yüzey gerilimi sorumludur (Kemperman ve diğ. 1996, Danesi 1987). Ancak adhezyon kuvvetinin bu hali oldukça zayıftır ve membranın parçalanması, emülsiyon oluşumu ve membran sıvı fazının sulu faza olan sızıntısı gibi birtakım kararsızlaştırıcı mekanizmalar kolaylıkla ortaya çıkabilmekte ve bu durum, ozmotik

bir akışla daha da kötüleşebilmektedir (Kemperman ve diğ. 1996, Danesi 1987). Buna karşılık, daha önce de belirtildiği gibi, PIM'lerde taşıyıcı, plastikleştirici ve temel destek polimeri, homojen bir ince film içerisinde birbirleriyle iyi derece entegre olmuşlardır. Birkaç FT-IR çalışmasında taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer arasında kovalent bağ oluşumu belirtileri bulunmamasına rağmen, muhtemelen Van der Waals veya hidrojen bağları gibi ikincil bağlanma kuvvetleri ile birbirine bağlı olmaları söz konusudur (Gherrou ve diğ. 2004, Gherrou ve diğ. 2005, Arous ve diğ. 2004). Bu ikincil bağlar, ara yüzey gerilimi veya kılcal kuvvetlerden çok daha güçlüdürler. Sonuç olarak, PIM çalışmalarından da açıkça görüldüğü gibi, PIM'ler SLM'lerden belirgin derecede daha kararlı haldedirler ve bu iki membran arasındaki kararlılığın karşılaştırması birçok çalışmanın odak noktası olmuştur (Tayeb ve diğ. 2005, Kim ve diğ. 2000, Kim ve diğ. 2001, Scindia ve diğ. 2005). Kim ve diğ. (2000), (2001) benzer deneysel koşullar altında PIM'lerin ve SLM'lerin kararlılıklarını araştırmışlardır. CTA, 2-NPOE ve makrosiklik taşıyıcıları içeren PIM'lerle gerçekleştirdikleri transport deneylerinde 15 gün boyunca herhangi bir akı düşüşü veya madde kaybı bulgusu belirtmemişlerdir. Buna karşın, SLM'lerde sulu çözeltilerde 48 saat karıştırıldıktan sonra organik madde sızıntısının olduğu açıkça görülmüştür. Taşıyıcı olarak Aliquat 336'yı kullanan membranlarda SLM'ye kıyasla PIM'lerin üstün kararlılıkları bildirilmektedir (Scindia ve diğ. 2005). Benzer deneysel koşullar altında, sadece 7 gün sonra SLM'lerden organik madde sızıntısı olduğu bildirilirken, PIM'lerde 30 günlük boyunca süren sabit performans kaydedilmiştir (Nghiem ve diğ. 2006).

Tablo 4.5'te, membran ömürlerinin sunulduğu bazı PIM çalışmalarının sonuçları yer almaktadır. SLM'lerde membran sıvısındaki sızıntı genellikle SLM'nin kararlılığını değerlendirmek için kullanılırken, Tablo 4.5'te bildirilen çalışmaların çoğunda taşıyıcı veya plastikleştirici kayıpları gözlemlenmediği için, PIM'lerde bildirilen membran ömürleri, akı kararlılığı kullanılarak değerlendirilmiştir. Genel olarak, PIM'ler taşıyıcı ve plastikleştirici sızıntılarına karşı oldukça dayanıklıdırlar. Bu durum aşırı yani ekstrem koşullar altında temel polimerlerin hidrolizi üzerine odaklanmaya yol açan yeni çalışmaların yapılmasına sebep olmuştur. Gardner ve diğ. (2004), crown eter, 2-NPOE ve CTA, CAP, CAB ve CTB'yi içeren çeşitli selüloz polimer türevlerinden hazırlanan PIM'lerin kararlılıklarını incelemişlerdir. Araştırmacılar, temel polimerin dayanıklılığının, selüloz glukosid ana zincirine uzun

alkil zincirlerinin eklenmesiyle arttığını göstermişlerdir (Nghiem ve diğ. 2006). Bununla birlikte, membran geçirgenliğinin ise orantılı olarak azaldığı bulunmuştur. Dahası, membranların bazik koşullar altında (3M KOH) hızlıca parçalandıkları, asidik koşullar altında ise (3M HNO₃) çok daha uzun ömürlü olduklarını bildirmişlerdir. CTA'lı membranların hidrolizi, bazik koşullar altında 2,9 gün içinde gerçekleşmektedir. Asidik koşullar altında ise, CTA'lı membran 12,3 gün boyunca kararlı kalmaktadır. Başka bir çalışmada Levitskia ve diğ. (2002), besleme çözeltisi 1M LiOH içerdiğinde CTA'lı membranların çabucak ayrıştığı bildirilmektedir. PVC'li PIM'lerin kararlılıkları sistematik olarak incelenmemiştir. Bununla birlikte, polimerik yapılarına dayanarak, PVC'li membranların, aşırı bazik veya asidik koşullar altında hidrolize karşı daha dirençli olmaları beklenmektedir.

Tablo 4. 5: Membran ömürlerinin sunulduğu bazı PIM çalışmaları.

Membran (temel polimer/taşıyıcı/plastikleştirici)	Bildirilen membran ömrü ve performansı	Referanslar
CTA/calix[6]arene/2-NPOE	30 gün sonrası akıda azalma	Kim ve diğ. (2001)
CTA/Lasalocid A/2-NPOE	10 gün sonrasında akı azalması veya taşıyıcı ve plastikleştirici kayıpları belirtisi yok.	Tayeb ve diğ. (2005)
CTA/acyclic polyether bearing amide/2-NPOE-TBEP	15 gün sonra küçük akı azalması, ancak taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı olduğuna dair herhangi bir kanıt yok.	Kim ve diğ. (2001)
CTA/calix[4]arene/2-NPOE	20 gün sonra küçük akı azalması, ancak taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı olduğuna dair herhangi bir kanıt yok.	Kim ve diğ. (2000)
CTA/calix[4]arene/2-NPOE	1 ay sonra stabil akı	Levitskaia ve diğ. (2002)

Tablo 4. 5: (devamı)

CTA/DC18C6/2-NPOE, TBEP	Akıda azalma 100 gün sonra yavaş yavaş başladı ancak taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı olduğuna dair herhangi bir kanıt yok	Schow ve diğ. (1996)
CTA/Aliquat 336/2-NPOE, DOS, DOTP, or DOP	Akıda azalma ve taşıyıcı/plastikleştirici kaybı 30 gün sonra başlamıştır	Scindia ve diğ. (2005)
CTA/Aliquat 336/T2EHP	Akıda azalma 18 gün sonra başlamıştır	Scindia ve diğ. (2005)
CTA/t-BuDC18C6/2-NPOE-DNNS	Birkaç hafta süreyle kararlıdır	Nazarenko ve Lamb (1997)

Yine de, bazı çalışmalarda belirli koşullar altında PIM'lerde taşıyıcı kayıplarının olduklarını vurgulamak gerekir (Argiropoulos ve diğ. 1998, Nazarenko ve Lamb 1997, Sugiura ve diğ. 1989). PIM'ler tipik olarak ince katı filmler olmasına rağmen, taşıyıcılar yarı sıvı halde kalmaktadır ve hem kaynak hem de alıcı taraftaki sulu fazlar ile temas halindedirler. Sonuç olarak, hidrofobiklik ve suda çözünürlük muhtemelen taşıyıcının sızıntı davranışını düzenleyen en kritik parametreler arasındadır (Argiropoulos ve diğ. 1998, Levitskaia ve diğ. 2002, Aguilar ve diğ. 2001). Nazarenko ve Lamb (1997), CTA/2-NPOE-DNNS (dinonilnaftalinsülfonik asit) membranlarında DC18C6 taşıyıcısında kayda değer bir kayıp olduğunu bildirmişlerdir. Ancak, bu sorun daha hidrofobik bir taşıyıcı (t-BuDC18C6) kullanılarak çözülmüş ve membranlar birkaç hafta süren deney sonrasında stabil kalmışlardır. Benzer şekilde 2-NPOE ve 1,3-kaliks [4] aren-biscrown-6 içeren CTA'lı membran, birkaç kez tekrarlanan transport deneylerinden sonra kararsız hale gelirken, 1,3-bis (dodesiloksi) kaliks[4]arenecrown-6 taşıyıcısı içerdiği zaman ise iki dodesil zincirin eklenmesinden dolayı daha hidrofobik olan membranın 30 günün üzerinde süren bir membran ömrü olduğu bildirilmiştir (Levitskaia ve diğ. 2002).

Aslında, sızdırma problemlerinin çoğu, log Kow değeri 5'den düşük olan hidrofilik taşıyıcılarla ilişkilidir (Levitskaia ve diğ. 2002, Aguilar ve diğ. 2001). Taşıyıcının hidrofobikliği ve sudaki çözünürlüğü, sulu fazın çözelti kimyasından büyük ölçüde etkilenmektedir. Örneğin, yüksek pH değerlerindeki besleme çözeltilerinde diketon kaybı olduğu bildirilmektedir (Sugiura ve diğ. 1989). Bunun nedeni, diketonların yüksek pH'larda ayrışabilmesi ve dolayısıyla suda çok daha fazla çözünebilmesidir (Sugiura ve diğ. 1989). Benzer bir şekilde, Argiropoulos ve diğ. (1998), PVC 'li membranın 10 gün süreyle damıtılmış suya daldırıldığında membranda önemli miktarda Aliquat 336 kaybı olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, 2.5 M HCl çözeltisi kullanıldığında ise önemsiz derecede Aliquat 336 kaybı (10 gün içinde %2,5 dahilinde) yaşandığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen bulgular, Aliquat 336'nın sudaki çözünürlüğü üzerinde çözelti pH'sının olası bir etkisinin olduğunu göstermektedir (Nghiem ve diğ. 2006).

Farklı türdeki taşıyıcılarla hazırlanan membranların ömürlerini değerlendirmek için daha ileri çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Membranlar için tatmin edici bir membran ömrü kriteri olmamasına rağmen, temel polimerler, taşıyıcılar ve plastikleştirici ilavelerinin araştırılması ve çalışma koşullarıyla membran bileşimlerinin optimize edilmesiyle, PIM'lerin ömrünün uzamaya devam edeceği oldukça açıktır. Yine de, beklenen membran ömrünün geliştirilmesi bile olsa, yakın gelecekte bir dizi uygulamalarla PIM'lerin ticari açıdan faydalı olabilecekleri öngörülmektedir (Cussler 1991).

4.5 PIM'de Transport Mekanizması

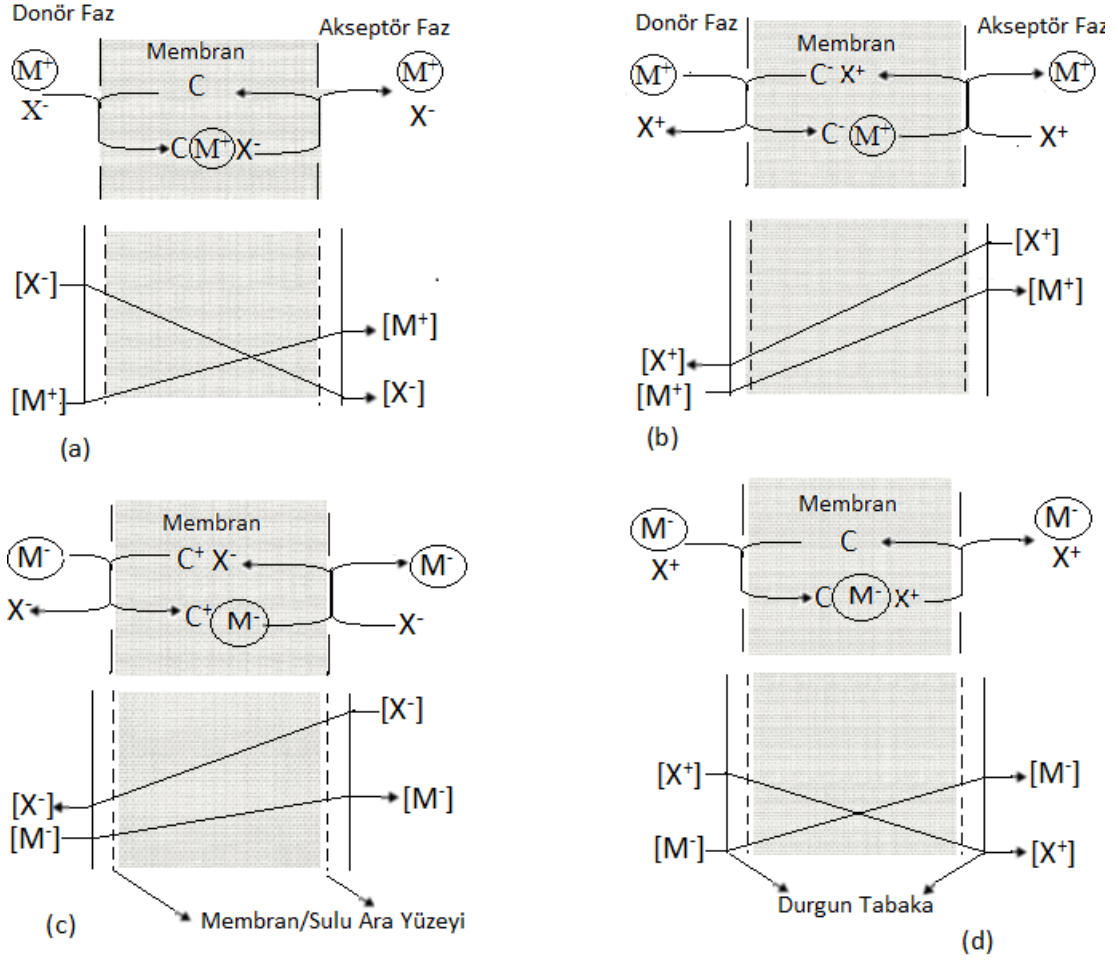
Klasik bir PIM prosesinde genel transport mekanizması aşağıdaki üç aşamadan oluşmaktadır (Nghiem ve diğ. 2006):

1. Ekstrakte olan türler, taşıyıcıyla reaksiyona girdiği membran/donör faz çözeltisi arayüzeyinde durgun difüzyon tabakası boyunca difüze olur ve reaksiyona giren taşıyıcının yerine, membran fazdaki kompleks yapmamış taşıyıcı tür ile yer değiştirmektedir.

2. Ekstrakte olan türler ile taşıyıcı arasındaki tepkime ürünü, genellikle kompleks veya iyon-çifti olup, ilgili konsantrasyon gradienti boyunca membran/akseptör faz arayüzeyine taşınmaktadır.

3. Membran/akseptör faz çözeltisi arayüzeyinde, ekstrakte olan türler akseptör çözeltisine difüze olur. Bu işlem uygun bir sıyırma reaktifi ile kolaylaştırılabilmektedir. İşlem boyunca serbest kalan taşıyıcı türler membran / donör faz çözeltisi arayüzeyine geri difüzlenmektedir.

PIM'de kütle transportu genellikle çoğunlukla kolaylaştırılmış transport olarak adlandırılır ve daha düşük konsantrasyondaki bir donör faz çözeltisinden ekstrakte olan türlerin daha yüksek konsantrasyonlu bir akseptör faz çözeltisine taşınmasına izin vermektedir. Böylece, ekstra bir kuvvet (örneğin, basınç, elektriksel alan) kullanmadan ekstrakte olan türlerin donör fazdan akseptör faz çözeltisine nicel olarak aktarılması mümkün olmaktadır. Donör ve akseptör faz çözeltileri arasındaki transportun seyreltik ortamdaki derişik ortama doğru gerçekleşme karakterine rağmen, ekstrakte olan türlerin komplekslerinin veya iyon çiftlerinin membran fazdaki transportunun daima derişikten seyreltik faza doğru olduğuna dikkat edilmelidir, yani transport prosesi konsantrasyon gradienti boyunca gerçekleşmektedir. Ekstrakte olan türler taşıyıcı ile bir kompleks oluşturduğunda, akseptör faz çözeltisi genellikle bir sıyırma reaktifi (örneğin, suda çözünür kompleks oluşturucu bir reaktif) içermektedir. Bu reaktifin rolü, membran/akseptör faz çözeltisi arayüzeyinde taşıyıcının ekstrakte ettiği kompleksin ayrışmasını kolaylaştırmak ve daha sonra da ekstrakte edilen türler ile suda çözünür bir kompleks oluşturmak için kullanılmaktadır. Aslında, ekstrakte olan türler, farklı bir kimyasal tür olarak sıyırma kompleks reaksiyonundan dolayı akseptör faz çözeltisinde bulunmaktadır (Pabby ve diğ. 2015).



Şekil 4.3: PIM'de pozitif yüklü (M^+) veya negatif yüklü (M^-) türlerin birleşmiş (coupled) transport mekanizması. C, taşıyıcıyı temsil eder ve X, sulu çözeltideki birleşmiş transport iyonudur. $[M^+]$, $[M^-]$, $[X^-]$ ve $[X^+]$, toplu sulu fazdaki ilgili çözünen maddelerin toplam analitik konsantrasyonlarını gösterir. (a) Hedef çözeltideki katyondur ve eş zamanlı olarak birleşmiş transport anyonuyla taşınır, (b) hedef çözünen madde katyondur ve birleşmiş transport katyonu ile ters yönde taşınır, (c) hedef çözünen maddenin anyonu olup, eş zamanlı olarak birleşmiş aktarım anyonuyla taşınır ve (d) hedef çözünen maddenin anyonu olup, aynı anda birkaç transport katyonu ile taşınır.

Bu durumda yürütücü kuvvet, membran/donör faz arayüzeyinde taşıyıcı - ekstrakte olan tür kompleksinin konsantrasyonu ile membran / akseptör faz arayüzeyindeki kompleksin pratikte sıfır kabul edilen konsantrasyonu arasındaki farktır. Ekstrakte olan iyonik türlerde, seyreltikten derişik faza doğru olan transport için yürütücü kuvvet, membran boyunca diğer iyonik türlerin birlikte (coupled) transportu tarafından oluşturulan potansiyel gradientidir. Ekstrakte olan iyonik türler, bu durumda, membran sistemi içindeki elektronötralite koşulunu sağlamak için taşınırlar. Bu birleştirilmiş (coupled) transport prosesi, ekstrakte olan iyonik türlere göre karşılıklı transport (countertransport) (Şekil 4.3b, c) ve birlikte transport (cotransport) olabilir (Şekil 4.3 a, d) (Pabby ve diğ. 2015). Membrandan ekstrakte

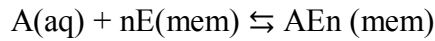
olan türlerin transportu için önerilen mekanizma, membran fazdaki taşıyıcı ile iyon çiftinin veya kompleksinin Fick difüzyon kanununa dayandırılmaktadır. Ekstrakte olan türlerin bulk membran transportu için önerilen bir diğer mekanizma ise, Cussler ve arkadaşları tarafından ortaya konan *zincirleme taşıyıcı* mekanizma olarak adlandırılan bir mekanizmadır (Cussler ve diğ. 1989). Bu mekanizma, polimer ana zincirinde (backbone), yapısındakovalent bağlı iyonik kutuplara (örneğin, Nafion) sahip olan iyon değiştirici (ion-exchange) membranlar için uygulanmaktadır. PIM'lerde kullanılan taşıyıcılar genellikle büyük hacimli (bulky) türler olup membran sıvı fazı içerisindeki hareketlilikleri deneysel koşullarda o kadar düşüktür ki, bu taşıyıcılar hareketsiz olarak kabul edilebilir ve ekstrakte olan türlerin membran transportu bir taşıyıcıdan diğerine ardışık olarak gerçekleşmiş gibi görülmektedir (Pabby ve diğ. 2015).

4.6 PIM'de Ekstraksiyon ve Stokiyometre

SX ve iyon değişimi, sayısız miktardaki türün sulu çözeltilerden ayrılması için son derece önemli teknikler olup ayırma yöntemlerinde ve endüstriyel proseslerde kapsamlı olarak kullanılmaktadır. PIM'lerin genellikle SX sistemlerindeki organik fazın ekstraksiyon özelliklerine ve iyon değişim sistemindeki katı faz tekniğine benzediği söylenebilmektedir ancak transport çeşidi olarak PIM kullanıldığında, PIM'ler ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerini tek bir adımda gerçekleştirilebilecek avantaja sahiptirler (Yani, bir PIM, besleme ve alıcı fazlarını ayırmaktadır). Ayrıca, PIM esaslı ayırma, genellikle çok yanıcı, toksik ve uçucu seyrelticilerin kullanımını en aza indirmekte ve hatta ortadan kaldırmaktadır. Güncel PIM çalışmalarının çoğu, metalik ve organik iyonlar veya moleküller gibi hedef kimyasal türlerin ekstraksiyonu ve transportunda verimli bir membranın hazırlanabilmesi için membranın çeşitli bileşenlerinin (taşıyıcı/plastikleştirici/modifiye edici) incelenmesine yöneliktir. Ekstraksiyon çalışmaları, sadece hedef analitlerin sulu çözeltilerinin karıştırılmasıyla ve PIM yönteminin dâhil edilmesi suretiyle gerçekleştirilebilmektedir. Ekstrakte olan türlerin sulu çözeltide tükenmesi, membran ile çözelti arasındaki ekstraksiyon dengesine ulaşıncaya kadar izlenmektedir. Alternatif olarak her iki bölmede de aynı besleme çözeltisini içeren iki bölmeli bir transfer hücresi de kullanılabilir. Ekstraksiyon dengesi kurulduktan sonra,

membran içindeki taşıyıcı tamamen reaksiyona girmediği takdirde, ekstraksiyon sabiti hesaplanabilmektedir. Membran bileşenlerinin molar konsantrasyonları ve membran hacmi biliniyorsa hesaplanabilir. Ya da membran geometrik boyutlarının ölçülmesiyle veya bağımsız olarak belirlenen membran yoğunluğunun kullanılmasıyla ve membran kütlesinin bilinmesiyle belirlenebilmektedir (Pabby ve diğ. 2015).

PIM'de gerçekleştirilen ekstraksiyon ve transport çalışmalarında, yüksek ekstraksiyon sabitleri ve transport oranları elde etmeye ve sulu fazdaki diğer türlerden ayırmaya ağırlık verilmektedir. Birçok çalışmada, taşıyıcının ve hedef türün ekstrakte olan kompleksinin stokiyometrisini belirlemek ve ekstraksiyon mekanizmasını aydınlatmak için girişimlerde bulunulmuştur. Bir SX sisteminde, ekstrakte olan kompleksin stokiyometrisinin saptanması için ortak olan yaklaşım, *eğim analiz metoduna* dayanılarak yapılmaktadır (Rydberg ve Sekine 1992). Bu, organik fazdaki ekstraktantın farklı konsantrasyonlarını kullanarak bir dizi ekstraksiyon deneyinin yapılmasını içermektedir. Aşağıdaki stokiyometrik denklemle tanımlanan genel bir ekstraksiyon denge reaksiyonunu ele alalım:



Burada A hedef kimyasal türdür, E; ekstraktant, aq ve mem sırasıyla sulu ve membran fazları belirtmektedir. Prosesin ekstraksiyon sabiti aşağıdaki denklemle açıklanmaktadır.

$$K_{ex} = \frac{[AE]_{n(mem)}}{[A]_{(aq)}[E]_{(mem)}^n} \quad 4.1$$

Bu denklemdeki tüm konsantrasyonlara karşılık gelen denge konsantrasyonlarıdır. Difüzyon oranının (D) Denk. 4.2 ile tanımlandığı ve Denklem 4.1'in Denklem 4.3'e dönüştürülebileceği dikkate alındığında,

$$D = \frac{[AE_n]_{(mem)}}{[A]_{(aq)}} \quad 4.2$$

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [E]_{(mem)} \quad 4.3$$

İki fazın hacimleri eşitse ve organik fazdaki başlangıç ekstraktant konsantrasyonu, sulu fazdaki ekstrakte olan türlerin başlangıç konsantrasyonundan çok daha yüksek olacak şekilde seçilirse, denge değerinin başlangıçtaki değerine pratikte eşit olduğu varsayılmaktadır. Benzer koşullar altında, organik fazdaki başlangıç ekstraktant konsantrasyonu olduğu $\log [E]$ (mem)'ye karşı $\log D$ 'nin logaritması arasındaki doğrunun eğimi, ekstrakte olan kompleksin stoikiometrik katsayısına (n) eşittir (AEn). Bir diğer basit yöntem ise ekstrakte olan türlerin başlangıçtaki yüksek konsantrasyonunu kullanarak organik fazdaki ekstrakte olan türler ile ekstraktantın tamamen reaksiyona girmesini ve ekstraktantı belirlemek için organik faz analizini içermektedir: ekstrakte olan türlerin oranı n (Eşitlik 4.3). PIM'de, ikinci bir yöntem ise, sulu fazda ekstrakte olan türlerin çok yüksek olmayan (yeterli olan) başlangıç konsantrasyonunun sağlanarak kullanılmasıdır. Bu yöntemde, elde edilen kompleks stokiometrisi, membran ekstrakte olan türlerle doymadığı zaman oluşan kompleksin stokiometrisinden farklı olabilir. Öte yandan, eğim analizi yöntemi, aynı hacimde fakat yeterince farklı taşıyıcı konsantrasyonlarına sahip bir dizi membranın hazırlanmasının daha zor olması nedeniyle, PIM'lerde kolayca uygulanamamaktadır. Aynı zamanda, membrandaki taşıyıcı konsantrasyonu, ekstraksiyon işlemi sırasında esasen sabit kaldığından bu şartın yerine getirilmesi mümkün değildir (Pabby ve diğ. 2015).

4.7 PIM Uygulamaları ve Yeni Yaklaşımlar

PIM araştırmalarına olan ilginin artması, PIM'in çeşitli laboratuvar ve endüstriyel temelli ayırma uygulamalarına yol açması beklenmektedir. Endüstriyel uygulamalardaki kullanıma olan ilgi, PIM'lerin ticari olarak bulunan SX reaktiflerinin çoğunu kullanarak formüle edilebilmesine ve oldukça geniş seyreltici (diluent) envanteri oluşturma gereksinimlerine dayanmaktadır. Buna ek olarak, PIM bileşenlerinin ilgili sulu fazlara (donör ve akseptör) olan sızıntısı, SX sistemlerine kıyasla daha azdır ve PIM'ler, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerinin tek bir basamakta gerçekleştirilmesine izin verme avantajına sahiptirler. PIM'le ilgili çoğu araştırmalar flat sheet (düz tabakalı) membranların kullanımı üzerinde

yoğunlaşmıştır. Fakat endüstriyel uygulamalardaki çözeltilerin hacim oranları için çok yüksek yüzey alanı gerektirdiği için HF'ler veya spiral wound modülleri gibi diğer membran konfigürasyonlarının da bu amacı gerçekleştirmesi gerekmektedir. PIM'de ayırmanın, ayırma biliminde kullanımının gerekliliğine rağmen, SX, iyon değişimi ve SLM esaslı ayırma tekniklerinin karşısında uygulanabilir alternatif bir ayırma tekniği olarak tamamen kabul edilmeden önce PIM'de aydınlatılması gereken bazı noktalar daha vardır. Bu sorunlar, daha önce de vurgulandığı gibi çoğunlukla membran stabilitesi ve nispeten düşük membran difüzyon katsayılarıyla ilişkilidir. PIM'lerin SLM'lere kıyasla sulu fazdaki kayda değer ölçüde daha düşük miktarda bileşen sızıntılarının olduğu ve son araştırmalar membranların kullanımdan önce sulu fazda kalmasının bile önemsiz hale gelebileceğini göstermiştir (Zhang ve diğ. 2012). Aynı zamanda, taşıyıcı, plastikleştirici veya modifikatör olarak membran bileşimine oldukça hidrofobik olan IL'lerin dahil edilmesi, bu tür kayıpları daha da azaltacaktır. PVC ve CTA PIM'lerde yaygın olarak kullanılan polimer destek malzemeleri olup her ikisi de sulu fazın alkalinitesi veya asitliğinden kaynaklanan kararsızlık gibi bazı kısıtlamalara sahiptir. CTA, kuvvetli asidik çözeltilerinde hidroliz reaksiyonlarına maruz kalmaktadır. PVC ise alkali koşullar altında dehidroklorinasyona uğrayarak yavaş yavaş kırılabilir ve siyah olmaktadır. Bu nedenle, alternatif olarak başka polimer destek malzemeleride kullanılabilir ve PVDF buna bir örnek olup çoğu koşullar altında nispeten inert olan bir kopolimerdir. Düşük difüzyon katsayıları probleminin üstesinden gelinmesi daha zordur ve transport oranlarını iyileştirmek için fiziksel ve kimyasal yaklaşımlar kullanılabilir. Membran kalınlığının azalması transport hızının üzerinde dramatik bir etkiye sahip olacak ve kalınlık olarak 20 µm gibi ince membranların üretimi halen kabul edilebilir mekanik mukavemeti muhafaza ettiği bildirilmiştir (Zhang ve diğ. 2011, Pabby ve diğ. 2015).

Ayrıca, inert gözenekli bir destek malzemesinin kullanılması, daha ince membranların sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Sıcaklıktaki artış, PIM'deki difüzyon katsayılarını arttırmaktadır ve membranların yaklaşık 50°C'ye kadar stabil olduğu göstermiştir (Zhang ve diğ. 2011). Sonikasyonun PIM sistemlerine uygulanması, sulu faz/membran arayüzünde durgun difüzyon sulu tabakasının kalınlığının azalması transport oranını arttırmaktadır (Bonggotgetsakul ve diğ. 2010). Transport oranlarının artırılmasına yönelik olan kimyasal yaklaşımlar ise PIM

bileşiminin modifiye edilmesini içermektedir. Bazı PIM bileşenlerinin SLM muadillerine göre daha yüksek transport oranları sağladığı ancak bu durumun nedenlerinin hala belirsiz kaldığı görülmektedir.

PIM'lerde meydana gelen kimyasal süreçleri anlayabilmek için, bir dizi araştırmacı, taşıyıcı ve diğer membran bileşenlerinin etkileşim şekilleri ve membrandaki kütle transfer mekanizmaları hakkında bilgi edinmek amacıyla PIM'lerin yapısını araştırmışlardır. PIM'lerin yapısının daha iyi anlandığı takdirde optimum transport oranlarını sağlamak için PIM'in kompozisyonunun daha iyi formüle edilebilmesi mümkündür. PIM'lerin önemli derecede gelecek vaat ettikleri bir diğer alan ise kimyasal analizdir. ISEs (iyon seçici elektrotlar) ve optodların oluşturulmasında PIM'lerin kullanımı iyi belirlenmiş, ancak analitik ayırmadaki potansiyel kullanımları yeni keşfedilmeye başlanmıştır. PIM'ler, katı faz ekstraksiyonunda (SPE) analitlerin zenginleştirilmesi için özellikle yararlıdır (Blitz-Raith ve diğ. 2007, Kagaya ve diğ. 2011). Ayrıca Fontàs ve arkadaşları enerji dağılımlı X-ışını floresan spektroskopisi ile membranda Cr(VI)'nın tayini için öncelikle Cr (VI) 'nin zenginleştirilmesi için taşıyıcı olarak Aliquat 336 içeren PIM kullanmışlardır (Fontàs ve diğ. 2006).

Flat-sheet PIM'ler ayrıca akış enjeksiyon analizleri gibi online analitik tekniklerde kullanılmak üzere ayırma modüllerine rahatlıkla dahil edilebilmektedirler. Örneğin, D2EHPA içeren bir PIM, Zn(II) 'nin tayini için akış enjeksiyon analiz sistemine dahil edilmiş bir ayırma modülünde kullanılmıştır (Zhang ve diğ. 2011). Bu yeni yaklaşım, otomatik analizlerde, özellikle de kirleticilerin sürekli izlenmesi için saha araçlarında (field instruments) kullanımı için ilginç sonuçlar doğurmaktadır. PIM'ler, sular içerisinde belirli kirleticilerin pasif olarak örneklenmesi için önemli ölçüde potansiyel göstermektedirler (Almeida ve diğ. 2014). Bu uygulamada, düşük membran difüzyon katsayıları avantaj olabilmektedir. Pasif örnekleyiciler genelde bir nehir, göl veya kirli su alanına birkaç gün batırılır ve PIM, yavaş ve seçici olarak birikip analiti pasif örnekleyicinin alıcı evresine taşıyabilmektedir. HF-LPME'nin analitiksel ayırma tekniklerine önemli bir katkı yapması beklenmektedir. Son yıllardaki araştırmalar, PIM'lerin, PIM, Kumar ve diğ. (2009), Kumar ve diğ. (2010), içine yerleştirilen metalik nanopartiküllerin üretimi için yüzeyde kalıp veya bir tabaka olarak kullanılabileceğini göstermiştir

(Bonggotgetsakul ve diğ. 2011). Bunun gibi nanoparçacıklar kataliz ve kimyasal algılamada kullanılabilirler (Pabby ve diğ. 2015).

5. ELEKTROMEMBRANLAR

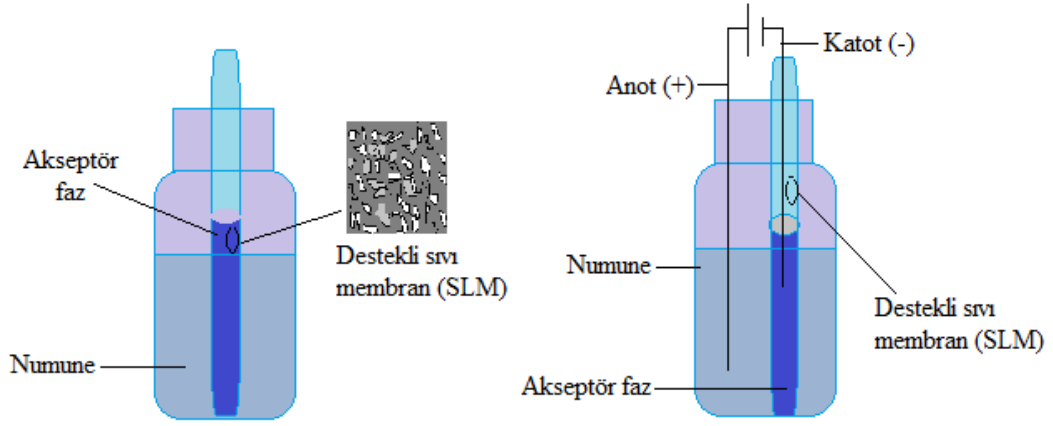
Elektromembran ekstraksiyonu (EME) analitik numune hazırlama amaçlı bir sıvı-faz mikroekstraksiyon tekniği olup ilk kez 2006 yılında yayımlanmıştır (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006). EME, destekli sıvı membran boyunca sulu örnek çözeltisinden sulu akseptör faza elektriksel alanda yüklü analitlerin ekstrakte edilme işlemidir. Şimdiye kadar EME ile ilgili 125'in üzerinde araştırma makalesi yayımlanmış olmasına rağmen, EME hala gelişiminin erken aşamasındadır. EME literatüründeki mevcut çalışmalar, EME'nin tekniksel gelişimine ve uygulamalarına odaklanmaktadır ve bu teknolojinin eleştirel olarak geleceğini tartışmaktadır. EME önce sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez ve kütle spektrometrisi tekniklerine numune hazırlama için tasarlanmıştır fakat kullanımı bunlarla sınırlı değildir. EME nin temel çalışma prensibi, organik solvent ile immobilize edilmiş destekli sıvı membran boyunca hedef analitlerin sulu çözeltiden gözenekli içi boş (hollow) fiber çeperinden ekstrakte edilmesi ve sonuç olarak akseptör faz içindeki hollow fiber boşluğa yerleşmesidir. Destekli sıvı membranlara dayalı olan bu yaklaşım genellikle polipropilenden yapılan gözenekli delikli lifli membranlar kullanılmaktadır. Polipropilen membran etil nitro benzen, o-nitrofenil oktil eter, 1-oktanol veya 1-heptanol gibi organik çözücülerle doyurulmuştur. Numune çözeltisindeki yüklü analitler zıt yöndeki akseptör çözeltisindeki yüklü elektrotta SLM boyunca geçiş yapar. Asidik bileşikler için pozitif (anot) elektrotlar alıcı çözeltisine yerleştirilirken, bazik analitler için, negatif (katot) elektrot alıcı çözeltisine yerleştirilir. EME'den sonra akseptör faz toplanarak ve kimyasal tayini uygun bir metotla gerçekleştirilir. Ekstraksiyon için yürütücü kuvvet SLM boyunca elektriksel potansiyeldir. Bir elektrot numuneye diğer elektrot akseptör faza yerleştirildiği için EME yüklü analitler için tasarlanmış olup, SLM boyunca analitlerin elektrokinetik transferini içermektedir. Ayrıca her iki fazdaki (donor ve akseptör) pH kontrol edilmeli ve analitlerin pozitif yüklü olduğundan emin olunmalıdır. Asidik analitlerin ekstraksiyonu için elektriksel potansiyelin yönü ters çevrilir ve analitlerin negatif yüklü olduğundan emin olmak için pH koşulları ayarlanır. İster anyonik ister katyonik türlerin ekstraksiyonu olsun, membranda numune ve akseptör çözeltisi arasındaki uygun polarite uygulanan voltaj ile elde edilir. Esasen EME; SLM

boyunca ve akseptör fazdaki pH gradiyentine dayalı olarak, bazik veya asidik analitleri sulu çözeltilerden ekstrakte eden hollow fiber sıvı-faz mikro ekstraksiyonunun (HF-LPME) gelişmiş halidir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006). EME genellikle, organik solvent olarak oktanol içeren zayıf kapiler kuvvetler ile gözenekli katı matriks içine bağlanmış olan destekli sıvı membranlarla uygulanmaktadır. Membranlar genellikle polipropilenin organik solvent ile doyurulmasıyla hazırlanır. İyon taşıyıcı viskoz çözücüye dâhil olabilir veya olmayabilir. Polipropilen destek maddesindeki sıvı dolu ağ (fluid-filled network) boyunca iyon taşıma, kendisi iyonlar için geçirgen olmayan destek ile oluşturan kıvrımlara bağlıdır. Elektriksel alan kullanımı yüklü türlerin ekstraksiyon kontrolünü daha iyi sağlar ve metot pasif difüzyona dayanan metottan daha hızlıdır. Son yıllarda sıvı faz mikro ekstraksiyonuna (LPME) önemli derecede ilgi duyulmasına rağmen, ekstraksiyon süreleri SLM boyunca yavaş kütle transferi nedeniyle nispeten uzundur. Ancak, SLM boyunca elektriksel potansiyel uygulamaların keşfedilmesiyle kütle transferi önemli ölçüde artmış ve EME, LMPE'ye göre hızlı bir alternatif olarak tanıtılmıştır. LMPE'nin yerini EME'nin alması sonucunda ekstraksiyon süreleri 45 dakikadan 5 dakikaya azalmıştır. Biyolojik ve çevresel numuneler gibi büyük matriksli bileşenler SLM'den geçemiyordu ve akseptör faza ekstrakte edilemiyordu. Hızlı ekstraksiyon süresine ilave olarak, EME ayrıca biyolojik ve çevresel numuneler için mükemmel bir temizleme sağlar. Çünkü EME de hedef analitler sulu akseptör faza ekstrakte edilir, bu teknik HPLC, LC-MS ve kapiler elektroforez ile doğrudan uyumludur. EME, sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) ve katı-faz ekstraksiyon (SPE) metodlarıyla karşılaştırıldığında iki farklı yönüyle dikkat çekmektedir. İlk olarak EME'de oldukça düşük miktarlarda organik çözücüler ve malzemeler kullanılmaktadır. İkinci olarak ise; EME ekstraksiyon seçiciliğinin ayarlanmasında benzersiz olanaklar sunmaktadır. Ekstraksiyon seçiciliği ve elektriksel potansiyelin büyüklüğü doğrudan güç kaynağı ile kolaylıkla kontrol edilebilir. Elektriksel potansiyelin büyüklüğü ekstrakte olan bileşiklerin türünü kontrol ederken ekstrakte olanlar katyon veya anyonlar ise transport yönüyle kontrol edilir. EME'nin gelişmesinde odaklanılan temel nokta destekli sıvı membranlar ve uygulanan voltaj ile birlikte nasıl çalıştığı olmuştur. Tasarlanan membranların oldukça seçici ekstraksiyonlar verdiği görülmektedir. Ancak, ekstraksiyon prosesinde SLM'nin rolü hakkında hala teorik bilgi eksikliği vardır. Geleneksel olarak SLM hazırlama yöntemindeki en önemli zorluklardan biri SLM'nin mekanik dayanıklılığıdır. Organik solventlerin sudaki çözünürlükleri

oldukça düşüktür ve bazı SLM'ler uygulanan elektriksel alan etkisiyle membran fazı terk ederek sulu faza sızabilmektedir. Polipropilen destekli sıvı membranların, çalkalama (agitation) ve yüksek elektriksel alan altında doyurulmuş membrandaki (impregnated) organik çözücü kaybı bu tür membranların mekanik kararlılıklarını sınırlandırmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda, iki sıvı bölme arasındaki basınç farkı olmamasına dikkat edilmesi bu tip membranların bütünlüğünü korumak için gereklidir (Huang ve diğ. 2016).

5.1 Elektromembran Sistemine Genel Bir Bakış

Biyolojik numuneler, kompleks yapıdaki matriksleri ve iyonik bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarını içermektedirler, ancak oldukça düşük seviyede analit ilgisine sahiptirler. Bu yüzden, biyolojik numunelerden farmasötiklerin doğrudan analizleri hala bir sorun teşkil etmektedir (Krishna ve diğ. 2013, Jönsson ve Mathiasson 1992). Bu amaçla, biyolojik numunelere yönelik olan uygun numune hazırlama yöntemlerinde, numune matriks etkisinin en aza indirgenmesi ve güvenilir sonuçların elde edilmesi ve ekipmanların ömrünü uzatmak için önemli olan hedef analitler için uygun zenginleştirme yöntemleri talep edilmektedir (Taylor 2005, Novakova ve Vlckova 2009, Kataoka 2003). 1986'da etkili örnek temizleme, hazırlama (clean-up) ve az miktarda organik çözücülerin tüketimi ile yeterli derecede zenginleştirme sağlayabilmek için destekli sıvı membran (SLM) ekstraksiyonu yöntemi sunulmuştur (Auduson 1986). Bu nedenle, kompleks matriksli numunelerin analizlerinde yaşanan zorluklar nedeniyle SLM'lerin kullanımıyla gerçekleştirilen numune hazırlama teknikleri, özellikle de biyolojik numunelerde büyük ilgi görmektedirler. Sıvı faz mikro ekstraksiyonu (LPME), SLM'yi kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyonunun modifiye edilmiş ve daha verimli bir hali olarak 1990'lı yıllarda sunulmuştur (He ve Lee 1997). LPME'de, numune fazındaki yüklü olmayan analitler, pasif difüzyon ile SLM'ye ve daha sonra da alıcı faza göç etmektedirler ve sonunda da iyonizasyon nedeniyle alıcı fazda sıkışıp kalmaktadırlar (Miró ve Hansen 2013, Carasek ve Merib 2015). Hollow fiber sıvı faz mikro ekstraksiyon (HF-LPME), LPME'nin en popüler hali olup, Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen (2000), Bello-López ve diğ. (2012) Şekil 5.1'de örnek bir HF-LPME şeması verilmektedir (Huang 2015).



Şekil 5. 1: HF-LPME'nin (sol) ve EME'nin (sağ) şematik ilüstrasyonu.

HF-LPME'de, hollow fiber membranın mikro gözeneklerinde immobilize olan organik çözücü, numune ve alıcı fazları birbirinden ayırmaktadır ve analitlerin numune fazdan alıcı faz çözeltisine olan transportu, pasif difüzyon ve pH gradienti tarafından yönetilmektedir. HF-LPME, asidik ve bazik ilaçların, peptitlerin, metal iyonlarının, biyolojik gıda ve çevre örneklerindeki organik kirleticilerin tayinlerinde kullanılmaktadır. HF-LPME, dedektörün algılama limitinin karşılanabilmesi (LOD) için eser düzeydeki analitleri zenginleştirebilir ve ayrıca hidrofobik yapıda olan SLM'nin seçiciliği nedeniyle mükemmel bir temizleme sağlamaktadır. Buna ek olarak, HF-LPME hem iki fazlı hem de üç fazlı modda da çalıştırılabilmektedir. Normalde, iki fazlı HF-LPME'de alıcı faz, gaz kromatografisine (GC) uyumlu olan organik bir çözücüdür, Uglund ve diğ. (2000), Zhao ve Lee (2002), üç fazlı HF-LPME'de ise alıcı faz, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) veya kapiler elektroforez (CE) Saraji ve Boroujeni (2011), Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen (1999), Sarafraz-Yazdi ve Amiri 2010, Arce ve diğ. (2009) ile uyumlu olan bir sulu çözeltidir. Ancak, LPME'de pasif difüzyon tarafından yönetilen yavaş kütle transferleri nedeniyle uzun ekstraksiyon sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır (Huang 2015).

Kromatografi, elektroforez ve MS ile enstrümental analizler yapılmadan önce, normal olarak bazı numune hazırlama işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kompleks olan biyolojik ve çevresel numunelerin analizlerinde numune hazırlıklarının yapılması zorunludur ve enstrümental analizden önce hedef analitlerin numune matriksinden ekstrakte edilmesi gerekmektedir. Geleneksel olarak, numune hazırlama teknikleri LLE veya SPE'yi temel almaktadır. Kısa bir süreden beri

alternatif ve minyatürize edilmiş ekstraksiyon tekniklerinin geliştirilmesiyle, analitik kimyada oldukça fazla miktarda alt disiplinler oluşmuştur ve SPME, Arthur ve Pawliszyn (1990), stir bar sorptik ekstraksiyonu Baltussen ve diğ. (1999), single-drop mikro ekstraksiyonu Jeannot ve Cantwell (1996), Liu ve Dasgupta (1996), hollow fiber sıvı faz mikro ekstraksiyonu (HF-LPME) Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen (1999) ve dispersiyonel sıvı-sıvı mikro-ekstraksiyon Rezaee ve diğ. (2006) gibi teknikler tanıtılmıştır. Temelde bu belirtilen mikro ekstraksiyon teknikleri LLE ve SPE ile aynı ilkelere sahiptirler. Kütle transferinde temel ilkeler bilindiğinden dolayı, bahsedilen mikro ekstraksiyon teknikleri bilim dünyasında oldukça fazla kabul görmüş ve bu tekniklerden bazıları ticarileşmiştir. 2006 yılında, elektromembran ekstraksiyonu (EME) HF-LPME'nin bir çeşidi olarak tanıtılmıştır ve numunelerin hazırlanması ve yüklü analitlerin numune çözeltisinden ekstraksiyonu için tasarlanmıştır (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006). EME'de, yüklü haldeki hedef analitler, numune çözeltisinden, gözenekli hollow fiberin duvarlarındaki gözeneklerde destekli sıvı membranda immobilize edilmiş bir organik çözücü ile akseptör faz çözeltisine ekstrakte edilmektedir. Ekstraksiyonda yürütücü kuvvet, numuneye ve akseptör çözeltisine yerleştirilen elektrotlar sayesinde SLM üzerinden devam eden elektriksel potansiyeldir. EME, yukarıda bahsedilen diğer mikroekstraksiyon tekniklerinden farklı olarak, elektroforez ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu arasında yer alan karma bir teknik olup, Seip ve diğ (2013), kütle transferindeki temel ilkeleri kısmen tanımlanmaktadır (Huang ve diğ. 2016).

5.2 Elektromembran Çalışma Esasları

Bazik analitlerin EME ile olan ekstraksiyonunda numune ve akseptör faz çözeltilerindeki pH, bazik analitlerin protonlanmasını (pozitif yüklü) sağlamak için ayarlanmalıdır (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006). Analitlerin elektriksel alanda göç edebilmeleri için bu zorunludur. Katot (negatif elektrot) akseptör çözeltisinde, anot ise numune fazında bulunmaktadır. Harici bir güç kaynağı ile elektriksel alan oluşturulduğunda, pozitif yüklü analitler örnekte SLM yoluyla ve akseptör faz çözeltisine geçmektedirler. Ekstrakte olan analitler, yüklü olmaları ve elektriksel alanın yönü nedeniyle akseptör çözeltisinde sıkışır ve SLM'ye tekrar girişleri engellenmektedir. Ekstraksiyon sisteminin, numunede etkili bir

konveksiyonu sağlamak için ekstraksiyon sırasında karıştırılması gerekmektedir. Karıştırma, yüksek ekstraksiyon verimliliğini sağlamak için oldukça önemlidir. Ekstraksiyon işlemi tamamlandığında, elektriksel alan sonlandırılır ve kromatografik yöntemlerle analiz edilmek üzere akseptör çözeltisi toplanır. EME asidik (negatif yüklü) analitlerin ekstraksiyonlarında da başarıyla kullanılmaktadır (Balchen ve diğ. 2007). Bu gibi durumlarda, numune ve akseptör faz çözeltilerindeki pH, hedef analitlerin iyonize olduklarından emin olmak için pKa değerinin üzerinde ayarlanmaktadır. Ayrıca, elektriksel alanın yönü tersine çevrilerek, anot akseptör çözeltisinde ve katot ise numunede çözeltisinde bulunmalıdır. EME oldukça seçici bir ekstraksiyon metodudur ve bu nedenle de etkili ve verimli bir örnek temizliği sağlamaktadır (Krishna Marothu ve diğ. 2013, Yamini ve diğ. 2014).

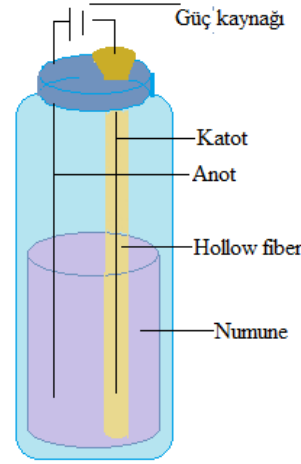
Elektromembran ekstraksiyonu, SLM ve elektriksel alanın birlikte kullanımı üzerine kuruludur. SLM'ler, su ile karışmayan bir organik çözücü içermektedir ve prensip olarak, SLM'den sadece düşük polariteli küçük moleküllü organik maddeler geçebilmektedir. Bu nedenle, SLM biyolojik ve çevresel örnekler için etkili bir bariyer oluşturmaktadır ve biyolojik ve çevresel örneklerdeki önemli matriks bileşenler SLM'den geçememektedirler. Sonuç olarak, bu bileşenler esas olarak numunede kalmakta ve bu durum, seçiciliğe ve etkin numune temizlemesine katkıda bulunmaktadır. EME'de uygulanan, elektriksel alan seçiciliğe katkıda bulunmaktadır. Örneğin, bazik analitler için ayarlanan bir EME sisteminde, asidik bileşikler, bazik analitlerin zıt yönünde göç edeceklerinden ve akseptör çözeltiye girmeleri engelleneceğinden kolaylıkla ayırt edilebileceklerdir. Örnek temizlenmesine (sample clean up) ek olarak EME, hedef analitlerin zenginleştirilmesini (prekonsantrasyonunu) de sağlayabilmektedir. EME'de prekonsantrasyon (zenginleştirme) çoğunlukla numune ve akseptör faz çözeltilerinin hacimlerine bağlıdır ve 3 mL'lik numuneler için 108-140 zenginleştirme faktörleri belirtilmektedir (Eskandari ve diğ. 2011). SLM'lerde hacim genellikle 5-25 mL aralığındadır ve bu nedenle de örnek başına organik çözücü tüketimi minimuma indirilmektedir. Akseptör faz çözelti halinde olduğundan dolayı doğrudan LC, LC-MS, MS ve CE metotlarıyla kolaylıkla tayin edilebilmektedir (Krishna Marothu ve diğ. 2013, Yamini ve diğ. 2014). EME'de akseptör çözeltisi organik bir çözücü de olabilmektedir ve bu gibi durumlarda, akseptör çözeltisi doğrudan GC sistemlerine enjekte edilebilmektedir (Davarani ve diğ. 2013, Huang ve diğ. 2016).

5.3 EME'nin Temel Prensipleri ve Teorisi

LPME'deki nispeten uzun ekstraksiyon sürelerini azaltmak amacıyla, 1994 yılından beri yüklü türlerin organik sulu-faz sınırları boyunca gerçekleşen ekstraksiyonu kolaylaştırmak için birkaç defa elektriksel alan kullanımının yer aldığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Vandervlis ve diğ. 1994, Vandervlis ve diğ. 1995, Vandervlis ve diğ. 1996). Gerçekleştirilen bu çalışmalarda, yüklü türler etil asetatın elektro ekstraksiyon yöntemi (EE) ile akseptör faza ekstrakte edilerek ve akseptör fazlar daha sonra HPLC veya CE kromatografik yöntemlerle analiz edilmiştir. Bu çalışmaların ardından Arrigan ve arkadaşları, "iki karışmayan elektrolit çözeltisi arasındaki ara yüz" (ITIES) sistemine atıfta bulunarak, iyonların elektrokimyasal olarak modüle edilmiş sıvı-sıvı ekstraksiyonu adı altında farklı bir yaklaşım önermişlerdir (Berduque ve diğ. 2005, Berduque ve Arrigan 2006, Collins ve diğ. 2008). İlgili analitler mobil faz çözeltisinden ve karışmayan akseptör fazdan (organo-jel fazı) izole edilmiştir (Huang 2015).

Pedersen Bjergaard ve Rasmussen tarafından 2006'da tanımlanan elektromembran ekstraksiyonu; (EME), sıvı faz mikroekstraksiyonun (LPME) ve daha geleneksel elektro ekstraksiyon sistemlerinin geliştirilmiş halinin bir kombinasyonudur (Luo ve diğ. 2001, Scott 1989, Stichlmair ve diğ. 1992, Vandervlis ve diğ. 1994, Vandervlis ve diğ. 1995, Vandervlis ve diğ. 1996, Berduque ve diğ. 2005, Berduque ve Arrigan 2006, Berduque ve diğ. 2008, Collins ve diğ. 2008, Collins ve Arrigan 2009). Geleneksel haliyle bir EME düzeneği Şekil 5.1'de (sağda) gösterilmektedir. Sulu akseptör ve donör fazları arasında bir bariyer gibi davranan SLM'de, hollow fiber polipropilen membran duvarındaki gözeneklerde immobilize edilmiş birkaç mikrolitre organik çözücü kullanılmaktadır. Akseptör faz, hollow fiber membran lümeninin içinde bulunmaktadır. Bir güç kaynağına bağlı olan iki elektrot, sırasıyla, akseptör ve donör fazların içine yerleştirilir ve elektriksel alanının yönü, analitlerin yüklerine bağlıdır. Bazik ilaçlar veya peptidler gibi analitler donör fazda pozitif yüklü ise, anot donör fazın içine, katot ise akseptör fazın içine yerleştirilmektedir. LPME sisteminin daha kararlı hale ulaşabilmesi için gerekli olan ekstraksiyon süresinin azaldığını elektriksel alan (dc) uygulaması göstermiştir Middelthon-Bruer ve diğ. (2008); ve ekstraksiyon süresindeki azalmanın uygulanan elektriksel alanının bir sonucu olduğu kabul edilmiştir. Daha detaylandırılırsa; EME

sisteminde numune çözeltisi numune bölmesine doldurulur ve bu çözeltiliye bir elektrot yerleştirilir ve gözenekli polipropilen hollow fiber membran belirli bir süre organik sıvıyla emdirilmektedir, organik sıvının fazlası bir bezle hafifçe alınmaktadır. Organik sıvıyla emdirilmiş hollow fiber membranlar SLM olarak görev yapmaktadır ve diğer elektrot hollow fiber lümenine yerleştirilmeden önce bir akseptör çözeltisi ile doldurulmaktadır. Hem anot hem de katot ayarlanabilir bir güç kaynağına bağlı olup ve donör ve akseptör fazlara belirli bir süre boyunca elektriksel alan (dc) uygulanmaktadır (Pedersen ve Rasmussen 2006). Şekil 5.2'de bir EME düzeneği sunulmaktadır. Elektriksel alanının yönü, anyon veya katyonların numune çözeltisinden akseptör çözeltilisine izole edilip edilmeyeceğine bağlıdır. Ekstraksiyon bölmesi karıştırıcıya yerleştirilir ve ekstraksiyon süresinin genellikle 5 dakika boyunca sürdüğü gözlemlenmiştir (Krishna ve diğ. 2013, Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard 2013, Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard 2011, Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2008). Ekstraksiyon işleminden sonra, akseptör faz çözeltisi bir mikropipet ile toplanır ve nihai analizi için analitik tayin cihazlarına (LC veya CE) aktarılmaktadır (Eibak 2014).



Şekil 5. 2: Elektro membran ekstraksiyon (EME) kurulumunun gösterimi.

EME'de, analitlerin pozitif olarak yüklenmesini sağlamak için akseptör veya donör fazlar nötr veya asidik koşullar altında olmalıdırlar. Asidik ilaçlar gibi negatif yüklü analitler için, elektriksel alanının yönü tersine çevrilmektedir; katot donör fazın içine yerleştirilir ve anot ise akseptör fazda olmalıdır. Ayrıca, donör ve akseptör fazların pH'larının, analitleri negatif yüklü hale getirmek için nötr veya

alkali olmalıdır (Huang 2015). Elektriksel alan etkisi altında, numunedeki iyonize analitler, akseptör fazın içine yerleştirilen karşıt yüklü elektroda doğru göç etmektedirler. Yüklü analitler önce SLM'ye göç ederler. Daha sonra zenginleştirme, izolasyon ve temizlemeyi gerçekleştirmek için akseptör faza göç ederler (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006, Payán ve diğ. 2011). Sonuç olarak, LPME'de transport pasif difüzyona dayanırken, EME'de kütle aktarımının ana bileşeni ise elektrokinetik göçtür. Bu nedenle, LPME'ye kıyasla, SLM üzerinden elektriksel alanın tanıtılması sonucunda EME'nin, daha hızlı bir numune hazırlama yöntemi olduğu kanıtlanmıştır.

EME'nin 2006 yılında tanıtılmasından bu yana, dünyadaki bazı araştırma grupları EME'nin geliştirilmesine ve uygulamalarına oldukça katkıda bulunmuşlardır. Son zamanlarda EME hakkında oldukça detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Krishna Marothuve diğ. 2013, Carasek ve Merib2015, Gjelstad 2010, Kuban ve diğ. 2010, Petersen ve diğ. 2011, Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard 2011, Seip ve diğ. 2012, Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard 2013, Lindenburg ve diğ. 2013, Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard 2014, Yamini ve diğ. 2014, Majors 2014, Huang ve diğ. 2015, Seip ve diğ. 2015). Buna ek olarak, EME'nin gelecek vaat eden birçok avantajlarından dolayı, SciFinder'da 2015 yılı Ekim ayında "electromembrane extraction" anahtar kelimesiyle 120'in üzerinde araştırma makalesi yer almaktadır. Her şeyden önce, EME sistemi LPME gibi diğer mikro ekstraksiyon teknikleriyle karşılaştırıldığında, ekstraksiyon süresinin güçlü bir elektriksel alanın kullanılmasıyla genellikle 5 dk, Eibak ve diğ. (2010) veya daha kısa bir sürede gerçekleşmesi oldukça büyük bir avantajdır (Huang 2015).

SLM temelli EME sisteminin bir diğer özelliği de birçok numune matriksi için etkili bir bariyer olması nedeniyle verimli bir örnek temizliği (efficient sample clean-up) başarıyla gerçekleştirilebilmektedir (Nojavan ve Fakhari 2010). Ayrıca, her bir numune için organik çözücü tüketimi birkaç mikrolitreler kadar düştüğünden dolayı EME çevreci, yani daha az kimyasal tüketimi sağlayan bir numune hazırlama yöntemidir. EME, iyi bir seçicilik sağlayabilen yüksek esneklik sunan modlarda çalıştırılabilmektedir. Sonuç olarak, EME'nin seçiciliği, elektriksel alanının yönü veya kuvveti, Seidi ve diğ. (2012), Dominguez ve diğ. (2012) SLM'nin bileşimi, Seip ve diğ. (2011) veya alıcı fazın bileşimi gibi operasyonel parametreler tarafından

kontrol edilebilmektedir (Liu ve diğ. 2014).EME'nin verimi (etkinliği), zenginleştirme faktörü (E_e) veya analitlerin ekstraksiyon geri kazanımları (Rec) ile değerlendirilebilir. Her bir model analiti için E_e ve Rec aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilmektedir (Huang 2015):

$$E_e = C_{Ai,t}/C_{Di,0} \quad 5.1$$

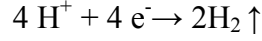
$$Rec = (m_{Ai,t}/m_{Di,0}).\%100 = (C_{Ai,t}.V_A/C_{Di,0}.V_D).\%100 = E_e.(V_A/V_D).\%100$$

5.2

Burada, $C_{Ai,t}$ ve $m_{Ai,t}$ sırasıyla ekstraksiyon sonrası akseptör fazdaki t zamanındaki analitin konsantrasyonu ve kütesidir. $C_{Di,0}$ ve $m_{Di,0}$ donör fazdaki başlangıç anındaki analit konsantrasyonunu ve miktarını temsil etmektedir. V_A ve V_D , sırasıyla, akseptör faz ve donör faz hacmini temsil etmektedir. Yukarıdaki denklemlere göre, zenginleştirme faktörü, akseptör faz hacmi ile numune fazın hacmi arasındaki orana fazlasıyla bağlıdır. Bu nedenle, yüksek bir zenginleştirme faktörü, EME'de örnek fazın hacmini büyük, ancak alıcı fazın hacmini küçük miktarda kullanarak elde edilebilmektedir (Basheer ve diğ. 2008).

Bir EME sisteminde, sulu fazların yüksek iletkenliğe sahip olmaları nedeniyle SLM elektrik direncinin ana bileşeni olarak karşımıza çıkmaktadır (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006). Böylece, EME sistemindeki akım, SLM'nin, Seip ve diğ. (2014) özelliklerine ve ayrıca uygulanan voltaja bağlıdır. Gerçekleştirilen çalışmalara göre, EME sistemindeki potansiyelin (uygulanan potansiyelin) faydası, ilaçtaki protein bağlarının azalması nedeniyle, biyolojik örneklerden ilaçların geri kazanımlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır (Gjelstad ve diğ. 2009). Ancak, iki elektrotta gerçekleşen elektroliz EME sisteminin kararlılığını oldukça etkilemektedir. Uygulanan yüksek miktardaki akım ile sırasıyla, anot ve katotta aşağıdaki reaksiyonlara göre oksijen ve hidrojen oluşması nedeniyle iki elektrotta da kabarcık oluşumu gözlemlenebilmektedir. Bu durum, EME sistemindeki elektrolizin, donör ve akseptör faz pH'ını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir (Kuban ve Bocek 2015, Slampova ve diğ. 2015).





EME'nin teorik olarak açıklaması kütle transferinin hem difüzyon ve hem de elektrokinetik bileşenleri aracılığıyla gerçekleşmesi nedeniyle oldukça karmaşıktır. İlk olarak, analitler SLM'ye doğru difüze olmaktadır; ikincisi olarak ise analitler, iyonize olmuş türler halinde elektrokinetik olarak SLM'den alıcı çözeltilisine taşınmaktadır. Akseptör fazın pH değeri iyonize olan analitlerin numune çözeltilisine olan geri ekstraksiyonunu önlemektedir. EME'de gözlenen ekstraksiyon süresindeki azalma LPME'yle karşılaştırıldığında bunun nedeninin esasen SLM'den akseptör faza doğru olan elektrokinetik transporttan kaynaklanmaktadır (Gjelstad ve diğ. 2012). Elektrokinetik transport teorik olarak Nernst-Planck denkleminde dayanmaktadır ve SLM'nin elektriksel olarak nötr olduğunu ve membran kalınlığının uygun (200 µm) olduğunu varsaymaktadır (Gjelstad ve diğ. 2007, Eibak 2014).

$$J_i = -D_j \frac{dC_j}{dx} + \frac{D_j z_j e E C_j}{kT} \quad 5.3$$

Eşitlik 5.3 SLM boyunca iyonik olan bir maddenin kararlı haldeki akısı J_j 'yi tarif etmektedir ve akı, difüzyon katsayısı D_j 'ye, onun yüküne (z_j), SLM'deki analitin konsantrasyonuna (C_j), Analit ve SLM / akseptör çözeltilisi arayüzeyindeki uzaklığa X , Boltzmann sabitine (k), temel yüküne (e), elektriksel alana (E) ve mutlak sıcaklığa (T) bağlıdır. Eşitlik 5,4'deki ilk terim; analitin numuneden ve SLM'ye olan difüzyonunu tanımlamakta ve ikinci terim ise elektro-göçü tanımlamaktadır. Bununla birlikte, Eşitlik 5,3'deki varsayımlar daha ince olan membranlar için geçerli değildir ve EME'de en sık karşılaşılan durum olan akseptör faz çözeltilisiyle donör faz çözeltilisi karşılaştırıldığında iyon konsantrasyonları arasında bir fark olduğu zaman geçerli değildir. Dolayısıyla, tek yüklü katyonik bir maddenin (J_i) yüklü olmayan membran boyuncaki denge anındaki akısı Eşitlik 5.4 ile açıklanabilmektedir (Eibak 2014).

$$J_i = \frac{-D_j}{h} \left(1 + \frac{v}{\ln x}\right) \left(\frac{x-1}{x - \exp(-v)}\right) (C_{ih} - C_{io} \exp(-v)) \quad 5.4$$

Denge halindeki akı, difüzyon katsayısına (D_i), membran kalınlığına (h), SLM boyuncaki potansiyel farkı içeren Eşitlik 5.5'te tanımlı yürütücü kuvvetin şiddetine (v) bağlıdır. Numune tarafındaki toplam iyon konsantrasyonunun akseptör

faz çözeltisine olan oranı Eşitlik 5.6 ile tanımlanmaktadır. Burada, numunedeki toplam iyon konsantrasyonu (C_{ih}), akseptör çözeltisindeki ise (C_{io})'dır.

$$v = \frac{z_j e \Delta \phi}{kT} \quad 5.5$$

$$x = \frac{\sum_i C_{ih} + \sum_k C_{kh}^*}{\sum_i C_{io} + \sum_k C_{ko}^*} \quad 5.6$$

EME'nin kurulumunda SLM'nin kalınlığı ve verilen analitin difüzyon katsayısı sabit olmalıdır. SLM boyunca akı artışı potansiyel farkın artırılmasına veya SLM üzerindeki iyon dengesinin azaltılmasına bağlıdır (Eibak 2014).

5.4 EME'de Uygulama Parametreleri

Bir önceki bölümde belirtildiği gibi, kararlı ve verimli bir EME sistemi geliştirmek için SLM ve ekstraksiyon boyunca uygulanan gerilimin optimize edilmesi önemlidir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006, Balchen ve diğ. 2007, Gjelstad ve diğ. 2006). Yüksek geri kazanım ve etkili bir numune temizliğinin sağlanabilmesi için ekstraksiyon zamanı, akseptör fazın pH'sı, çalkalama hızı ve diğer parametrelerin de optimize edilmesi gereklidir. Bu belirtilen parametrelerin optimizasyonundan sonra EME tarafından, hedef analitlerin transportunda kabul edilebilir bir iyileşme sağlanabilmektedir (Huang 2015).

5.4.1 EME Uygulamalarında SLM'nin Kullanımı

EME'de destekli sıvı membran uygulaması, destek maddesinin gözeneklerinin organik bir sıvı ile emdirilmesi suretiyle yapılmaktadır. SLM'nin amacı, numune çözeltisini akseptör çözeltisinden ayırmaktır. SLM'nin bir diğer özelliği ise, EME sistemindeki elektriksel devrede direnç olarak görev almakta ve elektrolizi önlemek için SLM destek maddesinin gözeneklerindeki organik sıvının SLM'yi yeterli derecede kararlı hale getirmesi gereklidir (Middelthon-Bruer ve diğ. 2008, Gjelstad ve diğ. 2007, Gjelstad ve diğ. 2006, Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2007, Seip ve diğ. 2013). Farklı organik sıvıların SLM destek malzemesinde farklı kararlılıklar

sergiledikleri iyi bilinmektedir. Gerek örnek gerekse alıcı çözeltilerinde çözünebilen organik sıvılarla hazırlanan EME sistemleri direnci düşürmekte ve dolayısıyla sistemdeki akımı artırmaktadırlar (Seip ve diğ. 2013). SLM'de yaşanan direnç kaybı (yani kararsızlık) hem numune hem de akseptör faz çözeltilerindeki elektrolizi daha da artırmaktadır. Bu sebeple, EME'de kullanılacak olan en uygun organik çözücü, uçucu olmayan, düşük viskoziteye sahip olan ve hem numune hem de akseptör çözeltileriyle karışmayan bir sıvı olmalıdır (Eibak 2014).

EME'nin SLM uygulamalarında kullanılmak üzere çeşitli fizikokimyasal özelliklere sahip çok çeşitli organik çözücüler kullanılmıştır (Seip ve diğ. 2013). 2-Nitrofenil oktileter (NPOE), şimdiye kadar en fazla araştırılan ve kullanılan organik çözücü çeşididir ve bu çözücüyle ekstraksiyon voltajı 300 V'a çıkarıldığında bile polar olmayan bazik ilaçların analizlerinde %80'e varan ekstraksiyon geri kazanımları bildirilmektedir (Gjelstad ve diğ. 2006). 1-Etil-4-nitrobenzen (ENB) ve 1-İzopropil-4-nitrobenzen (IPNB) ile sadece 20 V gerilim uygulandığında bile benzer ekstraksiyon geri kazanımları sağlanmaktadır (Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard 2013, Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard 2011, Gjelstad 2010). NPOE'ye kıyasla ENB ve IPNB'nin daha yüksek çözünürlükleri nedeniyle ekstraksiyon geriliminin ENB ve IPNB ile artması akım akışını arttırmaktadır (Eibak 2014).

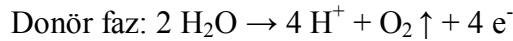
Daha hidrofilik yapıda olan ($\log P < 1$) analitlerin SLM'ye olan difüzyonunu kolaylaştırmak için SLM destek maddesinin organik çözücüyle emdirilmesinden önce taşıyıcı olarak kullanılacak molekülün, organik çözücüye eklenmesi gerekmektedir. Taşıyıcının eklenmesi, analitin hidrofobikliğini ve dolayısıyla SLM'ye olan afinitesini arttırmakta; analit, akseptör çözeltilisiyle temas halindeyken taşıyıcı molekülünden ayrılmaktadır. Bu yaklaşım, peptitlerin SLM ekstraksiyonu ile gerçekleştirilen transportu için kullanılmıştır (Drapala ve Wieczorek 2002, Drapala ve Wieczorek 2004, Drapala ve diğ. 2005). Aynı yaklaşım EME'de, daha hidrofilik olan bazik ilaçların Gjelstad ve diğ. (2006) ve peptidlerin ekstraksiyon geri kazanımlarının artırılması için de kullanılmıştır (Balchen ve diğ. 2008, Balchen ve diğ. 2009, Balchen ve diğ. 2010). Daha hidrofilik olan bazik ilaçların ekstraksiyonunun taşıyıcı moleküllerin eklenmesiyle daha etkili olduğu gösterilmiştir. Log P değeri 0,4 olan simetidinin ilacı, sadece NPOE'lu SLM'de akseptör çözeltilisine ekstrakte edilemezken; destek maddesinin NPOE ile

emdirilmesinden önce %25 (w/w) di (2-etilheksil) fosfat (DEHP) ilavesiyle ekstraksiyon geri kazanımının %75'e kadar arttırıldığı gözlemlenmiştir (Eibak 2014).

SLM'nin yapısındaki bileşenler, EME'nin etkinliğini ve seçiciliğini belirleyen ana parametrelerden birisidir. Bu sebeple SLM'nin, EME prosesinde genellikle öncelikli olarak optimize edilmesi gereklidir. SLM'de kullanılacak olan organik çözücü, suda düşük çözünürlük, düşük uçuculuk ve düşük viskozite gibi bazı gereksinimleri karşılamalıdır ki; böylece SLM'de ki organik çözücü, her iki sulu fazda (donör ve akseptör) çözünmemeli ve EME işlemi sırasında da buharlaşmamalıdır. Analitler, SLM boyunca hızlı kütle transferini kolaylaştırmak için nispeten yüksek difüzyon katsayılarıyla SLM'yi geçebilmektedirler (Huang ve diğ. 2015). 2-Nitrofenil oktil eter (NPOE), apolar bazik ilaçların EME uygulamaları için en yaygın olarak kullanılan organik çözücü olmuştur ($\log P > 2.5$) (Arthur ve Pawliszyn 1990, Balchenve diğ. 2008, Rezazadehve diğ. 2012, Ahmar ve diğ. 2014, Yaminive diğ. 2014). NPOE'nin bu yaygın kullanımına rağmen polar bazik analitlerin EME uygulamalarında ($\log P < 2.5$), organik çözücülü SLM'deki örnek çözeltisindeki analitlerin zayıf transportu nedeniyle NPOE bu tür analitler için daha az verimlidir ve EME'de bu tür analitlerin transport verimliliklerinin arttırılması için bir iyon çifti taşıyıcısına ihtiyaç duyulmaktadır. Di (2-etilheksil) fosfat (DEHP), SLM'deki donör fazdan analitlerin kütle transferini kolaylaştırmak için donör / SLM ara yüzeyinde pozitif yüklü analitler ile negatif yüklü DEHP arasındaki iyon çifti oluşumu nedeniyle oldukça etkili ve popüler bir taşıyıcıdır (Mirzaei ve Dinpanah 2011). NPOE ile ne yazık ki asidik ilaçlar için düşük transport verimleri elde edilmektedir, ancak 1- heptanol ve 1-oktanol gibi alkollü SLM'ler, asidik ilaçlar için daha yüksek verimli SLM'ler olarak gösterilmektedir. 1-Oktanol içeren DEHP, amino asitler ve küçük peptitler gibi zwitter iyonik maddelerin EME'leri için başarılı bir SLM uygulaması olmuştur. Sistematik olarak gerçekleştirilen çalışmalardan, polarizlenebilme (π) ve hidrojen-bağ yapma (β) özelliklerine sahip NPOE ve IPNB gibi çözücülerin polar olmayan bazik ilaçların EME uygulamaları için en etkili ve verimli çözücüler olduğu bulunmuştur. Donör fazdaki analitlerin organik çözücülü SLM'ye olan yüklü türlerin kütle transferinde dipol-dipol ve hidrojen bağ etkileşimlerinin katkı sağladığı belirtilmektedir (Huang 2015).

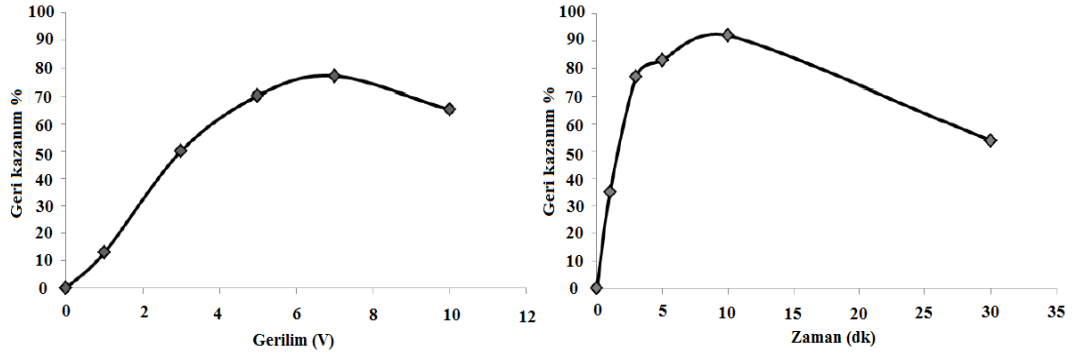
5.4.2 Uygulanan Voltaj

Harici bir güç kaynağı kullanımının EME uygulamalarına sağladığı kullanım esnekliği, hedef analitin numuneden seçici olarak ayrılmasına ve akseptör faza olan transportuna eşsiz bir fırsat sağlamaktadır. EME sisteminde uygulanan elektriksel alanının yönü ve büyüklüğü kolayca değiştirilebilmektedir. Elektriksel alanının yönü, akseptör faz çözeltisine taşınacak olan iyonik maddelerin türüne bağlıdır; anyonların transportu isteniyorsa anot akseptör faz çözeltisine ve katyonların transportu için ise katot akseptör faz çözeltisine yerleştirilmektedir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006, Balchen ve diğ. 2007). Uygulanan potansiyelin büyüklüğü güç kaynağı ile kolayca ayarlanabilmekte; bununla birlikte, uygulanan elektriksel alanının büyüklüğü, destek malzemesindeki SLM'nin kararlılığına oldukça bağlıdır (Seip ve diğ. 2013, Seip ve diğ. 2011). Kararsız SLM'ler numune ve/veya akseptör çözeltisine karışmaktadır. Bunun sonucu olarakta, fazla bir akım artışı gözlemlenecektir. Bu gözlemlenen akımdaki artış hem elektrolizi teşvik etmektedir hem de numune ve hem de akseptör faz çözeltisindeki pH değerini aşağıdaki reaksiyonlara göre değiştirebilmektedir (Eibak 2014):



EME'de, bir diğer operasyonel anahtar parametre, elektriksel alanın dayanımını belirleyen ekstraksiyon voltajıdır. EME'deki kütle transferinde yürütücü güç olarak görev yapan SLM'ye uygulanacak olan potansiyel farkın optimize edilmesi gereklidir. Ekstraksiyon gerilimine (voltaj) karşı EME'nin geri kazanımı (recovery) grafiği Şekil 5.3 (solda) sunulmaktadır. Gerçekleştirilen son çalışmalarda SLM'de organik çözücü olarak 1-izopropil-4-nitrobenzen (IPNB) ile örneklendiği gibi, EME'de transport verimi ekstraksiyon voltajının düşürülmesi ile azalmaktadır (Kjelsen ve diğ. 2008). Ancak, ekstraksiyon süresince uygulanan voltaj belirli bir optimum değer üzerinde çıktığında EME verimi de düşebilmektedir. Bunun nedeni, yüksek voltaj değerlerine çıkıldığında SLM boyuncaki sistem akımının nispeten daha yüksek olacağı ve elektrotlarda elektrolizin oluşabilecek olmasıdır (Huang ve diğ. 2015). Aşırı elektroliz, akseptör fazdaki pH değerinin kaymasına neden olmaktadır ve EME'deki transport verimini potansiyel olarak azaltabilecek olan kararsız

yapıdaki bir EME'ye neden olmaktadır (Kuban ve Bocek 2015, Slampova ve diğ. 2015). Genellikle SLM boyunca sistem akımı 50 μ A'nın altında olmalı ve sistem akımının kontrolü EME'nin optimizasyonu sırasında yapılmalıdır. Bir başka çalışmada ise, EME'de ekstraksiyon seçiciliğinin voltaj, Dominguez ve diğ. (2012), tarafından kontrol edilebileceği gösterilmiştir (Huang 2015).



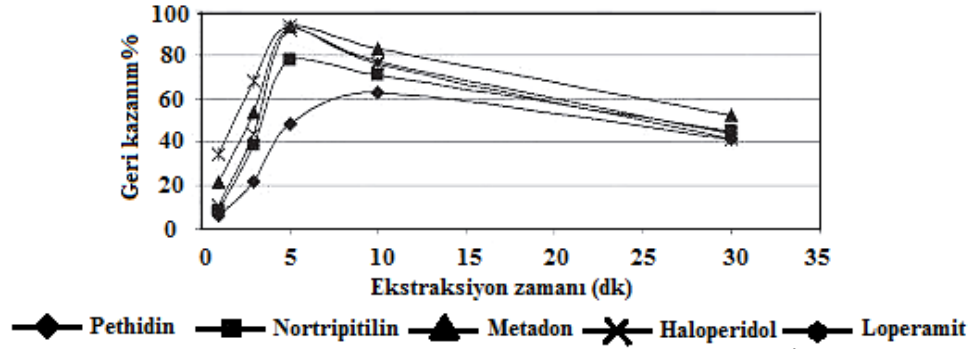
Şekil 5.3: Ekstraksiyon gerilimine karşı geri kazanım (solda) ve ekstraksiyon zamanı (sağda) 1-izopropil-4-nitrobenzen için SLM ile.

2008 yılından itibaren gerçekleştirilen EME çalışmalarının çoğunda ayarlanabilir güç kaynakları, 9 V'luk pillerin kullanımı ile yer değiştirmiştir (Kjelsen ve diğ. 2008). Ekstraksiyon voltajının 9 V'luk pillerle ayarlanmasıyla sistemin uygulama esnekliği kaybolmuş; fakat bu çalışmalarda detaylandırılmaya çalışılan basit ve taşınabilir bir EME sisteminin kurulumu sağlanmıştır (Eibak 2014).

5.4.3 Ekstraksiyon Zamanı

Ekstraksiyon zamanı, EME'de optimize edilmesi gereken bir diğer önemli parametredir. Ekstraksiyon zamanına karşı EME geri kazanım (recovery) grafiği Şekil 5.3'te (sağda) sunulmaktadır. Genellikle, ekstraksiyon geri kazanımının, ekstraksiyon süresinin uzatılmasıyla birlikte, sistemin kararlı halindeki maksimum değere erişene kadar arttığı görülmektedir. Optimum ekstraksiyon süresi uygulanan ekstraksiyon voltajına bağlıdır ve EME'de normal bir optimum ekstraksiyon zamanı 5-10 dk'dır. Zamandaki bu azalma, uygulanan elektriksel alana (dc) bağlıdır ve kısa süren ekstraksiyon süreleri EME'nin diğer ekstraksiyon teknikleriyle kıyaslandığında kısa sürede kararlı hale erişmesinde önemli bir avantaj olarak kabul edilmektedir. Ancak, optimum ekstraksiyon süresinden daha uzun olan süreler, genellikle akseptör

fazdaki pH değerinin değişimine ve aşırı elektroliz nedeniyle SLM'deki analitlerin kısmen geri ekstraksiyonuyla ve daha düşük ekstaksiyon geri kazanımıyla sonuçlanmaktadır (Huang 2015). EME'de ekstraksiyonun kararlı hale gelinceye kadar devam edilmesi istenir; Şekil 5.22'de gösterildiği ekstraksiyon süresi çalışılan analitler için 5 dakika sürmüştür (Kjelsen ve diğ. 2008). EME'nin kinetik bölgelerinde, ekstraksiyon süresinde meydana gelebilecek nispeten küçük bir fark, ekstraksiyon geri kazanımını önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Ekstraksiyon sonrasında elde edilen nihai EME ekstraktı, örneğin HPLC, LC-MS veya kapiler elektroforez (CE) gibi analiz teknikleriyle doğrudan uyumludur (Eibak 2014).



Şekil 5. 4: Ekstraksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak ekstraksiyon geri kazanımı (%) pethidin, nortriptilin, metadon, haloperidol ve loperamid.

5.4.4 Numune Çözeltilisi

Eşitlik 5.4'e göre, örnek çözeltisindeki iyonik gücün, akseptör çözeltisindeki (düşük χ) iyonik kuvvete indirgenmesi, SLM boyunca akıyı arttırmaktadır (Gjelstad ve diğ. 2007). Numune çözeltisinde artan iyonik kuvvet hem numune hem de akseptör çözeltisinde elektrolizin ve akımın artışını sağlamaktadır. Elektroliz, özellikle akseptör çözeltisindeki pH değerini arttırmakta ve sonuç olarak akseptör çözeltisine olan geri ekstraksiyonu azaltmaktadır. EME'de en az kompleks yapıdaki (kompleks yapıda olmayan) numune çözeltisi, hedef analitlerin eklendiği (spiked) pH'ı ayarlanmış su numunesidir; literatürdeki EME yayınlarının çoğunda, pH'ı ayarlanmış su numuneleri örnek çözelti olarak kullanılmıştır. Buna rağmen biyoanalizde; ilaç maddelerini algılamak ve ölçmek için kullanılan numune

matriksleri kan, plazma, serum ve idrar ve oral sıvılar gibi oldukça kompleks yapılardır. Bu matrikslerin pH değerlerinin kesinlikle kontrol edilmesi gereklidir; tam kanın, serumun ve plazmanın pH değeri 7.4'dür. İdrar ve oral sıvıların pH değerleri daha düzensiz olup, yiyecek ve içecek alımlarına oldukça bağımlıdır (Drummer 2006, Dasgupta 2007). Herhangi bir numune çözeltisindeki ilaç maddelerinin yeterli miktarda iyonlaşmalarını sağlamak için, pH değerleri, bazik ve asidik maddeler için pKa değerinin iki birim altında ve üstünde olmalıdır. Fizyolojik pH değeri olan 7,4, numunenin değiştirilmesine gerek kalmadan kuvvetli bazların yeterli miktarda iyonlaşmasını sağlamaktadır ve dolayısıyla EME uygulaması doğrudan bu matriksten yapılabilmektedir (Gjelstad ve diğ. 2009). Analitlerin bir diğer önemli özellikleri de log P değerleridir; bu değer 1-4 aralığında olmalıdır ve daha yüksek lipofilite (> 4) olması durumunda analitler SLM'de hapsolabilmektedir ve sonuç olarak akseptör faz çözeltisine olan geri ekstraksiyonu konusunda zorluklar yaşanmaktadır (Middelthon-Bruer ve diğ. 2008, Gjelstad ve diğ. 2006). Öte yandan, log P değeri < 1 ise, analitin numune çözeltisinden SLM'ye olan dağılımı (distribution) engellenebilmektedir; bu durum ancak, SLM'ye taşıyıcı moleküllerin eklenmesiyle çözülebilmektedir (Gjelstad ve diğ. 2006, Eibak 2014).

5.4.5 Akseptör Faz ve pH

Eşitlik 5.4' e göre akseptör faz üzerinden donör fazına (düşük χ) olan iyon dengesindeki artış, SLM üzerindeki akıyı artırmak için elverişlidir ve bu deneysel verilerle de doğrulanmıştır (Gjelstad ve diğ. 2007). Akseptör çözeltisi, tercihen ekstraksiyon sonrası buharlaştırma ve yeniden oluşturma (reconstitution) ihtiyaçlarının ortadan kaldırılması için LC-MS ile doğrudan uyumlu olmalıdır (Eibak 2014). Akseptör faz pH'sı EME uygulamalarında oldukça önemli olan operasyonel bir parametredir. Yukarıda bahsedildiği gibi, ekstraksiyon geri kazanımı, akseptör fazdaki pH değişimlerine karşı çok hassastır ve akseptör fazdaki uygun olmayan bir pH, SLM'de analitlerin alı konmasına veya analitlerin SLM'ye geri ekstraksiyonuna neden olabilmektedir (Huang ve diğ. 2015). Bu yüzden, akseptör faz pH'sı, verimli ve etkili bir elektrokinetik transfer için zorunlu olup, analitlerin en verimli şekilde iyonlaşmasını sağlamalıdır. Normalde, bazik ilaçların, aminoasitlerin veya peptidlerin EME'si için akseptör fazda düşük pH değerleri, Pedersen-Bjergaard ve

Rasmussen (2006), Rezazadeh ve diğ. (2013), Balchen ve diğ. (2008) kullanılırken, asidik bileşiklerin EME'si için ise akseptör fazda yüksek pH değerleri kullanılmaktadır (Payán ve diğ. 2011, Balchen ve diğ. 2007, Fotouhi ve diğ. 2015). Hidroklorik asit (HCl) ve formik asit akseptör fazda düşük pH'ı korumak için en çok kullanılan asitlerdir ve sodyum hidroksit (NaOH) normalde akseptör fazda yüksek pH'ı sağlamak için kullanılmaktadır (Huang ve diğ. 2015). EME süresinceki elektroliz nedeniyle bazik ilaçların EME'si için akseptör fazda pH artışları ve asidik ilaçların EME'si için ise akseptör fazda pH düşüşleri gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, pH değişimleri, akseptör fazda güçlü tamponların kullanımıyla minimize edilebilmekte ve küçük hacimli akseptör faz çözeltisi kullanımıyla ise büyütülebilmektedir. Bir EME sisteminde; akseptör faz pH'sı donör faz pH'sından çok daha fazla önem arz etmektedir (Huang ve diğ. 2016).

5.4.6 Karıştırma ve Diğer Parametreler

EME prosesi esnasında karıştırma, verimli bir EME için önemli bir faktördür (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006, Huang ve diğ. 2015). Örneğin, petidin, nortriptilin, metadon, haloperidol ve loperamid, karıştırma olmaksızın %8-10 aralığında geri kazanımlarla ekstrakte edilirken, geri kazanımlar, 1200 rpm'deki bir karıştırma hızıyla %70-79 değerlerine yükseltilmiştir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006). Karıştırma, donör faz ve SLM arasındaki sınır tabakasını azaltmakta ve yeterli miktarda konveksiyon sağlayabilmektedir ve bu da analitlerin donör fazdan SLM'ye daha etkili bir kütle transferi ile geçişine olanak sağlamaktadır (Balchen ve diğ. 2007, Gjelstad ve diğ. 2007). Ayrıca, karıştırma donör faz hacmine bağlıdır (Eibak ve diğ. 2012, Eibak ve diğ. 2010). Tipik olarak, optimum bir performans için 500 ila 1000 dev/dak arasında bir karıştırma hızı kullanılmaktadır. Optimum karıştırma hızından daha düşük hızlarda, bulk (yığın) numuneden SLM'ye olan analitin transportunda daha az verim elde edilirken, optimumdan daha yüksek karıştırma hızlarında donör faz/SLM arayüzeyinde hava kabarcıklıkları oluşmaktadır ve bu da numune ile SLM arasındaki temas alanını azaltabilmektedir (Huang ve diğ. 2015).

Donör ve akseptör fazların iyonik gücü ve ekstraksiyon sıcaklığı da EME'de önemli bir rol oynamaktadır. Donör fazdan daha yüksek iyon konsantrasyonundaki akseptör faz, EME'nin geri kazanım değerleri için genellikle faydalıdır (Lee ve diğ. 2009). Ekstraksiyon sıcaklığı, SLM boyunca difüze olan analitin sadece difüzyon katsayısını değil, aynı zamanda sistemin elektrokinetik yürütücü kuvvetini de etkilemektedir ve yüksek sıcaklık değerleri, daha hızlı difüzyona neden olmaktadır, ancak Nernst-Planck denkleminde göre de SLM boyunca iyonların daha küçük akısı (flux) ile sonuçlanmaktadır (Lee ve diğ. 2009). Sonuç olarak, sıcaklığın etkisini tahmin etmek zordur ve EME'ye odaklanan çoğu çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir (Huang ve diğ. 2015).

5.5 Bazik İlaçların Elektromembran Uygulamaları

EME ile gerçekleştirilen çalışmalarda bazik ilaçların EME uygulamaları en sık çalışılan konular arasındadır ve EME'nin biyolojik sıvılarla uyumlu olduğunu destekleyen insan plazması, kurutulmuş kan ve tükürük lekeleri, serum, idrar, tükürük ve su örneklerinden bazik ilaçların EME ile transportları gerçekleştirilmiştir. EME uygulamalarında en sık kullanılan NPOE organik çözücüsü içeren SLM'ye ek olarak, 1-Etil-2-nitrobenzen (ENB) ve izopropil nitrobenzen (IPNB)'li SLM'ler de birçok çalışmada kullanılmıştır (Huang 2014). Tüm bu organik çözücüler, yüksek dipollük (π) ve yüksek hidrojen-bağı (β) yapma kapasitesine sahiptirler. Polar bazlı olmayan ilaçların EME'deki SLM uygulamaları saf çözücülerle başarıyla gerçekleştirilmiştir. SLM'de organik çözücü olarak NPOE kullanıldığında ekstraksiyon voltajı olarak 100-300 V kullanılırken, ENB ve IPNB organik çözücülerinin göreceli olarak daha düşük voltaj gerektirdiği belirtilmektedir (Kjelsen ve diğ. 2008). Ekstraksiyon süreleri tipik olarak 5-20 dakika aralığındadır. Akseptör faz pH'sı, bazik ilaçların EME'sinde çok önemli olup ve pH'larının genellikle 1 ila 2 arasında olması gereklidir. HCl çözeltilerine ek olarak formik asit, asetik asit ve trifluoroasetik asit (TFA) gibi asitlerde, sıvı kromatografi-kütle spektrometresi (LC-MS) gibi cihazlarla doğrudan enjeksiyonla uyumlu hale getirmek için akseptör faz olarak da kullanılmaktadır. Asetik asit içindeki (çözeltisindeki) crown eter (16-crown-6), tükürükteki çeşitli poliaminlerin ekstraksiyonunu arttırmak için akseptör faz olarak da kullanılmaktadır (Liu ve diğ. 2014). Hedef analitlerin ekstraksiyon geri kazanım

değerleri (recoveries), hedef analitlerin özelliklerine ve EME'nin uygulama koşullarına bağlı olup geri kazanımları %20-70 aralığında sınırlandırılmıştır. Fakat hollow fiber membranın kullanıldığı bir çalışmada bazik ilaçların kapsamlı ekstraksiyonunda geri kazanım oranı %97-115 olarak bildirilmiştir (Eibak ve diğ. 2012). Literatürde bazik ilaçların EME'ye olan büyük ilgilerine dair birçok çalışma yer almaktadır ancak, kapsamlı bir ekstraksiyon uygulamaları için kurulumu (set-up) ve kullanımı kolay olan EME'de hala eksiklikler devam etmektedir (Huang 2014).

5.6 Asidik İlaçların Elektromembran Ekstraksiyon Uygulamaları

Asidik ilaçların EME ile olan uygulamaları, ilk olarak 2007'de gerçekleştirilmiştir (Balchen ve diğ. 2007). Asidik ilaçlar bazik ortamdaki 300 µL donör faz çözeltisinden, 1-heptanol organik çözücülü SLM kullanılarak tekrar bazik akseptör faz çözeltisine (30 µL) ekstrakte edilmiştir. Yürütücü kuvvet olarak uygulanan ekstraksiyon voltajı 50 V, hem donör hem de akseptör faz çözeltilerinin pH değeri 12'dir (NaOH). Onbir farklı asidik ilaç için elde edilen ekstraksiyon geri kazanımları 1200 rpm karıştırma hızında, 5 dakika ekstraksiyon süresi sonrasında %8-100 aralığında bulunmuştur.

Bir diğer çalışmada ise, NSAID'ler (Non-steroid anti-inflammatory drugs) 10 mL donör faz hacmindeki atık sudan (pH 12) alkali içeren akseptör faz çözeltisine (50 µL) ekstrakte edilmiştir. 1-oktanollü SLM'nin kullanıldığı EME sisteminde 10 V'luk bir voltaj uygulanarak 10 dakika boyunca NSAID'lerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir ve buna karşılık gelen zenginleştirme (pre-concentration) değerleri, 28-49 kat aralığındadır (Payán ve diğ. 2011). Asidik ilaçların EME ile olan ekstraksiyonlarında ayrıca AgNTs-EME (gümüş nanoparçacık-EME) çalışmaları da bildirilmiştir (Ramos-Payán ve diğ. 2014). Son zamanlarda, gümüş nanopartikül içeren agar film gözeneklerinde immobilize edilmiş DHE'li (Dihekzileter) SLM ile 10 mL su örneğinden (pH 12) hacmi 50 µL olan akseptör faza (pH 12) beş farklı NSAID ekstrakte edilmiştir (Hidalgo ve diğ. 2015). Asidik ilaçların EME uygulamalarında ayrıca, pulsed EME (PEME) Fotouhi ve diğ. (2015), voltajlı kare dalga formunda EME, Rezazadeh ve diğ. (2014), karbon nanotüple modifiye edilmiş hollow fiberli EME, Hasheminasab ve diğ. (2013) ve EME-SPME, Abedi ve

Ebrahimzadeh (2015), modifikasyonlarının kullanımı başarıyla gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bir kaç çalışmada ise biyolojik örneklerdeki asidik ilaçların EME uygulamaları gerçekleştirilmiştir (Fotouhi ve diğ. 2015, Asl ve diğ. 2015, Hasheminasab ve diğ. 2013).

Fotouhi (2015) ve arkadaşları, diklofenak (DIC) ve mefenamik asit (MEF) seyreltilmiş insan plazması ve idrardan PEME ile 1- oktanollü SLM ile ekstrakte edilmiştir ve elde edilen geri kazanım değerleri %23-33 aralığında bulunmuştur (Fotouhi ve diğ. 2015). Asl ve arkadaşları (2015) gerçekleştirdikleri çalışmada, DIC ve MEF, 10 mL seyreltilmiş insan plazması ve idrardan 20 V'luk gerilim ve silindirik bir katot kullanılarak 10 µL hacmindeki akseptör faz çözeltisine ekstrakte edilmiş ve 15 dakika ekstraksiyon süresi sonunda %4,7-35,5 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir (Asl ve diğ. 2015). Asidik ilaçların EME uygulamalarını içeren çeşitli çalışmalar yayınlanmıştır, ancak çoğu durumda EME'de membran türü olarak deneyler, 1-oktanol veya 1-heptanol organik çözücülü SLM'ler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Payán ve diğ. 2011, Balchen ve diğ. 2007, Fotouhi ve diğ. 2015, Rezazadeh ve diğ. 2014, Asl ve diğ. 2015, Hasheminasab ve diğ. 2013, Ramos-Payán ve diğ. 2014, Abedi ve Ebrahimzadeh 2015).

EME'de DHE gibi diğer organik çözücüler de kullanılmış, ancak daha az verimli oldukları belirtilmiştir (Huang ve diğ. 2015, Hidalgo ve diğ. 2015). Protonsuz asitli analitlerin etkin kütle transferi için gerekli çözücü özellikleri ve analit molekülleri ile SLM arasındaki etkileşimler hala tam olarak aydınlatılabilmemiş değildir. Bununla birlikte, EME'nin gelecekteki uygulamaları için bu tür bilgilerin elde edilmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca, insan plazmasından asidik ilaçların EME uygulamaları hakkında, Fotouhi ve diğ. (2015), Asl ve diğ. (2015), Hasheminasab ve diğ. (2013) ve plazmadan geri kazanımlarının en iyi hale getirilmesi, SLM'nin insan plazmasıyla nasıl dengelenebileceği ve aşırı sistem akımından nasıl kaçınılacağına dair bilgiler hakkında çok az veri bildirilmiştir. Bu nedenle, asidik ilaçların EME uygulamaları için daha fazla katkı yapacak araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

5.7 EME'de Kütle Transferi

5.7.1 EME'de Teorik Açıdan Kütle Transferi

Gerçekleştirilen bazı çalışmalarda EME'deki kütle transferi için teorik modeller tanımlamış ve tartışılmıştır (Seip ve diğ. 2013, Balchen ve diğ. 2007, Krishna Marothu ve diğ. 2013, Yamini ve diğ. 2014, Eskandari ve diğ. 2011, Davarani ve diğ. 2013, Gjelstad ve diğ. 2007). Önerilen modeller, kütle transfer denklemlerini basitleştirebilmek için varsayımlara dayanmaktadır. Aslında, tanımlanmaya çalışılan bu eşitliklerden hiçbiri EME'deki kütle transfer sürecini tamamen tarif edememektedir fakat varsayımların modelleri kullanırken daima göz önüne alınması gereklidir. Yine de, denklemler bilimsel açıdan önemli olup EME'de kütle transferini kontrol eden başlıca operasyonel parametreleri anlamamızı sağlamaktadırlar. Önerilen modellerin ortak yönü, EME'de sorun yarattığı düşünülen SLM boyunca analitin kütle aktarımı üzerine yoğunlaşmış olmalarıdır. Modeller, SLM boyunca kütle transportunu yöneten transport denklemleri kararlı hal ve kararsız hal çözelti durumlarını içeren iki kategoriye ayrılmaktadır (Huang ve diğ. 2016).

5.7.1.1 SLM'de Kütle Transferini Açıklayan Kararlı Hal (Steady-State) Modeli

Kararlı hal modelini kullanmanın avantajı, SLM boyuncaki kütle transportunu tanımlayan diferansiyel denklemlerin karmaşıklığını önemli ölçüde azaltmasından kaynaklanmaktadır. EME modelinde, SLM boyuncaki analitin akısı J_i (mol başına birim zaman ve birim alan), Eşitlik 5.7'ye göre hesaplanmaktadır (Gjelstad ve diğ. 2007). Bu Eşitlik, Nernst-Planck akı denkleminde dayanılarak, EME ile benzerlik gösteren, deriden (skin, veya vucüt sıvısından) ilaçların iyontoforetik taşınması ile ilgili olan literatürden uyarlanmıştır (Keister ve Kasting 1986, Kasting ve Keister 1989, Kasting 1992, Imanidis ve Luetolf 2006, Zelman ve Shih 1972).

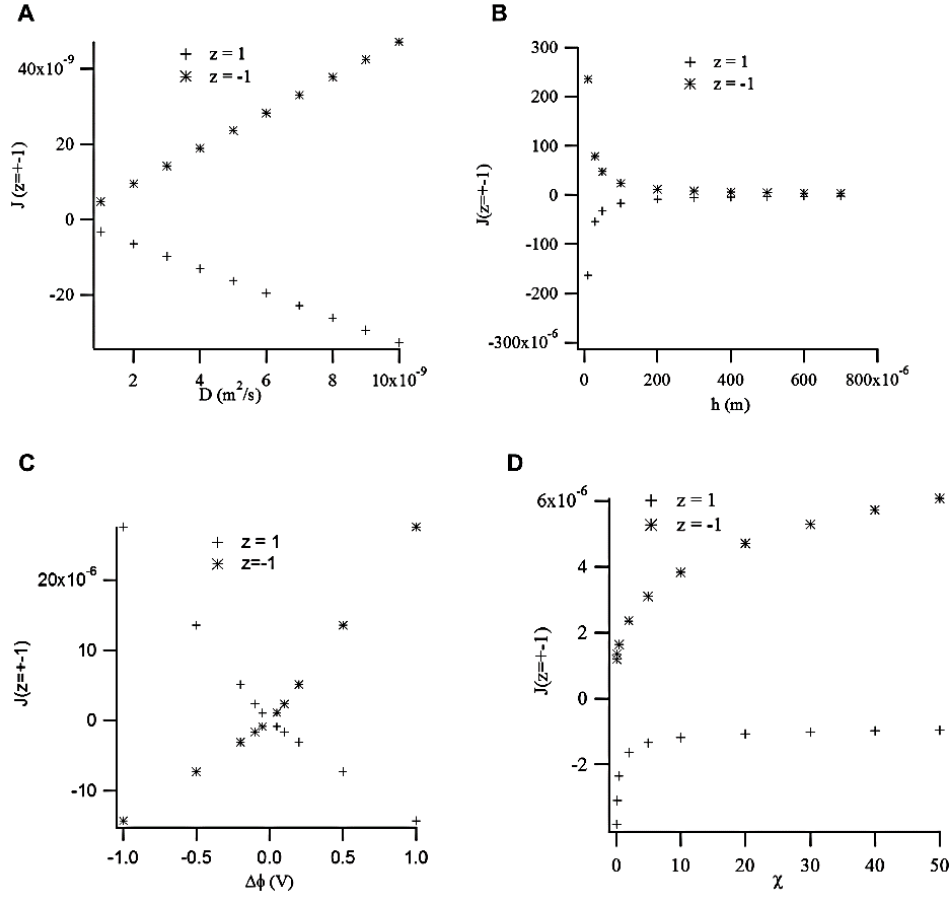
$$J_i = \frac{-D_j}{h} \left(1 + \frac{v}{\ln x}\right) \left(\frac{x-1}{x - \exp(-v)}\right) (C_{in} - C_{i0} \exp(-v)) \quad 5.7$$

Eşitlikte, D_i ; SLM'deki analitin difüzyon katsayısını, h ; SLM'nin kalınlığı, v , Eşitlik 5.8'de tanımlanan boyutsuz yürütücü kuvveti ve X ; Eşitlik 5.9'da tanımlandığı gibi donör ve akseptör çözeltilerindeki toplam iyon konsantrasyonunun (iyon dengesi) oranıdır. Eşitlik 5.8'in son kısmındaki, C_{ih} ; SLM / donör ara yüzeyindeki analitin konsantrasyonudur ve C_{i0} ise akseptör çözeltisi/SLM arayüzeyindeki analitin konsantrasyonudur. (V) ve (X) terimleri aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$v = \frac{z_j F \Delta \phi}{RT} \quad 5.8$$

$$x = \frac{\sum_i C_{ih} + \sum_k C_{kh}^*}{\sum_i C_{i0} + \sum_k C_{k0}^*} \quad 5.9$$

Eşitlik 5.8'de, z_i ; analitin yükü, F ; Faradays sabiti, $\Delta \phi$; SLM boyunca potansiyel farklılıklar, R , gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Eşitlik 5.9' da, C_{kh}^* ; örnekteki anyonik maddenin kh 'sının konsantrasyonu ve C_{k0}^* , akseptör çözeltisindeki anyonik maddenin kh 'sının konsantrasyonudur. Eşitlikten 5.7' den SLM boyunca analitin kütle transferinin, SLM'deki analitin difüzyon katsayısı, SLM'nin kalınlığı, SLM boyunca iyon dengesi, sıcaklık ve SLM boyunca uygulanan voltaj tarafından etkilenebildiği açıkça görülmektedir. Ayrıca, analitin difüzyon katsayısı, C_{ih} ve C_{i0} ara yüzey konsantrasyonlarını etkiledikleri için önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 5.23 (A), difüzyon katsayısının bir fonksiyonu olarak membran boyunca analitin akısını görüntülemektedir. Eğimler, Eşitlik 5.9' a iyon dengesinin 2, SLM boyunca potansiyelin 0.1 V ve SLM kalınlığının 100 μm olduğu varsayılarak Eşitlik 5.7' ye göre hesaplanmıştır. Difüzyon katsayısı 10^{-9} ve $10^{-8} \text{ m}^2 / \text{s}$ arasında değişmektedir. Şekil 5.5'de ki iki eğri; 2A, sırasıyla tek yüklü kation ve anyonu temsil eden $z = 1$ ve $z = -1$ 'e karşılık gelmektedir. Eşitlik 5.7'de görülen $\exp(v)$ teriminin 0 civarında simetrik olmadığından, iki eğrinin simetrik olmadığı not edilmelidir. Şekil 5.5 (A), SLM'deki akı ve analit difüzyon katsayısı arasındaki doğrusal ilişkiyi göstermektedir (Huang ve diğ. 2016).



Şekil 5. 5: (A) difüzyon katsayısı, (B) SLM kalınlığı, (C) uygulanan voltaj ve (D) iyon dengesinin bir fonksiyonu olarak SLM boyunca analitin akışı.

Bu durum, deneysel çalışmalar için, düşük viskozite değerinin, başarılı bir SLM çözücüsü için önemli kriterler arasında yer aldığını göstermektedir. SLM boyunca gerçekleşen analit akışının SLM kalınlığı üzerine olan etkisi Şekil 5.5 (B)'de gösterilmektedir. Eğriler, $X = 2$, $D = 5 \times 10^{-9} m^2 / s$, $T = 298K$ ve SLM boyunca uygulanan potansiyelin $0.1 V$ olduğu varsayılarak, Eşitlik 5.7'ye göre hesaplanmıştır. SLM kalınlığının analit akışını belirleyen en önemli parametrelerden biri olduğu ve daha ince kalınlıktaki bir SLM kullanımıyla daha yüksek bir ekstraksiyon verimliliğinin elde edilebileceğini düşündürmektedir. Yine, $z = 1$ ve $z = -1$ (tek yüklü katyon ve anyon)'ye karşılık gelen iki eğri tamamen simetrik değildirler. Beklendiği ve Şekil 5.5 (C)'de görüldüğü gibi, SLM boyunca potansiyel, kütle transferi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Eşitlik 5.7'den hesaplanan iki eğri, $z = 1$ ve $z = -1$ (sırasıyla tek yüklü katyon ve anyon)'e karşılık gelmektedir (diğer parametreler $X = 2$, $D = 5 \times 10^{-9} m^2/s$, $T = 298 K$, ve $h = 0.001 \mu m$ 'de sabit tutulmuştur). Akı, potansiyel arttıkça artmaktadır ve uygulanan potansiyelin polaritesi, pozitif ve

negatif yüklü analitlerin seçici olarak ekstraksiyonu için kullanılabilir. Son olarak, akının iyon dengesi üzerine olan bağıllığı Şekil 5.5 (D)'de gösterilmektedir. Buradaki hesaplamalarda potansiyel 0.100 V, $h = 100 \mu\text{m}$ ve $D = 5 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 'dir. Yüksek iyon dengesi değerlerinde, akı iyon dengesine oldukça zayıf etki gösterirken, iyon dengesi X 'in düşük bölgesindeki ekstraksiyon verimliliği üzerinde çok daha güçlü bir etkiye sahiptir. Eşitlik 5.7, sıvı membranın konveksiyonel olmadığını, sıvı membran içindeki tüm noktaların mikroskopik ölçekte elektriksel olarak nötr olduğunu ve sistemdeki tüm türlerin tek tek yüklendiğini varsaymaktadır. Açıkçası, gerçek bir EME sisteminde bu durum her zaman geçerli olmamaktadır. Eşitlik 5.7'den bilgi sahibi olabilsen de, bu denklem, ekstraksiyon zamanlarının tahmininde veya ekstraksiyon geri kazanımlarında arayüzey konsantrasyonlarının zamana olan bağıllığı dahil edilmediğinden dolayı kullanılamamaktadır (Huang ve diğ. 2016).

5.7.1.2 SLM'de Kütle Transferini Tanımlayan Zamana Bağlayan Model

EME sistemindeki analitlerin zamana bağlı olan dağılımlarını incelemek için, basit bir kinetik SLM transfer modeli geliştirilmiştir (Seip ve diğ. 2013). Kabul edilen varsayımlar şunlardır:

- (a) analitin SLM'deki kalma süresiyle belirlenen bir gecikme süresi vardır,
- (b) ekstraksiyon oranını belirleme basamağı SLM boyuncaki transporttur,
- (c) yeterli konveksiyon bulunmaktadır, böylece numune ya da akseptör çözeltilerindeki kütle transportu hız ile sınırlı değildir ve son olarak,
- (d) belirli parametreler için SLM boyuncaki transport tek yönlüdür ve yeterince uzun süre sonra analit akseptör çözeltilisinden tamamen kurtulmaktadır.

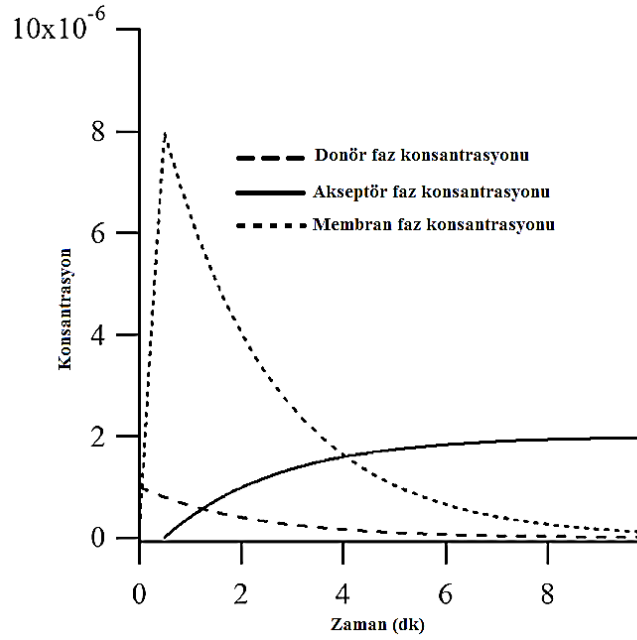
Bu modelde, akseptör çözeltilisindeki analitin zamana bağlı olan konsantrasyonu ($C_{Ai}(t)$), Eşitlik 5.10'e dayanarak hesaplanabilmektedir.

$$C_{Ai}(t) = \frac{V_D C_{Di}^0 - C_{Di}^0 \cdot \exp\left(-\frac{A_f \cdot P_i^{D \rightarrow A}}{V_D} \cdot t\right) (V_D + K_d^* \cdot V_m)}{V_A} \quad 5.10$$

Eşitlik 5.10'da, V_D , numunenin hacmi, C_{Di}^0 , numunedeki başlangıç ($t=0$) analit konsantrasyonu, A_f , SLM'nin aktif yüzey alanı, $P_i^{D \rightarrow A}$, analitler için örnekten akseptör faza olan SLM geçirgenlik katsayısıdır, V_m , SLM membranının hacmi, V_A , akseptör çözeltisinin hacmi ve K_d^* ise Eşitlik 5.11 ile tanımlanan dağılım katsayısıdır.

$$K_d^* = \exp\left(\frac{z_i F}{RT} (\Delta^{\omega_0} \phi - \Delta^{\omega_0} \phi_i^0)\right) \quad 5.11$$

Eşitlik 5.11'de, $\Delta^{\omega_0} \phi$, numune çözeltisi ile SLM arasındaki Galvanik potansiyel farkı ve $\Delta^{\omega_0} \phi_i^0$, analitin (i) hidrofobik olduğuna ilişkin bir özelliktir. Eşitlik 5.10 'ü elde etmek için alınan varsayımlardan bazıları, deneysel çalışmalar sırasında teorik modelden sapmaya neden olacağından çoğu zaman geçerli değildir. Yine de, modelin deneysel sonuçlara en uygun koşulları sağladığı durumlarda bile, deneysel durumları optimize etmek için en önemli parametrelerin belirlenmesine rehberlik edebilmektedir. Eşitlik 5.10'nun genel bir çizimi Şekil 5.6'da gösterilmektedir ve akseptör çözeltisindeki analit konsantrasyonunun EME'deki zamana oranla arttığını göstermektedir. Şekil 5.6'da sırasıyla numunedeki ve SLM'deki zamana karşı konsantrasyon dağılımı da gösterilmektedir. Donör fazda gerçekleşen analit miktarındaki hızlı azalmaya, SLM'de oluşan önemli miktardaki bir konsantrasyon artışı eşlik etmektedir (Huang ve diğ. 2016).



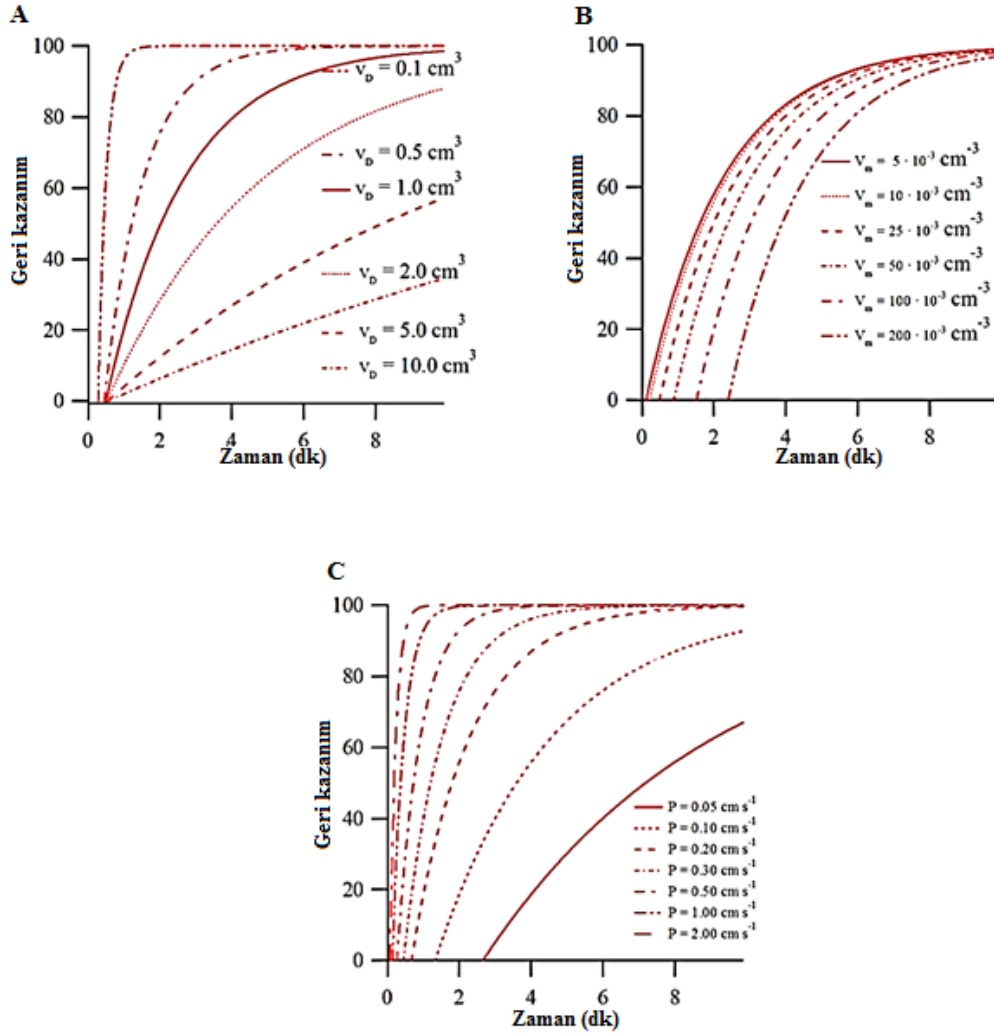
Şekil 5. 6: Zamanın bir fonksiyonu olarak donör, akseptör ve membran faz konsantrasyonları sırasıyla belirtilen değerler kullanılmıştır; C_{D0} (10^{-6} mol/cm³), V_a (0.5 cm³), V_d (1.0 cm³), P (0.3 cm s⁻¹), A_f (1.51 cm²), K (1) ve V_m (25×10^{-3} cm³)

Belirli bir zaman sonra, sistem, akseptör çözeltilisine analitin net transferini gerektirmeden kararlı hale geçer ve bu noktada EME sonlandırılmalıdır. Zaman bağımlı modeli, Eşitlik 5.12 'ya göre deneysel olarak ölçülen kuramsal geri kazanımı ($R_i(t)$) hesaplamamıza da olanak tanımaktadır.

$$R_i(t) = \frac{n_a(t)}{n_a(t=0)} \times 100\% = \frac{V_a C_{A_i}}{V_d C^0_{D_i}} \times 100\% \quad 5.12$$

Burada, $n_a(t)$, t anındaki akseptör çözeltilisindeki analitin molar miktarı ve $n_a(t=0)$ numunedeki analitin başlangıç molar miktarıdır. Eşitlik 5.10 ve 5.12 birleştirildiğinde, farklı ekstraksiyon parametrelerinin birbirine kıyasla önemini grafiksel olarak incelenmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 5.7'de, farklı numune hacimleri, SLM hacimleri/difüzyon katsayıları ve geçirgenlik katsayıları / aktif membran alanları için ekstraksiyon sürelerine karşılık gelen geri kazanım değerlerine olan bağılılıkları çizilmiştir. Numunenin hacmi, Şekil 5.7 (A)'da değişirken, diğer parametreler sabit tutulmaktadır. Tahmini olarak beklediği gibi, numune hacminin küçük değerlerine kıyasla büyük numune hacimleri için kararlı hale ulaşmada geri kazanım değerleri (recovery) çok daha yavaştır. Bu yüzden deneysel çalışmalarda, EME tercihen küçük numune hacimleriyle gerçekleştirilmelidir. Şekil 5.7 (B)'de,

SLM hacminin değiştirilmesinin geri kazanım üzerindeki etkisi gösterilmektedir (diğer ekstraksiyon parametreleri sabit tutulmaktadır) (Huang ve diğ. 2016). SLM hacmindeki herhangi bir değişikliğin, difüzyon katsayısındaki bir değişime matematiksel olarak eş değer olduğu unutulmamalıdır (Eşitlik 5.10).



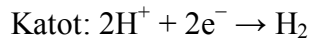
Şekil 5. 7:(A) Örnek hacminin (V_D) zamana karşı geri kazanıma bağlılığı. Diğer parametreler için belirtilen değerler kullanılmıştır: V_a (0.5 cm^3), V_m ($25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$), P (0.3 cm s^{-1}), A_f (1.51 cm^2) ve K (1). (B) SLM hacminin zamana karşı geri kazanıma bağlılığı. Diğer parametreler için belirtilen değerler kullanılmıştır: V_a (0.5 cm^3), V_d (0.5 cm^3), P (0.3 cm s^{-1}), A_f (1.51 cm^2) ve K (1). Matematiksel olarak dağılım katsayısının değiştirilmesine eşdeğerdir (K^*_d). (C) Geçirgenlik katsayısının zamana karşı geri kazanıma bağlılığı. Diğer parametreler için belirtilen değerler kullanılmıştır: V_a (0.5 cm^3), V_d (0.5 cm^3), V_m ($25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$), A_f (1.51 cm^2) ve K (1). Matematiksel olarak SLM'nin aktif yüzey alanının değiştirilmesine eşdeğerdir (A_f).

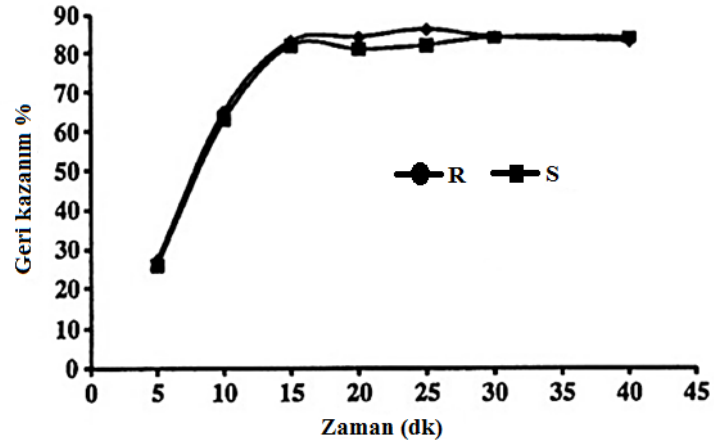
SLM hacmini değiştirmenin en önemli etkisi, gecikme süresindeki belirgin bir artışa neden olmasıdır; yani analitlerin SLM'yi geçmeleri için daha uzun bir zamana ihtiyaçları vardır, bu da daha uzun gecikme süresine neden olmaktadır. Bu

sebeple, uygulamalı yani deneysel çalışmalarda, EME tercihen küçük SLM hacimleri ile gerçekleştirilmelidir. Şekil 5.7 (C)'de diğer parametreler sabit tutulurken geçirgenlik katsayıları ($P^{D \rightarrow A_i}$) değiştirilmiştir. $P^{D \rightarrow A_i}$ değeri, yüklü olan hedef analitin SLM boyuncaki elektrokinetik hareketliliğini belirlemektedir ve bu terim, analitin SLM bileşimine ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Geçirgenlik katsayısının değişmesi, SLM'nin (A_f) aktif yüzey alanının değişmesine matematiksel olarak benzerdir (Eşitlik 5.10). Yüksek geçirgenlik katsayısı, hızlı ekstraksiyon kinetiklerine yol açarken, düşük geçirgenlik katsayıları yavaş ekstraksiyon kinetiklerine yol açmaktadır. Analitin SLM'yi geçmesi için daha uzun bir süre gerektiğinden, düşük geçirgenlik katsayıları için gecikme sürelerinin (lag time), önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Uygulamalı EME'ler için, geçirgenlik katsayısının optimizasyonu, SLM'nin kimyasal bileşiminin optimizasyonu ile ilgilidir. Eşitlik 5.11'e göre difüzyon katsayısı (K^*_d) örnek ile SLM arasındaki potansiyel farka bağlıdır ve bu da SLM boyunca uygulanan potansiyel ile ilişkilidir. Uygulanan potansiyelin değiştirilmesi, beklendiği gibi, geri kazanım üzerinde oldukça güçlü bir etkiye sahip olacaktır. Potansiyele bağlı bir diğer parametre, uygulanan potansiyel ile artması beklenen geçirgenlik katsayısıdır. Membran boyunca gerçekleşen sade elektroforetik transport olması durumunda, geçirgenlik katsayısı ile uygulanan potansiyel arasında doğru orantı beklenmektedir. Şekil 5.7 (A) ve (B), yeterince yüksek ekstraksiyon potansiyellerinde %100'e yakın bir geri kazanım değerlerinin beklendiğini göstermektedir. Ancak, orta derecedeki ekstraksiyon potansiyelleri, difüzyon katsayısı (Şekil 5.7 (B)) ve geçirgenlik katsayısı üzerindeki etkiyle daha hızlı geri kazanımlara (recovery) (Şekil 5.7 (C)) göre artan bir gecikme zamanı doğrultusunda çalışabileceği için, beklenmeyen sonuçlar verebilmektedir. Eşitlik 5.7, 5.8, 5.10 ve 5.11 farklı varsayımlara dayansa da, her iki teoriksel yaklaşım sıvı membranda uygulanan voltajın EME'de büyük bir operasyonel parametre olduğunu doğrulamaktadır. Sıvı membranın kalınlığı ve sıvı membrandaki analitin difüzyon katsayısı Eşitlik 5.7'de önemli operasyonel parametreler olarak tanımlanmış ve bu parametreler Eşitlik 5.10'te sıvı membran geçirgenlik katsayısı ile detaylandırılmıştır. Eşitlik 5.7 ile ilgili olarak tartışılan difüzyon katsayıları Eşitlik 5.10 ve 5.11'de de yer almaktadır. Ancak, bu yüksüz durumdaki bir analit için olan basit bir difüzyon katsayısı değildir, voltaj yüklü halde olan analitin (K^*_d) difüzyon katsayısını etkilemektedir (Huang ve diğ. 2016).

5.7.2 EME'de Deneysel Açıdan Kütle Transferi

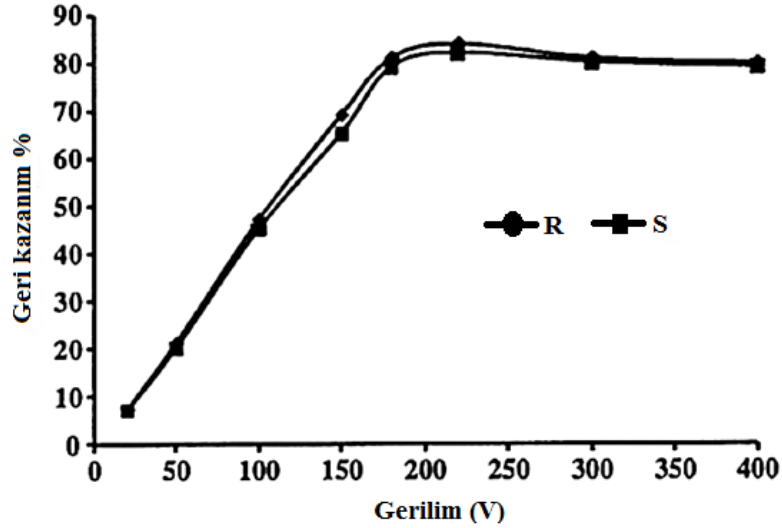
Teorik olarak Şekil 5.6'da belirtildiği gibi, EME'deki ekstraksiyon geri kazanımı, ekstraksiyon süresinin artmasıyla, sistemin kararlı hale girdiği belirli bir noktaya kadar hızla artmaktadır. Kararlı hale geçildiği bu noktada, ekstraksiyon sonlandırılmalıdır. Bu zamana olan bağlılık, literatürde bildirilen deneysel çalışmalarda da belirtilmiştir. Şekil 5.8'de gösterilen bir örnekte, ilaç maddesi olan amlodipin, arka zemin elektrodu (Nojavan ve Fakhari 2010) olarak 10 mM HCl içeren standart çözeltisinden ekstrakte edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada 3 mL numune hacmi kullanılmış ve bu nispeten geniş numune hacmi ile, kararlı durum koşullarına ulaşabilmek için EME'de 15 dakika ekstraksiyon süresine ihtiyaç duyulmuştur. 15 dakikadan sonra, ekstraksiyon süresi 45 dakikaya uzatıldığında ekstraksiyon geri kazanım değeri sabit kalmıştır. Şekil 5.8'de gösterilen grafikte zamana olan bağlılık, Şekil 5.6'da gösterilen teoriksel eğri ile oldukça uyumludur. Ancak, teoriksel davranıştan sapmalar, daha uzun ekstraksiyon zamanları için geri kazanımdaki düşüş ile deneysel çalışmalarda sıklıkla gözlemlenmektedir (Ramos Payan ve diğ. 2013, Lee ve diğ. 2009). Bunun temel nedenin, akseptör ve numunede çözeltilerindeki elektroliz nedeniyle oluşan pH değişiklikleri olduğu tahmin edilmektedir (Kuban ve Bocek 2015, Slampova ve diğ. 2015). Böylece, EME sırasında, A seviyesindeki elektrik akımı SLM'den geçmekte ve aşağıdaki denklemler uyarınca numune ve akseptör çözeltilerindeki elektrotlarda elektroliz olayı meydana gelmektedir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006):





Şekil 5. 8: 200 V'luk ekstraksiyon potansiyelinde ekstraksiyon zamanına karşı (R) - ve (S) - amlodipin için geri kazanım değerleri (deneysel veriler).

Katot ve anot reaksiyonlarından, EME sırasında hem donör hem de alıcı fazlarda pH değişikliklerinin yaşanabileceği açıkça ortadadır. pH değeri katotta artmakta ve anotta ise azalmaktadır. Bu etki, uzun ekstraksiyon sürelerinde, yüksek voltajlarda, azalan donör ve akseptör faz çözelti hacimlerinde, arka zemin elektrodları (BGE) ve numune matriks iyonları için yüksek geçirgenlikteki sıvı membranlarda önemli bir rol oynayabilmektedir (Kuban ve Bocek 2015). Bu gibi durumlarda, pH değişimleri hem donör hem de akseptör fazlarda tampon çözeltiler kullanılarak engellenmelidir (Kuban ve Bocek 2015). Daha önce irdelenen teori ile ilişkili olarak, pH değişimleri denklemlerde bulunan difüzyon katsayılarını değiştirmektedir. Uzun ekstraksiyon sürelerinden dolayı geri kazanımdaki düşüş, sıvı membranın kısmen bozulmasıyla ya numuneye dissolüsyon yoluyla veya sıvı membrana suyun penetrasyonu (nüfuz etmesi) ile açıklanmaktadır (Seip ve diğ. 2014). Teorik olarak daha önce de değinildiği gibi, sıvı membran boyunca uygulanan voltaj, EME'nin bir diğer önemli operasyonel parametresini içermektedir. Bu, bugüne kadar yayınlanmış bir çok EME yayınlarında deneysel olarak da doğrulanmış ve Şekil 5.9'da gösterilmiştir (Huang ve diğ. 2016).



Şekil 5. 9: 15 dakika ekstraksiyon süresinden sonra voltaja karşı (R) - ve (S) - amlodipin için geri kazanım grafiği (deneysel veriler).

Voltaja karşı geri kazanım değerlerinin grafiğe döküldüğü Şekil 5.9'da, amlodipin ilaç maddesi, arka zemin elektrodu (BGE) olarak 10 mM HCl içeren standart çözeltisinden ekstrakte edilmiştir. 15 dakika sonra ekstraksiyon geri kazanımı, 200 V'a kadar artan voltajla az çok doğrusal bir artış göstermektedir. Deneysel verilerle elde edilen bu eğilim, Şekil 5.5 (C)'de gösterilen ve SLM boyuncaki akının artan voltajla birlikte artmasının teorik tahminle de uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak, Şekil 5.9'daki deneysel verilerde, 200 V'un üzerine çıkıldığında transport veriminde kayda değer bir artış gözlenmemiş ve bu değer en uygun yani optimum voltaj olarak dikkate alınmıştır. Kayda değer bir artışın gözlemlenmemesinin nedeni optimum voltaj değerinin üzerine çıkılmasından kaynaklanmaktadır, ekstraksiyon muhtemelen artık bu noktadan sonra SLM boyuncaki kütle transferi ile sınırlandırılmamaktadır. Deneysel çalışmalarda, EME normalde optimum voltajda gerçekleştirilmektedir. Genellikle, optimum voltajın üzerine çıkıldığında ekstraksiyon geri kazanımlarında azalma olduğu görülmektedir (Ramos-Payan ve diğ. 2013, Lee ve diğ. 2009 'da örneklendiği gibi) ve bu, muhtemelen yüksek voltajlarda aşırı elektrolizden veya SLM'nin kararsızlığından kaynaklanmaktadır. Teorik olarak daha öncede belirtildiği gibi, numune hacmi EME'de önemli bir rol oynamaktadır.

Şekil 5.7'deki hesaplamalardan EME sisteminin verimliliğinin, numune hacminin artmasıyla önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu davranış, birçok EME

yayınında da deneysel olarak teyit edilmiştir. Gerçekleştirilen bir çalışmada, levamizol ilaç maddesi, 4 ila 30 mL arasındaki numune hacimlerinden ekstrakte edilmiştir (Seidi ve diğ. 2011). Çalışmada, numune hacminin azaltılmasıyla ekstraksiyon geri kazanımı önemli derecede artmıştır. Bu nedenle, EME tercihen küçük numune hacimleriyle (<3-5 mL) gerçekleştirilmelidir. Eşitlik 5.10 ve 5.12 birleştirildiğinde, EME verimliliğinin akseptör çözeltisinin hacminden etkilenmediği görülmektedir. Bazı gerçekleştirilen yayınlarda da, deneysel veriler bunu desteklemektedir. Böylece, analit olarak bazik ilaçlarla ve 20 mM formik asit Eibak ve diğ. (2014) veya 10 mM asetik asit Kuban ve Bocek (2014) kullanımıyla deneysel ekstraksiyon geri kazanımlarının, akseptör çözeltisi hacminden bağımsız olduğu bulunmuştur. Diğer bazı çalışmalarda ise, geri kazanımların akseptör çözeltisinin hacmine duyarlı olduğu bildirilmektedir. Huang ve diğ. (2014), bazik ilaçların, akseptör çözeltisi olarak 20 mM formik asit kullanılarak ekstrakte edildiğinde ekstraksiyon geri kazanımlarının, akseptör çözeltisi hacminin 100 ila 600 mL aralığında arttırılmasıyla önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir (Huang ve diğ. 2016).

Bu durum, kütle transportunun tamamen elektrokinetiksel yollarla oluşmadığı gerçeği ile açıklanmıştır. Analitlerin küçük bir kısmı muhtemelen SLM'de birleşmiş olup bu nötr analitler (veya iyon çiftleri) geleneksel dağıtım yoluyla (yani difüzyonla) akseptör çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Pratikteki EME uygulamalarında, yöntem optimizasyonu sırasında, akseptör faz çözelti hacminin test edilmesi önerilmektedir. Geri kazanımın optimizasyonu için nispeten büyük miktarda akseptör çözeltisi kullanılabilir Huang ve diğ. (2014), veya analit çözeltisindeki derişimi arttırmak için hacimler düşürülebilmektedir. Teorik açıdan (Şekil 5.7 (B)) maksimum geri kazanım SLM hacminden etkilenmemektedir, ancak hacim arttıkça kararlı hale ulaşma süresi de artmaktadır. SLM'nin hacmi önemli bir faktör olmasına rağmen, bu parametre, kullanılan hollow fiber membran boyutları ve gözenekliliğiyle kontrol edildiğinden EME yayınlarının çoğunda düzeltilmiştir. Bununla birlikte, EME'de polimerik kanallar içindeki numune ve akseptör çözeltileri arasında bölünmüş olan serbest sıvı membran (FLM)'nın hacmi deneysel olarak test edilmiştir (Kuban ve Bocek 2014^{a,b}, Huang ve diğ. 2014).

Bu deneylerden, ekstraksiyon geri kazanımının FLM (SLM) hacminin artmasıyla doğrusal olarak azaldığı görülmektedir. EME sisteminde FLM (SLM)

hacmi arttıkça, FLM'nin (SLM) kalınlığı da artmakta böylece, deneysel veriler teoriksel olan Şekil 5.5 (B) ve 5.7 (B)'de sunulanları desteklemektedir. Eşitlik 5.10 için, yeterince uzun süre sonra analitin akseptör çözeltisinde tamamen geri kazanıldığı kabul edilmiştir. Bu varsayım genellikle tam olarak geçerli olmayıp deneysel verilere göre, önemli miktardaki analitin SLM'ye sıkışabileceği gözlemlenmiştir (Seip ve diğ. 2013). Bu nedenle, SLM hacmini en aza indirmek, kararlı haldeki ekstraksiyon geri kazanımını artırmak için etkili ve pratik bir yaklaşım olabilir. Şekil 5.5 (D)'den de açıkça görüldüğü gibi EME iyon dengesinden (X) etkilenmektedir. Teorik olarak EME, numunedeki toplam iyon içeriğinin, akseptör çözeltisindeki toplam iyon içeriğinden düşük olduğu, düşük iyon dengesi (X) değerlerinde daha etkilidir. Bu kısmen deneysel çalışmalarla da desteklenmiştir. Bu nedenle, bir çok çalışmada, numunedeki tuzun etkisi araştırılmış ve çoğu durumlarda hem bazik Gjelstad ve diğ. (2007), Seidi ve diğ. (2011^{a,b}), Fakhari ve diğ. (2012), Seip ve diğ. (2014) hem de asidik analitler Lee ve diğ. (2009) için donör fazdaki tuz içeriğinin artmasıyla ekstraksiyon geri kazanımları azalmaktadır. Ayrıca, tuz etkisinin analite bağımlı olduğu bulunmuştur. Bir diğer çalışmada, 17 farklı bazik ilaç için iyon dengesinin etkisi araştırılmıştır (Seip ve diğ. 2014). Dokuz ilaç maddesi için elde edilen geri kazanımlar numunedeki NaCl'den bağımsızken, geriye kalan sekiz bileşik ise NaCl varlığından açıkça etkilenmektedir. Literatür, aynı zamanda, numuneye ilave edilen tuzun ardından gelişmiş EME örneklerini de içermektedir. Araştırmacılar bir örnekte, ekstraksiyon geri kazanımlarının, numuneye tuz ilave ederken halojenli asetik asitler için deneysel olarak arttığını saptamışlardır (Alhooshani ve diğ. 2011). Sonuç olarak, EME'deki iyon dengesinin etkisi hala tam olarak anlaşılammıştır. Bu nedenle, deneysel çalışmalarda, numunelerin iyonik içeriklerinin önemli ölçüde değişmesi bekleniyorsa, bu parametre yöntem geliştirme aşamasında araştırılmalıdır. Sıcaklık hem D_i 'ye hem de V 'ye bağlı olduğundan Eşitlik 5.7' ye göre de EME'yi etkilemektedir. Yürütücü kuvveti (V) sıcaklıkla azalır, ancak sıcaklık D_i ile arttıracak şekilde dengelenmektedir. SLM'nin viskozitesi sıcaklığa bağlı olduğundan D_i sıcaklıkla değişmektedir. Bu nedenle, yapılan bir çalışmada 10 ila 40°C arasında artan sıcaklıkla gerçekleştirilen deneylerde daha yüksek bir ekstraksiyon verimi ortaya konulmuştur (Gjelstad ve diğ. 2007, Huang ve diğ. 2016).

Yüksek sıcaklık EME'deki geri kazanımlarda faydalı olabilse de, SLM'nin ve tüm EME sisteminin kararlılıkları nedeniyle oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkta

deneylerin gerçekleştirilmesi önerilmemektedir (Seidi ve diğ. 2012). Bu nedenle, EME'de operasyonel bir parametre olan sıcaklığa yönelik az miktarda çalışma gerçekleştirilmiştir. Yukarıda tartışılan operasyonel parametrelere ilave olarak, numune konveksiyonu EME'de etkili bir kütle transferi için önemlidir. Örnek (sample) konveksiyon, daha önce tartışılan teorik modellere dahil değildir; çünkü bu modeller, SLM'deki kütle transferinin hız sınırlayıcı bir adım olduğunu varsaymaktadır. Bu varsayım, normalde numunedeki güçlü konveksiyon koşulları altında geçerli olmaktadır. Bu nedenle, uygulamalı çalışmalarda numune çözeltisi EME sırasında kuvvetle çalkalanmalı veya karıştırılmalıdır ve normalde 500 ila 1000 rpm aralığındaki karıştırma değerleri en uygundur (Huang ve diğ. 2016).

5.7.3 EME'de Farklı Sıvı Membranlarla Kütle Transferi

Şimdiye kadar bahsedilen bölümlerde SLM'nin kimyasal bileşimi hakkında bilgi verilmemiştir. SLM'nin kimyasal bileşimi, EME'de etkili kütle transferi için kritik bir öneme sahiptir. SLM'nin kimyasal bileşimi, Eşitlik 5.10' daki K^*_d ve $P^{D \rightarrow A_i}$ terimlerini etkilemektedir. K^*_d değeri, yüklü hedef analitin SLM'ye olan dağılımını (distribution) belirlemekte ve bu terim SLM olarak kullanılan çözücüye büyük ölçüde bağlıdır. $P^{D \rightarrow A_i}$ değeri, SLM boyuncaki yüklü hedef analitlerin elektrokinetik hareketliliğini belirlemektedir ve bu terim açıkça SLM'nin bileşimine bağlıdır. K^*_d ve $P^{D \rightarrow A_i}$ 'nin literatür değerleri mevcut olmadığı için deneysel çalışmalarla güncel olan SLM çözücüleri bulunmuş ve optimize edilmiştir. İlk EME yayınında, apolar bazik ilaçlar model analitler olarak kullanılmış ve 2-nitrofenil oktil eterin (NPOE) SLM için etkili bir çözücü olduğu keşfedilmiştir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006, Huang ve diğ. 2016).

Son yıllarda birçok EME çalışmasında küçük moleküllü ($M_w < 600$) bazik ilaçlar model analitler olarak kullanılmış ve bunların log P'leri 2.0-5.5 aralığında olduğu sürece NPOE'lu SLM ile verimli bir şekilde ekstrakte edildiği belirtilmiştir (Eskandari ve diğ. 2011, Nojavan ve Fakhari 2010, Kuban ve Bocek 2012, Tabani ve diğ. 2014, Ahmar ve diğ. 2013, Hasheminasab ve Fakhari 2013, Seidi ve diğ. 2013, Fakhari ve diğ. 2014, Fakhari ve diğ. 2013, Davarani ve diğ. 2012). 1-etil-2-nitrobenzen (ENB) Slampova ve diğ. (2012) ve 1-izopropil-4-nitrobenzen (IPNB) de

dahil olmak üzere diğ er nitro lu aromatik çözücüler de EME çalışmalarında başarıyla kullanılmıştır (Kjelsen ve diğ. 2008). NPOE, ENB ve IPNB, suyla karışmayan, uçucu olmayan ve düşük viskoziteye sahip organik çözücülerdir. SLM'nin sulu faza olan sızıntısından kaçınmak için çözücülerin su ile karışmamaları gereklidir. Çözücünün düşük uçuculuk değerleri, ekstraksiyon esnasında SLM'nin buharlaşmasını önlemek için oldukça önemlidir ve D_i ve $P^{D \rightarrow A_i}$ terimlerini en aza indirmek için düşük viskozite değerleri alınmaktadır. Gerçekleştirilen bir çalışmada, NPOE, ENB ve IPNB çözücülerinin polarizlenebilirlikleri ve hidrojen-bağ yapma özelliklerinin yüksek olmasından dolayı polar olmayan bazik ilaçlar için de başarılı çözücüler olduğu sonucuna varılmıştır (Seip ve diğ. 2014). Bu nedenle, hem dipol-dipol hem de hidrojen-bağ etkileşimlerinin faz aktarımını ve pozitif yüklü polar olmayan bazik analitlerin SLM çözücüsünde çözünmesini kolaylaştıracadı düşünölmektedir.

Log P değeri yaklaşık 2'nin altında olan bazik (katyonik) analitler, SLM'ye zayıf transferleri nedeniyle saf NPOE ile ekstrakte edilmemektedir (Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard 2014). Bu gibi maddeler için, SLM'ye reaktif bir iyon çiftinin eklenmesi gereklidir. Çoğu durumlarda da, di (2-etilheksil) fosfat (DEHP) kullanılmıştır ve SLM arayüzeyinde, analit ile DEHP arasındaki iyonik etkileşimlerin kütle transferini kolaylaştırdığı bulunmuştur (Gjelstad ve diğ. 2006). Bu nedenle, NPOE veya 1-oktanol ile karıştırılan DEHP ile küçük katyonlar Kuban ve diğ. (2011), amino asitler Strieglerova ve diğ. (2011), peptitler Balchen ve diğ. (2008) ve log P değerleri 0,4 ile 2,0 arasındaki bazik ilaçlar başarıyla ekstrakte edilmiştir. Açıkçası, DEHP'li SLM'de, iyonik etkileşimler söz konusudur ve bu, daha polar türler için geçirgenliğe olanak sağlamaktadır. DEHP'ye ilaveten, SLM'ye ayrıca katkı maddesi olarak tris (2-etilheksil) fosfat (TEHP) kullanılmıştır. TEHP güçlü bir hidrojen bağı ile log P değerlerinin 1-2 olduğu aralıkta bazik ilaçların kütle transferini geliştirmek için kullanılmıştır (Seidi ve diğ. 2011^{a,b}). Gerçekleştirilen bir çok çalışmalarda katyonik analitler NPOE veya NPOE + DEHP ile ekstrakte edilmiştir. Hem NPOE tek başına hem de NPOE + DEHP ile birlikte kullanıldığında, biyolojik ve çevresel numunelerle doğrudan temas halinde kullanılabilen sıvı membranlar oldukça kararlıdır. Ancak, DEHP'nin SLM'ye ilavesiyle, SLM'yi geçen akım artmakta ve gerilimin dikkatle kontrol edilmediği durumlarda aşırı elektroliz ve kabarcık oluşumu gözlemlenebilmektedir. Negatif yüklü analitlerin

ekstraksiyonu hakkında (asidik analitler) literatürde daha az çalışma yer almaktadır (Huang ve diğ. 2016).

NPOE, asidik analitler için SLM'lerde etkin değildir Balchen ve diğ. (2007) ve bugüne kadar yapılmış deneysel çalışmalarda esas olarak SLM çözücüsü olarak 1-oktanol veya 1-heptanol başarıyla kullanılmıştır (Payan ve diğ. 2011, Fotouhi ve diğ. 2015, Tabani ve diğ. 2013, Davarani ve diğ. 2012), ancak ENB, Slampova diğ. (2015), iyonik sıvı Sun ve diğ. (2015), 1-oktanol içeren karbon nanotüpler, Hasheminasab ve diğ. 2013 ve 1-oktanol içeren setiltrimetilamonyum bromür Koruni ve diğ. (2014) de kullanılmıştır. Alkollerin yüksek polarlaşabilirlik ve hidrojen bağları nedeniyle protosuz asitli analitler için çalıştığı kabul edilmektedir. Ne yazık ki, her iki çözücü de (su ile karışmazlarsa bile) önemli miktarda suda çözünürlük sergilemektedirler ve özellikle kompleks biyolojik ve çevresel numunelerle temas halinde kullanıldıklarında kararlılık sorunları gözlemlenmektedir. Açıkçası, asidik analitler için daha verimli ve kararlı SLM'lerin geliştirilmesi için yakın gelecekte daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

5.8 Elektromembran Sisteminde Sabit Akım Uygulaması

EME'de elektriksel alan kullanımı; yüklü türlerin ekstraksiyon kontrolünü daha iyi sağlar ve metot pasif difüzyona dayanan metottan daha hızlıdır. Son yıllarda LPME'ye oldukça ilgi gösterilmesine rağmen, ekstraksiyon süreleri SLM boyunca yavaş kütle transferi nedeniyle nispeten uzundur. Ancak, SLM boyunca elektriksel potansiyel uygulamaların keşfedilmesiyle kütle transferi önemli ölçüde artmış ve 2006 yılında EME, LPME'ye göre hızlı bir alternatif olarak tanıtılmıştır (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 2006). LPME'nin yerini EME'nin alması sonucunda ekstraksiyon süreleri 50 dakikadan 5 dakikaya kadar azalmıştır (Gjelstad ve Pedersen-Bjergaard, 2013). Ancak, ekstraksiyon prosesinde SLM'nin rolü hakkında hala teorik bilgi eksikliği vardır. Geleneksel olarak SLM hazırlama yöntemindeki en önemli zorluklardan biri SLM'nin mekaniksel kararsızlığıdır. Organik solventlerin sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür ve bazı SLM'ler de uygulanan elektriksel alan etkisiyle organik çözücü membran fazı terk ederek sulu faza sızabilmektedir. Polipropilen destekli sıvı membranların, çalkalama (agitation) ve yüksek elektriksel

alan altında doyurulmuş membrandaki (impregnated) organik çözücü kaybı bu tür membranların mekaniksel kararlılıklarını sınırlandırmaktadır. Bu durum ilk kez See ve Hauser (2011) tarafından ele alınıp, taşıyıcı aracılığıyla polimer içerikli membran boyunca lipofilik anyonların elektromembran ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Aliquat 336 taşıyıcısı ile PIM boyunca uygulanan 700 V ile nehir suyundan propansülfonat, oktansülfonat ve dekansülfonat anyonlarını etkili bir şekilde ekstrakte etmişlerdir. EME'de PIM uygulamasıyla, SLM'ler için elektriksel alan kullanımının avantajları korunurken daha sağlam, dayanıklı bir düzenlemenin mümkün olabileceğini düşünmüşlerdir. PIM'lerde SLM'den daha ince filmler hazırlanması mümkün olduğundan dolayı SLM'deki düşük difüzyon katsayıları olası probleminin çözülebileceğini ortaya koymuşlardır.

PIM'de temel polimer mekaniksel destek sağlarken plastikleştirici ayrıca solvent gibi davranır ve taşıyıcı iyon komplekslerini oluşturmak için aracılık yapar ve hedef iyonlarla iyon değişim reaksiyonlarını başlatır. Membranlar uçucu bir organik solvent içinde bileşenlerin çözülmesiyle hazırlanan ve sonuçlanan ince bir film çözeltisi olduğundan çözücünün buharlaştırılmasıyla moleküler arası kuvvetlerin kombinasyonu ve polimer şeritlerin birleşmesiyle oldukça kararlı, homojen bir membran elde edilir (Ngheim ve diğ. 2006). İşte bu noktada transport işlemi için gözenekleri dolu olan SLM'de membranın bir kısmının kullanılmasının aksine, PIM'de membranın tamamı iyon transportu için kullanılabilir. PIM hazırlığında PVC ve CTA sıklıkla kullanılan temel polimerlerdir. PIM'in en önemli katkılarından biri de, PIM'lerin polimerik membran iyon seçici elektrotlar formunda kimyasal seçimlilikte rolü olmasıdır.

İyon seçici elektrotların çalışma mekanizması numune çözeltisi/membran ara yüzeyindeki kompleksleşme ve hızlı iyon-değişimini içermektedir ve bu olay da hızlı ara yüzey elektriksel potansiyel farkını oluşturmaktadır. Bu durumda, membran boyunca analit iyonların transportu ihmal edilebilir. Transport mekanizması hedef iyonlarının difüzyonunu içermektedir ve transport prosesi membran boyunca taşınan iyon çiftlerinin konsantrasyon gradiyenti ile desteklenmektedir. Ancak, metot viskoz membrandaki nispeten düşük difüzyon oranı nedeniyle çok zaman almaktadır (saatlerden günlere kadar sürebilen transport süresi).Tüm bu belirtilen sonuçlar EME'de SLM yerine PIM kullanımının gerekliliğini bize sunmaktadır. EME'de PIM

uygulamasıyla, SLM'ler için elektriksel alan kullanımının avantajları korunurken daha sağlam, daha dayanıklı bir düzenlemenin mümkün olabileceğini göstermektedir. PIM'lerde SLM'den daha ince membranlar hazırlanması mümkün olduğundan dolayı SLM'deki düşük difüzyon katsayıları gibi olası problemler çözülebilecektir. Gözeneksiz ve homojen olan PIM'ler, gözenekli polipropilen bazlı SLM ile karşılaştırıldığında daha kolay uygulanma alanı bulmaktadır. Bu düzenlemede çözücünün SLM'deki gibi gözenekler içinde asılı kalmasından ziyade polimerik membranlar için plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. Membranlar katı olup herhangi bir bozulma olmadan uzun süre kolayca saklanabilir. PIM'in güçlü mekaniksel yapısı membranı değiştirmeksizin transport çalışmalarının tekrarlanmasına izin vermektedir. Bu da bize ekonomik olarak büyük avantaj sağlamaktadır.

EME'de yürütücü kuvvet aslında destekli sıvı membran boyunca uygulanan sabit gerilimdir (voltaj). Bir kaç araştırma grubu uygulanan voltajın davranışlarını incelemişler ve EME uygulamasının farklı çeşitlerinin uygulamalarını incelemişlerdir. EME'de iyon transferi için en önemli faktörlerden biri olarak elektriksel alan olduğu göz önüne alınmalıdır. Bu yüzden EME için yapılan tüm uygulamalarda bugüne kadar sabit voltaj uygulanmıştır. Sabit voltaj altındaki EME'de ekstraksiyonun tekrarlanabilirliği sıklıkla sorun oluşturmaktadır. EME için tekrarlanabilirlik değerleri %10 civarındadır. Bocek ve arkadaşları EME'nin çalışma modu olan sabit voltaj kullanımının düşük tekrarlanabilirliğinin muhtemel sebebi olabileceği ile ilgili çalışma gerçekleştirmişlerdir (Slampova, Kuban ve Bocek 2012). Sabit voltajda, EME sisteminde elektrik akımı düzensiz ekstraksiyon uygulamaları için Ohm kanununa dayanarak değişir, EME sisteminin toplam direnci düşük iletken SLM tarafından belirlenmektedir. SLM'deki herhangi bir küçük fark ortaya çıkan elektrik akımı ölçümünde değişikliklere neden olacaktır. Sistem boyunca geçen toplam elektrik yükü (Q, Coulomb) düzensiz SLM ler için farklı olacaktır ve sonuç olarak SLM boyunca transfer olan yüklü türlerin toplam miktarı Faraday kanununa göre farklı olacaktır. EME işleminde yürütücü kuvvet olan elektrik akımı değişikliklerini ortadan kaldıran sabit elektrik akımı uygulaması sonucunda daha yüksek ekstraksiyon tekrarlanabilirliği için alternatif bir yöntem önerilmektedir. Şu ana kadar EME için sabit elektrik akımını ve sabit akım ile sabit voltaj uygulamalarının karşılaştırılmasını öneren olmamıştır. Bocek ve arkadaşları ilk kez

sabit d.c elektrik akımı altında elektromembran ekstraksiyon deneylerini gerçekleştirilmişler ve sabit gerilim (voltaj) yerine sabit d.c elektrik akımı kullanımı ile ekstraksiyon performansında önemli bir gelişme olduğunu belirtmişlerdir (Slampova, Kuban ve Bocek 2012). Analitlerin donör fazdan akseptör faza destekli sıvı membran boyunca akım kontrollü transferi ekstraksiyon prosesinin tekrarlanabilirliğini önemli ölçüde artırmıştır. Ayrıca, sabit voltaj uygulanan deneylerde sıklıkla raporlanan SLM'nin mekaniksel kararsızlığı, sabit elektrik akımlı EME uygulamalarında karşımıza çıkmamaktadır. Tüm bu sonuçlar bize, eğer mümkünse EME'de deneylerin tercihen sabit elektrik akımı kullanarak gerçekleştirilmesi gerektiğini göstermektedir.

6. MATERYAL METOT

6.1 Kullanılan Kimyasallar Maddeler

Polimer içerikli membran ve elektromembran çalışmaları esnasında kullanılan tüm çözeltiler $3.2 \mu\Omega$ cm dirençli ultra-saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm kimyasallar alındıkları şekilde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasallar sırasıyla; H_2SO_4 (%98 saflıkta), HCl (%37), Etanol, Tris(2-bütoksi etil) fosfat, 1,5-difenilkarbazit (Sigma-Aldrich, ABD), Potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), Diklormetan (CH_2Cl_2), Bis (2-etil hekzil) Adipate, Tris(2-etil hekzil) fosfat, Benzoik asit 2-etoksietil ester, Amonyum asetat (CH_3COONH_4), Asetik asit (CH_3COOH), Nitrik asit (Merck, Almanya), Selüloz triasetat ($M_A = 72.000-74.000$), 2-Nitrofenil Oktil Eter (2-NPOE), 2-Nitrofenil Pentil Eter (2-NPPE) (Fluka)'dan oluşmaktadır.

6.2 Kullanılan Cihazlar

Polimer içerikli membran ve elektromembran çalışmaları esnasında kullanılan cihazlar Güç Kaynağı, Elektro-Aomatik PS 91000 3U 3HE 10000 W (Viersen Deutschland) (EME/PIM transport deneylerinde gerekli olan akım ve volt değerlerinin eldesinde güç kaynağı olarak kullanılmıştır), Sirkülasyonlu Termostat, Polyscience 912 (ABD) (Termal dengeyi sağlamada kullanılmıştır), Isıtıcıli manyetik karıştırıcı (Transport deneylerinde kullanılacaktır), J.P. Selecta 7001511, Hassas Terazi, RADWAG AS 220/C/2, pH Metre, Hanna HI 221, Etüv, JSR JSOF-050, FT-IR, Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR system, Dijital Mikrometre Comecta Digital Micrometer, UV-Visible Spektrofotometre Shimadzu UV-1201 V, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Veeco di Caliber (Selçuk Üniversitesi AR-GE Merkezi), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Zeiss LS-10 (Selçuk Üniversitesi AR-GE Merkezi), Contact Angle (Temas açısı ölçüm cihazı) KSV CAM 200 (Selçuk Üniversitesi AR-GE Merkezi)'dir.

6.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

EME/PIM çalışmalarında Cr(VI) metal katyonunun taşınması için gerçekleştirilen deneylerde 0,058836 g $K_2Cr_2O_7$ hassas terazide tartılarak 1 L 0,1 M'lık HCl çözeltisinde çözülerek optimum şartlarda donör faz çözeltisi olarak kullanılmıştır. Cr(VI)'nın spektrofotometrik kantitatif tayininde kullanılmak üzere 1,5-difenil karbazit çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla 0,25 g 1,5-difenil karbazit tartılarak hacimce 1:1 oranında 50 mL etil alkol-su karışımında çözülmüş ve koyu renkli cam tüplerde saklanarak kantitatif analiz için kullanılmıştır. Akseptör faz çözeltisi olarak kullanılmak için standart halde bulunan derişik CH_3COOH çözeltisinden ve CH_3COONH_4 bileşğinden 1 L'lik çözelti hazırlanması için gerekli olan katı miktar hesaplanmıştır. Miktarları hesaplanan CH_3COOH ve CH_3COONH_4 aynı balon jöjeye eklenerek 1 litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 5'e ayarlanarak deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

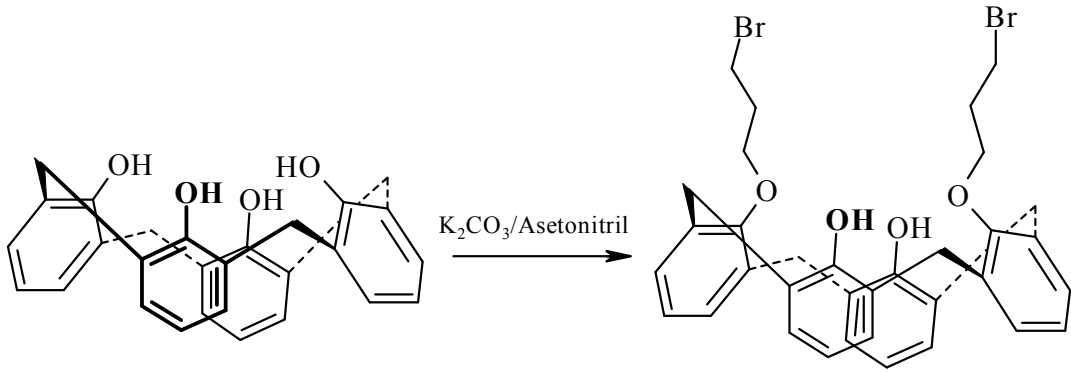
6.4 Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması

PIM ve EME/PIM deneylerinde kullanılan polimerik membranın hazırlanması için, membran destek maddesi olarak selüloz tri asetattan (CTA) 0,200 g tartılarak diklormetanda çözülmüş ve bu amaçla 6 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ayrı bir tarafta çözücü olarak kullanılan diklormetana kullanılacak olan taşıyıcın türüne göre belli miktarda plastikleştirici olarak 2-NPOE ilave edilerek optimum miktarda taşıyıcı ilave edilip 3 saat boyunca karıştırılır. Karıştırma sürelerinin sonunda ayrı ayrı hazırlanan her iki karışım birbirine eklenerek son olarak 3 saat daha karıştırma işlemine devam edilir. Belirtilen sürenin sonunda hazırlanan karışım düz bir zemin üzerinde bulunan 100 mm'lik petri kabına dikkatlice dökülür ve 1 gece boyunca bekletilip karışımdaki çözücünün buharlaşması sağlanır. Oluşan membran üzerine soğuk distile su ilave edilerek 1 saat beklenip membran petri kabından bir pens yardımı ile ayrılır.

6.5 Taşıyıcı Olarak Kullanılan Maddelerin Sentezi

25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromopropiloksi)kaliks[4]aren Sentezi;

0,424 g (1 mmol) kaliks[4]aren, 2,04 mL (20 mmol) 1,3-dibromopropan ile 0,345 g (2,5 mmol) K_2CO_3 varlığında 100 mL asetonitril içinde geri soğutucu altında 48 saat süreyle kaynatıldı. Reaksiyon sonunda karışım süzüldü, evaporatör ile çözücüsü uçuruldu. Elde edilen katı 10 mL kloroform ile çözüldü ve %5'lik HCl çözeltisi ile (3x10 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Organik kısım $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform evaporatör ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı DMF su karışımından kristallendirildi. E.N: 218-221 °C.

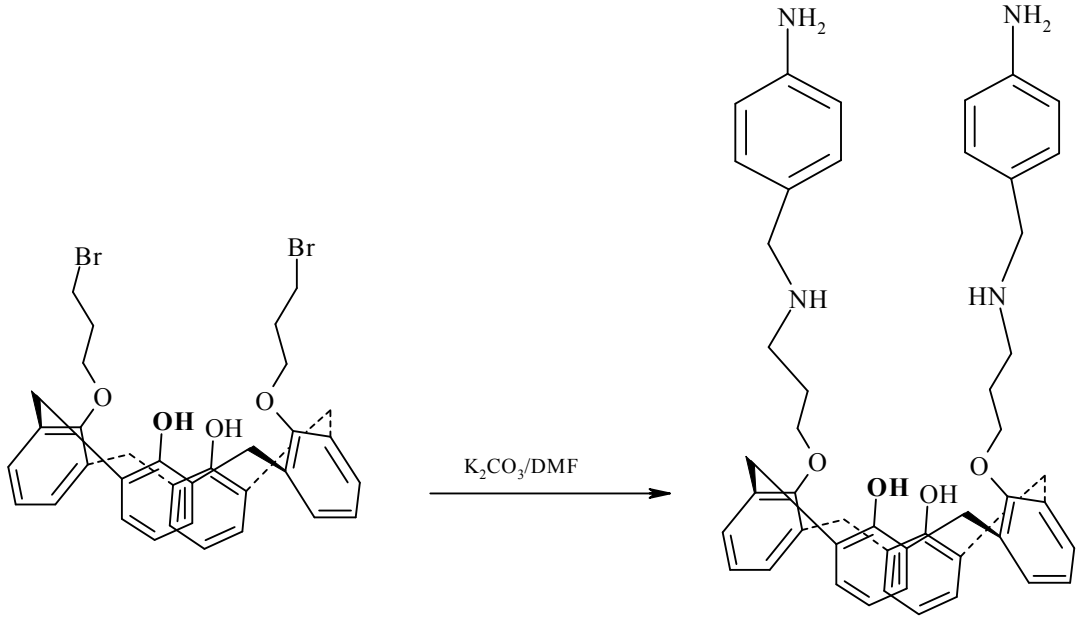


Şekil 6. 1: 25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromopropiloksi)kaliks[4]aren bileşiği.

25,27 - dihidroksi - 26,28 - bis-[3-(4'-aminobenzil)imino]propiloksi kaliks[4]aren Sentezi (Ligand 1);

0,1 g (0,15 mmol) 25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromopropiloksi) kaliks[4]aren bileşiği 20 mL DMF'de çözüldü. Üzerine 0,207 g (1,5 mmol) K_2CO_3 eklendi. Az miktardaki DMF'de çözülmüş 0,036 g (0,3 mmol) 4-aminobenzilamin, N_2 gazı altında damla damlakarışımına ilave edildi ve reaksiyona oda sıcaklığında 48 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda karışım süzüldü, su ile çöktürüldü, kurutuldu. Elde edilen katı 10 mL kloroform ile çözüldü ve % 5'lik hazırlanan HCl çözeltisi (3x10 mL) ile ekstraksiyonu yapıldı. Daha sonra $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform evaporatör ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı DMF/su ile

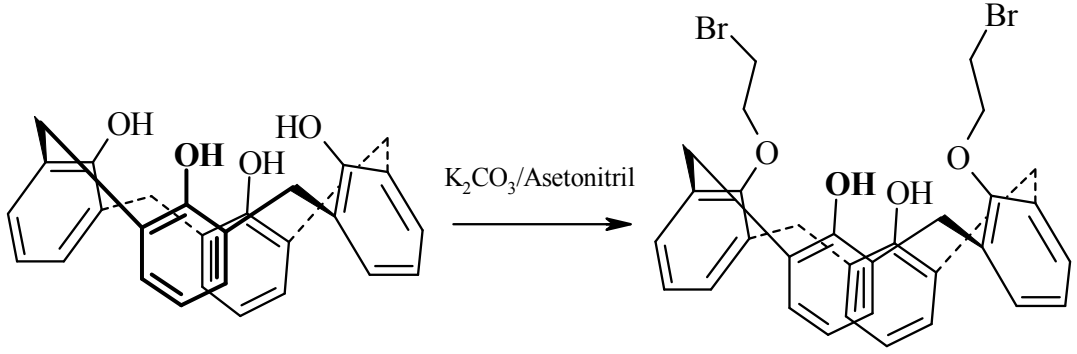
kristallendirilerek 25,27-dihidroksi-26,28-bis-[3-(4'-aminobenzil)imino]propiloksi kaliks[4]aren bileşiği sentezlendi (Şekil 6.2). E.N: 152-154 °C.



Şekil 6. 2: 25,27-dihidroksi-26,28-bis-[3-(4-aminobenzil) imino] propiloksi kaliks[4]aren bileşiği.

25,27-dihidroksi-26,28-di-(2-bromoetiloksi) kaliks[4]aren Sentezi;

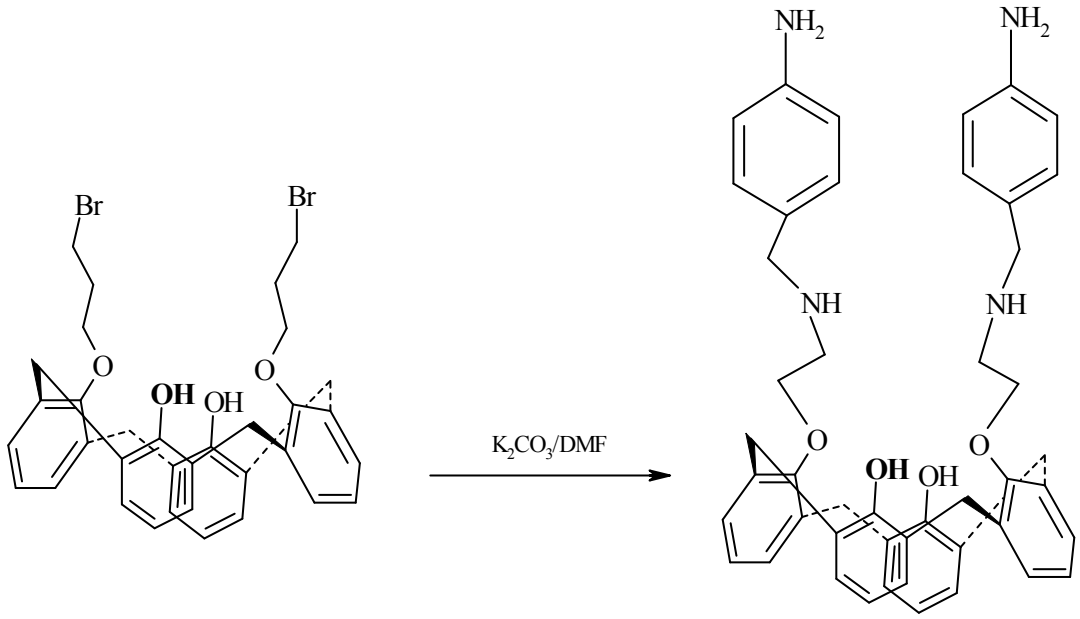
0,5 g (1,17 mmol) kaliks[4]aren, 6 mL (70 mmol) 1,2-dibromoetan ile 0,4 g (2,9 mmol) K_2CO_3 varlığında 100 mL asetonitril içinde geri soğutucu altında 48 saat süreyle kaynatıldı. Reaksiyon sonunda karışım süzüldü, evaporatör ile çözgeni uçuruldu. Elde edilen katı 10 mL kloroform ile çözüldü ve % 5'lik hazırlanan HCl çözeltisi (3x10 mL) ile ekstraksiyonu yapıldı. Daha sonra $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform evaporatör ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı DMF/buzlu su ile çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve kristallendirilerek beyaz renkli 25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromoetiloksi)kaliks[4]aren bileşiği sentezlendi (Şekil 6.3). E.N: 269-271 °C.



Şekil 6. 3: 25,27-dihidroksi-26,28-di-(3-bromoetiloksi)kaliks[4]aren bileşiği.

25,27-dihidroksi-26,28-bis-[2-(4'-aminobenzil)imino]etiloksikaliks[4]aren Sentezi (Ligand 2);

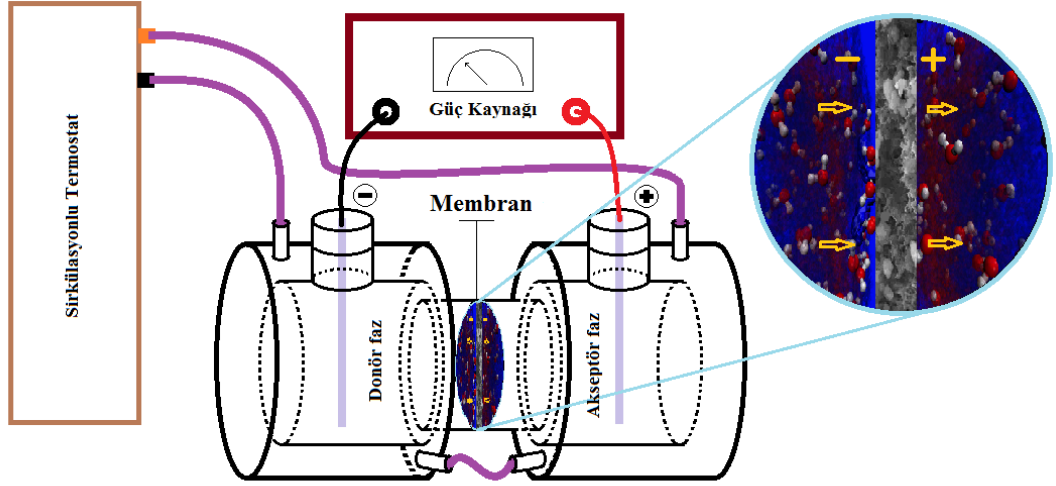
0,3 g (0,47 mmol) 25,27-dihidroksi-26,28-di-(2-bromoetiloksi)kaliks[4]aren bileşiği 20 mL DMF'de çözüldü. Üzerine 0,16 g (1,17 mmol) K_2CO_3 eklendi. Az miktardaki DMF'de çözülmüş 0,114 g (0,94 mmol) 4-aminobenzil amin N_2 gazı altında damla damlakarışımına ilave edildi ve reaksiyona oda sıcaklığında 48 saat devam edildi. Reaksiyon sonunda karışım süzüldü, su ile çöktürüldü, kurutuldu. Elde edilen katı 10 mL kloroform ile çözüldü ve % 5'lik hazırlanan HCl çözeltisi (3x10 mL) ile ekstraksiyonu yapıldı. Daha sonra $MgSO_4$ ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform evaporatör ile uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen katı DMF/su ile kristallendirilerek 25,27-dihidroksi-26,28-bis-[2-(4'-aminobenzil)imino]etiloksi kaliks[4]aren bileşiği sentezlendi (Şekil 6.4). E.n.: 184-186 °C.



Şekil 6. 4: 25,27-dihidroksi-26,28-bis-2-[(4'-aminobenzil)imino] etiloksi kaliks[4]aren bileşiği.

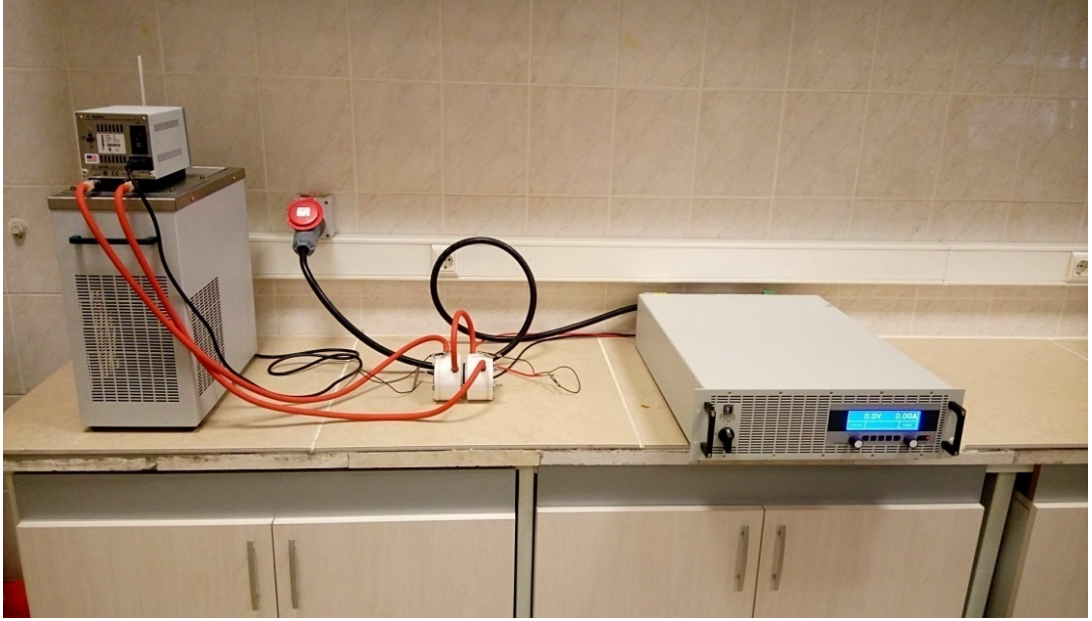
6.6 Deneysel Düzenek

EME/PIM deneylerinde Şekil 6.5'te şematize edildiği gibi iki bölmeden oluşan teflondan yapılmış difüzyon hücreleri kullanılmıştır. Difüzyon hücrelerinin her birinin iç hacmi 45 mL'dir. Polimer içerikli membran, bu iki difüzyon bölmesi arasına yerleştirilmiştir. Hücrelerle polimerik membran arasındaki sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasına lastik yerleştirilmiş ve contalarla sıkıştırılmıştır. Difüzyon hücrelerinin çevresinde sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla hücrelere mantolama yapılmıştır. Bu sayede transport çalışmalarında gerçekleştirilecek sıcaklık artışlarının önüne geçilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 6. 5: EME/PIM deneylerinin şematik gösterimi.

Bölmelerden (donör faz) birinde hedef analiti içeren ($K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de) besleme çözeltisi bulunurken diğer bölmede ise hedef analitin taşınacağı sıyrılma çözeltisi (akseptör faz) bulunmaktadır. Sıyrılma (akseptör) fazında pH'ı optimum şartlara göre ayarlanmış CH_3COONH_4/CH_3COOH çözeltisi yer almaktadır. Gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmada Elektro-Atomatik PS 91000 3U 3HE 10000 W (Viarsen Deutschland) marka güç kaynağı kullanılmıştır. Tayin ettiğimiz bileşiğin türüne göre platin elektrotun biri numune çözeltisine, diğer platin elektrot ise alıcı çözeltisine daldırılmıştır. Kullandığımız deneysel düzenekte Cr(VI)'nın ekstraksiyonu için, katot uç donör faza, anot uç ise akseptör faza yerleştirilmiştir. Ayrıca her iki fazdaki (donör ve akseptör) pH kontrol edilmiş ve analitlerin yüklü olduğundan emin olunmuştur. EME'de transport prosesi numune ve alıcı fazdaki potansiyel farka bağlı olduğundan her iki fazda kullanılacak olan çözeltilerdeki elektron hareketliliğini sağlamak amacıyla analitlerin yüklü (iyonik) olması gerekmektedir. Aşağıda Şekil 6.6'da ise deneysel çalışmalarda kullandığımız düzenek yer almaktadır.



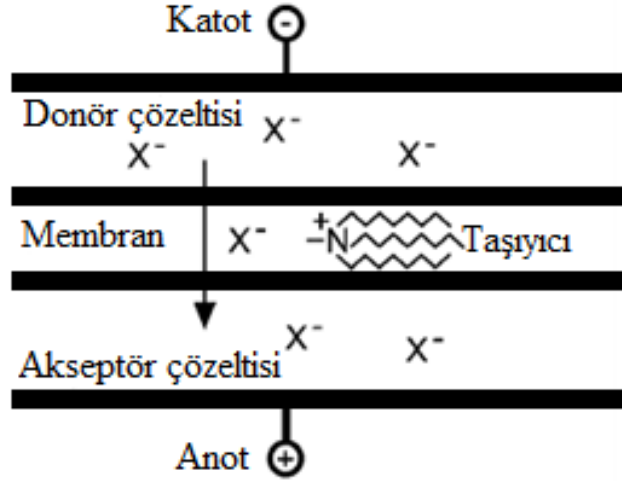
Şekil 6. 6: EME/PIM transport deneylerinde kullanılan deneysel düzenek.

6.7 PIM ve EME/PIM Transport Deneyleri

Difüzyon kontrollü PIM prosesi ile gerçekleştirilen Cr(VI) metal katyonunun transportunda iki difüzyon hücresinin arasına sentezlenip hazırlanan polimer içerikli membran yerleştirilir ve membranın hem kaymasını hem de hücrelerde bulunan çözeltilerden oluşabilecek olan sızıntıları önlemek amacıyla membran difüzyon hücresinin arasına bir conta ile sabitlenmektedir. Donör faz olarak adlandırılan difüzyon hücresinin sol tarafına hedef analiti içeren yani 0,1 M HCl'de $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi konulur. Akseptör faz olan sağ tarafa ise pH 5'e ayarlanmış asetik asit/amonyum asetat tampon çözeltisi konulmaktadır. Her iki hücredeki çözeltiler difüzyon prosesi boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Deneylerin sabit sıcaklıkta gerçekleşmesi için düzenekte termostatlı ve sirkülasyonlu bir su banyosu kullanılmıştır. Transport işlemi boyunca her iki fazdan belli zaman aralıklarında alınan numuneler Cr(VI)'nın spektroskopik tayini için cam tüplerde saklanmıştır.

EME/PIM yoluyla gerçekleştirilen yöntemde ise; donör ve akseptör fazda bulunan çözeltilerin türü değiştirilmeyip Cr(VI)'nın hem difüzyon kontrollü hem de elektrokinetik yolla gerçekleşen transportu için her iki faz çözeltisine platin tel yerleştirilmektedir. Şekil 6.7'de de görüldüğü gibi iyonik türlerin elektrokinetiksel göçünü sağlamak amacı ile kullanılan güç kaynağının katot ucu donör faz çözeltisine

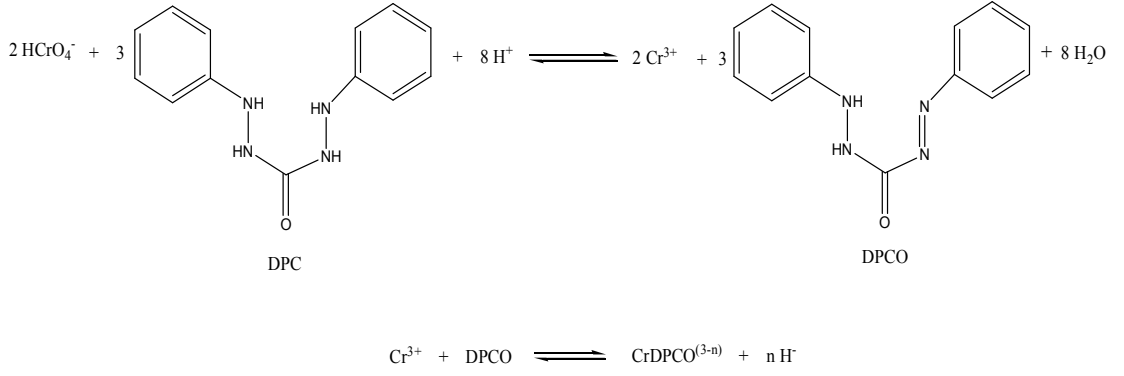
anot ucu ise akseptör faz çözeltisine konulur ve her iki uca Pt tel tutturulur. Yine belli zaman aralıklarında her iki fazdan da eşit miktarda numuneler alınarak Cr(VI)'nın spektroskopik tayini için cam tüplerde saklanmıştır.



Şekil 6. 7: EME/PIM prosesi boyunca anyonik türlerin elektrokinetik olarak transportu.

6.8 Alınan Numunelerin Analizi

Hem PIM hem de EME/PIM deneylerinde Cr(VI)'nın donör ve akseptör fazlarda zamana bağlı olarak değişiklik gösteren miktarının tayini için spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. 1,5-difenil karbazit (DPC) ile Cr(VI)'nın asidik ortamda oluşturduğu renkli kompleksin 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyona dayanarak UV-Vis spektrofotometresi ile donör ve akseptör fazların derişimleri tayin edilmiştir (Kaya ve diğ. 2016) (Şekil 6.8). Donör ve akseptör fazlarındaki Cr(VI)'nın derişimini tayin edebilmek amacıyla 1,5-DPC ile Cr(VI)'nın asidik ortamda 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu renkli kompleksin absorbansları UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Bu amaçla hem PIM hem de EME/PIM transport deneyleri boyunca belli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin 0,5 mL'sine 4 mL H₂SO₄ ve 0,5 mL 1,5 difenil karbazit ilave edilerek 15 dk beklendikten sonra oluşan renkli kompleksin UV-Vis spektrofotometresinde absorbansları okunmuştur.

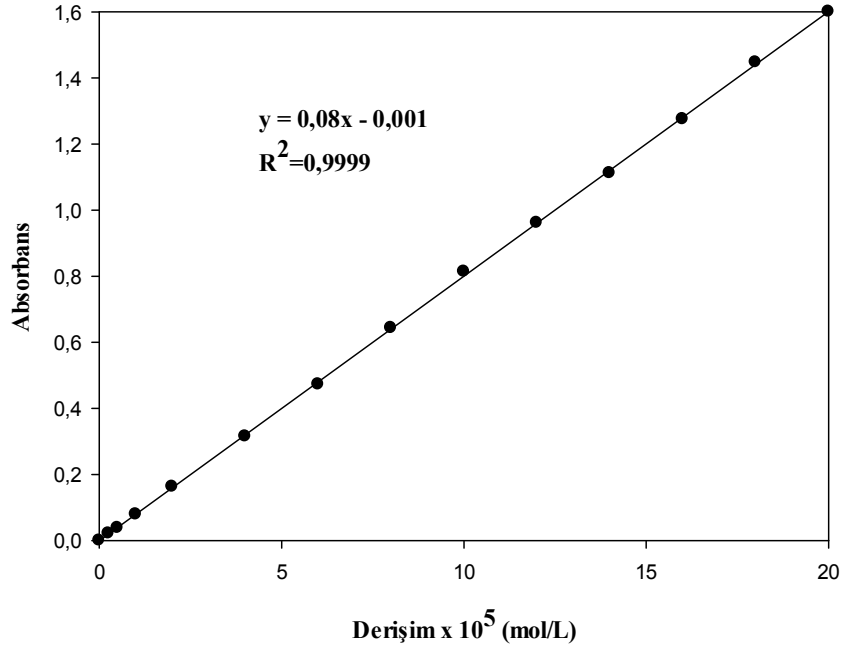


Şekil 6. 8: Asidik ortamdaki Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon.

PIM ve EME/PIM transport prosesinde, donör ve akseptör faz numunelerinin asidik ortamda 1,5-difenil karbazitle yaptığı kompleksin absorptans değerlerine geçmeden önce bu renkli komplekse ait kalibrasyon grafiğini oluşturmak için asidik ortamda farklı dikromat konsantrasyonlarında 1,5-difenil karbazit ile oluşturulan kompleksin maksimum dalga boyu olan 540 nm’de absorptansları okunup hazırlanan farklı dikromat konsantrasyonları ile ölçülen absorptans değerleri Tablo 6.1’de verilmektedir.

Tablo 6. 1: Farklı konsantrasyonlardaki potasyum dikromat çözeltilerinin absorptans değerleri.

<i>Konsantrasyon x 10⁻⁵ (mol/L)</i>	<i>Absorptans</i>
0	0
0,25	0,021
0,5	0,038
1	0,079
2	0,163
4	0,315
6	0,472
8	0,643
10	0,814
12	0,961
14	1,112
16	1,275
18	1,447
20	1,600



Şekil 6. 9: Farklı konsantrasyonlardaki $K_2Cr_2O_7$ (0,1 M HCl'de) çözeltisinin Absorbans-Derişim grafiği.

Şekil 6.9'da kompleksometrik yöntemle spektrofotometrik olarak Cr(VI) metal katyonunun tayinine ait kalibrasyon grafiği yer almaktadır. Dikromat iyonunun taşınımı için gerçekleştirilen PIM ve EME/PIM deneylerinde belirli zaman aralıklarında her iki fazdan alınan numunelerin absorbans değerleri, kalibrasyon grafiğinden bulunan $y = 0,08 \cdot 10^5 x - 0,001$ denkleminde y yerine yazılarak donör ve akseptör fazların çeşitli zaman aralıklarındaki konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. Taşıyıcı olarak Ligand 1'in kullanıldığı optimum şartlarda PIM'de gerçekleştirilen difüzyon temelli deneylerde belirli zaman aralıklarında ölçülen donör ve akseptör fazlarının absorbans değerlerinden Cr(VI)'nın konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır (Tablo 6.2).

Tablo 6. 2:Farklı zamanlardaki donör ve akseptör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonları.

Zaman (dk)	A _d	A _a	C _d x 10 ⁵ (mol/L)	C _a x 10 ⁵ (mol/L)
0	1,600	0	19,98	0,00
60	1,106	0,365	13,81	4,56
120	0,716	0,848	8,94	10,59
180	0,467	1,071	5,83	13,38
240	0,240	1,294	2,99	16,16
300	0,116	1,436	1,44	17,95
360	0,048	1,481	0,59	18,50
420	0,014	1,498	0,16	18,72
480	0,007	1,568	0,08	19,58

PIM'de transport kinetiği, 1. mertebeden reaksiyon kinetiği ile tanımlanmaktadır (Onaç ve diğ. 2013, Danesi, 1984).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad 6.1$$

C, t anında donör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonu, C₀ donör fazdaki başlangıç derişimi, k hız sabiti (s⁻¹) ve t ise transport süresidir. ln (C/C₀) ye karşı t grafiğinin eğiminden k hız sabiti değerleri hesaplanır. Aşağıda optimum şartlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen veriler için örnek bir hesaplama verilmektedir. ln(C/C₀)'ye karşı t grafiğinin eğimi lineer olup bulunan hız sabiti değeri k; aşağıdaki bağıntı uyarınca P geçirgenlik katsayısı değerinin bulunmasında kullanılmıştır.

$$P = -\frac{V}{A}k \quad 6.2$$

Burada V donör fazın hacmi, A ise membranın yüzey alanıdır. Başlangıç akış hızı (J) aşağıdaki bağıntı kullanılarak bulunmuştur.

$$J = P.C \quad 6.3$$

Yukarıdaki Eşitlikte geçirgenlik katsayısı (P) yerine Eşitlik 6.3 yazıldığında aşağıdaki Eşitlik elde edilmektedir.

$$J(\text{mol} / \text{cm}^2 \text{ s}) = \frac{V}{A} \times \frac{dC}{dt} \quad 6.4$$

Donör fazdan taşınan Cr(VI) nın verimliliğini hesaplamak için geri dönüşüm faktörü olan (RF) Eşitlik (6.5)'den hesaplanır (Onac 2013, Danesi ve diğ. 1984).

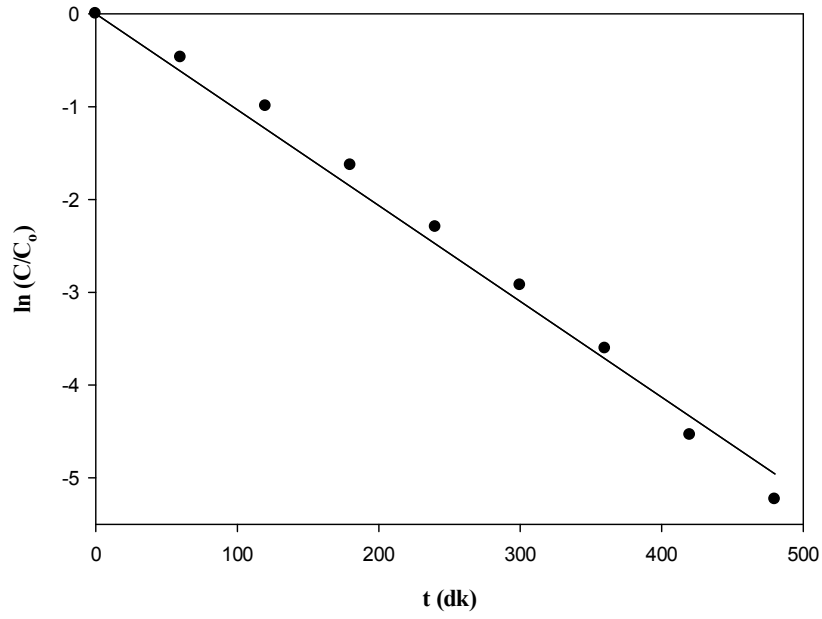
$$RF = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100\% \quad 6.5$$

Donör faz 0,1 M HCl'de hazırlanmış 2×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, membran bileşimi 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,6 M Ligand 1 taşıyıcısı, akseptör faz: asetik asit/amonyum asetat pH 5 tamponu, karıştırma hızının 500 rpm olduğu optimum olarak belirlediğimiz şartlar için yaptığımız bir örnek hesaplama Tablo 6.10'da yer almaktadır. Bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanmış olup elde edilen verilerin değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı kullanılmıştır.

Tablo 6. 3: $\ln(C/C_0)$ - t grafiği verileri.

t (dk)	C / C ₀	ln C / C ₀
0	0	0
60	0,625	-0,4693
120	0,370	-0,9941
180	0,196	-1,6314
240	0,100	-2,2971
300	0,054	-2,9242
360	0,027	-3,6066
420	0,011	-4,5387
480	0,005	-5,2320

Tablo 6.3'da verilen verilere bağlı olarak, yukarıda verilen Eşitlik (6.1) kullanılarak çizilen $\ln(C/C_0)$ – t grafiği Şekil 6.10'da yer almaktadır.



Şekil 6. 10: $\ln(C/C_0)$ - t grafiği.

$\ln(C/C_0)$ - t grafiğinin eğiminden bulunan hız sabiti k ile geçirgenlik (P), akı (J) ve % geri kazanım (RF) kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Optimum şartlardaki PIM deneylerinden Ligand 1 taşıyıcısı için aşağıda yer alan Tablo 6.4'te hesaplanan sonuçlar yer almaktadır.

Tablo 6. 4: Optimum şartlardan elde edilen kinetik veriler.

	Taşıyıcı Derişimi (M)	$k \times 10^4$ (s)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
Ligand 1	0,6	1,983	9,828	1,966	99,563

Donor faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M Ligand 1 nolu taşıyıcı, akseptör faz: 1 M asetik asit/amonyum asetat pH 5 tamponu, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Gerçekleştirdiğimiz tez çalışması dört aşamadan oluşmaktadır. Çalışmamızın ilk aşamasında PIM ve EME/PIM çalışmalarında taşıyıcı olarak kullandığımız kaliks[4]aren türevleri olan Ligand 1 ve Ligand 2 maddelerin sentez çalışmaları yer almaktadır. İkinci aşamada sentezlenen her iki taşıyıcı madde ile difüzyon kontrollü PIM çalışmaları gerçekleştirilmiş ve her iki taşıyıcı ligand etkili bir transport gerçekleştirdiği görülmüştür. Çalışmamızın üçüncü aşamasında ise yine her iki taşıyıcı ile polimer içerikli membranla elektromembran ekstraksiyonu (EME/PIM) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmamızın son aşamasında PIM ve EME/PIM'den elde edilen kinetik verilerin kıyaslanması ve her iki yöntemde de kullanılan polimerik membrana ait yüzey karakterizasyon işlemleri yer almaktadır. PIM ve EME/PIM çalışmalarında Cr(VI) metal katyonunun taşınımı için taşıyıcı olarak kullanılan her iki ligand için de (Ligand 1 ve Ligand 2) aşağıda belirtilen deneysel parametrelerde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

PIM'de Cr(VI) transport deneylerinde gerçekleştirilen parametreler;

- Membran Kompozit Bileşiminin Etkisi
- Taşıyıcı Derişiminin Etkisi
- Plastikleştirici Türü Etkisi
- Karıştırma Hızı Etkisi
- Donör Faz Asit Türü Etkisi
- Donör Faz Dikromat Derişiminin Etkisi
- Akseptör Faz pH'sının Etkisi
- Membran Kararlılığı
- Sıcaklığın Etkisi

EME/PIM'de Cr(VI) transport deneylerinde gerçekleştirilen parametreler;

- EME'de Akseptör faz pH Etkisi
- Elektrik Akımı Etkisi
- Elektriksel Potansiyel Etkisi
- EME'de Membran Kararlılığı Etkisi
- EME'de Platin Tel Kalınlığı

- Yüzey Morfolojisi
- Seçicilik

PIM ve EME/PIM transport deneylerinden elde edilen veriler sonucunda her bir deneysel parametre için Fick'in 1. kanununa göre akış hızı (J) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar birbiriyle kıyaslanmış ve Danesi kütle transfer modeline göre geçirgenlik katsayısı değerleri (P) ve % geri kazanım (%RF) değerleri hesaplanmıştır.

7.1 Polimerik Membran Kompozit Bileşenin Belirlenmesi

Polimerik membran kompozitinin en iyi şekilde ve uygun oranlarda hazırlanması optimum membran bileşimine dahası iyi bir transport verimine etki etmektedir. Membranın yapısında bulunan üç temel bileşenin; polimer destek maddesi, plastikleştirici ve taşıyıcının miktarları bağıl olarak değiştirilerek en verimli membran sentezi elde edilmeye çalışılmıştır. Polimer içerikli membranların üç temel bileşeninden biri olan temel polimer ya da polimer destek maddeleri membranların omurgasını oluşturmaktadır. Membranların ana bileşeni olan polimerik destek maddeleri membrana mekaniksel mukavemet sağlamaktadırlar. PVC ve CTA polimerleri PIM çalışmalarında oldukça yaygın olarak kullanılan destek maddeleridir. Oldukça yaygın bir kullanım alanı bulmalarındaki en büyük faktör membrana yüksek mekanik mukavemet sağlamaları ve birçok taşıyıcı, plastikleştirici ve modifiye edici malzemeler ile uyumlu olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yaygın olarak kullanılan iki destek polimer maddesinden biri olan CTA, kendisine kristal yapıyı kazandıran yüksek hidrojen bağlarını oluşturabilme yeteneğine sahip, asetil grupları olan ve bir dizi hidroksil grubu içeren polar bir polimerdir. CTA'nın polaritesi ve kristal yapısı, onu özellikle polar taşıyıcı moleküllerle kullanıldığında oldukça uyumlu hale getirmektedir. PVC'nin yapısında bulunan C-Cl fonksiyonel grupları yapıyı polar yapmakta ve spesifik olmayan molekül içi dağılım kuvvetleri etkileşimlerinde ise baskın bir yapı ortaya çıkmaktadır. Bunların sonucunda da PVC az miktarda kristallik gösteren amorf bir yapıya sahip olur. CTA'nın yüksek hidrojen bağı oluşturabilme yeteneği yapısındaki asetil grupları ve hidroksil grupları olması

bu destek maddesini çalışmamızda temel polimer maddesi olarak tercih etmemizin sebebidir.

Membran yapısının bir diğer bileşeni olan taşıyıcı, transport prosesinde hedef analitlerin ekstraksiyonundan sorumlu olup kompleks yapıcı veya iyon değiştirici maddelerdir. Membran boyunca gerçekleşen transport olayında taşınım, donör fazdan ekstrakte olan türler ile taşıyıcı madde arasındaki kompleksin veya iyon çiftinin konsantrasyon gradienti tarafından gerçekleşmektedir. Bu noktada hedef analitle uygun kompleksi veya iyon çiftini oluşturabilecek taşıyıcı seçiminin gerçekleştirilmesi oldukça önemlidir. Şimdiye kadar bazik, asidik ve şelatlayıcı, nötr veya çözücü ve makrosiklik ve makromoleküler gibi taşıyıcılar birçok PIM çalışmalarında başarıyla kullanılmışlardır. Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıların kullanımıyla oldukça fazla PIM çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu taşıyıcılarla çalışmanın temel nedeni, metal iyonlarına karşı yüksek kompleks seçiciliklerinin olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca sentez işlemlerinin araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmesi yani ticari olarak temin edilmemeleri nedeniyle yapıları istenildiği şekilde hedef metal iyonuna uyarlanabilmektedir ve sulu çözeltilerde düşük çözünürlük sergilemektedirler. Bu da membran fazdaki taşıyıcının donör ve akseptör fazlara doğru olabilecek sızıntı problemlerinin önüne geçmektedir. Ayrıca, polimerik membranın sentezlenmesinde diğer taşıyıcılara kıyasla daha az miktarda taşıyıcı kullanıldığı için bu durum makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıları endüstriyel uygulamalar için daha uygun ve cazip bir hale getirmesinden dolayı yoğun ilgi görmesine neden olmaktadır. Tüm bu değerlendirmeler göz önünde bulundurulduğunda, gerçekleştirdiğimiz tez çalışmamızda taşıyıcı madde olarak kaliks[4]aren türevi taşıyıcıları kullanılmıştır. Aşağıda sunulan Tablo 7.1 ve 7.2'de taşıyıcı olarak kullandığımız her iki ligand için plastikleştirici (2-NPOE) miktarına karşılık elde edilen kinetik veriler yer almaktadır. Tablo 7.1 ve 7.2'de yer alan kinetik veriler doğrultusunda en uygun membran bileşen oranının 2 mL 2-NPOE/1 g CTA kullanıldığında elde edildiği deney sonuçlarının maksimum olduğu açıkça ortadadır.

Polimerik membran bileşimini belirlemede özellikle kullanılan plastikleştirici miktarı üzerinde bu kadar önemle durulmasındaki sebep plastikleştirici içermeyen membran yapısının normalde sert ve kırılğan olmasından kaynaklanmaktadır (bazı

özel taşıyıcılar hariç). Esasen çok düşük konsantrasyonlarda plastikleştirici kullanıldığında bile kırılğan membranlar elde edildiğinden plastikleştiricinin konsantrasyonu oldukça önemlidir. Bu duruma antiplastikleştirme etkisi denmekte ve gerekli minimum plastikleştirici konsantrasyonu, kullanılan plastikleştirici türüne ve temel destek polimerine bağlıdır. Fakat plastikleştiricinin yüksek konsantrasyonu ise istenmeyen bir durumdur. Plastikleştirici konsantrasyonu çok yüksekse, aşırı plastikleştirici PIM yüzeyine akabilir ve oluşan ince film membran boyunca taşınmayı engelleyebilmektedir. Ayrıca, bu PIM'ler normalde mekanik olarak zayıf olup ve kullanımları da güçtür. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz deneylerde kullandığımız plastikleştiricinin uygun konsantrasyonun tayin edilmesine membranın mekaniksel kararlılığı için özellikle ele alınıp incelenen bir durumdur.

Deney çalışma şartlarımız donör faz: 0,1 M HCl'de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,6 M Ligand 1 taşıyıcısı, akseptör faz: asetik asit/amonyum asetat pH 5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır. Bu yapılan deneyler sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu yani transport olayının en iyi gerçekleştirildiği kompozit bileşeni 2 mL 2-NPOE/1 g CTA olarak tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra gerçekleştirilecek olan çalışmalarımızda maksimum transport elde ettiğimiz bu oran (2 mL 2-NPOE/1 g CTA) sabit alınmıştır. Şekil 7.1'de Ligand 1 için en yüksek hız sabiti ve geçirgenlik değerlerine 2 mL/g plastikleştirici kullanıldığında elde edildiği açıkça ortadadır.

Tablo 7. 1: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki Ligand 1 taşıyıcısı için kinetik veriler.

	2-NPOE miktarı (2-NPOE/1 g CTA) (mL)	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	1,50	1,241	6,150	1,230	97,813
	1,75	1,329	6,586	1,317	97,250
	2,00	1,983	9,828	1,966	99,563
	2,25	1,300	6,443	1,289	99,556
	2,50	1,120	5,551	1,110	95,938

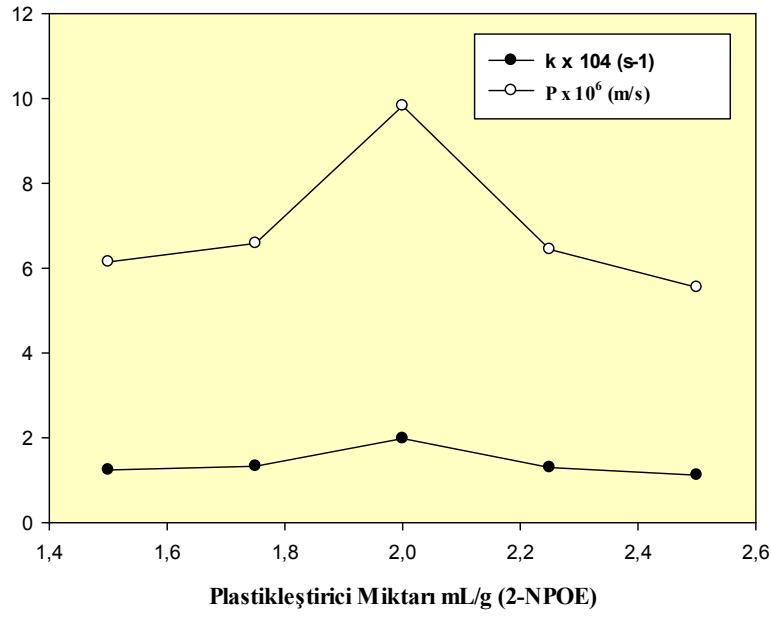
Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 480 dk.

Tablo 7. 2: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki Ligand 2 taşıyıcısı için kinetik veriler.

	2-NPOE miktarı (2-NPOE/1 g CTA) (mL)	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 2	1,50	0,755	3,741	0,748	91,438
	1,75	0,835	4,140	0,828	93,875
	2,00	1,362	6,751	1,350	98,938
	2,25	1,164	5,771	1,154	97,875
	2,50	1,017	5,040	1,008	92,248

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk.

Yukarıdaki tabloda yer alan kinetik veriler değerlendirildiğinde en verimli kompozit bileşen oranının 2 mL 2-NPOE/1 g CTA kullanıldığında elde edildiği deney sonuçlarının maksimum olduğundan anlaşılmaktadır. Deney çalışma şartlarımız donör faz: 0,1 M HCl de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,8 M Ligand 2 taşıyıcısı, akseptör faz: asetik asit/amonyum asetat pH 5,5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır. Bu yapılan deneyler sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu yani transport olayının en iyi gerçekleştirildiği kompozit bileşeni 2 mL 2-NPOE/1 g CTA olarak tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra gerçekleştirilecek olan çalışmalarımızda maksimum transport elde ettiğimiz bu oran (2 mL 2-NPOE/1 g CTA) sabit alınmıştır.



Şekil 7. 1: Ligand 1 taşıyıcısı için k (s⁻¹) – P (m/s) karşı plastikleştirici miktarı (mL) grafiği.

7.2 Membran Yapısında Optimum Taşıyıcı Miktarının Belirlenmesi

Polimerik membranda; membran bileşiminde transport olayından sorumlu olan taşıyıcıdan bahsederken membranın morfolojik yapısıyla ilişkilendirilmesi gerektiği dikkate alınmalıdır. PIM'de taşımının çok daha ince membranlar hazırlanmasıyla daha da geliştirilebileceği gerçeğinden yola çıkarak, PIM'lerin daha fazla rekabetçi transport oranları sunma potansiyelleri vardır ve bu sebeple PIM'de taşıma, membran morfolojisinden büyük ölçüde etkilenmektedir. PIM'de maksimum transport hızına ulaşabilecek optimum plastikleştirici konsantrasyonu mevcut olduğu gibi muhtelif makrosiklik taşıyıcılar yani taşıyıcı konsantrasyonu için de maksimum bir miktar olduğuna dair gözlemler bildirilmektedir (Gherrou ve diğ. 2005, Gherrou ve diğ. 2004, Arous ve diğ. 2004, Lee ve diğ. 2001). Ve bu durum taşıyıcının, muhtemelen yüksek hidrofobiklik ve kristalleştirme kapasitesine bağlıdır. PIM'le ilgili gerçekleştirilen çalışmalarda yüzey topografik görüntülerde polimerik membrana makrosiklik taşıyıcıların ilavesi, PIM'in homojen olan yapısını birbirinden ayıran ayrı katmanlara sahip ince bir filmle sonuçlanmaktadır. Taç eterin yüksek konsantrasyonlarında çok katmanlı tabakaların oluşumunun, düşük metal iyonu transportunu gözlemleyen araştırmacılar tarafından da membran morfolojisi ile

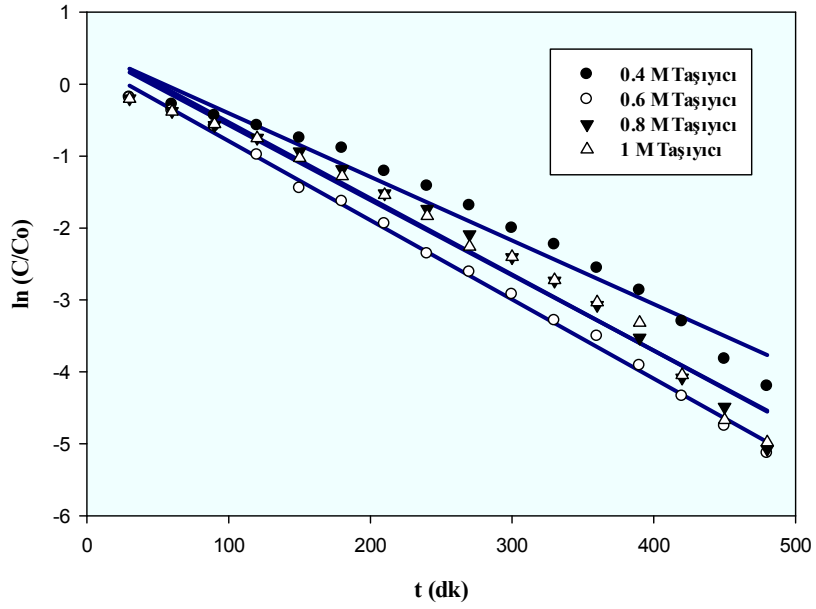
ilişkili olduğu belirtilmektedir (Gherrou ve diğ. 2005, Gherrou ve diğ. 2004, Arous ve diğ. 2004). Yüksek taç eter taşıyıcısı konsantrasyonu, belirgin bir şekilde ayrı tabakalarla kristalize olmuş ince bir film karakterizasyonu ile sonuçlanmakta ve bu morfolik yapı da PIM'lerde transport için olumsuz bir durum oluşturmaktadır. Bu olumsuz etki, membran polimer matriksi içindeki taşıyıcıların düzgün olmayan (farklı) dağılımlarına dayandırılmaktadır. PIM'de membranın tamamı yani tüm yüzeyi transport prosesinden sorumludur. Membran matriksi içerisindeki düzgün olmayan taşıyıcı dağılımı ve taç eterlerin yüksek derecede olan kristalleşmeleri verimli bir transporta engel olmakta ve elde edilen kinetik veriler de bu durumun doğruluğunu ortaya koymaktadır.

Tez çalışmamızda optimum taşıyıcı konsantrasyonunu belirlemek amacıyla Ligand 1 taşıyıcı madde için 0,40 M, 0,60 M, 0,80 M ve 1 M'lık, Ligand 2 taşıyıcı madde için ise 0,20 M, 0,40 M, 0,60 M, 0,80 M ve 1 M'lık konsantrasyonlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Ligand 1 taşıyıcısı için deneylerimizde kullandığımız diğer şartlar için donör faz; 0,1 M HCl'de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,40 M-1 M Ligand 1 nolu taşıyıcı, akseptör faz asetik asit/amonyum asetat pH 5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır. Bu yapılan deneyler sonucunda Ligand 1 taşıyıcısı için akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu deneysel sonuçların 0,6 M taşıyıcı kullanıldığında gözlemlendiği tespit edilmiştir. Çalışmalarımızın devamında maksimum verim elde ettiğimiz Ligand 1 taşıyıcısının 0,6 M derişimi optimum olarak kullanılmıştır. Aşağıda sunulan Şekil 7.2 ve Tablo 7.3'den optimum durum net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca Şekil 7.2'de çizilen (%)RF-t grafiğinden de görüldüğü gibi 0,6 M taşıyıcı derişimi kullanıldığında %99,563 oranında Cr(VI)'nın geri kazanımı sağlanmıştır.

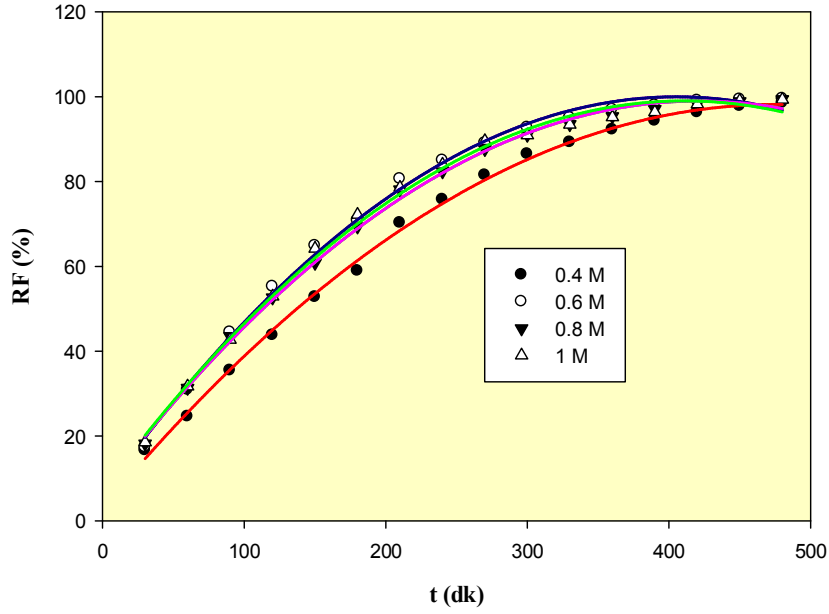
Tablo 7. 3:Ligand 1 taşıyıcı maddesinin farklı konsantrasyonlarının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Taşıyıcı Derişimi (M)	$k \times 10^4$ (s ⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
Ligand 1	0,40	1,539	7,627	1,525	99,500
	0,60	1,983	9,828	1,966	99,563
	0,80	1,764	8,742	1,748	99,375
	1	1,752	8,683	1,737	99,313

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, membran kompozisyonu 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, Ligand 1 taşıyıcısının farklı derişimleri, Sıcaklık 298K, transport süresi 480 dk.



Şekil 7. 2: Ligand 1 taşıyıcısının farklı derişimlerinin kullanıldığı $\ln C/C_0 - t$ grafiği.



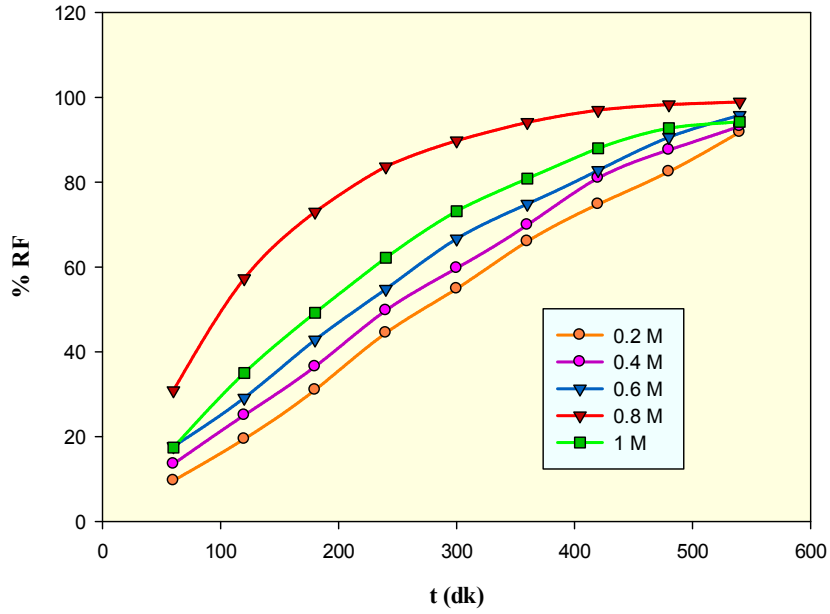
Şekil 7.3: Ligand 1 taşıyıcısının farklı derişimlerinin kullanıldığı %RF - t grafiği.

Ligand 2 taşıyıcı madde için ise deneysel şartlarımız donör faz; 0,1 M HCl'de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, membran bileşimi 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,20 M-1 M Ligand 2 taşıyıcısı, akseptör faz 1 M asetik asit/amonyum asetat pH 5,5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu deneysel sonuçların 0,8 M taşıyıcı kullanıldığında gözlemlendiği tespit edilmiştir. Çalışmalarımızın devamında maksimum verim elde ettiğimiz 0,8 M Ligand 2 taşıyıcı derişimi optimum olarak kullanılmıştır. Aşağıda verilen Tablo 7.4'den dedurum net bir şekilde görülmektedir.

Tablo 7. 4: Ligand 2 taşıyıcı maddesinin farklı konsantrasyonlarının Cr(VI) transportuna etkisi.

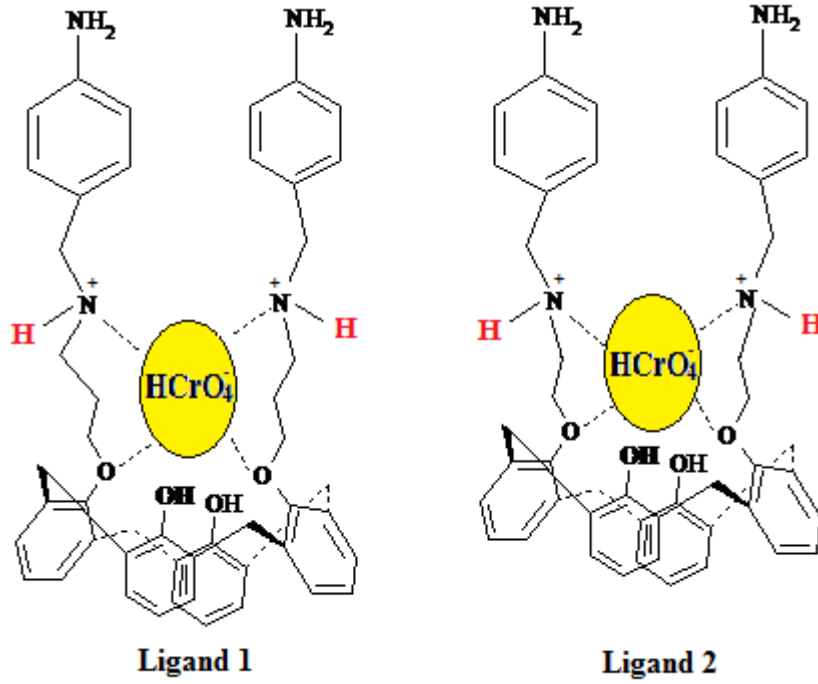
	Taşıyıcı Derişimi (M)	$k \times 10^4$ (s ⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
Ligand 2	0,20	0,610	3,024	0,605	91,813
	0,40	0,638	3,164	0,633	93,188
	0,60	0,707	3,505	0,701	95,813
	0,80	1,362	6,751	1,350	98,938
	1	0,792	3,926	0,785	94,250

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, membran kompozisyonu 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, Ligand 2 taşıyıcısının farklı derişimleri, Sıcaklık 298 K, transport süresi 540 dk.



Şekil 7. 4: Ligand 2 taşıyıcısı maddesi için %RF - t grafiği.

Tablo 7.3 ile 7.4 ve Şekil 7.3 ile 7.4'deki veriler birbiri ile kıyaslanıp incelendiğinde benzer moleküler yapıda olan Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcı maddelerin optimum kinetik değerlerinin farklı konsantrasyonlarda ve farklı transport sürelerinde elde edilmesi hiç de şaşırtıcı değildir. Ligand 1 taşıyıcı maddesinin daha büyük bir hacime sahip olması nedeniyle transportu gerçekleştirilen HCrO_4^- anyonu membran arayüzeyinde taşıyıcı madde ile geçici kompleks oluştururken kendisine Ligand 2 taşıyıcısına kıyasla daha rahat bir yer bulabilmiştir. Ligand 2 taşıyıcı madde ile gerçekleştirilen transport sürelerinin diğer taşıyıcıya kıyasla daha kısa sürede olmasının nedeninin temelinde de bu vardır. Şekil 7.5'de Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcılarının membran sulu faz arayüzeyinde kromat anyonu ile yaptığı geçici komplekse ait yapı yer almaktadır.



Şekil 7. 5: Taşıyıcı olarak kullanılan Ligand 1 ile Ligand 2'nin kromat anyonu ile yaptığı kompleksin muhtemel yapısı.

7.3 Polimerik Membran Yapısında Plastikleştirici Türü ve Transport Prosesine Olan Etkisi

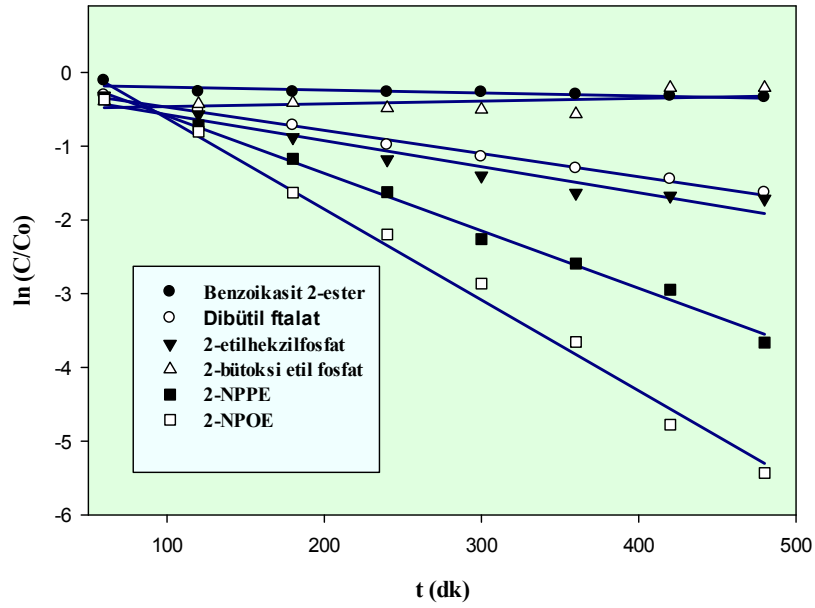
Polimerik membran yapısının bir diğer ana bileşeni olan plastikleştiricinin fizikokimyasal özellikleri, membran yapısındaki diğer bileşenlerle uyumluluğu ve membran boyuncaki akı değerlerine olan etkisi transport prosesi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Polimer destek maddesindeki polimer zincirleri, zayıf ve belirsiz olan van der Waals kuvvetleri ve bunlardan daha kuvvetli olan polar etkileşimlerin etkisi altındadır ve üç boyutlu (3D) katı bir membran yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Böyle bir yapı, polimere giren türler için çok zayıf difüzyon akıları oluşturmaktadır. Sonuç olarak, polimer zincirleri arasına nüfuz etmek ve molekül içi kuvvetleri azaltmak için PIM bileşimine bir plastikleştiricinin ilave edilmesi gerekmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında olan polimer katı ve camsı bir yapıdadır ve polimer zincirleri kendi konformasyonlarını değiştiremezler. Bu durum, membranlardaki metal iyonun taşınması için oldukça elverişsizdir. Plastikleştiricinin ilavesiyle polimer destek maddesindeki camsı geçiş sıcaklığında (T_g) azalma ve

bunun sonucu olarakta membran esnekliğinde bir artış olmaktadır. PIM çalışmalarında en yaygın kullanılan plastikleştiriciler 2-nitrofeniloktil eter (2-NPOE) ve 2-nitrofenilpentil eter (2-NPPE)'dir. Deneysel çalışmalarda polimer destek maddesi olarak kullandığımız CTA, yüksek hidrojen bağlarını oluşturabilme yeteneğine sahip, asetil grupları olan ve bir dizi hidroksil grubu içeren polar bir polimerdir. Kullanılacak olan plastikleştiricinin bir veya daha fazla polar grup içermesi polimer destek maddesinin polar gruplarını nötürleştirecek ve destek maddesi ile plastikleştiriciyi oldukça uyumlu hale getirecektir. Çalışmamızda CTA dışında daha uzun bir alkil zincirli polimer destek maddesi kullanıldığında durum plastikleştiricinin daha yüksek hidrofobikliği ve viskozitesi ile sonuçlanacaktır. Bu nedenle, ilk olarak PIM'deki akı değerlerini ilişkilendirilmeye çalışılırken kullanılan plastikleştiricinin dielektrik sabiti ve viskozitesi dikkate alınmalıdır. İyi bir plastikleştiricinin sahip olması gereken özellikler polimer destek maddesi ile iyi uyumluluk, düşük uçuculuk, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti düşük maliyet ve düşük toksitedir. Seçilecek olan plastikleştiricide polar grup sayısının fazla olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü polar grup sayısındaki artış genellikle viskoziteyi düşürürken hidrofobikliği arttırmaktadır, böylece plastikleştiricinin sulu faza geçerek kaybına yol açmaktadır ki bu da transport prosesinde istenmeyen bir durumdur. Daha önceki çalışmalardan da elde ettiğimiz veriler doğrultusunda ekstrakte olan türler için daha yüksek başlangıç akı değerleri genellikle PIM'ler NPOE ve NPPE gibi yüksek polarite ve düşük viskoziteli plastikleştiriciler içerdiğinde elde edilmektedir ve bu da bizi yine başlangıç akı değerlerinin, plastikleştiricinin artan dielektrik sabiti ve azalan viskozitesi ile arttığı sonucuna götürmektedir. Çalışmamızda diğer deneysel bileşenler sabit tutularak 6 farklı plastikleştirici türü ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 7.5 ve Tablo 7.6'da yer alan kinetik veriler doğrultusunda hem Ligand 1 hem de Ligand 2 maddeleri için en yüksek transport değerlerine dielektrik sabiti en yüksek ve viskozitesi en düşük olan 2-NPPE ve 2-NPOE kullanıldığında elde edilmiştir. Deneysel sürecimizde optimum şartlarda her iki taşıyıcı içinde 2-NPOE'nin tercih edilmesinin sebebi maliyetinin oldukça düşük olmasıdır. Ayrıca membran sıvı fazının dielektrik sabitinin, taşıyıcının ve polimerik destek maddesinin dielektrik sabitlerine bağlı olduğu da unutulmamalıdır. Her iki Ligand için de elde edilen kinetik datalar Şekil 7.6 ve 7.7 ile uyum içerisindedir.

Tablo 7. 5:Ligand 1 taşıyıcısı için Cr(VI) transportuna plastikleştirici türünün etkisi.

	Plastikleştirici Türü	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	Benzoikasit 2-etoksietil ester	0,065	0,322	0,064	28,687
	Dibütilftalat	0,523	2,592	0,518	80,375
	2-etilhekzil fosfat	0,587	2,909	0,582	82,000
	2-bütoksietil fosfat	0,062	0,307	0,061	18,813
	2-NPPE	1,299	6,438	1,288	97,438
	2-NPOE	1,983	9,828	1,966	99,563

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 1M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 6 farklı plastikleştirici /1 g CTA, 0.6M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 480 dk.

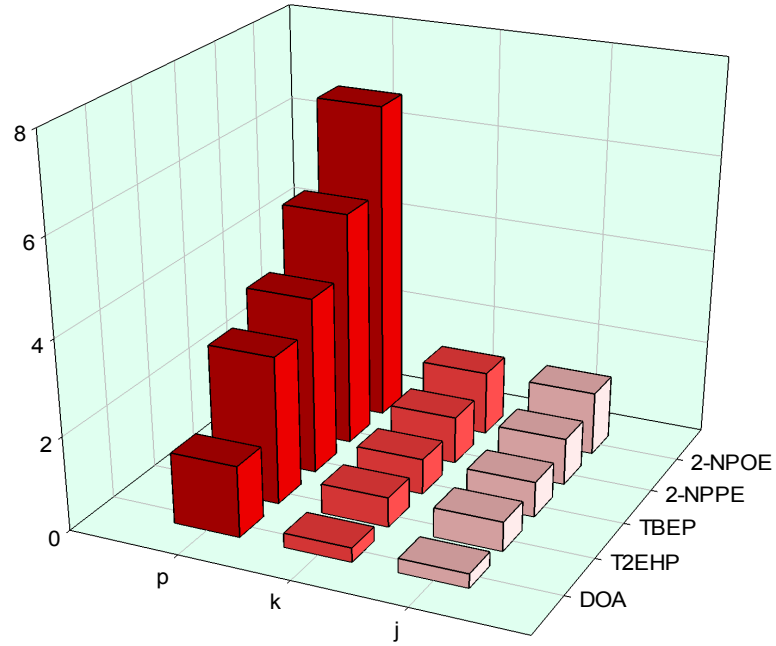


Şekil 7. 6: Ligand 1 taşıyıcısı için farklı plastikleştirici türlerinin $\ln(C/Co) - t$ (dk) grafiği.

Tablo 7. 6: Ligand 2 taşıyıcısı için Cr(VI) transportuna plastikleştirici türünün etkisi.

	Plastikleştirici Türü	$k \times 10^4$ (s)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 2	Bis 2- etilhekziladipat	0,306	1,515	0,303	62,875
	2-etilhekzil fosfat	0,634	3,141	0,628	87,688
	2-bütoksietil fosfat	0,758	3,759	0,752	90,188
	2-NPPE	1,007	4,989	0,998	96,250
	2-NPOE	1,362	6,751	1,350	98,938

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 5 farklı plastikleştirici /1 g CTA, 0.8M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk.

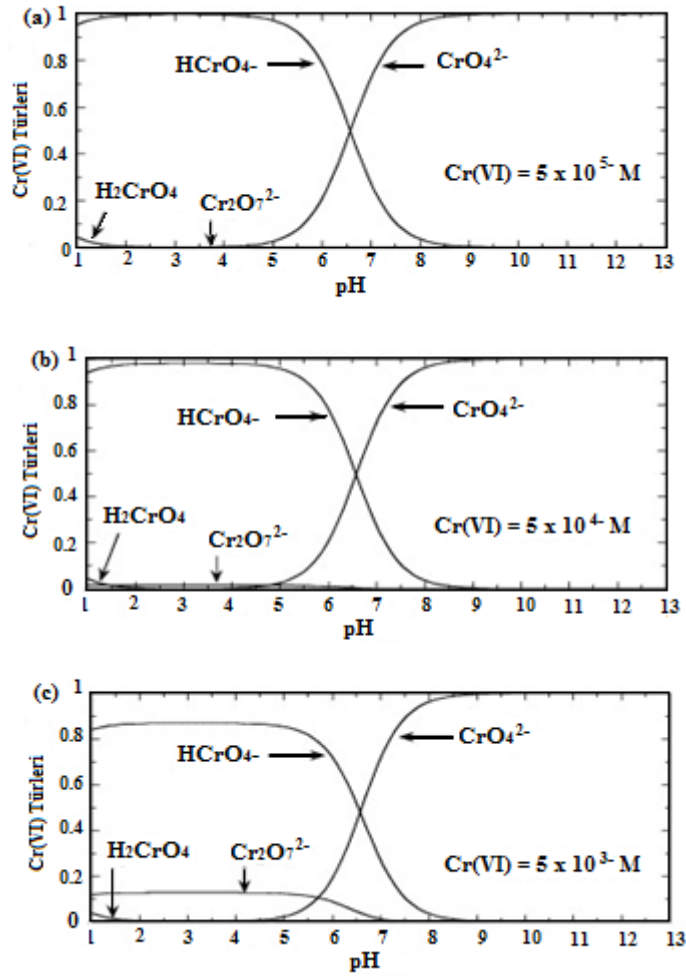


Şekil 7. 7: Ligand 2 taşıyıcısı için plastikleştirici türü - k (s), P (m/s), J (mol/m².s) grafiği.

7.4 Transport Prosesine Akseptör Faz pH'sının Etkisi

Polimer içerikli membranda transport prosesindeki yürütücü kuvvet bilindiği üzere ya metalik türlerin ya da coupled transport iyonu olarak bilinen başka bir türün membran boyunca konsantrasyon gradientidir. Yani hedef analit iyonlarının transportunun yönetilmesinde hem donör hem de akseptör faz çözeltilerinin iyonik bileşenleri hayati rol oynamaktadır. Bu noktada her iki fazdaki iyonik bileşenlerin incelenmesinde bize önceki çalışmalar önemli bir yol gösterici olmaktadır. Gerçekleştirilen bir PIM çalışmasında, bileşiminde TOA, 2-NPPE ve CTA bulunan membranla Cr(VI)'nın transportunda pH etkisini incelemişler ve donör faz çözeltisindeki pH'ın azaltılmasıyla Cr(VI) geçirgenlik akısının arttığını gözlemlemişlerdir (Kozłowski ve Walkowiak 2005). Böyle bir çalışma pH etkisinin detaylı bir şekilde ele alınıp incelenme gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Hedef analitin geçirgenlik akısındaki bu azalma pH etkisi ile açıklanabilmektedir. Donör ve akseptör çözeltileri arasındaki pH farkı membran boyunca proton konsantrasyonu gradientini oluşturmakta ve dolayısıyla membrandan protonların taşınması, her iki sıvı fazda da elektronötralliyeti korumak için HCrO_4^- 'ün derişik fazdan seyreltik faza taşınmasına neden olmaktadır.

pH etkisini araştırmak için gerçekleştirilen bu parametrede özellikle Cr(VI)'nın farklı pH aralıklarında farklı formlarda (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunmasından dolayı öncelikli olarak ele alınan bir parametre olmuştur. Suda çözünebilen Cr(VI) pH 1-6 aralığında $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ türünde ve $\text{pH} \geq 6$ 'da CrO_4^{2-} türündedir. Krom türleri ortamın redoks potansiyeline ve pH'sına bağlıdır. pH 7'den büyük değerlerde Cr(III) türleri, pH 6'dan küçük değerlerde Cr(VI) türleri baskındır. Cr(VI) pH 1-6 aralığında $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ türünde bulunabilmekle birlikte düşük derişimli çözeltilerinde yoğunluklu olarak HCrO_4^- formunda bulunmaktadır. Yine aynı pH aralığında Cr(VI) derişiminin artışıyla birlikte $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ varlığında bir artış görölse de baskın tür yine de HCrO_4^- olarak karşımıza çıkmaktadır. pH 7'lerden sonra bazik bölgeye geçildiğinde ise tamamen CrO_4^{2-} formunun etkin olduğu görölmektedir (Şekil 7.8).



Şekil 7. 8: Cr(VI) türlerinin farklı pH'lardaki dağılımı (Weng ve diğ. 2007).

Cr(VI)'nın farklı formlarda bulunmasının yanı sıra metal iyonun transportunun donör ve akseptör fazlarda bulunan diğer iyonlarla olan rekabetinden de etkilenebildiği unutulmamalıdır.

Transport işleminde membran/akseptör faz çözeltisi arayüzeyinde, ekstrakte olan türler akseptör çözeltisine difüze olmaktadır. Akseptör faza ekstrakte olan türlerin kolay difüze olması için bu fazda kullanılacak olan çözeltinin doğru seçimi ile işlem kolaylaştırılabilir. İşlem boyunca serbest kalan taşıyıcı türler ise membran/donör faz çözeltisi arayüzeyine geri difüzlenmektedir. Bilindiği üzere, donör ve akseptör faz çözeltileri arasındaki bir uçtan bir ucaki (bir fazdan bir diğer faza) transportun seyreltik ortamdan derişik ortama doğru gerçekleşme karakterine rağmen, ekstrakte olan türlerin komplekslerinin veya iyon çiftlerinin membran fazdaki transportunun daima derişikten seyreltik faza doğru olduğuna dikkat

edilmelidir, yani transport prosesi konsantrasyon gradienti boyunca gerekleŖmektedir. GerekleŖtirdiĐimiz deneylerde membran boyunca taŖıyıcı madde ile kompleks oluŖturan HCrO_4^- ün akseptör faza geçtikten sonra da yine aynı formda kalıp baŖka bir forma dñnüşmemesi için hem konsantrasyon gradientinin hem de akseptör faz pH'sının korunması gereklidir. Akseptör fazın ayrıca ekstrakte olan HCrO_4^- ile suda çözüner bir kompleks oluŖturmasını sağlaması gereklidir. Aslında genel anlamda, ekstrakte olan türler, farklı bir kimyasal tür olarak sıyırma kompleks reaksiyonundan dolayı akseptör faz çözeltilisinde bulunmaktadır. İŖte bu yüzden, akseptör faz pH'si, verimli ve etkili bir transport için hayati olup, analitlerin en verimli şekilde iyonlaşmasını sağlamalıdır.

Tablo 7. 7: Akseptör faz pH'sının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Akseptör Faz pH'sı	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	4	0,969	4,802	0,960	93,438
	4,5	1,693	8,390	1,678	98,938
	5	1,983	9,828	1,966	99,563
	6	1,747	8658	1,732	99,563

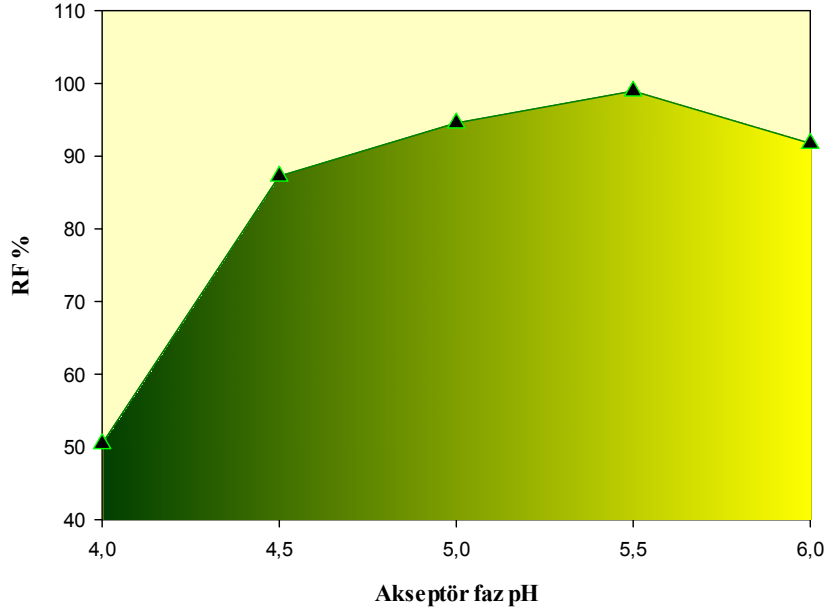
Donor faz: 2×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileŖimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,6 M Ligand 1 taŖıyıcısı, Akseptör faz: pH 4 - 6 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, KarıŖtırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 480 dk.

Tablo 7. 8: Akseptör faz pH'sının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Akseptör Faz pH'sı	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 2	4	0,201	0,994	0,199	50,438
	4,5	0,568	2,816	0,563	87,250
	5	0,861	4,270	0,854	94,563
	5,5	1,362	6,751	1,350	98,938

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 4 – 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 540 dk.

Tablo 7.7 ve 7.8'de Ligand 1 ve Ligand 2 taşıyıcı maddeleri için farklı akseptör faz pH'larında gerçekleştirilen transport deneylerinde elde edilen kinetik veriler yer almaktadır. Transport mekanizmasında kompleksleşme asidik şartlarda gerçekleşirken, dekompleksleşme veya bozunma nötrale yakın ortamda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, donör ve akseptör fazın pH değerlerinin sabit tutulması ve transport süresince akseptör fazda meydana gelebilecek pH değişimlerini en aza indirebilmek için CH_3COOH/CH_3COONH_4 tampon çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 7.9'da Ligand 2 taşıyıcısı için çizilen geri kazanım faktörüne (% RF) karşı akseptör faz pH grafiğinde en iyi geri kazanım değerine pH değerinin pH 5,5 olduğu anda ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 7. 9: Ligand 2 taşıyıcısı için %RF - akseptör faz pH grafiği.

7.5 Donör Faz Asit Türünün ve Derişimin Transport Olayına Etkisi

Polimer içerikli membranlarda hem donör hem de akseptör faz çözeltilerinin iyonik bileşimleri, metal iyon transportunun yönetilmesinde hayati bir rol oynamaktadırlar. PIM sisteminde yürütücü kuvvet, esas itibariyle ya metalik türlerin ya da coupled transport iyonu olarak bilinen başka bir türün membran boyuncaki konsantrasyon gradienti olmasına rağmen, membran organik faz içerisindeki coupled-transport iyonun hareketliliğinden de etkilenmektedir. Bilindiği üzere genelde coupled-transport iyonların etkinliği, hidrat yarıçaplarının tersine aşağıda sıralandığı gibi artmaktadır:



Bu durumda deneysel süreçte coupled-transport iyon etkinliği düşük olan bir çözeltinin seçimiyle metal türlerin geçirgenlik akı değerlerinde bir artış sağlanacaktır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada donör faz çözeltisi olarak HCl'in kullanılmasındaki en büyük etkenlerden biri de budur. Bazı çalışmalarda transport deneyleri, benzer bir konsantrasyon gradienti altında farklı coupled transport iyonları ile gerçekleştirilmiştir. Düşük hidrat enerjili iyonlar yürütücü iyon olarak

kullanıldığında, hedef metal iyonunun daha iyi transport edildiği bildirilmiştir. Çünkü iyonlar sulu çözeltilerde hidrattırlar ve membran faz hidrofobik özellikte olduğundan, hidratasyon enerjisine veya bağlı su moleküllerinin sayısı ile ilişkili olduğundan, hidratlaşmış iyonların transportu kısıtlanmaktadır. Bu amaçla transport prosesi boyunca düşük hidrat enerjili iyonların kullanımının altı dikkatle çözümlenmelidir. Aynı zamanda coupled transport iyonlarının çoğunun kompleks yapıcı ajanlar olarak işlev görebileceği belirtilmelidir. Tüm bu detaylandırmaya çalıştığımız bilgiler doğrultusunda her iki taşıyıcı madde için de (Ligand 1 ve Ligand 2) en iyi transport kinetik verilerinin donör fazda HCl çözeltisi kullanıldığında elde edilmesi beklenen bir durumdur (Tablo 7.9 ve 7.10).

Tablo 7. 9: Ligand 1 taşıyıcısında donör faz asit türünün transporta etkisi.

	Donör Faz Asit Türü	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	HNO ₃	0,039	0,193	0,039	9,750
	H ₂ SO ₄	0,250	1,239	0,248	46,438
	HCl	1,983	9,828	1,966	99,563

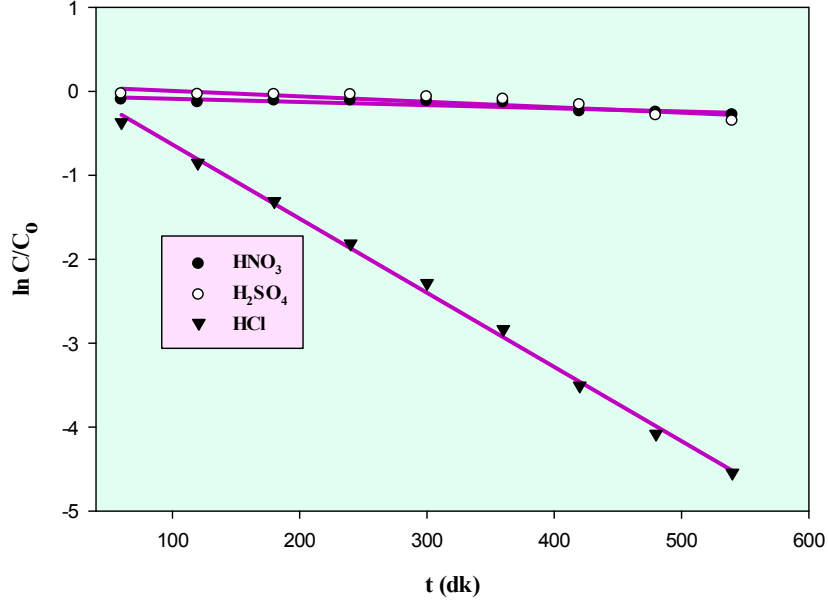
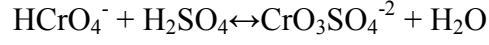
Donor faz: 2×10^{-4} M K₂Cr₂O₇ 0,1 M HNO₃, H₂SO₄ ve HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 480 dk.

Tablo 7. 10: Ligand 2 taşıyıcısında donör faz asit türünün transporta etkisi.

	Donör Faz Asit Türü	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 2	HNO ₃	0,077	0,382	0,076	29,813
	H ₂ SO ₄	0,085	0,422	0,084	24,563
	HCl	1,362	6,751	1,350	98,938

Donor faz: 2×10^{-4} M K₂Cr₂O₇ 0,1 M HNO₃, H₂SO₄ ve HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 540 dk.

Burada ayrıca donör fazdaki kromatın HCl ve H₂SO₄ ile aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca kompleks oluştururken HNO₃ ile bir kompleks oluşturamamasıdır (Konczyk ve diğ. 2010). Kompleks oluşmamasına uygun olarak nitrik asit kullanılan deneylerde transport kinetik verileri oldukça düşüktür (Şekil 7.10).



Şekil 7. 10: Ligand 2 taşıyıcısı için farklı asit türlerinin ln C/C₀ - t grafiği.

Buna ek olarak, hedef metal iyonunun akseptör faza olan transportu sulu fazda bulunan diğer iyonlarla olan rekabetinden de etkilenebilmektedir. Gerçekleştirilen bir çalışmada bazik bir taşıyıcı ve plastikleştirici olarak 2-NPOE içeren CTA'lı membran boyunca Cr(VI) transportunun donör faz çözeltisinde bulunan H₂SO₄ konsantrasyonuyla dışbükey bir parabolik ilişki ile tanımlanabileceği belirtilmiştir (Wionczyk ve diğ. 2001). Aslında bu tespit transport prosesindeki yürütücü kuvvetin aynı zamanda proton konsantrasyon gradientinin olması ile çelişkili gibi gözükse de donör faz ortamındaki rekabetçi iyonların geçirgenlik akı değerlerine büyük bir etki yapmaktadır. Sülfat iyonu, akseptör faza doğru olan transportu için kromat iyonuyla yarışacak ve sonuç olarakta Cr(VI)'nın transportu yeterince yüksek sülfat iyonu konsantrasyonuyla azalmaya başlayacaktır. Belirtilen tespit doğruluğunun araştırılması ve öne sürülen bulguların gerekliliğini incelemek amacı ile donör fazda bulunan dikromat iyonlarının farklı konsantrasyonları ile transport geçirgenlik değerlerindeki fark ortaya konulmuştur.

Tablo 7. 11: Ligand 1 taşıyıcısı için dikromat derişiminin transporta etkisi.

	Dikromat Derişimi (10⁴mol/L)	kx10⁴ (s)	Px10⁶ (m/s)	Jx10⁶ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	1	1,476	7,315	1,463	98,563
	2	1,983	9,828	1,966	99,563
	3	1,505	7,459	1,492	97,563
	4	0,494	2,448	0,490	50,688

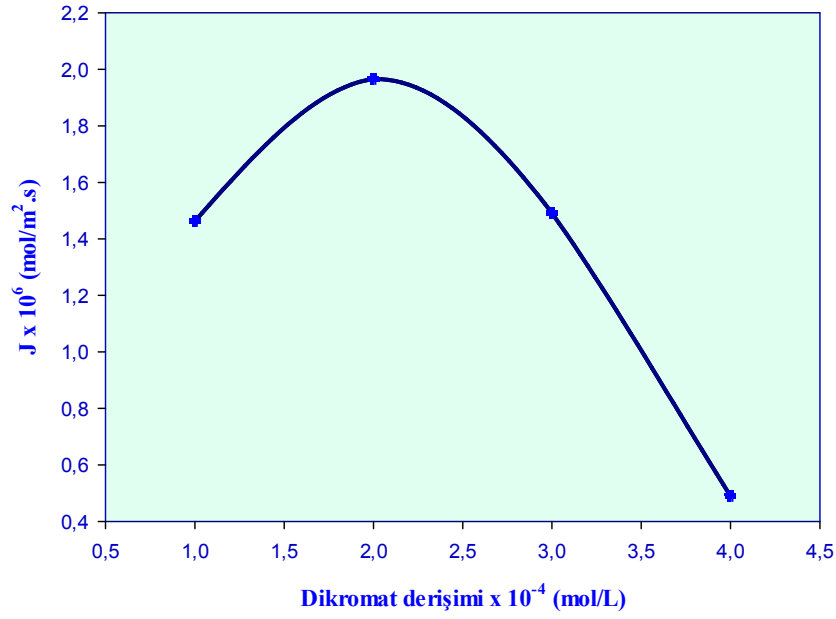
Donor faz: 1×10^{-4} - 4×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 480 dk.

Tablo 7. 12: Ligand 2 taşıyıcısı için dikromat derişiminin transporta etkisi.

	Dikromat Derişimi (10⁴mol/L)	kx10⁴ (s)	Px10⁶ (m/s)	Jx10⁶ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 2	1	1,002	4,965	0,993	97,500
	2	1,362	6,751	1,350	98,938
	3	0,604	2,994	0,599	87,917
	4	0,493	2,444	0,489	85,719

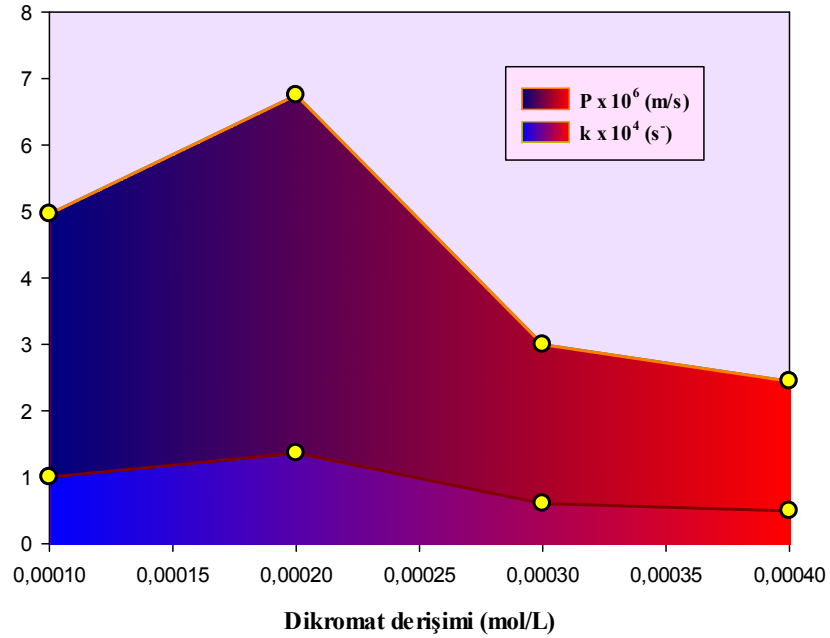
Donor faz: 1×10^{-4} - 4×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 540 dk.

Her iki ligand için de $2 \cdot 10^{-4}$ M derişimin üzerine çıkıldığında dikromat konsantrasyonunun artmasıyla geçirgenlik akı ve diğer kinetik verilerde bir azalma olduğu görülmektedir (Tablo 7.11 ve 7.12). Belirli bir konsantrasyon değerinin üzerine çıkıldığında donör fazdaki iyon bileşenlerinin (HCl) sabit kalmasıyla daha fazla coupled-transport iyonları oluşmamakta ve transportta belirgin bir azalma görülmektedir. Ayrıca donör fazda artan kromat iyon miktarı, coupled-transport iyonları ile bir rekabete girmekte ve bu iyonların akseptör faza olan geçişini engellemektedir. Transport değerlerindeki durum Şekil 7.11 ve 7.12'de sunulan grafiklerle de belirtilmeye çalışılmıştır.



Şekil 7. 11: Ligand 1 taşıyıcısı için $J \times 10^6$ (mol/m².s) – dikromat konsantrasyonu grafiği.

Her iki ligand için de optimum donör faz dikromat konsantrasyonu 2.10^{-4} M kabul edilerek difüzyon temelli transport deneylerinde belirtilen konsantrasyon değeri esas alınmıştır.



Şekil 7. 12: Ligand 2 taşıyıcısı için dikromat derişimi - k, P grafiği.

7.6 Polimerik Membranda Yapı ve Kararlılık

Gerçekte transport mekanizmaları oldukça farklı olmalarına rağmen, hem PIM'lerde hem de SLM'lerde transport; membran morfolojisi, membran bileşimi, sıcaklığın yanı sıra donör ve akseptör faz çözeltilerinin kimyası gibi bir dizi faktöre bağlıdır. Büyük ölçekli endüstriyel ve ticari uygulamalarda SLM'lerin sınırlı kullanıma sahip olmasındaki en önemli neden, SLM'nin düşük olan membran kararlılığı ve kısa ömrüdür ve bu durum PIM'lerin gelişimi için oldukça büyük bir motivasyon kaynağı olmuştur. PIM'de membran bileşiminde yer alan taşıyıcı, plastikleştirici ve polimer destek maddesi, muhtemelen zayıf ve spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları gibi daha güçlü polar etkileşimler içeren ve büyük olasılıkla sekonder bağlar şeklinde birbirine bağlıdırlar. Bu etkileşimler, arayüzey gerilimi veya kapiler kuvvetlerden daha güçlüdürler ve bunun PIM'lere SLM'lerden çok daha fazla kararlılık sağladığı düşünülmektedir. Şimdiye kadar birçok araştırmacı, aynı membran ile tekrarlanan transport deneyleri ile PIM'lerin kararlılıklarını ve tekrar kullanılabilirliklerini incelemişlerdir ve her iki fazdaki donör ve akseptör çözeltilerini her deneyde yenilemişlerdir. Elde edilen verilere dayanarak genel anlamda, PIM'lerin kararlılıklarının, ilk birkaç denemede çok az miktarda azalan akı veya geçirgenlik değerleri ile polimerik membranın yapısal olarak herhangi bir zayıflama (bozulma) belirtileri göstermediğini oldukça kararlı oldukları kanıtlanmıştır. Gerçekleştirdiğimiz deneylerde optimum koşullarda hazırladığımız ve en iyi kinetik verileri elde ettiğimiz membran bileşimi ile kararlılık deneylerini gerçekleştirdik. Fakat optimum membran bileşimi için gerekli olan parametreler tek tek ele alınırken kararlılık parametresi için daha önceki parametrelerde elde edilen tüm detaylar bir bütünlük içerisinde değerlendirilmiştir. Şimdiye kadar gerçekleştirilen verilerin ışığında, PIM'lerin bazı durumlarda, özellikle düşük iyonik dayanımlı sulu fazlar kullanıldığında, membran fazdan sulu faza (donör ve akseptör fazlar) doğru önemli miktarda sızıntı olabilmektedir. Fakat gerçekleştirilen son çalışmalar, membran fazla sulu faz arasında nihai bir denge durumuna ulaşıldığını ve bu sızıntıların ihmal edilebilir sızıntılar olduğunu göstermiştir (Zhang ve diğ. 2011). Aslında genel olarak, PIM'ler taşıyıcı ve plastikleştirici sızıntılarına karşı oldukça dayanıklıdırlar. Çeşitli selüloz polimer türevlerinden hazırlanan PIM'lerin kararlılıkları incelendiğinde temel polimerin dayanıklılığı, selüloz glukosid ana zincirine uzun alkil zincirlerinin eklenmesiyle artmaktadır. Fakat artan alkil zincir

uzunluğu ile birlikte, membran geçirgenliği ise orantılı olarak azalmaktadır. Ayrıca, membranlar oldukça bazik koşullar altında (3 M KOH) hızlıca parçalanmakta, asidik koşullar altında ise (3 M HNO₃) ok daha uzun ömürlüdür. Deneysel süreçte membran yapısı için temel polimer bileşeninin seçiminde bir önceki parametrelerde bahsettiğimiz CTA'nın polaritesi ve kristal yapısı, yüksek hidrojen bağı oluşturabilme yeteneği, yapısında asetil grupları ve hidroksil gruplarına sahip olması özelliği dışında bu membranın transport süresince maruz kalacağı donör ve akseptör faz zeltilerinin iyonik kuvvetleri membran kararlılığı açısından oldukça önemlidir. Çünkü bir başka çalışmada benzer şekilde CTA'lı membranların hidrolizi, bazik koşullar altında 2,9 gün içinde gerçekleşmektedir. Asidik koşullar altında ise, CTA'lı membran 12,3 gün boyunca kararlı kalmaktadır (Nghiem ve diğ. 2006). Bu bilgiler doğrultusunda gerçekleştirdiğimiz deneylerde asidik zeltilerin kullanımı tercih edilmiştir.

PIM'lerde aslında, sızdırma problemlerinin çoğu, hidrofobikliğin bir ls olan log Kow (log Kow genellikle su znrlğ ile ters orantılıdır) değerinin 5'ten düşük olan hidrofilik taşıyıcılarla ilişkilidir. Taşıyıcının hidrofobikliği ve sudaki znrlğ, sulu fazın zelti ortamından büyük lde etkilenmektedir. Örneğin, yüksek pH değerindeki donör faz zeltelerinde diketon kaybı olduğu bildirilmektedir (Sugiura ve diğ. 1989). Bunun nedeni, diketonların yüksek pH'larda ayrışabilmesi ve dolayısıyla suda çok daha fazla znebilmesidir. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz deneysel süreç boyunca hem donör hem de akseptör fazlarda yüksek pH'lı zeltelerin kullanımından kaçınılmıştır. Dikkatle ele alınan tüm veriler değerlendirildiğinde kararlılık deneylerinde taşıyıcı olarak kullanılan her iki ligand için de yüksek geçirgenlik değerleri elde edilmiştir (Tablo 7.13 ve 7.14).

Tablo 7. 13: Ligand 1 taşıyıcısı için membran ömrünün Cr(VI) transportuna etkisi.

	Tekrar Sayısı	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	1	1,983	9,828	1,966	99,563
	2	1,376	6,819	1,364	97,500
	3	1,330	6,591	1,318	96,313
	4	1,246	6,175	1,235	95,813
	5	1,194	5,917	1,183	94,688
	6	1,126	5,580	1,116	94,217
	7	1,012	5,015	1,003	93,756
	8	0,908	4,500	0,900	93,172
	9	0,822	4,074	0,815	92,035
	10	0,784	3,885	0,777	89,647

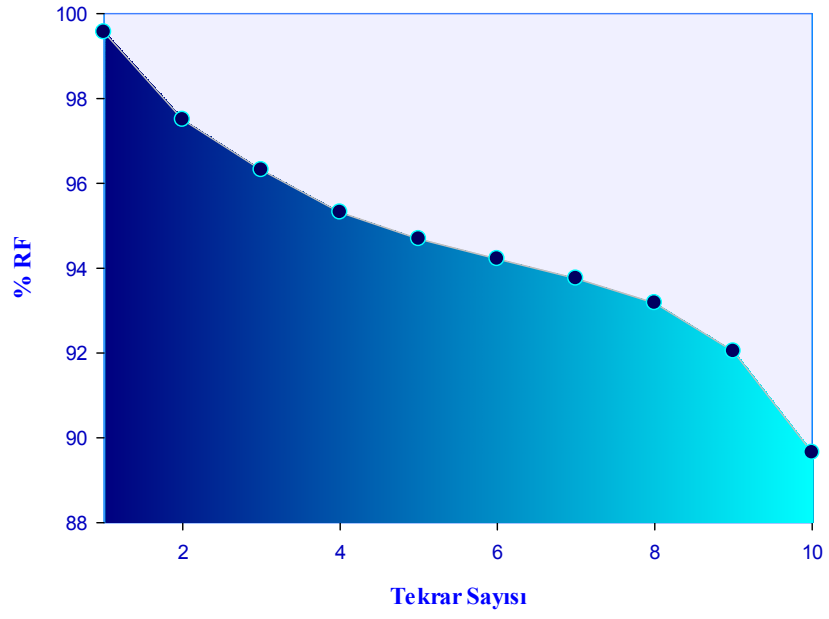
Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 480 dk.

Tablo 7. 14: Ligand 2 taşıyıcısı için membran ömrünün Cr(VI) transportuna etkisi.

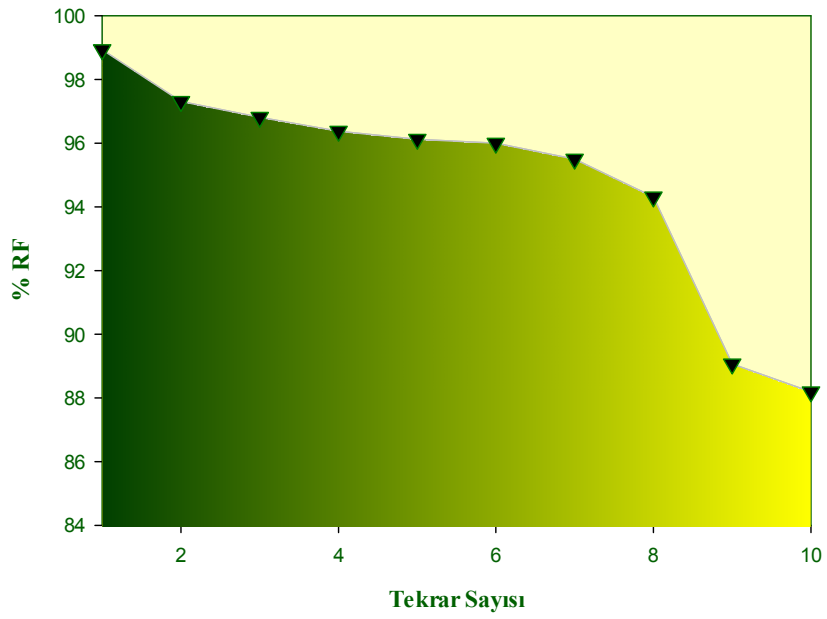
	Tekrar Sayısı	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 2	1	1,362	6,751	1,350	98,938
	2	0,983	4,870	0,974	97,313
	3	0,950	4,708	0,942	96,813
	4	0,902	4,472	0,894	96,375
	5	0,864	4,284	0,857	96,125
	6	0,839	4,158	0,832	96,000
	7	0,749	3,710	0,742	95,500
	8	0,665	3,296	0,659	94,313
	9	0,592	2,932	0,586	89,063
	10	0,587	2,911	0,582	88,188

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 540 dk.

Tablo 7.13 ve 7.14'den de anlaşılacağı üzere aynı membran tekrar tekrar kullanıldığında bile oldukça yüksek geri kazanım faktörü (RF) değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Membranların 6. kez tekrar kullanılması durumunda bile geri kazanım faktörü olan RF değerlerinin %90'ların üzerinde olması sentezlenen membranların çok dayanıklı, uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir olduğunun kanıtıdır. Bu durum Ligand 1 ve Ligand 2 için çizilen Şekil 7.13 ve Şekil 7.14'deki deney tekrar sayısı-RF grafiğinde açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 7. 13: Ligand 1 taşıyıcısı için %RF - tekrar sayısı grafiği.



Şekil 7. 14: Ligand 2 taşıyıcısı için %RF - tekrar sayısı grafiği.

7.7 Karıştırma Hızının Transporta Etkisi

Difüzyon temelli PIM transport deneylerinde karıştırma hızının kinetik verilerine olan etkisini incelemek amacıyla taşıyıcı olarak kullanılan her iki kaliks[4]aren türevleri ile beş farklı karıştırma hızında (300, 400, 500, 600 ve 700 rpm) Cr(VI) metal katyonunun transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kinetik veriler Tablo 7.15 ve 7.16'da sunulmaktadır.

Tablo 7. 15: Ligand 1 taşıyıcısı için farklı karıştırma hızlarının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Karıştırma Hızı (rpm)	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	300	0,813	4,029	0,806	89,438
	400	1,041	5,159	1,032	94,875
	500	1,983	9,828	1,966	99,563
	600	1,809	8,965	1,793	99,125
	700	1,774	8,792	1,758	99,250

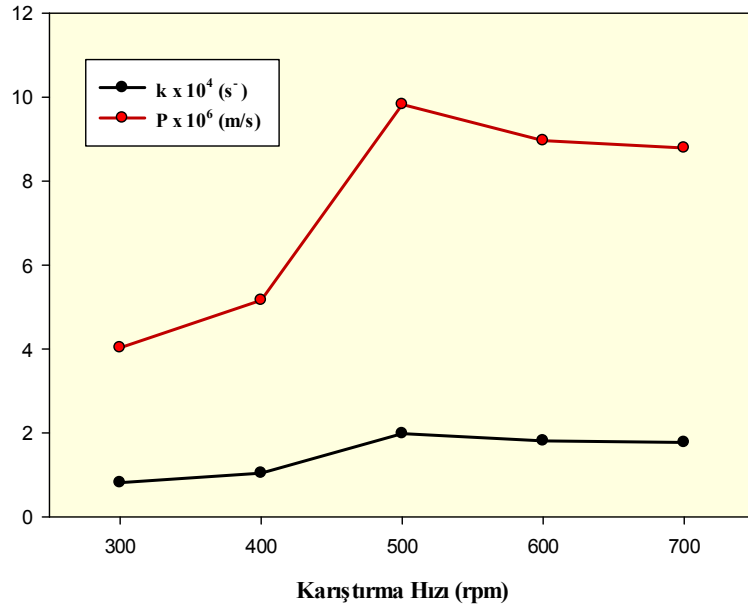
Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 300-700 rpm, Sıcaklık 298 K, transport süresi 480 dk.

Tablo 7. 16: Ligand 2 taşıyıcısı için farklı karıştırma hızlarının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Karıştırma Hızı (rpm)	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 2	300	0,873	4,327	0,865	88,457
	400	1,127	5,585	1,117	92,371
	500	1,362	6,751	1,350	98,938
	600	1,217	6,031	1,206	94,256
	700	1,175	5,823	1,165	93,148

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma hızı: 300-700 rpm, Sıcaklık 298K, transport süresi 540 dk.

Tablo 7.15 ve 7.16'da görüldüğü gibi hız sabiti (k), akış hızı (J), membran geçirgenlik katsayısı (P) ve geri kazanım değerleri karıştırma hızının artmasıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Tablo 7.15 ve 7.16'ya göre k, P ve J değerlerine bağlı olarak en yüksek transport verimi 500 rpm karıştırma hızında gerçekleşmiştir. Elde edilen veriler polimer içerikli membranlarda karıştırma hızının önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Çünkü karıştırma hızının artmasıyla Cr(VI)metal katyonu ile taşıyıcı ligand arasındaki donör/membran (d/m) ve membran/akseptör (m/a) ara yüzeylerindeki sınır tabakasının kalınlığı azalmakta ve dolayısıyla transport hızı artmaktadır. Bu durum yüksek karıştırma hızlarında kromat anyonu ile taşıyıcı ligand arasında gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonun daha kısa sürede oluştuğunu göstermektedir. Fakat 500 rpm karıştırma hızının üzerine çıkıldığında difüzyon tabakasının kararlılığının bozulduğu ve çeşitli düzensizliklerin meydana geldiği gözlenmiştir. Bu sebeple her iki taşıyıcı ligand için de optimum karıştırma hızı 500 rpm olarak belirlenmiştir.



Şekil 7. 15: Ligand 1 taşıyıcısı için $k \times 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ – $P \times 10^6 \text{ (m/s)}$ grafiği.

7.8 Transport Prosesine Sıcaklığın Etkisi

Cr(VI) metal katyonunun polimer içerikli membran boyunca transport deneylerinde her iki taşıyıcı için farklı sıcaklıklarda (288 K, 293 K, 298 K, 303 K, 308 K ve 313 K) gerçekleştirilmiştir. Tablo 7.17 ve 7.18'de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için elde edilen kinetik veriler görülmektedir. Transport deneyleri sonucunda elde edilen verilere bakıldığında sıcaklığın değiştirilmesi ile transport hızlarında önemli değişiklikler olmaktadır. Transport işleminde meydana gelen kompleksleşme reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiği ve optimum transport süresinin artan sıcaklıkla paralel olarak 9 saatten 6 saate kadar düştüğü ve transport hızını arttırdığı görülmüştür.

Tablo 7. 17: Cr(VI) transport hızına sıcaklık etkisi.

	Sıcaklık (°K)	$k \times 10^4$ (s)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)	Transport süresi (saat)
Ligand 1	288	1,212	6,007	1,201	62,152	6
	293	1,456	7,216	1,443	73,470	6
	298	1,726	8,554	1,711	95,524	6
	303	1,892	9,377	1,875	96,485	6
	308	2,104	10,427	2,085	97,348	6
	313	2,518	12,479	2,496	98,212	6

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı:500 rpm, Sıcaklık 288 - 313 K.

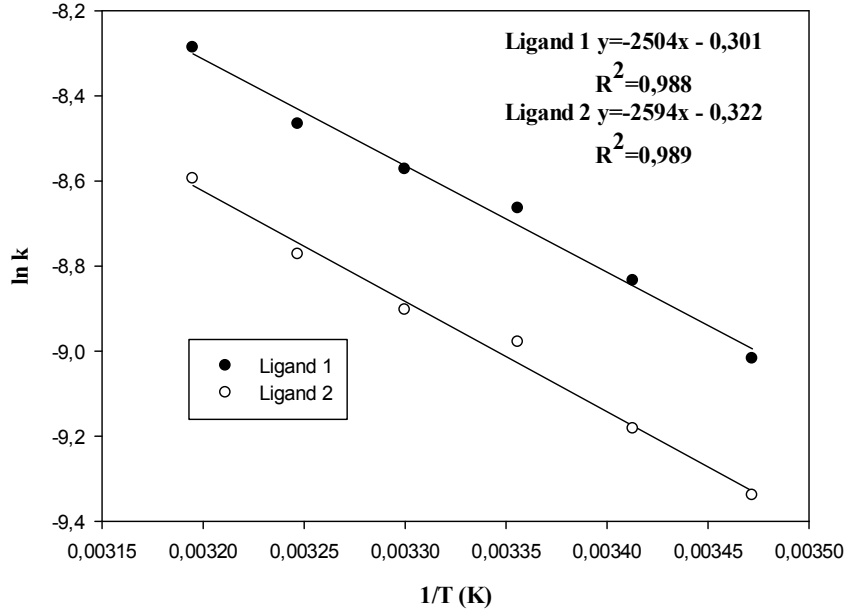
Tablo 7. 18:Cr(VI) transport hızına sıcaklık etkisi.

	Sıcaklık (°K)	kx10 ⁴ (s ⁻¹)	Px10 ⁶ (m/s)	Jx10 ⁶ (mol/m ² .s)	RF (%)	Transport süresi (saat)
Ligand 2	288	0,879	4,356	0,871	56,000	6
	293	1,028	5,095	1,019	71,938	6
	298	1,260	6,244	1,249	94,125	6
	303	1,259	6,240	1,248	96,000	6
	308	1,549	7,677	1,535	96,375	6
	313	1,851	9,173	1,835	97,438	6

Donor faz: 2x10⁻⁴ M K₂Cr₂O₇ 0,1M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı:500 rpm, Sıcaklık 288 - 313 K.

Cr(VI) iyonunun transportu için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklığın etkisi, aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanması açısından oldukça önem taşımaktadır. Arrhenius tarafından verilen denklem aşağıda tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, Şekil 7.16'da çizilen Ink'ya karşılık 1/T değerlerinin grafiği geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad 7.1$$



Şekil 7. 16: Ligand 1 ve Ligand 2 için çizilen Arrhenius grafiği.

Şekil 7.16'da çizilen grafikten elde edilen doğruların eğiminden transport prosesi için aktivasyon enerjisi değeri Ligand 1 için 27,263 kJ/mol ve Ligand 2 için ise 21,568 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hız sabitleri üzerine sıcaklığın çok kuvvetli bir etkisi olması yüzünden, difüzyon kontrollü prosesler için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri oldukça düşük, kimyasal kontrollü prosesler için ise oldukça yüksektir. Bu nedenle herhangi bir proses için elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri, o prosesin kimyasal veya difüzyon yoluyla gerçekleşen bir reaksiyon olduğunu tayin eden hız-kontrol basamağıdır. Literatürde de belirtildiği gibi, difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi değerleri 40 kJ/mol'den küçüktür (Lazarova ve Boyadzhiev 1993). Gerçekleştirdiğimiz polimer içerikli membranda Cr(VI) iyonu transport prosesinden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, bu prosesin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

7.9 EME/PIM Deneylerinde Elektrik Akımının Etkisi

PIM'de elektromembran ekstraksiyonu, PIM ve elektriksel alanın birlikte kullanımı üzerine kuruludur. PIM'de transport pasif difüzyona dayanırken, EME'de kütle aktarımının ana bileşeni ise elektrokinetik göçtür. Ekstraksiyon için yürütücü kuvvet PIM boyunca uygulanan elektriksel potansiyeldir, bir elektrot numuneye

diğer elektrot akseptör faza yerleştirildiği için EME yüklü analitler için tasarlanmış olup, PIM boyunca analitlerin elektrokinetik transferini içermektedir. Donör fazda ister anyonik ister katyonik türlerin ekstraksiyonu olsun, membranda numune ve akseptör çözeltisi arasındaki uygun polarite uygulanan voltaj ile elde edilir. Aslında, EME'de transport prosesinin teorik olarak açıklaması kütle transferinin hem difüzyon ve hem de elektrokinetik bileşenleri aracılığıyla gerçekleşmesi nedeniyle oldukça karmaşıktır. İlk olarak, hedef analitler PIM'e doğru difüze olmaktadır; ikincisi olarak ise analitler, iyonize olmuş türler halinde elektrokinetik olarak PIM'den akseptör faz çözeltisine taşınmaktadır.

EME'de ekstraksiyonun seçiciliği ve elektriksel potansiyelin büyüklüğü doğrudan güç kaynağı ile kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Elektriksel potansiyelin büyüklüğü ekstrakte olan bileşiklerin türünü kontrol ederken ekstrakte olanlar katyon veya anyonlar ise transport yönüyle kontrol edilmektedir. EME'nin gelişmesinde odaklanılan temel nokta destekli sıvı membranlarla olan uygulamaları ve uygulanan voltaj ile birlikte nasıl çalıştığı yönünde olmuştur. Ancak, ekstraksiyon prosesinde SLM'nin rolü hakkında hala teorik olarak bilgi eksikliği vardır. Geleneksel olarak SLM hazırlama yöntemindeki en önemli zorluklardan biri SLM'nin mekaniksel kararsızlığıdır. Organik solventlerin sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür ve bazı SLM'lerde uygulanan elektriksel alan etkisiyle membran fazı terk ederek sulu faza sızabilmektedir. SLM'nin mekaniksel kararsızlıklarıyla ilgili problemleri ortadan kaldırmak ve daha birçok eksikliklerinin önüne geçmek için gerçekleştirdiğim tez çalışmada EME'nin PIM'lerle olan uygulaması tercih edilmiştir. Bu parametrenin altında belirtmek istediğim bir diğer önemli husus ise şimdiye kadar gerçekleştirilen EME/PIM uygulamalarının hepsinde elektriksel alan boyunca uygulanan sabit voltaj kullanılmıştır. Sabit voltaj altındaki EME'de ekstraksiyonun tekrarlanabilirliği sıklıkla sorun oluşturmakta gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde EME için tekrarlanabilirlik değerleri %10 civarında kalmaktadır. Slampova ve diğ. (2015)'nin EME'de sabit akım altında gerçekleştirdikleri SLM deneylerinden elde edilen veriler ışığında EME'nin çalışma modu olan sabit voltaj kullanımının düşük tekrarlanabilirlik değerlerine sebep olması nedeniyle tez çalışmamda ilk defa sabit akım altında PIM'le elektromembran deneyleri gerçekleştirilmiştir (Kaya ve diğ. 2016). Böylece hem düşük tekrarlanabilirlik problemlerinin hem de mekaniksel kararsızlığın önüne geçilmiştir

ki bunun en büyük kanıtı sabit akım altındaki EME/PIM'de gerçekleştirilen kararlılık deneyleri olmuştur. Bu noktada; kararlı ve verimli bir EME/PIM sistemi geliştirmek için PIM ve ekstraksiyon boyunca uygulanan akımın optimize edilmesi önemlidir. Elektroliz, özellikle akseptör çözeltisindeki pH değerini arttırmakta ve sonuç olarak akseptör çözeltisine olan geri ekstraksiyonu azaltmaktadır. Her iki ligand içinde farklı akım değerlerinde EME/PIM transport deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen kinetik veriler Tablo 7.19 ve 7.20'de sunulmaktadır.

Tablo 7. 19: Uygulanan elektrik akımının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Uygulanan Akım (A)	$k \times 10^4$ (s ⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
Ligand 1	0,3	6,125	30,355	6,071	82,063
	0,4	9,269	45,937	9,187	92,813
	0,5	10,555	52,310	10,462	94,375
	0,6	20,926	103,708	20,742	99,750
	0,7	23,306	115,501	23,100	98,700

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan akım 0,3-0,8 A, her iki fazda 0,5 cm platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 50 dk.

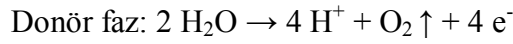
Tablo 7. 20: Uygulanan elektrik akımının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Uygulanan Akım (A)	$k \times 10^4$ (s ⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
Ligand 2	0,3	5,001	24,375	4,957	76,125
	0,4	12,145	60,190	12,038	98,188
	0,5	23,165	114,805	22,961	99,938
	0,6	17,802	88,226	17,645	99,188
	0,7	17,345	85,961	17,192	96,688

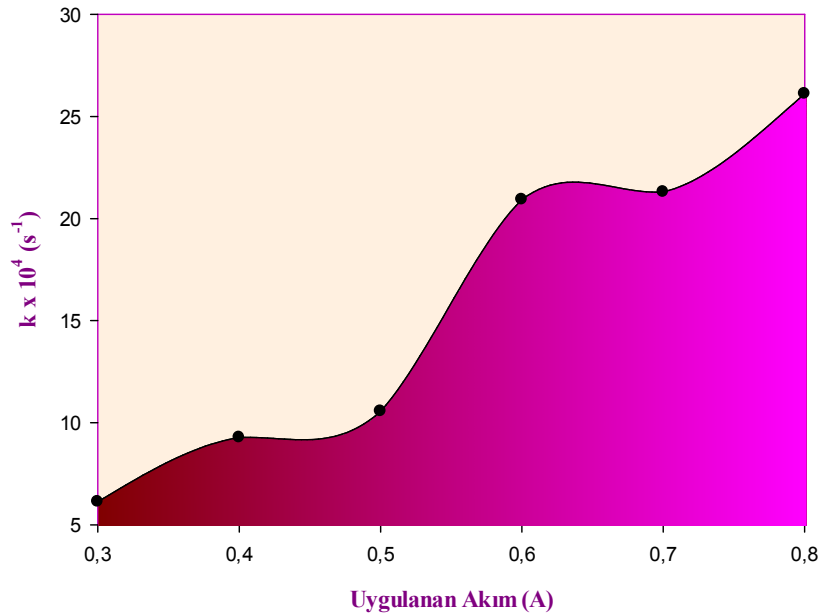
Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan akım 0,3-0,7 A, her iki fazda 0,5 cm platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 40 dakika.

Her iki ligand için de akımın artmasıyla kinetik verilerde bir artış yaşanması beklenen bir sonuçtur fakat uygulanan yüksek miktardaki akım ile sırasıyla, anot ve

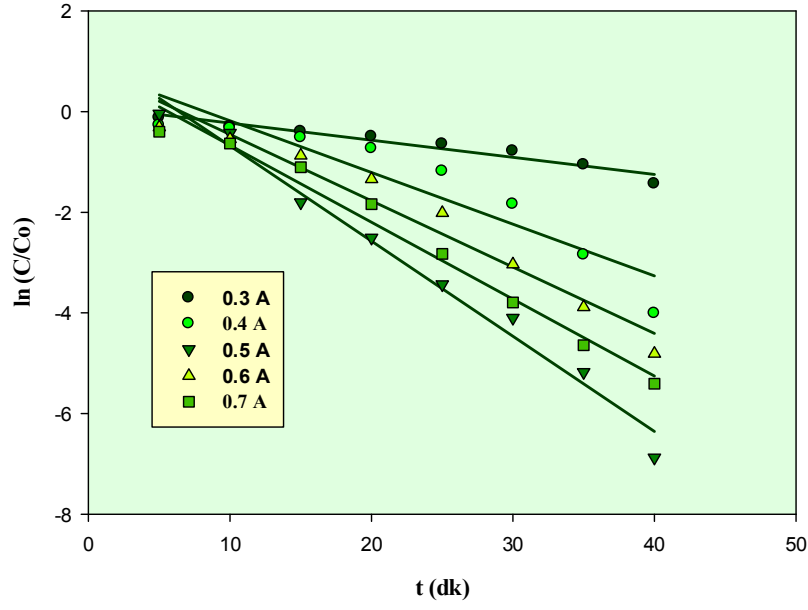
katotta aşağıdaki reaksiyonlara göre oksijen ve hidrojen oluşması nedeniyle iki elektrotta da kabarcık oluşumu gözlemlenmiştir. Bu durum, EME sistemindeki elektrolizin, donör ve akseptör faz pH'ını da önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Uygulanan elektriksel alanının büyüklüğü, destek malzemesindeki PIM'in kararlılığına oldukça bağlıdır. Kararsız PIM'ler numune ve/veya akseptör çözeltilisine karışmaktadır. Bunun sonucu olarakta, fazla bir akım artışı gözlemlenecektir. Bu gözlemlenen akımdaki artış hem elektrolizi teşvik etmektedir hem de numune ve hem de akseptör faz çözeltilisindeki pH değerini aşağıdaki reaksiyonlara göre değiştirebilmektedir:



Bu amaçla Ligand 1 taşıyıcısı için optimum akım değeri olarak 0,6 A, Ligand 2 taşıyıcısı için ise 0,5 A olarak alınmıştır. Elde edilen veriler Şekil 7.17 ve 7.18 ile de oldukça uyumludur.



Şekil 7. 17: Ligand 1 taşıyıcısı için k x 10⁴ (s⁻¹) - uygulanan akım miktarı grafiği.



Şekil 7. 18: Ligand 2 taşıyıcısı için $\ln C/Co - t$ (dk) grafiği.

7.10 EME/PIM Deneylerinde Elektriksel Potansiyelin Etkisi

Elektromembran ekstraksiyonunda yürütücü kuvvet, donör ve akseptör çözeltisine yerleştirilen elektrotlar sayesinde PIM üzerinden devam eden elektriksel potansiyeldir. Harici bir güç kaynağı kullanımının EME uygulamalarına birçok kullanım esnekliği sağlamaktadır. EME sisteminde uygulanan elektriksel alanının yönü ve büyüklüğü kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Elektriksel alanın yönünün değiştirilebilmesi hedef analitin numune fazından seçici olarak ayrılmasına olanak sağlamaktadır. Elektriksel alanının yönü, akseptör faz çözeltisine taşınacak olan iyonik maddelerin türüne bağlıdır; anyonların transportu isteniyorsa anot akseptör faz çözeltisine ve katyonların transportu için ise katot akseptör faz çözeltisine yerleştirilmektedir. Gerçekleştirdiğimiz tez çalışmasında hedef analitimiz kromat anyonu olduğundan katot donör faz çözeltisine anot ise akseptör faz çözeltisine yerleştirilmiştir. Uygulanan potansiyelin büyüklüğü güç kaynağı ile kolaylıkla ayarlanarak farklı potansiyelerde her iki ligand için EME/PIM'de transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Fakat uygulanan elektriksel alanının büyüklüğü, PIM'ın kararlılığına oldukça bağlıdır. Bu amaçla elektriksel potansiyelin optimize edilmesi önemlidir. Tablo 7.21 ve 7.22'de her iki ligand için elde edilen kinetik veriler yer almaktadır.

Tablo 7. 21: Uygulanan potansiyelin transporta etkisi.

	Uygulanan Potansiyel (Volt)	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
Ligand 1	50	0,628	3,112	0,622	26,688
	60	15,703	77,823	15,565	98,750
	70	20,926	103,708	20,742	99,750
	80	4,145	20,542	4,108	78,125

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 50V-80V, uygulanan akım 0,6 A, her iki fazda 0,5 cm platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 50 dk.

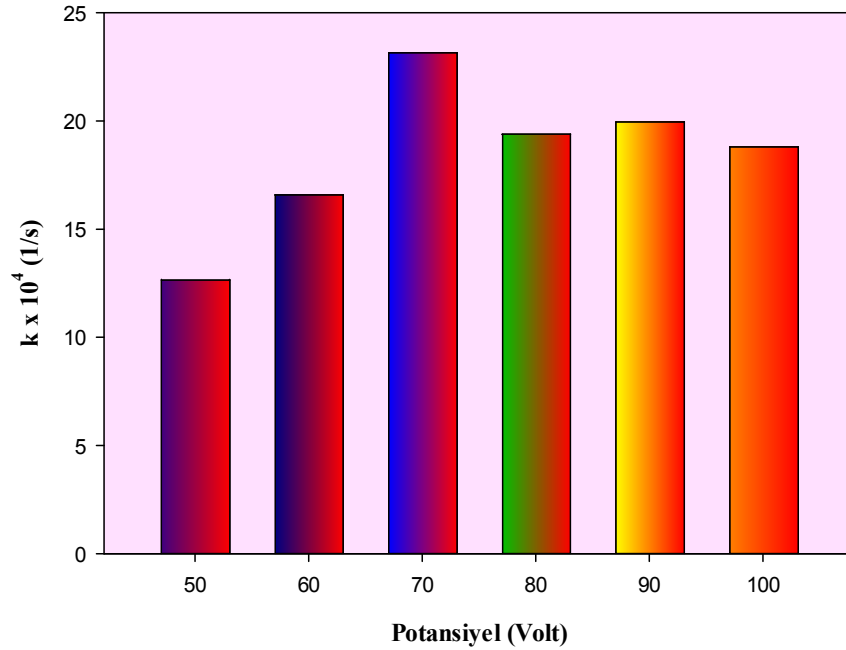
Tablo 7. 22: Uygulanan potansiyelin transporta etkisi.

	Uygulanan Potansiyel (Volt)	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
Ligand 2	50	12,685	62,866	12,573	97,500
	60	16,599	82,264	16,453	99,375
	70	23,165	114,805	22,961	99,938
	80	19,402	96,155	19,231	99,750
	90	19,974	98,990	19,798	99,813
	100	18,820	93,271	18,654	99,875

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 50V-100 V, uygulanan akım 0,5 A, her iki fazda 0,5 cm platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 40 dakika.

EME'deki kütle transferinde yürütücü güç olarak görev yapan PIM'e uygulanacak olan potansiyel fark optimize edilirken Ligand 1 için 50, 60, 70 ve 80 Volt değerlerinde, Ligand 2 için ise 50, 60, 70, 70, 90 ve 100 Volt değerlerinde potansiyel uygulanmıştır. EME'de transport verimi ekstraksiyon voltajının düşürülmesi ile azalmaktadır ancak, ekstraksiyon süresince uygulanan voltaj belirli bir optimum değer üzerine çıktığında EME verimi de düşebilmektedir. Bunun nedeni, yüksek voltaj değerlerine çıkıldığında PIM boyuncaki sistem akımının nispeten daha yüksek olacağı ve elektrotlarda elektrolizin oluşabilecek olmasıdır. Aşırı elektroliz, akseptör fazdaki pH değerinin kaymasına neden olmakta ve EME'deki transport verimini potansiyel olarak azaltabilecek olan kararsız yapıdaki bir EME'ye neden olmaktadır. Bir önceki bölümde de bahsettiğimiz donör ve

akseptör faz çözeltilerindeki katot ve anot reaksiyonlarından, EME sırasında her iki fazda da pH değişikliklerinin yaşanabileceği açıkça ortadadır. Ligand 1 ve Ligand 2 için 70 V'a kadar PIM boyunca akının ve diğer kinetik verilerin artan voltajla birlikte artması teorik tahminlerle de uyumludur. Ancak, 70 V'un üzerine çıkıldığında transport veriminde kayda değer bir artış gözlenmemiş ve bu değer en uygun yani optimum voltaj olarak dikkate alınmıştır. Kinetik verilerde kayda değer bir artışın gözlenmemesinin nedeni artık bu noktadan yani optimum voltaj değerinden sonra EME/PIM boyunca ekstraksiyonun kütle transferi ile sınırlandırılmasıdır (Şekil 7.19). Genellikle, optimum voltajın üzerine çıkıldığında ekstraksiyon geri kazanımlarında azalma olduğu görülmektedir (Ngheim ve diğ. 2006).



Şekil 7. 19: Ligand 2 taşıyıcısı için $k \times 10^4$ (s⁻¹) - potansiyel grafiği.

7.11 EME/PIM Deneylerinde Akseptör faz pH Etkisi

Elektromembran ekstraksiyonu esasen, SLM boyunca ve akseptör fazdaki pH gradientine dayalı olarak bazik veya asidik analitleri sulu çözeltilerden ekstrakte eden hollow fiber sıvı-faz mikro ekstraksiyonunun gelişmiş halidir. İşte bu yüzden, akseptör faz pH'sı EME uygulamalarında oldukça önemli olan operasyonel bir

parametredir. Elektriksel potansiyel ve akım parametrelerinde bahsedildiği gibi, ekstraksiyon geri kazanımı, akseptör fazdaki pH değişimlerine karşı çok hassastır ve akseptör fazdaki uygun olmayan bir pH, PIM'de analitlerin alıkonmasına veya analitlerin PIM'e geri ekstraksiyonuna neden olabilmektedir.

İşte bu yüzden, akseptör faz pH'sı, verimli ve etkili bir elektrokinetik transfer için zorunlu olup, analitlerin en verimli şekilde iyonlaşmasını sağlamalıdır. EME süresince gerçekleşebilecek elektroliz nedeniyle bazik türlerin EME'si için akseptör fazda pH artışları ve asidik türlerin EME'si için ise akseptör fazda pH düşüşleri gözlemlenmektedir. Akseptör fazın pH değeri iyonize olan analitlerin numune çözeltisine olan geri ekstraksiyonunu önlemektedir. Akseptör fazdaki pH değerinin kayması EME'deki transport verimini potansiyel olarak azaltabilecek olan kararsız bir yapıdaki EME ile sonuçlanmaktadır. Bu yüzden bir EME sisteminde; akseptör faz pH'sı donör faz pH'sından çok daha fazla önem arz etmektedir. Elektroliz olayında katot ve anotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan pH değişimleri hem donör hem de akseptör fazlarda tampon çözeltiler kullanılarak engellenmelidir. pH değişimleri, akseptör fazda güçlü tamponların kullanımıyla minimize edilebilmektedir ve küçük hacimli akseptör faz çözeltisi kullanımıyla ise büyütülebilmektedir.

Tablo 7. 23: Ligand 1 taşıyıcısı için EME'de akseptör faz pH'sının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Akseptör faz pH'sı	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	4	4,629	22,941	4,588	71,375
	4,5	5,966	29,567	5,913	79,313
	5	20,926	103,708	20,742	99,750
	5,5	17,752	87,978	17,596	99,688

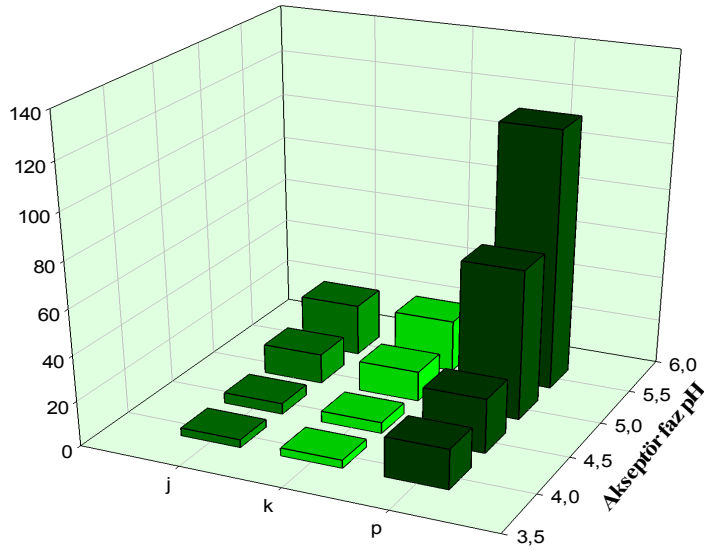
Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 4-5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 70V, uygulanan akım 0,6 A, her iki fazda 0,5 cm platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 50 dk.

Tablo 7. 24: Ligand 2 taşıyıcısı için EME’de akseptör faz pH’sının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Akseptör faz pH’sı	$k \times 10^4$ (s)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF(%)
Ligand 2	4	3,576	17,722	3,544	55,500
	4.5	4,884	24,205	4,841	68,063
	5	13,412	66,469	13,294	98,750
	5.5	23,165	114,805	22,961	99,938

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl’de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 4-5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 70V, uygulanan akım 0,5 A, her iki fazda 0,5 cm platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 40 dk.

Normalde literatürde bildirilen çalışmalarda bazik türlerin, aminoasitlerin veya peptitlerin elektromembran uygulamalarında akseptör faz için düşük pH değerleri, asidik türlerin EME uygulamaları için ise akseptör fazda yüksek pH değerleri kullanılmaktadır (Huang 2015). Gerçekleştirdiğim tez çalışmasında Cr(VI) düşük pH’larda (pH 1-6) baskın olarak $HCrO_4^-$ türünde bulunduğundan hedef analit bazik türdedir ve bu amaçla elektromembran ekstraksiyonu boyunca her iki fazda da düşük pH değerleri kullanılmıştır. Tablo 7.23 ve 7.24’de her iki ligand için farklı akseptör faz pH’larında gerçekleştirilen deneylere ait kinetik veriler yer almaktadır. Ligand 1 için hız sabiti değerinin en yüksek olduğu pH 5, Ligand 2 için ise pH 5,5 optimum olarak alınmıştır. Şekil 7.20’de Ligand 2 için çizilen hız sabiti, geçirgenlik ve akı değerlerine karşı akseptör faz pH grafiğinde en yüksek kinetik değerlerine optimum olarak seçilen pH değeri kullanıldığında ulaşıldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 7. 20: Ligand 2 için akseptör faz pH - k, P, J grafiği.

7.12 EME/PIM Deneylerinde Kararlılık ve Membran Ömrü

SLM ile gerçekleştirilen elektromembran deneylerinde tasarlanan membranların oldukça seçici ekstraksiyonlar verdiği görülmektedir. Ancak, ekstraksiyon prosesinde SLM'nin rolü hakkında hala teorik bilgi eksikliği vardır. Geleneksel olarak SLM hazırlama yöntemindeki en önemli zorluklardan biri SLM'nin mekaniksel dayanıklılığıdır ve membran ömrüdür. SLM hazırlığında kullanılan destek maddeleri (membranlar) gözeneklerinde immobilize edilmiş yani tutuklanmış bir organik çözücü içermektedirler. SLM'lerde kapiler kuvvetler veya arayüzey gerilimi, membran gözenekleri içindeki organik fazın tutuklanmasından sorumludur. Bununla birlikte, bu kuvvetlerin zayıflığı nedeniyle emülsiyon oluşumu veya membran sıvı fazının komşu sulu faz (lar) a sızmasının bir sonucu olarak çok kolay bir şekilde membran parçalanması meydana gelebilmektedir. Bunun aksine, PIM'lerde, taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer destek maddesi, muhtemelen zayıf ve spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlama gibi daha güçlü polar etkileşimler içeren ve büyük olasılıkla sekonder bağ şeklinde birbirine bağlıdır. Bu etkileşimler, arayüzey gerilimi veya kapiler kuvvetlerden daha güçlüdürler ve bunun PIM'lere SLM'lerden çok daha fazla kararlılık sağladığı düşünülmektedir ve difüzyon temelli çalışmalarda PIM'lerin SLM'lere göre daha iyi

mekaniksel kararlılık, geçirgenlik ve membran ömrü sağladıkları şimdiye kadar gerçekleştirilen çalışmalarda birçok kez tekrarlanmıştır (Nghiem ve diğ. 2006, Almeida ve diğ. 2012). EME ile gerçekleştirilen deneylerde SLM'de kullanılan destek membranının gözeneklerinde emdirilmiş olan organik çözücülerin sudaki çözünürlükleri oldukça düşüktür fakat bazı SLM'lerde organik çözücüler uygulanan elektriksel alan etkisiyle membran fazı terk ederek sulu faza sızabilmektedir. Polipropilen destekli sıvı membranların, çalkalama ve yüksek elektriksel alan altında doyurulmuş membrandaki (impregnated) organik çözücü kaybı bu tür membranların mekaniksel kararlılıklarını sınırlandırmaktadır. Kararsız yapıdaki bir SLM hem donör hem de akseptör faz çözeltilerinde çözünebilir organik sıvılar EME sistemlerindeki direnci düşürmekte ve dolayısıyla sistemdeki akımı artırmaktadırlar. Çünkü SLM'nin bir diğer özelliği de, EME sistemindeki elektriksel devrede direnç olarak görev almak ve elektrolizi önlemek için SLM destek maddesinin gözeneklerindeki organik çözücünün SLM'yi yeterli derecede kararlı hale getirmesi gereklidir. Fakat SLM'de yaşanan kararsızlık gerek donör gerekse akseptör faz çözeltilerinde elektrolizi daha da artırmaktadır. İşte bu noktada gerçekleştirdiğim tez çalışmasında transport işlemi için gözenekleri organik çözücü ile emdirilmiş bir destekli sıvı membran kullanımının yerine, uçucu bir organik çözücü içinde bileşenlerin çözülmesiyle hazırlanan ve çözücünün buharlaştırılmasıyla moleküler arası kuvvetlerin kombinasyonu ve polimer şeritlerin birleşmesiyle oldukça kararlı, ince bir film çözeltilisiyle sonuçlanan homojen bir membran olan polimer içerikli membranlar kullanılmıştır. Ayrıca SLM'de transport prosesinden membranın sadece bir kısmı sorumlu iken PIM'de membranın tamamı iyon transportu için kullanılabilir ve böylece SLM'deki düşük difüzyon katsayıları problemleri çözülebilecektir. Çünkü düşük difüzyon oranları uzun zaman alan transport deneyleriyle sonuçlanmaktadır. Ve tüm bu belirtilen sonuçlar EME'de SLM yerine PIM kullanımının gerekliliğini bize sunmaktadır. Fakat bu noktada tez çalışmamda EME sisteminde sadece SLM yerine PIM kullanımından değil, sistemin tekrarlanabilirliğinin ve kararlılığının artması için PIM'de sabit voltaj kullanımının yerine sabit akım kullanımının gerekli olmasıdır. Daha önceki parametrelerde de belirtildiği gibi; sabit ve yüksek voltaj değerleri EME sisteminde artan akım miktarlarıyla sonuçlanmaktadır. Sabit voltajda, EME sisteminde elektrik akımı düzensiz ekstraksiyon uygulamaları için Ohm kanununa dayanarak değişmektedir. EME sisteminin toplam direnci her iki fazda bulunan çözeltiler ve PIM tarafından

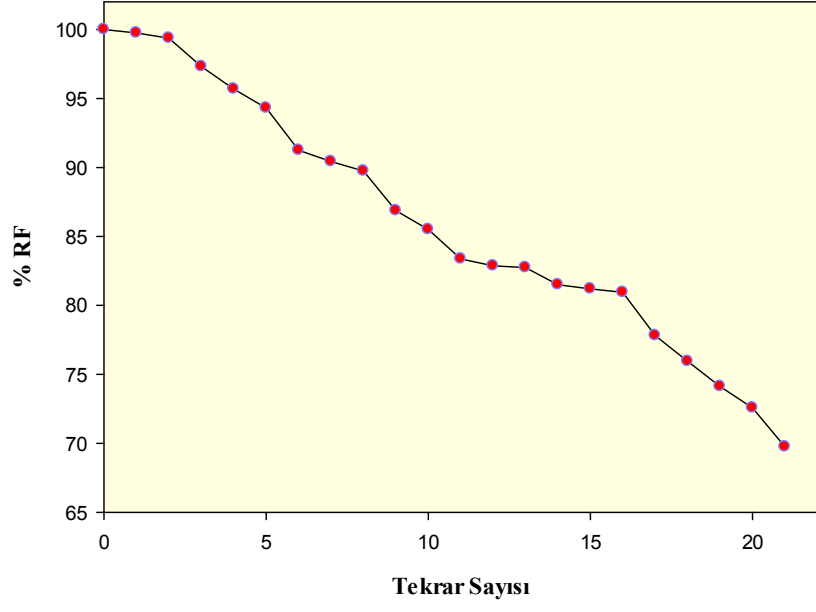
belirlenmektedir. PIM'de ve donör, akseptör faz çözeltilerindeki herhangi bir küçük fark ortaya çıkan elektrik akımı ölçümünde değişikliklere neden olacaktır. Bu da sistem boyunca geçen toplam elektrik yükü (Q, Coulomb) düzensiz PIM'ler için farklı olacaktır ve sonuç olarak PIM boyunca transfer olan yüklü türlerin toplam miktarı Faraday Kanununa göre farklı olacaktır.

EME işleminde yürütücü kuvvet olan elektriksel alanda, elektrik akımı değişikliklerini ortadan kaldıran sabit elektrik akımı uygulamasının sonucunda daha yüksek ekstraksiyon tekrarlanabilirliği ve membran ömrü sağlanabileceği gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerle de ispatlanmıştır (Tablo 7.25 ve Şekil 7.21). Tablo 7.25'da Ligand 1 için membran değiştirilmeksizin tekrarlanan deneylerde 21 tekrar sonrası geri kazanım değerinin ancak % 70'in altına düşebildiği gözlemlenmiştir. Ve bu da bize EME'de PIM ile gerçekleştirilen deneylerde sabit akım uygulamasının gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Tablo 7. 25: Ligand 1 taşıyıcısı için EME'de membran kararlılığının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Tekrar Sayısı	$k \times 10^4$ (s⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	1	20,926	103,708	20,742	99,750
	2	18,181	90,104	18,021	99,375
	3	12,774	63,307	12,661	97,313
	4	11,542	57,202	11,440	95,688
	5	10,551	52,290	10,458	94,313
	6	8,474	41,997	8,399	91,250
	7	8,183	40,555	8,111	90,438
	8	8,126	40,272	8,054	89,750
	9	7,211	35,737	7,147	86,875
	10	6,882	34,107	6,821	85,500
	11	6,573	32,575	6,515	83,375
	12	5,104	25,295	5,059	82,875
	13	6,284	31,143	6,229	82,750
	14	5,878	29,131	5,826	81,500
	15	5,751	28,502	5,700	81,188
	16	5,497	27,243	5,449	80,938
	17	5,509	27,302	5,460	77,813
	18	4,914	24,354	4,871	75,938
	19	4,510	22,351	4,470	74,125
	20	4,510	22,351	4,470	72,563
	21	4,322	21,420	4,284	69,750

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 70 V, uygulanan akım 0,6 A, her iki fazda 0,5 cm platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 50 dk.



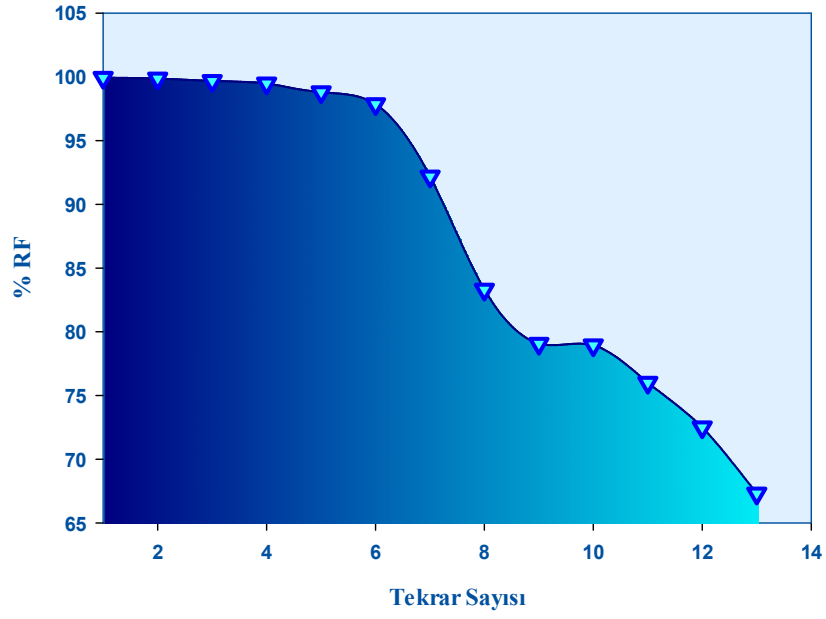
Şekil 7. 21: Ligand 1 için % RF - tekrar sayısı grafiği.

Tablo 7. 26: Ligand 2 taşıyıcısı için EME'de membran kararlılığının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Tekrar Sayısı	$k \times 10^4$ (s)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 2	1	23,165	114,805	22,961	99,938
	2	20,047	99,352	19,870	99,875
	3	19,215	95,229	19,046	99,688
	4	17,938	88,900	17,780	99,500
	5	17,899	88,706	17,741	98,313
	6	13,000	64,427	12,885	97,875
	7	9,364	46,407	9,281	92,188
	8	8,048	39,885	7,977	83,313
	9	6,397	31,703	6,341	79,063
	10	6,566	32,541	6,508	78,938
	11	6,042	29,944	5,989	76,000
	12	5,343	26,480	5,296	72,500
	13	4,696	23,273	4,655	67,313

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 70 V, uygulanan akım 0,5 A, her iki fazda 0,5 cm platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 40 dakika.

Tablo 7.26'da ise Ligand 2 için gerçekleştirilen EME/PIM deneylerinde sadece donör ve akseptör faz çözeltilerini değiştirerek membran değiştirilmeksizin optimum şartların korunduğu deneylerde 13 tekrar sonrası bile geri kazanım değerinin ancak %70'in altına düşebildiği gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 7.22 ile de uyum içerisindedir.



Şekil 7. 22: Ligand 2 için % RF - tekrar sayısı grafiği.

7.13 Elektromembran Ekstraksiyonunda Platin Tel Kalınlığının Etkisi

İncelenen literatür çalışmalarına göre elektromembran ekstraksiyonu PIM deneylerinde platin tel kalınlığının etkisi daha önce çalışılmayan bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Tablo 7.27 ve 7.28'de sırası ile Ligand 1 ve Ligand 2 için farklı platin tel kalınlıklarında gerçekteştirilen deneylere ait kinetik veriler yer almaktadır.

Tablo 7. 27: Ligand 1 taşıyıcısı için EME'de platin tel kalınlığının Cr(VI) transportuna etkisi.

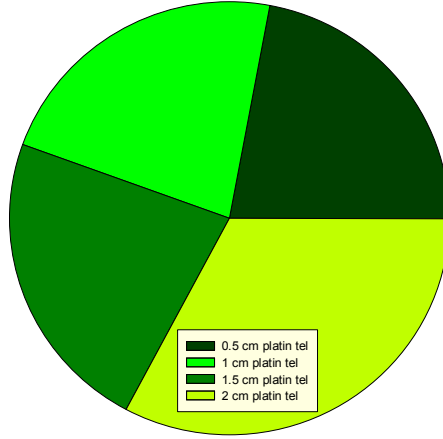
	Platin telin kalınlığı (cm)	$k \times 10^4$ (s)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m².s)	RF (%)
Ligand 1	0,5	20,926	103,708	20,742	99,750
	1	21,142	104,779	20,956	99,938
	1,5	21,498	106,543	21,309	99,938
	2	31,096	154,110	30,822	99,938

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ 0,1M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 70 V, uygulanan akım 0,6 A, her iki fazda 0,5- 2 cm 4 farklı kalınlıkta platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 50 dk.

DeneySEL süreçte her iki ligand için de farklı platin tel kalınlıklarının kullanılmasıyla hız, geçirgenlik, akı ve geri kazanım değerlerinde bir artışın yaşanması beklenen bir sonuçtur. Çünkü platin telin kalınlığındaki artan değişim elektrodun yüzey alanındaki artışa neden olmaktadır. Elektrodun yüzey alanının artması donör ve akseptör faz çözeltilerindeki iyon sayısını arttırmaktadır. Her iki faz çözeltilerindeki iyon sayısındaki artış toplam çözelti direncinde gerçekleşen bir azalmayla sonuçlanmaktadır. Çözelti direncinin azalması membran boyunca gerçekleşen elektrokinetik transportun artmasına neden olmaktadır. Tüm bunların sonucunda artan elektrokinetik transport ile kinetik verilerdeki artış birbiriyle uyum içerisindedir (Şekil 7.23). Fakat burada unutulmaması gereken bir nokta donör ve akseptör faz çözeltilerinin yani EME/PIM sisteminin direncinin düşmesi Ohm Yasası'na göre aşağıdaki formülden (Eşitlik 7.2) sistem boyunca uygulanan akımın artmasına neden olmaktadır.

$$I = \frac{V}{R} \quad 7.2$$

Artan akım miktarı ile her iki fazdaki elektrotlarda elektrolizin gerçekleşecek olmasıdır. Aşırı elektroliz, akseptör fazdaki pH değerinin kaymasına neden olmakta ve EME'deki transport verimini potansiyel olarak azaltabilecek olan kararsız yapıdaki bir EME'ye neden olmaktadır. Bir önceki bölümde de bahsettiğimiz donör ve akseptör faz çözeltilerindeki katot ve anot reaksiyonlarından, EME sırasında her iki fazda da pH değişikliklerinin yaşanabileceği açıkça ortadadır.



Şekil 7. 23: $k \times 10^4$ (s⁻¹)-platin tel kalınlığı grafiği.

Tablo 7. 28: Ligand 2 taşıyıcısı için EME'de platin tel kalınlığının Cr(VI) transportuna etkisi.

	Platin telin kalınlığı (cm)	$k \times 10^4$ (s ⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	RF (%)
Ligand 2	0,5	23,165	114,805	22,961	99,938
	1	27,861	138,078	27,616	99,938
	1,5	31,096	154,110	30,822	99,938
	2	33,982	168,413	33,683	99,938

Donor faz: 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M Ligand 2 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5,5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 70 V, uygulanan akım 0,5 A, her iki fazda 0,5- 2 cm 4 farklı kalınlıkta platin tel, Sıcaklık 298 K, transport süresi 40 dk.

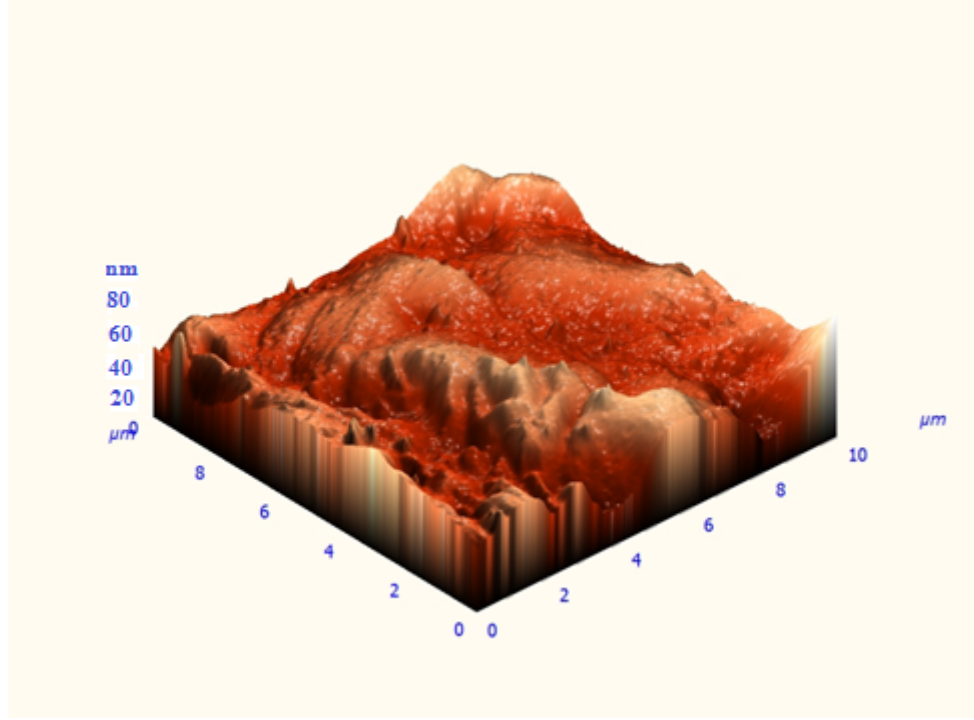
7.14 Yüzey Morfolojisi

Güzel hazırlanmış bir PIM şeffaf, ince ve homojen olmalıdır. PIM'lerin önemli bir özelliği de, polimer matrisindeki taşıyıcıların dağılımını belirleyen ve membran transport verimliliğini etkileyen membran bileşenlerinin mikroyapılarıdır. Membran yapılarının aydınlatılması için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir ve bu tip membranları içeren çoğu çalışmada bu değerlendirme çıplak gözle veya optik bir mikroskop altında gözlemlenmektedirler. Yine de, bu tür bir değerlendirme oldukça öznel kalmaktadır. Örneğin, SLM'ler mikro gözenekli bir yapıya sahip olsalar da

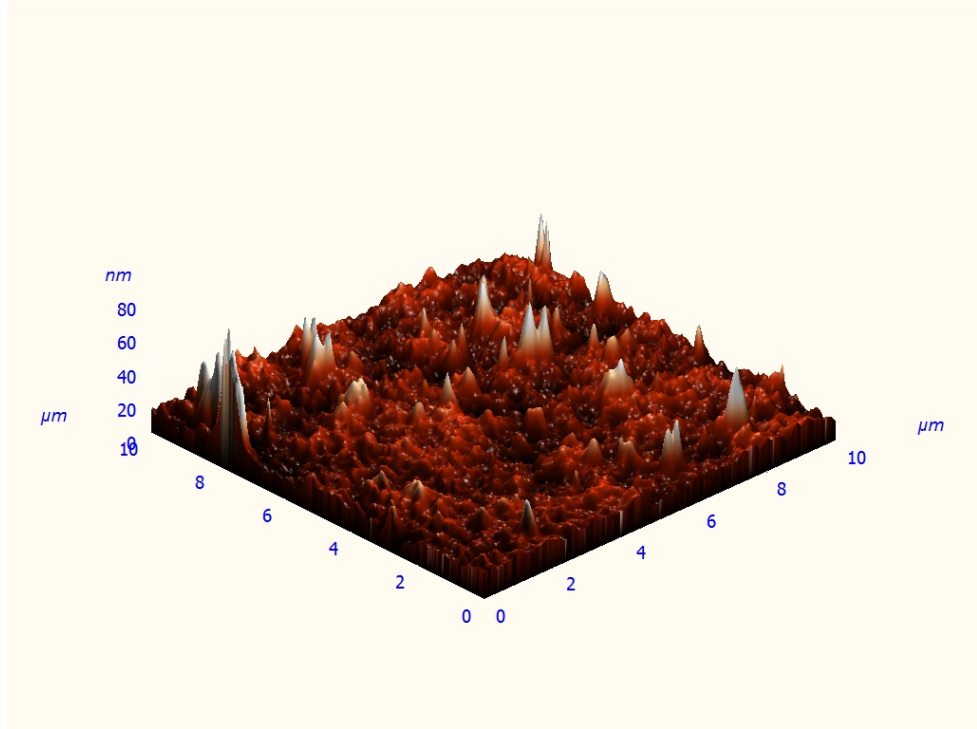
çıplak gözle şeffaf ve homojen görünürler. Bu nedenle, çeşitli membran bileşenlerinin dağılımını ve etkileşimini belirlemek ve sonuçta membran taşıma verimliliğini nasıl etkilediğini değerlendirmek için PIM'lerin morfolojisi ve yapısının aydınlatılması için çeşitli gelişmiş teknikler kullanılmaktadır. Ve bu amaçla membranların morfolojik yapısını açığa kavuşturmak için ciddi sayıda araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Membran çalışmalarında odaklanılan temel nokta membran geçirgenlik akı değerlerinde ve transport veriminde yüksek ve seçici değerler elde etmektir. Transport prosesindeki diğer düzenlemelerin yanı sıra (donor ve akseptör faz çözelti bileşenleri, sıcaklık, karıştırma) burada en önemli nokta uygun ve en verimli membran yapısının elde edilmesidir. Hedef nokta bu olunca membranın morfolojik yapısından bahsetmek kaçınılmaz olmuştur. Gerçekleştirilen çalışmalarda çeşitli yüzey karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler tek başlarına veya diğer tekniklerle birlikte kullanılabilir. Bu teknikler arasında taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Fourier Infrared kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve transmisyon kızılötesi haritalama mikroskopisi (TIMM) yer almaktadır (Almeida ve diğ. 2012). Bu teknikler genellikle yüzey morfolojisi çalışmalarında kullanılmakta olup, taşıyıcı ile plastikleştiricinin temel polimer destek maddesi içerisinde nasıl dağıldığı hakkında bilgi vermek için PIM çalışmalarında kullanılmaktadır. Tarama elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) çalışmalarda en sık uygulanan ve başvuru tekniklerdendir. Diğer taraftan, nispeten düşük çözünürlükleri nedeniyle, morfolojik özellikleri nanometre veya daha küçük ölçekte ayırt etmek genellikle zordur. Bu nedenle, çözünürlüğü artırmak için AFM ile SEM teknikleri sıklıkla birlikte çalışılmaktadır. Her iki tekniğin birlikte kullanıldığı çalışmalarda AFM sonuçlarının SEM çalışmalarından elde edilenlerle uyum içerisinde oldukları bildirilmiştir. PIM'ler genellikle cam bir yüzeye döküldüğünden cam tarafındaki membran yüzeyinin morfolojisi, havaya maruz kalmış membran yüzeyinin morfolojisinden oldukça farklı olmaktadır. SEM ve AFM çalışmalarından elde edilen sonuçlar, sürekli olarak polimer bileşiminin membran morfolojisi üzerinde belirgin bir etkiye işaret ettiğini göstermektedir. Araştırmacılarca uygulanan farklı tekniklerde vardır. Bu tekniklerden FTIR, PIM bileşenleri arasındaki etkileşim türünü incelemek ve taşıyıcı ile plastikleştiricinin hangi etkileşimler üzerinden birbirlerine ve polimer destek maddesine bağlandıklarını öğrenmek için kullanılırken, TIMM membran bileşenlerinin dağılım profiline ulaşmak için kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen tez çalışmasında sentezlenen membranın morfolojik yapısının aydınlatılması yukarıda detaylandırılmaya çalışılan tüm bu gerekliliklerden sonra incelenmesi gereken önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 7.24, 7.25 ve 7.26'de sırasıyla taşıyıcı içermeyen PIM (blank PIM), Ligand 1 taşıyıcısı içeren PIM ve Ligand 2 taşıyıcısı içeren PIM'in AFM görüntüleri yer almaktadır. Saf CTA membranları, taşıyıcı içermeyen plastikleştiricili CTA membranları ve farklı makrosiklik taşıyıcılarla plastikleştirici içeren CTA membranlarının arasında belirgin farklar olduğu açıkça görülmektedir.

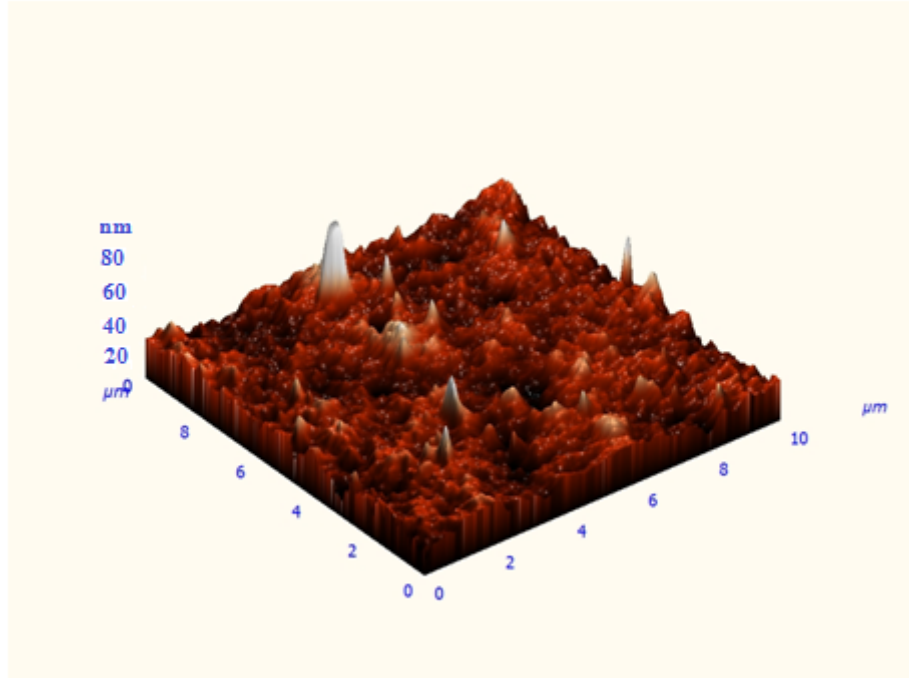
PIM'ler genellikle cam bir yüzeye döküldüğünden cam tarafındaki membran yüzeyinin morfolojisi, havaya maruz kalmış membran yüzeyinin morfolojisinden oldukça farklı olmaktadır. Bu sebeple membranların topografik görüntülerinin alınırken membranın cam yüzeye denk gelen tarafından görüntünün alınması daha sağlıklı olmaktadır. Her ne kadar membranlar oda sıcaklığında hazırlansalarda havayla temas halinde olan yüzeyde çözücünün buharlaşma hızında yaşanan farklılık nedeniyle membran topografisi de diğer yüzeyden farklı olacaktır. Ligand 1 ve Ligand 2 içeren membran görüntüleri taşıyıcı içermeyen membran görüntüsüyle karşılaştırıldığında yüzeydeki pürüzlülükler taşıyıcı ligandların polimer bileşimi içerisinde dağılmasından kaynaklanmaktadır. Ligand 1 ile Ligand 2 içeren PIM görüntülerinin arasında da bir farklılığın olması beklenen bir durumdur. Sonuçta her iki ligand da kaliksaren türevi olmasına karşın karbon sayılarındaki fark karşımıza topografik görüntüde elde edilen farklılık olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 7. 24: Taşıyıcı içermeyen membrana (blank membran) ait AFM görüntüsü.



Şekil 7. 25: Ligand 1 taşıyıcısı içeren membrana ait AFM görüntüsü.

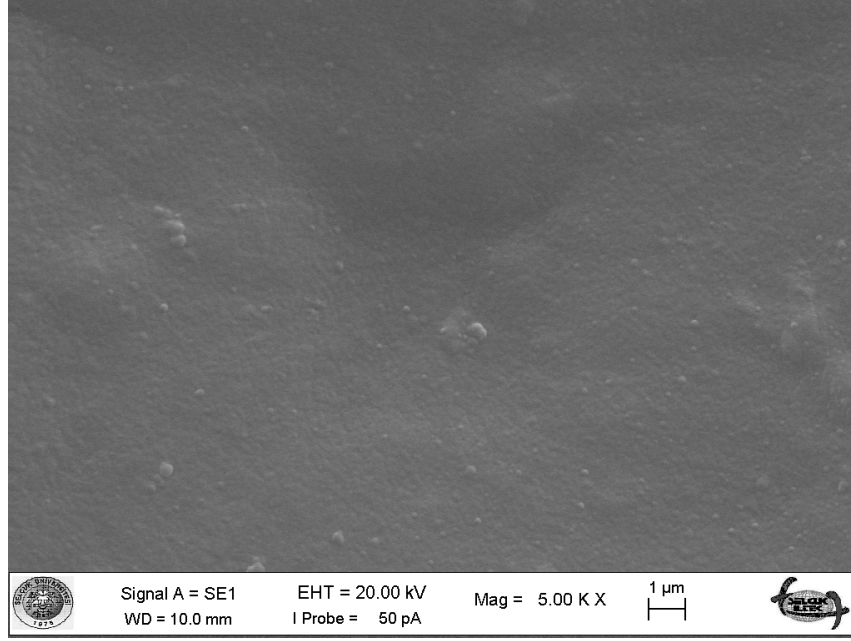


Şekil 7. 26: Ligand 2 taşıyıcısı içeren membrana ait AFM görüntüsü.

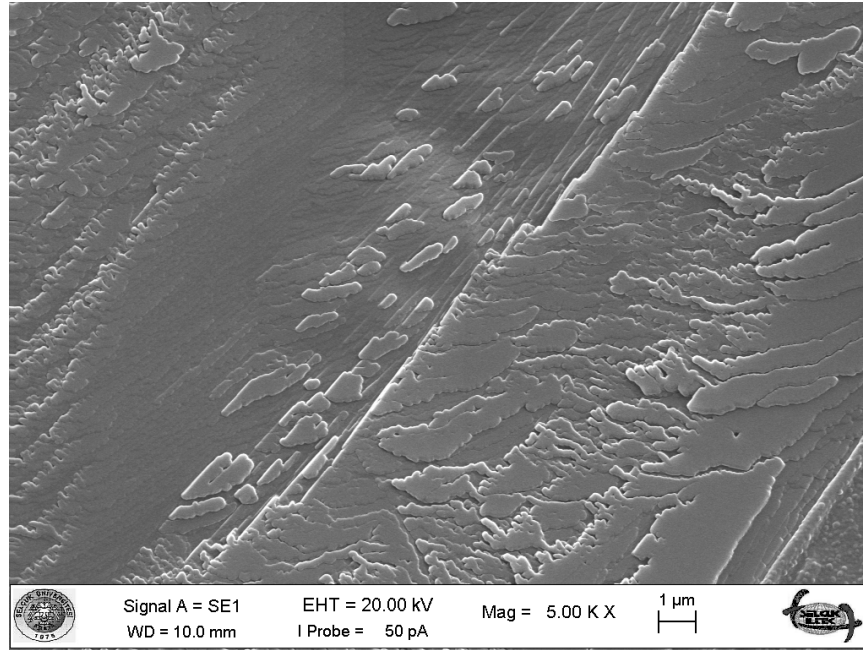
Şekil 7.24, 7.25 ve 7.26'da ise sırası ile taşıyıcı içermeyen PIM (blank PIM), Ligand 1 taşıyıcısı içeren PIM ve Ligand 2 taşıyıcısı içeren PIM'in SEM görüntüleri yer almaktadır. AFM sonuçlarının SEM çalışmalarından elde edilenlerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Saf bir CTA membranın SEM görüntüleri, selüloz asetatın yapılmış filtrasyon membranları için olan mikrometre aralığında nispeten üniform gözenek boyutuna sahip oldukça gözenekli bir polimer matriksi ortaya koymaktadır. Membrana plastikleştirici (2-NPOE) ilave edilmesinin yoğun bir membran oluşturması nedeniyle gözenekler kaybolmaktadır (Gherrou ve diğ. 2005). Gherrou ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu gözlemin SEM görüntüsünü aldığımız taşıyıcı içermeyen (CTA+2-NPOE) membranın görüntüsü ile oldukça uyum içerisinde (Şekil 7.27). Saf CTA ve plastikleştirici içeren membran yapısı plastikleştiricinin gözenekleri doldurması nedeniyle pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Bu durum plastikleştiricinin membran yüzey pürüzlülüğüne olası bir etkisi olduğunu göstermektedir. Şekil 7.28 ve 7.29'da da görüldüğü gibi membrana makrosiklik taşıyıcıların ilavesi membran yüzeyinde ayırıcı ayrı katmanlar oluşturmaktadırlar. Membran yüzeyindeki kaliksarenlerin mikrometre boyutundaki elyaf yapısı, SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Yüzeyde gözlenen pürüzlülük bize ayrıca hem CTA hem de taç eterlerin yüksek derecede olan kristalleşmelerini de yansıtmaktadır.

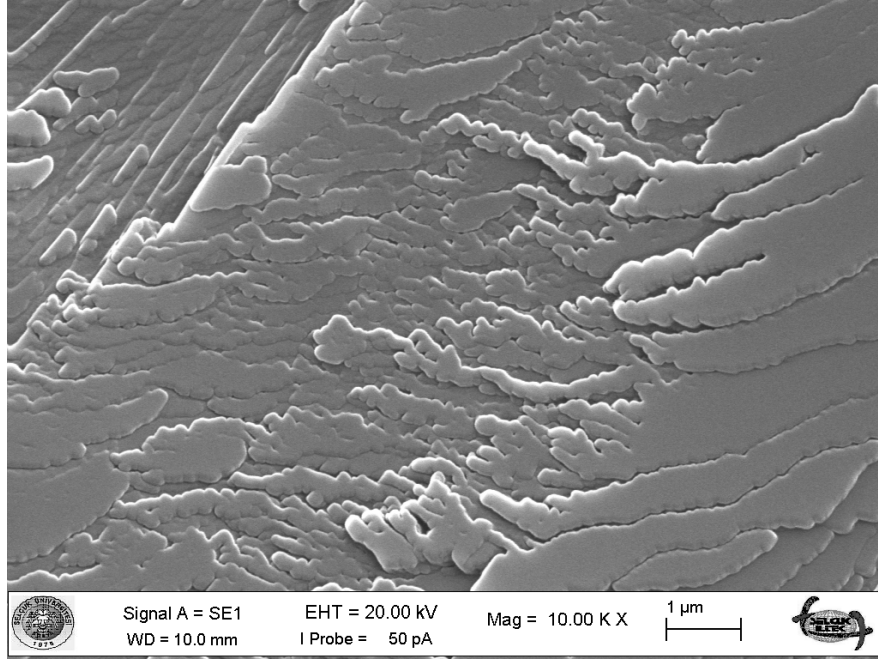
Hem SEM hem de AFM tekniklerinin çok yönlü olmasına, membran yüzeyinin ve membranın içyapısını bir noktaya kadar iyi derecede görsel olarak onaylamasını sağlayabilmesine rağmen, bu tekniklerin kullanıldığı çalışmalarda membran içerisindeki taşıyıcı ve plastikleştiricinin dağılımını ne yazık ki net bir şekilde aydınlatamamaktadır.



Şekil 7. 27: Taşıyıcı içermeyen membrana (blank membran) ait SEM görüntüsü.



Şekil 7. 28: Ligand 1 taşıyıcısı içeren membrana ait SEM görüntüsü.



Şekil 7. 29: Ligand 2 taşıyıcısı içeren membrana ait SEM görüntüsü.

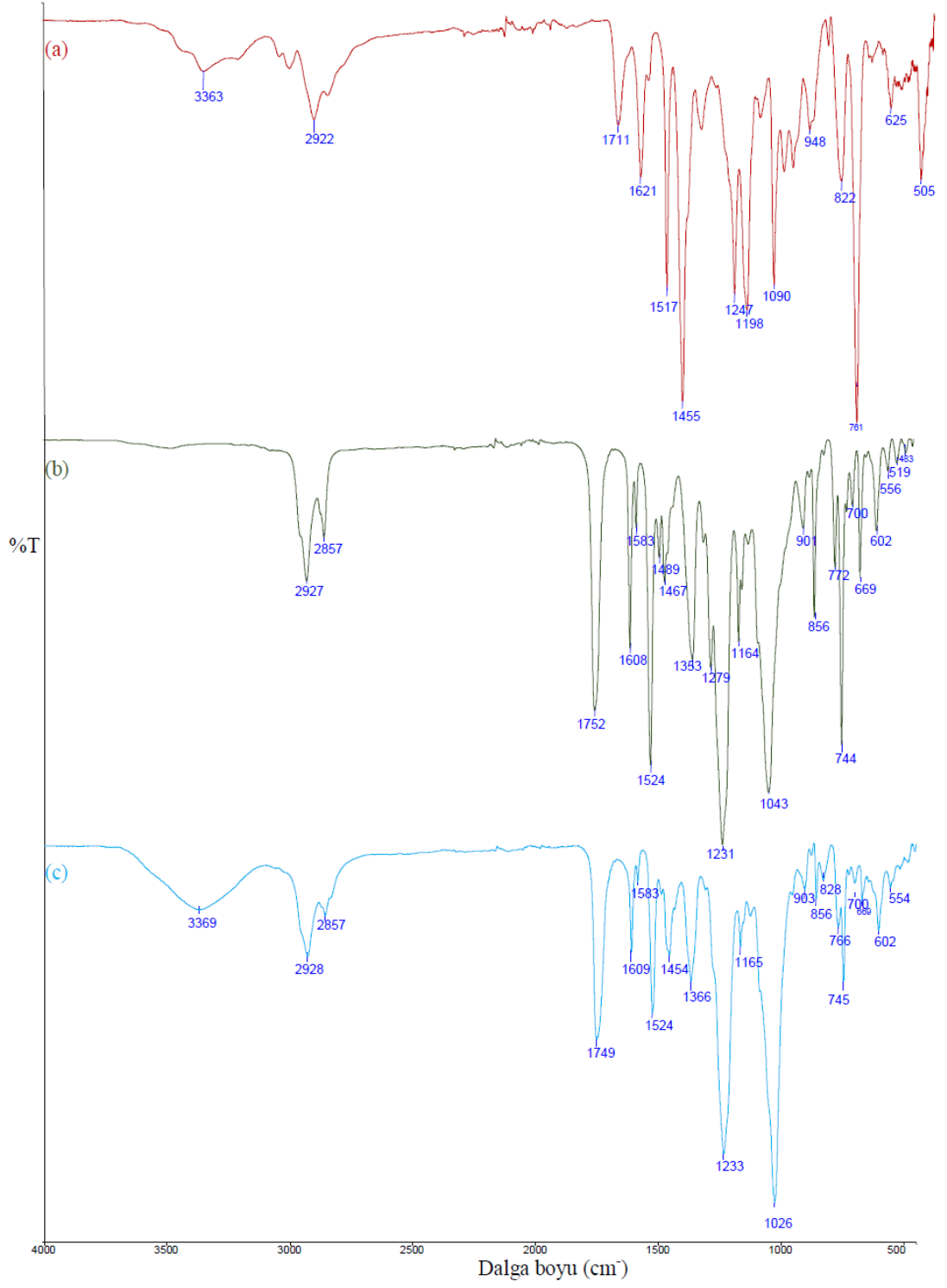
Membran bileşenleri arasında herhangi bir moleküler arası kovalent bağ olmayıp, membranın yapısını moleküller arası kuvvetler belirlemektedir. Taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer destek maddesi, muhtemelen zayıf ve spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlama gibi daha güçlü polar etkileşimler içeren ve büyük olasılıkla sekonder bağ şeklinde birbirine bağlıdırlar. Taşıyıcı maddenin membran bileşimine hangi fonksiyonel yapı üzerinden bağlandığının aydınlatılması için Infrared Spektroskopisi (FT-IR) tekniği ile membranların FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 7.30'da sırası ile Ligand 1 taşıyıcısına (a), taşıyıcı içermeyen membran (CTA + 2-NPOE) (b) ve Ligand 1 taşıyıcısı içeren membrana ait spektrumları yer almaktadır.

Tablo 7. 29: FT-IR Spektrumlarında fonksiyonel gruplara ait gerilme titreşimleri ve çekilen spektruma ait pik değerleri.

Membran	Fonksiyonel Grup	Gerilme Titreşimleri	Pik Değerleri (cm ⁻¹)
Ligand 1	O-H	3200-3600	3363
	C-H (Alifatik)	1340-1470 ve	1455
		2850-2970	2922
	C-H (Aromatik)	690-900	761
	C-N (Amin)	1180-1360	1198
	C=C (Aromatik)	1690-1760	1517
	C=C (Alken)	1610-1680	1621
	N-H	3300-3500	3363
C-O	1050-1300	1090	
CTA+2NPOE	C-H (Alifatik)	2850-2970	2927
	C=O	1690-1760	1752
	NO ₂	1500-1570	1524
	C-N	1180-1360	1353
	C=C (Aromatik)	1500-1600	1583-1608
	C-O	1050-1300	1231
CTA+2NPOE + Ligand 1	O-H	3200-3600	3369
	C-H (Alifatik)	2850-2970	2928
	C-H (Aromatik)	690-900	745
	C=O	1690-1760	1749
	C=C (Aromatik)	1690-1760	1524
	C-O	1050-1300	1233

Tablo 7.29'da ve Şekil 7.30'abakıldığıında Ligand 1'in yapısına ait olan O-H, C-H (Alifatik), C-H (Aromatik), C-N (Amin), C=C (Aromatik), C=C (Alken), N-H ve C-O fonksiyonel gruplarının varlığı açıkça görülmektedir. Taşıyıcı içermeyen membrana ait olan C-H (Alifatik), C=O, NO₂, C-N, C=C (Aromatik) ve C-O fonksiyonel grupları da spektrumlarda yer almaktadır. Ligand 1 taşıyıcısı polimerik membran bileşimine bağlandıktan sonra Ligand 1'e ait olan O-H pik değerinde deformasyonun taşıyıcının membrana bu fonksiyonel grup üzerinden bağlandığını göstermektedir. Saf yani blank membranda var olmayan N-H fonksiyonel grup,

taşıyıcı membrana bağlandıktan sonra taşıyıcı içeren membrana ait spektrumda belirgin bir şekilde gözükmemektedir. Ayrıca, sadece Ligand 1 taşıyıcısına ait olan spektrumun parmak izi bölgesindeki pik alanları daha küçük iken taşıyıcının membrana bağlandığı spektrumda (CTA+2NPOE+Ligand 1) tüm fonksiyonel gruplara ait piklerin dolgun ve kuvvetli olması Ligand 1 taşıyıcısı ile CTA + 2-NPOE arasında iyi bir bağlanmanın olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 7. 30: (a) Ligand 1 taşıyıcısı (b) Taşıyıcı ligand içermeyen membran (c) Ligand 1 içeren membranlara ait FT-IR spektrumları.

7.15 Seçicilik

Çevresel uygulamalarda ya da gerçek numunelerin analizinde, hedef metal iyonlarının konsantrasyonu oldukça düşüktür ve bu iyonların makul derecede yüksek bir seçicilikleri için etkili bir önderiştirme işleminin ya da zenginleştirmenin yapılması gereklidir. Hedef metal iyonlarının seçicilikleri genellikle düşük olup seçiciliği arttırmak için çoğu kez ekstraksiyon aşamalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden seçicilik PIM'lerin uygulamalarında birçok nedenden dolayı önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. PIM'lerin sentez aşamasındaki tasarımın esnekliği, diğer membran ekstraksiyon sistemlerinde mevcut değildir. Gerçekleştirilen SLM ve PIM literatüründeki mevcut veriler, diğer membran ekstraksiyon işlemlerinin, çözücü ekstraksiyonuna kıyasla belirgin bir şekilde daha yüksek bir seçicilik sağlayabildiği açıkça ortadadır. Gerçekleştirilen çalışmalarda seçiciliğin, kullanılan taşıyıcılarla aynı kompleksleştirme mekanizmalarını içeren metal iyonları arasındaki seçicilikle sınırlı olduğu gözlemlenmektedir. PIM'lerle gerçekleştirilen çalışmalarda gözlemlenen yüksek seçiciliğin muhtemelen kompleksleşme kinetiklerindeki farklılıklara atfedilebileceği ileri sürülmektedir. Bu noktada PIM sentezlenme aşamasında kullanılacak olan taşıyıcının varlığından söz etmek kaçınılmaz olmaktadır. Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıları kullanarak önemli miktarda PIM çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu taşıyıcıları seçmenin başlıca nedeni, metal iyonlarına karşı yüksek kompleks seçiciliklerinin olmasıdır. Yapılarının hedef metal iyonuna uyarlanabilmesi ve sulu çözeltilerde düşük çözünürlük sergilemeleri nedeniyle, büyük ilgi görmektedirler. Kaliksarenler, yapıları farklı konuk moleküllerin yerleşebileceği boşluklara sahip olduğundan, hem katı fazda hem de çözeltide katyon, anyon ve nötral bileşiklerle kompleks yapma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle molekül ve iyon taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Asfari ve diğ. 2001). Bu makrosiklik bileşiklerin *endo-* ve *ekzo-* tipinde ağır metal kompleksleri görülmektedir. Kompleks kararlılıklarının ve seçiciliklerinin sağlanması için halka boşluğunun hedef metal katyonunu taşıyabilecek yeterli büyüklükte olması gerekir ve ligantta yeterli sayıda donör atom bulunmalıdır. Yapısında amino ve imin grubu bulunduran bileşiklerin dikromat anyonu için iyi birer ekstraktant oldukları literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Tabakci ve diğ. 2012, Memon ve diğ. 2004, Sap, 2009). Kaya (2014), bu amaçla sentezledikleri kaliks[4]arenin alkil amin türevleri ile dikromat anyonu arasında

yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmalarında, özellikle asidik ortamdaki taşıyıcı olarak kullandıkları bileşiklerin iyi birer ekstraktant olduğu belirtmektedir. Kaliksaren amin türevleri asidik ortamda, N atomu bulundurduğu için kolayca protonlanabilmekte ve dikromat anyonunun taşınmasında hayati rol oynamaktadırlar. İşte bu sebeple gerçekleştirdiğimiz EME/PIM deneylerinde PIM'in sentez aşamasında taşıyıcı olarak Cr(VI) metal katyonuna karşı seçiciliği oldukça bilinen kaliks[4]aren türevi taşıyıcı kullanılmıştır.

Tablo 7. 30: Kromat kaplama suyunda bulunan metallerin başlangıç konsantrasyonları ve uygulanan EME/PIM deneyi sonrasındaki geri kazanım değerleri.

Kromat Kaplama Suyunda Bulunan Metal İyonlar	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	(%)RF
Cr(VI)	15,6	98,23
Fe (III)	0,28	<1
Ni (II)	1,62	<1
Pb (II)	0,10	<1

Donor faz: 0,1M HCl'de 1/8000 kez seyreltilmiş kromat kaplama banyo suyu, membran bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,6 M Ligand 1 taşıyıcısı, Akseptör faz: pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, uygulanan potansiyel 70 V, uygulanan akım 0,6 Amp, her iki fazda 0,5 kalınlıkta platin tel, Sıcaklık 298K, transport süresi 50 dk.

Tez çalışmamda taşıyıcı olarak kullanılan kaliks[4]aren türevleri (Ligand 1 ve Ligand 2) iki amino grubu içermektedir. Transport prosesinde membran/sulu faz arayüzeyinde metal iyonu ve kaliks[4]aren taşıyıcısı arasında oluşan iyon çifti kompleksi metal iyonunun membrandan taşınmasını kolaylaştırmaktadır (Nghiem ve diğ. 2006). Kaliks[4]aren türevi taşıyıcısının Cr(VI) iyonuna karşı olan seçiciliğini araştırmak amacıyla, gerçekleştirilen tez çalışmasında donör faz çözeltisinde bulunan Fe(III), Ni(II) ve Pb(II) metal iyonlarının varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, EME/PIM'in ve kaliks[4]aren taşıyıcısının Cr(VI)'yave gerçek numunelere karşı seçiciliğinin ve uygulanabilirliğinin anlaşılması için kromat kaplama banyo suyuyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Banyo suyu, Denizli'de bulunan bir krom kaplama endüstrisinden sağlanmıştır. Cr(VI)'nın transportu için, gerçek numune, 0.1M HCl ile 8000 kez seyreltilerek donör faz çözeltisi olarak kullanılmak üzere EME/PIM hücresine yerleştirilmiştir. Diğer deneysel şartlar sabit alınmıştır (membran bileşimi, 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0,6 M Ligand 1 taşıyıcısı, akseptör fazda pH 5 Asetik asit/Amonyum asetat tampon çözeltisi, uygulanan potansiyel 70V,

uygulanan akım 0,6 A her iki fazda 0,5 cm kalınlıkta platin tel, sıcaklık 298 K, transport süresi 50 dk).

Seyreltilmiş kromat kaplama banyo su numunesinin içeriği AAS (Perkin Elmer Model AAnalyst 200) cihazı ile analiz edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 7.30'da sunulmaktadır. 50 dakika süren tranport işlemi sonucunda Cr(VI), %98,23'lük bir geri kazanım değeri ile Fe(III), Ni(II) ve Pb(II) metallerinin varlığında başarılı bir şekilde donör faz sulu çözeltisinden akseptör faz sulu çözeltisine taşınmıştır. Diğer metallerin RF değerlerinden anlaşılacağı üzere, taşıyıcı olarak kullandığımız kaliks[4]aren türevi, Cr(VI) metal katyonuna büyük bir seçicilik sergilemiştir. Taşıyıcı olarak kullandığımız Ligand 1 sadece Cr(VI)'ya karşı seçicilik göstermiştir ve bu durum EME/PIM çalışmalarında karşımıza büyük bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, EME/PIM prosesi, birçok büyük ölçekli uygulamalar için oldukça ucuz ve pratiktir ve bizlere gerçek numunelerle kullanım avantajı sunmaktadır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endüstride ve günlük yaşamdaki talebin hızla artmasıyla birlikte su, giderek değerli fakat insanoğlu için ise bulunması daha zor bir kaynak haline gelmiştir. Dünya üzerindeki günlük su tüketimi sekiz kat artarken, dünya nüfusu 1950'den bu yana sadece üç kat büyümüştür. Bu hızlı nüfus artışı, sınırlı olan ham su kaynaklarının kullanımı, arıtma tesislerinin kapasitesi üzerinde daha büyük bir baskı oluşturmaktadır. Evsel ve endüstriyel kullanıcılar su kaynaklarını bilinçsiz bir şekilde kullanmaya devam ederlerse arz ve tüketim arasında oluşabilecek potansiyel eksikliğin giderilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden membran teknolojilerine duyulan ilgili gün geçtikçe daha da artmaktadır. İşte bu yüzden gerçekleştirdiğimiz çalışma ile oldukça toksik olan Cr(VI) metal iyonunun seçici ve verimli bir şekilde hem sentetik hem de gerçek numunelerden uzaklaştırılmasını hedefledik. Fakat bu transport işlemini gerçekleştirirken en önemli olan yüksek verim ve seçicilik, hızlı transport süresi, uygulama kolaylığı, prosesin kararlılığı ve uzun ömürlü olması, ekonomikliği ve endüstriyel ölçekli uygulamalarda kullanılabilirliği gerçekleştirdiğim tez çalışmada temel noktalar olmuştur. Bu sebeple, bu tez çalışması ile ilk defa EME'de Cr(VI)'nın donör fazdan akseptör faza olan taşınımı taşıyıcı olarak kaliks[4]aren içeren polimer içerikli bir membranla gerçekleştirilmiştir. EME'de gerçekleştirilen transport deneyleri genellikle destekli sıvı membranlarla ve sabit potansiyel değerlerinde gerçekleştirilmekte olup bu durum yöntemin tekrarlanabilirliğini ve mekaniksel kararsızlığını oldukça sınırlamaktadır. EME'de gerçekleştirilen bazı çalışmalar PIM ile gerçekleştirilsede sabit potansiyel uygulaması yöntemi kararsız yapmakta ve yüksek voltaj değerleri membranın mekaniksel dayanıklılığını olumsuz yönde etkilemektedir. Hedef analit iyonlarının transport hızı, membran performansı, kararlılığı ve transport zamanı, elektromembran ekstraksiyonun gelişimi için büyük motivasyon olmuştur. PIM'de, iyonların tranportu iki aşamayı içermektedir; numune çözeltisinin membran ara yüzeyi boyunca olan tranportu ve PIM boyuncaki difüzyonudur. Bu süreçte pratik olarak iki yürütücükuvvet vardır. İlki hedef analitin bulunduğu donör faz çözeltisi/taşıyıcı kompleksinin veya iyon çiftlerinin konsantrasyon gradienti, ikincisi ise coupled iyon çiftlerinin potansiyel gradientidir. PIM'de geçirgenlik değerleri,

Danesi tarafından tanımlanan kütle aktarım modeline göre hesaplanmaktadır. EME'de ise transport prosesi biraz daha karmaşıktır. EME'de hedef analitler sadece difüzyonla değil, membranda uygulanan elektriksel alan alan etkisiyle elektrokinetik olarak taşınmaktadır. Böylece elektriksel alan etkisiyle yüklü olan analitlerin kontrolü sonucu hedef iyonların taşınması ve ekstraksiyon zamanı pasif difüzyona göre daha hızlı olmaktadır. Gerçekleştirilen tez çalışmasında geliştirilen yöntem ile EME'de destekli sıvı membranların kullanımı yerine polimer içerikli membranlar kullanarak sadece mekaniksel kararsızlığın önüne geçilmemiş aynı zamanda EME'de sabit potansiyel değerleri yerine sabit akım uygulamasıyla yöntemin düşük tekrarabilirlik ve kararlılık sonuçlarında artış gözlenmiştir. PIM'de difüzyon yoluyla gerçekleşen transport deneylerinde Ligand 1 için 480 dk süren transport süresi sonunda %99,563 geri kazanım değeri elde edilirken aynı ligand için gerçekleştirilen EME/PIM deneylerin sadece 50 dk süren bir transport süresi sonunda %99,750 geri kazanım değeri elde edilmiştir. Yine aynı ligand için PIM'de optimum şartlar ve membran değiştirilmeksizin gerçekleştirilen kararlılık ve membran ömrü deneylerinde 10. tekrardan sonra geri kazanım %89,647 iken EME/PIM'de aynı ligandla gerçekleştirilen deneylerde aynı membranın 20. kez kullanımından sonra bile geri kazanım %70'in üzerindedir. Sonuçlar bizlere EME'de PIM kullanımının ve sabit akım uygulamasının oldukça faydalı ve gerekli olduğunu göstermektedir.

Gerçekleştirdiğim tez çalışması daha düşük potansiyel değerlerinde polimer içerikli membranların kullanılması için ileride gerçekleştirilecek çalışmalar için bir temel oluşturmaktadır. PIM'in mükemmel seçiciliği ve uzun süreli kullanım özelliği ile EME deneylerinde akım değişikliklerini yani sistemin kararsızlığını ortadan kaldıran sabit akım uygulamasıyla birleştirerek tekrarlanabilirliği yüksek ve oldukça kararlı bir metot geliştirilmiştir. EME/PIM yöntemiyle sıvı membranların endüstriyel uygulamalardaki sınırlı kullanımları için potansiyel bir çözüm önerilmiştir.

9. KAYNAKLAR

Abedi, H. and Ebrahimzadeh, H. "Electromembrane-surrounded solid-phase microextraction coupled to ion mobility spectrometry for the determination of nonsteroidal anti-inflammatory drugs: A rapid screening method in complicated matrices", *J. Sep. Sci.*, 38, 1358-1364, (2015).

Aguilar, J.C., Miguel, E.R.D.S., Gyves, J.D., Bartsch, R.A. and Kim, M. "Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb²⁺ extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes", *Talanta*, 54(6), 1195-1204, (2001).

Aguilar, J.C., Sanchez-Castellanos, M., Rodriguez de San Miguel, E. and de Gyves, J. "Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier", *J. Membr. Sci.*, 190(1), 107-118, (2001).

Ahmar, H., Fakhari, A. R., Tabani, H. and Shahsavani, A. "Optimization of electromembrane extraction combined with differential pulse voltammetry using modified screen-printed electrode for the determination of sufentanil", *Electrochim. Acta*, 96, 117-123, (2013).

Alhooshani, K., Basheer, C., Kaur, J., Gjelstad, A., Rasmussen, K. E., Pedersen-Bjergaard, S. and Lee, H. K. "Electromembrane extraction and HPLC analysis of haloacetic acids and aromatic acetic acids in wastewater", *Talanta*, 86, 109-113, (2011).

Alkaibi, A.M., Lior, N. "Membrane-distillation desalination: status and potential", *Desalination*, 171, 111-131, (2004).

Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W., and Kolev, S. D. "Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)", *J. Membr. Sci.*, 415, 9-23, (2012).

Almeida, M. I. G. S., Chan, C., Pettigrove, V. J., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "Development of a passive sampler for zinc(II) in urban waters using a polymer inclusion membrane", *Environ. Poll.*, 193, 233-239, (2014).

Arce, L., Nozal, L., Simonet, B.M., Valcárcel, M. and Ríos, A. "Liquid-phase microextraction techniques for simplifying sample treatment in capillary electrophoresis", *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 28(7), 842-853, (2009).

Argiropoulos, G., Cattrall, R.W., Hamilton, I.C., Kolev, S.D. and Paimin, R. "The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions", *J. Membr. Sci.*, 138(2), 279-285, (1998).

Arous, O., Kerdjoudj, H. and Seta, P. "Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane", *J. Membr. Sci.*, 241(2), 177-185, (2004).

Arthur, C. L. and Pawliszyn, J., "Solid-phase microextraction with thermal-desorption using fused-silica optical fibers", *Anal. Chem.*, 62, 2145-2148, (1990).

Asfavi, Z., Bohmer, V., Harrowfield, M.M.B. and Vicens, J. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2001).

Asl, Y.A., Yamini, Y., Rezazadeh, M. and Seidi, S. "Electromembrane extraction using a cylindrical electrode: a new view for the augmentation of extraction efficiency", *Anal. Methods*, 7(1), 197-204, (2015).

Audunsson, G. "Aqueous/aqueous extraction by means of a liquid membrane for sample cleanup and preconcentration of amines in a flow system", *Anal. Chem.*, 58, 2714-2723, (1986).

Baker, R.W., Lokhandwala, K.A., Jacobs, M.L. and Gottschlich, D.E. "Recover feedstock and product from reactor vent streams", *Chem. Eng. Prog.*, 96(12), 51-57, (2000).

Baker, R.W., *Overview of membrane science and technology. In: Membrane technology and applications*, 2nd edn., England: Wiley, 1-14, (2004).

Baker, R.W., Wijmans J.G. and Kaschemekat, J. "The design of membrane vapor-gas separation systems", *J. Membr. Sci.*, 151(1), 55-62, (1998).

Balchen, M., Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. "Electrokinetic migration of acidic drugs across a supported liquid membrane", *J. Chromatogr. A*, 1152(1-2), 220-225, (2007).

Balchen, M., Halvorsen, T.G., Reubsæet, L. and Pedersen-Bjergaard, S. "Rapid isolation of angiotensin peptides from plasma by electromembrane extraction", *J. Chromatogr. A*, 1216, 6900-6905, (2009).

Balchen, M., Jensen, H., Reubsæet, L. and Pedersen-Bjergaard, S. "Potential-driven peptide extractions across supported liquid membranes: Investigation of principal operational parameters", *J. Sep. Sci.*, 33, 1665-1672, (2010).

Balchen, M., Reubsaet, L. and Pedersen-Bjergaard, S. "Electromembrane extraction of peptides", *J. Chromatogr. A*, 1194(2), 143-149, (2008).

Baltussen, E., Sandra, P., David, F. and Cramers, C. "Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles", *J. Microcolumn Sep.*, 11(10), 737-747, (1999).

Bart, H.J., Draxler, J. and Marr, R. "Residence time selection in liquid membrane permeation for recovery", *Hydrometallurgy*, 19(3), 351-360, (1988).

Basheer, C., Tan, S.H. and Lee, H.K. "Extraction of lead ions by electromembrane isolation" *J. Chromatogr. A*, 1213(1), 14-18, (2008).

Başlıoğlu, B. "Karboksilli asitlerin sulu ortamdan sıvı membran tekniği kullanılarak ayrılmasının incelenmesi" Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2012).

Bello-López, M.Á., Ramos-Payán, M., Antonio Ocaña-González, J., Fernández-Torres, R. and Callejón-Mochón, M. "Analytical applications of hollow fiber liquid phase microextraction (hf-lpme): a review", *Anal. Letters*, 45(8), 804-830, (2012).

Benosmane, N., Guedioura, B., Hamdi, S. M., Hamdi, M. and Boutemur, B. "Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix 4 resorcinarenes as carriers", *Mat. Sci. & Eng. C-Materials for Bio. App.*, 30, 860-867, (2010).

Berduque, A. and Arrigan, D.W. "Selectivity in the coextraction of cation and anion by electrochemically modulated liquid-liquid extraction", *Anal. Chem.*, 78(8), 2717-2725, (2006).

Berduque, A., O'Brien, J., Alderman, J. and Arrigan, D.W.M. "Microfluidic chip for electrochemically-modulated liquid vertical bar liquid extraction of ions", *Electrochem. Commun.*, 10, 20-24, (2008).

Berduque, A., Sherburn, A., Ghita, M., Dryfe, R.A.W. and Arrigan, D.W.M. "Electrochemically modulated liquid-liquid extraction of ions", *Anal. Chem.*, 77(22) 7310-7318, (2005).

Blitz-Raith, A. H., Paimin, R., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "Separation of cobalt(II) from nickel(II) by solid-phase extraction into Aliquat 336 chloride immobilized in Polyvinylchloride", *Talanta*, 71, 419-423, (2007).

Bloch, R., Hydrometallurgical separations by solvent membranes, in: J.E. Flinn (Ed.), *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, pp. 171-187, (1970).

Bock, J. and Valint, P.L. "Uranium extraction from wet process phosphoric acid. A liquid membrane approach", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21(4), 417-422, (1982).

Bonggotgetsakul, Y. Y. N., Ashokkumar, M., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "The use of sonication to increase extraction rate in polymer inclusion membranes. An application to the extraction of gold(III)", *J. Membr. Sci.*, 365, 242-247, (2010).

Bonggotgetsakul, Y. Y. N., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymer inclusion membrane using EDTA as the reducing agent", *J. Membr. Sci.*, 379, 322-329, (2011).

Brennan, M.B. "Research accelerates on advanced water-treatment technologies as their use in purification grows", *Sci. Technol.*, 79(15), 32-38, (2001).

Carasek, E. and Merib, J. "Membrane-based microextraction techniques in analytical chemistry: A review", *Anal. Chim. Acta*, 880, 8-25, (2015).

Cattrall, R. W. *Chemical Sensors*. Oxford Science Publications: Oxford, U.K. (1997).

Chakraborty, M., Mitseva, P.I. and Bart, H.J. "Selective separation of toluene from n-heptane via emulsion liquid membranes containing substituted cyclodextrins as carriers", *Sep. Sci. Technol.*, 41, 3539-3552, (2006).

Chakraborty, R. and Datta, S. "Transport of Te^{4+} through liquid surfactant membrane using D2EHPA as the carrier", *J. Membr. Sci.*, 96, 233-240, (1994).

Chakravarti, A.K., Chowdhury, S.B. and Mukherjee, D.C. "Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper(II) from waste waters". *Colloids Surf. A*, 166, 7-25, (2000).

Chakravarti, A.K., Chowdhury, S.B., Chakrabarty, S., Chakrabarty, T and Mukherjee, D.C. "Liquid membrane multiple emulsion process of chromium(VI) separation from waste waters", *Colloids Surf. A*, 103, 59-71, (1995).

Chaudhury, S., Agarwal, C., Pandey, A.K., Goswami, A. and Sastry P.U. "Electrically-driven facilitated transport of Cs^+ across copper ferrocyanide channels in a ratcheted membrane", *J. Membr. Sci.*, 434, 93-98, (2013).

Cho, Y., Xu, C., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkaline solutions", *J. Membr. Sci.*, 367, 85-90, (2011).

Christoffels, L.A.J., Jong, F. and Reinhoudt, D.N. "Mechanistic studies of carrier mediated transport through supported liquid membranes, 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, 18-55, (1995).

Collins, C.J. and Arrigan, D.W.M. "A review of recent advances in electrochemically modulated extraction methods", *Anal. Bioanal. Chem.*, 393, 835-845, (2009).

Collins, C.J., Berduque, A. and Arrigan, D.W.M. "Electrochemically Modulated Liquid- Liquid Extraction of Ionized Drugs under Physiological Conditions", *Anal. Chem.*, 80, 8102-8108, (2008).

Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, (1975).

Cussler, E. L., Aris, R. and Bhowan, A. "On the limits of facilitated diffusion", *J. Membr. Sci.*, 43, 149-164, (1989).

Cussler, E.L. Facilitated transport, in: R.W. Baker, et al. (Eds.), *Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Corporation, New Jersey, pp. 242-275, (1991).

Danesi, P. R., Chiarizia, R., and Scibona, G. "A simple purification method for liquid cation exchanger dinonylnaphthalene sulfonic acid (DNNSA)", *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 35, 3926-3928, (1973).

Danesi, P.R., Reichley-Yinger, L. and Rickert, P.G. "Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes", *J. Membr. Sci.*, 31(2/3), 117-145, (1987).

Dasgupta, A. "The effects of adulterants and selected ingested compounds on drugs-of-abuse testing in urine", *Am. J. Clin. Path.*, 128, 491-503, (2007).

Davarani, S. S., Najarian, A. M., Nojavan, S. and Tabatabaei, M. A. "Electromembrane extraction combined with gas chromatography for

quantification of tricyclic antidepressants in human body fluids”, *Anal. Chim. Acta*, 725, 51-56, (2012).

Davarani, S. S., Morteza-Najarian, A., Nojavan, S., Pourahadi, A. and Abbassi, M. B. “Two-phase electromembrane extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry analysis”, *J. Sep. Sci.*, 36, 736-743, (2013).

Dominguez, N.C., Gjelstad, A., Nadal, A.M., Jensen, H., Petersen, N.J., Hansen, S.H., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Selective electromembrane extraction at low voltages based on analyte polarity and charge”, *J. Chromatogr. A*, 1248, 48-54, (2012).

Drapala, A. and Wieczorek, P. “Extraction of short peptides using supported liquid membranes”, *Desalination*, 148, 235-239, (2002).

Drapala, A. and Wieczorek, P. “Facilitated SLM extraction of peptides with D2EHPA as a carrier”, *Desalination*, 163, 47-53, (2004).

Drapala, A., Jönsson, J.A. and Wieczorek, P. “Peptides analysis in blood plasma using on-line system of supported liquid membrane and high-performance liquid chromatography”, *Anal. Chim. Acta*, 553, 9-14, (2005).

Drummer, O.H. “Drug testing in oral fluid”, *Clin. Biochem. Rev.*, 27, 147-159, (2006).

Eibak, L. E., Parmer, M. P., Rasmussen, K. E., Pedersen-Bjergaard, S. and Gjelstad, A. “Parallel electromembrane extraction in a multiwell plate”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406(2), 431-440, (2014).

Eibak, L.E.E., Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Kinetic electro membrane extraction under stagnant conditions-Fast isolation of drugs from untreated human plasma”, *J. Chromatogr. A*, 1217(31), 5050-5056, (2010).

Eibak, L.E.E., Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Exhaustive electromembrane extraction of some basic drugs from human plasma followed by liquid chromatography-mass spectrometry”, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 57, 33-38, (2012).

Eroglu, I., Kalpakci, R. and Gunduz, G. “Extraction of strontium ions with emulsion liquid membrane technique”, *J. Membr. Sci.*, 80, 319-325, (1993).

Eskandari, M., Yamini, Y., Fotouhi, L. and Seidi, S. "Microextraction of mebendazole across supported liquid membrane forced by pH gradient and electrical field", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 54, 1173-1179, (2011).

Fakhari, A. R., Koruni, M. H., Ahmar, H., Shahsavani, A. and Movahed, S. K. "Electrochemical determination of dextromethorphan on reduced graphene oxide modified screen-printed electrode after electromembrane extraction", *Electroanalysis*, 26(3), 521-529, (2014).

Fakhari, A. R., Tabani, H., Behdad, H., Nojavan, S. and Taghizadeh, M. "Electrically-enhanced microextraction combined with maltodextrin-modified capillary electrophoresis for quantification of tolterodine enantiomers in biological samples", *Microchem. J.*, 106, 186-193, (2013).

Fakhari, A. R., Tabani, H., Nojavan, S. and Abedi, H. "Electromembrane extraction combined with cyclodextrin-modified capillary electrophoresis for the quantification of trimipramine enantiomers", *Electrophoresis*, 33(3), 506-515, (2012).

Fontàs, C., Queralt, I. and Hidalgo, M. "Novel and selective procedure for Cr(VI) determination by x-ray fluorescence analysis after membrane concentration", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61, 407-413, (2006).

Fontas, C., Tayeb, R., Tingry, S., Hidalgo, M. and Seta, P. "Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)", *J. Membr. Sci.*, 263(1-2), 96-102, (2005).

Fotouhi, L., Seidi, S., Yamini, Y. and Hosseini, E. "Evaluation of pulsed electromembrane extraction for the analysis of diclofenac and mefenamic acid in biological fluids", *Anal. Methods*, 7(6), 2848-2854, (2015).

Fouad, E.A. and Bart, H.J. "Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor", *J. Membr. Sci.*, 307, 156-168, (2008).

Gardner, J.S., Walker, J.O. and Lamb, J.D. "Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes", *J. Membr. Sci.*, 229(1-2), 87-93, (2004).

Gasser, M.S., Hefny, N.E.E. and Daoud, J.A. "Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane", *J. Hazard. Mater.*, 151, 610-615, (2008).

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R. and Seta, P. "Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a

crown ether carrier application to copper ions transport”, *Mater. Sci. Eng. C*, 25(4), 436-443, (2005).

Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., Seta, P. and Drioli, E. “Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport”, *J. Membr. Sci.*, 228(2), 149-157, (2004).

Gjelstad, A. “Electromembrane Extraction: The Use of Electrical Potential for Isolation of Charged Substances from Biological Matrices”, *LC GC Eur*, 23(3), 152, (2010).

Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S. “Electromembrane extraction-Three-phase electrophoresis for future preparative applications”, *Electrophoresis*, 35(17), 2421-2428, (2014).

Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S., “Electromembrane extraction: a new technique for accelerating bioanalytical sample preparation”, *Bioanalysis*, 3(7), 787-797, (2011).

Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S., “Recent developments in electromembrane extraction”, *Anal. Methods*, 5(18), 4549-4458, (2013).

Gjelstad, A., Andersen, T.M., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Microextraction across supported liquid membranes forced by pH gradients and electrical fields”, *J. Chromatogr. A*, 1157(1-2), 38-45, (2007).

Gjelstad, A., Jensen, H., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Kinetic aspects of hollow fiber liquid-phase microextraction and electromembrane extraction”, *Anal. Chim. Acta*, 742, 10-16, (2012).

Gjelstad, A., Rasmussen, K. E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Electrokinetic migration across artificial liquid membranes - Tuning the membrane chemistry to different types of drug substances” *J. Chromatogr. A*, 1124, 29-34, (2006).

Gjelstad, A., Rasmussen, K. E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Simulation of flux during electro-membrane extraction based on the Nernst-Planck equation”, *J. Chromatogr. A*, 1174, 104-111, (2007).

Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. “Electromembrane extraction of basic drugs from untreated human plasma and whole blood under physiological pH conditions”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 393(3), 921-928, (2009).

Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. "Simulation of flux during electro-membrane extraction based on the Nernst-Planck equation", *J. Chromatogr. A*, 1174(1-2), 104-111, (2007).

Goswami, A.N., Gupta, T.C.S.M., Sharma, S.K., Sharma, A. and Krishna, R. "Unsteady-state modeling and analysis for liquid surfactant membrane hydrocarbon separation processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 634-640, (1993).

Guo, L., Liu, Y. H., Zhang, C., and Chen, J. "Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport", *J. Membr. Sci.*, 372, 314-321, (2011).

Gürel, L., Altas, L. and Buyukgungor, H. "Removal of lead from wastewater using emulsion liquid membrane technique", *Environ. Eng. Sci.*, 22, 411-420, (2005).

Gürel, L. ve Buyukgungor, H. "İleri arıtımda sıvı membranlar", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 30-44, (2006).

Gyves, J. and San Miguel, E.R. "Metal ion separations by supported liquid membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(6), 2182-2202, (1999).

Gyves, J., Hernandez-Andaluz, A.M. and Miguel, E.R.D.S. "LIX(R)-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX(R) 84-I", *J. Membr. Sci.*, 268(2), 142-149, (2006).

Hasheminasab, K. S. and Fakhari, A. R. "Development and application of carbon nanotubes assisted electromembrane extraction (CNTs/EME) for the determination of buprenorphine as a model of basic drugs from urine samples", *Anal. Chim. Acta*, 767, 75-80, (2013).

Hasheminasab, K.S., Fakhari, A.R., Shahsavani, A. and Ahmar, H. "A new method for the enhancement of electromembrane extraction efficiency using carbon nanotube reinforced hollow fiber for the determination of acidic drugs in spiked plasma, urine, breast milk and wastewater samples", *J. Chromatogr. A*, 1285, 1-6, (2013).

He, Y. and Lee, H.K. "Liquid-Phase Microextraction in a Single Drop of Organic Solvent by Using a Conventional Microsyringe", *Anal. Chem.*, 69(22), 4634-4640, (1997).

Henis, M.S. and Tripodi, M.K. "A novel approach to gas separation using composite hollow fiber membranes", *Sep. Sci. Technol.* 15(4), 1059-1068, (1980).

Hidalgo, C.R., Ramos-Payán, M., Ocaña-González, J.A., Martín-Valero, M.J. and Bello-López, M.Á, "Agar films containing silver nanoparticles as new supports for electromembrane extraction", *Anal. Bioanal. Chem.*, 407(5), 1519-1525, (2015).

Hirato, T., Kishigami, I., Awakura, Y. and Majima, H. "Concentration of uranyl sulfate solution by an emulsion-type liquid membrane process", *Hydrometallurgy*, 26, 19-33, (1991).

Ho, W.S.W., Sirka, K.K., Eds. *Membrane Handbook*. Chapman & Hall: New York, NY, (1992).

Huang C. "Development of electromembrane extraction technologies for future bioanalysis of pharmaceuticals and peptides", PhD Thesis, *Department of Pharmaceutical Chemistry, Oslo University*, (2015).

Huang, C., Eibak, L. E., Gjelstad, A., Shen, X., Trones, R., Jensen, H. and Pedersen-Bjergaard, S. "Development of a flat membrane based device for electromembrane extraction: A new approach for exhaustive extraction of basic drugs from human plasma", *J. Chromatogr. A*, 1326, 7-12, (2014).

Huang, C., Seip, K.F., Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S. "Electromembrane extraction for pharmaceutical and biomedical analysis - Quo vadis", *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 113, 97-107, (2015).

Huang, C.X., Jensen, H., Seip, K.F., Gjelstad, A. and Pedersen Bjergaard, S. "Mass transfer in electromembrane extraction-The link between theory and experiments", *J. Sep. Sci.*, 39, 188-197, (2016).

Imanidis, G. And Luetolf, P., "An extended model based on the modified Nernst-Planck equation for describing transdermal iontophoresis of weak electrolytes", *J. Pharm. Sci.*, 95(7), 1434-1447, (2006).

Ivanov, I. "Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors", *Hydrometallurgy*, 72(1/2), 73-78, (2004).

Jeannot, M. A. and Cantwell, F. F. "Solvent microextraction into a single drop", *Anal. Chem.*, 68, 2236-2240, (1996).

Jönsson, J.A. and Mathiasson, L. "Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis", *Trends Anal. Chem.*, 11, 106-114, (1992).

Kagaya, S., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "Solid-phase extraction of cobalt(II) from lithium chloride solutions using a Polyvinylchloride-based polymer inclusion membrane with Aliquat 336 as the carrier", *Analy. Sci.*, 27, 653-657, (2011).

Kargari, A., Kaghazchi, T. and Soleimani, M. "Experimental and modeling of selective separation of gold(III) ions from aqueous solutions by emulsion liquid membrane system", *J. Membr. Sci.*, 279, 389-393, (2006).

Kasaini, H., Nakashio, F. and Goto, M. "Application of emulsion liquid membranes to recover cobalt ions from a dual-component sulphate solution containing nickel ions", *J. Membr. Sci.*, 146, 159-168, (1998).

Kasting, G. B. "Theoretical-models for iontophoretic delivery", *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 9(2-3), 177-199, (1992).

Kasting, G. B. and Keister, J. C. "Application of electrodiffusion theory for a homogeneous membrane to iontophoretic transport through skin", *J. Control. Release*, 8, 195-210, (1989).

Kataoka, H. "New trends in sample preparation for clinical and pharmaceutical analysis", *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 22(4), 232-244, (2003).

Katsushi, Y., Takashiko, K., Hiroshi, K. and Masahiro, G. "Synergistic extraction of nickel by liquid surfactant membranes", *Sep. Sci. Technol.*, 33, 369-385, (1998).

Kaya, A. "Polimer içerikli membranlarda kompleksometrik yöntem kullanılarak Cr (VI) metal katyonunun taşınım kinetiğinin incelenmesi", Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2014).

Kaya, A., Onac, C., Alpoguz, H.K. "A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current", *J. Hazard. Mater.*, 317, 1-7, (2016).

Kebiche-Senhadji, O., Tingry, S., Seta, P., and Benamor, M. "Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier", *Desalination*, 258, 59-65, (2010).

Keister, J. C., Kasting, G. B. "Ionic mass-transport through a homogeneous membrane in the presence of a uniform electric-field", *J. Membr. Sci.*, 29, 155-167, (1986).

Kemperman, A.J.B., Bargeman, D., vandenBoomgaard, T. and Strathmann, H. "Stability of supported liquid membranes: state of the art", *Sep. Sci. Technol.*, 31(20), 2733-2762, (1996).

Kim, J.S., Kim, S.K., Cho, M.H., Lee, S.H., Kim, J.Y., Kwon, S.G. and Lee, E.H. "Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group", *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 22(10), 1076-1080, (2001).

Kim, J.S., Kim, S.K., Ko, J.W., Kim, E.T., Yu, S.H., Cho, M.H., Kwon, S.G. and Lee, E.H. "Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers", *Talanta*, 52(6), 1143-1148, (2000).

Kislik, V.S. *Liquid Membranes: Principles & Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment* Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (2010).

Kjelsen, I.J., Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. "Low-voltage electromembrane extraction of basic drugs from biological samples", *J. Chromatogr. A*, 1180(1-2), 1-9, (2008).

Kolega, M., Grohmann, G.S., Chiew R.F. and Day, A.W. "Disinfection and clarification of treated sewage by advanced microfiltration", *Water Sci. Technol.*, 23(7-9), 1609-1618, (1991).

Kolev, S. D. *Liquid membranes*. In Encyclopedia of Analytical Science, P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole (eds.). Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, p. 531, (2005).

Kolev, S. D., Baba, Y., Cattrall, R. W., Tasaki, T., Pereira, N., Perera, J. M. and Stevens, G. W. "Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier", *Talanta*, 78, 795-799, (2009).

Kolev, S.D., Argiropoulos, G., Cattrall, R.W., Hamilton, I.C. and Paimin, R. "Mathematical modelling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions", *J. Membr. Sci.*, 137(1-2), 261-269, (1997).

Kondo, K. and Matsumoto, M. "Separation and concentration of indium (III) by an emulsion liquid membrane containing diisostearylphosphoric acid as a mobile carrier", *Sep. Purif. Technol.*, 13, 109-115, (1998).

Kondo, K., Kita, K., Koida, I., Irie, J. and Nakashio, F. "Extraction of copper with liquid surfactant membranes containing benzoylacetone", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 12, 203-209, (1979).

Koruni, M. H., Tabani, H., Gharari, H., Fakhari, A. R. "An all-in-one electro-membrane extraction: Development of an electro-membrane extraction method for the simultaneous extraction of acidic and basic drugs with a wide range of polarities", *J. Chromatogr. A*, 1361, 95-99, (2014).

Kozłowski, C. A. and Kozłowska, J. "PNP-16-crown-6 derivatives as ion carriers for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) transport across polymer inclusion membranes", *J. Membr. Sci.*, 326, 215-221, (2009).

Kozłowski, C. A., Girek, T., Walkowiak, W. and Koziol, J. J. "Application of hydrophobic beta-cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes", *Sep. Purif. Techn.*, 46, 136-144, (2005).

Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W. "Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers", *J. Membr. Sci.*, 226(1-2), 143-150, (2005).

Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W. "Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes", *Water Res.*, 36(19), 4870-4876, (2002).

Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W. "Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine", *Sep. Sci. Technol.*, 39(13), 3127-3141, (2004).

Krishna Marothu, V., Gorrepati, M. and Vusa, R. "Electromembrane extraction-a novel extraction technique for pharmaceutical, chemical, clinical and environmental analysis", *J. Chromatogr. Sci.*, 51, 619-631, (2013).

Krishna Marothu, V., Gorrepati, M. and Vusa, R. "Electromembrane Extraction-A Novel Extraction Technique for Pharmaceutical, Chemical, Clinical and Environmental Analysis", *J. Chromatogr. Sci.*, 51, 619-631, (2013).

Kuban, P. and Bocek, P. "Capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection: A universal tool for the determination of supported liquid membrane selectivity in electromembrane extraction of complex samples", *J. Chromatogr. A*, 1267, 96-101, (2012).

Kuban, P. and Bocek, P. "Micro-electromembrane extraction across free liquid membranes. Extractions of basic drugs from undiluted biological samples", *J. Chromatogr. A*, 1337, 32-39, (2014).

Kuban, P. and Bocek, P. "Micro-electromembrane extraction across free liquid membranes. Instrumentation and basic principles", *J. Chromatogr. A*, 1346, 25-33, (2014).

Kuban, P. and Bocek, P. "The effects of electrolysis on operational solutions in electromembrane extraction: The role of acceptor solution", *J. Chromatogr. A*, 1398, 11-19, (2015).

Kuban, P., Slampova, A. and Bocek, P., "Electric field-enhanced transport across phase boundaries and membranes and its potential use in sample pretreatment for bioanalysis", *Electrophoresis*, 31(5), 768-785, (2010).

Kuban, P., Strieglerova, L., Gebauer, P. and Bocek, P. "Electromembrane extraction of heavy metal cations followed by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection", *Electrophoresis*, 32, 1025-1032, (2011).

Kulkarni, P.S. and Mahajani, V.V. "Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions", *J. Membr. Sci.*, 201, 123-135, (2002).

Kulkarni, P.S., Mukhopadhyay, S., Bellary, M.P. and Ghosh, S.K. "Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process", *Hydrometallurgy*, 64, 49-58, (2002).

Kulkarni, P.S., Tiwari, K.K. and Mahajani, V.V. "Recovery of nickel via liquid emulsion membrane process using methane sulfonic acid as a strippant", *Sep. Sci. Technol.*, 36, 639-656, (2001).

Kulkarni, P.S., Tiwari, K.K. and Mahajani, V.V. "Studies in extraction of nickel by liquid emulsion membrane process", *Indian J. Chem. Technol.*, 6, 329-335, (1999).

Kumar, R., Pandey, A. K., Goswami, A., Shukla, R., Ramagiri, S. V., and Bellare, J. R. "Plasticised polymer inclusion membrane as tunable host for stable gold nanoparticles", *Inter. J. Nanotech.*, 7, 953-966, (2010).

Kumar, R., Pandey, A. K., Tyagi, A. K., Dey, G. K., Ramagiri, S. V., Bellare, J. R. and Goswami, A. "In situ formation of stable gold nanoparticles in polymer inclusion membranes", *J. Col. Int. Sci.*, 337, 523-530, (2009).

Lacan, P., Guizard, C., Le Gall, P., Wettling, D. and Cot, L. "Facilitated transport of ions through fixed-site carrier membranes derived from hybrid organic–inorganic materials", *J. Membr. Sci.*, 100(2), 99-109, (1995).

Lamb, J. D., West, J. N., Shaha, D. P. and Johnson, J. C. "An evaluation of polymer inclusion membrane performance in facilitated transport with sequential membrane reconstitution", *J. Membr. Sci.*, 365, 256-259, (2010).

Lamb, J.D. and Nazarenko, A.Y. "Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide", *J. Membr. Sci.*, 134(2), 255-259, (1997).

Lee, J., Khalilian, F., Bagheri, H. and Lee, H.K. "Optimization of some experimental parameters in the electro membrane extraction of chlorophenols from seawater", *J. Chromatogr. A*, 1216(45), 7687-7693, (2009).

Lee, K.H., Evans, D.F. and Cussler, E.L. "Selective copper recovery with two types of liquid membranes", *AIChE J.*, 24, 860-868, (1978).

Lee, S.C., Lamb, J.D., Cai, M. and Davis, J.T. "Cs⁺ and Ba²⁺ selective transport by a novel self-assembled isoguanosine ionophore through polymer inclusion and bulk liquid membranes", *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, 40(1/2), 51-57, (2001).

Levitskaia, T.G., Lamb, J.D., Fox, K.L. and Moyer, B.A. "Selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix[4]arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures", *Radiochim. Acta*, 90(1), 43-52, (2002).

Levitskaia, T.G., Macdonald, D.M., Lamb, J.D. and Moyer, B.A. "Prediction of the carrier-mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study of bis(dodecyloxy)calix[4]arene-crown-6 with alkali metal cations", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(7), 1481-1491, (2000).

Li, N.N. "Separating hydrocarbons with liquid membranes", US Patent 3,410,794, (1998).

Li, Q., Liu, Q., Li, K. and Tong, S. "Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane", *Talanta*, 44, 657-662, (1997).

Li, Q.M., Lu, Q., Zhang, Q.F., Wei, X.J. and Guo, J.Z. "Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane using triisooctylamine as mobile carrier", *Talanta*, 46, 927-932, (1998).

Lindenburg, P.W., Ramautar, R. and Hankemeier, T., "The potential of electrophoretic sample pretreatment techniques and new instrumentation for bioanalysis, with a focus on peptidomics and metabolomics" *Bioanalysis*, 5(22), 2785-2801, (2013).

Liu, H. H. and Dasgupta, P. K. "Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop", *Anal. Chem.*, 68, 1817-1821, (1996).

Liu, Y., Zhang, X., Guo, L., Zhang, Y., Li, Z., Wang, Z., Huang, M., Yang, C., Ye, J. and Chu, Q. "Electromembrane extraction of salivary polyamines followed by capillary zone electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection", *Talanta*, 128, 386-392, (2014).

Liu, Y., Zhu, L., Sun, X., and Chen, J. "Toward greener separations of rare earths: Bifunctional ionic liquid extractants in biodiesel", *AIChE J.*, 56, 2338-2346, (2010).

Lloyd, P.J.D. Principles of industrial solvent extraction, in: J. Rydberg, et al. (Eds.), *Solvent Extraction Principles and Practices*, Marcel Dekker, Inc., New York, (2004).

Longquan, L., Cheng, W. and Yadong, L. "Separation of cobalt and nickel by emulsion liquid membrane with the use of EDTA as masking reagent", *J. Membr. Sci.*, 135, 173-177, (1997).

Lonsdale, H.K. "Review: the growth of membrane technology", *J. Memb. Sci.*, 10, 81-181, (1982).

Luo, G.S., Pan, S., Liu, J.G. and Dai, Y.Y. "Liquid-liquid phase equilibrium under external electric fields", *Separ. Sci. Technol.*, 36, 2799-2809, (2001).

Majors, R.E. "Electrical potential as a driving force in sample preparation", *LC GC Eur.*, 27(1), 37-42, (2014).

Majumdar, S. and Sirkar, K.K. *Hollow-fiber contained liquid membrane*. In: Ho WSW, Sirkar KK, Eds. *Membrane Handbook*. Van Nostrand Reinhold: New York, NY, 764-808, (1992).

Mamat, N.A. and See, H.H. "Development and evaluation of electromembrane extraction across a hollow polymer inclusion membrane", *J. Chromatogr. A*, 1406, 34-39, (2015).

Marothu, V.K., Gorrepati M. and Vusa, R. "Electromembrane extraction-anovel extraction technique for pharmaceutical, chemical, clinical and environmental analysis", *J. Chromatographic Sci.*, 51, 619-631, (2013).

Marr, R., Bart, H.J. and Draxler, J. "Liquid membrane permeation", *Chem. Eng. Process.*, 27, 59-64, (1990).

Martin, T.P. and Davies, G.A. "The extraction of copper from dilute aqueous solutions using a liquid membrane process", *Hydrometallurgy*, 2, 315-320, (1977).

Memon, S., Yilmaz, A., Roundhill, D.M. and Yilmaz, M. "Synthesis of polymeric calix[4]arene dinitrile and diamino-derivatives: Exploration of their extraction properties towards dichromate anion", *J. Macromol. Sci. Part. A*, 41(4), 433-447, (2004).

Middelthon-Bruer, T.M., Gjelstad, A., Rasmussen, K.E. and Pedersen-Bjergaard, S. "Parameters affecting electro membrane extraction of basic drugs", *J. Sep. Sci.*, 31, 753-759, (2008).

Milisic, V. "Anti-fouling techniques in cross-flow microfiltration", *Filtr. Sep.*, 23, 347-349, (1986).

Miró, M. and Hansen, E.H. "On-line sample processing involving microextraction techniques as a front-end to atomic spectrometric detection for trace metal assays: a review", *Anal. Chim. Acta*, 782, 1-11, (2013).

Mirzaei, M. and Dinpanah, H. "Three phases hollow fiber LPME combined with HPLC-UV for extraction, preconcentration and determination of valerenic acid in *Valeriana officinalis*", *J. Chromatogr. B*, 879(21), 1870-1874, (2011).

Morales-Cid, G., Cardenas, S., Simonet, B.M. and Valcarcel M. "Sample treatments improved by electric fields", *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 29(2), 158-165, (2010).

Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic: Norwell, MA, (1992).

Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*, Kluwer, Netherlands, (1996).

Murakami, M. *Managing water for peace in the Middle East: alternative strategies*, United Nations University Press, Tokyo, New York, Paris, (1995).

Nazarenko, A.Y. and Lamb, J.D. "Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl naphthalenesulfonic acid", *J. Inclusion Phenom.*, 29(3/4), 247-258, (1997).

Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)", *J. Membr. Sci.*, 281, 7-41, (2006).

Noble, R.D., Stem, S.A., Eds. *Membrane Separation Technology*. Elsevier: New York, NY, (1995).

Nojavan, S. and Fakhari, A.R. "Electro membrane extraction combined with capillary electrophoresis for the determination of amlodipine enantiomers in biological samples", *J. Sep. Sci.*, 33(20), 3231-3238, (2010).

Novakova, L. and Vlckova, H. "A review of current trends and advances in modern bio-analytical methods: Chromatography and sample preparation", *Anal. Chim. Acta*, 656(1-2), 8-35, (2009).

Nowak, Ł., Regel-Rosocka, M., Marszałkowska, B. and Wiśniewski, M. "Removal of Zn(II) from chloride acidic solutions with hydrophobic quaternary salts", *Polish J. Chem. Techn.*, 12, 24-28, (2010).

O'Rourke, M., Cattrall, R. W., Kolev, S. D. and Potter, I. D. "The extraction and transport of organic molecules using polymer inclusion membranes", *Sol. Ext. Res. Dev.*, 16, 1-12, (2009).

O'Rourke, M., Duffy, N., Marco, R. D., and Potter, I. "Electrochemical impedance spectroscopy—A simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336", *Membranes* 1, 132-148, (2011).

Ocampo, A. L., Aguilar, J. C., Miguel, E. R. D., Monroy, M., Roquero, P. and de Gyves, J. "Novel proton-conducting polymer inclusion membranes", *J. Membr. Sci.*, 326, 382-387, (2009).

Onac, C., Alpoguz, H.K., Akceylan, E. and Yilmaz, M. "Facilitated transport of Cr(VI) through polymer inclusion membrane system containing calix[4]arene derivative as carrier agent", *J. Macromol. Sci. Part. A*, 50(10), 1013-1021, (2013).

Onac, C., "Polimer içerikli membranlar kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınımı" Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Denizli, (2013).

Othman, N., Mat, H. and Goto, M. "Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system", *J. Membr. Sci.*, 282, 171-177, (2006).

Pabby, A.K., Rizvi, S.S. H. and Sastre, A. M. "Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications" CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton London, New York, (2015).

Payan, M.R., Lopez, M.A., Fernandez-Torres, R., Navarro, M.V. and Mochon, M.C. "Electromembrane extraction (EME) and HPLC determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in wastewater samples", *Talanta*, 85(1), 394-399, (2011).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K. E. "Electrokinetic migration across artificial liquid membranes - New concept for rapid sample preparation of biological fluids", *J. Chromatogr. A*, 1109, 183-190, (2006).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K. E. "Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis", *Anal. Chem.*, 71, 2650-2656, (1999).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K.E. "Electrical potential can drive liquid-liquid extraction for sample preparation in chromatography", *TrAC-Trends Anal Chem*, 27, 934-941, (2008).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K.E. "Electrokinetic migration across artificial liquid membranes - New concept for rapid sample preparation of biological fluids", *J. Chromatogr. A*, 1109(2), 183-190, (2006).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K.E. "Extraction across supported liquid membranes by use of electrical fields", *Anal Bioanal Chem*, 388, 521-523, (2007).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K.E. "Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis", *Anal. Chem.*, 71(14), 2650-2656, (1999).

Pedersen-Bjergaard, S. and Rasmussen, K.E. "Liquid-phase microextraction and capillary electrophoresis of acidic drugs", *Electrophoresis*, 21(3), 579-585, (2000).

Pereira, N., St John, A., Cattrall, R. W., Perera, J. M. and Kolev, S. D. "Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility", *Desalination*, 236, 327-333, (2009).

Petersen, N.J., Rasmussen, K.E., Pedersen-Bjergaard, S. and Gjelstad, A., "Electromembrane extraction from biological fluids", *Anal. Sci.*, 27(10), 965-972, (2011).

Ramos-Payán, M., Fernández-Torres, R., Pérez-Bernal, J.L., Callejón-Mochón, M. and Bello-López, M.Á. “A novel approach for electromembrane extraction based on the use of silver nanometallic-decorated hollow fibers “, *Anal. Chim. Acta*, 849, 7-11, (2014).

Ramos-Payan, M., Villar-Navarro, M., Fernandez-Torres, R., Callejon-Mochon, M. and Bello-Lopez, M. A. “Electromembrane extraction (EME)-an easy, novel and rapid extraction procedure for the HPLC determination of fluoroquinolones in wastewater samples”, *Anal. Bioanal. Chem.*,405(8), 2575-2584, (2013).

Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M. R., Aghaee, E., Ahmadi, F. and Berijani, S. “Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction”*J. Chromatogr. A*, 1116, 1-9, (2006).

Rezazadeh, M., Yamini, Y., Seidi, S. and Arjomandi-Behzad, L. “Voltage-step pulsed electromembrane as a novel view of electrical field-induced liquid-phase microextraction”, *J. Chromatogr. A*, 1324, 21-28, (2014).

Rezazadeh, M., Yamini, Y., Seidi, S. and Esrafil, A. “One-way and two-way pulsed electromembrane extraction for trace analysis of amino acids in foods and biological samples”, *Anal. Chim. Acta*, 773, 52-59, (2013).

Riedl, W., Mollet, D. and Grundler, G. “Using membrane-supported liquid-liquid extraction for the measurement of extraction kinetics”, *Chimia*, 65(5), 370-372, (2011).

Riggs, J. A. and Smith, B. D. “Facilitated transport of small carbohydrates through plasticized cellulose triacetate membranes. Evidence for fixed-site jumping transport mechanism”, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2765-2766, (1997).

Rydberg, J. and Sekine, T. “Solvent extraction equilibria. In Principles and Practices of Solvent Extraction”, J. Rydberg, C. Musikas, and G. R. Choppin (eds.). Marcel Dekker, Inc.: New York, pp. 144-147, (1992).

Sabrya, R., Hafeza, A., Khedra, M. and Hassaninb, A.E. “Removal of lead by an emulsion liquid membrane”,*Desalination*, 212, 165-175, (2007).

Said, N.E., Sheref, E.E. and Borai, E. “Modeling of transport of Cs (137) by emulsion liquid membrane (18C6) in xylene promoted by ephedrine hydrochloride in stripping phase”,*J. Membr. Sci.*, 211, 183-191, (2003).

Sakai, Y., Kadota, K., Hayashita, T., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. “The effect of the counter anion on the transport of thiourea in a PVC-based

polymer inclusion membrane using Capriquat as carrier”, *J. Membr. Sci.*, 346, 250-255, (2010).

Sap, A., “Bazı kaliks[4]aren bazlıdikromat anyon reseptörlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2009).

Sarafraz-Yazdi, A. and Amiri, A. “Liquid-phase microextraction”, *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, 29(1), 1-14, (2010).

Saraji, M. and Boroujeni, M. “Analysis of narcotic drugs in biological samples using hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography with nitrogen phosphorus detection”, *Microchim. Acta*, 174(1-2), 159-166, (2011).

Sastre, A.M., Kumar, A., Shukla, J.P. and Singh, R.K. “Improved techniques in liquid membrane separations: an overview”, *Sep. Purif. Meth.*, 27(2), 213-298, (1998).

Sayed, M.S.E. “Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process”, *Hydrometallurgy*, 68, 51-56, (2003).

Schlosser, S. and Kossaczky, E. “Comparison of pertraction through liquid membranes and double liquid-liquid extraction”, *J. Membr. Sci.*, 6, 83-105, (1980).

Schlosser, S. and Sabolova, E. “Three-phase contactor with distributed U-shaped bundles of hollow-fibers for pertraction”, *J. Membr. Sci.*, 210(2), 331-347, (2002).

Schlosser, S. Pertraction through liquid and polymeric membranes. In: Belafi-Bako K, Gubicza L, Mulder M, Eds. *Integration of Membrane Processes into Bioconversions. Proceedings of the 16th European Membrane Society Annual Summer School, Veszprem, Hungary, August 1999*. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, NY, 73-100, (2000).

Schmidt-Marzinkowski, J., See, H.H. and Hauser, P.C. “Electric field driven extraction of inorganic anions across a polymer inclusion membrane”, *Electroanalysis*, 25(8), 1879-1886, (2013).

Schow, A.J., Peterson, R.T. and Lamb, J.D. “Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations”, *J. Membr. Sci.*, 111(2), 291-295, (1996).

Scindia, Y.M., Pandey, A.K. and Reddy, A.V.R. "Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods", *J. Membr. Sci.*, 249(1/2), 143-152, (2005).

Scott, T.C. "Use of Electric-Fields in Solvent-Extraction - a Review and Prospectus", *Sep. Purif. Method.*, 18, 65-109, (1989).

See, H.H. and Hauser, P.C. "Automated electric-field-driven membrane extraction system coupled to liquid chromatography-mass spectrometry", *Anal. Chem.*, 86(17), 8665-8670, (2014).

See, H.H. and Hauser, P.C. "Electric field-driven extraction of lipophilic anions across a carrier-mediated polymer inclusion membrane", *Anal. Chem.*, 83(19), 7507-7513, (2011).

See, H.H. and Hauser, P.C. "Electro-driven extraction of low levels of lipophilic organic anions and cations across plasticized cellulose triacetate membranes: Effect of the membrane composition", *J. Membr. Sci.*, 450, 147-152, (2014).

See, H.H., Hauser, P.C., Sanagi, M.M. and Ibrahim, W.A.W. "Dynamic supported liquid membrane tip extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid followed by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection", *J. Chromatogr. A*, 1217, 5832-5838, (2010).

See, H.H., Stratz, S. and Hauser, P.C. "Electro-driven extraction across a polymer inclusion membrane in a flow-through cell" *J. Chromatogr. A*, 1300, 79-84, (2013).

Seidi, S., Yamini, Y. and Rezaadeh, M. "Combination of electromembrane extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatographic analysis as a fast and sensitive technique for determination of tricyclic antidepressants", *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life. Sci.*, 913-914, 138-146, (2013).

Seidi, S., Yamini, Y., Baheri, T. and Feizbakhsh, R. "Electrokinetic extraction on artificial liquid membranes of amphetamine-type stimulants from urine samples followed by high performance liquid chromatography analysis", *J. Chromatogr. A*, 1218(26), 3958-3965, (2011).

Seidi, S., Yamini, Y., Rezaadeh, M. and Esrafil, A. J. "Low-voltage electrically-enhanced microextraction as a novel technique for simultaneous

extraction of acidic and basic drugs from biological fluids”, *J. Chromatogr. A*, 1243, 6-13, (2012).

Seidi, S., Yamini, Y., Saleh, A. and Moradi, M. “Electromembrane extraction of levamisole from human biological fluids”, *J. Sep. Sci.*, 34(5), 585-593, (2011).

Seip, K. F., Jensen, H., Kieu, T. E., Gjelstad, A. and Pedersen- Bjergaard, S. “Salt effects in electromembrane extraction”, *J. Chromatogr. A*, 1347, 1-7, (2014).

Seip, K. F., Jensen, H., Sonstebj, M. H., Gjelstad, A. and Pedersen- Bjergaard, S. “Electromembrane extraction: Distribution or electrophoresis?”, *Electrophoresis*, 34, 792-799, (2013).

Seip, K.F., Faizi, M., Vergel, C., Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S. “Stability and efficiency of supported liquid membranes in electromembrane extraction-a link to solvent properties”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406(8), 2151-2161, (2014).

Seip, K.F., Faizi, M., Vergel, C., Gjelstad, A., Pedersen-Bjergaard, S. “Stability and efficiency of supported liquid membranes in electromembrane extraction-a link to solvent properties”, *Anal Bioanal Chem*, 406(8), 2217-2217, (2014).

Seip, K.F., Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S. “The potential of electromembrane extraction for bioanalytical applications”, *Bioanalysis*, 7(4), 463-480, (2015).

Seip, K.F., Stigsson, J., Gjelstad, A., Balchen, M. and Pedersen-Bjergaard, S. “Electromembrane extraction of peptides - Fundamental studies on the supported liquid membrane”, *J. Sep. Sci.*, 34(23), 3410-3417, (2011).

Seip, K.F., Gjelstad, A. and Pedersen-Bjergaard, S., The potential application of electromembrane extraction for the analysis of peptides in biological fluids” *Bioanalysis*, 4(16), 1971-1973, (2012).

Serga, V.E., Kulikova, L.D. and Purin, B.A. “Extraction of nickel by liquid membranes in an electric field”, *Sep. Sci. Technol.*, 35, 299-313, (2000).

Slampova, A., Kuban, P. and Bocek, P. “Electromembrane extraction using stabilized constant d.c. electric current-A simple tool for improvement of extraction performance”, *J. Chromatogr. A*, 1234, 32-37, (2012).

Slampova, A., Kuban, P. and Bocek, P. “Quantitative aspects of electrolysis in electromembrane extractions of acidic and basic analytes”, *Anal. Chim. Acta*, 887, 92-100, (2015).

Sole, K.C., Feather, A.M. and Cole, P.M. “Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments”, *Hydrometallurgy*, 78(1/2), 52-78, (2005).

St John, A. M., Best, S. P., Wang, Y., Tobin, M. J., Puskar, L., Siegele, R., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. “Micrometer-scale 2D mapping of the composition and homogeneity of polymer inclusion membranes”, *Austr. J. Chem.*, 64, 930-938, (2011).

St John, A. M., Cattrall, R. W., and Kolev, S. D. “Extraction of uranium(VI) from sulfate solutions using a polymer inclusion membrane containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid”, *J. Membr. Sci.*, 364, 354-361, (2010).

Stichlmair, J., Schmidt, J. and Proplesch, R. “Electroextraction- a Novel Separation Technique”, *Chem. Eng. Sci.*, 47, 3015-3022, (1992).

Strathmann, H. “Membrane separation processes: current relevance and future opportunities”, *AIChE J.*, 47(5), 1077-1087, (2001).

Strieglerova, L., Kuban, P. and Bocek, P. “Electromembrane extraction of amino acids from body fluids followed by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection”, *J. Chromatogr. A*, 1218(37), 6248-6255, (2011).

Strzelbicki, J. and Charewicz, W. “The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions”, *Hydrometallurgy*, 5, 243-54, (1980).

Sugiura, M. “Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol as carriers”, *Sep. Sci. Technol.*, 25(11-12), 1189-1199, (1990).

Sugiura, M., Kikkawa, M. and Urita, S. “Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes”, *J. Membr. Sci.*, 42(1/2), 47-55, (1989).

Sun, J. N., Shi, Y. P. and Chen, J. “Development of ionic liquid based electromembrane extraction and its application to the enrichment of acidic compounds in pig kidney tissues”, *RSC Adv.*, 5, 37682-37690, (2015).

Sznejder, G. and Marmur, A. "Cadmium removal from aqueous solutions by an emulsion liquid membrane. The effect of resistance to mass transfer at the outer oil– water interface", *Colloids Surf. A*, 151, 77-83,(1999).

Tabakci, M., Tabakci, B. and Beduk, A.D. "Synthesis and application of an efficient calix[4]arene-based anion receptor bearing imidazole groups for Cr(VI) anionic species", *Tetrahedron*, 68, 4182-4186, (2012).

Tabani, H., Fakhari, A. R., Shahsavani, A. and Gharari Alibabaou, H. "Electrically assisted liquid- phase microextraction combined with capillary electrophoresis for quantification of propranolol enantiomers in human body fluids", *Chirality*, 26, 260-267, (2014).

Tasaki, T., Oshima, T. and Baba, Y. "Extraction equilibrium and membrane transport of copper(II) with new N-6-(t-dodecylamido)-2-pyridinecarboxylic acid in polymer inclusion membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5715-5722, (2007).

Tasaki, T., Oshima, T., and Baba, Y. "Selective extraction and transport of copper(II) with new alkylated pyridinecarboxylic acid derivatives", *Talanta*, 73, 387-393, (2007).

Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S. and Seta, P. "Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A", *Sep. Purif. Technol.*, 42(2), 189-193, (2005).

Taylor,P.J. "Matrix effects: the Achilles heel of quantitative high-performance liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry", *Clin. Biochem.*, 38, 328-334, (2005).

Teramoto M, Takeuchi N, Maki T, Matsuyama H. "Ethylene/ethane separation by facilitated transport membrane accompanied by permeation of aqueous silver nitrate solution",*Sep. Purif. Technol.*, 28, 117-124, (2002).

Thunhorst, K.L., Noble, R.D. and Bowman, C.N. "Properties of the transport of alkali metal salts through polymeric membranes containing benzo- 18-crown-6 crown ether functional groups", *J. Membr. Sci.*, 156(2), 293-302, (1999).

Tripathi, R., Pandey, A.K., Sodaye, S., Tomar, B.S., Manohar, S.B., Santra, S., Mahata, K., Singh, P. and Kailas, S. "Backscattering spectrometry studies on metal ion distribution in polymer inclusion membranes", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B*, 211(1), 138-144, (2003).

Uddin, M.S. and Kathiresan, M. "Extraction of metal ions by emulsion liquid membrane using bi-functional surfactant: Equilibrium and kinetic studies", *Sep. Purif. Technol.*, 19, 3-9,(2000).

Ugland, H.G., Krogh, M. and Rasmussen, K.E. "Liquid-phase microextraction as a sample preparation technique prior to capillary gas chromatographic-determination of benzodiazepines in biological matrices", *J. Chromatogr. B*, 749(1), 85-92, (2000).

Ulbricht, M., Marr, R. and Draxler, J. "Selective separation of organic solutes by aqueous liquid surfactant membranes", *J. Membr. Sci.*, 59, 189-203, (1991).

Ulewicz, M., Walkowiak, W., Gega, J. and Pospiech, B. "Zinc(II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA", *ARS Sep. Acta*, 2, 47-55, (2003).

Upitis, A., Peterson, J., Lukey, C. and Nghiem, L. D. "Metallic ion extraction using polymer inclusion membranes (PIMs): Optimising physical strength and extraction rate", *Des. Water Treat.*, 6, 41-47, (2009).

Urriaga, A.M., Alonso, A., Ortiz, I., Daoud, J.A., Reefy, S.A.E., Ortiz, S.P.D. and Gallego, T. "Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid", *J. Membr. Sci.*, 164, 229-240,(2000).

Uslanmaz, E. "p-tert-bütül kaliks[4]aren türevi ile sıvı membranda bazı metal iyonlarının transport kinetiğinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2007).

Valente, A. J. M., Jimenez, A., Simoes, A. C., Burrows, H. D., Polishchuk, A. Y. and Lobo, V. M. M. "Transport of solutes through calix[4]pyrrole-containing cellulose acetate films", *European Poly. J.*, 43, 2433-2442, (2007).

Valenzuela, F., Cabrera, J., Basualto, C. and Hagar, J. S. "Kinetics of copper removal from acidic mine drainage by a liquid emulsion membrane", *Miner. Eng.*, 18, 1224-1232, (2005).

Vandervlis, E., Mazereeuw, M., Tjaden, U.R., Irth, H. and Vandergreef, J. "Combined liquid-liquid electroextraction and isotachopheresis as a fast online focusing step in capillary electrophoresis", *J. Chromatogr. A*, 687(2), 333-341, (1994).

Vandervlis, E., Mazereeuw, M., Tjaden, U.R., Irth, H. and Vandergreef, J. "Combined liquid-liquid electroextraction-isotachopheresis for loadability

enhancement in capillary zone electrophoresis mass-spectrometry”, *J. Chromatogr. A*, 712(1), 227-234, (1995).

Vandervlis, E., Mazereeuw, M., Tjaden, U.R., Irth, H. and Vandergreef, J. “Development of a needle device for on-line electroextraction liquid chromatography”, *J. Chromatogr. A*, 741(1),13-21, (1996).

Walkowiak, W., Bartsch, R.A., Kozlowski, C., Gega, J., Charewicz, W.A. and Amiri-Eliasi, B. “Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 246(3), 643-650, (2000).

Wang, L. and Shen, W. “Chemical and morphological stability of Aliquat 336/PVC membranes in membrane extraction: a preliminary study”, *Sep. Purif. Technol.*, 46(1-2), 51-62, (2005).

Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Wei, S. and Kolev, S.D. “The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes”, *J. Membr. Sci.*, 176(1), 105-111, (2000).

Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.T. and Shamma, N.K., *Handbook of Environmental Engineering 13: Membrane and Desalination Technologies*, Humana Press, Springer, (2011).

Way, J.D., Noble, R.D., Flynn, T.M. and Sloan, E.D. “Liquid membrane transport: A survey”, *J. Membr. Sci.*, 12, 239-259,(1982).

Wei, X., Wang R, Fane A.G. “Development of a novel electrophoresis-UV grafting method to modify PES UF membranes used for NOM removal”, *J. Membr. Sci.*, 273, 47-57, (2006).

White, K. M., Smith, B. D., Duggan, P. J., Sheahan, S. L. and Tyndall, E. M. “Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes”, *J. Membr. Sci.*, 194, 165-175, (2001).

Wionczyk, B., Apostoluk, W., Prochaska, K. and Kozlowski, C. “Properties of 4-(1-n-tridecyl)pyridine N-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr(VI)”, *Anal. Chim. Acta*, 428(1), 89-101, (2001).

Wodzki, R., Szczepanska, G., Szczepanski, P. “Unsteady state pertraction and separation of cations in a liquid membrane system: Simple network and numerical model of competitive M2/H counter-transport”, *Sep. Purif. Technol.*, 36, 1-16, (2004).

Xingrong, L. and Xiujuan, Z. "Simplified model for extraction of rare-earth ions using emulsion liquid membrane", *J. Membr. Sci.*, 128, 223-229, (1997).

Xu, J.Y., Wang, L.J., Shen, W., Paimin, R. and Wang, X.G. "The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior", *Sep. Sci. Technol.*, 39(15), 3527-3539, (2004).

Yamini, Y., Seidi, S. and Rezaadeh, M. "Electrical field-induced extraction and separation techniques: Promising trends in analytical chemistry -A review", *Anal. Chim. Acta*, 814, 1-22, (2014).

Ye, Z.F., Wang, Y.P., Liu, Y.S., Jiang, Z.L., Shen, X., Zhu, L.G. and Shi, X.F. "Transport of Na^+ , K^+ ions in a bubbling pseudo-emulsion liquid membrane system with p-tert-butyl calixarenes as carriers", *J. Membr. Sci.*, 163, 367-372, (1999).

Zelman, A. and Shih, H. H. "The constant field approximation: numerical evaluation for monovalent ions migrating across a homogeneous membrane", *J. Theor. Biol.*, 37(2), 373-383, (1972).

Zhang, L. J. L., Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "The use of a polymer inclusion membrane in flow injection analysis for the on-line separation and determination of zinc", *Talanta*, 84, 1278-1283, (2011).

Zhang, L. J. L., Cattrall, R. W., Ashokkumar, M. and Kolev, S. D. "On-line extractive separation in flow injection analysis based on polymer inclusion membranes: A study on membrane stability and approaches for improving membrane permeability", *Talanta*, 97, 382-387, (2012).

Zhao, L.M. and Lee, M.K. "Liquid-phase microextraction combined with hollow fiber as a sample preparation technique prior to gas chromatography/mass spectrometry", *Anal. Chem.*, 74, 2486-2492, (2002).

Zhivkova, S., Dimitrov, K., Kyuchoukov, G. and Boyadzhiev, L. "Separation of zinc and iron by pertraction in rotating film contactor with Kelex 100 as a carrier", *Sep. Purif. Technol.*, 37, 9-16, (2004).

10. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : CANAN ONAÇ

Doğum Yeri ve Tarihi : İZMİR

Lisans Üniversite : PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Y. Lisans Üniversite (varsa) :PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Elektronik posta : canan.onac@hotmail.com

İletişim Adresi : DENİZLİ

Yayın Listesi :

- Onac, C., Alpoguz, H. K., Akceylan, E., Yılmaz, E., "Facilitated Transport of Cr(VI) through Polymer Inclusion Membrane System Containing Calix[4]arene Derivative as Carrier Agent", Journal of Macromolecular Science, 50, 1013-1021, (2013).
- Kaya, A., Onac, C., Surucu, A., Karapinar, E., Alpoguz, H.K., Tabakci, B., "Preparation of CTA-based Polymer Inclusion Membrane Using Calix[4]arene Derivative as a Carrier for Cr(VI) Transport", J. Inclusion of Phenom. Macrocycl Chem., 79, 103-111, (2014).
- Kaya, A., Onac, C., Alpoguz, H.K., Atar, N., Yılmaz, A., "Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water", Chemical Engineering Journal, 283, 141-149, (2016).
- Kaya, A., Onac, C., Alpoguz, H.K., Agarwal S., Gupta V. K., Atar N., Yılmaz, A., "Reduced graphene oxide based a novel polymer inclusion membrane: Transport studies of Cr(VI)", Journal of Molecular Liquids, 219, 1124-1130, (2016).

- Kaya, A., Onac, C., Alpoguz, H.K., "A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current", Journal of Hazardous Materials, 317, 1-7, (2016).
- Onac, C., Kaya, A., Alpoguz, H.K., Yola, M. L., Eriskin, S., Atar, N., Sener, I., "Recovery of Cr(VI) by using a novel calix[4]arene polymeric membrane with modified graphane quantum dots", Int. J. Environmental Science Technology, In press, DOI 10.1007/s13762-017-1328-9, (2017).
- Onac, C., Alpoguz, H.K., Yola, Kaya, A., "Transport of melamine by a new generation of nano-material membranes containing carbon nanotubes and determination with surface plasmon resonance", Innovative Food Science and Emerging Technologies, In press, DOI 10.1016/j.ifset.2017.07.03, (2017).

Konferans listesi :

- Canan Onaç, Ahmet Kaya, H. Korkmaz Alpoguz "Polimer İçerikli Membran Kullanılarak Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınımı"III. Fiziksel Kimya Günleri, 2012 (Balıkesir Üniversitesi)
- Ayşe Uğur, Canan Onaç, Ahmet Kaya, H. Korkmaz Alpoguz "Polimer İçerikli Membran Kullanılarak Cr⁺⁶ Metal Katyonunun Kompleksometrik Yöntemle Taşınımı"III. Fiziksel Kimya Günleri, 2012 (Balıkesir Üniversitesi).
- Canan Onac, H. Korkmaz Alpoğuz "Polimer İçerikli Membranlarda Kompleksometrik Yöntem Kullanılarak Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınımı"XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 2013 (Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi)
- Ahmet Kaya, Canan Onac, Ayşe Uğur, H. Korkmaz Alpoğuz "Polimer İçerikli Membranlarda Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi"IV. Fiziksel Kimya Kongresi, 2014 (Pamukkale Üniversitesi)
- Canan Onac, H. Korkmaz Alpoğuz, Ayşe Uğur "Polimerik İçerikli Membranlar Kullanılarak Cd⁺² ve Pb⁺² Metal Katyonunun Taşınım Özelliklerinin İncelenmesi" V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 2014 (Gaziosmanpaşa Üniversitesi)

• Canan Onac, H. Korkmaz Alpoğuz, Nefise Ayhan“Celgrad 2500 Polimerik Membranlar Kullanılarak Cr⁺⁶ Metal Katyonunun Taşınımı”V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 2014 (Gaziosmanpaşa Üniversitesi)

• Canan Onac, Necip Atar, M. Lütüfi Yola, Tanju Eren "Yüksek Hassasiyetli Kuartz Kristal Mikrobalsan Cevaplı Altın/2-aminoetantiyol/Grafen Oksit Nanofilm ile Pb(II) Tayini"V. Fiziksel Kimya Kongresi, 2015 (Necmettin Erbakan - KTO Karatay Üniversitesi)

• Canan Onac, H. Korkmaz Alpoguz"Grafen Eklenererek Modifiye Edilmiş Polimer İçerikli Membranlarla Cr(VI) Metal Katyonunun Sulu Ortamlardan Uzaklaştırılması"V. Fiziksel Kimya Kongresi, 2015 (Necmettin Erbakan - KTO Karatay Üniversitesi)

• Canan Onac, Ahmet Kaya, H. Korkmaz Alpoguz "Transport of Cr(VI) from industrial waste water by using a polymer inclusion membrane (PIM) modified with nanomaterial graphene oxide"International Congress on Fundamental and Applied Sciences 2016 (ICFAS2016) ICFAS2016:1171, 2016 (Yıldız Teknik Üniversitesi)

• Canan Onac, Ahmet Kaya, H. Korkmaz Alpoguz "Spectrophotometric determination and recovery of Cr(VI) from waste water by using a novel calix[4]arene based on polymer inclusion membrane (PIM) modified with nanocomposite graphene oxide" World Congress on Chromatography, 2016 (Amsterdam, Netherlands)