

**T.C.
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(n-BUTİL METAKRİLAT)'IN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ İYONLARA
DUYARLILIĞININ DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ
YÖNTEMİYLE ARAŞTIRILMASI**

**Tezi Hazırlayan
Hilal İNCEBAY**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. Haşim YILMAZ**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ocak 2011
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(n-BUTİL METAKRİLAT)'IN SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ İYONLARA
DUYARLILIĞININ DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ
YÖNTEMİYLE ARAŞTIRILMASI**

**Tezi Hazırlayan
Hilal İNCEBAY**

**Tezi Yöneten
Doç. Dr. Haşim YILMAZ**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ocak 2011
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Haşim YILMAZ danışmanlığında **Hilal İNCEBAY** tarafından hazırlanan “**POLİ(n-BUTİL METAKRİLAT)’IN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ İYONLARA DUYARLILIĞININ DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ YÖNTEMİYLE ARAŞTIRILMASI**”

adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniveritesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

03/01/2011

JÜRİ

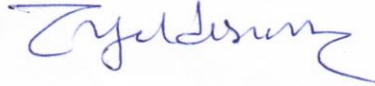
Başkan : Doç. Dr. Haşim YILMAZ



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümmihan YILMAZ



Üye : Yrd. Doç. Dr. Tacettin YILDIRIM



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun...*14.01.2011*...tarih ve *204/03-01* sayılı kararı ile onaylanmıştır.

14.01.2011

Doç. Dr. Selçuk KERVAN

Enstitü Müdürü



TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaőtığım problemlerin çözümlünde desteğini ve güler yüzünü esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Haőtım YILMAZ'a sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Nevşehir Üniwersitesi bünyesine katıldığım günden bu yana akademik ve akademik olmayan tüm konularda desteğini her zaman hissettiğim ve Polarografik çalışmalarda değerli vaktini ayırıp bilgisini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ümmihan YILMAZ'a teşekkür ederim.

Ve tüm yaőamım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, her zaman içimde sevgilerini hissettiğim ve borçlarını asla ödeyemeyeceğim sevgili annem babam ve kardeőlerime; sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

**POLİ(n-BUTİL METAKRİLAT)'IN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ÇEŞİTLİ İYONLARA DUYARLILIĞININ DİFERANSİYEL PULS
POLAROGRAFİSİ YÖNTEMİYLE ARAŞTIRILMASI**

Hilal İNCEBAY

Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2011

Tez Danışman : Doç. Dr. Haşim YILMAZ

ÖZET

Bu çalışmada, poli (n- bütül metakrilat), (PBMA), polimeri amonyum persülfat başlatıcı kullanılarak radikalik yöntemle sentezlendi. Polimerleşme 90°C sabit sıcaklıkta yağ banyosunda 8 saat süreyle N_{2(g)} atmosferinde gerçekleştirildi. Sentezlenen polimerin yapısı FTIR spektroskopisi analizi ile aydınlatıldı. Polimerin yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi. Çalışmada sentezlenen ve yapısı aydınlatılan PBMA, Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban madde olarak kullanıldı. Bu iyonların çözeltilerine atılan polimerin zamanla % adsorpsiyonları Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) yöntemiyle incelendi. PBMA polimeri üzerinde Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) ve Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu için diferansiyel puls polarogramları geniş bir pH aralığında kaydedildi. Bunun için 0,1 M H₂PO₄⁻-HPO₄²⁻ (pH 2-10), 0,1 M NH₃-NH₄⁺ (pH 2-10), 1,0 M HAc-NaAc (pH 2-10), 0,1 M HCl, 0,1 M HClO₄ elektrolitleri ve pH 2-10 aralığında Britton-Robinson tamponu, (BRT) gibi çeşitli destek elektrolitler denendi ve pik akımlarının en uygun olduğu ortam belirlendi. Uygun destek elektrolite karar verildikten sonra Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının zamanla % adsorpsiyonları (DPP) yöntemiyle incelendi. PBMA yapısındaki Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonları SEM ve FTIR analizleri ile de desteklendi.

Anahtar Kelimeler : Poli, (n-bütül metakrilat), DPP, Adsorpsiyon

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (n-
BUTYLMETHACRYLATE) AND INVESTIGATION OF ITS SENSITIVITY
TOWARD DIFFERENT IONS BY DIFFERENTIAL PULS POLAROGRAPHY
METHOD**

Hilal İNCEBAY

Nevşehir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, January 2011

Thesis Supervisor: Assoc.Prof. Haşim YILMAZ

ABSTRACT

In this study, poly(n- butyl methacrylate) (PBMA) polymer was synthesized using ammonium persulfate by means of radicalic method. Polymerization procedure was polymerized for 8 hours in N_{2(g)} atmosphere by keeping temperature constant at 90⁰C. The structure of synthesized polymer was illuminated by FTIR spectroscopy analysis. Surface properties of polymer was examined by Scanning Electron Microscope (SEM). The synthesized polymer whose structure is defined was used as adsorbent in the adsorption of Cd(II), Pb(II), Ni(II) and Fe(III) ions. Percent adsorptions of the polymers in the solutions of these ions were examined with Differential Pulse Polarography in process of time. Differential pulse polarograms were recorded in a wide pH range for adsorption of Cd(II), Pb(II), Ni(II) and Fe(III) ions on PBMA polymer. For those, various supporting electrolytes such as 0.1 M H₂PO₄⁻-HPO₄²⁻ (pH 2-12), 0.1 M NH₃-NH₄⁺ (pH 2-12), 1.0 M HAc-NaAc (pH 2-12), 0.1 M HCl, 0.1 M HClO₄ electrolytes and Britton-Robinson buffer (BRT) were tested and the most appropriate environment for the peak currents was determined. After the appropriate supporting electrolyte was determined, % adsorptions of Cd(II), Pb(II), Ni(II) and Fe(III) ions by the time of progress were examined by means of (DPP) method. Adsorptions of Cd(II), Pb(II), Ni(II) and Fe(III) ions on PBMA structure were also supported by SEM and FTIR analyses.

Keywords : poly(n- butyl methacrylate), DPP, adsorption

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TABLOLARIN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. BÖLÜM	1
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	8
GENEL BİLGİLER	8
2.1. Polimerler.....	8
2.1.1. Polimerlerin Sentezi	10
2.1.2. Radikalik Polimerizasyon	11
2.1.2.1. Başlama	11
2.1.2.2. Büyüme	11
2.1.2.3. Sonlanma.....	12
2.2. Adsorpsiyon	12
2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	12
2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	13
2.2.3. İyon Değişimi Adsorpsiyonu	13
2.2.4. Damlayan Cıva Elektrodunda Adsorpsiyon Etkileri.....	14
2.3. Elektrokimyasal Yöntemler	15
2.3.1. Normal Polarografi (DC)	15
2.3.2. Oksijenin Uzaklaştırılması	19

2.3.2.1. Göç akımı	23
2.3.2.2. Artık akım	24
2.3.2.3. Kinetik akım ve Göç akım	24
2.3.3. Diferansiyel Puls Polarografisi, (DPP)	25
2.3.4. Polarografide Nitel Analiz	27
2.3.5. Polarografide Nicel Analiz.....	28
2.3.5.1. Doğrudan Karşılaştırma Yöntemi	29
2.3.5.2 Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	30
2.3.6. Standart ilave yöntemi	30
3. BÖLÜM	31
YÖNTEMLER	31
3.1. Kullanılan reaktifler ve özellikleri	31
3.2. Kullanılan cihazlar	31
3.2.1. PBMA'nın sentezi	32
3.2.1.1. Amonyum persülfatın $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ Kristallendirilmesi	32
3.2.1.2. n-Bütil metakrilat	32
3.3. BMA'nın Radikalik Katılma Polimerizasyon Mekanizması	33
3.3.1. PBMA'nın Karakterizasyonu.....	33
3.3.2. FTIR Spektroskopisi	34
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	34
3.3.4. Polarografi Sistemi.....	34
3.4. Elektrotlar.....	36
3.4.1. Damlayan cıva elektrot	36
3.4.2. Cıvanın temizlenmesi.....	36
3.4.3. Doygun Kalomel Elektrot (DKE)	37
3.4.4. Karşıt Elektrot	37

3.4.5. pH metre.....	37
3.4.6. Azot gazı	38
3.4.7. Çözeltilerin Hazırlanması.....	38
4. BÖLÜM	42
BULGULAR.....	42
4.1. n-Bütıl metakrilatın Polimerleşme Mekanizması.....	42
4.1.1. PBMA'ın FTIR Spektroskopisi	43
4.1.2. PBMA'ın SEM Mikrogramları	45
4.2. Polarografik Çalışmalar	46
4.2.1. Cd(II) İyon çözeltisinin PBMA Üzerine Adsorplanlanması	46
4.2.2. Pb(II) İyon çözeltisinin PBMA Üzerine Adsorplanlanması	49
4.2.3. Ni(II) İyon Çözeltisinin PBMA Üzerine Adsorplanlanması.....	52
4.2.4. Fe(III) İyon çözeltisinin PBMA Üzerine Adsorplanlanması	54
4.3. Cd(II), Ni(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının PBMA Üzerindeki Adsorpsiyonlarının FTIR Spektroskopileri	55
4.4. Cd(II), Ni(II), Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının PBMA Üzerindeki Adsorpsiyonlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	57
5. BÖLÜM	61
TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. n-Bütil metakrilat'ın fiziksel özellikleri.....	32
Tablo 3.2. Y eksenine karşılık gelen akım değerleri	36
Tablo 4.1. Poli(n-bütülmetakrilat) (PBMA) üzerinde Cd ⁺² iyonu adsorpsiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi	47
Tablo 4.2. Cd(II) İyonlarının çeşitli pH'lardaki pik potansiyelleri ve pik akımları.....	49
Tablo 4.3. Poli(n-bütil metakrilat) (PBMA) üzerinde Pb ⁺² iyonunun adsorpsiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi	49
Tablo 4.4. Pb(II) İyonlarının çeşitli pH'lardaki pik potansiyelleri ve pik akımları	52
Tablo 4.5. Poli(n-bütil metakrilat) (PBMA) üzerinde Ni ⁺² iyonunun adsorpsiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi	52
Tablo 4.6. Poli(n-bütil metakrilat) (PBMA) üzerinde Fe ⁺³ iyonunun adsorpsiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi	54

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Dayanıklılık ve polimerin molekül ağırlığı arasındaki ilişki	9
Şekil 2.2. Sıcaklığın polimerlerin gerilme özelliklerine olan etkisi	10
Şekil 2.3. Damlayan cıva elektrodunda akım maksimumları	17
Şekil 2.4. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi	18
Şekil 2.5. Oksijenin polarogramı.	19
Şekil 2.6. HCl çözeltisi için artık akım eğrisi	22
Şekil 2.7. Normal polarografide elde edilen S dalgası.....	23
Şekil 2.8. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali	25
Şekil 2.9. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği.....	26
Şekil 3.1. n-Bütülmetakrilat'ın kimyasal yapısı.....	32
Şekil 3.2. Polarografi cihazı	35
Şekil 3.3. Polarografi (klausek) hücresi	35
Şekil 3.4. Oksijence doymuş 0,1 M KCl çözeltisinin Polarogramı	38
Şekil 4.1. PBMA'nın polimerleşme mekanizması.....	43
Şekil 4.2. PBMA'nın IR gösterimi.....	44
Şekil 4.3. PBMA'nın SEM mikrografı	45
Şekil 4.4. Cd ⁺² iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonu	48

Şekil 4.5. Pb ⁺² iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonu	51
Şekil 4.6. Ni ⁺² iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonu.....	53
Şekil 4.7. Fe ⁺³ iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonu.....	55
Şekil 4.8. PBMA, Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni- PBMA, ve Fe-PBMA yapılarının IR spektroskopisi.....	56
Şekil 4.9. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu sonucu oluşan Ni-PBMA'nın SEM mikrografı.....	57
Şekil 4.10. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu sonucu oluşan Pb-PBMA'nın SEM mikrografı.....	58
Şekil 4.11. Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu sonucu oluşan Fe-PBMA'nın SEM mikrografı.....	59
Şekil 4.12. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu sonucu oluşan Cd-PBMA'nın SEM mikrografı.....	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
E	Uygulanan potansiyel, (V)
I	Başlatıcı
R	Radikal
M	Monomer
E_p	Pik potansiyeli, (V)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, (V)
E^0	Standart potansiyel, (V)
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli, (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli, (V)
I_{pk}	Katodik pik akımı, (A)
I_{pa}	Anodik pik akımı, (A)
I_d	Difüzyon akımı, (A)
D	Difüzyon katsayısı, (cm ² /s)
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı, (mol)
t	Damla ömrü, s
C	Madde derişimi (mmol/L)
I	Damla ömrü sonundaki akım, (A)
n	Transfer edilen elektron sayısı, (eg/mol)
F	Faraday sabiti, (C/eg)
m	Damla akış hızı, (mg/s)
R	İdeal gaz sabiti, (J/K mol)
T	Sıcaklık, (K)
ΔE	Puls genliği, (V)
M	Mol kütlesi
$Ag /AgCl$	Gümüş / Gümüş Klörür

Kısaltmalar

Açıklama

BMA	Bütil metakrilat
PBMA	Poli(n- bütil metakrilat)
TWA	Zaman Ağırlıklı Ortalama
TLV	Eşik sınır değer-Threshold limit value
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopi
BRT	Britton-Robinson tamponu
DCE	Damlayan cıva elektrodu
HMDE	Asılı cıva damlası elektrot
DKE	Doymuş kalomel elektrot
NPP	Normal Puls Polarografisi
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
DV	Dönüşümlü Voltametri
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
Hac - NaAc	Asetik asit- Sodyum asetat

1.BÖLÜM

GİRİŞ

Antik çağlarda metallerin cevherleri işlenmeye başladığından beri metaller, insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb. çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm³'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu grupta kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal vardır. Son yıllarda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler çevre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale gelmiştir. Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atık sularında ağır metaller içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında cıva, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir. Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda bu tür atıkların göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça zararlı olmaktadır. Bu metaller içerisinde kurşun, çinko, bakır, kobalt, kadmiyum, krom, nikel, arsenik, cıva ve gümüş gibi metal iyonları, kalıcı etkilerinden dolayı canlı sistemleri ve çevre sağlığı yönünden önem taşımakta olup, belirli bir sınırı aşınca da son derece zehir etkisi göstermektedir

[1]. Ağır metaller biyolojik işlemlere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan metallerin organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besin yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin, bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon işleminin vazgeçilmez parçasıdır [2]. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır [3]. Ağır metallerin insan metabolizmasında oluşturdukları etki ve etkin oldukları aşamaları ana sistemler açısından kısaca ele alındığında kimyasal reaksiyonlara etki edenler, fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler, kanserojen ve mutojen olarak yapı taşlarına etki edenler, alerjen olarak etki edenler, özellikle etki edenler olarak sıralamak mümkündür [4,5]. Her bir ağır metalin organlara olan zararlı etkisi farklıdır. Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken, büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bakır vücut fonksiyonları bakımından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Fakat içme suyunda istenmeyen tat meydana getirir. Vücutta aşırı bakır birikimi olduğunda özellikle karaciğer zarar görmektedir [6]. Çinko, insanlar ve tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal elementlerden biridir. Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi gibi çeşitli metabolik işlemler için gereklidir [7,8]. Aşırı dozda elemental çinko alındığında uyusukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir [8]. Demir canlı organizmalar için gerekli eser elementler arasında olup, yaşam için gereklidir. Fakat demirin fazlası da kompleks oluşturduğu proteine zarar verebilmektedir [4].

Kadmiyum, demir, çinko gibi metallerin korozyona karşı kaplamalarda, kablo kaplamalarında; boya ve cam üretiminde; nükleer reaktörlerde nötron absorplayıcı; nikel-kadmiyum pili yapımında; böcek ilacı üretiminde ve plastiklerde stabilizatör olarak önemli kullanım yerleri vardır [9]. Cd, Zn elementine benzer özelliklere sahip olup doğada genellikle mineral halde bulunur. Cd, Zn minerallerinin ürünlerinden yan

ürün olarak elde edilir. Cd teknik işlemlerde birçok alanda kullanıldığı için zararlı atıklar oluşturabilen bir elementtir. Cd, işleyen fabrika atıklarından, kömür yakılan kalorifer bacalarından doğal kaynaklara karışır. Cd emisyonu fosfatlı gübre, arıtma çamuru ve kompost (organik gübre) yoluyla toprağa ve beslenme zinciri yoluyla da insana geçebilmektedir. Cd içeriği yüksek bitkilere örnek olarak; ıspanak, marul, maydanoz, tere, dere otu, mantar, siyah turp örnek verilebilir. Sigara içen insanlar solunum yoluyla fazla miktarda Cd alırlar. Cd insan vücuduna havadan solunumla; bitkilerden ve hayvanlardan sindirim yoluyla; sudan yine ağız yoluyla alınır. Havadan sürekli alınan Cd metalinin % 50'si solunum yollarına yerleşir. Kronik bronşit, alveollerde dönüşümsüz tahribat yapar. Böbreklerden kalsiyum atılmasına neden olur ve iskelet sisteminde osteoporosis meydana getirir ve kemik deformasyonları başlar. Cd enzimatik sistemleri de etkileyerek protein, Ca, PO₄ gibi yapıları bozar. Cd'un en önemli çevresel etkisi kanserojen bir metal oluşudur ve vücutta birikme özelliği vardır [10]. Cd atık sulardan genellikle çöktürme ve iyon değişimi yöntemleri ile giderilir. Bazı durumlarda elektrolitik ve buharlaştırma kazanı prosesleri, eğer atık su oldukça konsantre ise başarıyla uygulanabilmektedir. İyon değişimi ile yüksek seçicilikte kullanılabilen birçok reçine mevcuttur. İyon değişim reçinelerinin rejenerasyonuna bağlı elde edilen konsantre solüsyon genellikle geri kazanım için uygun olmaktadır [11].

Kurşun insan vücuduna, sindirim ve solunum yoluyla, su, içecek, yiyecek şeklinde ağız yoluyla, kurşun bileşikleri ise deri yoluyla alınmaktadır. Pb alkalileri beyin fonksiyonlarını etkileyerek akut toksit psikoza neden olur ve ölüme neden olabilirler. Pb kemik dokusunda birikir, yaşlı kadınlarda kemiklerin sertliğini yitirerek sırt kamburlaşmasına, boy kısalmasına, kalça kırığına sebep olan osteoporosis hastalığına yüksek oranda yol açar. Pb, B vitaminini işlemez duruma getirdiğinden ve Ca kullanımına engel olduğundan bu hastalık meydana gelmektedir. Pb, Ca'un etkili olduğu sinir sisteminde beyin hücrelerini öldürmeden kimyasal gelişimlerini engeller. Pb enzimi zehirlidir, hücre solunumunu bloke eder, kan hücreleri dışında omuriliği ve sinir hücrelerini etkiler. Organizmanın almış olduğu Pb idrar yoluyla dışarı atılır. Ancak atılan miktar az olduğundan böbrek ve karaciğerde birikir [10]. Pb metalinin havada sınıır değeri 0,2 mg/m³ suda 0,05 mg/L olarak rapor edilmiştir [12]. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (2008) kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır. Besin zincirinde kurşun yayılımını genellikle midye türü kalsiyumlu kabuklular üzerinden ve kalsiyuma

bağlı olarak gerçekleşir. Tek hücreli canlıların ve balıkların 0,04 – 0,198 mg/L kurşun içeren suları tolere edebildikleri ancak daha düşük miktarlarda kurşunun besin yoluyla alınmasında akut zehirlenme gösterdikleri bilinmektedir [1]. Ekolojik açıdan kurşun katı olarak çökme eğilimindedir ve özel durumlar dışında kompleks oluşturmaz. Genellikle doğaya salınan kurşun zor çözünür bileşikler, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$, $PbCO_3$, PbS oluşturur. Bu nedenle beslenme zincirinde yer alan bitkilerden kurşun alınımı söz konusu değildir [2, 13].

Toprakta eser element olarak bulunan nikel, demir ve alüminyum silikatların örgüsünde yer almaktadır. Çoğunlukla sülfat ve oksitler halinde bulunan ve yeryüzünde bulunma sıklığı 24. sırada olan nikelin ortalama konsantrasyonu % 0,008 g/cm³'tür. Toplam rezerv 130x10⁶ ton olarak tahmin edilmektedir [8]. Parlak gümüşümsü sert bir ferromanyetik olan nikel metali nitrik asitte çözünebilirken seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünebilmekte, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünürlük göstermemektedir. Nikelin büyük bir çoğunluğu (% 80), korozyon ve ısı direncinin yüksek, sertliğinin ve dayanımının iyi olması sebebiyle alaşım üretiminde kullanılmaktadır. Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamalarda ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır [8,14,15].

Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Doğal yayılımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemi için çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır. Nikel yakıtların yanması, madencilik, rafinasyon işlemleri ve kentsel atıkların külleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0 – 0,51 µg/sigara) bulunmaktadır. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Kimyasal endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamacılıkta kullanılmaktadır [15]. Bazı bitki türleri, örneğin; baklagiller, için yararlı bir element olan nikel, belirli bir doz aşımında (0,18 - 5 ppm) zehirleyici

olmaktadır [8]. Nikel hem altın için mükemmel bir beyazlaştırıcı, hem de bakır ile birlikte kullanıldığında mekanik özellikleri, işlenebilirliği ve döküm özellikleri iyi olan bir alaşım elde edilmesini sağlar. Kompakt nikel ve nikel alaşımları, düşük oranda zehirli olmalarına rağmen metalik toz halindeki nikel ve nikelin kimyasal bileşikleri kanser yapıcı maddeler sınıflandırılmasında A1 (kanserojen) kategorisinde yer almaktadırlar [16]. Nikelin toksikolojik etkileri temel olarak 3 grupta incelenebilmektedir. Bunlar: kanserojen etki, solunum sistemine etki ve dermatolojik (alerjik) etkidir. Kadınlar tarafından sık ve sürekli olarak kullanılan takıların nikel veya nikel alaşımları içermesi nedeniyle özellikle kadınlar nikel alerjisi tehlikesi altındadır. Bu nedenle, küpe, kolye, bilezik, saat kayışı gibi deriyle sürekli ve yakın teması olan eşyalarla ilgili olarak Avrupa'da bir takım yasal düzenlemeler yapılmıştır. Örneğin, Danimarka Haziran 1989'dan itibaren, çözünen nikel miktarının $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ değerinden fazla olan mücevherlerin satışını yasaklamıştır. Almanya küpe saplarında nikel kullanımını yasaklamakla beraber diğer ürünlerin satılmasını yanlarında uyarıcı bir etiket bulunması kaydıyla serbest bırakmıştır. İsveç ise küpelerde kullanılacak nikel miktarını maksimum $0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ile sınırlandırmıştır [16]. Nikel bileşikleri için çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; nikel bazında $0,015 \text{ mg}/\text{m}^3$ (TWA-8 saat) iken nikel-karbonil için $0,007 \text{ mg}/\text{m}^3$ (TWA-8 saat)'dür. Metalik nikel için TWA değeri $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ve solunum durumunda TLV değeri $1,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ 'dür [17]. Besin olarak toplam nikel alınımı, hayvan yiyecekleri veya bitkilerin tükettikleri miktarlara bağlıdır. Günlük nikel alınımının yaklaşık yarısı ekmek, içecek ve tahılların tüketilmesiyle olmaktadır [17].

Demir, tüm metaller içinde en çok kullanılan ve tüm dünyada üretilen metallerin ağırlıkça % 95'ini oluşturur. Düşük fiyatı ve yüksek mukavemet özellikleri demiri, otomotiv, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez kılar. Demir uzayda en çok bulunan elementlerden birisi olup yer kabuğunda % 5,06 oranında bulunur. Demirin fazlası insanlar için zehirleyicidir, çünkü aşırı miktarda alınan iki değerlikli demir (ferros demir) vücuttaki peroksitlerle reaksiyona girerek serbest radikaller oluşturur. İnsan vücudu demirin emilimini çok sıkı kontrol eden bir mekanizmaya sahipse de vücuttan atılmasına ilişkin fizyolojik bir yetisi yoktur. Dolayısıyla, alınan aşırı miktardaki demir, sindirim sisteminin tüm bölgelerindeki hücrelere zarar verebilir ve kan dolaşım sistemine girebilir. Kan

dolaşımına giren demir, kalp, karaciğer ve diğer organların hücrelerine de zarar vermeye başlar ve bu da, uzun süreli organ hasarları veya aşırı dozdan ölümlere neden olmaktadır. İnsanlarda demir zehirlenmesinin başlangıç değeri vücut ağırlığının kg başına alınacak 20 mg demirdir. Kg başına 60 mg demir öldürücü dozdur. Altı yaşından küçük çocuklarda en çok görülen zehirlenme yoluyla ölüm nedeni, ferros sülfat tabletlerinin aşırı tüketimidir. Vücudun dayanabileceği günlük demir üst sınırı yetişkinlerde 45 mg, 14 yaş altı çocuklarda ise 40 mg'dır. Demir eksikliği hastalığı (demir eksikliğine bağlı anemi) olanların haricinde ve bir doktora danışmaksızın demir takviyesi ilaçlarının kullanımı sakıncalıdır. Kan veren kişiler ise düşük demir seviyesi riskine sahip olup demir alımlarını takviye etmelidirler [18].

Kısaca ağır metaller suda yaşayan organizmalar tarafından absorbe edilmekte, organizma vücudunda birikim yapmakta, besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçmektedir. Çevredeki en önemli ağır metal kaynakları; metal üretimi, boyalar, pil üretimi, metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi endüstrilerin proses ve atık sularıdır [34]. Birincil toksik kirletici sınıfta yer alan, yüksek atomik yoğunluğa ve toksisiteye sahip olan ve yer altı suyu kirliliğinin sorumlusu olarak düşünülen ağır metallerin sularda bulunan organik kirleticiler gibi biyokimyasal yöntemlerle zararsız bileşiklere dönüşmesi mümkün değildir [35]. Ağır metal kirliliğini gidermek amacıyla nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, fitoekstraksiyon, membran yöntemleri gibi yöntemler kullanılmaktadır [35]. Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle düşük metal içeriğine sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara sahiptir. Sudan ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli, en etkili en uygun arıtma prosesi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Ağır metal gideriminde kullanılan adsorbantlar; killer, aktif karbon, jeller, alümina, silika, zeolitler ve reçinelerdir. Aktif karbon çok verimli bir adsorban olmakla beraber, pahalı oluşu nedeniyle çok yaygın olarak kullanılamamaktadır [36].

Bu çalışmada,radikalik yöntemle sentezlenip karakterize edilen poli (n-butil metakrilat), (PBMA), polimerinin Cd(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi diferansiyel puls polarografisi yöntemiyle incelendi.

2.BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

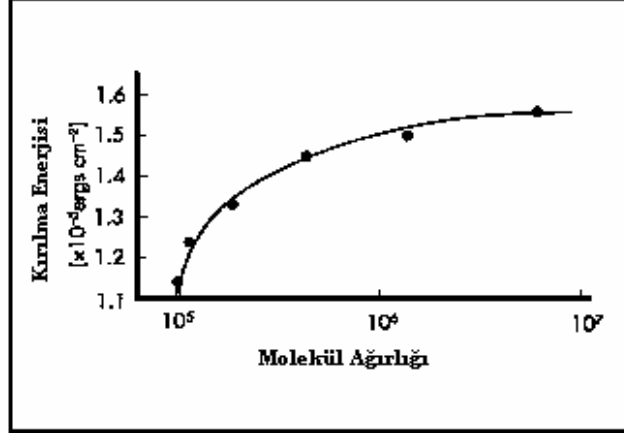
2.1. Polimerler

Polimerler küçük tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun zincirli moleküllerdir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır ve çoğunlukla maddenin isimlendirilmesinde esas alınır. Örneğin, polistiren, stiren birimlerinin bir araya gelmesinden oluşmuştur. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlere ise “monomer” adı verilir.

Polimerizasyon esnasında monomerler birleşerek polimerleri oluştururlar ve bu meydana gelme süreci polimerizasyon olarak adlandırılır. Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere homopolimer denir. Örneğin saf haldeki polietilen, polistiren, politetrafloretillen polivinilklorür polimerleri birer homopolimerdir. İki veya daha fazla tip monomerin birleşmesinden de kopolimerler oluşur. Kopolimerler, merlerin belli bir sırada olmadığı rastgele ya da aynı yapıdaki merin düzenli olarak bir arada bulunduğu blok yapıda olabilir. Polimer boyunca uzanan atomlar güçlü, birincil kovalent bağ ile bağlıdır [19].

Polimerlerin özelliklerini zincirin kimyasal yapısı, polimerizasyon derecesi, polimer zincirleri arasındaki dalların ve çapraz bağların sayısı gibi birçok faktör etkiler. Genelde, polimerin dayanıklılığı, sertliği, bükülmezliği ve kırılma direnci zincir uzadıkça ve moleküler ağırlığı fazlalaştıkça artar. Polimerin molekül ağırlığı ile dayanıklılığı arasındaki ilişki Şekil 2.1’de verilmektedir. Mesela, reçine bileşikler, yüksek oranda çapraz bağlı matris yapıdadırlar. Zincirler arasında oluşan güçlü kovalent bağlar molekülleri bükülmez, katı ve molekül ağırlığı büyük maddeler haline getirir. Dayanıklılık ve bükülmezliğin artması maddenin mekanik dayanımını artırır [20]. Polimerde kristalleşmenin bulunması polimerin

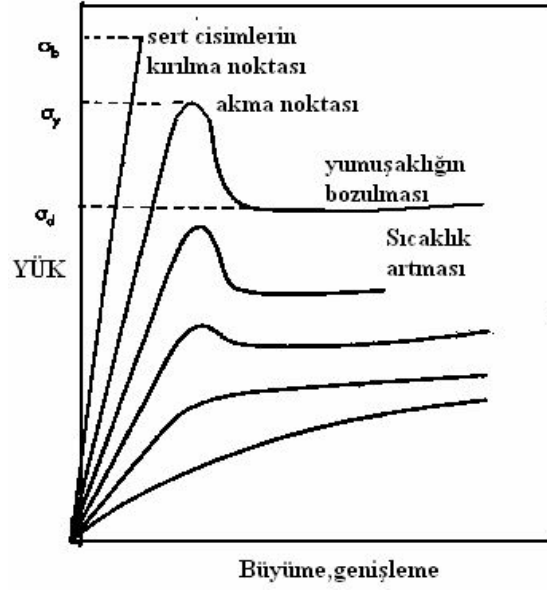
özelliklerini etkiler. İçinde bol miktarda kristal bulunduran maddelerin atomlarının dizilişleri düzenlidir. Sağlam, sert ve kristal olmayan maddelere göre daha az su absorbe ederler. Dişçilikte kullanılan çok az polimer kristal yapılıdır. Birçoğu amorf yapılıdır. Yani atomların dizilişleri düzensizdir. Amorf polimerler çoğunlukla camsı polimerlerdir [20].



Şekil 2.1. Dayanıklılık ve polimerin molekül ağırlığı arasındaki ilişki

Küçük plastizer molekülleri, çapraz bağlı olmayan ve sert polimerlere eklenirse dayanıklılıkları azalır. Bu küçük moleküller büyük bir molekülün etrafını sardığında, büyük molekül daha rahat hareket edebilir. Bir plastizer, polimerin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) azaltır, böylece normalde sert oldukları sıcaklıklarda esnek hale gelebilirler. T_g polimerin camsı ve kırılman olduğu sıcaklıktan elastik, yumuşak bir hale geldiği sıcaklıktır. Polimerin sıcaklığının, Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi, dayanıklılık özelliklerinde büyük etkisi vardır [21].

Polimerizasyon esnasında oluşan büzülme (doldurulmamış akrilik reçinelerde % 21'e, protez reçinelerde % 6'ya, kompozit reçinelerde %1 - 3'e) ve iç baskılar sonucunda polimerde hacimsel bir azalma olur. Şekildeki değişiklik çoğunlukla deformasyon olarak adlandırılır ve polimer yeniden ısıtıldığında oluşur. Ayrıca, polimerlerin bir miktar su absorplama yetenekleri vardır ve bu esnada bir miktar genişleme olabilir. Kırılmanın bozulduğu sıcaklıkların altındaki sıcaklıklara camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir [21].



Şekil 2.2. Sıcaklığın polimerlerin gerilme özelliklerine olan etkisi.

2.1.1. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanılarak başlatılabilir. Buna radikalik katılma polimerizasyonu denir. Büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır. Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleriyle aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan ölü polimer zincirine dönüşebilir. Bir zincirden diğerine bir atomun aktarılması bir başka sonlanma türüdür [22].

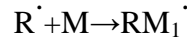
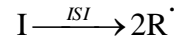
Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aktif bir zincirin ucundaki tek elektron monomerin çift bağındaki π elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer π elektronu zincir ucuna aktarılır. 1937'de Flory radikalik polimerizasyonun küçük molekülü

maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde başlama, büyüme, sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini ne sürmüştür [22].

2.1.2. Radikalik Polimerizasyon

2.1.2.1. Başlama

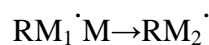
Polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturularak reaksiyon başlar. Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler; organik peroksit veya hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcılar, organometalik bileşikler, ısı, ışık ve UV ışınları, yüksek enerjili ışınlar, elektrokimyasal yöntemlerdir. Laboratuar koşullarında veya endüstride radikalik polimerizasyonu başlatmak amacıyla çoğunlukla serbest radikaller üretebilecek kimyasal bileşiklerden yararlanılır. Organik peroksitler, azo bileşikleri gibi kimyasalların zlteleri belli bir sıcaklığa ısıtıldığında polimerizasyon için yeterli sayıda radikal oluşturur. Isıl bozunmayla başlama; ısı etkisiyle parçalanarak serbest radikal verebilecek çok sayıda bileşik bulunmaktadır. Bu bileşiklerin radikalik polimerizasyonunda başlatıcı olarak yararlı olabilmeleri, polimerizasyon tepkimelerinin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretilip retmediklerine bağlıdır. Başlatıcıların ısıl bozunma tepkimeleri genelde birinci derece kinetiği izler ve bir tane başlatıcı molekülün bozunmasıyla iki tane serbest radikal oluşur. Radikalik katılma polimerizasyonu yan tepkimeleri önlemek amacıyla genelde 150°C'den düşük sıcaklıklarda yürütülür [22].

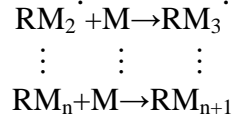


(I:başlatıcı, R: radikal, M: monomer)

2.1.2.2. Büyüme

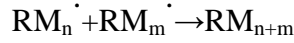
Aktif polimer zincirlerinin monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımıdır [22].





2.1.2.3. Sonlanma

Aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler. Sonlanmaya neden olan etkin tepkimeler aktif polimer zincirleri arasında gerçekleşir. İki aktif zincir birleşerek sonlanabilir ve kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilir veya bir zincirden diğerine bir atom aktarılır. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korur [22].



2.2. Adsorpsiyon

Gaz ya da sıvı çözültide çözünen molekül ya da iyonların katı bir madde yüzeyine tutunarak birikmesi olayına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden geri alınmasına desorpsiyon denir [24]. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin dengelenmemesinden ileri gelir [13]. Adsorpsiyonun gerçekleştiği gözenekli katıya *adsorban* denir. Adsorplanan molekül; farklı pH, iyonik şiddet ve uygun çözücüler kullanılarak ligand ile arasındaki kovalent olmayan ilişkinin bozulması ile desorbe edilir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- İyon değişimi

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan maddenin tanecikleri ile adsorban yüzeyindeki tanecikler arasında sadece Van der Waals çekim kuvvetlerine dayanan bir bağlanma oluyorsa bu tip adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbanın

yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür [25]. Fiziksel adsorpsiyon açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısısına çok yakındır ve genellikle bu ısı 5 kcal/mol civarındadır. Adsorpsiyon sıcaklıkla ters orantılıdır, yani sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarını önemli ölçüde azaltır. Fiziksel adsorpsiyon hızı çok büyük olduğundan hemen adsorpsiyon dengesi kurulabilir [26].

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplanan moleküller arasında kimyasal bağ oluşur. Katı yüzey ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alışverişine bağlıdır. Bir tabakalı olan bu adsorpsiyonun ısı, kimyasal reaksiyon ısısına yakın ve genellikle 10-150 kcal/mol arasındadır [27]. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Yani adsorplanmış tabaka mono moleküler tabakadır. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (neredeyse tersinmez). Ayrıca; birçok durumda kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde meydana gelir [13]. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

2.2.3. İyon Değişimi Adsorpsiyonu

İyon değişim adsorpsiyonu, adsorplanan madde ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbe olanın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır.

Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir [28]. Buna göre adsorpsiyon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler:

- Sıcaklığın etkisi
- Çözeltinin ilk pH'sı
- Başlangıç adsorban derişimi
- Çalkalama hızı
- Çalkalama zamanı

Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Ama halen adsorpsiyonun, yeni bilgiler doğrultusunda, kullanım alanı ve şekli değişebilmektedir.

Bu çalışmada iyi decede adsorban özellik göstereceği tahmin edilen PBMA'nın üzerinde çeşitli iyonların adsorpsiyonu Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) ile incelenecektir.

2.2.4. Damlayan Cıva Elektrodunda Adsorpsiyon Etkileri

Cıva damla elektrodu çözeltiden bazı komponentleri ve depolarizasyon ürünlerini adsorblar. Bu adsorbsiyon yüzey kuvvetlerinden ileri gelir, genellikle monomoleküler boyutları aşmaz, bundan dolayı adsorplanan partiküller monomoleküler bir tabaka şeklindedir. Çözeltiler de adsorpsiyona neden olan kapiler kuvvetler fiziksel kuvvetler olarak kabul edilir. Eğer çözünen madde yüzeye spesifik bir eğilim gösterirse bu kuvvetler kimyasal bir bağ karakteri gösterebilirler. Elektriksel kuvvetler, yüzey yüklü olduğu zaman vardır. Bu adsorpsiyon prosesine karakteristik adsorpsiyon ısısı eşlik

eder. Verilen sıcaklıkta adsorplanan maddenin miktarı konsantrasyona bağlıdır (bu ilişki adsorpsiyon izotermi ile verilir) ve artan sıcaklık ile azalır [28]. Bu çalışma oda sıcaklığında yapıldığı için adsorpsiyon izotermi ve denklemleri üzerinde durulmamıştır.

2.3. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, diğer analitik yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahiptirler. Birincisi, elektrokimyasal ölçümler çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağına özgüdür. Örneğin; elektrokimyasal yöntemler bir seryum (III) ve seryum (IV) karışımında her bir türün derişiminin tayinini mümkün kılar, buna karşılık diğer analitik yöntemlerin çoğu sadece toplam seryum derişimini saptayabilirler. Yani elektroanalitik yöntemler ile türlendirme çalışmaları çok kolay bir şekilde yapılabilir. Elektrokimyasal yöntemlerin ikinci bir üstünlüğü ise kullanılan cihazların nispeten ucuz olmasıdır. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi, elektrot tepkime hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon, kemisorpsiyon ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok sayıda bilgiler verirler [29].

2.3.1. Normal Polarografi (DC)

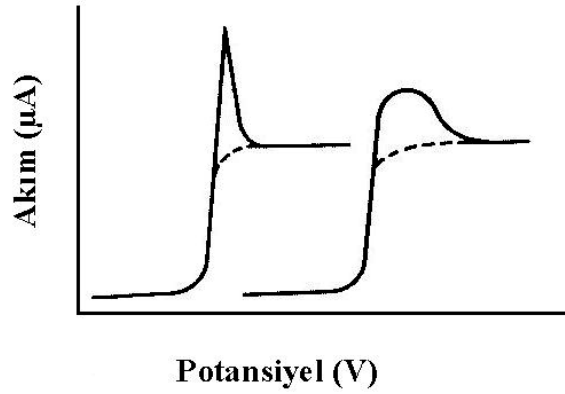
Polarografi, voltametrimin ilk bulunan ve kullanılan tipidir. 1920'lerin başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir ve bu buluşu nedeniyle 1959 yılında kimyada Nobel ödülü kazanmıştır. Geçmişte normal polarografi; biyolojik ve biyokimyasal önemi olan birçok madde de dahil olmak üzere çok sayıda inorganik ve organik türün nicel tayininde kullanılmıştır. Ancak 1960'larda spektroskopik yöntemlerin ortaya çıkması bu tekniğin geliştirilmesi zorunluluğunu getirmiştir. Yapılan birkaç temel gelişme sayesinde (puls tekniği gibi) bu yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda artırılmıştır. Polarografi tekniği ile nitel ve nicel analizlerin yanı sıra, kinetik çalışmalar da yapılabilir. Polarografi tekniği voltametik metotların özel bir tipidir. Voltametri bir indikatör ya da

çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için voltametri de çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre olan mikro elektrotlardır. Polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikro elektrodu olarak damlayan cıva elektrodunun kullanılmasıdır. Polarografide üçlü elektrot sistemi kullanılır.

- Çalışma elektrodu olarak; damlayan cıva elektrot (DCE)
- Referans elektrot olarak; doymuş kalomel elektrot (DKE) veya Ag /AgCl elektrot
- Karşıt elektrot olarak; platin elektrot

Üçlü elektrot sisteminde; potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanır, akım ise çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülür. Böylece çalışma ile referans elektrot arasında akım ölçülmez. Çünkü referans elektrodun potansiyeli küçük akımlarda sabittir ancak akım arttığında potansiyel sabit kalmaz. Başka bir ifadeyle referans elektrot polarize olmaz. Üçlü elektrot sisteminin kullanılması ile aynı sistemde hem gerilim uygulanabilir hem de oluşan akım ölçülebilir. Cıva mikro elektrotları polarografi ve voltametri de birkaç sebepten dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden birincisi; cıvanın hidrojen iyonunun indirgenmesine gösterdiği olağanüstü yüksek aşırı gerilimdir. Bunun sonucunda, termodinamik potansiyeller hidrojen gazı oluşmadan (hidrojen iyonu indirgenmesinden önce) çinko ve kadmiyum gibi metallerin elektrot üzerinde indirgenmesinin mümkün olmadığını göstermesine rağmen, bu iyonlar asidik çözeltiden bile kolaylıkla elektrot üzerinde hidrojenden önce indirgenebilirler. İkinci üstünlüğü ise, her damla ile yeni bir elektrot yüzeyi oluşturulmasıdır. Dolayısıyla elektrodun davranışı daha önceki durumdan bağımsız olur. Bunun aksine, katı metal elektrotları, adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı son derece düzensiz davranış gösterirler. Damlayan cıva elektrodun üçüncü üstünlüğü ise, herhangi bir potansiyelde, bu potansiyelle ister yüksek, isterse düşük potansiyellerden gelmiş olsun, anında tekrarlanabilir ortalama akımlar oluşturabilmesidir. Damlayan cıva elektrodun en büyük eksikliği, cıvanın kolayca yükseltgenmesidir; bu özelliğinden dolayı bu metalin anot olarak kullanılması son derece sınırlıdır. Yaklaşık + 0,4 V'tan daha yüksek potansiyellerde, Cıva (I) oluşumu, diğer yükseltgenbilir türlerin dalgalarını kapatan büyük bir dalga verir. Eğer analiz

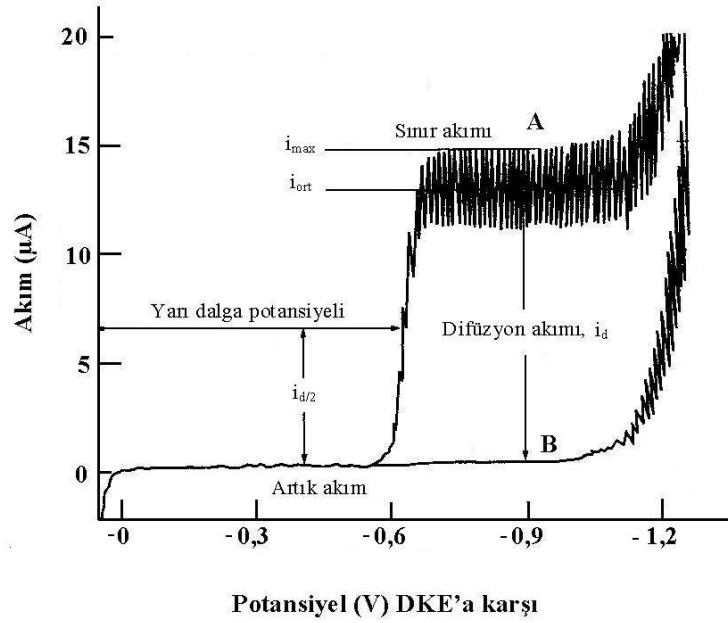
ortamında Cıva (I) ile kompleks veya çökelek oluşturan iyonlar varsa, bu davranış daha negatif potansiyellerde gözlenir. Damlayan Cıva elektrodun başka bir önemli mahsuru ise, klasik DC polarografisi yönteminin tayin sınırını yaklaşık 10^{-5} M ile sınırlayan, faradaik olmayan artık akım (yükleme akımı) oluşmasıdır. Daha düşük derişimlerde artık akım, difüzyon akımını aşabilir, bu da difüzyon akımının ölçülebilmesini engeller. Damlayan Cıva elektrot ile çalışılırken karşılaşılan önemli bir diğer sorunda; Şekil 2.3'te görüldüğü gibi akım maksimumları oluşmasıdır. Maksimumların sebepleri tam olarak anlaşılamamasına rağmen, bu maksimumları gidermek için kullanılan yöntemler mevcuttur. Genel olarak jelatin, triton X-100 (ticari bir yüzey aktif madde), metil kırmızısı ve diğer boyalar gibi yüksek molekül ağırlıklı maddelerin eser miktarda ilavesi maksimumun kaybolmasını sağlar. Bunun yanı sıra bu tür maddeler aşırı miktarda kullanılmamalıdır. Çünkü bu maddelerin aşırısı difüzyon akımının büyüklüğünü yani duyarlılığını azaltabilir.



Şekil 2.3. Damlayan cıva elektrodunda akım maksimumları

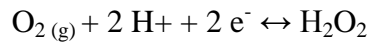
Son olarak, damlayan cıva elektrodun kullanımında kapiler tıkanmasından dolayı sorunlar yaşanabilmektedir. Ayrıca cıva zehirli bir element olduğu için kullanımı sırasında dikkatli olunmalıdır. Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan Cıva elektrodu yaklaşık 10 cm boyunda ~0,05 mm iç çapında ince bir kapiler borudan ibarettir. Kapilerin ucundaki Cıva damlası elektroda 50 cm yüksekliğindeki cıva haznesinden gelir. Damla büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolon yüksekliğine) bağlı olarak değişir. Oluşan damlanın çapı 0,5–1 mm arasındadır ve oldukça tekrarlanabilir. Bazı uygulamalarda damla ömrü mekanik bir

çekici sistemi ile kontrol edilir. Bu sistem, damla oluştuktan belli bir süre sonra damlayı düşürür. Damlayan cıvaya uygulanan potansiyel bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genelde Ag /AgCl veya doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır. Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın grafiğe geçirilmesi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisine polarogram denir. Şekil 2.4.'te normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi görülmektedir [30].

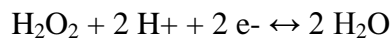


Şekil 2.4. Normal polarografi için akım-potansiyel eğrisi

Polarografik çalışmalarda çözülmüş oksijen molekülünün ortamdan azot veya argon gazı geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. Çünkü çözülmüş oksijen molekülü elektroaktiftir ve bir mikro elektrotta kolaylıkla indirgenir. Bu olay iki adımlı bir indirgenmedir. Bunlardan birincisi oksijenin hidrojen peroksite indirgenmesinden oluşur.



İkinci indirgenme ise hidrojen peroksite suya indirgenmesidir.

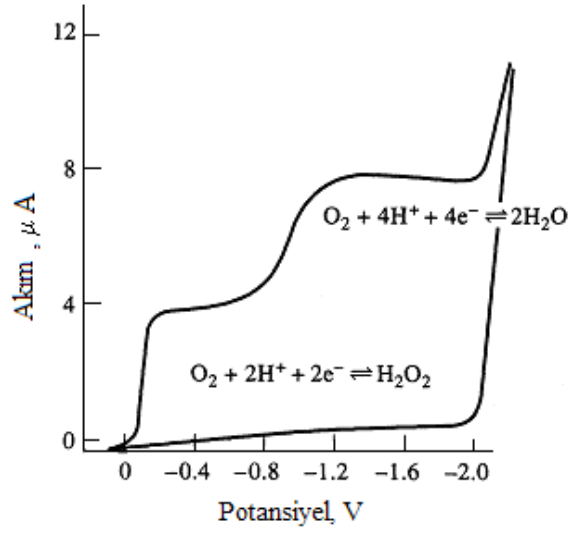


Oksijenin hidrojen peroksite indirgenmesi $-0,1 \text{ V}$ 'ta ve peroksite suya indirgenmesi $-0,9 \text{ V}$ 'ta (DKE'ye karşı) gerçekleşir (Şekil 2.5.). Eğer çözülmüş oksijen sulu çözeltiden uzaklaştırılmaz ise oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin

dalgalarını örter. Ayrıca hem O_2 hem de bunun birinci indirgenme ürünü olan H_2O_2 incelenen madde veya bunun elektroliz ürünü ile tepkimeye girebilir.

2.3.2. Oksijenin Uzaklaştırılması

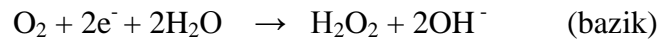
Atmosfer % 20 oranında oksijen içerdiğinden, 25 °C suda yaklaşık 10^{-4} mol/L ya da 30 ppm kadar oksijen çözünür. Oksijen elektroaktif bir madde olup sulu ortamda iki basamaklı bir indirgenme tepkimesi verir. Polarogram hem asidik hem de bazik ortamda meydana gelir.



Şekil 2.5. Oksijenin polarogramı.

Tepkimeler iki aşamada gerçekleşir.

Birinci basamak tepkimeleri,



İkinci basamak tepkimeleri ise,



Bu tepkimelerin indirgenme potansiyelleri damlayan cıva elektrodunun (DME) çalışma aralığına denk düşer. Yukarıdaki tepkimeler polarografide iki çeşit probleme neden olurlar:

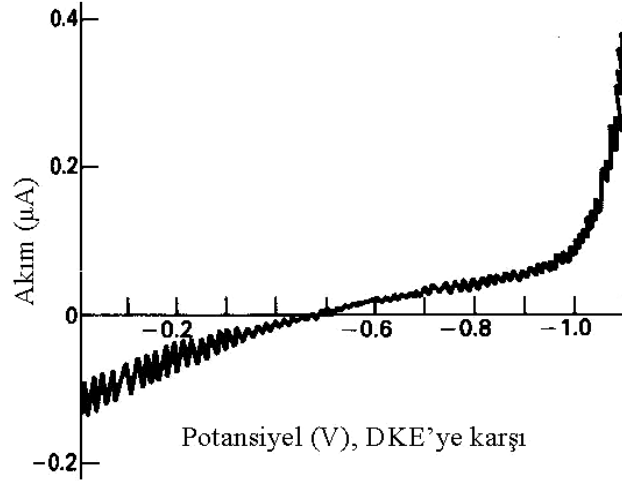
1. İndirgenme tepkimelerine ait polarogramlar da aynı çalışma aralığına düştüğünden bu bölgede alınan polarogramlar maskelenir ve iyi bir ayırma gözlenemez.
2. Oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan H_2O_2 ve OH^- elektroaktif maddeyle tepkime verebilir ve elektrot tepkimesini etkiler. Bu nedenlerle çözelti içinde bulunan çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Bunun için maddenin polarogramı alınmadan önce çözelti içinden inert bir gaz olan azot gazı geçirilir [31]. İnerit gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalarda tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu önlemek amacıyla, çözelti inert gaz atmosferinde tutulur. Bazik çözeltilerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrot polarize olabilen bir elektrottur. Polarografide çalışma elektroduna uygulanan potansiyel negatif yönde arttırılırsa elektrottaki indirgenme tepkimesi hızlanır. Genelde çalışma elektrodu katot olarak kullanılır ve indirgenme ile katodik akım (i_k) oluşur. Eğer çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yönde arttırılırsa, bu kez elektrot anot olarak davranır ve anodik akım (i_a) oluşur. Çalışma elektrodunun hangi potansiyel değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrodun türleri belirler. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrot kullanıldığında anodik sınır yaklaşık + 0,25 V'tur. Çünkü bu potansiyelde elektrot olarak görev yapan cıvanın kendisi yükseltgenmeye başlar. Katodik sınırı ise suyun indirgenmesinden oluşan hidrojen belirler. Eğer ortam asidik ise yaklaşık -1,50 V'ta, bazik ise -2,30 V'ta suyun indirgenerek H_2 gazı oluşturması sonucu şiddetli bir akım oluşur ve bundan daha negatif potansiyellerde indirgenen türler polarografi yöntemi ile çalışamaz. Polarogramlar

çizilirken, potansiyelin negatif yönde değişmesi X ekseninin pozitif tarafına doğru, potansiyelin pozitif yönde değişmesi ise X ekseninin negatif tarafına doğru olması ilkesi benimsenmiştir.

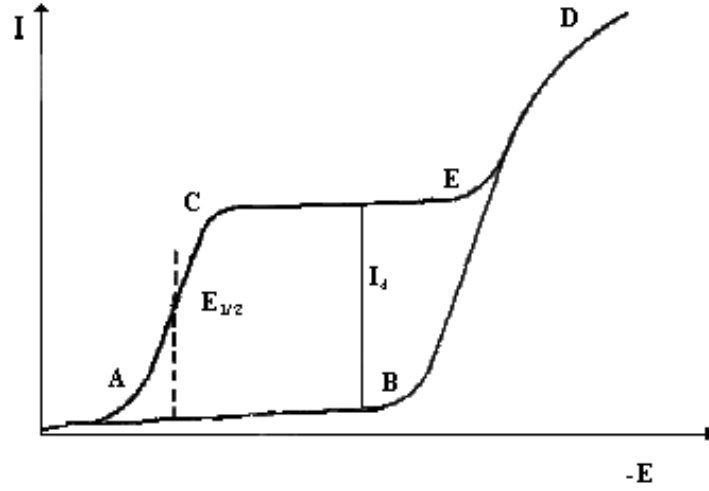
Polarografi çalışmalarında ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için destek elektrolit kullanılır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH'sını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren bir ligand görevi de görebilir. Polarografide destek elektrolit, analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen bir tuzdur. En yaygın tuzlar, analit tayininde kullanılan potansiyelde mikro elektrotla reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır. Normal polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyel ile ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde bir S-eğrisi gözlenir. Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş bir elektrolit içeren çözeltiye potansiyel uygulandığında çok az da olsa bir akım gözlenir ve bu akım artık akım adını alır.

Artık akım; elektriksel çift tabakanın yükleme akımı (faradayik olmayan akım) ile çözeltideki bazı elektroaktif safsızlıkların indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu (faradayik akımdan) oluşur. Şekil 2.6.'de 0,1 M HCl çözeltisi için artık akım eğrisi görülmektedir. Polarografide akımın büyüklüğü, analitin elektrot yüzeyine taşınma hızı ile sınırlıdır ve buna sınır akımı denir. Sınır akımı, artık akım ile elektroaktif türün akımının toplamıdır. Polarografide kütle aktarımı difüzyon ile olduğu için polarografik sınır akımlarına genellikle difüzyon akımları da denir.



Şekil 2.6. HCl çözeltisi için artık akım eğrisi

Polarografide, polarogramı alınan madde genellikle indirgenir. Bu olay bir elektroliz olayıdır. Ancak, bu elektroliz öteki yöntemlerde olduğu gibi ortamdaki maddeyi tüketen bir elektroliz değildir. Öyle ki; polarografide yapılan elektrolizle söz konusu maddenin derişiminde pratikte hiçbir değişme olmaz. Çünkü elektroliz mikro bir katot üzerinde ve μA büyüklüğünde bir akım ile gerçekleşir. Elektroliz başladığında, mikro elektrodun etrafındaki mikro hacimde bulunan taneciklerden (iyon veya molekül) bir kısmı indirgenir. Bunun sonucu indirgenen maddenin bu mikro hacimdeki derişimi düşer. Derişimin dengelenmesi için ana çözeltiden elektrot yüzeyine doğru tanecikler difüzlenir. Uygulanan potansiyel artırılınca, mikro elektrot çevresindeki taneciklerin daha büyük bir kısmı indirgenir ve dolayısıyla çözeltinin diğer kısımlarından daha çok tanecik difüzlenir. Şekil 2.7.'de normal polarografide elde edilen S dalgası görülmektedir. Potansiyel daha da artırılınca, mikro elektrot bölgesinde mikro hacimdeki taneciklerin pratikte hepsi elektrolizlenir ve geçen akım şiddeti maksimum olur (C kısmı). Bundan sonra potansiyel ne kadar artırılırsa artırılısın, akım şiddeti değişmez (CE kısmı). Böyle bir akıma sınır akımı, sınır akımıyla artık akım (AB) arasında, I_d ile gösterilen farka ise difüzyon akımı denir. Difüzyon akımı, İlkoviç denkleminde derişim hariç tüm değişkenler sabit kalmak üzere, kütle aktarım hızıyla orantılıdır. Artık akım ve sınır akımları arasındaki farka difüzyon akımı, normal polarografideki S şeklindeki eğriyede polarografik dalga denir.



Şekil 2.7. Normal polarografide elde edilen S dalgası

Sınır akımı sadece incelenen elektroaktif maddenin difüzyonuna bağlı değildir, başka akım türlerine de bağlıdır. Bu akımlar başlıca şunlardır;

1. Göç akımı
2. Artık akım
3. Kinetik akım
4. Adsorpsiyon akımı

2.3.2.1. Göç akımı

Göç akımı; polarogramı alınacak elektroaktif maddenin ortamında destek elektrolitin olmaması veya yeterince konmaması sonucu meydana gelen ve istenmeyen bir akımdır. Çünkü incelenen maddenin elektrostatik göç ile değil, sadece difüzyonla taşınması istenir. Bunun için polarogramı kaydedilecek analit çözeltisine ortamın derişimi uygun bir değere ulaşana kadar destek elektrolit ilave edilir. Ancak böyle bir ortamda sınır akımı analit derişimi ile orantılıdır ve difüzyon şartları oluşabilir. Polarografide, ortama aşırı miktarda bir destek elektrolit ilave edilerek elektroaktif türün göç etkisi en aza indirilir. Destek elektrolitin derişimi, analit derişiminin 50–100 katı olduğunda, toplam akımın analit tarafından taşınan kısmı sifıra yaklaşır. Elektrostatik göç, elektroaktif olmayan destek elektrolit tarafından sağlanır. Bunun sonucunda analitin zıt yüklü elektroda göç etme hızı, uygulanan potansiyelden önemli ölçüde bağımsız hale gelir. Yani bütün çaba analiz edilecek maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyon ile

gelmesi içindir.

2.3.2.2. Artık akım

Her polarogramda bir artık akım vardır. Artık akımın nedenleri; destek elektrolit çözeltisinde bulunan safsızlıklar ve yükleme akımıdır. Destek elektrolit çözeltisinde bulunabilecek safsızlıklar arasında; az miktarda çözünmüş oksijen, damıtık sudan gelen ağır metal iyonları ve destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar sayılabilir. Bu kaynaklardan gelen yabancı maddelerin derişimleri çok düşük olduğundan belirgin dalga vermezler, ancak toplam etkileri artık akım olarak gözlenir.

Artık akımın ikinci önemli bileşeni yükleme akımıdır. Yükleme akımı, potansiyel uygulanan cıva damlasının çözeltiye göre yüklü olmasından kaynaklanır. Bu akım pozitif veya negatif olabilir. Yaklaşık $-0,4$ V'dan daha negatif olan potansiyellerde, DC kaynağından gelen aşırı miktardaki elektronlar, her bir cıva damlacığının yüzeyini negatif yükle yükler. Bu aşırı elektronlar damla ile birlikte düşer. Her bir damla oluşurken yeniden yüklenir ve bunun sonucunda sürekli bir akım oluşur. Uygulanan potansiyel $-0,4$ V'dan daha pozitif ise, cıva çözeltiye göre pozitif olarak yüklenir. Böylece her damla oluşurken elektronlar cıva yığına doğru itilir ve negatif bir akım oluşur. Yaklaşık $-0,4$ V civarında ise cıva yüzeyi yüksüz olup yükleme akımı sıfır olur. Bu yükleme akımı bir bakıma faradayik olmayan bir akım tipidir. Çünkü yük, elektrot/çözelti ara yüzeyi boyunca taşınırken, bir yükseltgenme indirgenme işlemine sebep olmaz. Sonuçta polarografik metodun duyarlılığı faradayik olmayan artık akımın büyüklüğüne bağlıdır.

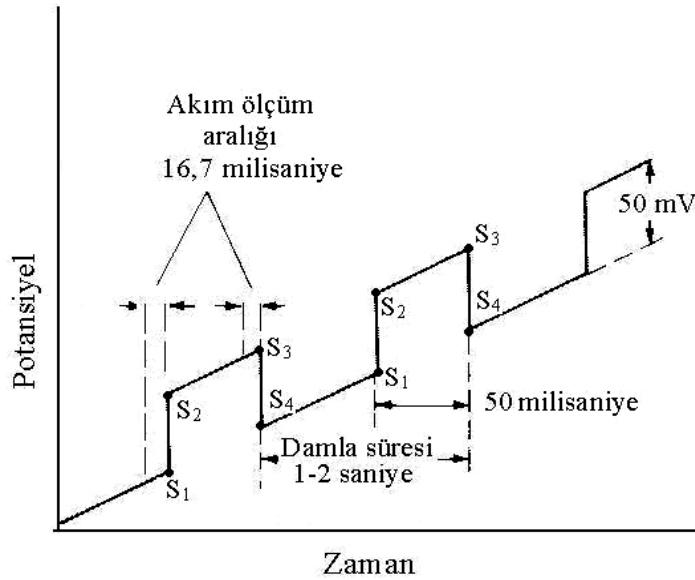
2.3.2.3. Kinetik akım ve Göç akım

Polarografide difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlara da rastlanır. Kinetik akım, elektroaktif maddenin bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşması ile gözlenir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu kimyasal reaksiyonunun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma *kinetik akım* adı verilir. Bazen de akım, elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu ile kontrol edilir. Bu akıma da *adsorpsiyon akımı* adı verilir [32].

2.3.3. Diferansiyel Puls Polarografisi, (DPP)

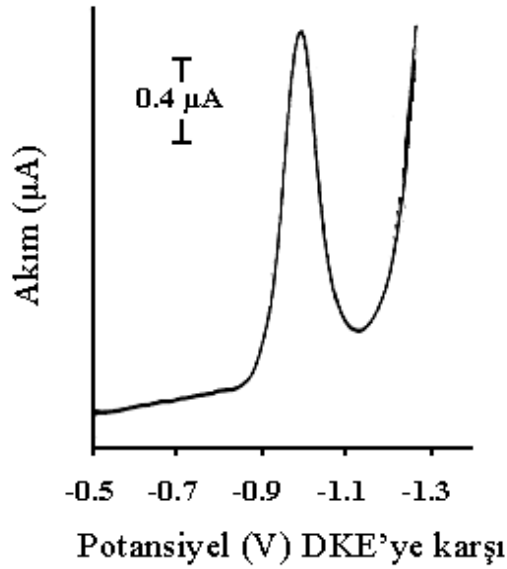
1960'larda normal polarografi, birçok laboratuarda analitik bir araç olarak önemini kaybetti. Bunun en önemli sebebi, oldukça düşük miktarlardaki tayinlerin gerçekleştirilebildiği spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla bu yöntemin geri planda kalmasıydı. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının yeterince iyi olmamasının nedeni; elektrotta ki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan yükleme akımının, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer yükleme akımının ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa, daha küçük değerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar. Polarografik yöntemlerin duyarlılığını arttırmak amacıyla puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir. Şekil 2.8. diferansiyel puls polarografi cihazlarında kullanılan uyarma işlemini göstermektedir.

Burada her bir damlaya belli genlikte potansiyel pulsları uygulanarak faradayik akım oranı artırılmaktadır. Cıva damlasının ömrünün son 50 ms'si içinde 50 mV'luk bir puls uygulanır. Burada damla ile puls arasında uyum sağlamak için, damla önceden belirlenen anlarda mekanik olarak düşürülür.



Şekil 2.8. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan uyarma sinyali

Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi potansiyel taraması süresince, cıva damlasına uygulanan sabit genlikteki pulstan iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisi, doğru akım pulsundan 16,7 ms önce (S1), diğeri ise puls bitiminden 16,7 ms önce (S3) yapılır. Puls başına akımdaki fark (Δi) doğrusal olarak artan (taranan) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği derişimle orantılıdır. Normal polarografide S eğrisi elde edilirken diferansiyel puls polarografisinde pik elde edilir. Bunun nedeni S eğrisinin yükselen kısmında Δi artarken, plato bölgesinde akımın sabit olması dolayısıyla $\Delta i = 0$ olmasıdır. Şekil 2.9.'da bir diferansiyel puls polarogramı görülmektedir. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli, yarı reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık olarak eşittir.



Şekil 2.9. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen polarogram örneği

Diferansiyel puls polarografisinin önemli bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri arasında 0,04 ile 0,05 V kadar fark olan maddeleri bile ayırabilmesidir. Oysaki klasik ve normal puls polarografisi için bu fark yaklaşık 0,2 V civarındadır, aksi takdirde dalgalarda iyi bir ayırma elde edilemez. Ancak daha da önemlisi, diferansiyel puls polarografisi duyarlılığı oldukça artırır. Diferansiyel puls polarografisinin yüksek duyarlılığı iki sebebe atfedilebilir.

Bunlardan birincisi, faradayik akımın artmasıdır. Potansiyel aniden 50 mV artırıldığında (puls uygulaması) elektrodu çevreleyen yüzey tabakasında meydana gelen olayları

inceler. Bu tabakada elektroaktif bir tür var ise, analit derişimi yeni potansiyeli karşılayacak seviyeye düşer ve bir akım artışı gözlenir. Klasik polarografide bu akım artışı gözlenmez. Elektroda potansiyel puls uygulandığında ara yüzey uyarılır, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının yaklaşık sabit olduğu anda yani damla ömrünün sonuna doğru sıfıra yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek sureti ile faradayik olmayan artık akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlık da artar. Diferansiyel puls polarografisi ile 10^{-8} M mertebelerinde madde tayinleri yapılabilmektedir. Diferansiyel puls polarografisi tekniğinin normal puls polarografisinden farkı DPP’de puls genliğinin sabit olmasıdır. Belli bir sürede doğrusal olarak artan bir potansiyel üzerine sabit genlikte pulslar bindirilmiştir. Puls genliği 50–100 mV olabilir.

İkincisi ise yükleme akımının azalmasıdır. Diferansiyel puls polarografisinde puls ilavesinin damla sonuna doğru yapılmasının nedeni burada faradayik akımın maksimum, yükleme akımının minimum olmasıdır. Ayrıca pulslar damlayan cıva elektroduna damlama süresinin sonuna doğru uygulandığı için puls süresi içinde elektrodun alanı neredeyse sabittir. Duyarlılığın ve ayırma gücünün iyi olması, kısa sürede ve ucuz cihazlarla eser miktardaki tayinlerin yapılabilmesinden dolayı DPP en yaygın kullanılan elektroanalitik tekniklerdendir.

2.3.4. Polarografide Nitel Analiz

Polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde elde edilen S-dalgasından nitel analiz yapılır. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($I_{d/2}$ ’ye karşılık gelen potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Polarogramlardan ölçülen $E_{1/2}$ değerleri, belirli bir ortamda her elektroaktif madde için nitel bir özellik taşır. Eğer iki ayrı türün $E_{1/2}$ ’leri aynı ortamda aynı ise, yani pikleri çakışıyorsa, destek elektrolit ya da pH’nın değiştirilmesiyle veya kompleksleştirici ilavesiyle bu pikler birbirinden ayrılabilir. Voltametrde akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve İlkoviç tarafından türetilmiştir ve bu eşitlik “Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği” olarak bilinir:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.1.)$$

Burada;

E : Uygulanan potansiyel (mV)

$E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli (mV)

i : Akım şiddeti (μ A)

i_d : Difüzyon akımı (μ A)

n : Aktarılan elektron sayısı

F : Faraday sabiti (96500 C/mol)

Ölçülen akım şiddeti i, difüzyon akımının yarısına eşit olduğunda yani $i=i_{d/2}$ olduğunda; $\log[(i_d - i) / i] = 0$ olur. Bunun sonucunda da $E = E_{1/2}$ olur. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ belirli bir tür için sadece ortamın pH'sına ve destek elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektroaktif maddenin derişimine bağlı değildir. İki elektroaktif maddenin birbirinden ayrık polarografik dalga verebilmeleri için bunların $E_{1/2}$ değerleri arasında 100 mV'tan fazla bir farkın olması gerekir. Bu farkın 100 mV'tan daha az olduğu durumlarda iki dalga birbiri ile örtüşür. Örtüşen dalgalar ortamın pH'sını veya destek elektrolit türünü değiştirerek ya da ortama analizi yapılacak maddelerden biri ile kompleks oluşturabilen bir ligand ekleyerek birbirinden ayrılabilir.

2.3.5. Polarografide Nicel Analiz

Polarografide difüzyon akımı, sınır akımı ile artık akım arasındaki farktır ve büyüklüğü elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır. Ayrıca polarografik ve voltametik analizlerde analitin ihmal edilecek kadar az kısmı elektrolizlendiğinden, madde tüketimi söz konusu değildir. Bu yüzden difüzyon akımı nicel analizde kullanılır. İlköviç difüzyon akımının nelere bağlı olduğunu incelemiş ve:

$$I_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.2.)$$

denklemini türetmiştir. Burada;

I_d : Difüzyon akımı (μA)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2 / s)

m : Cıva akış hızı (mg/s)

t : Bir damlanın kopma süresi (s)

C : İndirgenen maddenin derişimi ($mmol/L$)

n : Aktarılan elektron sayısı

Belirli bir analit için sabit şartlarda (sıcaklık, cıva akış hızı, damla ömrü):

$k = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ olup akım sadece derişime bağılı olur ve derişimle akım arasındaki ilişki aşağıdaki formülde verildiği gibi basitleştirilebilir.

$$I_d = k . C \quad (2.3)$$

Polarografide nicel analiz için aşağıdaki yöntemler kullanılır;

1. Doğrudan karşılaştırma
2. Kalibrasyon grafiği yöntemi
3. Standart ilave yöntemi

2.3.5.1. Doğrudan Karşılaştırma Yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin bilinen derişimde bir çözeltisi hazırlanır (standart çözeltisi) ve polarogramı alınır. Daha sonra derişimi hesaplanmak istenen çözeltinin polarogramı alınır. Her iki polarogramdan elde edilen difüzyon akımları karşılaştırılır ve orantı yolu ile bilinmeyen derişim hesaplanır.

2.3.5.2. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin saf hali alınıp bundan bilinen derişimlerde standart çözeltiler hazırlanır. Daha sonra her birinin polarogramı alınır ve difüzyon akımları ölçülür. Derişimlere karşılık gelen difüzyon akımları grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilir. Bilinmeyen derişimdeki çözeltilerin de polarogramı alınarak difüzyon akımı ölçülür ve elde bu akım değerine karşılık gelen derişim kalibrasyon doğrusundan bulunur.

2.3.6. Standart ilave yöntemi

Tayini yapılmak istenen analit çözeltilisinin polarogramı alınır difüzyon akımı ölçülür. Daha sonra bu analit çözeltilisine, aynı maddenin bilinen derişimdeki çözeltilisinden bilinen hacimlerde ilaveler yapılarak her ilaveden sonra polarogramlar alınır. Difüzyon akımları ölçülerek derişime karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun derişim eksenini kestiği noktanın akım eksenine olan uzaklığı bilinmeyen derişimine karşılık gelir [33].

3.BÖLÜM

YÖNTEMLER

3.1. Kullanılan reaktifler ve özellikleri

1. Monomer: n-bütil metakrilat, $M=142.19$ g/mol, $d= 0.894$ g/cm³, $T_g=20^\circ\text{C}$,
K.N.=163°C, Merck
2. Başlatıcı: Amonyum persülfat, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, $M=229.24$ g/mol, Sigma-Aldrich
3. Hidroklorik asit: (HCl), $d=1,19$ kg/ L; %37; $M= 36,46$ g/mol, Sigma-Aldrich
4. Asetik asit: (CH₃COOH), $d=1,05$ kg/ L; % 100'lik ; $M= 60,05$ g/mol, Sigma-Aldrich
5. Fosforik asit: (H₃PO₄), $d=1,71$ kg/L; $M= 98$ g/mol, %85, Riedel
6. Borik asit: (H₃BO₃), $M= 61,83$ g/mol, Sigma
7. Sodyum hidroksit: (NaOH), $M= 40$ g/mol, Sigma-Aldrich
8. Demir(III)klorür heksahidrat, (FeCl₃.6H₂O), $M=270,30$ g/mol, Merck
9. Kurşun(II)nitrat: (Pb(NO₃)₂), $M=331,20$ g/mol, Merck
10. Kadmiyum nitrat tetrahidrat: (CdN₂O₆.4H₂O), $M=308,47$ g/mol, Sigma-Aldrich
11. Kobalt (II) nitrat heksahidrat: (CoN₂O₆.6H₂O), $M=291,03$ g/mol, Sigma-Aldrich
12. Nikel sülfat heksahidrat: (NiSO₄.6H₂O), $M=262,85$ g/mol, Sigma-Aldrich
13. Etanol: (C₂H₆O), $d=0,788$ kg/ L, $M=46,07$ g/mol, Sigma-Aldrich
14. Sodyum klorür: (NaCl), $M=58,44$ g/mol, Sigma
15. Amonyak: (NH₃), $d= 0,88$ g/mL, $M=17.03$ g/mol, Sigma
16. Amonyum klorür: (NH₄Cl), $M=53.51$ g/mol, Sigma

3.2. Kullanılan cihazlar

1. Etüv, (Elektro Mag marka,M420 BP model)
2. FTIR Spektroskopisi, (Perkin Emler marka, spektrum 100 model)
3. SEM (Taramalı elektron mikroskobu), (LEQ EVO40 marka)

4. Hassas terazi, (Shin Saeng marka, SHPM-10 model)
5. Çeker ocak, (Mod kim marka)

3.2.1. PBMA'ın sentezi

3.2.1.1. Amonyum persülfatın $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ Kristallendirilmesi

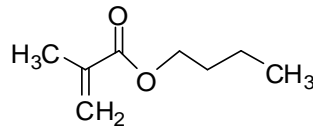
Polimerleşme tepkimesinde radikalik başaltıcı olarak kullanılan amonyum persülfat etil alkolde çözülerek süzme işleminden sonra kristallendirildi. 50°C sıcaklıkta etüv içerisinde 24 saat süreyle bekletildi.

3.2.1.2. n-Bütil metakrilat

Merk marka n-bütil metakrilat 15 mmHg basınçta 40°C sıcaklıkta vakumda saflaştırıldı. Koyu renkli cam şişede serin ortamda kullanılıncaya kadar saklandı. n-bütil metakrilatın fiziksel özellikleri ve kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.1. n-Bütil metakrilat'ın fiziksel özellikleri

Molekül Ağırlığı (g/mol)	142.19
Özgül ağırlığı (g/cm^3)	0.894
Kaynama noktası ($^\circ\text{C}$)	163



Şekil 3.1. n-Bütilmetakrilat'ın kimyasal yapısı

3.3. BMA'nın Radikalik Katılma Polimerizasyon Mekanizması

Polimerizasyon ortamında farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemler kullanılarak serbest radikaller üretilebilir. Bu çalışmada sentezlemiş olduğumuz PBMA polimerinin radikalik polimerleşme mekanizması yer almaktadır. Bu mekanizmada reaksiyon başlatıcısı olarak amonyum persülfat kullanılmıştır. Amonyum persülfat ısı etkisiyle serbest radikal verecek şekilde bozunur. BMA radikalik katılma polimerizasyonuna yatkın bir monomerdur. Amonyum persülfat saf suda 90 °C sıcaklıkta ısıtılırsa amonyum persülfat parçalanır ve amonyum persülfat radikali oluşur. Amonyum persülfat radikali daha sonra monomerin π elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon monomerlerin radikalik aktif zincirine art arda katılmasıyla ilerler [24].

0,10 g amonyum persülfat, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, 10 ml saf suda çözülerek geri soğutucu altında 90°C sabit sıcaklıktaki yağ banyosunda bulunan üç boyunlu balona aktarıldı. Azot gazı atmosferinde 2 mL n-bütül metakrilat (BMA), damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Tepkime geri soğutucu altında, 90°C sabit sıcaklıkta 8 saat süreyle gerçekleştirildi. Bu süre sonunda elde edilen polimer süzülerek bir saat camına alındı ve 50°C sabit sıcaklıkta 24 saat süreyle etüvde kurutularak karakterizasyon çalışmaları için hazır hale getirildi.

3.3.1. PBMA'nın Karakterizasyonu

Suda bekletildiğinde jelimsi bir özelliğe sahip olduğu gözlenen PBMA; CCl_4 , benzen, toluen, kloform gibi çözücülerde 2 gün süreyle bekletildi ve çözünmediği görüldü. Jelimsi yapıda olan polimerin yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla FTIR spektroskopisi, yüzey özelliklerini öğrenmek amacıyla da SEM mikrografları alındı. Alınan SEM ve FTIR görüntüleri şekil 4.2. ve 4.8.'de verilmiştir.

3.3.2. FTIR Spektroskopisi

FTIR; organik ve inorganik bileşiklerin her ikisinde de karakter tanımlanması için kullanılan çeşitli kızılötesi ışık dalga boylarının absorpsiyonunu materyalin yapısı itibariyle ölçme amaçlı ele alan bir yöntemdir [37,38]. Bu çalışmada sentezlenen PBMA ve PBMA yapısına adsorplanan Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni-PBMA, Fe-PBMA örneklerinin FTIR spektrumları saf ve nemsiz KBr ile 10 ton pres uygulanarak hazırlanan diskler Perkin Elmer BX model spektrometre kullanılarak alınmıştır.

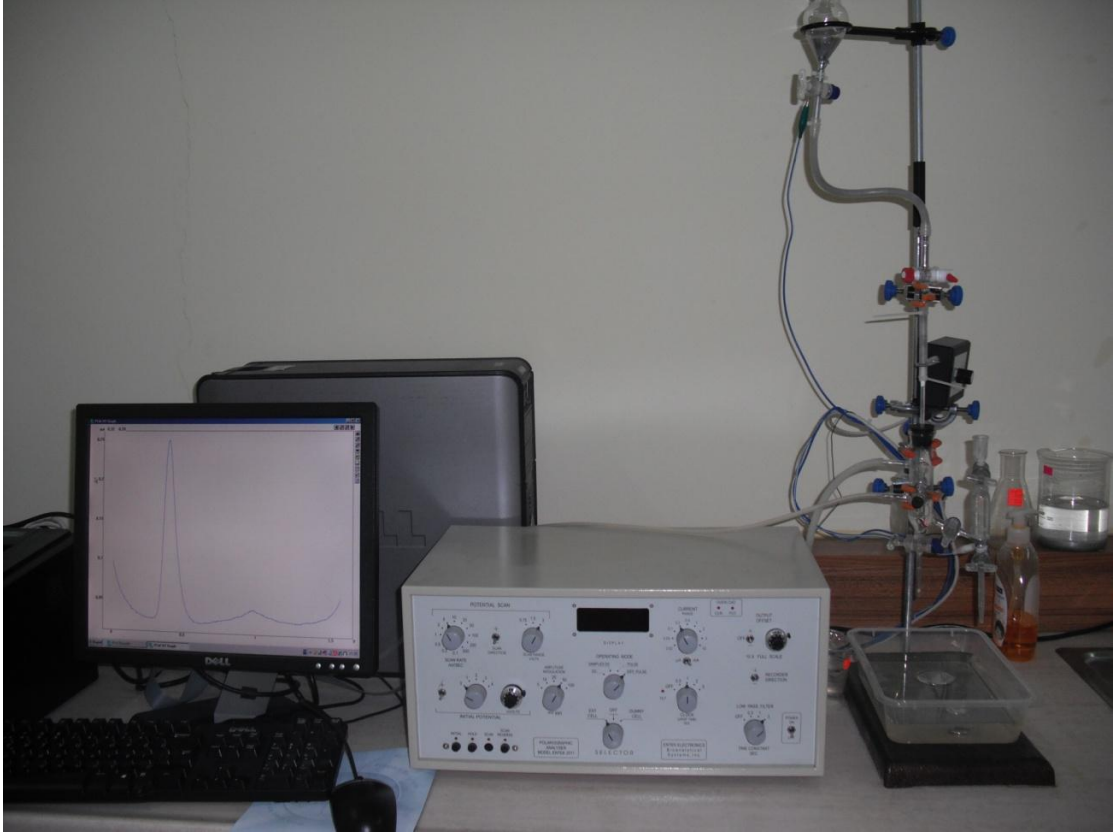
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu ışık yerine elektronların kullanıldığı bir mikroskoptur. Taramalı elektron mikroskobu maddeleri üç boyutta görüntülemeyi sağlar. Bir taramalı elektron mikroskobunda akım ince tel üzerinden geçer ve tel elektronları yayacak kadar ısıtılır. SEM'in ana bileşenleri lens sistemi, elektron silahı, elektron toplayıcı, görsel ve kaydedici katot ışın tüpleri ve elektronlardır. Elektronlar yüksek voltaj (1-30 kV) uygulandığında hızlanır, elektron sinyali elektromanyetik lenslere odaklanır [39]. SEM'de eğer örnekler iyi iletken değilse, ince tabakalı iletken bir madde ile kaplanmalıdır. Bu kaplama için örnek yüksek vakumlu buharlaştırıcıda buharlaştırılıp, altın, gümüş, alüminyum gibi uygun iletken maddelerle kaplanabilir [39,41].

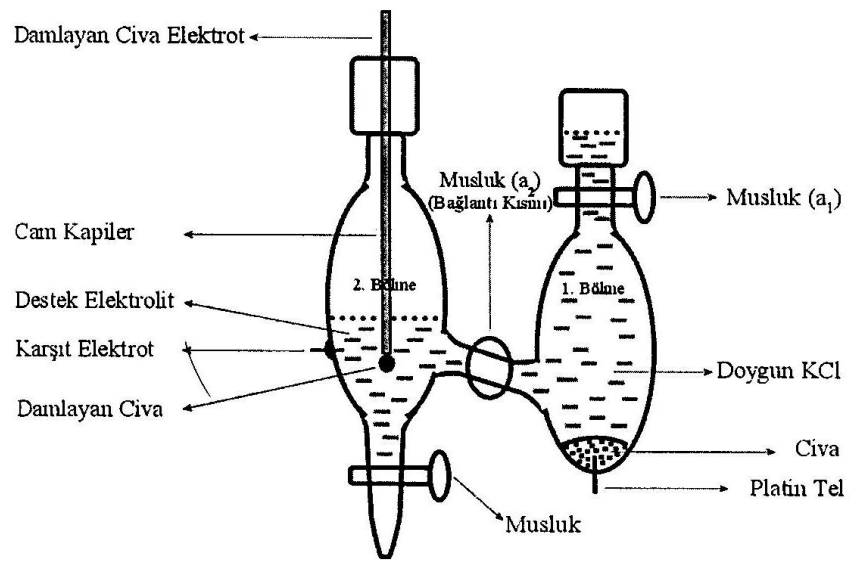
Bu çalışmada; sentezlenen PBMA polimeri ve PBMA yapısına adsorplanan Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni-PBMA, Fe-PBMA numunelerinin alınan SEM görüntüleri için İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknik Araştırma Merkezi laboratuvarındaki LEQ EVO40 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

3.3.4. Polarografi Sistemi

Şekil 3.2.'de verilen DPP cihazı; PAR model 174-A polarografik analizör esas alınarak Ankara, Türkiye'de imal edilmiştir. Diferansiyel puls polarografisi (DPP); hücre, damlayan cıva elektrodu ve zaman ayarlı damla düşürücüden oluşmaktadır.



Şekil 3.2. Polarografi cihazı



Şekil 3.3. Polarografi (klauser) hücresi

Pik akımlarının uygulanan potansiyele karşı kaydedildiği *Pico Lock X-Y* bilgisayar programı kullanılmıştır. Pik yüksekliklerinin (hassasiyetinin) dolayısıyla hassasiyetin değiştirilebildiği Y (akım, μA) CR (akım aralığı) değerleri Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Y eksenine karşılık gelen akım değerleri

Y : 5 mV/cm	0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}$
Y : 10 mV/cm	0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}$
Y : 20 mV/cm	0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}$
Y : 50 mV/cm	1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}$

(X : 0,05 V/cm ; CR : 0,2)

3.4. Elektrotlar

3.4.1. Damlayan cıva elektrot

Diferansiyel puls polarografisi çalışmalarında, çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrotu için cıva Merck'ten sağlanmıştır. Damlayan cıva elektrot klausek hücre sine yerleştirilir. Damlayan cıva elektrot; damla büyüklüğü, cıva hazne yüksekliği ve kapiler çapına bağlıdır. Damla hızı zaman ayarlı mekanik bir vurucu ile ayarlanır ve 0,5, 1 ve 2 saniyede damla oluşturabilir. Tüm çalışmalarda (kolon yüksekliği çalışmaları hariç) cıva haznesi sabit bir yükseklikte tutulmuştur. Diferansiyel puls polarografisi ile eser düzeyde madde tayini yapıldığı için kullanılan cıvanın oldukça temiz olması gerekmektedir. Bu nedenle kirlenen cıva aşağıda önerilen yöntemle temizlenmiştir.

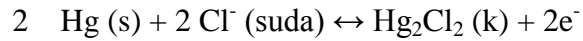
3.4.2. Cıvanın temizlenmesi

Kirlenen cıva behere alındıktan sonra yaklaşık on dakika boyunca bagetle karıştırılarak, üzerinden çeşme suyu geçirilir. Cıvanın üzerindeki çeşme suyu uzaklaştırıldıktan sonra bir litrelik cam mezüre doldurulur ve birkaç defa saf su ile çalkalanır Platin elek mezürün üst kısmında tutularak, cıva platin elekten geçirilerek ince zerrecikler halinde

mezürde bulunan saf sudan geçirilir. Bu işlem en az beş kez tekrarlanır. Daha sonra 15 M'lık HNO₃ çözeltisi 1:4 oranında (HNO₃: H₂O) seyreltilerek 3 M'lık HNO₃ çözeltisi (cıva yıkama suyu) hazırlandı. Cıva yıkama suyu bir litrelik mezüre alınarak ve daha sonra yine platin elek mezürün üst kısmında tutulur ve cıva platin elekten yıkama suyu içerisine zerrecikler halinde süzülür. Bu işlem beş kez tekrarlandıktan sonra mezüre saf su konularak aynı işlem tekrarlanır. Saf sudan geçirme işlemi asitlik giderilinceye kadar devam eder. Cıvanın asitliğinin giderip giderilmediği turnusol kağıdı ile kontrol edilir. Asitliği giderilen cıva süzgeç kağıdı ile iyice kurutulduktan sonra cıvanın temizlenip temizlenmediği polarogramlar alınarak kontrol edilir.

3.4.3. Doygun Kalomel Elektrot (DKE)

Doygun kalomel elektrot polarografi çalışmalarında referans elektrot olarak kullanılır. Doygun kalomel elektrodun hazırlanması için; önce temizlenmiş cıva, klausek hücresinin referans elektrot kısmına konulur. Daha sonra yaklaşık 25 mL damıtık suda doymuş KCl çözeltisi hazırlanır ve hazırlanan doymuş KCl çözeltisi referans hücresi bölmesinde bulunan cıva üzerine eklenir. Burada doymuş kalomel olan Hg₂Cl₂ aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşmuştur;



3.4.4. Karşıt Elektrot

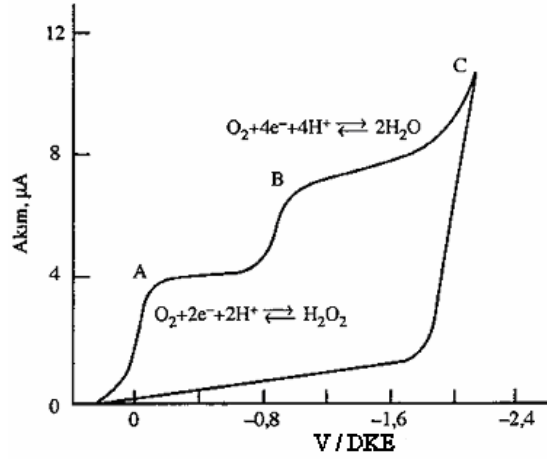
Platin tel karşıt elektrot olarak kullanılır ve klausek hücresinde bulunan analit çözeltisine temas edecek şekilde hücreye bağlanır.

3.4.5. pH metre

pH ölçümleri WTW pH/ION 735 (WTW Instruments, Germany) model dijital pH metre kullanılarak yapılmıştır.

3.4.6. Azot gazı

Normal şartlarda havayla dengede bulunan bir çözeltideki oksijen derişimi 2×10^{-4} molardır. Bu derişimdeki oksijen oldukça belirgin bir polarogram verir. Oksijence doymuş 0,1 M KCl çözeltisinin polarogramı şekil 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Oksijence doymuş 0,1 M KCl çözeltisinin Polarogramı

- A) oksijenin peroksit basamağına,
- B) oksit basamağına indirgenmesini gösterir.

Oksijenin indirgenmesine ait dalgaların gözlenmemesi için bir maddenin polarogramı alınmadan önce, ortamda çözülmüş olan oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Bunun için çözelti ortamından inert bir gaz (azot, argon gibi) geçirilir.

3.4.7. Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup, deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında ve bütün çalışma boyunca saf su kullanılmıştır. Damlayan cıva elektrodunda kullanılan cıva yüksek saflıkta olup Merck'ten sağlanmıştır.

Britton-Robinson tampon çözeltisi (B-R tamponu)

Britton-Robinson tampon çözeltisinin hazırlanması için 2,3 mL saf asetik asit, 2,7 mL % 85'lik fosforik asit ve 2,5 g borik asit karıştırılıp damıtık su ile 1 L'ye tamamlandı. Hazırlanan B-R tamponundan 100'mL lik kısımlar alınıp üzerine 2,0 M NaOH veya 2,0 M HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH'sı istenilen değerlere ayarlanmıştır. Bu yöntemle pH 2,0 ile pH 10,0 arasında B-R tampon çözeltileri hazırlandı.

HAc/Ac- tampon çözeltisi

57,2 mL derişik asetik asit çözeltisine saf suyla yıkanmış 6,0 g katı NaOH eklenmiş ve çözelti 1000 mL'ye seyreltilmiştir. pH-metre kullanılarak çözelti çalışma ortamına uygun pH'lara ayarlanmıştır.

NH₃/NH₄Cl Tamponu

13,375 g NH₄Cl (susuz) tartılıp özel hazırlanmış saf su ile çözüldükten sonra, üzerine 35 mL derişik amonyak stok çözeltisinden eklenmiş ve 1 L' ye tamamlanmıştır.

0,1 M H₂PO₄⁻ - HPO₄²⁻ tamponu

9,08 g KH₂PO₄ ve 11,87 g Na₂HPO₄.2H₂O ayrı ayrı tartılıp özel hazırlanmış saf su ile çözdükten sonra 1 L'ye tamamlanmış ve uygun miktarlarda karıştırılarak istenilen pH'ya ayarlanmıştır.

0,1 M EDTA çözeltisi

3,7724 g EDTA'nın sodyum tuzu tartılmış ve bir miktar saf su ilave edildikten sonra ısıtılarak çözülmüştür. Daha sonra ölçülü balona alınıp 100 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M NaOH çözeltisi

0,40 g NaOH katısı tartılmış ve saf su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon jodede saf su ile 100 mL' ye tamamlanmıştır.

0,1 M HCl (%372'lik d=1,19 g/mL)

HCl çözeltisinden 0,83 mL ölçülü balona alınarak özel hazırlanmış saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

HCl destek elektrolit çözeltisi

Yoğunluğu 1,15 g/mL ve %37'lik (m/m) derişik HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek, pH metre yardımı ile pH 1,0 ve 2,0 çözeltileri hazırlanmıştır.

0,10 M Co(II) çözeltisi

2,9100 g kobalt nitrat $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözümlenerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Ni(II) çözeltisi

2,9100 g nikel nitrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözümlenerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Cd(II) çözeltisi

3,0800 g kadmiyum nitrat $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik bir ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözümlenerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Pb(II) çözeltisi

3,3100 g kurşun nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0,10 M Zn(II) çözeltisi

2,6100 g çinko nitrat $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 100 mL'lik ölçülü balonda yeteri kadar damıtık su ile çözülerek toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı.

0.10 M Fe(III) çözeltisi

0,135 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılıp özel hazırlanmış saf su ile çözülmüş ve ölçülü balona alınarak 50 mL'ye tamamlanmıştır.

Çalışma için 0,1 M'lık stok Pb(II), Cd(II), Fe(III) ve Ni(II) Co(II) Zn(II) çözeltileri hazırlanmıştır. 1×10^{-3} M'lık, 1×10^{-4} M'lık çözeltiler, stok çözeltilerin seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır. Çünkü seyreltik çözeltilerin derişimleri zamanla değişebilmektedir.

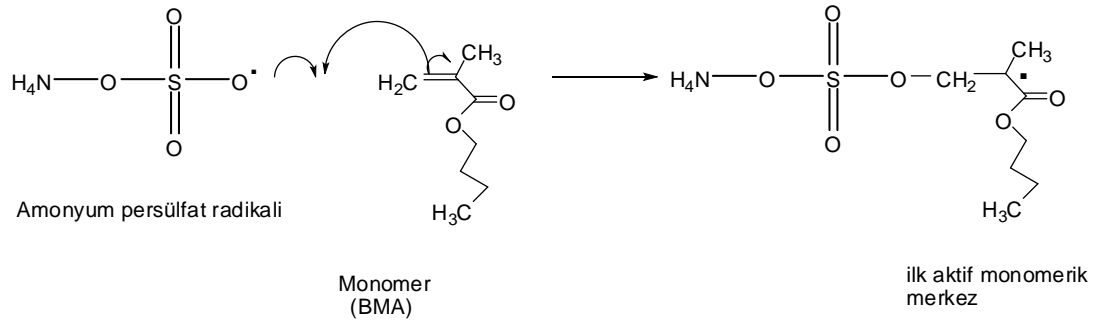
4.BÖLÜM

BULGULAR

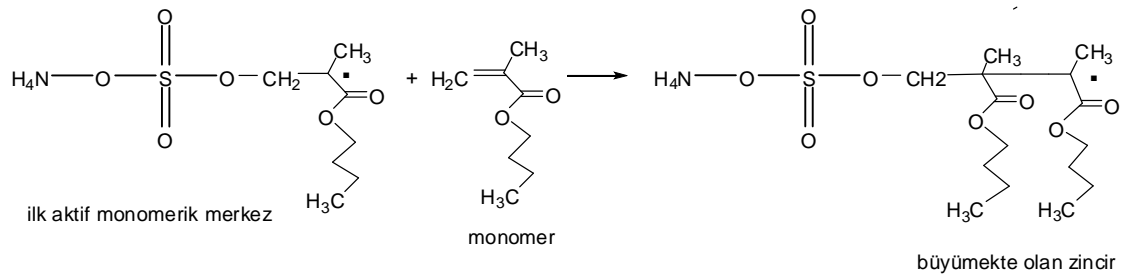
Bu çalışmada poli(n-bütülmetakrilat), (PBMA), polimeri adsorban madde olarak kullanıldı. Bu adsorbanla sulu çözeltilerden Ni(II), Pb(II), Fe(III),Co(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması amaçlandı. Yapılan deneyler ve bulgular bu bölümde verilmiştir.

4.1. n-Bütül metakrilatın Polimerleşme Mekanizması

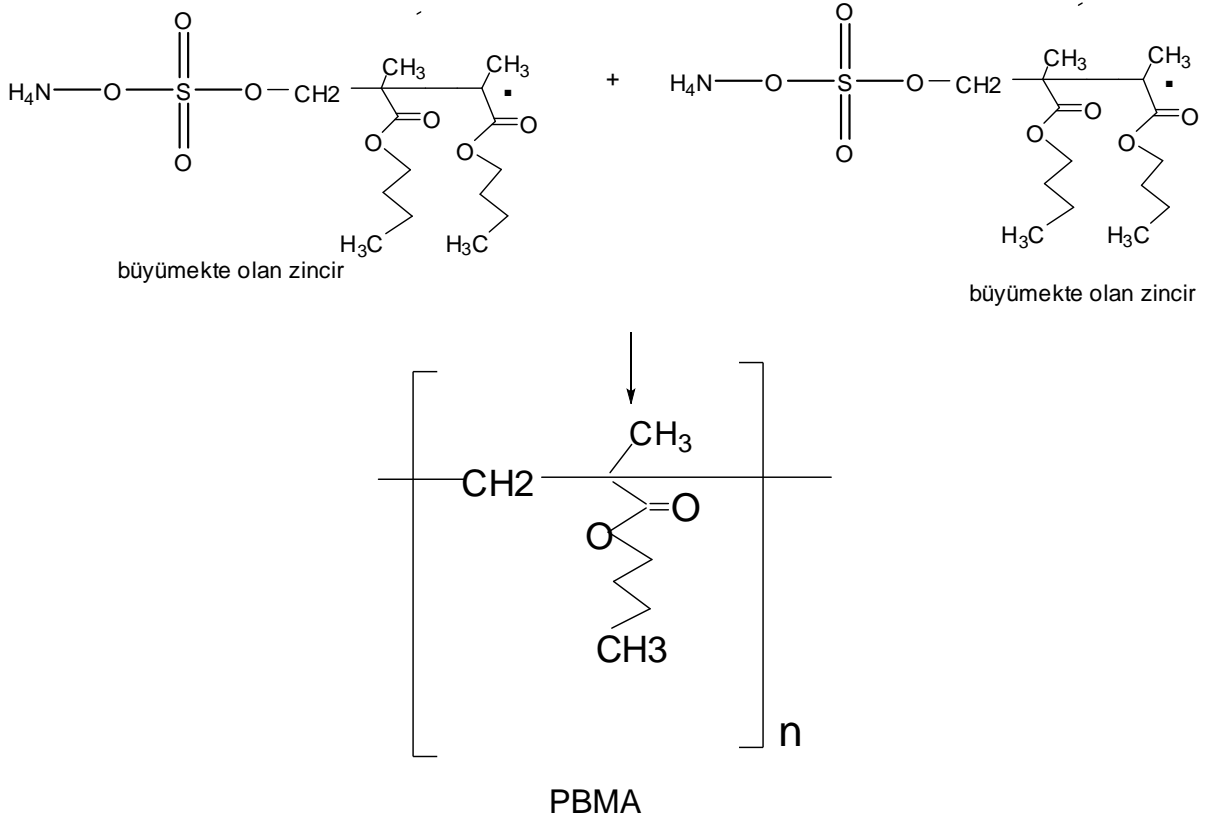
1. Başlama



2.Büyüme



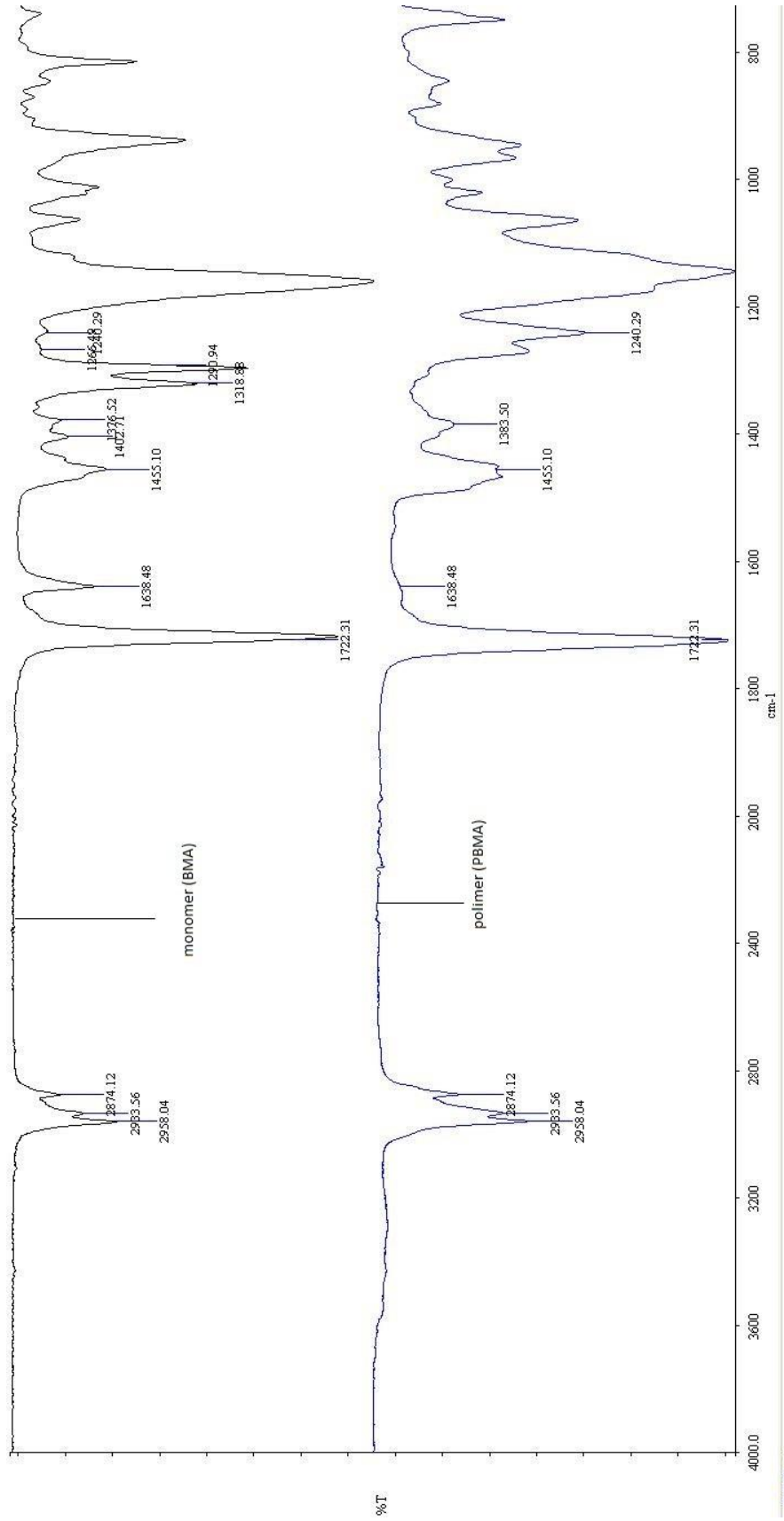
3.Sonlanma



Şekil 4.1. PBMA'nın polimerleşme mekanizması

4.1.1. PBMA'nın FTIR Spektroskopisi

PBMA homopolimerinin kimyasal yapısı, bileşimindeki fonksiyonel grupların varlığı gibi değişimler FTIR spektroskopisinde incelenmiş ve pik şiddetleri yorumlanmıştır. Şekil 4.2'de homopolimerin pik şiddetleri ve değişimleri yer almaktadır.

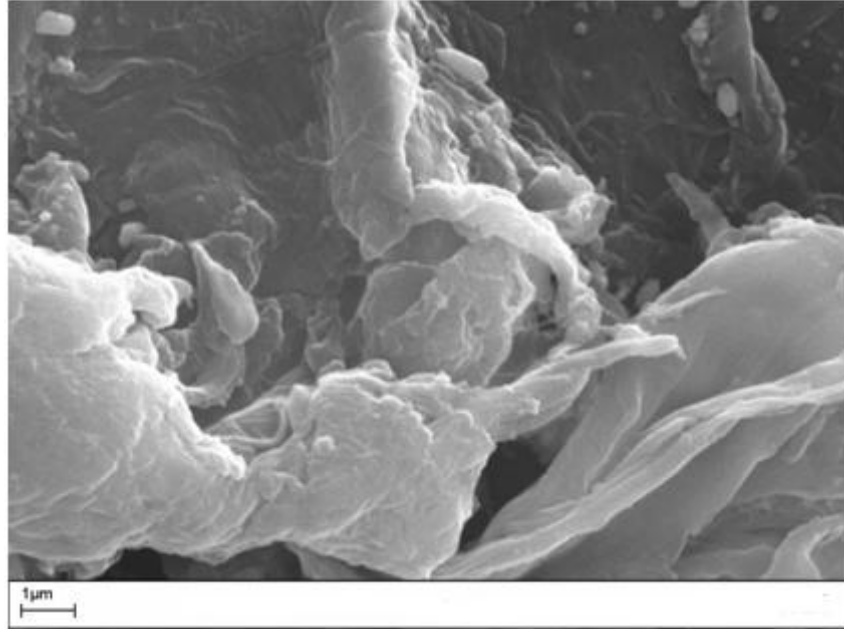


Şekil 4.2. PBMA'nın IR gösterimi

Şekil 4.2.'de PBMA adsorbanının ve ATR ünitesi kullanılarak sıvı halde bulunan monomerin oda koşullarında alınan FTIR spektroskopisi görülmektedir. Poli(n-bütül metakrilat) PBMA, yapısında C-H bağı, C-O bağı, C=O karboksil grubu gibi yapılar bulundurmaktadır. Bu yapıların varlığı ve pik şiddetleri grafikte gözlenmiş ve yorumlanmıştır. Şekil.4.2.'deki monomer spektrumunda görülen 1638 cm^{-1} 'deki C=C bandının, PBMA spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Buda polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 1727 cm^{-1} 'deki C=O çift bağ bandı, $1220-1090\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-O-C bandları PBMA yapısı için karakteristik bantlardır.

4.1.2. PBMA'nın SEM Mikrogramları

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM); PBMA, altınla kaplanarak hazırlanan Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni-PBMA,ve Fe-PBMA'nın mikro yapıları incelenmiştir. PBMA polimerinin SEM mikrografları Şekil 4.3.'de verilmiştir. PBMA polimerinin SEM mikrografı (Şekil 4.3.) incelendiğinde iri, gözeneksiz, jelimsi,farklı boyutlarda tabakalı ve tanecikli bir yapıdan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.3. PBMA'nın SEM mikrografı

4.2. Polarografik Çalışmalar

PBMA homopolimerinin Pb(II), Cd(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II) gibi iyonları adsorplama kapasitelerini belirlemek için diferansiyel puls polarografi yöntemi kullanılmıştır. Çalışılan bu iyonların pik akımlarının en yüksek olduğu destek elektrolit ortamının tespiti için 0,1 M H_2PO_4^- - HPO_4^{2-} (pH 2-10), 0,1 M NH_3 - NH_4^+ (pH 2-10), 1,0 M HAc-NaAc (pH 2-10), 0,1 M HCl, ve pH 2-10 aralığında Britton-Robinson tamponu (BRT) ortamlarında çalışılmıştır.

Polarografi hücresine 10,0 mL hacmindeki destek elektrolit çözeltisi konulduktan sonra çözülmüş oksijenin uzaklaştırılması amacıyla 5 dakika süreyle % 99,99 saflıkta azot gazı geçirilmiş ve 0,0 V ile -2.0 V arasında potansiyel taraması yapılmıştır. Destek elektrolitin polarogramı kaydedildikten sonra 0,1mL'lik ($1,0 \times 10^{-4}$ M Cd(II), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Co(II)) eklemeler yapıp tekrar azot gazı geçirildikten sonra polarogramları alınmış ve iyonların ortamdaki pik akımları kaydedilmiştir. Polarogramlar 5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV puls genliği uygulanarak elde edilmiştir. İlave edilen iyonların pik akımlarının en yüksek ve pik şekillerinin en keskin görüldüğü ortam, çalışma ortamı olarak belirlenmiştir.

Çalışma ortamı belirlendikten sonra Cd(II), Ni(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonunu incelemek için numune çözeltileri hazırlandı. Cd(II) iyonları için numune çözeltileri farklı pH'lardaki (2-10) BR elektrolitlerinden hazırlanan 3 mL 10^{-4} M Cd(II) çözeltisi alınıp içine 0.03g PBMA ilave edilerek hazırlandı. Ni(II) iyonları için numune çözeltileri farklı pH'lardaki (2-10) BR elektrolitlerinden hazırlanan 2 mL 10^{-4} M Cd(II) çözeltisi alınıp içine 0.02g PBMA ilave edilerek hazırlandı. Numune çözeltileri Pb(II) ve Fe(III) iyonları için ise farklı pH'lardaki (2-10) Hac/NaAc elektrolitlerinden hazırlanan 2 mL 10^{-4} M'lık çözeltileri alınıp içine 0.02 g PBMA ilave edilerek hazırlandı.

4.2.1. Cd(II) İyon çözeltisinin PBMA Üzerine Adsorplanlanması

PBMA polimerinin çeşitli pH'lardaki adsorborsiyonunu incelemek amacıyla 0.01M standart kadmiyum çözeltisinden 0.1'er mL alınıp pH=2,4,6,8,ve10 BR tamponları ile

10 mL'ye seyreltilerek 10^{-4} M'lık kadmiyum iyonu çözeltileri elde edildi. Bu çözeltilerin 3'er mL'si üzerine 0.03 g PBMA polimeri atılarak numune çözeltileri hazırlandı.

PBMA yapısına adsorblanan Cd(II) iyonlarının pH=2, 4, 6, 8 ve 10'daki % adsorpsiyonunu belirlemek amacıyla polarografi hücresine çeşitli pH'larda (pH=2-10) destek elektrolit üzerine numuneden art arda iki ekleme yapıp polarogramı alındı. Daha sonra numunede adsorplanmadan kalan kadmiyum miktarını tayin etmek için standart kadmiyum çözeltisinden hücreye art arda eklemeler yapılmış ve çalışılan pH'lardaki kadmiyum iyonlarının zamanla % adsorpsiyonu hesaplanmıştır. Sonuçlar tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Poli(n-bütülmetakrilat) (PBMA) üzerinde Cd^{+2} iyonu adsorpsiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi

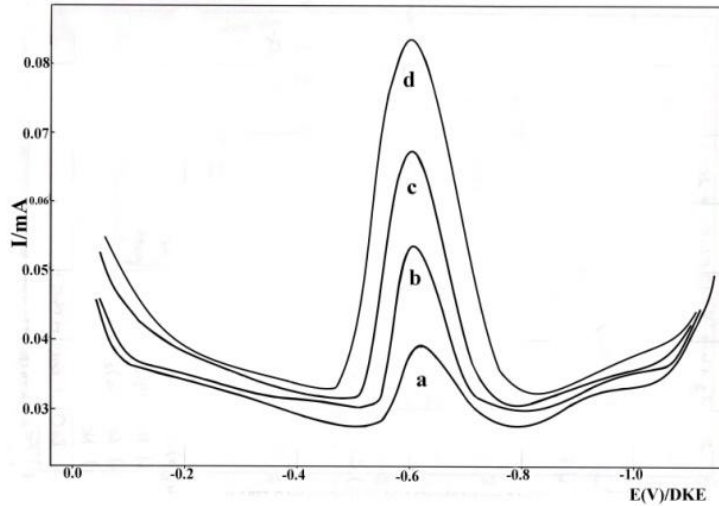
iyon	Tampon	Süre(saat)	% Adsorpsiyon				
			pH=2	pH=4	pH=6	pH=8	pH=10
Cd^{+2}	BR	0	0	58	60	0	30
		1.5	47				76
		2.0	58		(82±2)*		25
		2.5		73	62.5		24
		3.0	70			13	
		4.0	57		50		62.5
		4.5	50	50			66
		5.0					14
		6.0	40	44		6	
		24	40	51	45		
		48	10		8		

*: (N=3, %90 güven seviyesinde)

Tablo 4.1.'deki değerler, Cd(II) iyonlarının PBMA polimerine adsorpsiyonu doğrudan karşılaştırma yöntemiyle hesaplanması sonucu elde edilmiştir. Bu yöntemde, tayini yapılmak istenen analitin bilinen derişimde bir çözeltisi hazırlanır (standart çözeltisi) ve polarogramı alınır. Daha sonra derişimi hesaplanmak istenen çözeltinin polarogramı alınır. Her iki polarogramdan elde edilen difüzyon akımları karşılaştırılır ve orantı yolu

ile bilinmeyen derişim hesaplanır.

Doğrudan karşılaştırma yöntemiyle yapılan hesaplamalar sonucu % adsorpsiyonun en yüksek olduğu ortamın pH=6 BR tamponu olduğu Tablo 4.1.'de görülmektedir. Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi pH=2'de 4 saat sonra, pH=4'de 2.5 sat sonra, pH=6'da 2 saat sonra pH=8'de 3 saat sonra adsorban madde (PBMA), maksimum adsorpsiyona ulaştıktan sonra adsorpladığı Cd(II) iyonlarını belirli bir zamandan sonra geri salmaya başlamıştır. Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi PBMA polimeri, pH=10'da 1.5 saatte maksimum miktarda adsorpladığı Cd(II) iyonlarını 1.5 ten sonra geri salmaktadır ancak 4.saatin sonunda bu iyonları tekrar adsorplamaya başlamıştır. Buda adsorpsiyon olayının fiziksel olduğunu ve maksimum adsorpsiyona ulaşan yüzeyin zamanla adsorpladığı Cd(II) iyonlarını geri salmasıyla da bulunduğu ortamla arasında bir denge olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. Cd⁺² iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonu

Numune: 0.03 g PBMA+pH=6 BR tamponu ile hazırlanan 2 mL 10⁻⁴ M Cd(II) çözeltisi

Standart: 10⁻⁴ M Cd(II) çözeltisi

- a) 0.1 mL numune
- b) a+ 0.1 mL numune
- c) b+ 0.1 mL standart
- d) c+ 0.1 mL standart

Şekil 4.4.'e göre, pH=6 BR tamponu ortamında hazırlanan numune çözeltisinin 2 saat

sonraki adsorpsiyonu için alınan diferansiyel puls polarogramında Cd(II) iyonlarının pik potansiyeli -0.62 V'ta gözlenmektedir. Bu pik yüksekliğinden yararlanılarak numuneden adsorplanmadan kalan kadmiyumun miktarı bulunmuş ve % adsorpsiyonları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon yüzdesi doğrudan karşılaştırma yöntemiyle hesaplanarak maksimum adsorpsiyonu pH=6'da % 82 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.2. incelendiğinde Cd(II) iyonlarının çeşitli pH'lardaki (pH=2-10) indirgenme pik potansiyelleri ve 1.10^{-6} M Cd(II) iyonlarının pik akımları gözlemlenmektedir.

Tablo 0. Cd(II) İyonlarının çeşitli pH'lardaki pik potansiyelleri ve pik akımları

iyon	pH	Molarite(M)	Potansiye(-V)	Akım(μ A)
Cd	2	1.10^{-6}	0.62	150
	4		0.59	100
	6		0.62	200
	8		0.61	100
	10		0.63	200

4.2.2. Pb(II) İyon çözeltisinin PBMA Üzerine Adsorplanlanması

PBMA polimerinin çeşitli pH'lardaki adsorpsiyonunu incelemek amacıyla 0.01M standart kurşun çözeltisinden 0.1'er mL alınıp pH=2,4,6,8,ve10 HAc-NaAc tamponları ile 10 mL'ye seyreltilerek 10^{-4} M'lık Pb(II) iyonu çözeltileri elde edildi. Bu çözeltilerin 2'şer mL'si üzerine 0.02 g PBMA polimeri atılarak numune çözeltileri hazırlandı.

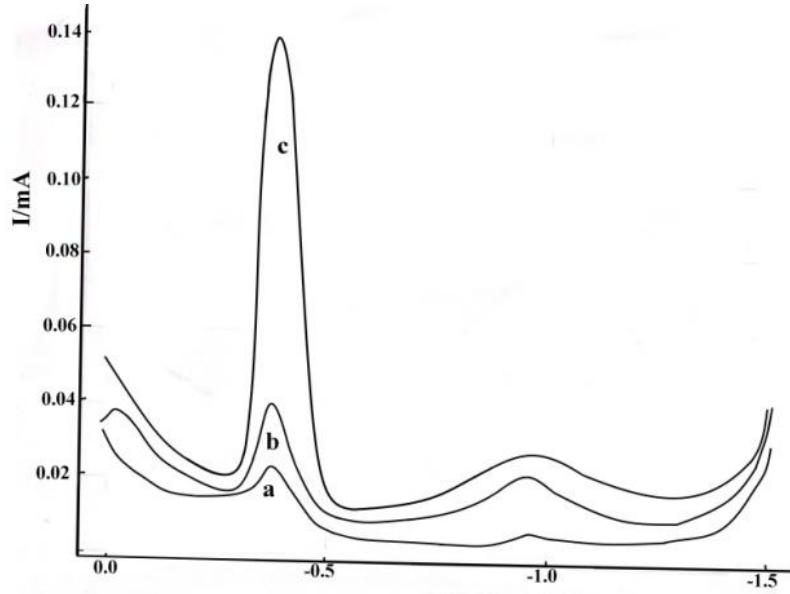
Tablo 4.1. Poli(n-bütül metakrilat) (PBMA) üzerinde Pb^{+2} iyonunun adsorpsiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi

İyon	Tampon	% Adsorpsiyon			
		Süre(saat)	pH=2	pH=4	pH=6 (Hac/Ac)
Pb^{+2}	HAc-NaAc	0	88	76	73
		2.5	55	78	(90 \pm 3)*
		3	66	-	89
		6	77	-	75
		24	70	-	50

*: (N=3, %90 güven seviyesinde)

PBMA yapısına adsorplanan Pb(II) iyonlarının pH=2, 4, 6, 8 ve 10'daki % adsorpsiyonunu belirlemek amacıyla polarografi hücresine çeşitli pH'larda (pH=2-10) destek elektrolit üzerine numuneden ard arda iki ekleme yapıldıktan sonra numunede adsorplanmadan kalan kurşun miktarını tayin etmek için standart Pb(II) çözeltisinden hücreye art arda eklemeler yapıldı. Çalışılan pH'lardaki kurşun iyonlarının çeşitli zaman aralıklarındaki % adsorpsiyonu hesaplanarak sonuçlar tablo 4.3.'te verilmiştir.

Tablo 4.3.'teki değerler, Pb(II) iyonlarının PBMA polimerine adsorpsiyonunun doğrudan karşılaştırma yöntemiyle(2.3.9.) hesaplanması sonucu elde edilmiştir. % adsorpsiyonun en yüksek olduğu ortamın pH=6 HAc-NaAc tamponu ortamı olduğu tabloda görülmektedir. Tablo 4.3. incelendiğinde pH=2'de 6 saat sonra, pH=4'de 2.5 saat sonra, pH=6'de 2.5 saat sonra adsorban madde (PBMA), maksimum adsorpsiyona ulaşmış ve adsorpladığı Pb(II) iyonlarını belirli bir zamandan sonra geri salmaya başlamıştır. Tablo 4.3.'te görüldüğü gibi PBMA polimeri, pH=2'de atar atmaz maksimum miktarda adsorpladığı Pb(II) iyonlarını 2.5'ten sonra geri salmaktadır ancak 6. saatin sonunda bu iyonları tekrar adsorplamaya başlamıştır. Buda adsorpsiyon olayının fiziksel olduğunu ve maksimum adsorpsiyona ulaşan yüzeyin zamanla adsorpladığı Pb(II) iyonlarını geri salmasıyla da bulunduğu ortamla arasında bir denge olduğunu göstermektedir. pH=2, 4, 6 HAc-NaAc ortamlarında çalışılmış ancak daha bazik ortamlarda Pb(II) iyonlarının pik akımları asidik ortamın pik akımlarına kıyasla daha düşük olduğundan bazik ortamda çalışılmamıştır.



Şekil 4.4. Pb^{+2} iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonu

Numune: 0.02 g PBMA+pH=6 HAc-NaAc tamponu ile hazırlanan 2 mL 10^{-4} M Pb(II) çözeltisi

Standart: 10^{-4} M Pb(II) çözeltisi

- a) 0.1 mL numune
- b) a+ 0.1 mL numune
- c) b+ 0.1 mL standart
- d) c+ 0.1 mL standart

pH=6 HAc-NaAc tamponu ortamında hazırlanan numune çözeltisinin 2.5 saat sonraki adsorpsiyonu için alınan diferansiyel puls polarogramında Pb(II) iyonlarının pik potansiyeli -0.41 V'ta gözlenmektedir (Şekil.4.5.). Bu pik yüksekliğinden yararlanılarak numuneden adsorplanmadan kalan kurşun miktarı bulunmuş ve % adsorpsiyonu hesaplanmıştır. Adsorpsiyon yüzdesi doğrudan karşılaştırma yöntemiyle (2.3.9.) hesaplanarak maksimum adsorpsiyonu pH=6'da % 90 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.4.'te Pb(II) iyonlarının çeşitli pH'lardaki (pH=2-10) indirgenme pik potansiyelleri 10^{-6} M Pb(II) iyonlarının pik akımları gözlemlenmektedir.

Tablo 4.2. Pb(II) İyonlarının çeşitli pH'lardaki pik potansiyelleri ve pik akımları

iyon	pH	Molarite(M)	Potansiye(V)	Akım(μ A)
Pb	2	1.10^{-6}	0.40	600
	4		0.39	500
	6		0.41	400

4.2.3. Ni(II) İyon Çözeltisinin PBMA Üzerine Adsorplanlanması

PBMA polimerinin çeşitli pH'lardaki adsorpsiyonunu incelemek amacıyla 0.01M standart nikel çözeltisinden 0.1'er mL alınıp pH=2, 4, 6, 8, ve 10 BR tamponları ile 10 mL'ye seyreltilerek 10^{-4} M'lık Ni(II) iyonu çözeltileri elde edildi. Bu çözeltilerin 2'şer mL'si üzerine 0.02 g PBMA polimeri atılarak numune çözeltileri hazırlandı.

PBMA yapısına adsorplanan Ni(II) iyonlarının pH=6'da % adsorpsiyonunu belirlemek amacıyla polarografi hücresine çeşitli pH'larda (pH=2-10) destek elektrolit üzerine belirli zaman aralıklarında numuneden art arda iki eklemeye yapıldıktan sonra numunede adsorplanmadan kalan nikel miktarını tayin etmek için standart Ni(II) çözeltisinden hücreye art arda eklemeler yapılmış ve çalışılan pH'lardaki nikel iyonlarının zamanla % adsorpsiyonu hesaplanmış ve sonuçlar tablo 4.5.'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Poli(n-bütül metakrilat) (PBMA) üzerinde Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi

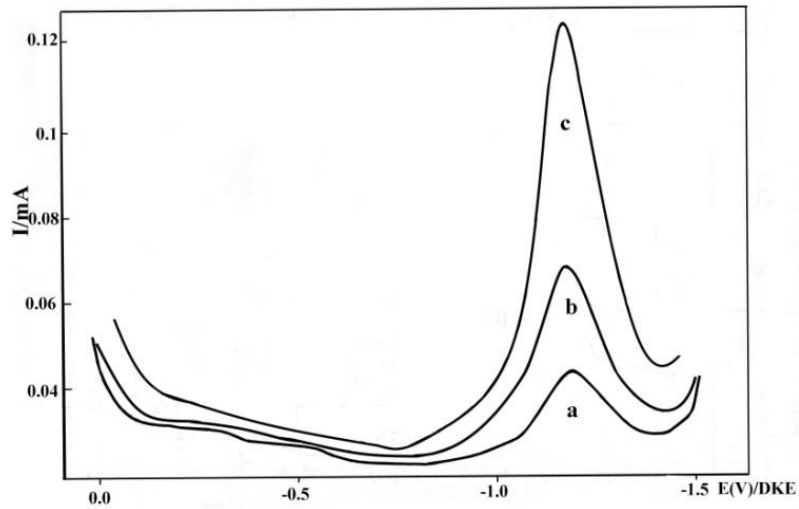
İyon	Tampon	Süre (saat)	% Adsorpsiyon
			pH=6
Ni^{+2}	BR	0	0
		1.5	0
		5	(21 \pm 1)*
		24	0

*: (N=3, %90 güven seviyesinde)

Tablo 4.5.'teki değerler, Ni(II) iyonlarının PBMA polimerine adsorpsiyonunun doğrudan karşılaştırma yöntemiyle (2.3.9.) hesaplanması sonucu elde edilmiştir. % adsorpsiyonun en yüksek olduğu ortamın pH=6 BR tamponu ortamı olduğu tabloda

görülmektedir. Tablo 4.5. incelendiğinde pH=6'da 5 saat sonra adsorban madde (PBMA), maksimum adsorpsiyona ulaşmış ve adsorpladığı Ni(II) iyonlarını belirli bir zamandan sonra geri salmaya başlamıştır.

Destek elektrolite karar verilirken 4.2.2.'deki işlemler sonucunda indirgenme pik akımları sadece pH=6 BRT elektrolitinde görüldüğünden diğer ortamlarda Ni(II) iyonlarının PBMA adsorbanı yapısına adsorpsiyonu incelenmemiştir.



Şekil 4.5. Ni²⁺ iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonu

Numune: 0.02 g PBMA+ pH=6 BR tamponu ile hazırlanan 2 mL 10⁻⁴ M Ni(II) çözeltisi

Standart: 10⁻⁴ M Ni(II) çözeltisi

- a) 0.1 mL numune
- b) a+ 0.1 mL numune
- c) b+ 0.1 mL standart
- d) c+ 0.1 mL standart

pH=6 BR tamponu ortamında hazırlanan numune çözeltisinin 5 saat sonraki adsorpsiyonu için alınan diferansiyel puls polarogramında Ni(II) iyonlarının pik potansiyeli -1.21 V'ta gözlenmektedir (Şekil.4.6.). Bu pik yüksekliğinden yararlanılarak numuneden adsorplanmadan kalan nikel miktarı bulunmuş ve % adsorpsiyonu hesaplanmıştır. Adsorpsiyon yüzdesi doğrudan karşılaştırma yöntemiyle (2.3.9.)

hesaplanarak maksimum adsorpsiyonu pH=6'da % 21 olarak tespit edilmiştir.

4.2.4. Fe(III) İyon çözeltisinin PBMA Üzerine Adsorplanlanması

PBMA polimerinin çeşitli pH'lardaki adsorpsiyonunu incelemek amacıyla 0.01M standart demir çözeltisinden 0.1'er mL alınıp pH=2,4,6,8,ve10 HAc-NaAc tamponları ile 10 mL'ye seyreltilerek 10⁻⁴ M'luk Fe(III) iyonu çözeltileri elde edildi. Bu çözeltilerin 2'ser mL'si üzerine 0.02 g PBMA polimeri atılarak numune çözeltileri hazırlandı.

PBMA yapısına adsorplanan Fe(III) iyonlarının pH=6'daki % adsorpsiyonunu belirlemek amacıyla polarografi hücresindeki destek elektrolit üzerine numuneden art arda iki ekleme yapıldıktan sonra numunede adsorplanmadan kalan demir miktarını tayin etmek için standart Fe(III) çözeltisinden hücreye art arda eklemeler yapıldı. Çalışılan pH'lardaki demir iyonlarının zamanla % adsorpsiyonu hesaplanarak sonuçlar tablo 4.6.'da verildi.

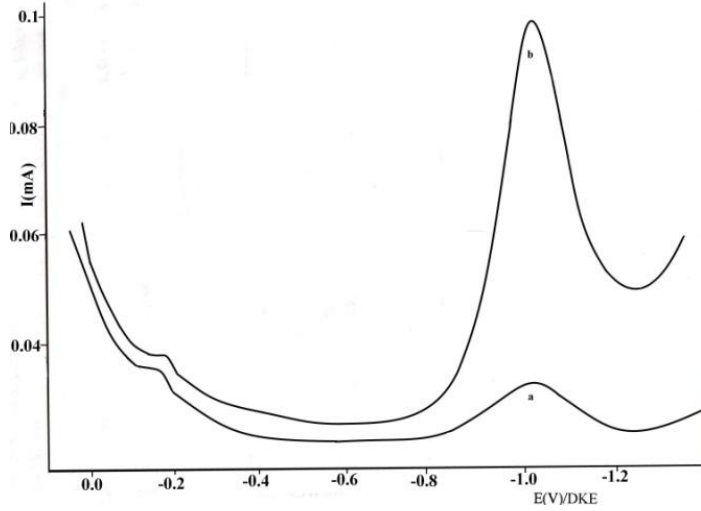
Tablo 4.4. Poli(n-bütül metakrilat) (PBMA) üzerinde Fe⁺³ iyonunun adsorpsiyonunun optimum şartlarının belirlenmesi

İYON	Tampon	% Adsorpsiyon	
		SÜRE(saat)	pH=6
Fe ⁺³	HAc-NaAc	0	(91±2)*
		2	88
		4.5	90
		24	90
		48	75

*: (N=3, %90 güven seviyesinde)

Tablo 4.6.'daki değerler, Fe(III) iyonlarının PBMA polimerine adsorpsiyonunun doğrudan karşılaştırma yöntemiyle (2.3.9.) hesaplanması sonucu elde edilmiştir. % adsorpsiyonun en yüksek olduğu ortamın pH=6 HAc-NaAc tamponu ortamı olduğu tabloda görülmektedir. Tablo 4.6. incelendiğinde pH=6'da 24 saat sonra adsorban madde (PBMA), maksimum adsorpsiyona ulaşmış ve adsorpladığı Fe(III) iyonlarını belirli bir zamandan sonra geri salmaya başlamıştır.

Destek elektrolite karar verilirken bölüm 4.2.2.'deki işlemler sonucunda indirgenme pik akımları sadece pH=6 HAc-NaAc elektrolitinde görüldüğünden diğer ortamlarda Fe(III) iyonlarının PBMA adsorbanı yapısına adsorpsiyonu incelenmemiştir.



Şekil 4.7. Fe⁺³ iyonlarının PBMA üzerindeki adsorpsiyonu

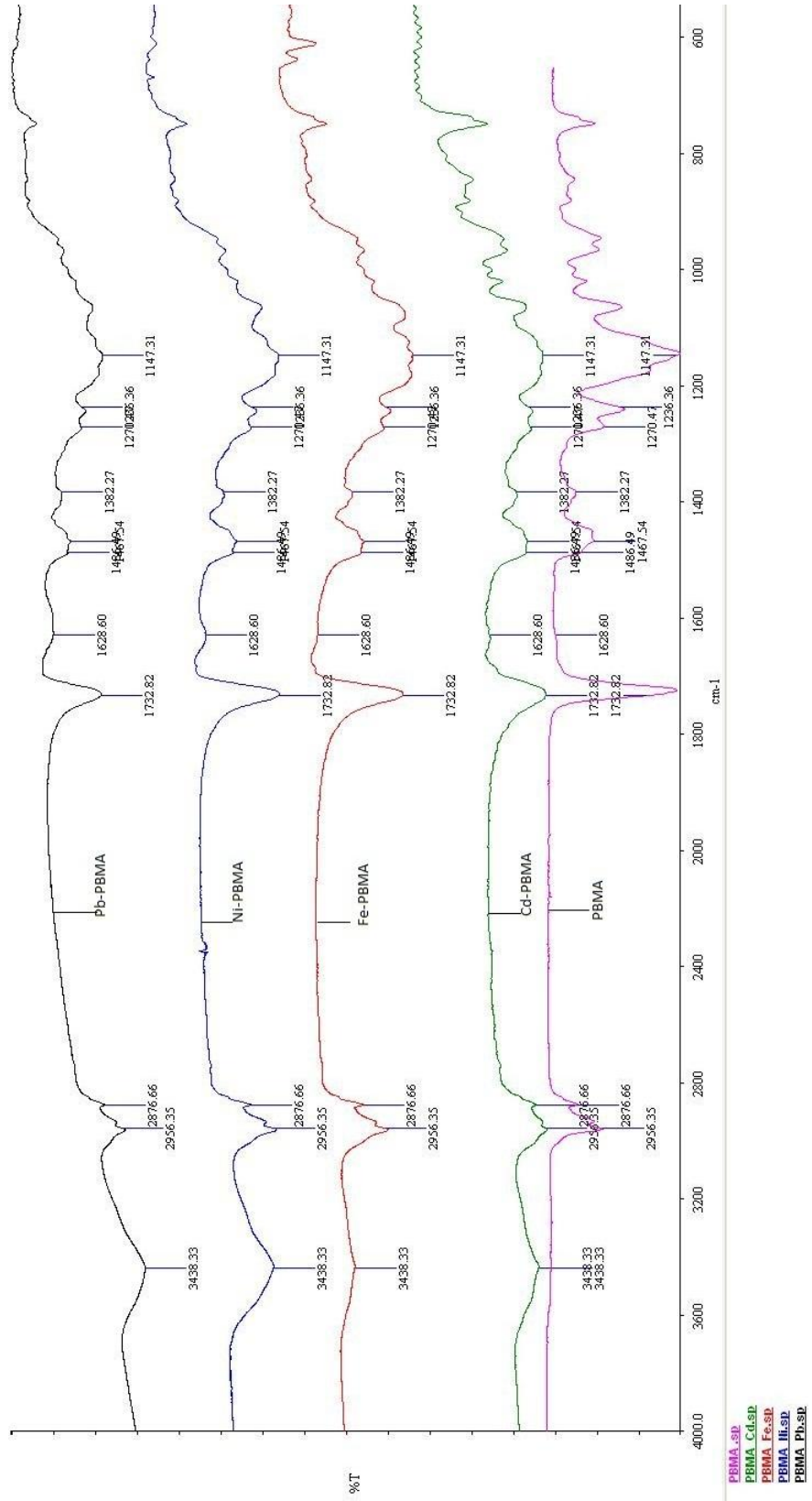
Numune: 0.02 g PBMA+ pH=6 Hac/NaAc tamponu ile hazırlanan 2 mL 10⁻⁴ M Fe(III) çözeltisi

Standart: 10⁻⁴ M Fe(III) çözeltisi

- a) 0.2 mL numune
- b) a+ 0.1 mL standart

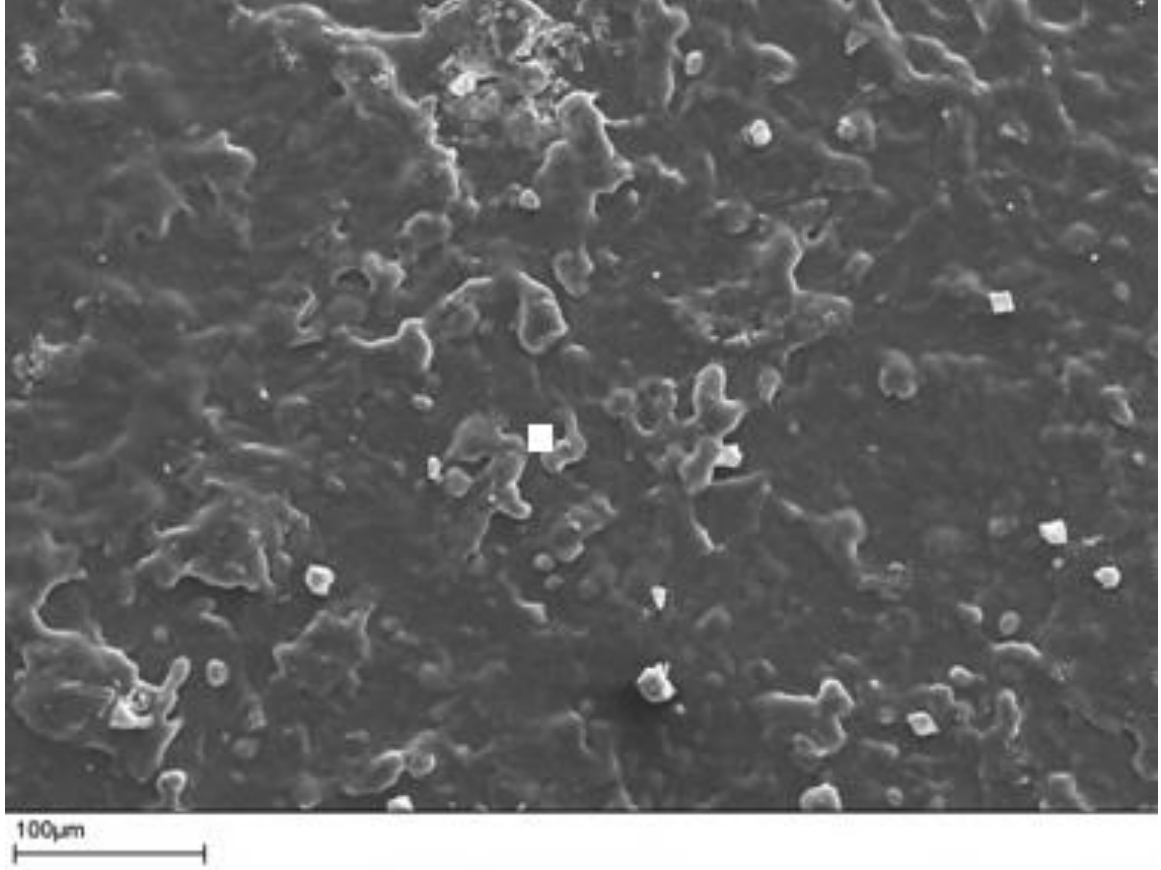
4.3. Cd(II), Ni(II), Fe(III) ve Pb(II) iyonlarının PBMA Üzerindeki Adsorpsiyonlarının FTIR Spektroskopileri

Şekil 4.8.'de adsorban olan PBMA polimeri ve yapısına adsorplanan Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni- PBMA, ve Fe-PBMA yapılarının FTIR spektroskopileri grafiği verilmiştir. PBMA polimerinin FTIR spektrumunda 3434 cm⁻¹'de pik gözlenmezken, Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının PBMA yapısına adsorpsiyonu sonucu Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni- PBMA, ve Fe-PBMA'a ait spektrumlarda 3434 cm⁻¹'de pikler görülmektedir. Bu verilerde polimer yapısına adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



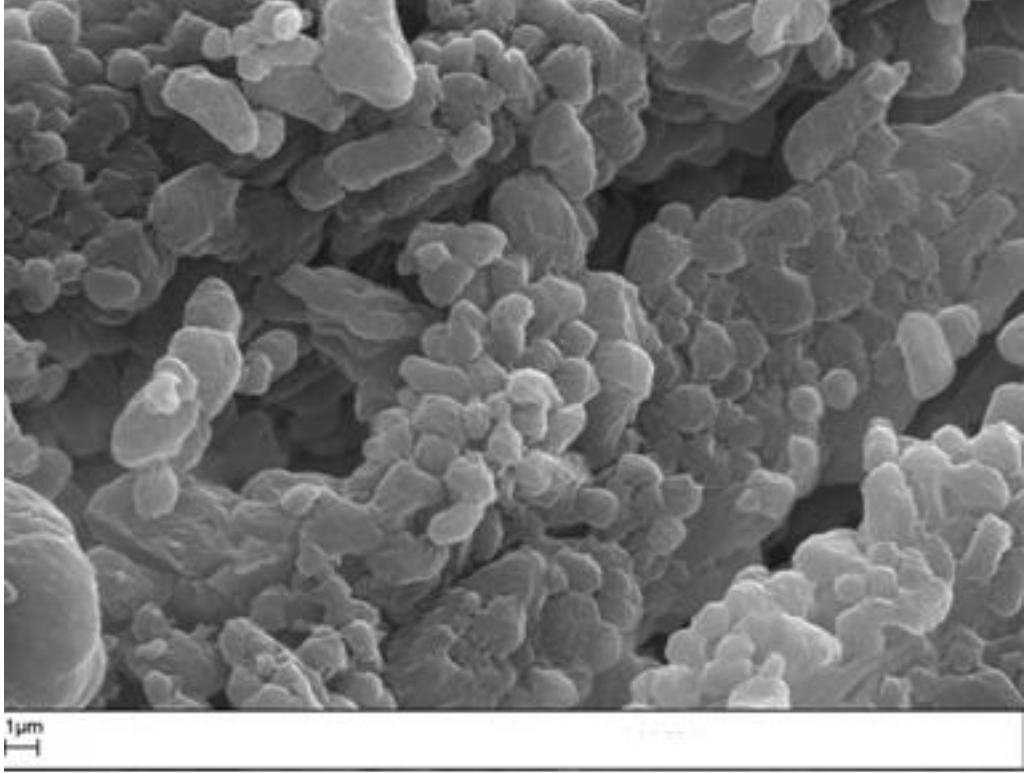
Şekil 4.6. PBMA, Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni-PBMA, ve Fe-PBMA yapılarının IR spektroskopisi

4.4. Cd(II), Ni(II), Fe(III) ve Pb(II) İyonlarının PBMA Üzerindeki Adsorpsiyonlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları



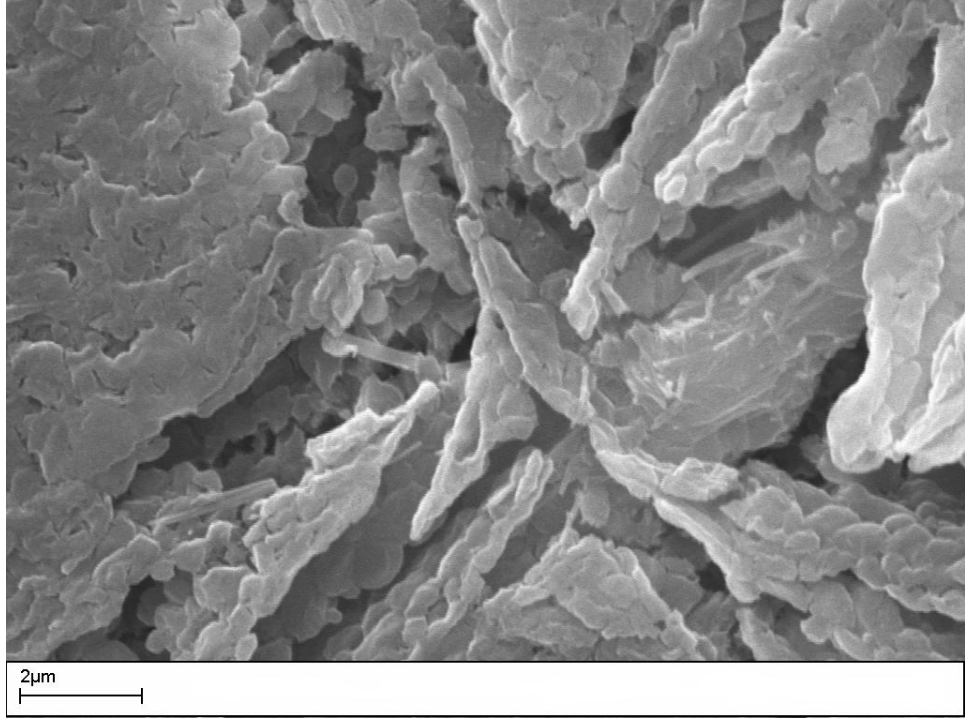
Şekil 4.9. Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu sonucu oluşan Ni-PBMA'nın SEM mikrografı

Ni(II) iyonun PBMA yapısına adsorpsiyonunun SEM mikrografı Şekil.4.9.'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Ni-PBMA'nın morfolojik özellikleri PBMA polimerinin morfolojik özelliklerini taşıdığı gözlenmektedir. Ni(II) iyonu iri, gözeneksiz farklı boyutlarda tabakalı ve tanecikli bir yapıdan oluşan PBMA yüzeyindeki boşluklara fiziksel olarak adsorplanmıştır. Polarografik çalışmalarda (bölüm. 2.3.8.1) bu sonucu desteklemektedir.



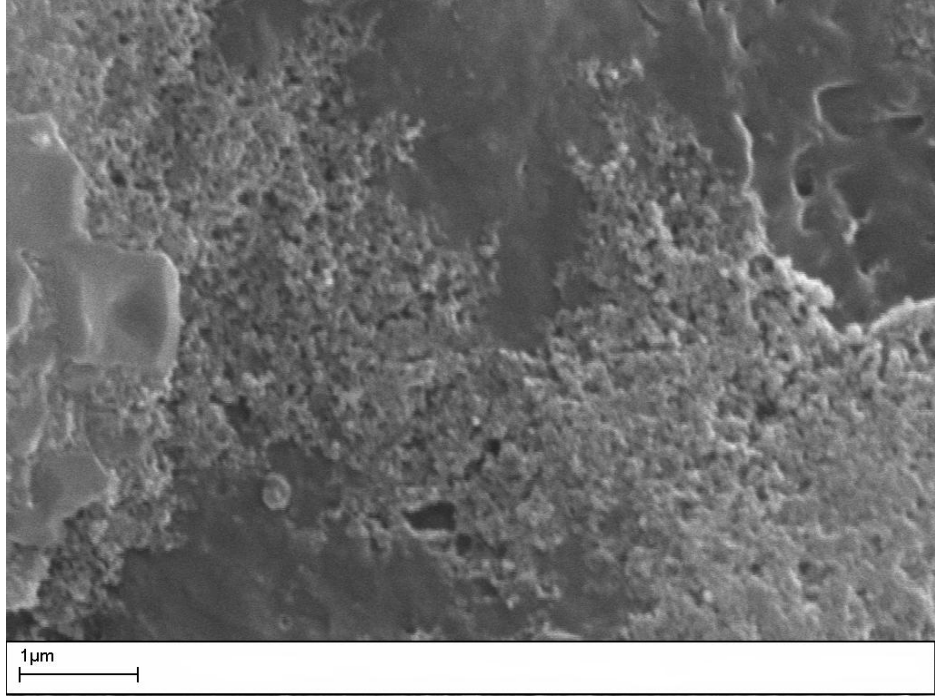
Şekil 4.10. Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu sonucu oluşan Pb-PBMA'nın SEM mikrografi

Pb(II) iyonunun PBMA yapısına adsorpsiyonunun SEM mikrografi Şekil.4.10'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Pb-PBMA'nın morfolojik özellikleri PBMA polimerinin morfolojik özelliklerini taşıdığı gözlenmektedir. Pb(II) iyonu iri, gözeneksiz farklı boyutlarda tabakalı ve tanecikli bir yapıdan oluşan PBMA yüzeyindeki boşluklara tanecikli ve düzenli olarak sık istiflenmiş şekilde tüm yüzeye fiziksel olarak adsorplanmıştır. Polarografik çalışmalar (bölüm.2.3.8.1.) bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.7. Fe(III) iyonlarının adsorpsiyonu sonucu oluşan Fe-PBMA'nın SEM mikrografi

Fe(III) iyonunun PBMA yapısına adsorpsiyonunun SEM mikrografi Şekil.4.11.'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Fe-PBMA'nın morfolojik özellikleri PBMA polimerinin morfolojik özelliklerini taşıdığı gözlenmektedir. Fe(III) iyonu iri, gözeneksiz farklı boyutlarda tabakalı ve tanecikli bir yapıdan oluşan PBMA yüzeyindeki boşluklara tanecikli ve kısmen düzenli şekilde yüzeye fiziksel olarak adsorplanmıştır. Polarografik çalışmalar (bölüm. 2.3.8.1) bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.8. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonu sonucu oluşan Cd-PBMA'nın SEM mikrografi

Cd(II) iyonunun PBMA yapısına adsorpsiyonunun SEM mikrografi Şekil 4.12.'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde Cd-PBMA'nın morfolojik özellikleri PBMA polimerinin morfolojik özelliklerini taşıdığı gözlenmektedir. Cd(II) iyonu iri, gözeneksiz farklı boyutlarda tabakalı ve tanecikli bir yapıdan oluşan PBMA yüzeyine kısmen düzenli bir şekilde adsorbe olmuştur.

Cd(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III) iyonlarının metalik yarıçapları sırasıyla 130, 180, 140, 140 ppm'dir [42]. Sem mikrograflarına bakıldığında da kurşun iyonlarının daha büyük, kadmiyum iyonlarının; nikel, kurşun ve demire kıyasla en küçük olduğu görülmektedir.

5.BÖLÜM

TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzün en çok üretilen ve en geniş alanda kullanılan modern endüstriyel malzemeleri metaller ve polimerik malzemelerdir. Yüksek teknolojik uygulamalarda, çoğu zaman polimerik malzemeler metallerin de yerini almaya başlamıştır.

Farklı özelliklere sahip poli(n-bütül metakrilat), poli(metil metakrilat) ve poli(izo bütül metakrilat) gibi metakrilik polimerler,düşük maliyeti ve geniş kapsamlı üretiminden dolayı, özellikle iyi derecede adsorban özelliğe sahip olması ve sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak tercih edilmektedir.

Poli (n-bütül metakrilat) polimerinin sentezi, karakterizasyonu ve çeşitli iyonlara duyarlılığının diferansiyel puls polarografisi yöntemiyle incelenen çalışmalar da aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada poli (n-bütül metakrilat) (PBMA), radikalik polimerleşme yöntemiyle amonyum persülfat başlatıcı $[(NH_4)_2S_2O_8]$, kullanılarak sentezlendi.

1. Sentezlenen PBMA'nın yapısı FTIR spektrumları ve SEM mikrografları ile aydınlatıldı.
2. BMA monomerinin FTIR spektroskopisindeki 1638 cm^{-1} 'deki C=C bağının, PBMA polimerinin FTIR spektroskopisinde kaybolması polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermiştir.
3. Taramalı elektron mikroskobu ile mikro düzeyde yapılan fotografik çalışmalarda PBMA'nın iri, gözeneksiz farklı boyutlarda tabakalı ve tanecikli bir yapıdan oluştuğu gözlemlendi.
4. Yapısı aydınlatılan PBMA'nın adsorban olarak kullanılıp kullanılmayacağı, Cd(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III) ve Co(II) iyonlarının çözeltileri hazırlanarak polarografik yöntemle incelendi ve adsorban olarak kullanılabileceği görüldü.

5. $10^{-3}, 10^{-4}$ M'lık Co(II) iyonlarının 0,1 M $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ (pH 2-10), 0,1 M $NH_3 - NH_4^+$ (pH 2-10), 1,0 M HAc-NaAc (pH 2-10), 0,1 M HCl, 0,1 M $HClO_4$ elektrolitleri ve pH 2-10 aralığında Britton-Robinson tamponu, (BRT) gibi çeşitli ortamlardaki standart eklemeleri sonucunda Co(II) piklerine rastlanmadı.
6. Cd(II) iyonlarının PBMA polimeri yapısına adsorpsiyonun en yüksek olduğu ortamın pH=6 BR tamponu ortamı olduğu görüldü ve 2 saat sonraki adsorpsiyonu için alınan diferansiyel puls polarogramı -6.2 V olarak kaydedildi. Adsorpsiyon yüzdesi doğrudan karşılaştırma yöntemiyle hesaplanarak sonuç % 82 bulundu.
7. Pb(II) iyonlarının PBMA polimeri yapısına adsorpsiyonun en yüksek olduğu ortamın pH=6 HAc-NaAc tamponu ortamı olduğu görüldü ve 2.5 saat sonraki adsorpsiyonu için alınan diferansiyel puls polarogramı -0.4 V olarak kaydedildi. Adsorpsiyon yüzdesi doğrudan karşılaştırma yöntemiyle hesaplanarak, adsorpsiyon miktarı % 90 oranında bulundu.
8. Ni(II) iyonlarının PBMA polimeri yapısına adsorpsiyonun en yüksek olduğu ortamın pH=6 BR tamponu ortamı olduğu görüldü, 5 saat sonraki adsorpsiyonu için alınan diferansiyel puls polarogramı -1.21 V olarak kaydedildi. Adsorpsiyon yüzdesi doğrudan karşılaştırma yöntemiyle hesaplanarak, adsorpsiyon miktarı % 20 oranında bulundu.
9. Fe(III) iyonlarının PBMA polimeri yapısına adsorpsiyonun en yüksek olduğu ortamın pH=6 (Hac/Ac) tamponu ortamı olduğu görüldü, Fe(III) iyon çözeltisine PBMA polimeri atılır atılmaz yapısına adsorpsiyonu için alınan diferansiyel puls polarogramı -1.1 V olarak kaydedildi. Adsorpsiyon yüzdesi doğrudan karşılaştırma yöntemiyle hesaplanarak, adsorpsiyon miktarı % 91 olarak bulundu.
10. Adsorban madde PBMA polimeri ve üzerine adsorplanan Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni- PBMA, ve Fe-PBMA yapılarının FTIR spektrumları incelendiğinde; saf PBMA polimerinde 3434 cm^{-1} 'de adsorban bantları gözlenmezken, Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının PBMA yapısına adsorpsiyonu sonucu Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni-PBMA, ve Fe-PBMA'a ait spektrumlarda 3434 cm^{-1} 'de adsorban bantlarının görülmesi polimer yapısına bu iyonlarının adsorpsiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.
11. Adsorban olan PBMA polimeri ve üzerine adsorplanan Cd-PBMA, Pb-PBMA, Ni-PBMA, ve Fe-PBMA yapılarının SEM mikrografları incelendiğinde Cd(II), Pb(II), Ni(II) ve Fe(III) iyonların yüzeye fiziksel olarak gevşek bir şekilde tutunması

adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterdi.

12. Ni(II) iyonun PBMA yapısına adsorpsiyonunun SEM görüntüleri incelendiğinde Ni-PBMA'nın morfolojik özellikleri PBMA polimerinin morfolojik özelliklerini taşımakta olup ve Ni(II) iyonları PBMA yüzeyindeki boşluklara fiziksel olarak düzensiz bir şekilde adsorplanmıştır. Polarografik çalışmalarda bu sonucu desteklemektedir.
13. Pb(II) iyonun PBMA yapısına adsorpsiyonunun SEM görüntüleri incelendiğinde Pb-PBMA'nın morfolojik özellikleri PBMA polimerinin morfolojik özelliklerini taşımaktadır. Pb(II) iyonları PBMA yüzeyindeki boşluklara tanecikli ve düzenli olarak sık istiflenmiş şekilde tüm yüzeye fiziksel olarak adsorplanmıştır.
14. Fe(III) iyonun PBMA yapısına adsorpsiyonunun SEM görüntüleri incelendiğinde Fe-PBMA'nın morfolojik özellikleri PBMA polimerinin morfolojik özelliklerine benzemektedir. Fe(III) iyonları PBMA yüzeyindeki boşluklara tanecikli ve kısmen düzenli şekilde yüzeye fiziksel olarak adsorplanmıştır. Polarografik çalışmalar bu sonucu desteklemektedir.
15. Cd(II) iyonun PBMA yapısına SEM görüntüleri incelendiğinde Cd-PBMA'nın morfolojik özellikleri PBMA polimerinin morfolojik özelliklerini taşıdığı gözlenmektedir. Cd(II) iyonu PBMA yüzeyi üzerine kısmen düzenli şekilde adsorbe olmuştur.

KAYNAKLAR

1. Gadd G. M., Griffiths A. J., Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microbial Ecology*, 4:303-317, 1978.
2. Bigersson B., Sterner Z. O., Gesundheit C. E., Eineverst, Einföhrungindie Toxikologie, VCH Verlagsgesel schaft, 3-527-26455-8, 1988.
3. John H., Duffus H., Fundamental toxicology for chemists, Royal Society of Chemisty Information Services, Cambridge, 1996.
4. Fergusson J.E., The Heavy Elements, Pergamon Pres, 533-551, Tokyo, 1991.
5. Brown S.S., Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals, 206-208, London, 1983.
6. <http://www.cda.org.uk/megab2/general/pub121/section7.htm#Product%20Forms>.
7. Simmer K., Trace Elements in Human Nutrition and Health, World Health Organization, Geneva, 1996
8. Habashi F., Handbook of Extractive Metallurgy, Wileyvch, Germany, 1997.
9. Özyılmaz G., İskenderun Körfezinde Endüstri Kuruluşlarının Neden Olduğu Hava ve Toprak Kirliliği, Antakya, 1999.
10. Demirata B., Çevre Kimyası Ders Notları, İstanbul, 1992.
11. Eckenfelder W.W., Industrial Water Pollution Control, Mc Graw-Hill Inc., Singapore, 1989.

12. Doğan M., Sağlıklı Yaşamın Kimyası ve Eser Elementlerin Sağlıklı Yaşamdaki Önlemleri, Seminer, K.Maraş, 2009.
13. Hatay İ., Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu ve Adsorban Olarak Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2006.
14. <http://ehp.niehs.nih.gov/roc/tenth/profiles/s118nick.pdf>.
15. <http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk/studentwebs/session2/group29/nicktox.htm>.
16. Emre M., Nikelli ve Nikelsiz Altın Alaşımlarının Geniş Bir Bileşim Aralığında Fiziksel, Kimyasal, Mekanik ve Alerjen Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2000.
17. Kuyucak N., Volesky B., Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnology Letters*, 10, 137-142, 1988.
18. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir>.
19. Saçak M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 2. baskı, Ankara, 2004.
20. Mark F.F., Future Trends for Improvement of Cohesive and Adhesive Strength of Polymers, *Adhesion and Cohesion*, 21, Amsterdam, 1962.
21. Berry, J.P. ve Bueche, A.M., "Ultimate strength of polymers", In: Weiss P(ed). *Adhesion and Cohesion*, Amsterdam: Elsevier, 20, 1962.
22. Saçak M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
23. Kabaş N. G., Modifiye Edilmiş Pomza ile Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Işparta, 2007.

24. Tong X.D., Dong X.Y., Sun Y., Biochem Eng., 12 117, 2002.
25. Çakmak M.E., Adsorpsiyon Teorisi, 2003.
26. Sarıkaya Y., Kuram ve Uygulamalarıyla Fizikokimya I, Ankara, 1977.
27. Sarıkaya Y., Fizikokimya, Ankara, 2000.
28. Erbil C., Metilen Mavisinin Killer Üzerindeki Adsorbsiyonunun Polarografik olarak incelenmesi, Yüksek Mühendislik Diploma Çalışması, İstanbul, 1983.
29. Baycan F., Zopiklon'un Voltametrik Metotlar ile Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve İlaçlarda Kantitatif Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale, 2006.
30. Yılmaz T. Ü., Bazı İyonların Çeşitli Ortamlarda Diferansiyel Puls Polarografisi ile Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Ankara, 2008.
31. Gündüz T., Enstrümental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1990.
32. Gökmeşe F., Bazı Naftaldimin ve Salisildiminlerin Çeşitli Voltametrik Tekniklerle Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara, 2004.
33. Erik E. Z., Tifensülfüron-Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2007.
34. Türkman A., Aslan Ş., Ege İ., Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 3 2 13-19, 2001.
35. Hıdıroğlu N. B., Atıksulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2003.
36. Bilgin A., Baklaya N., Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı", Ekoloji Çevre Dergisi, 12 47 1-4, 2003.

37. <http://tr.wikipedia.org/wiki/FTIR>.
38. Aranda P., And E., Poly(ethylene oxide)/NH₄⁺-smectite nanocomposites, 15 119-135, 1999.
39. Suen S.Y., A comparison of isotherm and kinetic models for binary solute adsorption to affinity membranes, Journal of Chemical Technological Biotechnology, 249–257, 1995.
40. Wiley J., Encyclopedia of Polymer science and Technology, New York, 15 79-509, 1971.
41. Wiley J., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York, 1993.
42. Cotton F. A., Welch R. A., Advanced Inorganic Chemistry, USA, 1998.

ÖZGEÇMİŞ

Hilal İNCEBAY 1986 yılında Malatya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya'da tamamladı. 2004 yılında kazandığı Harran Üniversitesi Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Entütüsü Kimya Ana bilim dalında yüksek lisansa başladı. 2010 yılında aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve hala görevine devam etmektedir.

Adres: Nevşehir Üniversitesi Kimya bölümü

E-posta: hincebay@nevsehir.edu.tr

