

Derleme Makalesi - Review Article

Eser Element Zenginleştirilmesinde Kullanılmak Üzere Baskılama Tekniği ile Yeni Katı Fazların Hazırlanması

Kübra TURAN¹, Rukiye SAYGILI CANLIDİNÇ², Orhan Murat KALFA^{3*}

Geliş / Received: 11/10/2019

Revize / Revised: 13/11/2019

Kabul / Accepted: 19/11/2019

ÖZ

Bu derleme makalede, zenginleştirme yöntemlerinden biri olan katı faz özütleme yöntemi kullanılarak, sulu çözeltilerdeki eser metallerin tayininde kullanılmak üzere baskılama tekniği ile farklı adsorbanların sentezi ve uygulama çalışmaları araştırılmıştır. Son yıllarda baskılama tekniği kullanılarak elde edilen katı fazlar kendilerine özgü özellikleri nedeniyle çok fazla ilgi görmektedir. Bu amaçla, adsorpsiyon kapasitesi, etkinliği, seçiciliği artırılmış ve zenginleştirme faktörü yüksek, tekrar tekrar kullanılabilen, analitik performansının iyi ve sonuçları tekrarlanabilir olan adsorbanlar elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile yüzey baskılanmış, moleküler veya iyon baskılanmış ve sahte moleküler baskılanmış çok çeşitli katı fazlar sentezlenmiş ve literatüre bu alanda yeni çalışmalar kazandırılmıştır. Bu doğrultuda, yaygın olarak kullanılan baskılanmış adsorbanların literatür araştırmaları özetlenmiştir.

Anahtar Kelimeler- *Baskılama Yöntemleri, Katı Faz Özütleme, Zenginleştirme.*

^{3*}Sorumlu yazar iletişim: orhanmurat.kalfa@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7049-0605>)

Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi, Kütahya

¹İletişim: kubraturan17@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-9661-3394>)

Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi, Kütahya

²İletişim: rukiye.saygili@dpu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-3942-3196>)

Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Evliya Çelebi Yerleşkesi, Kütahya

Preparation of New Solid Phases by Imprinting Technique for Trace Element Preconcentration

ABSTRACT

In this review article, the synthesis and application studies of different adsorbents by the imprinting technique were investigated for the determination of trace metals in aqueous solutions by using solid phase extraction method, which is one of the preconcentration methods. In recent years, solid phases obtained by using imprinting technique have received much attention due to their unique properties. For this purpose, adsorbents can be obtained with high adsorption capacity, good analytical performance, efficiently, selectivity, high preconcentration factor and for reproducible results. With this method, a wide variety of solid phases are synthesized by surface-imprinted, molecular-imprinted, ion-imprinted and dummy-molecular imprinted and new studies redounded to literature. In this respect, literature studies of commonly used imprinted adsorbents are summarized.

Keywords- Imprinting Methods, Solid Phase Extraction, Preconcentration.

I. GİRİŞ

Su, toprak ve havanın metal iyonları ile kirlenmesi evrensel bir çevre problemidir. Sanayi faaliyetleri, fosil yakıtların yanması, tarımsal faaliyetler, madencilik faaliyetleri, atmosferik emisyonlar, toprak ve kayalar gibi çeşitli kaynaklar çevreye sürekli eser metallere salınımına neden olmaktadır. Sanayi alanındaki gelişmelerin artmasıyla çevreye verilmekte olan toksik ve kirletici maddelerin ve aynı zamanda meydana gelen kirliliğin boyutları hızla artmaktadır. Çevreye yayılan bu kirlilikler zamanla doğada birikirler. Canlılar için önemli olan bir element, çevre kirliliğinin artmasıyla ekosistem döngüsünde miktarı artacağı için canlıların besin zincirine girerek organizma üzerinde zehirli etkiye neden olmaktadır. Metallerin bazılarında canlı organizmalarda çeşitli fonksiyonların düzenli olarak yürütülebilmesi için çok az miktarda da olsa ihtiyaç duyulmaktadır. Fakat bazı metaller de Dünya Sağlık Örgütü ve Sağlık Bakanlığı gibi kuruluşlarca belirlenen sınır değerlerini aşması durumunda ve zehirli bileşenlerine dönüşmesi nedeniyle zararlı olabilmektedirler [1].

Su insan yaşamı için vazgeçilmez temel taşlardan birisidir. Su kalitesini, dolayısıyla yaşam kalitesini bozan bu kirlilikler eser miktarda ya da büyük miktarlarda olabilir. Büyük miktardaki kirlilikleri gidermek genellikle kolaydır. Ancak eser düzeydeki metallere tayin edilmesindeki zorluklar bu metallere giderimini de zorlaştırmaktadır. Bu yüzden ağır metal ya da organik veya inorganik kirliliği gidermeden önce kirliliğe neden olan bileşenlerin miktarını bilmek önemlidir. Bu nedenle de düşük derişimdeki (1 µg/L-100 mg/L) eser metallere kantitatif tayini çok önemlidir. Bu nedenle, çevresel örneklerdeki eser metallere tayini için hızlı, kesin, doğru, duyarlı ve seçici analitik yöntemlerin gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır [2-4].

Son yıllarda, su, toprak, gıda örneklerindeki, elektronikte ve birçok alanda kullanılan malzemelerde karşılaşılan eser metaller kolaylıkla tayin edilebilmektedir. Bu amaçla, alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) [5-11], grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (GF-AAS) [12, 13], yüksek çözünürlüklü sürekli kaynak atomik absorpsiyon spektrometrisi (HR-CS-AAS) [14, 15], indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) [16-18] ve indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) [19,20] gibi enstrümental yöntemler kullanılabilir. Fakat ortam girişimlerinin üstesinden gelmek ve yöntemin duyarlılık ve seçiciliğini artırmak için analitik tayin tekniklerinin gelişmesine rağmen, eser metallere tayininden önce hala bir ön işlem gerekebilmektedir [21]. Örneklerdeki eser metallere doğru ve kesin olarak tayin etmek için, muhtemel ortam girişimleri ve eser metallere düşük derişimleri nedeniyle genellikle bir ayırma ve zenginleştirme tekniği gerekmektedir. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde katı faz özütleme (SPE), [1, 5, 6, 22-32] sıvı-sıvı özütleme (LLE) [33, 34], bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) [35], birlikte çöktürme [36], flotasyon [37, 38], iyon değiştirme [39, 40] gibi birçok teknik kullanılmaktadır. Ucuz, basit, hızlı olması, daha yüksek zenginleştirme faktörü ve daha tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmesi nedeniyle katı faz özütleme tekniği en yaygın kullanılan teknikler arasındadır.

Katı faz özütleme alanındaki yeni çalışmalar, asit ve bazlara dayanıklılık, analite karşı seçicilik, geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi iyi performanslı yeni adsorban materyallerin sentezlenmesiyle ilgilidir. Bu amaçla sayısız miktarda madde ticari olarak satın alınabilir, sentezlenebilir ve katı faz özütleyici olarak kullanılabilir [11]. Son yıllarda katı faz özütleyici olarak baskılama tekniği ile elde edilen adsorbanlar bilimsel çevreler tarafından daha fazla ilgi çekmektedir. Bu yüzden, bu yöntem ile sentezlenmiş, yüzey baskılanmış katı fazlar [22, 25, 31, 41-54], moleküler veya iyon baskılanmış katı fazlar [10, 14, 15, 17, 18, 23, 55-63] ve sahte moleküler baskılanmış katı fazlar [64-69] kendilerine özgü özellikleri nedeniyle giderek artan bir önem kazanmaktadır.

II. BASKILAMA YÖNTEMLERİ

Baskılama tekniği; belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, özel seçici bağlanma yerlerine sahip boşluklar oluşturmak için kullanılan bir tekniktir. Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, kalıp molekül ya da kalıp iyon kullanılarak oluşturulan, özel bağlanma yerleri bulunduran sentetik adsorbanlar hazırlamaya imkân verir. Hazırlanan baskılanmış adsorbanlar kalıp molekül veya iyonu anahtar-kilit tipi bir etkileşimle yeniden bağlama yeteneğine sahiptir. Hedef molekül olarak molekül, iyon ya da sahte molekül kullanılabilir. Baskı kalıbı olarak iyon kullanıldığında yöntem iyon baskılama olarak adlandırılır [56, 70]. Baskılama yöntemi, kullanılan kalıba göre adlandırılabilir. Kalıp olarak moleküller (aminoasitler, peptitler, şekerler vb.) kullanılıyor ise yöntem moleküler baskılama tekniği (MIT); bu işlemde kullanılan polimerlere de moleküler baskılanmış polimerler (MIP) denir. Benzer şekilde kalıp olarak iyonlar kullanılıyor ise yöntem iyon baskılama tekniği (IIT); polimerler de

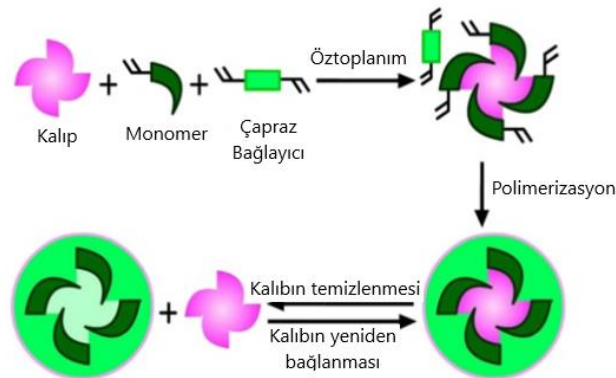
iyon baskılanmış polimer (IIP) adını alır. Ayrıca yüzeye yapılan baskılama tekniği de, yüzey baskılama tekniği (SIT) olarak tanımlanabilir.

A. Moleküler Baskılama Yöntemi

Moleküler baskılama tekniği (MIT), farklı ortamlardan hedef moleküllerin yüksek seçicilikte uzaklaştırılması için dayanıklı ve akıllı malzemeler elde edilmesi ve çeşitli uygulamalar için bir malzeme geliştirme yöntemidir. Moleküler baskılama, sentetik polimerlere dayanan belirli bir hedef molekül için yapay reseptörlerin sentezine izin veren bir işlemdir. Temel olarak, hedef molekülü seçici olarak tanıma kabiliyetine sahip, polimer üzerine moleküler bir “bellek” baskılanır. Bu nedenle moleküler olarak baskılanmış polimerlerin (MIP'ler) en önemli özelliği biyolojik antikörlerin spesifik moleküllerini tanımasıdır. Böylece, bağışıklık tahlilleri, afinite ayrımı, biyosensörler ve yönlendirilmiş sentez ve kataliz gibi seçici bağlanma olaylarının önemli olduğu uygulamalarda kullanılabilirler. MIP'lerin sentezi, 3 aşamada gerçekleştirilir. Kompleks oluşumu; fonksiyonel monomerlerin, kalıp moleküllerin etrafına konumlandırılmasıyla başlar. Monomerler, kalıp ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler yoluyla etkileşime girer. Polimerleşme; oluşturulan kompleks uygun bir çapraz bağlayıcı kullanılarak polimerleştirilir. Hedef molekülün uzaklaştırılması; yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekül polimerden uygun bir çözelti kullanılarak uzaklaştırılır. 1970'lerde başladığından bu yana, moleküler baskılama tekniği, son on yıl boyunca hem materyal açısından hem de uygulama açısından oldukça çeşitlenmiştir [42, 71, 72]. Şekil 1'de moleküler baskılama prensibi şematik olarak verilmiştir.

Moleküler baskılanmış malzemeler; yüksek sıcaklık ve basınçta, asit, baz ve organik çözücülerin bulunduğu farklı kimyasal ortamlarda kararlı olması, mekanik olarak dayanıklılığı, düşük maliyeti, bozulma olmadan daha uzun süre tekrar tekrar kullanılabilmesi gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedirler [55]. Moleküler baskılama tekniği bugün, antikörler ve biyolojik reseptörler gibi doğal varlıkları tanıma, taklit edebilme ve sağlam yapılu moleküler tanıma malzemeleri tasarlamak için uygun bir sentetik bir yaklaşımdır [73-75]. Aminoasitler [76], proteinler [77], nükleotid türevleri [78], kirleticiler [79], ilaçlar ve yiyecek-içecekler [80] dahil olmak üzere hem biyolojik hem de kimyasal molekülleri tanıyabilen çok yönlü ve gelecek vaat eden teknik olarak kabul edilir.

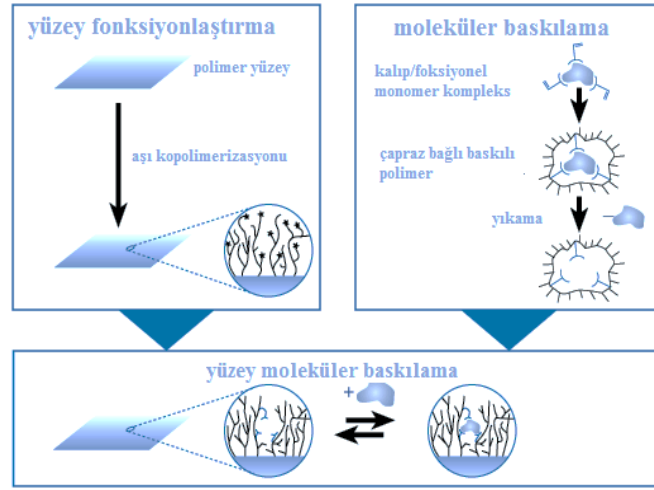
Molekül baskılanmış malzemelerin uygulama alanları katı faz özütleme ve diğer zenginleştirme yöntemleri, adsorpsiyon, ayırma bilimleri ve saflaştırma, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler elektrokromatografi, sensörlerin geliştirilmesini [58, 81-83], kataliz [57], ilaç türevleri [59, 84-86] ve biyolojik antikörler [87, 88] ve reseptör sistemlerini [89-91] kapsar.



Şekil 1. Moleküler baskılama prensibinin şematik gösterimi [92]

B. Yüzey Baskılama Yöntemi

Yüzey baskılama yönteminde, yüzeye yüksek erişilebilirlik olduğu için bağlanma bölgeleri hemen hemen lokalizedir. Polimer tabakasının yüzeyine yakın bölgelerde, hedef molekülün bağlanma bölgeleri bulunur. Bu yüzden, boşlukların hedef molekülden ayrılması ve kütle transferi daha kolay olur. Yüzey baskılanmış malzemeler, kalıpların giderilmesi ve yeniden birleştirilmesi için çok uygundur [25, 93]. Birçok madde yüzey baskı malzemesi olarak kullanılabilir. Silika nanopartiküller [93], Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller [63], nanoteller, nanotüpler [15, 51, 94], aktif karbon [14, 18], silika [48], silika jel [22, 25, 45], polimerler, kil mineralleri [31] vb., malzemeler örnek olarak verilebilir. Ayrıca, birçok molekül çeşidi, iyon, protein, aminoasit gibi yapılar da boşluk oluşturmak amacıyla kalıp olarak kullanılabilir. Şekil 2’de yüzey moleküler baskılama prensibi şematik olarak verilmiştir. Yüzey iyon baskılama işlemi de; moleküler baskılama yerine iyon baskılama işleminin yapılmasıyla gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2. Yüzey baskılama tekniği şematik gösterimi [95]

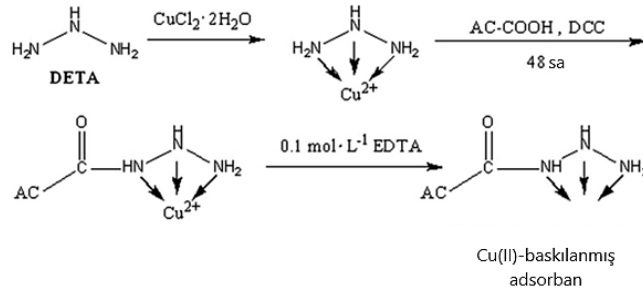
Geleneksel yöntemlerle hazırlanan (bulk polimerizasyon, süspansiyon polimerizasyon ve çöktürme polimerizasyonu vb.) iyon baskılı polimerler (IIP), hedef iyonla sınırlı erişim, düşük yeniden bağlama kapasitesi, yavaş kütle transfer oranı ve kalıpların çıkarılması işleminin tamamlanamaması gibi bazı dezavantajlar sergilemektedir. Son zamanlarda, geleneksel moleküler baskı tekniği ile ilgili zayıf noktaları ortadan kaldırmak için, yeni bir teknik yüzey baskılama tekniği (SIT) geliştirilmiştir. Yüzey iyon baskılama işlemi, belirli kimyasal türlerin tanınması için temel bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu teknikle, adsorbanlar, yüksek seçicilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük kütle transfer direnci, hızlı adsorpsiyon kinetiği, hazırlanma ve hedef iyonların kalıptan çıkarılması gibi olağanüstü özellikler kazanır [14, 31, 54]. Yüzey baskılama tekniğini kullanarak kalıp iyonlarının tamamen çıkarılması, hızlı adsorpsiyon kinetiği, iyi seçicilik, erişilebilirlik ve hızlı kütle transferi gibi geleneksel tekniklere göre birçok avantaja sahiptir [44, 96-98].

C. İyon Baskılama Yöntemi

Geçiş metal iyonları, metal ligant etkileşimlerinde koordine bağların termodinamik olarak dayanıklı ve aynı zamanda hızlı reaksiyon kinetiğine sahip olmaları nedeniyle baskılama tekniğine oldukça uygundur [5]. İyon baskılama moleküler baskılamaya benzerdir ve hedef olarak metal iyon kullanılmaktadır. İyon baskılama tekniği, hedef metal iyonun seçici giderimi ve tanımlanması için etkili bir tekniktir. İyon baskılı katı fazlar, hedef iyonların ayrılması/zenginleştirilmesi veya uzaklaştırılması için yüksek seçicilik ve afiniteye (çekim gücüne) sahiptir [14].

Moleküler baskılama tabanında geliştirilen iyon baskılama tekniği, kalıp olarak kullanılan metallerin tanınması ve seçici olarak uzaklaştırılması için geliştirilmiş etkili bir tekniktir [96]. Bir iyon baskılı polimer (IIP), uygun monomer ile kalıp iyonlarının kopolimerizasyonu ile sentezlenir. Ya da polimer kullanmadan da aynı işlem metal ligant kompleksi ile yapılabilir [14, 15, 18]. Daha sonra, kalıp iyonları çıkartılır ve baskılı boşluk oluşturulur. Oluşan boşluklara çıkarılan kalıp iyonları yeniden bağlanabilir. Kalıp metal iyonunun uygun çözücü kullanılarak polimer matriksten ayrılmasıyla oluşan boşluk, kalıp metal iyonunun yarıçapına, koordinasyon sayısına ve koordinasyon geometrisine uygundur. Bu yüzden, kalıp metal iyonunun da içinde olduğu bir karışımda kalıp iyonuna karşı yüksek oranda seçici davranır. Kısaca, iyon baskılı malzeme, baskı iyonlarına karşı seçici ve etkili bir adsorbandır. Ancak, çoğu geleneksel iyon baskılanmış malzeme yüksek bir seçicilik gösterir fakat fonksiyonel gruplar ve kalıp iyonları tamamen polimer ağının içinde gömülü olduğu için, hedef iyonları boşluklara erişilebilirliği kolay değildir ve kütle transferi zordur. İyon baskılanmış polimerlerin (IIP) kullanımı, kinetik adsorpsiyon ve desorpsiyon sürecinde de sıkıntı oluşturur [5, 22, 54].

Yüzey iyon baskılama tekniği, iyon baskılı malzeme için önemli sentez yöntemlerinden biridir, basit ve kolay hazırlanma, yüksek seçicilik vb. gibi üstün avantajlara sahiptir. Yüzey baskılama tekniği, iyon baskılama tekniğinin mevcut sorunlarına çözüm getirebilir. Yüzey iyon baskılama tekniği, yüzeyde ya da polimer yüzeyinin yakınında bulunan tanıma boşluklarına sahiptir, kalıpların tamamen çıkarılmasını, hedef türe erişilebilirliğin iyi olmasını ve düşük kütle transferi direnci sağlar [43, 45, 99]. Bu yüzden, yüzey iyon baskılama yöntemi ile elde edilen adsorbanlar daha sağlıklıdır ve zenginleştirme amacıyla rahatlıkla kullanılabilir. Seçicilik özelliğinden dolayı iyon baskılanmış malzemeler katı faz özütleme [5, 17, 18, 63, 47] ve absorpsiyonda [60-62] yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şekil 3'de, Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kullandıkları aktif karbon yüzeyine Cu(II) iyonunun baskılanma işlemi şematik olarak verilmiştir [18].



Şekil 3. Yüzey iyon baskılama tekniği şematik gösterimi [18]

D. Sahte Moleküler Baskılama Yöntemi

MIP'ler seçiciliği, tanımlanması, duyarlılığı ve yeniden kullanılabilirliği nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, MIP'lerin ayrıntılı olarak yıkanmasından sonra bile kalıp molekülün tamamen temizlenmediği durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu durum, eser seviyesi tespiti için nicel doğruluk ve güvenilirlik üzerinde ciddi etkiye neden olmaktadır. Bu yüzden SPE işleminde kullanımı sınırlı kalmıştır. Bu sorun belirli bir dereceye kadar yüzey baskılama veya nano-baskılama tekniği kullanılarak çözülebilir, çünkü yüzeyin üzerinde veya yakınında yer alan kalıp moleküllerin yıkanması daha kolaydır. Ek olarak, bu problemin açık ve spesifik çözüm yolu, polimerizasyon reaksiyonu sırasında analitin kendisini kullanmak yerine bir analog (yapay kalıp) kullanmaktır. Sahte kalıplar kullanıldığında herhangi bir kalıntı analitlerden farklı olacaktır. Sahte baskılama yöntemiyle elde edilen polimerler, sahte moleküler baskılanmış polimerler (Dummy molecularly imprinted polymers: DMIP) olarak adlandırılır [65-68].

III. BASKILANMIŞ KATI FAZLARLA YAPILAN ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

Eser miktardaki elementleri zenginleştirmenin amacı, tayin edilemeyecek eser düzeydeki analitleri, yüksek örnek hacmini mümkün olduğunca küçük elüsyon hacmi ve yüksek bir zenginleştirme faktörü ile elde etmektir [1]. Bu amaçla, ayırma/zenginleştirme yöntemleri arasında, katı faz özütleme (SPE) eser metal analizleri için en sık kullanılan tekniktir. Son yıllarda, metal iyonlarının ayrılması/zenginleştirilme için daha seçici yöntemlere duyulan ihtiyaç, yeni katı fazların sentezi ile ilgili çalışmaların sayısını arttırmıştır. Katı fazların hazırlanması için yeni geliştirilen tekniklerden biri, eser metallerin seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılabilir iyon seçici baskılama tekniğidir.

Birçok çalışmada IIP'lerin birçok iyon için seçici ayırma/zenginleştirme işlemlerinde kullanıldığı raporlanmıştır. Bu amaçla kullanılan iyonlar; Pd(II) [100], Pt(IV) [101], Er(III) [102], Cu(II) [5, 6, 9, 15, 17, 18, 25, 44], Ni(II) [22], In(III) [103], Cd(II) [32, 104, 105], Nd(III)[106], Cr(III) [31], Rh(III) [107] Th(IV) [108,109], Co(II) [14, 25, 63], Hg(II) [110], Au(III) [13], Ru(III) [111], Pb(II) [27, 112, 113], Ni(II) [114, 115], Fe(III) [116, 117], Ga(III) [94] ve Zn(II) [23, 28] vb. Örneklerden görüldüğü gibi bu yöntemde iyon seçiminde herhangi bir kısıtlama yoktur, bu yüzden çalışmanın amacına uygun istenilen iyon seçilebilmektedir. Tablo 1'de çeşitli iyonlarının zenginleştirilmesinde baskılama tekniği ile farklı katı fazların karşılaştırılması yapılmış ve birkaç çalışma aşağıda özetlenmiştir

İyon baskılanmış polimerler, moleküler baskılanmış polimerlerin tüm özelliklerini taşır, ancak baskılanan hedef tür, iyonlardır. Birçok çalışmada da matriks ortamından farklı analitleri ayırmak için MIP hazırlanarak katı-faz özütlemeye kullanılmıştır. MIP'in SPE'de kullanılma dezavantajlarından biri baskılanan analit molekülünün zor uzaklaştırılmasıdır. Yıkama ve elüsyon basamakları seçiciliğin optimizasyonu için en önemli adımdır.

Yılmaz ve arkadaşları çalışmalarında, yeni bir Cu(II)-baskılanmış adsorban, 5-metil-2-tiazail metakrilamid (MTMAAm) kullanılarak hazırlanmıştır. Cu(II)-MTMAAm'nin monomer kompleksi bulk polimerizasyonu yöntemi ile etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı varlığında kopolimerize edilmiştir ve sentezlenmiştir. Elde edilen Cu(II)-baskılanmış polimer FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Bakır iyonları 1.0 mol/L HNO₃ ile polimerden ayrılmış ve FAAS ile belirlenmiştir. Baskılanmış polimer baskılanmamış polimere kıyasla daha yüksek seçicilik göstermiştir. Bağıl seçiciliği katsayıları (k') Cu(II)/Zn(II), Cu(II)/Ni(II) ve Cu(II)/Co(II), sırasıyla 9.1; 14.8 ve 26.6 olarak bulunmuştur. Baskılanmış polimer, çeşitli ortamlarda katı faz özütlemeye Cu(II) tayininde kullanılmak amacıyla kolon dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Çözeltide pH etkisi, geri alma çözeltisi ve girişim yapan iyonların etkisi incelenmiştir. Optimum pH değeri 6, elüent hacmi 0.5 mol/L HNO₃ tayin sınırı ise 0.9 mg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu göstermek için iki sertifikalı referans malzeme analizi yapılmıştır. Daha sonra yöntem, su numunelerine, hemodiyaliz konsantrelerine ve multivitamin/multielement takviyelerine uygulanmıştır [9].

Yılmaz ve arkadaşları çalışmalarında, ICP-OES ile belirlenecek Cu(II)'nin on-line zenginleştirilmesi için 2-triazil metakrilamid (TMA) kullanılarak Cu(II)-iyon baskılı polimer sentezlenmiştir. Cu(II)-TMA kompleksini bulk polimerizasyonu yöntemi ile etilenglikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısı varlığında kopolimerize edilmiş ve sentezlenmiştir. Elde edilen polimer, Cu(II) iyonlarını ortamdan çıkartmak için % 5 (v/v) HNO₃ ile ve daha sonra pH nötr olana kadar su ile yıkanmıştır. İyon baskılı polimer FT-IR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Deneysel koşullar, IIP kullanılarak Cu(II)'nin on-line zenginleştirilmesi için optimize edilmiştir. IIP, NIP ile karşılaştırıldığında Cu(II) için yaklaşık 30 kat daha yüksek bir seçicilik göstermiştir. Cu(II) iyonları, iyon baskılanmış polimer ile Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn ve Pb gibi metal iyonlarının varlığında kayda değer bir seçicilik göstermiştir. pH 5.5; çözelti akış hızı 4.0 mL/min, tayin sınırı 0.4 µg/L olarak bulunmuş, %2'lik (v/v) HNO₃ geri alma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Yöntem balık otolitleri (CRM 22), kemik külü (SRM 1400), kıyı deniz suyu ve nehir ağızındaki su örneklerinden Cu(II) tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır [17].

Li ve arkadaşları çalışmalarında, Cu(II)'nin ICP-AES ile tayininden önce seçici katı faz özütlemesi için yeni bir adsorban olarak yüzey baskılama tekniği ile Cu(II) baskılanmış amin-fonksiyonlu aktif karbon hazırlanmıştır. Cu(II)'nin adsorpsiyonunu etkileyen deneysel koşullar optimize edilmiştir. Baskılanmamış adsorbanla karşılaştırıldığında, iyon baskılanmış adsorbanın Cu(II) için adsorpsiyon kapasitesinin ve seçiciliğinin yüksek olduğu görülmüştür. Adsorbanın Cu(II) için iyon baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanın

maksimum statik adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 26.71 ve 6.86 mg/g olarak bulunmuştur. Geri alma işlemi 2 mL 0.1 mol/L EDTA çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Cu(II)/Zn(II), Cu(II)/Ni(II), Cu(II)/Co(II) ve Cu(II)/Pb(II) için bağıl seçicilik faktör değerleri (α) sırasıyla, 166.16, 50.77, 72.26 ve 175.77 olarak hesaplanmıştır. Kolonun en az 9 özütleme-geri alma çevrimine kadar geri kazanımlarda düşme olmaksızın kararlı kaldığı gözlenmiştir [18].

Khoddami ve Shemirani çalışmalarında, çevresel ve biyolojik numunelerde Co(II) iyonlarının seçici tayini için manyetik bir iyon baskılı polimer ($Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -IIP) -NH grubu ile modifiye edilmiştir. Bu adsorban, fonksiyonel ligant olarak 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoksisilan (AAPTSS), çapraz-bağlama ajanı olarak tetraetil ortosilikat ve kalıp olarak Co(II) iyonu kullanılarak sol-jel işlemi ile yüzey baskılama tekniğinin kombine edilmesiyle sentezlenmiştir. Hazırlanmış manyetik iyon baskılı polimer kızıl FT-IR, SEM, DLS ve XRD ile karakterize edilmiştir. $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -IIP, $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -NIP daha yüksek kapasite ve seçicilik gösterdi. pH, eluent derişim ve hacmi, temas süresi, adsorban miktarı gibi kazanımı etkileyen önemli parametreler de incelenmiştir. LOD 0.15 mg/L, maksimum kapasite $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -IIP için 35.21 mg/g ve $Fe_3O_4@TiO_2@SiO_2$ -NIP için 10.34 mg/g hesaplanmıştır. Buna ek olarak, harcanan manyetik iyon baskılı polimer, sadece sulu bir HNO_3 solüsyonu ile yıkanarak temizlenir ve yedi döngüye kadar adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma olmadan kullanılmıştır [63].

Jiang ve arkadaşlarının çalışmasında, katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile nikel(II) tayini için yüksek seçiciliği olan yeni bir Ni(II)-amino-silika jel adsorbanı, yüzey baskılama tekniği ile hazırlanmıştır. Ni(II) için, IIP'lerin daha yüksek seçiciliğe ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Ni(II) iyon ile baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanın maksimum statik adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 12.61 ve 4.25 mg/g bulunmuştur. Ni(II)/Cu(II), Ni(II)/Co(II), Ni(II)/Zn(II) ve Ni(II)/Pd(II) için sırasıyla bağıl seçicilik faktörleri 45.99; 32.83; 43.79 ve 28.36 olarak hesaplanmıştır. Tayin sınırı (3σ), 0.16 ng/mL bulunmuştur. İki sertifikalı referans materyali (GBW 08618 ve GBW 08402) analiz edilerek yöntem doğrulanmıştır. Geliştirilen yöntem ayrıca, bitkilerde ve su örneklerinde başarıyla uygulanmıştır [22].

Tablo 1. Çeşitli iyonlarının zenginleştirilmesinde farklı katı fazların karşılaştırılması.

Metal	Kapasite mg/g	Örnek Hacmi mL	Akış hızı mL/min	ZF*	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
Cu(II)	II: 270.3 NI: 14.3	200	6	40	HR-CS- AAS	0.068	Ni(II) _{0.5} 5.42; Ni(II) _{1.0} 32.5 Zn(II) _{0.1} 8.51; Zn(II) _{0.5} 16.9 Zn(II) _{1.0} 5.64	[15]
Cd(II)	202.02	-	0.5	-	ICP-AES	0.5	Cu(II) 7.64; Ni(II) 7.58 Pb (II) 7.59	[105]
In(III)	II:60.62 NI:25.30	900	0.5	90	ICP-AES	-	Cu(II) 41.0; Pb(II) 212.0 Zn(II) 37.0; Fe(II) 69.0	[103]
Ni(II)	II: 12.61 NI: 4.25	200	1.5	100	ICP-AES	0.16	Cu(II) 45.99; Co(II) 32.83 Zn(II) 43.79; Pd(II) 28.36	[22]
Pd(II)	-	75	1	25	ETAAS	0.012	Pt(IV) 3.1; Ni(II) 7.5 Cu(II) 15.0	[101]
Cu(II)	II: 26.71 NI: 6.86	250	3	125	ICP-OES	0.19	Zn(II) 166.2; Ni(II) 50.8 Co(II)72.3; Pb(II)175.8	[18]
Co(II)	II: 833.3 NI:188.7	150	4	30	HR-CS AAS	0.066	Ni(II) _{0.1} 6.67; Ni(II) _{0.5} 13.7 Ni(II) _{1.0} 1.18; Mn(II) _{0.1} 3.39 Mn(II) _{0.5} 12.01; Mn(II) _{1.0} 4.98 Cu(II) _{0.1} 4.01; Cu(II) _{0.5} 17.73 Cu(II) _{1.0} 9.54	[14]
Co(II)	II: 35.21 NI:10.34	-	3	-	FAAS	0.15	Pb(II) 1.88; Ni(II) 3.07 Cd(II) 1.65	[63]
Au(III)	II:475.0 NI:62.0	-	-	-	GFAAS	0.01	Pt(IV) 72.5 Pd(II) 35.8 Ru(III) 16.2	[13]
Fe(III)	II: 25.21 NI: 5.10	150	1	75	ICP-AES	0.34	Cr(III) ₁ 49.9 Cr(III) ₂ 42.4	[116]
Ru(III)	II:36.6 µg/g NI: 25.1 µg/g	2	0.4	40	ETAAS	0.21	Pt(IV) 5.6; Pd(II) 9.5 Rh(III) 5.8; Fe(III) 2.2 Co(II) 6.9; Ni(II) 4.3	[111]

Metal	Kapasite mg/g	Örnek Hacmi mL	Akış hızı mL/min	ZF*	Teknik	LOD µg/L	Seçicilik	Referans
Cr(III)	II: 69.75 NI: 21.06	250	1.5	125	ICP-AES	0.25	Pb(II) 55.4; Cu(II) 49.52 Ni(II) 44.53; Sb(III) 49.24 As(III) 41.77; Fe(III) 26.63	[31]
Zn(II)	II: 68.6 NI: 8	1100	-	-	FAAS	0.15	-	[28]
Zn(II)	3.9	-	-	37.8	FAAS	0.65	Cu(II) 53.1 Co(II) 18.2 Ni(II) 14.2	[23]
Th(IV)	64.8	20	4	20.2	UV-VIS	0.43	U(VI) 72.9; Ce(III) 89.6 La(III) 93.8; Zr(IV) 137.2	[108]
Pb(II)	2.01	100	-	-	FAAS	50.2	Ni(II) 71 Cd(II) 117 Cu(II) 192	[112]

IV. SONUÇLAR

Yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında, baskılama işlemi metale özgü olduğu için seçicilik faktörleri yüksektir. Farklı metallerin bulunduğu bir ortamda bile analit iyonu rahatlıkla boşluğa yerleşebilir ve zenginleştirilebilir. Farklı metal iyonlarının zenginleştirme şartlarının araştırılması kapsamında; sentezi gerçekleştirilen katı fazlar için en uygun zenginleştirme koşulları (pH, geri alma çözeltisi, örnek hacmi, akış hızı vb.) araştırılır ve geliştirilen yöntemler için gözlenebilir sınırları (LOD) ve tayin sınırları (LOQ) belirlenir. Yöntemlerin doğruluğu sertifikalı referans maddelerin ve gerçek numunelerin analiz edilmesiyle kontrol edilir. Zenginleştirme çalışmalarında elementlerin geri kazanma verimini etkileyecek en önemli etkenlerden birisi, zenginleştirilecek elementleri içeren çözeltinin pH'sıdır. Daha iyi bir % geri kazanım elde edebilmek için tutunma şartlarını belirlemek kadar geri alma şartlarını belirlemek de önemlidir. Bu yüzden geri alma çözeltisi cinsi ve derişimi dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir. Bir diğer parametre akış hızı olup, yüksek akış hızı deney süresini kısaltmakta ve avantaj sağlamaktadır. Çok seyreltik çözeltilerin büyük hacimlerinin kolondan geçirilmesiyle zenginleştirmenin yapılıp yapılmayacağını araştırabilmek için örnek hacminin geri kazanma verimine etkisi de incelenir. Kapasite, bir adsorbanın kalitesini belirleyecek önemli bir parametredir. Çözeltinin derişimi arttıkça, adsorban üzerinde toplanan metallerin kütlesi, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşana kadar doğru orantılı bir şekilde artar ve bir noktada kararlı bir seviyeye ulaşır. Kapasite çalışması baskılanmış ve baskılanmamış adsorbanlar için ayrı ayrı yapılmalıdır. Bu şekilde hem adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri hem de baskılamanın kapasite üzerine etkisi gözlenir ve baskılanmanın açık bir şekilde kapasiteyi artırması beklenir. Kolon çevrimi, adsorbanın tekrar kullanılabilirliği ve kararlılığını belirlemektedir. Sentezlenen adsorbanlar iyonlara özel boşluklara sahip olduğu için seçicilik katsayılarının yüksek olması beklenmektedir. Seçicilik katsayılarını belirleyebilmek için seçicilik çalışmaları yapılarak baskılanmış adsorbanların daha seçici olduğu görülmüştür. Baskılanmış adsorbanların sahip olduğu spesifik boşluklar, hedef iyonların seçici adsorpsiyonuna yardım etmektedir. Sonuç olarak; baskılama teknolojisinin kullanılmasıyla hazırlanan katı fazlar, yüksek seçicilik, verim ve kapasite ile hedef iyonların ayrılması/zenginleştirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılabilir.

Yukarıda verilen literatür çalışmalarından da görüldüğü gibi, bu yöntem ile atık sularda bulunan ağır metallerin baskılanmış katı fazlar kullanılarak tayin edilebildiği açıktır. Örneğin; önemli bir sorun olan arsenik cıva gibi birçok ağır ve zehirli metaller için bu yöntem uygulanıp çevre kirliliği ve halk sağlığı sorunlarından birine çözüm getirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Türker. A. R. (2012). Separation. Preconcentration and Speciation of Metal Ions by Solid Phase Extraction . Separation & Purification Reviews 41. 169–206.
- [2] Council Directive 98/83/EC (1998). *Quality of water intended for humanconsumption*. Official Journal of the European Communities. L 330/32.
- [3] TS (Turkish Standard) 266 (2005). *Water intended for human consumption (in Turkish)*. Ankara.
- [4] WHO (2008). *WHO Guidelines for Drinking Water Quality*. Volume 1. Recommendation. World Health Organization. Geneva.
- [5] Say. R., Birlik. E., Ersöz. A., Yılmaz. F., Gedikbey. T., Denizli. A. (2003). Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. *Analytica Chimica Acta* 480(2). 251-258.
- [6] Dakova. I., Karadjova. I., Ivanov. I., Georgieva. V., Evtimova. B., Georgiev. G. (2007). Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads. *Anal Chim Acta* 584(1). 196-203.
- [7] Walas. S.,Tobiasz. A.,Gawin. M.,Trzewik. B.,Strojny. M., Mrowiec. H. (2008). Application of a metal ion-imprinted polymer based on salen-Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. *Talanta* 76(1). 96-101.
- [8] Tobiasz. A., Walas. S., Trzewik. B., Grzybek. P., Zaitz. M. M., Gawin. M., Mrowiec. H. (2009). Cu(II)-imprinted styrene-divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper. *Microchemical Journal* 93(1). 87-92.
- [9] Yılmaz. V., Hazer. O., Kartal. Ş. (2013).Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS. *Talanta* 116. 322-329.
- [10] Luo. X., Huang. Y., Deng. F., Luo. S., Zhan. Y., Shu. H., Tu. X. (2012). A magnetic copper(II)-imprinted polymer for the selective enrichment of trace copper(II) ions in environmental water. *Microchimica Acta* 179 (3-4). 283-289.
- [11] Saygılı Canlidinç. R., Kalfa. O. M., Üstündağ. Z., Erdoğan. Y. (2017). Graphene oxide modified expanded perlite as a new sorbent for Cu(II) and Pb(II) prior to determination by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Separation Science and Technology*. 52:13. 2069-2078. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1328443>.
- [12] Dobrowolski. R.; Otto. M. (2012). Determination of nickel and cobalt in reference plant materials by carbon slurry sampling GFAAS technique after their simultaneous preconcentration onto modified activated carbon. *Journal of Food Composition and Analysis*. 26 (1–2): 58–65.
- [13] Dobrzyńska. J., Dąbrowska. M., Olchowski. R., Dobrowolski. R. (2018). An ion-imprinted thiocyanato-functionalized mesoporous silica for preconcentration of gold(III) prior to its quantitation by slurry sampling graphite furnace AAS. *Microchimica Acta*. 185: 564 <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3106-x>.

- [14] Turan. K., Saygılı Canlıdınç. R. Kalfa. O. M. (2017). Determination of trace amounts of Co(II) after preconcentration with surface ion imprinted sorbent based on activated carbon. *Separation Science and Technology* 53(5). 707-716.
- [15] Turan. K., Saygılı Canlıdınç. R. Kalfa. O. M. (2018). Selective Preconcentration of Trace Amounts of Cu(II) With Surface-Imprinted Multiwalled Carbon Nanotubes. *CLEAN - Soil. Air. Water* 46(1). 1700580.
- [16] Mikula. B., Puzio. B. (2007). Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1.10-phenanthroline complexes on activated carbon. *Talanta* 71(1). 136-140.
- [17] Yılmaz. V., Arslan. Z., Hazer. O., Yılmaz. H. (2014). Selective solid phase extraction of copper using a new Cu(II)-imprinted polymer and determination by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). *Microchem J* 114. 66-72.
- [18] Li. Z., Li. J., Wang. Y., Wei. Y. (2014). Synthesis and application of surface-imprinted activated carbon sorbent for solid-phase extraction and determination of copper (II). *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 117. 422-427.
- [19] Zhang. N., Suleiman. J.S., He. M., Hu. B. (2008). Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta* 75. 2. 536-543. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.11.059>.
- [20] Tsoi. Y-K., Ho. Y-M., Leung. K. S-Y. (2012). Selective recognition of arsenic by tailoring ion-imprinted polymer for ICP-MS quantification. *Talanta*. 89. 30. 162-168. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.007>
- [21] Türker. A. R. (2007). New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. *Clean-Soil. Air. Water*. 35. 548-557.
- [22] Jiang. N., Chang. X., Zheng. H., He. Q., Hu. Z. (2006). Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Analytica Chimica Acta*. 577. 2. 225-231.
- [23] Zhao. J., Han. B., Zhang. Y., Wang. D. (2007). Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. *Anal Chim Acta* 603(1). s.87-92.
- [24] Kalfa. O.M.; Yalcinkaya. O.; Turker. A.R. (2009). Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium. *Journal of Hazardous Materials*. 166 (1): 455-461.
- [25] Guo. J-J., Su. Q-D., Gan. W-E. (2009). On-line Selective Solid-Phase Extraction of Copper with a Surface Ion Imprinted Silica Gel Sorbent. *Journal of the Chinese Chemical Society* 56. 763-770.
- [26] Li. C.; Pan. J.; Zou. X.; Gao. J.; Xie. J.; Yongsheng. Y. (2011). Synthesis and applications of novel attapulgite- supported Co(II)-imprinted polymers for selective solid-phase extraction of cobalt(II) from aqueous solutions. *International Journal Environment Analysis Chemical*. 91 (11): 1035-1049.
- [27] Behbahani. M., Hassanlou. P.G., Amini. M.M., Moazami. H.R., Abandansari. H.S., Bagheri. A., Zadeh. S.H. (2014). Selective solid-phase extraction and trace monitoring of lead ions in food and water samples using new lead-imprinted polymer nanoparticles. *Food Analysis Methods*. 8 (3): 558-568.
- [28] Behbahani. M., Salarian. M., Bagheri. A., Tabani. H., Omidi. F., Fakhari. A. (2014). Synthesis, characterization and analytical application of Zn(II)-imprinted polymer as an efficient solid-phase extraction technique for trace determination of zinc ions in food samples. *Journal of Food Composition and Analysis*. 34 (1): 81-89.

- [29] Miranda. L.F.; Domingues. D.S.; Queiroz. M.E. (2016). Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymers for analysis of venlafaxine, O-desmethylvenlafaxine, and N-desmethylvenlafaxine in plasma samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1458: 46–53.
- [30] Kakavandi. M.G.; Behbahani. M.; Omid. F.; Hesam. G. (2017). Application of ultrasonic assisted-dispersive solid phase extraction based on ion-imprinted polymer nanoparticles for pre-concentration and trace determination of lead ions in food and water samples. *Food Analysis Methods*. 10 (7): 2454–2466.
- [31] Li. Z.; Kou. W.; Wu. S.; Wu. L. (2017). Solid-phase extraction of chromium(III) with an ion-imprinted functionalized attapulgite sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Analysis Methods*. doi:10.1039/c7ay00346c
- [32] Fang. G. Z.. Tan. J.. Yan X. P. (2005). An ionimprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a sol-gel process for selective solid-phase extraction of cadmium(II). *Analytical Chemistry* 77. 1734– 1739.
- [33] Pena-Pereira. F.; Lavilla. I.; Bendicho. C. (2009). Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochimica Acta Part B*. 64 (1): 1–15.
- [34] Anthemidis. A. N. ve Ioannou. K. I. (2009). Recent developments in homogeneous and dispersive liquid-liquid extraction for inorganic elements determination. A review. *Talanta* 80(2). 413-421.
- [35] Citak. D.; Tuzen. M. (2010). A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*. 48 (5): 1399–1404.
- [36] Tuzen. M. ve Soylak. M. (2009). Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*. 162(2-3). 724–729. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.087>.
- [37] Abdellah. A. M.. Kabil. M. A.. Akl. M. A. and Ismael. D. S. (2004). Simultaneous preconcentration flotation - separation and spectrophotometric determination of thorium, lanthanum, and yttrium in some geological and environmental samples. *J. Iran. Chem. Soc.* 1(1): 79–87.
- [38] Shamsipur. M.. Reza Hashemi. O. ve Salavati Niasari. M. (2007). Selective Flotation Separation and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometric Determination of Ultra Trace Amounts of Silver Ion Using Bis(2-mercaptoanil)acetylacetone. *Separation Science and Technology*. 42(3). 567–578. <https://doi.org/10.1080/01496390601069895>
- [39] Owens. G. S.. Southard. G. E.. Houten. K. A. V.. & Murray. G. M. (2005). Molecularly Imprinted Ion-Exchange Resin for Fe³⁺ Separation Science and Technology. 40(11). 2205–2211. <https://doi.org/10.1080/01496390500201177>.
- [40] Zarejousheghani. M.. Schrader. S.. Möder. M.. Lorenz. P.. & Borsdorf. H. (2015). Ion-exchange molecularly imprinted polymer for the extraction of negatively charged acesulfame from wastewater samples. *Journal of Chromatography A*. 1411. 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.07.107>.
- [41] Zheng. H.. De. Z.. Wang. W.Y.. Fan. Y.Q.. Li. J.. Han. H.P. (2007). Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Microchimica Acta* 157(1-2). 7-11.
- [42] Karabörk. M.. Ersoz. A.. Birlik. E.. Say. R.(2007). Preconcentration of Fe(III) Using Fe(III)-Ion Imprinted Polymeric Traps and Its Analytical Performance for FAAS. *Hacettepe J. Biol. & Chem.* 2007. 35 (2). 135-142.

- [43] Milja.T.E., Prathish. K.P., Rao. T.P. (2010). Synthesis of surface imprinted nanospheres for selective removal of uranium from simulants of Sambhar salt lake and ground water. *J Hazard Mater* 188. 384–390.
- [44] Luo. X., Luo. S., Zhan. Y., Shu. H., Huang. Y., Tu. X. (2011). Novel Cu (II)magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol–gel process. *J. Hazard. Mater.* 192 949–955.
- [45] Fan. H.-T., Li. J., Li. Z.-C., Sun. T. (2012). An ion-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent prepared by hydrothermal assisted surface imprinting technique for selective removal of cadmium (II) from aqueous solution. *Applied Surface Science* 258(8). 3815-3822.
- [46] Lv. Y., Tan. T., Svec. F. (2013). Molecular imprinting of proteins in polymers attached to the surface of nanomaterials for selective recognition of biomacromolecules. *Biotechnol. Adv.* 31. 8. 1172-1186.
- [47] Li. Z., Li. J., Wang. Y., Wei.Y. (2014). Synthesis and application of surface-imprinted activated carbon sorbent for solid-phase extraction and determination of copper (II). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 117. 422–427.
- [48] Zou. T., Zhou. Z., Dai. J., Gao. L., Wei. X., Li. C., Guan. W., Yan. Y. (2014). Preparation of silica-based surface-imprinted core–shell nanoadsorbents for the selective recognition of sulfamethazine via reverse atom transfer radical precipitation polymerization. *Journal of Polymer Research* 21(8). 520-525.
- [49] Ding. X., Heiden. P.A. (2014). Recent Developments in Molecularly Imprinted Nanoparticles by Surface Imprinting Techniques. *Macromolecular Materials and Engineering* 299. 38. 268-282.
- [50] Li. M., Feng. C., Li. M., Zeng. Q., Gan. Q. (2015). Synthesis and application of a surface-grafted In (III) ion-imprinted polymer for selective separation and pre-concentration of indium (III) ion from aqueous solution. *Hydrometallurgy* 154. 63-71.
- [51] Hao. Y., Gao. R., Liu. D., Tang. Y., Guo. Z. (2015). Selective extraction of gallic acid in pomegranate rind using surface imprinting polymers over magnetic carbon nanotubes. *Anal. Bioanal. Chem.* 407(25). 7681-90.
- [52] Gao. B., Meng. J., Xu. Y., Zhang. Y. (2015). Preparation of Fe(III) ion surface-imprinted material for removing Fe(III) impurity from lanthanide ion solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 24. 351-358.
- [53] Bashir. K., Guo. P., Chen. G., Li. Y., Ge. Y., Shu. H., & Fu. Q. (2019). Synthesis, characterization, and application of griseofulvin surface molecularly imprinted polymers as the selective solid phase extraction sorbent in rat plasma samples. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.06.007>.
- [54] Yu. T., Qiao. X., Lu. X., Fan. X. (2015). Selective adsorption of Zn²⁺ on surface ion-imprinted polymer. *Desalination and Water Treatment*. s.1-12. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1074115>.
- [55] Haupt. K., ve Mosbach. K., (2000). Molecularly Imprinted Polymers and Their Use in Biomimetic Sensors. *Chem. Rev.* 100(7). 2495-2504.
- [56] Batra. D., Shea. K.J. (2003). Combinatorial Methods in Molecular Imprinting. *Current Opinion in Chemical Biology* 7. 1-9.
- [57] Li. W. ve Li. S. (2007). Molecular imprinting: A versatile tool for separation, sensors and catalysis. *Adv. Polym. Sci.* 206. 191-210.
- [58] Alizadeh. T., Ganjali. M.R., Norouzi. P., Zare. M., Zeraatkar. A. (2009). A novel high selective ve sensitive para-nitrophenol voltammetric sensor, based on a molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode. *Talanta* 79. 1197-1203.

- [59] Cirillo, G., Parisi, O.I., Curcio, M., Puoci, F., Iemma, F., Spizzirri, U.G., Picci, N. (2010). Molecularly imprinted polymers as drug delivery systems for the sustained release of glycyrrhizic acid. *J. Pharm. Pharmacol.* 62: 577-582.
- [60] Chen, J. H., Lin, H., Luo, Z. H., He, Y. S., Li, G. P. (2011). Cu(II)-imprinted porous film adsorbent Cu-PVA-SA has high uptake capacity for removal of Cu(II) ions from aqueous solution. *Desalination* 277(1-3). 265-273.
- [61] Guo, W., Chen, R., Liu, Y., Meng, M., Meng, X., Hu, Z., Song, Z. (2013). Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436. s.693-703.
- [62] Peng, W., Xie, Z., Cheng, G., Shi, L., Zhang, Y. (2015). Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 294. 9-16.
- [63] Khoddami, N., Shemirani, F. (2016). A new magnetic ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples. *Talanta* 146. 244-252.
- [64] Zhao, M., Shao, H., He, Y., Li, H., Yan, M., Wang, J., Abd El-Aty, A.M., Hacımüftüoğlu, A., Yan, F., Wang, Y., She, Y. (2019). The determination of patulin from food samples using dual-dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with LC-MS/MS. *Journal of Chromatography B* 1125. 121714. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.121714>.
- [65] Sun, X., Wang, M., Yang, L., Wen, H., Wang, L., Li, T., Tang C. Yang, J. (2018). Preparation and evaluation of dummy-template molecularly imprinted polymer as a potential sorbent for solid phase extraction of imidazole fungicides from river water. *Journal of Chromatography A*. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.077>
- [66] Sun, X., Wang, M., Peng, J., Yang, L., Wang, X., Wang, F., Zhang, X., Wu, Q., Chen, R. and Chen, J. (2019). Dummy molecularly imprinted solid phase extraction of climbazole from environmental water samples. *Talanta*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.017>.
- [67] Tan, S., Yu, H., He, Y., Wang, M., Liu, G., Hong, S., Yan, F., Wang, Y., Wang, M.Q., Li, T., Wang, J., EI-Atyd, A.M., A., Hacımüftüoğlu, A., Shea, Y. (2019). A dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for selective determination of four pyridine carboxylic acid herbicides in milk. *Journal of Chromatography B* 1108. 65-72 <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.01.008>.
- [68] Huang, Z., He, J., Li, Y., Wu, C., You, L., Wei, H., Zhang, S. (2019). Preparation of dummy molecularly imprinted polymers for extraction of Zearalenone in grain samples. *Journal of Chromatography A*. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.05.022>.
- [69] Bagheri, A. R., Arabi, M., Ghaedi, M., Ostovan, A., Wang, X., Li, J., & Chen, L. (2018). Dummy molecularly imprinted polymers based on a green synthesis strategy for magnetic solid-phase extraction of acrylamide in food samples. *Talanta*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.065>.
- [70] Vallano, P.T. ve Remcho, V.T. (2000). Highly Selective Separations by Capillary Electrochromatography: Molecular Imprint Polymer Sorbents. *J. Chromatography A* 887. 125-135.
- [71] Sarafraz-Yazdi, A. ve Razavi, N. (2015). Application of molecularly-imprinted polymers in solid-phase microextraction techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 73. 81-90.
- [72] Haupt, K. (2012). *Molecular Imprinting*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28421-2>

- [73] Yan. S., Fang. Y., Gao. Z. (2007). Quartz crystal microbalance for the determination of daminoazide using molecularly imprinted polymers as recognition element. *Biosens. Bioelectron.* 22. 1087-1091.
- [74] Ye. L. ve Mosbach. K. (2008). Molecular imprinting: Synthetic materials as substitutes for biological antibodies and receptors. *Chem. Mater.* 20. 859-868.
- [75] Poma. A., Turner. A.P.F., Piletsky. S.A. (2010). Advances in the manufacture of MIP nanoparticles. *Trends. Biotechnol.* 28. 629-637.
- [76] Scorrano. S., Mergola. L., Del. S.R., Vasapollo. G. (2011). Synthesis of molecularly imprinted polymers for amino acid derivates by using different functional monomers. *Int. J. Mol. Sci.* 12. 1735-1743.
- [77] Bossi. A., Bonini. F., Turner. A.P.F., Piletsky. S.A. (2007). Molecularly imprinted polymers for the recognition of proteins: The state of the art. *Biosens. Bioelectron.* 22. 1131-1137.
- [78] Longo. L., Vasapollo. G. (2008). Molecularly imprinted polymers as nucleotide receptors. *Mini. Rev.Org. Chem.* 5. 163-170.
- [79] Pichon. V. ve Chapuis-Hugon. F. (2008). Role of molecularly imprinted polymers for selective determination of environmental pollutants: A review. *Anal. Chim. Acta* 622. 48-61.
- [80] Lok. C.M., Son. R. (2009). Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis – a perspective. *International Food Research Journal* 16. s.127-140.
- [81] Chen. X., Yang. Z.P., Si. S.H. (2009). Potentiometric urea biosensor based on immobilization of urease onto molecularly imprinted TiO₂ film. *J. Electroanal. Chem.* 635. 1-6.
- [82] Song. W., Chen. Y., Xu. J.A., Yang. X.R., Tian. D.B. (2010). Dopamine sensor based on molecularly imprinted electrosynthesized polymers. *J. Solid State Electrochem.* 14. 1909-1914.
- [83] Sainz-Gonzalo. F.J., Medina-Castillo. A.L., Fernández-Sánchez. J.F., Fernández- Gutiérrez. A. (2011). Synthesis and characterization of a molecularly imprinted polymer optosensor for TEXs-screening in drinking water. *Biosens.Bioelectron.* 26. 3331-3338.
- [84] Singh. B., Chauhan. N. (2008). Molecular Imprinted Polymers for use as Drug Delivery Devices: Preliminary Evaluation. *J. Macromol. Sci. A* 45. 776-784.
- [85] Yin. J.F., Cui. Y., Yang. G.L., Wang. H.L. (2010). Molecularly imprinted nanotubes for enantioselective drug delivery and controlled release. *Chem. Commun.* 46. 7688-7690.
- [86] Mahkam. M., Poorgholy. N. (2011). Imprinted polymers as drug delivery vehicles for anti-inflammatory drugs. *Nature and Science* 9. 163-168.
- [87] Uzun. L., Say. R., Ünal. S., Denizli. A. (2009). Hepatitis B surface antibody purification with hepatitis B surface antibody imprinted poly(hydroxyethyl methacrylate-N-methacryloyl-l-tyrosine methyl ester) particles. *Chromatogr B* 877. 181-188.
- [88] Lavignac. N., Allender. C.J., Brain. K.R. (2004). Current status of molecularly imprinted polymers as alternatives to antibodies in sorbent assays. *Anal. Chim. Acta* 510. 139-145.
- [89] Piletska. E., Piletsky. S., Karim. K., Terpetschnig. E., Turner. A. (2004). Biotin- specific synthetic receptors prepared using molecular imprinting. *Anal.Chim. Acta* 504. 179-183.
- [90] Martin-Esteban. A. (2004). Molecular imprinting technology: a simple way of synthesizing biomimetic polymeric receptors. *Anal. Bioanal. Chem.* 378. 1875.

- [91]. Ye. L. ve Haupt. K. (2004). Molecularly imprinted polymers as antibody and receptor mimics for assays. sensors and drug discovery. *Anal. Bioanal.Chem.* 378. 1887-1897.
- [92] Shen. X.T.. Zhu. L.H.. Wang. N.. ...(2012). Molecular imprinting for removing highly toxic organic pollutants. *Chem Commun* 48(6): 788–79.
- [93] Gao. D.M.. Zhang. Z.P.. Wu. M.H.. Xie. C.G.. Guan. G.J.. Wang.D.P. (2007). A surface functional monomer-directing strategy for highly dense imprinting of TNT at surface of silica nanoparticles. *Jornal of the American Chemical Society* 129. 7859–7866.
- [94] Zhang. Z.. Zhang. H.. Hu. Y.. Yang. X.. & Yao. S. (2010). Novel surface molecularly imprinted material modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbent for selective extraction gallium ion from fly ash. *Talanta*. 82(1). 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.038>.
- [95] PolyAn. (2019). *Molecular Imprinting of Surfaces (MSI)*. <https://www.poly-an.de/products/specialties-custom-manufacturing/technology/molecular-surface-imprinting/>.
- [96] Rao. T.P.. Kala. R.. Daniel. S. (2006). Metal ion-imprinted polymers-novel materials for selective recognition of inorganics. *Anal Chim Acta*. 578 (2). s.105-116.
- [97] Zhang. H.-X.; Dou. Q.; Jin. X.-H.; Sun. D.-X.; Wang.-D.-D.; Yang. T.-R. (2015). Magnetic Pb(II) ion-imprinted polymer prepared by surface imprinting technique and its Adsorption Properties. *Separation Science and Technology*. 50(6). 901–910. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.978462>.
- [98] Liu. Y.. Liu. Z.C.. Gao. J.. Dai. J.D.. Han. J.A.. Wang. Y.. Xie. J.M.. Yan. Y.S. (2011). Selective adsorption behavior of Pb(II) by mesoporous silica SBA-15-supported Pb(II)-imprinted polymer based on surface molecularly imprinting technique. *J. Hazard. Mater.* 186. 197–205.
- [99] Shamsipur. M.. Fasihi. J.. Ashtari. K.. (2007). Grafting of ion-imprinted polymers on the surface of silica gel particles through covalently surface-bound initiators: a selective sorbent for uranyl ion. *Anal Chem* 79. 7116–7123.
- [100] Godlewska-Zyłkiewicz. B.. Lesniewska. B.. Wilczewska. A. (2012). Evaluation of ion imprinted polymers for the solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of palladium in environmental samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93. 483–498.
- [101] Lesniewska. B.. Kosinska. M.. Godlewska-Zyłkiewicz. B.. Zambrzycka. E.. Wilczewska. A.Z. (2011). Selective solid phase extraction of platinum on an ion imprinted polymers for its electrothermal atomic absorption spectrometric determination in environmental samples. *Microchim. Acta* 175. 273–282.
- [102] Ramakrishnan. K. ve Prasada Rao. T. (2006). Ion Imprinted Polymer Solid Phase Extraction (IIP - SPE) for Preconcentrative Separation of Erbium(III) From Adjacent Lanthanides and Yttrium. *Separation Science and Technology*. 41(2). 233 – 246. <https://doi.org/10.1080/01496390500446327>.
- [103] Li. M.. Meng. X.. Liang. X.. Yuan. J.. Hu. X.. Wu. Z.. & Yuan. X. (2018). A novel In(III) ion-imprinted polymer (IIP) for selective extraction of In(III) ions from aqueous solutions. *Hydrometallurgy*. 176. 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.006>.
- [104] Zhai. Y.. Liu. Y.. Chang. X.. Chen. S.. & Huang. X. (2007). Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. *Analytica Chimica Acta*. 593(1). 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.040>.
- [105] Wang. J. ve Liu. F. (2014). Synthesis and application of ion-imprinted interpenetrating polymer network gel for selective solid phase extraction of Cd²⁺ *Chemical Engineering Journal*. 242. 117–126.

- [106] Moussa. M., Ndiaye. M. M., Pinta. T., Pichon. V., Vercouter. T., & Delaunay. N. (2017). Selective solid phase extraction of lanthanides from tap and river waters with ion imprinted polymers. *Analytica Chimica Acta*. 963. 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.012>.
- [107] Yang. B., Zhang. T., Tan. W., Liu. P., Ding. Z., & Cao. Q. (2013). Determination of rhodium by resonance light-scattering technique coupled with solid phase extraction using Rh(III) ion-imprinted polymers as sorbent. *Talanta*. 105. 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.076>.
- [108] Lin. C., Wang. H., Wang. Y., & Cheng. Z. (2010). Selective solid-phase extraction of trace thorium(IV) using surface-grafted Th(IV)-imprinted polymers with pyrazole derivative. *Talanta*. 81(1-2). 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.11.032>.
- [109] Lin. C., Wang. H., Wang. Y., Zhou. L., & Liang. J. (2011). Selective preconcentration of trace thorium from aqueous solutions with Th(IV)-imprinted polymers prepared by a surface-grafted technique. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 91(11). 1050–1061. <https://doi.org/10.1080/03067311003629677>.
- [110] Batlokwa. B.S., Chimuka. L., Tshentu. Z., Cukrowska. E., Torto. N. (2012). An ion-imprinted polymer for the selective extraction of mercury(II) ions in aqueous media. *Water SA* 38. 255–260.
- [111] Zambrzycka. E. ve Godlewska-Zytkiewicz. B. (2014). A new ion imprinted polymer based on Ru(III)-thiobarbituric acid complex for solid phase extraction of ruthenium(III) prior to its determination by ETAAS. *Microchim. Acta* 181. 1019–1027.
- [112] Esen. C., Andac. M., Bereli. N., Say. R., Henden. E., & Denizli. A. (2009). Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb²⁺ ions. *Materials Science and Engineering: C*. 29(8). 2464–2470. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.07.012>.
- [113] Ebrahimzadeh. H. ve Behbahani. M. (2017). A novel lead imprinted polymer as the selective solid phase for extraction and trace detection of lead ions by flame atomic absorption spectrophotometry: Synthesis, characterization and analytical application. *Arabian Journal of Chemistry*. 10. S2499–S2508. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.017>.
- [114] Ersöz. A., Say. R., Denizli A., (2004). Nickel(II) IonImprinted Solid Phase Extraction and Preconcentration In Aqueous Solutions in Packed-Bed Columns. *Analytica Chimica Acta*. 502. 91-97.
- [115] Saraji. M., & Yousefi. H. (2009). Selective solid-phase extraction of Ni(II) by an ion-imprinted polymer from water samples. *Journal of Hazardous Materials*. 167(1-3). 1152–1157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.111>.
- [116] Chang. X., Jiang. N., Zheng. H., He. Q., Hu. Z., Zhai. Y., & Cui. Y. (2007). Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Talanta*. 71(1). 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.03.012>.
- [117] Ara. B., Muhammad. M., Salman. M., Ahmad. R., Islam. N., Haq Zia. T. (2018). Preparation of microspheric Fe(III) ion imprinted polymer for selective solid phase extraction. *Appl Water Sci* 8. 41.