

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERİN
AĞIR METAL İYONU TUTMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Miraç OCAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Doktor"
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11.06.1999

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 13.08.1999

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ali Osman SOLAK

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

TEZ YÜKSEK ÖZETİ
DOKÜMANI

TRABZON - 1999

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Doktora programında yapılmıştır.

Doktora tez çalışmalarım süresince bana yön veren, hem deneysel ve hem de teorik çalışmalar sırasında oldukça büyük emek harcayan ve tezin yazımında desteklerini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof.Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e en içten şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın şekillenmesinde engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, sentezlediği orijinal iyon değiştiriciler ile çalışmamı yönlendiren, deneysel çalışmalar boyunca her türlü desteği sağlayan, 97.111.002.10 numaralı; 'Yeni iyon değiştirici reçinelerin sentezi ve iyon değişimi özelliklerinin incelenmesi' adlı projesi ile maddi destek sağlayan, deney sonuçlarının yorumlanmasında yoğun bir çaba sarf eden, kaynak temininde yardımcı olan değerli hocam sayın Y.Doç.Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ'a en içten şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Araştırma fonuna da katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmalarım boyunca bana anlayış göstererek, fakültenin bütün imkanlarını hizmetime sunan Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Yaşar GÖK'e en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Numunelerin A.A.S. ile analizlerinde kıymetli yardımlarını esirgemeyen değerli meslektaşım Arş.Gör. Celal DURAN ve Kimyager Muammer AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmaların yürütülmesinde değerli yardımlarını esirgemeyen meslektaşım Arş. Gör. Cüneyt VOLGA'ya teşekkür ederim.

Tezin yazımında, özellikle grafiklerin çiziminde engin bilgilerinden faydalandığım değerli arkadaşım ve meslektaşım Dr. Sinan NOHUT ve Arş.Gör. Miraç Nedim MISIR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma esnasında emeği geçen bütün kimya bölümü personeline teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim-öğretim ve akademik hayatım boyunca sevgilerini, maddi desteklerini ve kıymetli zamanlarını benim için harcayan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
TABLolar DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XVI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Polimerik Maddeler	2
1.3. Silikon Polimerleri [Poli(organosiloksanlar)]	2
1.3.1. Sentezleri	2
1.3.2. Poli(organosiloksanlar)'ın Özellikleri	5
1.3.3. Organosiloksan Seri Basamaklı Polimerler	6
1.3.4. Silikon-Karboran Polimerleri	7
1.3.5. Polikatenasilanlar	9
1.4. İyon Değişirici Türleri	10
1.4.1. Sülfon Grupları İçeren Kuvvetli Asit Katyon Değişiriciler	10
1.5. İyon Değişiricilerde Kapasite	10
1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	11
1.6.1. Alev veya Ark Sıcaklığında Meydana Gelen Olaylar	11
1.6.2. Atomik Absorpsiyon Cihazı	12
1.6.3. Işın Kaynakları.....	13
1.6.4. Numune Kabı.....	13
1.6.5. Yakıtlar.....	14
1.6.6. Yakıcı Gazlar.....	15
1.6.7. Dedektörler.....	15

1.6.8. Girişimler.....	15
1.6.9. Kimyasal Girişimler.....	15
1.6.10. Fiziksel Girişimler.....	15
1.6.11. Spektral Girişimler.....	16
1.6.12. İyonlaşma Girişimleri.....	16
1.6.13. Zemin Girişimleri.....	16
1.7. Tayinler.....	16
1.8. Tayin Edilen Ağır Metallerin Çeşitli Özellikleri.....	17
1.8.1. Kurşun.....	17
1.8.2. Kadmiyum.....	18
1.8.3. Krom.....	19
1.8.4. Kobalt.....	19
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	20
2.1. Çapraz Bağlayıcı Polidimetilsiloksan-Makro-Aza Başlatıcının Sentezi.....	20
2.1.1. PDMS-b-PS Blok Kopolimerinin Sentezi.....	21
2.2. Polikaprolakton Dimetakrilat (PCL-DM-1250-2000) Örneklerinin Sentezi.....	20
2.2.1. Stirenin PCL-DM'ler ile Polimerizasyonu ile Poli(stiren-b-PCL) Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Sentezi.....	21
2.3. Polietilenglikol Dimetakrilat (PEG-DM) Örneklerinin Sentezi.....	22
2.3.1. PEG-DM-(400, 600, 1000, 1500, 10000, 35000) Sentezi.....	22
2.4. MIM-1500 Sentezi.....	23
2.5. İyon Değiştirici Reçinelerin Sentezi.....	24
2.5.1. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-400) Blok Kopolimer Sentezi.....	24
2.5.2. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-600) Blok Kopolimer Sentezi.....	24
2.5.3. Farklı Reaksiyon Şartlarında Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-600) Blok Kopolimer Sentezi.....	25
2.5.4. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-1000) Blok Kopolimer Sentezi.....	25
2.5.5. Farklı Reaksiyon Şartlarında Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-1000) Blok Kopolimer Sentezi.....	25
2.5.6. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-1500) Blok Kopolimer Sentezi.....	26
2.5.7. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-10000) Blok Kopolimer Sentezi.....	26

2.5.8. Farklı Reaksiyon Şartlarında Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-35000) Blok Kopolimer Sentezi.....	26
2.5.9. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-1500) Blok Kopolimer Sentezi.....	27
2.6. İyon Değiştirici Reçinelerin Sulfolanması.....	27
2.6.1. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PDMS) (PDMS-b-PS) Monomerlerin Sulfolanması.....	27
2.6.2. PCL-DM-1250,-2000 Sulfolanması.....	28
2.6.3. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-400) Blok Kopolimerinin Sulfolanması.....	28
2.6.4. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-600) Blok Kopolimerinin Sulfolanması.....	29
2.6.5. Farklı Reaksiyon Şartlarında Hazırlanan Çapraz Bağlı Poli(Stiren- b- PEG-DM-600) Blok Kopolimerinin Sulfolanması.....	29
2.6.6. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-1000) Blok Kopolimerinin Sulfolanması.....	29
2.6.7. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-1500) Blok Kopolimerinin Sulfolanması.....	30
2.6.8. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-10000) Blok Kopolimerinin Sulfolanması.....	30
2.6.9. Farklı Reaksiyon Şartlarında Hazırlanan Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM- 35000) Blok Kopolimerinin Sulfolanması.....	30
2.6.10. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-MIM-DM-1500) Blok Kopolimerinin Sulfolanması.....	30
2.7. A.A.S`de Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler.....	31
2.8. Kullanılan Cihazlar.....	31
2.9. Yöntem.....	32
2.9.1. İyon Değiştirici Reçinelerin Şişme Oranlarının Tayini.....	32
2.9.2. İyon Değiştirici Reçinelerin Kapasite Tayini.....	32
2.9.3. İyon Değiştiricilerin İyon Tutma Miktarlarına pH Etkisi Tayini.....	34
2.9.4. İyon Değiştirici Reçinelerin Metal İyon Tutma Kapasiteleri.....	35
2.9.5. Dağılma Katsayısı Tayini.....	35
2.9.6. İyon Değiştirici Reçinelerin Yarışan İyon Değişiminin Tayini.....	35
2.9.7. İyon Değiştirici Reçinelerin Rejenerasyon Oranının Tayini.....	36
2.10. Kalibrasyon Grafikleri.....	38
2.10.1. Kurşun İçin Kalibrasyon Grafiği.....	38
2.10.2. Kobalt İçin Kalibrasyon Grafiği.....	39
2.10.3. Krom İçin Kalibrasyon Grafiği.....	40

2.10.4. Kadmiyum İçin Kalibrasyon Grafiği.....	41
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	93
3.1. Katyon Değiştirici Reçinelerin Yapı Tayini.....	93
3.2. Blok Kopolimerlerin ve Katyon Değiştirici Reçinelerin Şişme Oranlarının (q_v) Tayini.....	94
3.3. İyon Değiştirici Reçinelerin Kapasitelerinin Tayini.....	98
3.4. İyon Değiştirici Reçinelerin pH'nın Fonksiyonu Olarak Metal İyon Tutma Kapasiteleri.....	101
3.4.1. İyon Değiştirici Reçinelerin Metal İyon Tutma Kapasiteleri.....	107
3.5. İyon Değiştirici Reçinelerin Dağılma Katsayılarının (D) Tayini.....	115
3.6. İyon Değiştirici Reçinelerin Yarışan İyon Değişimi.....	121
3.7. İyon değiştirici Reçinelerin Rejenerasyonu.....	126
KAYNAKLAR.....	128
ÖZGEÇMİŞ.....	140

ÖZET

İyon değiştirici gibi davranan sentetik polimerler ile sulu çözeltilerden metal iyonlarının sorpsiyonu üzerine çok sayıda incelemeler yapılmıştır. Polistiren divinilbenzenden türetilen böyle polimerler endüstriyel ve analitik uygulamalarda farklı metal iyonlarının biriktirilmesinde sorblayıcı materyal olarak oldukça faydalıdır. Çalışmalarımızda, çapraz bağlı iyon değiştirici blok kopolimerler elde etmek için çok yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcı divinilbenzen yerine, polidimetilsilokzan-makro-azo inimer (MI-PDMS), polietilenglikol dimetakrilat (PEG-DM) ve polikaprolakton dimetakrilat (PCL-DM) çapraz bağlayıcılarını kullandık. Bu iyon değiştirici reçinelerin iyon değişim özellikleri birkaç farklı şekilde incelenmiştir.

Çapraz bağlı iyon değiştirici reçinelerin su, toluen ve kloroformdaki şişmesi oda sıcaklığında incelendi. R-PDMS-PS (1-5), R-DM-(400-35000), R-MIM-1500, R-S-PS-PMMA ve R-PCL-DM-1250, 2000 iyon değiştirici reçinelerinin iyon değişim kapasitesi volumetrik ve potansiyometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Bu iyon değiştirici reçineler adsorpsiyon/ desorpsiyon incelemelerinde kullanıldı.

Seçilmiş metal iyonları örneğin Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonları için iyon değiştiricilerin adsorpsiyon kapasitesi ve denge derişimi, bu iyonların farklı miktarlarını içeren sulu ortamda (1-30 ppm) ve farklı pH değerlerinden (1-11) incelendi. Bu iyon değiştiricilerin dağılma oranı (D) ve yarışan iyon değişimi, sulu fazdaki metal iyon değişimindeki azalmadan incelendi. Metal iyonlarının desorpsiyonu, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonları için 0.1 M HNO_3 (pH=1) kullanılarak incelendi.

Anahtar Kelimeler : Polistirenpolietilenglikol dimetakrilat, Dağılma oranı, AAS, İyon değiştirici, Adsorpsiyon kapasitesi.

SUMMARY

Investigation of Uptake Properties Heavy Metal Ion of Some Ion-Exchanger Resins

There have been numerous studies on the sorption of metals from aqueous solutions by synthetic polymers as ion exchanger. Such polymers derived from polystyrene and divinyl benzene are potentially useful as sorbent materials for collecting various metal ions in industrial and analytical applications. In our studies, we have used Polydimethylsiloxane macro-azo-initiator (MI-PDMS), polyethyleneglycol dimethylmethacrylate (PEG-DM) and polycaprolacton dimethylmethacrylate (PCL-DM) cross linker monomers instead of divinyl benzene the most widely used as a cross-linked to obtain cross-linked ion exchanger block copolymers. The ion exchange properties of the ion exchanger resins have been investigated from several different view points.

The swelling of cross-linked R-PDMS-b- PS (1-5), R-DM-(400-35000), R-MIM-1500, R-S-MI-1500-PEG-PMMA, R-PCI DM-(1250, 2000) in water, toluen and chloroform were studied in room temperature. The ion exchange capacity of R-PDMS-PS (1-5), R-DM- (400-35000), R-MIM-1500, R-S-PS-PMMA and R-PCL-DM-1250, 2000 ion exchanger resins were investigated by volumetric and potentiometric methods. These ion exchanger resins were used in the adsorption/desorption studies.

Adsorption capacity and the equilibrium concentration of the ion exchangers for the selected metal ions, i.e., Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} were investigated in aqueous media containing different amounts of these ions (1-30 ppm) and different pH values (1-11). Distribution ratio (D) and competitive ion exchange of the exchangers were from a decrease in the metal ion concentration in the aqueous phase. Desorption of metal ions were studied by using 0.1 M HNO_3 (pH = 1.0) for Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} ions.

Key words : Polystyrenepolyethyleneglycol dimethacrylate, Distribution ratio, A.A.S., Adsorption capacity, Ion exchange.

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. AAS’de kullanılan çeşitli alev türleri.....	14
Tablo 2. İyon değiştirici reçine özellikleri.....	32
Tablo 3. İyon değiştirici reçinelerin yarışan iyon değişimi.....	35
Tablo 4. İyon değiştirici reçinelerin rejenerasyon oranları.....	36
Tablo 5. Kurşun için absorbens değerleri.....	37
Tablo 6. Kobalt için absorbens değerleri.....	38
Tablo 7. Krom için absorbens değerleri.....	39
Tablo 8. Kadmiyum için absorbens değerleri.....	40
Tablo 9. R-PDMS-b-PS (1)’in pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	41
Tablo 10. R-PDMS-b-PS (2)’nin pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	42
Tablo 11. R PDMS-b-PS (3)’ün pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	43
Tablo 12. R-PDMS-b-PS (4)’ün pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	44
Tablo 13. R-PDMS-b-PS (5)’in pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi....	45
Tablo 14. R-DM-400’ün pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	46
Tablo 15. R-DM-600 (3saat)’ün pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi..	47
Tablo 16. R-DM-600 (22saat)’ün pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.	48
Tablo 17. R-DM-1000’in pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	49
Tablo 18. R-DM-1500’ün pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	50
Tablo 19. R-DM-10000’in pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	51
Tablo 20. R-DM-35000’in pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	52
Tablo 21. R-MIM-1500’ün pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	53
Tablo 22. R-S-MI-1500 PEG-PMMA’nın pH’nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	54

Tablo 23. R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	55
Tablo 24. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	56
Tablo 25. R-PCL-DM-2000'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	57
Tablo 26. R-PDMS-b-PS (1)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	58
Tablo 27. R-PDMS-b-PS (2)'nin farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	59
Tablo 28. R-PDMS-b-PS (3)'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	60
Tablo 29. R-PDMS-b-PS (4)'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	61
Tablo 30. R-PDMS-b-PS(5)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	62
Tablo 31. R-DM-400'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	63
Tablo 32. R-DM-600(3 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	64
Tablo 33. R-DM-600(22 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	65
Tablo 34. R-DM-1000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	66
Tablo 35. R-DM-1500'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	67
Tablo 36. R-DM-10000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	68
Tablo 37. R-DM-35000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	69
Tablo 38. R-MIM-1500'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	70

Tablo 39. R-S-MI-1500 PEG-PMMA'nın farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	71
Tablo 40. R-PCL DM-1250 (10 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	72
Tablo 41. R-PCL DM-1250 (20 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	73
Tablo 42. R-PCL DM-2000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	74
Tablo 43. R-PDMS-b-PS (1)'in pH'ya karşı logD değerleri.....	75
Tablo 44. R-PDMS-b-PS (2)'nin pH'ya karşı logD değerleri.....	76
Tablo 45. R-PDMS-b-PS (3)'ün pH'ya karşı logD değerleri.....	77
Tablo 46. R-PDMS-b-PS (4)'ün pH'ya karşı logD değerleri.....	78
Tablo 47. R-PDMS-b-PS (5)'in pH'ya karşı logD değerleri.....	79
Tablo 48. R-DM-400'ün pH'ya karşı logD değerleri.....	80
Tablo 49. R-DM-600 (3 saat)'in pH'ya karşı logD değerleri.....	81
Tablo 50. R-DM-600 (22 saat)'in pH'ya karşı logD değerleri.....	82
Tablo 51. R-DM-1000'in pH'ya karşı logD değerleri.....	83
Tablo 52. R-DM-1500'ün pH'ya karşı logD değerleri.....	84
Tablo 53. R-DM-10000'in pH'ya karşı logD değerleri.....	85
Tablo 54. R-DM-35000'in pH'ya karşı logD değerleri.....	86
Tablo 55. R-MIM-1500'ün pH'ya karşı logD değerleri.....	87
Tablo 56. R-S-MI-1500 PEG-PMMA'nın pH'ya karşı logD değerleri.....	88
Tablo 57. R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in pH'ya karşı logD değerleri.....	89
Tablo 58. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in pH'ya karşı logD değerleri.....	90
Tablo 59. R-PCL-DM-2000'in pH'ya karşı logD değerleri.....	91
Tablo 60. İyon değiştirici reçinelerin $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Silikon	3
Şekil 2. Halkalı tetramer.....	3
Şekil 3. Halkalı moleküllerin ilavesi	4
Şekil 4. Polimerizasyonun sonlandırılması.....	4
Şekil 5. Geliştirilmiş polimer örneği.....	6
Şekil 6. Fenilslikon zinciri.....	7
Şekil 7. Karboranlar.....	8
Şekil 8. Karboran kafesleri.....	9
Şekil 9. Polikatenasilan.....	9
Şekil 10. Atomik absorpsiyon cihazı.....	12
Şekil 11. Oyuk katot lamba.....	13
Şekil 12. Numune kabı.....	14
Şekil 13. PDMS-b-PS blok kopolimerinin sentezi.....	20
Şekil 14. PCL-DM-1250, -2000 Sentezi.....	21
Şekil 15. Vinilleme reaksiyon denklemi.....	22
Şekil 16. MIM-1500 sentezinin reaksiyon denklemi.....	23
Şekil 17. Çapraz bağlı polistiren blok kopolimerler sentezi.....	24
Şekil 18. Çapraz bağlı polistiren blok kopolimerlerin sulfolanması.....	28
Şekil 19. Kurşun için kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 20. Kobalt için kalibrasyon grafiği.....	39
Şekil 21. Krom için kalibrasyon grafiği.....	40
Şekil 22. Kadmiyum için kalibrasyon grafiği.....	41
Şekil 23. R-PDMS-b-PS(1)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	42
Şekil 24. R-PDMS-b-PS(2)'nin pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi....	43
Şekil 25. R-PDMS-b-PS (3)'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi....	44
Şekil 26. R-PDMS-b-PS (4)'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi....	45
Şekil 27. Olduğu R-PDMS-b-PS(5)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi	46
Şekil 28. R-DM-400'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	47

Şekil 29. R-DM-600 (3 saat)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi....	48
Şekil 30. R-DM-600 (22 saat)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi..	49
Şekil 31. R-DM-1000'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	50
Şekil 32. R-DM-1500'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	51
Şekil 33. R-DM-10000'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	52
Şekil 34. R-DM-35000'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	53
Şekil 35. R-MIM-1500'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	54
Şekil 36. R-S-MI-1500 PEG-PMMA'nın pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	55
Şekil 37. R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	56
Şekil 38. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	57
Şekil 39. R-PCL-DM-2000'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi.....	58
Şekil 40. R-PDMS-b-PS (1)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	59
Şekil 41. R-PDMS-b-PS (2)'nin farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi... ..	60
Şekil 42. R-PDMS-b-PS (3)'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	61
Şekil 43. R-PDMS-b-PS (4)'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	62
Şekil 44. R-PDMS-b-PS (5)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	63
Şekil 45. R-DM-400'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	64
Şekil 46. R-DM-600 (3 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	65
Şekil 47. R-DM-600 (22 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	66
Şekil 48. R-DM-1000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	67
Şekil 49. R-DM-1500'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	68
Şekil 50. R-DM-10000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	69

Şekil 51. R-DM-35000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal tutma kapasitesi.....	70
Şekil 52. R-MIM-1500'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal tutma kapasitesi.....	71
Şekil 53. R-S-MI-1500 PEG-PMMA'nın farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	72
Şekil 54. R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	73
Şekil 55. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	74
Şekil 56. R-PCL-DM-2000 'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyon tutma kapasitesi.....	75
Şekil 57. R-PDMS-b-PS (1)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	76
Şekil 58. R-PDMS-b-PS (2)'nin logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	77
Şekil 59. R-PDMS-b-PS (3)'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	78
Şekil 60. R-PDMS-b-PS (4)'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	79
Şekil 61. R-PDMS-b-PS (5)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	80
Şekil 62. R-DM-400'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	81
Şekil 63. R-DM-600 (3 saat)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	82
Şekil 64. R-DM-600 (22 saat)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	83
Şekil 65. R-DM-1000'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	84
Şekil 66. R-DM-1500'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	85
Şekil 67. R-DM-10000'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	86
Şekil 68. R-DM-35000'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	87
Şekil 69. R-MIM-1500'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	88
Şekil 70. R-S-MI-1500 PEG-PMMA'nın logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	89
Şekil 71. R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki.....	90
Şekil 72. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki	91
Şekil 73. R-PCL-DM-2000'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki	92
Ek Şekil 1. R-PDMS-b-PS (1-5)'in IR Spektrumu.....	134
Ek Şekil 2. R-PDMS-b-PS (1-5) İyon Değiştirici Reçinelerinin IR Spektrumu.....	135
Ek Şekil 3. R-DM-(400-35000)'in IR Spektrumu.....	136
Ek Şekil 4. R-DM-(400-35000) İyon Değiştirici Reçinelerinin IR Spektrumu.....	137

Ek Şekil 5. R-PCL-DM-(1250-2000)'in IR Spektrumu.....	138
Ek Şekil 6. R-PCL-DM-(1250-2000) İyon Değiştirici Reçinelerinin IR Spektrumu.....	139



SEMBOLLER DİZİNİ

Å	: Angström
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
D	: Dağılma katsayısı
N	: Normalite
g	: Gram
IR	: İnfrared
L	: Litre
meg	: Miliekivalent gram
meq	: Miliekivalent
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
M	: Molarite
N	: Normalite
pH	: Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
ppm	:mg/L
q _v	: İyon değıştirici reçinelerin şişme oranı
rpm	: Dakikadaki dönme hızı
PEG	: Polietilenglikol
ACPC	: 4,4 ^l -azobis-4-siyanopentanoilklörür
ACPA	: 4,4 ^l -azobis-4-siyanopentanoikasit
AIBN	: Azobisizobutironitril

1. GENEL BİLGİLER

1.1. GİRİŞ

İyon değiştiriciler, yapılarına bağlı olan “bağlı iyonlar” ile bunlara eşdeğer yüklü “karşı iyonlar” içeren maddelerdir. Bunlar üzerlerindeki “karşı iyonları” çözeltideki iyonlarla tersinir olarak değiştirirler. Bu değişim esnasında, iyon değiştiricinin yapısının değişmemesi, iyon değişimi yönteminin en belirgin özelliğidir. İyon değişimi yöntemi, analitik kimyada, endüstriyel kimyada, fizikokimyada düşük konsantrasyonlarda veya endüstriyel ölçülerde olan, benzer özellik gösteren maddelerin ayrılmasında etkin ve genel bir yöntemdir. İyon değişimi yöntemi, düşük tenörlü cevherlerin, tükenmiş reaktör yakıt elemanlarının ayrılmasında başarıyla kullanılmaktadır. İyon değişimi, sert sudan endüstriyel su eldesinde, suyun deiyonizasyonunda, kimyasal sentezlerde, tıbbi araştırmalarda, gıda teknolojisinde, tarımda, evre kirliliğine neden olan maddelerin ayrılmasında çok önemli uygulamaları olan bir yöntemdir. Bir kaç istisna dışında iyon değişimi yöntemini en başarılı kılan etken, iyon değiştirici maddelerin tekrar tekrar kullanılmasına imkn sağlamasıdır.

İyon değişimi yönteminin kimyanın her dalında kullanılması, iyon değiştirici maddeler üzerine çok sayıda çalışmaların yapılmasına neden olmuştur[1]. İyon değiştiricilerin gelişiminde en önemli olaylardan biri, Adams ve Holmes’in 1935 yılında iyon değişimi özelliklerine sahip sentetik reçineleri bulmasıdır. Daha sonraki yıllarda iyon değiştirici reçinelerin üretimiyle ilgili çalışmalar, spesifik iyon değişimi özelliği gösteren reçineler konusunda olmuştur. Gözeneklerin büyüklüğü ve tanecik boyutu polimerizasyon şartlarının değiştirilmesiyle denetlenmiştir. Fiziksel ve kimyasal kararlılıklar iyileştirilmiş olup bunların bir sonucu olarak, inorganik iyon değiştiriciler yerlerini hemen hemen tamamıyla sentetik organik iyon değiştirici reçinelere bırakmıştır[2].

1940 yılından beri, çok değişik tipteki reçinelerin yapılmasına paralel olarak, iyon değiştiriciler, suyun sertliğinin giderilmesi dışında, başka alanlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar arasında yüksek basınç trbınlerinde buhar eldesinde kullanılan deiyonize suyun eldesi, nükleer yakıt endüstrisinde önemli olan cevherlerde, yüzde bir

oranında bulunan uranyumun asit ekstraksiyonundan sonra saflaştırılması ve kimyasal reaktiflere karşı benzer özellik gösteren lantanit ve aktinitlerin ayrılması gösterilebilir.

1.2. Polimerik Maddeler

Monomer denilen çok sayıda küçük molekülün birbirleriyle kimyasal olarak bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı makro moleküllere polimerik maddeler denir. Polimer moleküllerini oluşturan ve kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Bugün teknoloji için önemli olan polimerlere “doğal” ve “sentetik” olmak üzere iki şekilde rastlanır. Polimerik maddeler; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak sınıflandırılırlar. Son yıllarda çapraz bağlı polimerlerle ilgili çalışmalar giderek önem kazanmaktadır[3,4].

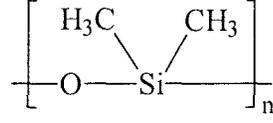
Polimerlerde sınıflandırma şu şekillerde yapılır :

1. Molekül ağırlığına göre,
2. Doğada bulunuşuna göre,
3. Sentez ediliş şekline göre,
4. Organik veya inorganik olmalarına göre,
5. Sentezleme reaksiyonlarına göre,
6. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre,
7. Isıya karşı gösterdiği davranışa göre,
8. Zincir yapısına göre[5].

1.3. Silikon Polimerleri [Poli(organosiloksanlar)]

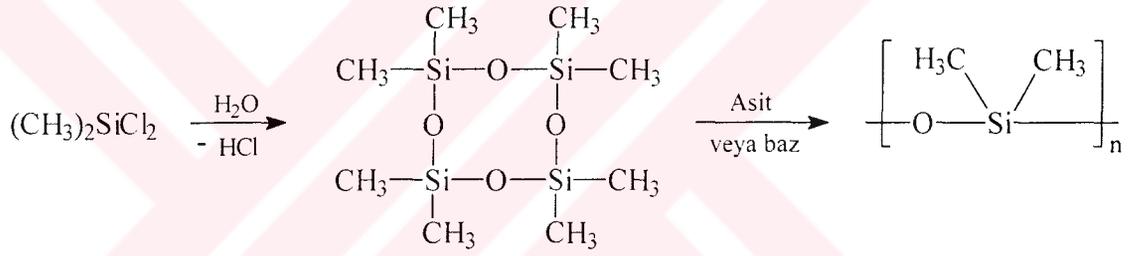
1.3.1. Sentezleri

İnorganik polimer çalışmalarının amaçlarından biri mineral kararlılığına sahip aynı zamanda camdan daha esnek polimerlerin sentezlenmesidir. Cam ve benzeri polimerlerin rijitliği esas olarak yan grupların mevcudiyetine bağlıdır. Bu yüklü yan grupların yüksüz gruplarla yer değiştirmesinin zincirin esnekliğini arttırdığı düşünülmüştür. Bu fikir silikon polimerlerinin önemini artırmıştır. En yaygın kullanılan silikon her bir silikona iki metil ve bir oksijen atomunun bağlı olduğu poli(dimetilsiloksan)dır [6].



Şekil 1. Silikon

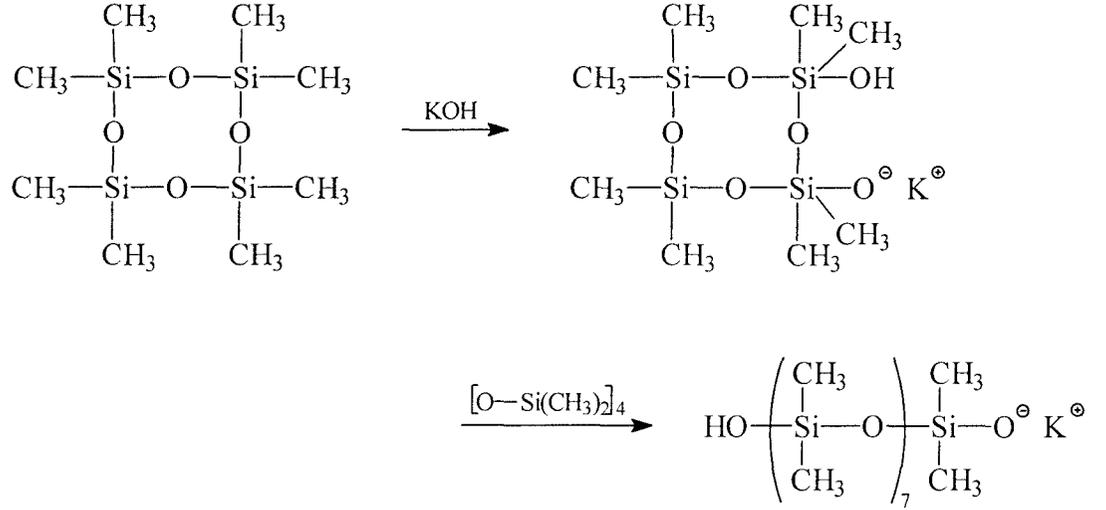
Polisiloksanlar, polimerik kükürt ve bir çok diğer kovalent inorganik polimer gibi bir düşük molekül ağırlıklı halkalı analogun polimerizasyonu ile oluşturulur. Bu durumda başlangıç materyali oktametilsiklotetrasiloksandır. Bu da dimetildiklorosilanın aşağıdaki gibi kendi kendine hidrolizi ile elde edilir. Halkalı tetramer yağimsı bir maddedir.



Şekil 2. Halkalı tetramer

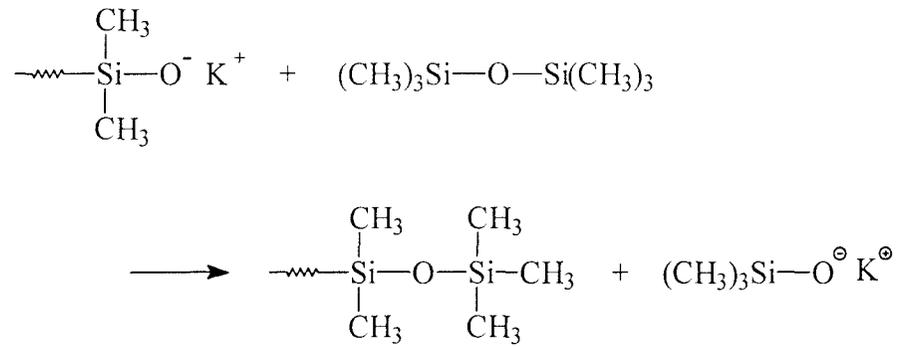
Halkalı tetramer eser miktarda asit veya baz ilavesiyle 100°C nin üzerine ısıtıldığında yüksek viskoziteye sahip bir sıvı veya reçineye dönüşmek üzere polimerleşir. Polimerin molekül ağırlığı 2×10^6 ya kadar çıkabilir. Bu durum zincir başına 25.000'in üzerinde tekrarlanan silikon-oksijen birimlerine karşılık gelir. Silikon kauçuğu serbest-radikal işlemi ile zincirler çapraz bağlanarak oluşan polimerdir[7]. Silikon yağı daha düşük molekül ağırlıklı dimetilsiloksan polimerlerini veya dolgu maddesi olarak silika içerir.

Siloksan polimerizasyonun mekanizması iyonik bir işlemin sonucudur. Alkali metal hidroksitleri ya da alkoksidler gibi bazik katalizörler silikon-oksijen iskelet zincirini doğrusal türler vermek üzere parçalarlar. Bu doğrusal türler zincirin yayılma mevkileri olarak fonksiyon gösterirler. Halkalı moleküllerin ilavesi $-\text{O}^-\text{K}^+$ iyonik bağı ile meydana gelir. Bu mekanizma aşağıda gösterildiği gibidir:



Şekil 3. Halkalı moleküllerin ilâvesi

Daha düşük ve daha yüksek katalizör konsantrasyonu ortalama bir zincir uzunluğu oluşturacaktır. Pratikte genellikle zincir uzunluğunu azaltmak ve polimerizasyonu sonlandırma reaktifi ilavesiyle zincir kararlılığını sağlamak için her ikisi de gereklidir. En yaygın olarak kullanılan sonlandırıcı heksametildisiloksan $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ dır. Çoğalan bir silikon zinciri bu maddeyle reaksiyona girerek bir ucu sonlanmış polimeri ve yeni bir katalizör molekülü meydana getirir. Bu durum aşağıda gösterilmiştir:



Şekil 4. Polimerizasyonun sonlandırılması

Böylece bu reaksiyon hem polimer zincirinin sonunu kapama işlemi ve hem de ilave edilen heksametildisiloksan miktarı ile oluşan polimer zincir uzunluğunun ters orantılı olduğu bir zincir transfer basamağı olarak fonksiyon görür.

Hidrojenklorür gibi asidik reaktifli katalizlenme çok iyi anlaşılammıştır. Bununla beraber asidin silikon-oksijen bağı kırarak polimerizasyonu başlattığı tahmin edilmektedir. Sonunda asit veya bazın kullanılmasına bakılmaksızın halkalı ve polimerik homologların benzer bir karışımı elde edilir.

Çoğu silikon polimerlerinin esasını dimetilsiloksan yapısının oluşturmasına rağmen diğer yan gruplar da katılabilir. Bu yan gruplar vinil, etil, trifloropropil, p-siyanoetil, fenil ve bifenil gruplarını içerir. Bu özel grupların moleküle dahil edilmesi yağ direncini, dayanıklılığını ve sertliğini, alev almasını ya da polimerin dayanıklılığını düzenler. Ortak yan grupların dahil edilmesi iki yöntemden biri ile yapılabilir. Birincisi: İki veya daha farklı yan grup içeren siklotetrasiloksanların PhMeSiCl_2 ve Me_2SiCl_2 gibi iki farklı klorosilanın ön hidrolizi ile sentezlenebilmesidir. İkincisi: iki veya daha farklı sikloksanın kopolimerizasyonu yapılabilmesidir. Örneğin $(\text{O-SiPh}_2)_3$ ya da $(\text{O-SiMePh})_4$ ile kopolimerleştirilebilir. Böyle trimerler polimer oluşturmak üzere hızlıca reaksiyona girmelerine rağmen oluşan polimerler genellikle halkalı tetramer reaksiyon ürünleri vermek üzere depolimerize olurlar.

1.3.2. Poli(organosiloksanlar)'ın Özellikleri

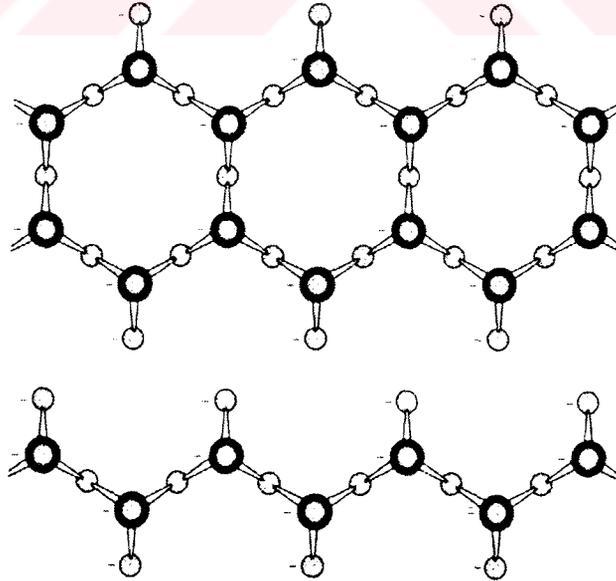
Dimetilsiloksan yüksek polimerlerinin en şaşırtıcı tarafları çok geniş bir sıcaklık aralığının üzerinde esnek ve elastik oluşlarıdır. Camsı geçiş sıcaklığı $-130\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Silikon kauçuğunun elastiklik sıcaklık aralığı -30 ya da $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ' den $250\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadardır. Daha düşük sıcaklık hemen kristallenmenin başlamasına sebep olur. Kütle polimerlerinin esnekliği iskelet bağlarının bükülmeye karşı dayanıklılığının bir kanıtıdır. Gerçekten organosiloksan polimerleri bilinen en esnek makromoleküller arasındadır. Bunların yüksek bükülme kabiliyeti yan grupların yüklerinin olmayışı ve yan grupların her bir iskelet atomunun yerine diğer bir iskelet atomuna bağlanmış olmasıyla ilgilidir. Onlar bu sayede bir çok organik polimerden farklıdır. Böylece zincirin dönmesi engellendiğinden yan grupların birbirleriyle etkileşme imkanı azalmıştır. Silikon zincirinin aşırı esnekliği oksijen için silikon kauçuğunun yüksek geçirgenliğinin olmasına sebep olur. Bu sayede silikon kauçuk filmleri dalma amaçlı suni solungaç araçlarında sudaki çözülmüş oksijeni ekstrakte etmek üzere kullanılır.

Poli(organosiloksanlar) suyu çekmezler. Bu özelliklerinden dolayı araba boyamalarında, pişirme amaçlı koruma malzemelerinde ve biyomedikal araçlarda kullanılır. Örneğin suni kalp kapağı ve deneysel kalp bypass pompaları genellikle silikon kauçuğundan imal edilir. Çünkü bu polimer kanın pıhtılaşması ya da dokuların tahriş edilmesi bakımından diğer çoğu organik polimere göre daha az eğilim gösterir.

1.3.3. Organosiloksan Seri Basamaklı Polimerler

İnorganik zincirli polimerlerin geliştirilmesinin nedenlerinden biri yüksek sıcaklıklarda organik polimere göre daha kararlı olmalarıdır. Poli(organosiloksanlar) 200 °C'ye kadarki sıcaklıklarda oksidasyona kesinlikle dayanıklı olmalarına rağmen 250 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda siloksan zincirleri halkalar oluşturmak üzere kırılır ve polimer avantajlı özelliklerini kaybeder. Bunların depolimerizasyonu polimerik kükürtünkine benzer.

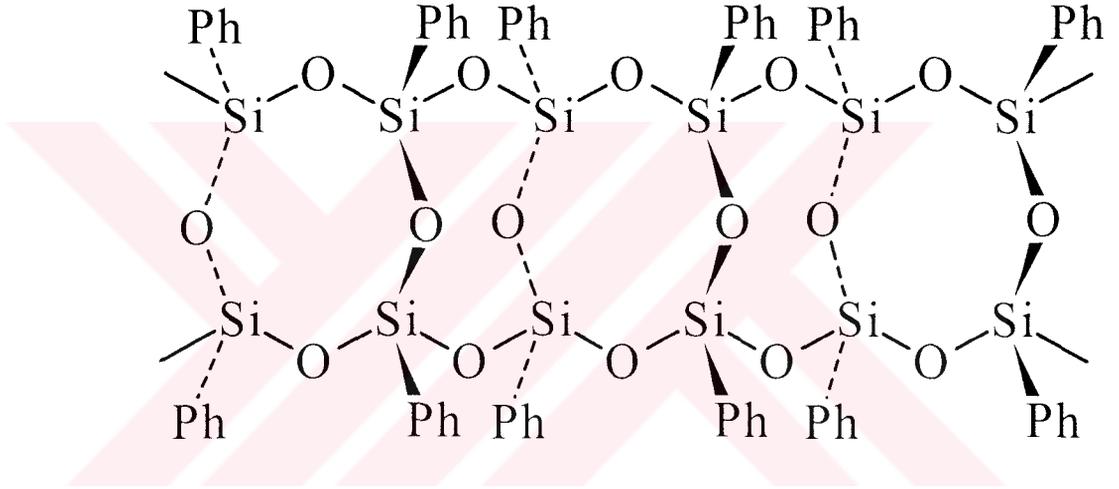
Bu problemin çözümü için amfiboller ya da çift zincirli silikatlara benzeyen polimerler geliştirilmiştir.



Şekil 5. Geliştirilmiş polimer örneği

Böyle polimerlerin noniyonik analogları ilk defa feniltriklorosilan ($C_6H_5SiCl_3$)'in hidrolizi ile yüklü yan oksijen atomlarının yerine fenil gruplarının gelmesiyle yapıldı. Sonuçta oluşan malzeme silikon seri basamaklı polimerler yada poli(fenilsekvisiloksanlar) olarak isimlendirildi.

Doğal olarak çift zincirli yapı zincirdeki silikon-oksijen bağının hareket kabiliyetini azaltır ve polimerler yüksek sıcaklıkta eriyen elastomerik olmayan maddelerdir. Bununla birlikte organik çözücülerde çözündüklerinde viskoz çözeltiler oluştururlar. Aynı şekilde çok az miktarda çözücü ilavesiyle şişen silikon seri basamaklı polimerleri $300^\circ C$ 'ye kadar kararlılıklarını korurlar.

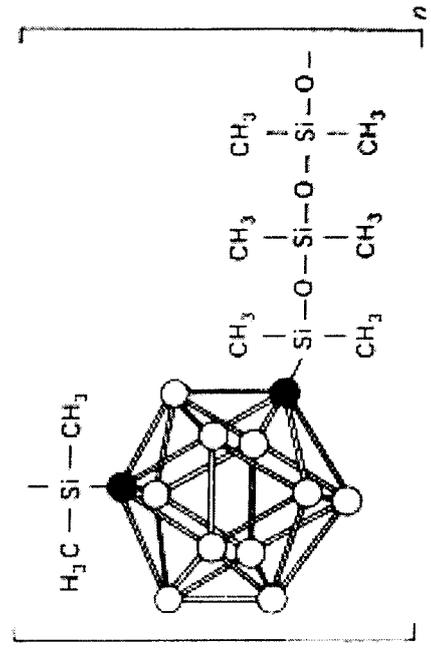
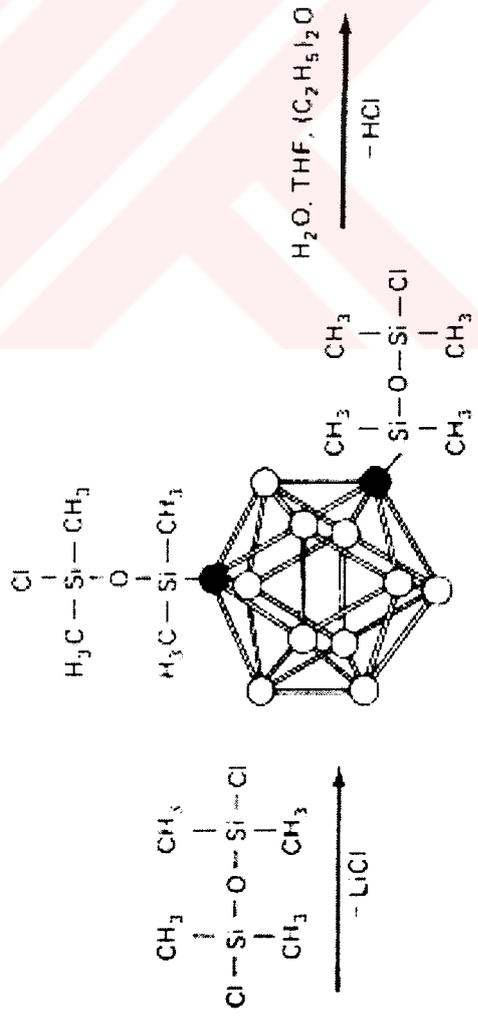
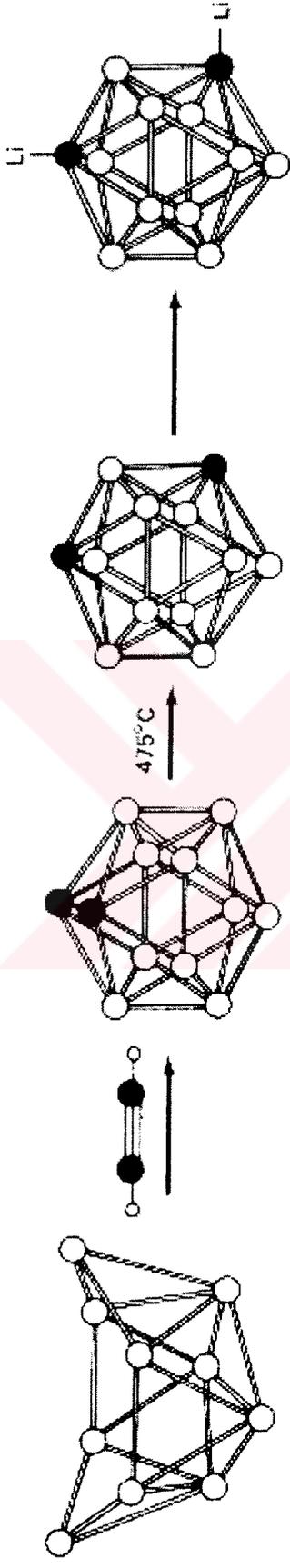


Şekil 6. Fenilsilikon zinciri

1.3.4. Silikon-Karboran Polimerleri

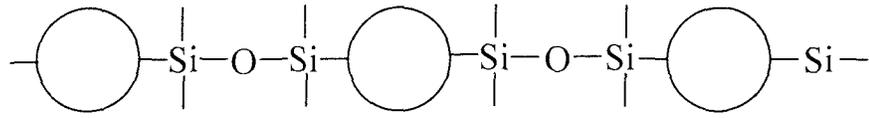
Organosiloksan polimerlerinin termal kararsızlığa sahip olmaları bu tür polimerlerin bazı yüksek verimli uygulamalarında kullanılmalarını sınırlandırmıştır. Bu sebeple poli(organosiloksanlar)'ın zincir esnekliğini kaybettirmeden termal kararlılığını artıracak çalışmalar geliştirildi. Karboranların yüksek termal kararlılığının kullanıldığı bir yöntem bulundu.

Karboranlar bor ve karbon atomları yapısını içeren kafes tipi moleküllerdir. Meta-karboranlar bu sınıf bileşiklere birer örnektir. Burada her bir bor ve karbon atomu birer hidrojen atomu taşır.



Şekil 7. Karboranlar (Açık daireler bor, siyah daireler karbon atomlarını temsil eder)

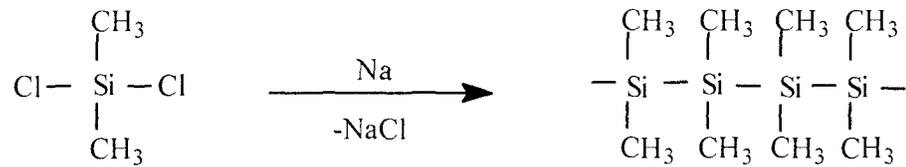
Karboranlar elektron kanalları olduklarından eşsiz bir kararlılığa sahiptirler. Diğer bir deyimle bağ yapan karboranlar bütün kafes üzerinde serbest hareket edebilen elektronlar gibidirler. Sonuç olarak bir karboran kafesi kaidesine bağlanmış komşu birimleri kararlı hale getirebilir. Örneğin bir silikon zinciri bağlandığında tüm molekül kararlı hale gelir. Bu durumdan faydalanılarak bir veya daha fazla siloksan biriminin bağlandığı karboran kafesleri içeren polimerler geliştirildi (Şekil 8). Böyle malzemeler deksil polimerleri olarak isimlendirilmiştir. Bunların sentezi de Şekil 7’de gösterilmiştir.



Şekil 8. Karboran kafesleri

1.3.5. Polikatenasilanlar

Yeni bir silikon içeren polimer sınıfı zincirinde sadece silikon atomları içeren polikatenasilan bileşikleridir. Genel yapıları Şekil 9’da gösterilmiştir. Böyle polimerler diorganodiklorosilan üzerine bir alkali metalinin etkisi ile sentezlenir.



Şekil 9. Polikatenasilan

Tipik olarak en çok $(\text{SiR}_2)_6$ gibi halkalı oligomerler oluşturulur. Bunların pirolizi daha yüksek oligomerlerin ve silikon-karbit polimerlerinin oluşumuna yol açar. Bu bileşiklerin yapısı geniş bir elektron delokalizasyonuna sahip olduğundan elektriksel özellikleri oldukça ilginçtir[8].

1.4. İyon Değiştirici Türleri

İyon değişim yönteminin kimyanın her dalında kullanılması, iyon değiştirici maddeler üzerine çok sayıda çalışmanın yapılmasına neden olmuştur. İyon değiştirici olarak, ilk kez inorganik maddeler kullanıldı. Ancak bu tür maddeler, yerlerini sentetik iyon değiştirici reğinelerle bıraktılar. Sentetik iyon değiştirici reçineler, özellikleri denetlenebilen maddeler olduğundan en çok kullanılan iyon değiştiricilerdir. Ancak sentetik inorganik iyon değiştiriciler de bazı mekanik, termal ve kimyasal özellikleri bakımından büyük öneme sahiptirler. Sıvı iyon değiştiriciler, teknolojiye oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Redoks iyon değiştiriciler, sınırlı kullanım alanı olan maddelerdir [9-13].

İyon değiştirici reçineler polimerik matriks, fonksiyonlu grup ve yapı gibi özelliklere bağlı olarak sınıflandırılmaktadır.

1.4.1. Sülfon Grupları İçeren Kuvvetli Asit Katyon Değiştiriciler

Bu katyon değiştirici reçineler fonksiyonel grup olarak sülfonik asit gruplarını içerirler. Çapraz bağlı stiren divinil benzen matriksli iyon değiştiriciler, çok kullanılan katyon değiştiricilerdir. Çünkü bu iyon değiştiriciler endüstriyel önemi olan deiyonize suyun eldesinde kullanılmaktadır. $-SO_3^-$ grupları katyon değiştirme özelliği kazandırır ve bu grup benzen halkasına p- pozisyonunda girer. Aynı halkaya ikinci bir $-SO_3^-$ grubu sokmak sterik engellerden dolayı imkansızdır. Bu iyon değiştiriciler, bağlı iyon olarak $-SO_3^-$ gruplarını, karşı iyon olarak H^+ iyonlarını içerirler.

1.5. İyon Değiştiricilerde Kapasite

Bir iyon değiştiricinin karşı iyonlarından kantitatif olarak ne kadarının değişebileceğini belirlediğinden; kapasite iyon değiştirici için en önemli özelliktir. Bir gram kuru iyon değiştirici reçinenin yüzeyinde adsorplanmış bulunan karşı iyonların meq değerine iyon değiştirici reçinenin kapasitesi denir. Uygulamada önemli olan reçinelerde değişebilen karşı iyonların miktarıdır. Seyreltik bir çözeltilde, iyon değiştirici tarafından tutulan iyonlara eşdeğer miktarda iyonlar çözeltiliye geçer. Ticari iyon değiştirici reçinelerin kapasiteleri 2 ile 10 meq/g arasında değişmektedir. İyon değiştiriciler fonksiyonlu

gruplarına göre anyon değiştiriciler, kation değiştiriciler ve amfoterik değiştiriciler olarak sınıflandırılabilirler. Fonksiyonlu gruplarının asit ve baz oluşuna göre, iyon değiştirici reçineler kuvvetli ve zayıf asit, kuvvetli ve zayıf baz iyon değiştirici olarak sınıflandırılmaktadır. Kuvvetli asit ve kuvvetli baz iyon değiştiriciler, divinil benzenle çapraz bağlanmış, polistiren matriksine bağlı iyon olarak sülfö gruplarını içeren reçinelerdir. Zayıf asit reçineleri fonksiyonlu grup olarak fenolik ve karboksilik asit türevlerini, zayıf baz reçineleri ise primer, sekonder veya tersiyer amin gruplarını içermektedirler. Her tip reçine farklı uygulamalara imkan sağlamaktadır[14].

1.6. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromağnetik ışınları absorplaması esasına dayanan spektrokopiye atomik absorpsiyon spektroskopisi denir. Genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınları absorplanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin, görünür, ultraviyole ve infrared spektroskopilerinden farkı numune almada, spektrumların görünüşünde ve kullanılan cihazlardadır. Yapılan literatür çalışmalarında AAS cihazının teorisi hakkında geniş bilgi sağlanmıştır [15-17].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile bir elementin analizini yapmak için önce o elementin nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, sonra da bir kaynaktan gelen elektromağnetik ışın demetinin önüne dağılması gerekir. Bu işlem ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içerisine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor hale getirilmesiyle yapılır. Yapılan literatür çalışmalarında AAS ile ağır metal tayininde bir çok değişik yöntem kullanıldığı görülmüştür [18-22].

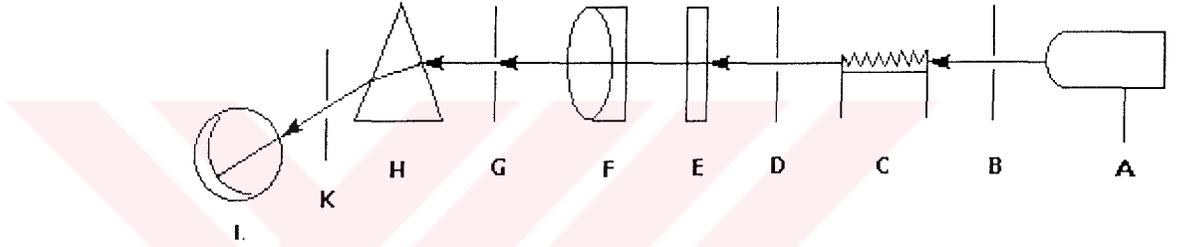
1.6.1. Alev veya Ark Sıcaklığında Meydana Gelen Olaylar

Yüksek sıcaklıkta numunenin suyu (çözücü) buharlaşır ve numune kuru hale gelir. Kuruyan bu numune içindeki tuzlar, gaz molekülleri haline dönüşür. Gaz haline dönüşen tuz molekülleri, ayrışarak serbest elementer atomları verirler. Alev içerisindeki serbest element atomlarından bir kısmı uyarma sıcaklığına kadar ısınır. Gaz halinde ve gaz halinde

uyarılmış olan atomlarla alev içerisinde bulunan başka atomlar veya radikaller arasında çeşitli reaksiyonlar olur ve yeni gaz moleküller türer [23].

1.6.2. Atomik Absorpsiyon Cihazı

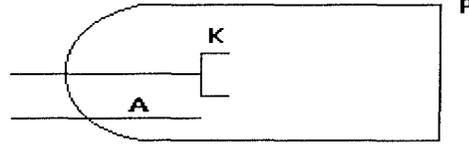
Bu cihaz ışın kaynağı, numune kabı, monokromatör, dedektör ve indikatör olmak üzere başlıca beş kısımdan oluşur. Işın kaynağı olarak, çukur katod veya bir boşalma lambası kullanılır. Atomik Absorpsiyon cihazı şematik olarak Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10. Atomik absorpsiyon cihazı

A oyuk katot lambasından gelen ışınlar B yarığından bir demet halinde numune buharlarını ihtiva eden C atomizer ve beğine gelir. Burada, demet ışınlarının önemli bir kısmı absorbe edilir. Absorbsiyon bek alevindeki tayini yapılacak maddenin konsantrasyonuyla orantılı olarak artar. Bek alevinde absorplanıp emisyonla uğratılan ışın demeti uzayın her yönüne dağıtılır. Bunlardan pek az bir kısmı D yarığından geçtikten sonra tayini yapılacak elementin yaydığı veya A dan çıkan ışınlardan başka ışınları absorbe eden E filtresinden geçirilir. Bu ışınlar F mercek takımında bir araya toplanır ve G yarığından H monokromatörüne düşürülür. Işın demeti monokromatörde dalga boylarına göre ayrılan bu ışınlar K yarığından L dedektörüne veya fotoğraf filmine düşürülür ve şiddetleri kaydedilir.

Işın kaynağı olarak genellikle oyuk katotlu lambalar kullanılır. Lambanın K katodu ve A anodu volframdan yapılmıştır. Katodun ucundaki oyuk, ya tayini yapılan maddeden yapılmıştır veya o maddeyle kaplanmıştır.



Şekil 11. Oyuk katot lamba

Lambanın içindeki 1-2 mm Hg'de helyum veya argon bulunur. Katodun tam karşısındaki kısım (P) kuvarstan yapılmış bir penceredir.

Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında lambadaki gaz atomları katoda doğru oldukça büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katoddaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazlarla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradan da temel hale geçerler. Bunun sonucu olarak katodun yapılmış yada kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır. Bazı lambalarda katot üzerine bir kaç element birden kaplanmıştır. Bu sayede bir kaç element aynı lamba ile tayin edilir.

1.6.3. Işın Kaynakları

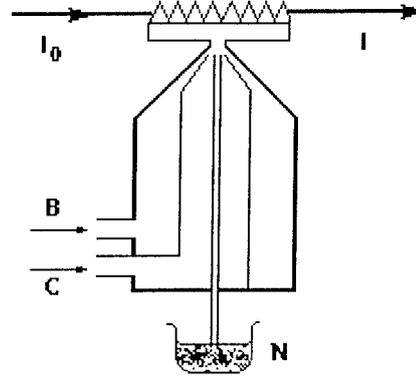
Oyuk katotlu lambalar şekil itibarı ile silindirik yapıda olduklarından gaz haline geçen element atomları tekrar katot üzerinde toplanır ve böylece lambanın kullanma süresi artar. Bu lambalarda gereğinden fazla potansiyel kullanılırsa gaz halinde oldukça fazla metal atomu oluşur. Bunlardan büyük bir kısmı uyarılmış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışınları absorbe ederler ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

Gaz boşalma lambaları genellikle kolay buhar haline geçen metaller için kullanılır. Bu lambaların içerisinde gaz olarak metal atomları bulunur. Bu lambalar alkali metaller ve civa için kullanılır.

1.6.4. Numune Kabı

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde çözelti için alev veya yüksek sıcaklıktaki bir ortam numune kabı olarak kullanılabilir. Diğer bir deyimle numune, yüksek sıcaklıktaki bir ortamda bulunur. En çok kullanılan ortam asetilen oksijen alevi ortamıdır. Numune çok ince bir sis halinde bu alev üzerine püskürtülür.

Bek alevi, I_0 ve I alevden geçmeden ve geçtikten sonraki ışın şiddetleri B yakıt, C yakıcı gaz, N numunedir.



Şekil 12. Numune kabı

1.6.5. Yakıtlar

Asetilen, hidrojen, propan, butan ve doğal gazlar atomik absorpsiyon spektroskopisinde yakıt olarak kullanılır. AAS'de kullanılan çeşitli alev türleri Tablo 1'de verilmiştir [24].

Tablo 1. AAS'de kullanılan çeşitli alev türleri

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık, °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Asetilen	Diazotoksit (N_2O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

1.6.6. Yakıcı Gazlar

Oksijen, diazotmonoksit, hava ve oksijen + hava yakıcı gaz olarak atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılırlar. Asetilenle diazotmonoksit karışımı yüksek sıcaklıkta alev oluşturmada kullanılır. Asetilen hava karışımında, dayanıklı oksitler veren alkali metaller tayin edilir [25].

1.6.7. Dedektörler

Fotoçoğaltıcı dedektörler kullanılır.

1.6.8. Girişimler

Bir elementin tayini esnasında diğer elementlerin bu tayini etkilemesine girişim denir. Girişim, tayin sonucunu artırıcı veya azaltıcı yönde olabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, spektral, iyonlaşma ve zemin olmak üzere beş kısma ayrılırlar.

1.6.9. Kimyasal Girişimler

Bir analizci numunesinde analizi yapılacak elementin dışında kalanlara matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Meydana gelen bu yeni madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde eksik bulunur. Kimyasal girişimler, katyon ve anyon girişimleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

1.6.10. Fiziksel Girişimler

Analizi yapılacak maddenin ve standardın, akıcılıklarının, sisleşme oranlarının ve yoğunluklarının farklı olmasından kaynaklanan girişimlerdir.

1.6.11. Spektral Girişimler

Analizi yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka elementin rezonans çizgisiyle çakışması veya bir başka maddenin verdiği spektral bandın altında kalması olarak iki kısma ayrılır. İkinci tip girişime birinciye nazaran daha çok rastlanır.

1.6.12. İyonlaşma Girişimleri

Bu tür girişimler, analizi yapılacak maddenin iyonlaşmasından ileri gelir.

1.6.13. Zemin Girişimleri

Bu girişimin iki sebebi vardır. Bunlardan biri, çalışma ortamında bazı maddelerin moleküllerden oluşan bir perde meydana getirmeleri ve perdenin kaynaktan gelen ışık demetini absorplaması, diğeri ise çalışma sıcaklığında karbon fırından kopan parçacıkların veya oluşan dumanın kaynaktan gelen ışık demetini dağıtmasıdır. Böylece yapay bir absorpsiyon ortaya çıkar.

1.7. Tayinler

Atomik absorpsiyon cihazıyla litrede 0.1 miligram dolaylarında konsantrasyonlar çok az bir hatayla tayin edilebilir[26]. Bu hassasiyete ulaşabilmek için şu şartlar sağlanmalıdır :

1. Kullanılan yakıt ve yakıcının cinsi,
2. Kullanılan yakıtın yakıcıya oranı,
3. Bek alevinin şekli,
4. Ortamda bulunan anyon ve katyonların cinsi ve konsantrasyonları,
5. Işın demetinin alev içinden geçtiği yolun yeri ve uzunluğu,
6. Numunenin alev içine püskürtülmesi,
7. Çözelti viskozitesinin değişik olması [27].

1.8. Tayin Edilen Ağır Metallerin Çeşitli Özellikleri

1.8.1. Kurşun

Kurşun doğada birçok minerallerle birlikte bulunur. Kurşun büyük ölçüde akümülatör yapımında, boya ve kablo endüstrisinde kullanılır. Atmosferin her tarafında ve besinlerde kurşuna rastlamak mümkündür. Bitkiler topraktan fazla miktarda kurşun almazlar [28]. Buna rağmen kirlilik yoluyla topraktaki kurşun miktarı artmaktadır. Bu olayın ana kaynağı hava kirliliğidir. Özellikle son yıllarda en yaygın kurşun kirliliği motorlu taşıtların eksoz gazlarından kaynaklanmaktadır. Bitkilerdeki kurşun kirlenmesi atmosferdeki kurşun miktarı, yola olan mesafe, trafik yoğunluğu ve esen rüzgarların yönü gibi faktörler tarafından etkilenmektedir. Trafik dışında kurşun kirliliği kaynakları fabrikalar, atık maddelerin yakılması ve kömürün yanmasıdır. Bu nedenle sanayileşmiş bölgelerde kurşun miktarları daha yüksek olmaktadır.

Kurşun kimyasal özelliğinden dolayı deriden ve direk tenneffüs yoluyla rahatlıkla vücuda geçebilir. Böyle zehirlenmeler yaygın olmayıp kurşun üretiminin yapıldığı tesislerde görülür. Benzin içerisinde organik kurşun bileşiği olmasına rağmen, eksoz zehirlenmelerindeki kurşun inorganiktir. İnorganik kurşun bileşikleri vücuda genellikle solunum ve sindirim yollarıyla girer. Sindirim sistemine giren kurşunun ancak % 5-10'u kana karışır. Buna karşılık solunum yoluyla alınan kurşunun % 30-40'ı kana karışır. Kan dolaşımına giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikir, bir kısmı da idrarla dışarı atılır. Bu olay kurşunun yumuşak dokularda birikmesini önler.

Kurşun, hemoglobinin hemin sentezlemesini önler ve kansızlığa neden olur. Kurşun zehirlenmesine uğrayan vücutta alyuvarların sentezi azaldığı gibi mevcut olanlarında biyolojik ömrü kısalır. Kurşun benzer şekilde böbrek enzimlerini de inhibe eder zehirlenmelere neden olur. Bu tür elementlere toksik metal veya ağır metal adı verilir[29].

Yapılan araştırmalarda bir insanın kanındaki kurşun seviyesi ile çalıştığı çevrenin kurşun konsantrasyonu arasında doğrudan ilişki olduğu tesbit edilmiştir. Sigara içen bir insanın kanındaki kurşun miktarı genellikle içmeyene oranla daha yüksektir. Genel olarak motorlu araçlar tarafından kullanılan kapalı alanlardaki kurşun miktarı açık alanlara oranla çok daha yüksektir [30].

Yapılan çalışmalarda kurşun varlığı, zihinsel özürlerin ve davranış bozukluklarının en büyük nedenlerinden biri olduğu belirtilmektedir [31]. Belirli miktarların altında toksik

olmayan ve vücut için gerekli olan bazı elementler, fazla miktarda veya uzun süre alınmaları halinde toksik etki göstermektedirler [32].

1.8.2. Kadmiyum

Kadmiyum doğada saf olarak bulunmaz. Çoğunlukla çinko ve diğer metallerle birlikte maden filizleri halinde bulunur. Genelde çinko, kurşun ve bakır eldesinde yan ürün olarak elde edilir. Kadmiyum genellikle plastik ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bu meslek çalışanlarında bir meslek hastalığı olarak kadmiyum arazları eskiden beri bilinmektedir. Bunun yanı sıra ziraatta kullanılan bazı gübreler bol miktarda kadmiyum içermektedir [33].

Organizmaya solunum ve gıda yolu ile alınan kadmiyumun solunum yoluyla alınma oranı daha fazladır. Hayvansal gıdalardan olan karaciğer ve böbrekler kadmiyum bakımından oldukça zengindir. Dünya sağlık teşkilatı haftalık kadmiyum alım miktarını 0.4-0.5 mg'a kadar normal kabul etmektedir [34]. Kadmiyumla kaplı eşyalardan vücuda alınan kadmiyumun mide rahatsızlıklarına sebep olduğu belirlenmiştir. Bronşit, anemi ve böbrek taşı kadmiyumun sebep olduğu rahatsızlıklardan bazılarıdır. İnsanlardaki kadmiyumun yarılanma ömrü 16-33 yıl olarak belirlenmiş ve esas birikim yerlerinin böbrekler ve karaciğer olduğu gösterilmiştir [35]. Alkali akümülatör üreten fabrikalarda ve bakır-kadmiyum alaşımı yapan dökümhanelerde çalışanlarda sürekli kadmiyum buharlarına maruz kalma sonucu akciğerler hasar görür. Yüksek tansiyona sahip kişilerde, kandaki kadmiyum oranının yüksek olduğu yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Sigara içen kişilerde sigara sayısı kadar mikro gram kadmiyum oranı artmaktadır [36].

Eser elementler grubuna dahil edebileceğimiz toksik metallerin gıdalarda doğal olarak bulunan veya çevreden bulaşan miktarları hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır [37-41].

Endüstri ve teknolojinin gelişimine paralel olarak gerekli önlemler alınmazsa toksik elementlerin çevredeki birikimlerinin giderek artacağı bilinmektedir [42]. Son yıllarda analiz yöntemlerinin gelişmesine paralel olarak eser elementlerle, bunların canlı organizmaya etkileri konusundaki çalışmalar giderek artmaktadır [43-47].

1.8.3. Krom

Kromun en bilinen ve krom eldesinde kullanılan minerali kromittir ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). Denizli, Fethiye, Bursa ve Sivas gibi anadolunun birçok bölgesinde bulunur. Ayrıca krokoid (PrCrO_4) adlı minerali de vardır.

Endüstride krom en çok demir ile birlikte ferrokrom türü alaşımlar olarak kullanıldığı için kromit minerallerinin indirgenmesi sonucu % 60-70 kromlu demir (ferrokrom) ele geçer.

Krom uygun koşullarda hava ve suya dayanıklıdır. Bu nedenle kromla kaplanan eşyalar çok kullanışlıdır. Krom (II) tuzları inert bir atmosferde kararlıdır ve havada krom (III) tuzlarına yükseltgenirler.

Krom saf halde kullanılmayan bir metaldir. Çeliklerin bileşimine girer. Dış etkilere karşı olduğu kadar sertlik özelliği olduğu için aşınmaya da dayanıklıdır. Bu yüzden krom koruyucu kaplamada da kullanılmaktadır. Krom tuzlarının bazıları ise dericilikte ve tekstil üretiminde kullanılmaktadır [48].

1.8.4. Kobalt

Doğada minerali az bulunan bir element olan kobaltın en bilinen minerali smaltin (CoAs_2) ve kobaltın (CoAsS) dir. Bunlardan başka nikel ve bakır cevherlerinde az oranda kobalt bulunmaktadır [49].

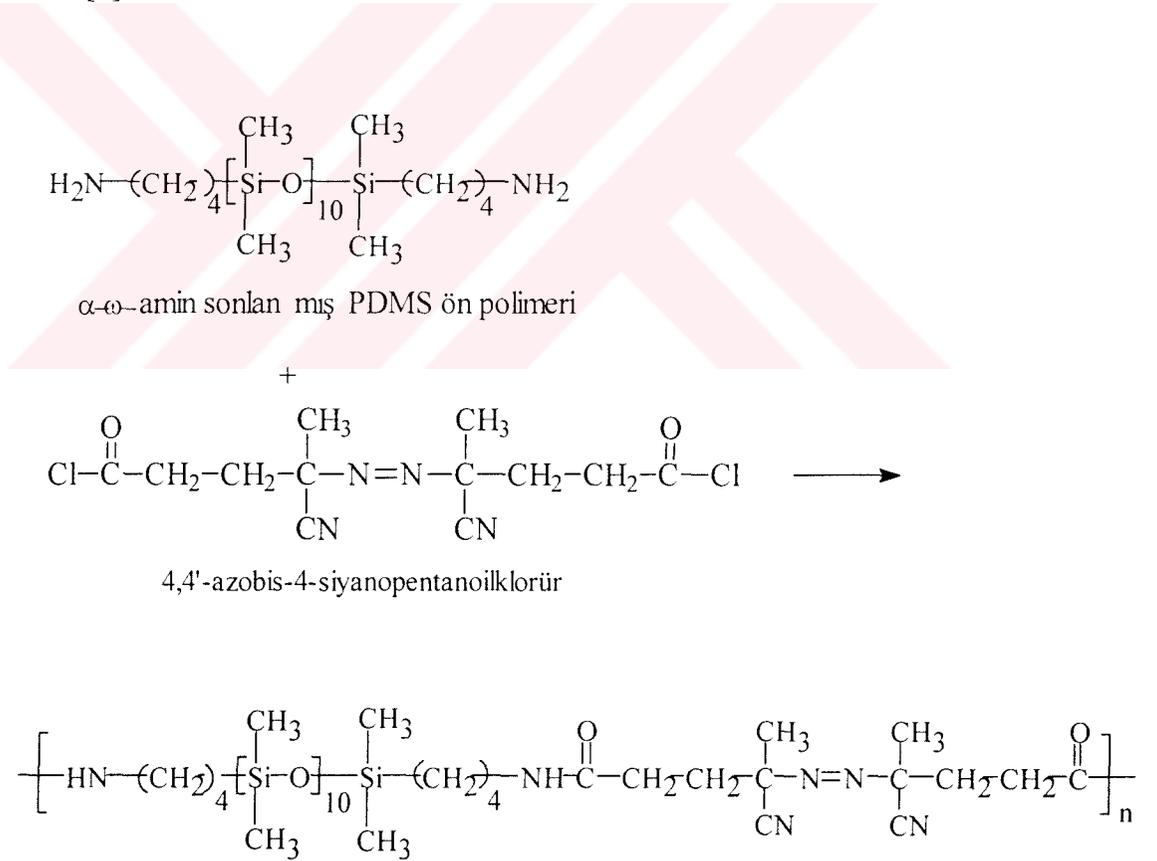
Toz halinde kobalt kolay yükseltgenen bir elementtir. Kobalt, elektrolitik yoldan kaplama işlerinde kullanılır. Çünkü verdiği tabaka hem parlak, hem de dayanıklıdır. Alaşım halinde kullanılması için demir, krom, molibden ve volfram ile özel çelikler oluşturulur. Bu çelikler hızlı çalışan torna ve kesme kalemlerinin yapımında işe yarar. Bu alaşımlar kolayca yükseltgenmezler. Kobalt alaşımı, dişçilikte modern protez yapımında kullanılır.

AAS ile kobalt, hava asetilen karışımı alevde 0.01 ppm hassasiyetinde ölçülebilmektedir [50]. Kobalt fizyolojik faaliyetlerin devamı için gerekli olan eser elementlerdendir [51]. Analiz tekniği açısından eser element, her hengi bir ortamda elementin ppm mertebesinde veya daha düşük oranda bulunması haline denir[52]. Yaptığımız literatür çalışmalarında AAS ile eser element analizlerine oldukça çok rastlanmıştır [53, 54].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Çapraz Bağlayıcı Polidimetilsiloksan-Makro-Aza Başlatıcının Sentezi

20 mmol ACPC nin 50 mL karbondioksitdeki çözeltisi, 40 mmol α - ω -amin sonlanmış PDMS ön polimeri ve 30 mL %10'luk NaOH çözeltisine ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında çalkalandı. Çözeltiyi tuzlardan ve ürünü ACPA'dan arındırmak için 3 kere suyla yıkandı. Organik faz sodyumsulfat ile bir gece 0°C de kurutuldu. Çözücüsü uçuruldu. Viskoz sıvı vakum altında kurutuldu. Reaksiyon mekanizması Şekil 13'de verildi[7].



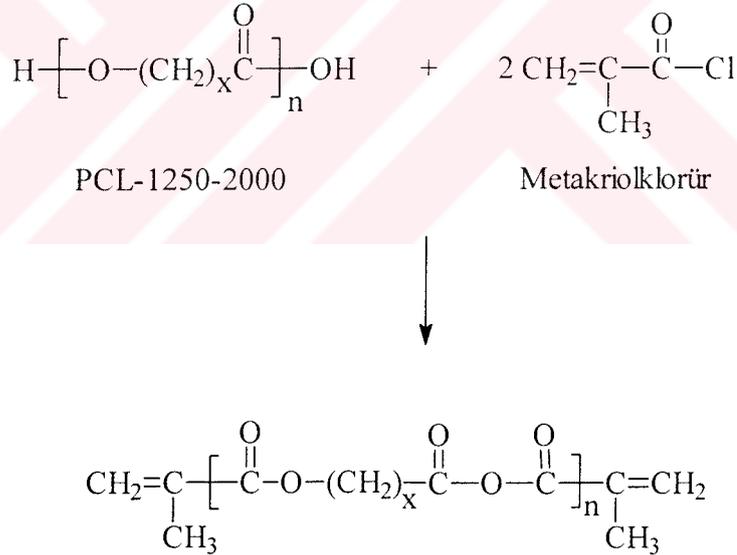
Şekil 13. Çapraz Bağlayıcı Polidimetilsiloksan-Makro-Aza Başlatıcı

2.1.1. PDMS-b-PS Blok Kopolimerinin Sentezi

Bir miktar stiren ve makro başlatıcı MI-PDMS bir tüp içerisinde birleştirildi. Tüp içerisinde N_2 gazı geçirildi. Küçük bir magnet konulan tüp $60-70\text{ }^\circ\text{C}$ de 24 saat yağ banyosunda tutuldu. Sonra tüp içeriği kloroformda çözüldü ve metanolde çöktürüldü. Kopolimerik örnek vakumda oda sıcaklığında 48 saat kurutuldu[7].

2.2. Polikaprolakton Dimetakrilat (PCL-DM-1250, -2000) Örneklerinin Sentezi

40 mmol PCL-1250, 2 mg hidrokinon, 8.5 mL trietilamin ve 50 mL $C_2H_4Cl_2$ oda sıcaklığında karıştırıldı. 88 mmol metakriloyl klorür'ün 10 mL $C_2H_4Cl_2$ deki çözeltisi oda sıcaklığında bu çözeltiliye eklendi. 3 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen ürün süzülme ve petrol eteri ile çöktürüldü. PCL-DM-1250 açık kahverengi katı halde elde edildi. Reaksiyon mekanizması Şekil 14'de verildi[58].



Şekil 14. PCL-DM-1250, -2000 Sentezi

2.2.1. Stirenin PCL-DM'ler ile Polimerizasyonu ile Poli(stiren-b-PCL) Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Sentezi

250 mL üç boyunlu balonda bir mekanik karıştırıcı ve kondansatör ile 0.05 g jelatin, 0.768 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g AIBN ve 90 mL deiyonize su $80\text{ }^\circ\text{C}$ de N_2 atmosferinde 3

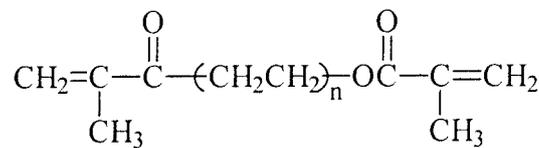
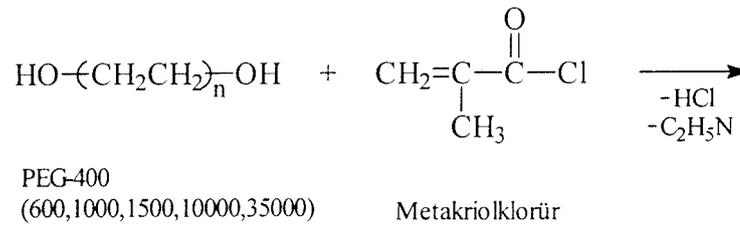
saat tutuldu. Daha sonra 91.2 mmol stiren ve 1.0 mmol PCL-DM-1250 ve -2000 bu çözeltiye damla damla ilave edildi. 10 saat karıştırıldıktan sonra polimerleşen balon içeriği soğuk suya döküldü ve 24 saat dondurucuda saklandı. Daha sonra bu karışım süzüldü ve metanolle, deiyonize suyla yıkandı ve vakumda kurutuldu.

2.3. Polietilenglikol Dimetakrilat (PEG-DM) Örneklerinin Sentezi

Polietilenglikol dimetakrilat örnekleri literatüre uygun olarak aşağıda bahsedildiği şekilde sentezlendi[55]. PEG-DM-400, 600 ve diğerlerindeki rakamlar PEG'lerin mol kütlelerini göstermektedir.

2.3.1. PEG-DM-(400, 600, 1000, 1500, 10000, 35000) Sentezi

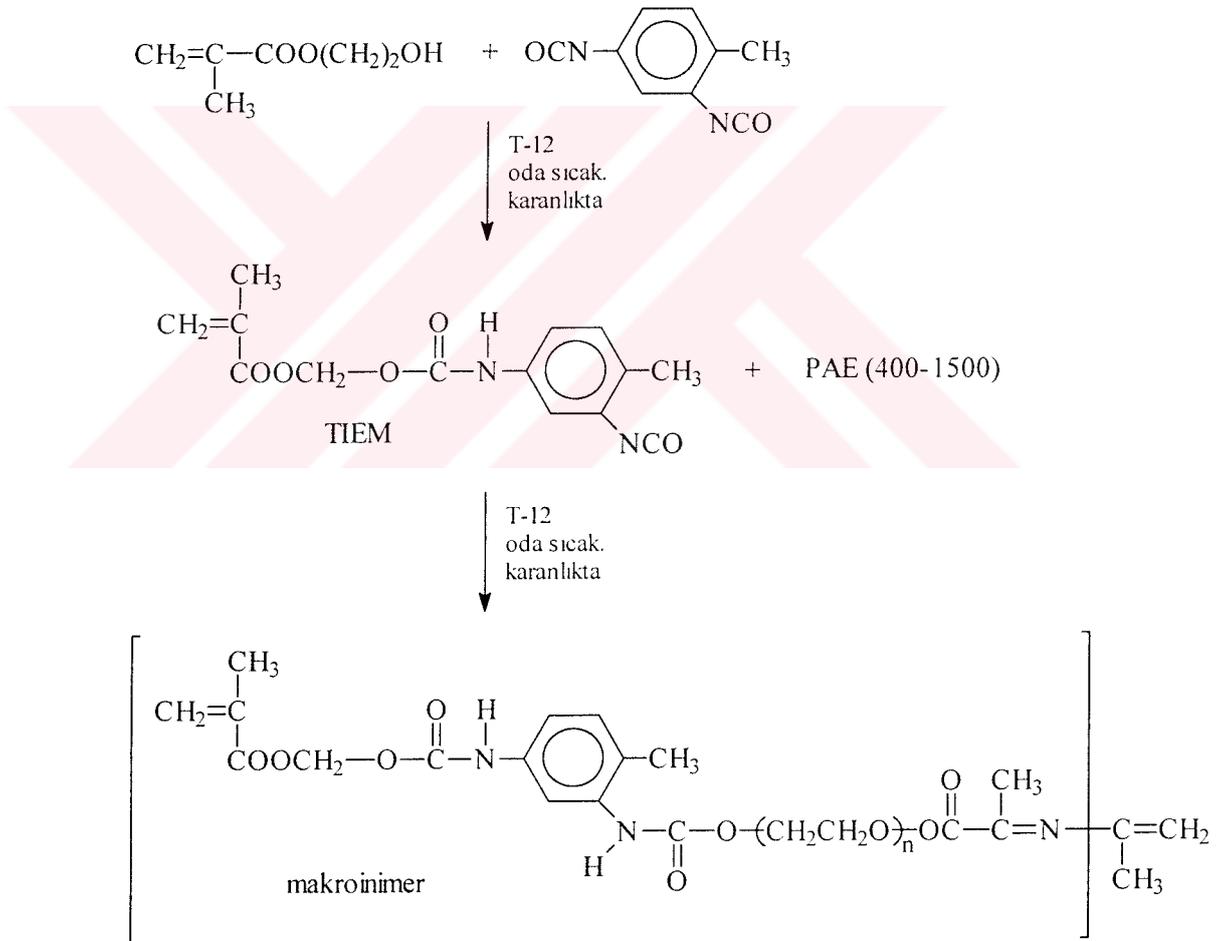
0.04 mol PEG(400, 600, 1000, 1500, 10000, 35000), 300 mL'lik bir balona konuldu ve üzerine 50 mL $C_2H_4Cl_2$ ilave edilerek çözüldü. Balona 1-2 mg hidrokinoon ile 8.5 mL piridin ilave edildi. 15-20 mL $C_2H_4Cl_2$ 'de çözülmüş 8.5 mL metakriolklorür, balona karıştırılarak ve soğutulularak yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon ilerledikçe balonda bulanma ve ısınma olduğu görüldü. Bir gece buz dolabında bekletildikten sonra süzüldü. Çözücü rotary evaporatörden uçuruldu. Çözelti üzerine 300 mL $CHCl_3$ ilâve edildikten sonra doymuş $NaHCO_3$ çözeltisi ile hafifçe çalkalanarak yıkandı. Susuz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Vinilleme reaksiyon denklemi aşağıdadır.



Şekil 15. Vinilleme reaksiyon denklemi

2.4. MIM-1500 Sentezi

300 mL'lik şilifli bir balona 0.01 mol TDI (Toluen diizosiyanat)'nın 50 mL CHCl_3 'deki çözeltisi konuldu ve üzerine 0.01 mol hidroksietilmetakrilat(HEMA)'nın 50 mL CHCl_3 deki çözeltisi ilave edildi. Bu çözeltinin içerisinde iki dakika N_2 gazı geçirildi. Reaksiyon içeriği karanlıkta beş saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı süzüldü. Çözücü rotary evaporatör ile yarı yarıya uçuruldu ve karışım dietileter-petroleteri karışımından çöktürüldü. Makroinimer tekrar kloroformda çözüldü, petroleterinde çöktürüldü ve iki saat vakumlu etüvde kurutuldu. Reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.

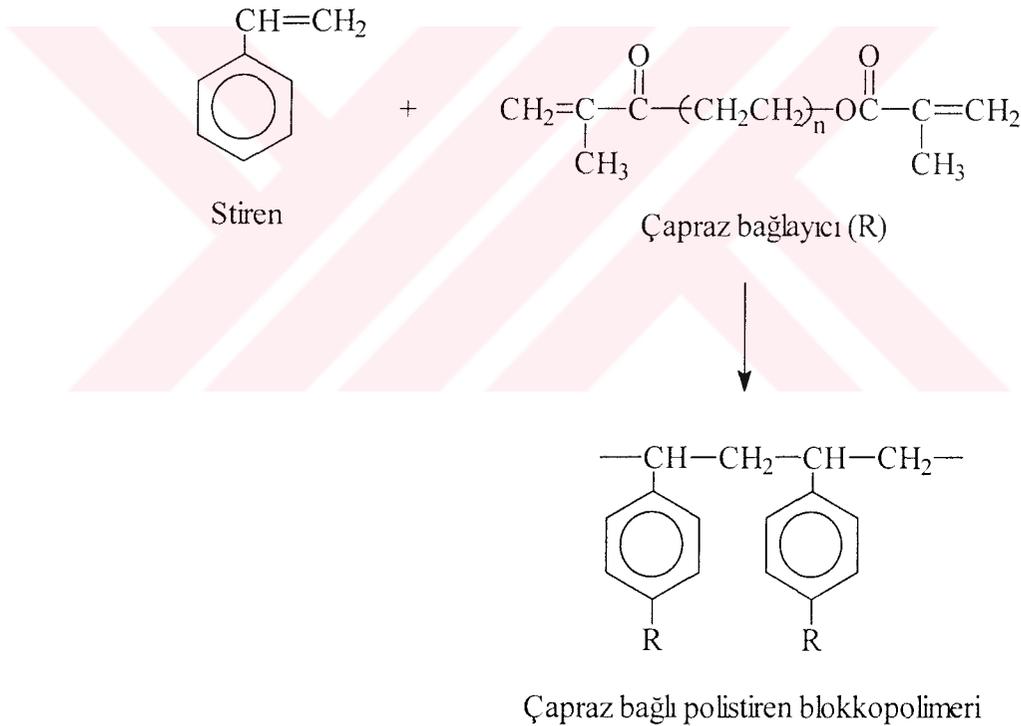


Şekil 16. MIM-1500 sentezinin reaksiyon denklemi

2.5. İyon Değiştirici Reçinelerin Sentezi

2.5.1. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-400) Blok Kopolimer Sentezi

0.26 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1g jelatin 80 °C de 25 mL deiyonize suda; jelatin çözünene kadar karıştırıldı. Bu karışıma, iki farklı damlatma hunisindeki 12 mL stirende çözünen 0.2 g AIBN (azobisisobutironitril) ve 3.14 mL PEG-DM-400 aynı anda damla damla ilave edildi. Reaksiyonun başlangıcında oluşan sarı küresel tanecikler, reaksiyon kabının dibine çöktü. Reaksiyona 3 saat devam edildi. Elde edilen tanecik, kütle karışımı soğuk suya döküldü, süzüldü. Metanolle ve deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen polimerik madde benzen, karbontetraklorür, kloroform, metanol, sikloheksanda çözünmedi.



Şekil 17. Çapraz bağlı polistiren blokkopolimer sentezi

2.5.2. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-600) Blok Kopolimer Sentezi

Üç boyunlu balona , 0.05 g jelatin, 0.768 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 90 mL deiyonize su konuldu, oda sıcaklığında, N_2 atmosferinde 45 dakika karıştırıldı. Sıcaklık 80 °C ye çıkarıldı. 0.05 g AIBN ilave edildi. iki farklı damlatma hunisindeki 87.4 mmol stiren ile

0.90 mmol PEG-DM-600 aynı anda damla damla ilave edildi. Reaksiyona 3 saat devam edildi. Elde edilen tanecikler buzlu suya döküldü. Buz dolabında bir gece bekletildi, süzüldü, metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.5.3. Farklı Reaksiyon Şartlarında Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-600) Blok Kopolimer Sentezi

Üç boyunlu balona , 0.768 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g jelatin ve 90 mL deiyonize su konuldu, oda sıcaklığında, N_2 atmosferinde 45 dakika karıştırıldı. Sıcaklık 65°C ye çıkarıldı. 0.05 g AIBN ilave edildi. Bu karışıma iki farklı damlatma hunisindeki 87.4 mmol stiren ile 0.90 mmol PEG-DM-600 aynı anda damla damla ilave edildi. Reaksiyon N_2 atmosferinde 65°C de 20 saat, sıcaklık 80°C ye yükselttilerek 2 saat daha sürdürüldü. Reaksiyon sonunda irili, ufaklı kütleler oluştu. Yukarıdaki bölümlerde yapılan saflaştırma ve çözücülerde çözünme işlemleri aynen tekrarlandı[56]. Elde edilen tanecikler buzlu suya döküldü. Buz dolabında bir gece bekletildi, süzüldü, metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.5.4. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-1000) Blok Kopolimer Sentezi

Üç boyunlu balona , 1 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g jelatin, 0.2 g AIBN, 50 mL deiyonize suda N_2 atmosferinde 80°C de karıştırıldı. Çözeltiye 15 mL stiren ve 2.042 g PEG-DM-1000 iki farklı damlatma hunisinden aynı anda damla damla ilave edildi. 3 saat sonra küresel taneciklerin oluşumu gözlemlendi.

Reaksiyon karışımı soğuk suya döküldü. Bir gece buz dolabında bekletildi; süzüldü, metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.5.5. Farklı Reaksiyon Şartlarında Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-1000) Blok Kopolimer Sentezi

Üç boyunlu balona , 0.768g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g jelatin, 0.05 g AIBN, 90 mL deiyonize suda N_2 atmosferinde 45 dakika karıştırıldı. Sıcaklık 65°C ye çıkarıldı. Çözeltiye 10.5 mL stiren ve 2.0242 g PEG-DM-1000 iki farklı damlatma hunisinden aynı

anda damla damla ilave edildi. 5 saat sonra viskoz çözültiden katı hafif sarı bir kütle oluştu. Elde edilen tanecikler buzlu suya döküldü. Buz dolabında bir gece bekletildi, süzüldü, metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen polimerik madde benzen, kloroform, karbontetraklorür, sikloheksan, metanolde çözünmedi[56].

2.5.6. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-1500) Blok Kopolimer Sentezi

0.5 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.51 g jelatin, 0.5 g AIBN, 50 mL deiyonize su üç boyunlu balona konuldu. 80°C de N_2 atmosferinde karıştırıldı. Bu karışıma, iki farklı damlatma hunisindeki 10 mL stiren, 0.6787 g PEG-DM-1500 aynı anda damla damla ilave edildi. 3 saat devam ettirilen reaksiyon sonucunda tanecikli yapı elde edildi. Soğuk suya döküldü. Bir gece bekletildi, süzüldü. Metanolla ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.5.7. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-10000) Blok Kopolimer Sentezi

0.768 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g jelatin ve 90 mL deiyonize su üç boyunlu balona konuldu. Bu karışıma, iki farklı damlatma hunisindeki 87.4 mmol stiren ve 0.90 mmol PEG-DM-10000 aynı anda damla damla ilave edildi. Reaksiyon 65°C de N_2 atmosferinde karıştırıldı. 20 saat devam ettirilen reaksiyon sonucunda sıcaklık 80°C ye çıkarılarak 2 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen irili ufaklı tanecikler buzlu suya döküldü. Bir gece buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanolla ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen beyaz kütleler benzen, kloroform, toluen, karbontetraklorür, metanol, aseton, dikloroetanda çözünmedi[56].

2.5.8. Farklı Reaksiyon Şartlarında Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-35000) Blok Kopolimer Sentezi

0.768 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.05 g jelatin ve 90 mL deiyonize su üç boyunlu balona konuldu. Oda sıcaklığında, N_2 atmosferinde, 45 dakika karıştırıldı. Sıcaklık 65°C ye çıkarıldı ve 0.05 g AIBN ilave edildi. İki farklı damlatma hunisindeki 87.4 mmol stiren ve 0.90 mmol PEG-DM-35000 aynı anda damla damla ilave edildi. Reaksiyon bitene kadar

N₂ gazı sabit bir hızla reaksiyon ortamından geçirildi. Reaksiyona 65 °C de 20 saat, sıcaklığı 80 °C ye çıkarılarak 2 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen irili ufaklı tanecikler buzlu suya döküldü. Bir gece buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanolla ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen beyaz kütleler benzen, kloroform, toluen, karbontetraklorür, metanol, aseton, dikloroetanda çözünmedi[56].

2.5.9. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PEG-DM-1500) Blok Kopolimer Sentezi

0.1 g AIBN, 6 mL stirende karıştırıldı ve bir damlatma hunisine aktarıldı. 25mL deiyonize su içerisine 0.05 g jelatin, 0.01 g CaHPO₄·2H₂O ilave edildi ve 80°C de jelatin çözünene kadar iyice karıştırıldı. Bu çözeltiye 1.4238 g MIM-1500 katıldı ve damlatma hunisinden AIBN + stiren çözeltisi damla damla ilave edildi. Karıştırma hızı 250 rpm idi. 80 °C de buharlaşma olduğu için, ilk hacmi muhafaza etmek için reaksiyon kabına sıcaklığı 80 °C olan deiyonize su ilave edildi. Başlangıçta yuvarlaklar halinde üstte oluşan damlalar, daha sonra tanecikler halinde beherin altına doğru çökmeye başladı. Reaksiyon 3.5 saat sonra durduruldu. Üzerine soğuk su ilave edildi. Bir gece bekletildi, süzüldü ve yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6. İyon Değiştirici Reçinelerin Sulfolanması

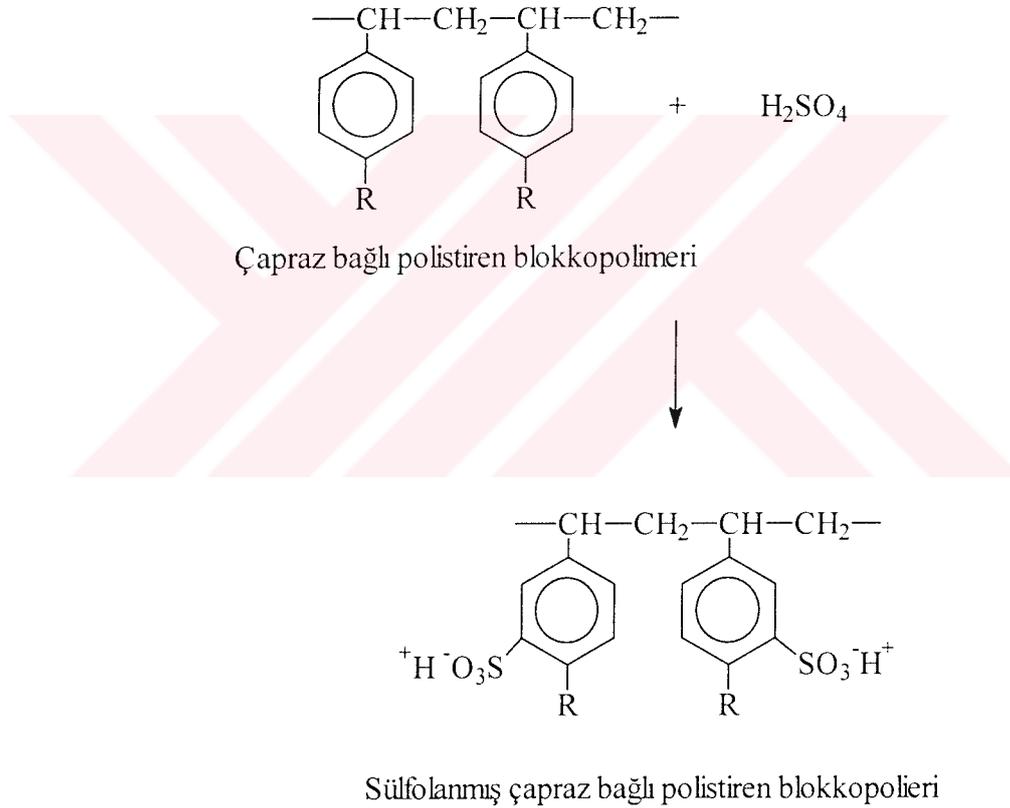
2.6.1. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-PDMS) (PDMS-b-PS) Monomerlerin Sulfolanması

Polimer, 1,2-dikloroetanda 50°C'de şişirildi. Asetanhidrit ilave edildi. Karışıma 50 mL H₂SO₄ damla damla ilave edildi. Renk sarı kahverengi iken 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon metanol ile sonlandırıldı. Yoğunlaşan kahverengi katı, kaynar su içeren behere boşaltıldı. 15 dakika daha ısıtılıp süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı; 60°C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6.2. PCL-DM-1250,-2000 Sulfolanması

13 g P₂O₅, 5 mL konsantre H₂SO₄ ile karıştırılır. 5 g çapraz bağlı poli(stiren-b-PCL) blok kopolimerin 40 mL sikloheksandaki çözeltisi ile 1 saat 40 °C de riflaks edildi. Süspansiyona soğuk su katıldı. Oluşan ürün süzülür metanol ve su ile yıkandı. Vakum altında kurutuldu.

2.6.3. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-400) Blok Kopolimerinin Sulfolanması



Şekil 18. Çapraz bağlı polistiren blokkopolimerlerinin sulfolanma reaksiyonu

1.3 g P₂O₅, 5 mL H₂SO₄ de, kapaklı bir cam balonda karıştırılarak çözüldü. PEG-DM-400 ile çapraz bağlanmış polistiren polimerinden 3 g alınarak 4 mL sikloheksanda 40°C de şişirildi. Üç boyunlu balondaki PEG-DM-400 ile çapraz bağlanmış polistiren polimer karışımına H₂SO₄ deki P₂O₅ çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyona geri soğutucu altında, 40°C de 1 saat devam edildi. Sulfolanmış çapraz bağlı polistiren buzlu

suya döküldü, buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6.4. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-600) Blok Kopolimerinin Sulfolanması

5 g PEG-DM-600 ile çapraz bağlı polistiren polimeri 40°C de 40 mL sikloheksanda şişirildi. Bu karışıma 50 mL H₂SO₄ de çözülmüş 13 g P₂O₅ damla damla ilave edildi. Reaksiyona geri soğutucu altında 1 saat devam edildi. Sulfolanmış çapraz bağlı polistiren buzlu suya döküldü, buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6.5. Farklı Reaksiyon Şartlarında Hazırlanan Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-600) Blok Kopolimerinin Sulfolanması

5 g PEG-DM-600 ile çapraz bağlı polistiren polimeri 40°C de 40 mL sikloheksanda şişirildi. Bu karışıma 50 mL H₂SO₄ de çözülmüş 13 g P₂O₅ damla damla ilave edildi. Reaksiyona geri soğutucu altında 1 saat devam edildi. Sulfolanmış çapraz bağlı polistiren buzlu suya döküldü, buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6.6. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-1000) Blok Kopolimerinin Sulfolanması

4.1 g tanecikli PEG-DM-600 ile çapraz bağlı polistiren polimeri 40 mL sikloheksanda şişirildi. Bu karışıma 50 mL H₂SO₄ de çözülmüş 13 g P₂O₅ damla damla ilave edildi. Reaksiyona 40°C de geri soğutucu altında 1 saat devam edildi. Sulfolanmış çapraz bağlı polistiren buzlu suya döküldü, buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6.7. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-1500) Blok Kopolimerinin Sulfolanması

PEG-DM-1500 ile çapraz bağlı polistiren polimerinden 5.2921 g alınarak 40°C de 40 mL sikloheksanda Şişirildi. Bu karışıma 50 mL H₂SO₄ de çözölmüş 13 g P₂O₅ damla damla ilave edildi. Reaksiyona geri soğutucu altında 1 saat devam edildi. Sülfolanmış apraz bağlı polistiren buzlu suya döküldü, buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6.8. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-10000) Blok Kopolimerinin Sulfolanması

PEG-DM-10000 ile çapraz bağlı polistiren polimerinden 4.8691 g alınarak 40°C de 40 mL sikloheksanda Şişirildi. Bu karışıma 50 mL H₂SO₄ de çözölmüş 13 g P₂O₅ damla damla ilave edildi. Reaksiyona geri soğutucu altında 1 saat devam edildi. Sülfolanmış apraz bağlı polistiren buzlu suya döküldü, buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6.9. Farklı Reaksiyon Şartlarında Hazırlanan apraz Bağlı Poli(Stiren-b-PEG-DM-35000) Blok Kopolimerinin Sulfolanması

5 g PEG-DM-35000 ile çapraz bağlı polistiren polimeri 40 mL sikloheksanda 40°C de Şişirildi. Reaksiyona 40 °C de, geri soğutucu altında 1 saat devam edildi. Sülfolanmış apraz bağlı polistiren buzlu suya döküldü, buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.6.10. Çapraz Bağlı Poli(Stiren-b-MIM-DM-1500) Blok Kopolimerinin Sulfolanması

0.2213 g MIM-DM-1500 ile çapraz bağlı polistiren 5 mL si sikloheksanda, 40 °C de Şişirildi. Bu karıŐımın üzerine 5 mL H₂SO₄ de özünmüş P₂O₅ damla damla ilave edildi. Reaksiyona 40 °C de, geri soğutucu altında 1 saat devam edildi. Sülfolanmış apraz

bağlı polistiren buzlu suya döküldü, buz dolabında bekletildi, süzüldü. Metanol ve deiyonize su ile yıkandı. Vakumlu etüvde kurutuldu.

2.7. A.A.S'de Kullanılan Reaktifler ve Standart Çözeltiler

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

1. Hidroklorik asit (HCl)
2. Nitrik asit (HNO₃)
3. Sodyum hidroksit (NaOH)
4. Potasyum hidroksit (KOH)
5. Disodyum hidrojenfosfat (Na₂HPO₄)
6. Sodyum dihidrojenfosfat (NaH₂PO₄)
7. Kurşun stok çözeltisi
8. Krom stok çözeltisi
9. Kobalt stok çözeltisi
10. Kadmiyum stok çözeltisi
11. Fosfor penta klorür (P₂O₅)
12. Sülfürik asit (H₂SO₄)

Bu kimyasallarla hazırlanan çözeltiler özel kaplara konularak buzdolabında muhafaza edildi. Kullanılan bütün kaplar iyice yıkanıp temizlendikten sonra deiyonize saf su ile çalkalanıp etüvde kurutuldu. Stok ağır metal çözeltileri polietilen (orjinal) şişelerinde buz dolabında muhafaza edildi. Kullanılacakları zaman dolaptan çıkarılmış temiz ve kuru pipetler kullanılarak gerekli miktarlarda alındı ve standart çözeltiler hazırlandı. Bu şekilde istenilen konsantrasyonlardaki ağır metal çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin pH ayarlamaları ise çeşitli tampon çözeltiler kullanılarak sağlandı[57].

2.8. Kullanılan Cihazlar

Yapılan bu çalışmalarda Unicam 929 Model A.A.S cihazı kullanılmıştır. Numuneleri dengeye getirebilmek için Grant marka SS 30 tipinde 0-100°C arasında sıcaklığı denetlenebilen bir termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır. pH ayarlamalarında

Jenway marka 3040 tipinde pH metre kullanılmıştır. Polimerlerin yapılarının aydınlatılmasında Perkin Elmer 1600 FTIR cihazı kullanılmıştır.

2.9. Yöntem

Bu çalışmamız boyunca beş tanesi silikon türü olmak üzere toplam 17 adet iyon değiştirici madde kullanılmıştır [58]. Bu polimerler özel şişelerde ve vakum etüvünde belirli sıcaklıklarda kurutuldu ve nem almalarını önlemek için desikatörde muhafaza edildi.

2.9.1. İyon Değiştirici Reçinelerin Şişme Kapasitelerinin Tayini

Kullandığımız iyon değiştiricilerin su, kloroform ve toluendeki şişme oranlarını tespit etmek için bu çözücülerin 100 mL'lik miktarlarıyla 24 saat bekletildi. Şişen iyon değiştirici maddeler daha sonra süzülerek oda sıcaklığında kurutuldu ve tartımları alındı. Bu tartım farklarından faydalanarak iyon değiştirici maddelerin şişme oranları (q_v) hesaplandı. İyon değiştirici maddelerin tutmuş olduğu çözücü miktarları hesaplanarak Tablo 2'de verildi.

$$q_v = \frac{(V_{\text{kuru polimer}} + V_{\text{çözücü}})}{V_{\text{kuru polimer}}} \quad (1)$$

2.9.2. İyon Değiştirici Reçinelerin Kapasite Tayini

0.1 mg duyarlılıkta 0.5-1 g arasında iyon değiştirici reçine alındı. 250 mL'lik erlene kondu ve üzerine %5'lik NaCl çözeltisinde hazırlanmış 200 mL 0.1M standart NaOH çözeltisi katıldı. Erlenin ağzı sıkıca kapatıldı. Oda sıcaklığında bir gece bekletildi. Çözeltinin üzerinden pipetle 25 mL alındı. Fenolftalein indikatörü yanında 0.1M HCl çözeltisi ile titre edildi. NaOH çözeltisinin başlangıçtaki ve titrasyon sonucunda bulunan konsantrasyon farklarından yararlanarak iyon değiştiricinin kapasitesi meq/g olarak hesaplandı[5]. Bulunan sonuçlar Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. İyon Değiştirici Reçinelerin Özellikleri

İyon değiştirici adı	Başlatıcı + Çapraz Bağlayıcı miktarı (g)	Stiren (g)	Pol. Sür. (saat)	Çapraz Bağlı Blok Kopolimer			Sulfolanmış Reçine				
				Şişme Oranları (%)			Şişme Oranları (%)			İyon Değişimi Kap. (meq/g)	
				Su	Kloroform	Toluen	Su	Kloroform	Toluen	Deneysel	Teorik
R-PDMS-b-PS (1)	0.1453	7.2377	24	23.76	2089.22	1771.87	1237	2111.10	4163.00	0.9324	
R-PDMS-b-PS (2)	0.2476	7.1733	24	21.88	1752.04	1477.46	166.75	1666.83	3710.0	0.7770	
R-PDMS-b-PS (3)	0.4356	7.2297	24	19.32	1718.41	1099.28	116.82	1605.3	3051.29	0.6220	
R-PDMS-b-PS (4)	1.0348	7.2105	24	13.52	1431.62	1077.72	230.65	1305.10	1662.39	0.5760	
R-PDMS-b-PS (5)	1.5122	7.2448	24	3.82	Jel	651.43	215.89	1507.72	946.95	0.3880	
R-DM-400	0.500+0.20	9.08	03	230.63			250.41	1104.80	1226.77	2.8158	3.2971
R-DM-600	0.6200+0.05	9.08	03	209.85	1790.36	53467	226.01	1201.54	1990.21	2.0400	2.2800
R-DM-600	0.6200+0.05	9.08	22	173.16	180.35	405.40	200.27	950.91	1301.94	0.5560	1.9739
R-DM-1000	2.0240+0.05	12.60	6.5	100.98	3038.02	694.15	186.91	Jel	Jel	0.5425	2.4000
R-DM-1500	0.6700+0.50	12.00	03	159.04	1789.64	3078.92	129.16	Jel	Jel	1.8075	2.5000
R-DM-10000	9.0740+0.05	9.08	07	75.58	64.65	1061.15	172.10	56.74	1255.30	0.5058	2.4290
R-DM-35000	31.570+0.05	9.08	22	48.00	1043.16	680.55	464.01	Jel	35.58	0.2740	3.2100
R-MIM-1500	1.4328	9.08	03	227.00	2376.83	1849.34	101.18	2800.50	3254.0	1.0130	1.9038
R-S-MI-1500 PEG-PMMA				111.47	8659.84	1014.46	131.59	265.94	79.54	0.4211	2.7560
R-PCL-DM-1250	1.250+0.05	9.50	10	1.40	11.72	1345.85	51.40	1644.15	1554.06	0.60	1.31
R-PCL-DM-1250	1.250+0.05	9.50	20	1.00	4.81	1078.92	41.51	2179.44	1694.21	0.50	1.50
R-PCL-DM-2000	1.960+0.05	9.60	10	1.30	9.12	11837.9	144.60	1825.32	1776.61	0.73	1.10

2.9.3. İyon Değişiricilerin İyon Tutma Miktarlarına pH Etkisi

1000 ppm'lik kurşun, krom, kobalt ve kadmiyum stok çözeltilerinden faydalanılarak önce 100 ppm'lik ara çözeltiler hazırlandı. Daha sonra bu ara çözeltiden 500'er mL 20 ppm'lik standart çözelti hazırlamak için gerekli miktarlar hesaplandı. 500 mL'lik balon jöjelere alındı. Deiyonize su ile seyreltildi. Sörensen tampon çözeltileri kullanılarak pH ayarlamaları yapıldı (pH:1, 2, 4, 5, 7, 9, 11)[57].

Polimerik maddelerden yaklaşık olarak 0.1g civarında hassas tartımlar alınarak kaydedildi. Bu polimerik maddeler 50 mL'lik şilifli erlenlere alındı. Üzerlerine 25'er mL 20 ppm'lik standart metal çözeltilerinden (sırası ile pH:1, 2, 4, 5, 7, 9, 11) ilave edildi. Erlenlerin ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra çalkalayıcıya yerleştirildi. Oda sıcaklığında sekiz saat boyunca dengeye getirildi.

Dengeye gelmiş olan bu numuneler derhal süzülerek ayrıldı. Süzüntüdeki metal iyonlarının miktarı ayrı ayrı A.A.S ile tesbit edildi.

$$Q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (2)$$

formülü kullanılarak 1 g polimerik maddenin tutmuş olduğu mg cinsinden ağır metal miktarı hesaplandı.

Q = Polimer tarafından tutulan metal iyonlarının miktarı (mg/g)

C₀ = Başlangıç çözeltisindeki metal iyonu konsantrasyonu (mg/mL)

C = Dengeye sonrakı metal iyonu konsantrasyonu (mg/mL)

m = Polimerik maddenin gram cinsinden miktarı (g)

V = Sulu fazın hacmi (mL)

A.A.S ile numune ölçümlerine başlarken önce alet bir seri standart ağır metal standart çözeltileri ile kalibre edildi. Kalibrasyon grafikleri çizildi. Daha sonra numuneler okundu[7]. Kalibrasyon grafikleri Tablo 5-8 ve Şekil 19-22'de gösterilmiştir. İyon değişiricilerin iyon tutma miktarlarına pH etkisi, standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 9-25 ile Şekil 23-39'da verilmiştir.

2.9.4. İyon Değiştirici Reçinelerin Metal İyon Tutma Kapasiteleri

İyon değiştirici reçineler pH 7’de değişik konsantrasyonlardaki metal iyonları 20 mL’lik çözeltilisinde bir gece boyunca çalkalandı. Çalkalama işlemi sonucunda hemen numuneler süzülerek ayrıldı. AAS ile süzüntüde kalan metal iyonları miktarı bulundu. İyon değiştirici reçinelerin tuttuğu metal iyonları miktarı standart sapma değerleri ile birlikte mg/g olarak hesaplandı (Tablo 26-42). Bu değerler ppm cinsinden konsantrasyona karşı grafiğe geçirildi (Şekil 40-56).

2.9.5. Dağılma Katsayısı Tayini

Bu iyon değiştiricilerden 0.1 g civarında tartımlar alınarak 20 mL 10^{-4} M konsantrasyonda metal iyonu içeren çözeltilerin içerisine atıldı. 24 saat çalkalanarak dengeye getirildi. Bu süre sonunda hemen süzülerek ayrıldı. Süzüntüde kalan metal iyonları miktarı AAS ile tayin edildi. Bulunan sonuçlardan iyon değiştirici reçinelerin tuttuğu metal iyonları miktarı ve çözeltide kalan metal iyonları miktarı hesaplandı. Bu değerler kullanılarak dağılma katsayısı olan D hesaplandı. Dağılma katsayısının logaritması pH’ya karşı grafiğe geçirildi. Sonuçlar standart sapma değerleri ile birlikte Tablo 43-59 ve Şekil 57-73’de verilmiştir.

$$D = \frac{\text{Reçine üzerine adsorbe edilen metal iyonu miktarı (mmol/g)}}{\text{Sulu fazdaki metal iyonu miktarı (mmol/L)}} \quad (3)$$

2.9.6. İyon Değiştirici Reçinelerin Yarışan İyon Değişiminin Tayini

İyon değiştirici reçinelerin ağır metallere olan ilgisi yarışan iyon değişimi yöntemiyle de test edilmiştir. Bunun için 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 ppm’lik ağır metal çözeltilerinin karışımı aynı anda polimerik maddelere ayrı ayrı tatbik edilerek yine çalkalayıcıda 24 saat çalkalanarak dengeye getirildi ve hemen süzülerek ayrıldı. Süzüntüye geçen ağır metallerin miktarı A.A.S ile tespit edildi. Böylece hangi polimerik maddenin hangi ağır metali daha çok tuttuğu tespit edildi. Sonuçlar Tablo 3’te verildi.

Tablo 3. İyon Değiştirici Reçinelerin Yarışan İyon Değişimi

İyon değiştirici adı	Tutulan metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ²⁺	Cr ³⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺
R-PDMS-b-PS(1)	4.0634	4.0033	3.9516	3.9933
R-PDMS-b-PS(2)	3.6883	3.6455	3.3013	3.6415
R-PDMS-b-PS(3)	3.7250	3.7370	3.3109	3.7219
R-PDMS-b-PS(4)	2.7594	2.7594	2.4889	2.7549
R-PDMS-b-PS(5)	2.4486	2.4486	2.3281	2.4358
R-DM-400	4.9310	4.9310	4.4773	4.9132
R-DM-600 (3 saat)	3.5868	3.5595	3.4146	3.5323
R-DM-600 (22 saat)	2.7212	2.6383	2.5854	2.6371
R-DM-1000	2.5381	2.4975	2.3167	2.4579
R-DM-1500	2.7859	2.7788	1.7811	1.9393
R-DM-10000	3.1446	3.0579	2.9434	2.9547
R-DM-35000	3.2367	3.2363	2.5548	3.1932
R-MIM-1500	3.5302	3.4642	3.3140	3.4063
R-S-MI-1500 PEG-PMMA	2.4593	2.2627	2.0749	2.3302
R-PCL-DM-1250 (10 saat)	6.1125	6.1125	4.3643	6.0587
R-PCL-DM-1250 (20 saat)	3.1046	3.1033	1.9576	3.0797
R-PCL-DM-2000	2.8319	2.1331	1.8678	2.0313

2.9.7. İyon Değiştirici Reçinelerin Rejenerasyon Oranının Tayini

Ağır metali tutmuş olan iyon değiştiriciler belirli konsantrasyondaki HNO₃ ile çalkalayıcıda belirli bir zaman dengeye getirilmiştir. Çalkalayıcıdan alınan numuneler hemen süzülerek süzüntüye geçen ağır metal miktarları A.A.S ile tayin edildi. Yapılan matematiksel hesaplamalar sonucunda polimerik maddelerin rejenerasyon kabiliyetleri tespit edildi. Sonuçlar Tablo 4'te verildi.

Tablo 4. İyon Değiştirici Reçinelerin Rejenerasyon Oranları

İyon değiştirici adı	Rejenerasyon (%)			
	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Pb ²⁺
R-PDMS-b-PS (1)	89.40	89.53	89.18	88.19
R-PDMS-b-PS (2)	88.57	91.07	90.61	87.68
R-PDMS-b-PS (3)	89.39	90.97	90.08	90.82
R-PDMS-b-PS (4)	87.95	88.85	87.45	89.53
R-PDMS-b-PS (5)	91.75	91.97	89.71	91.97
R-DM-400	90.25	90.15	90.77	89.51
R-DM-600 (3 saat)	88.13	90.76	87.80	88.78
R-DM-600 (22 saat)	88.22	89.96	87.76	91.50
R-DM-1000	90.79	91.31	90.15	90.67
R-DM-1500	92.02	88.75	89.15	89.23
R-DM-10000	91.28	89.24	92.07	90.21
R-DM-35000	90.60	89.82	86.65	91.62
R-MIM-1500	90.08	90.16	92.58	89.44
R-S-MI-1500 PEG-PMMA	89.47	88.86	91.90	91.64
R-PCL-DM-1250 (10 saat)	88.89	90.05	87.40	90.61
R-PCL-DM-1250 (20 saat)	90.42	91.10	86.37	90.96
R-PCL-DM-2000	90.29	91.03	92.72	89.55

2.10. Kalibrasyon Grafikleri

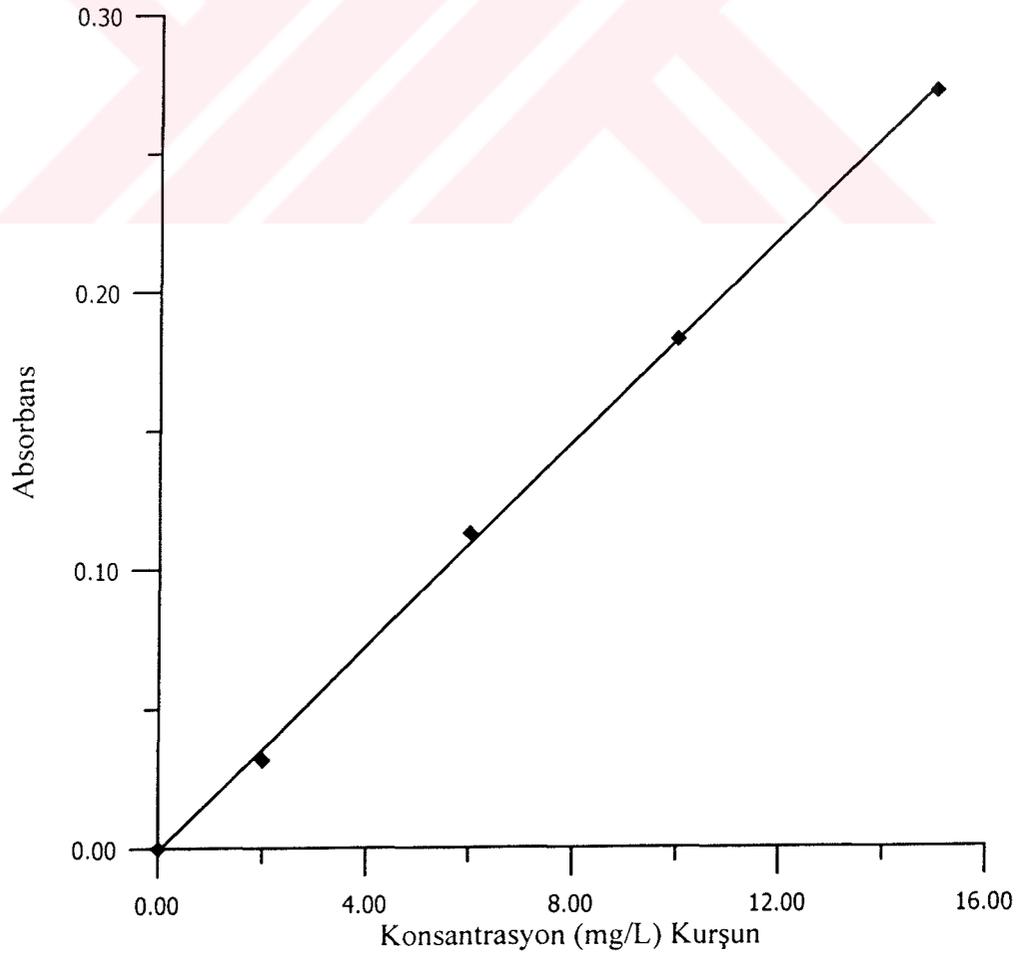
2.10.1. Kurşun İçin Kalibrasyon Grafiği

Kurşun stok çözeltisinden sırası ile 2, 6, 10 ve 15 ppm'lik standart çözeltileri hazırlandı. A.A.S'de bunların absorbans değerleri okundu (Tablo 5). Bulunan sonuçlar kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 19).

Eğrinin denklemi $Y = 0.0183 X + 0.00088$

Tablo 5. Kurşun için absorbans değerleri

mg/L	0.000	2.000	6.000	10.000	15.000
Absorbans	0.000	0.032	0.113	0.183	0.273



Şekil 19. Kurşun için kalibrasyon grafiği

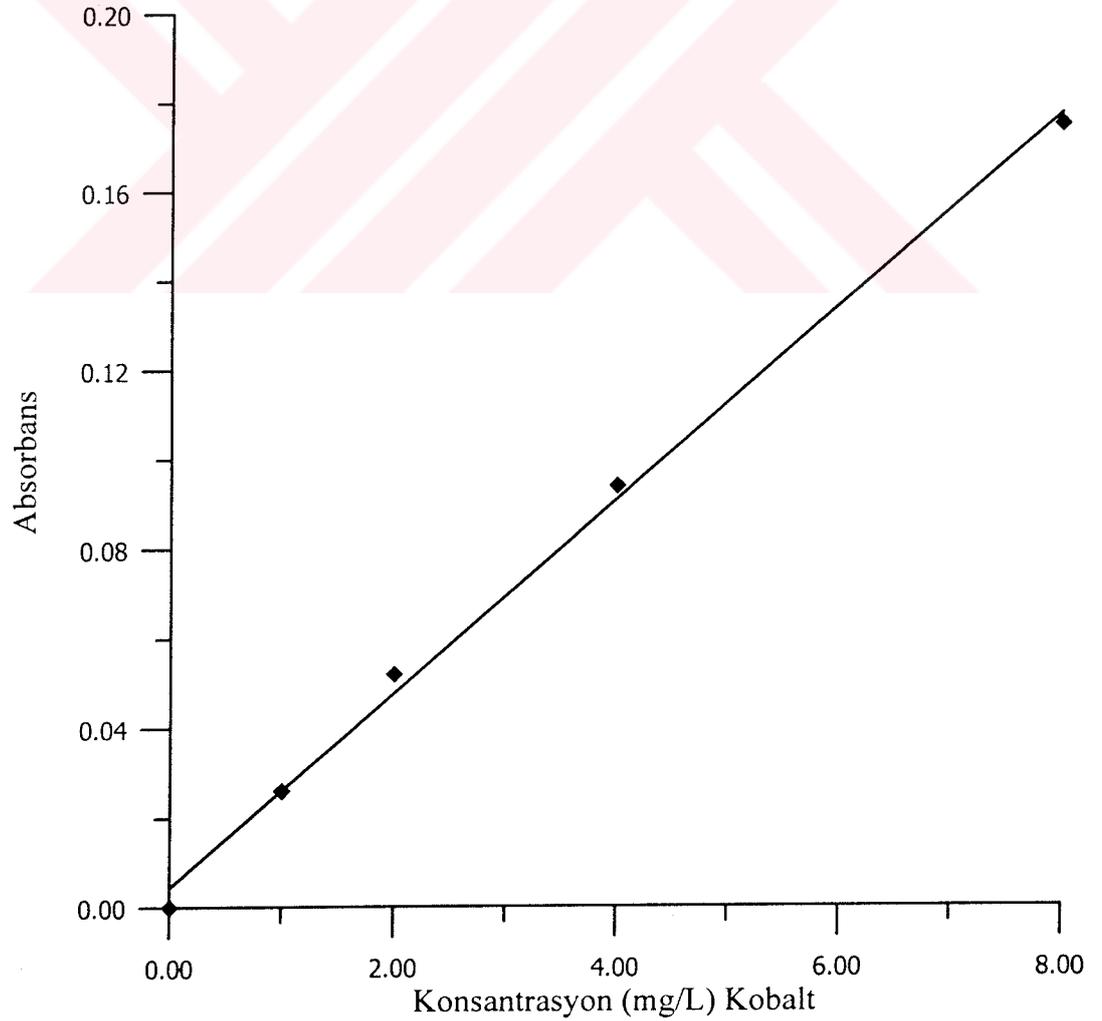
2.10.2. Kobalt İçin Kalibrasyon Grafiği

Kobalt stok ozeltisinden sırası ile 1, 2, 4, 8 ppm'lik standart ozeltileri hazırlandı. A.A.S'de bunların absorbans değerleri okundu (Tablo 6). Bulunan sonuçlar kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 20).

$$\text{Eğrinin denklemleri } Y = 0.0216 X + 0.0045$$

Tablo 6. Kobalt için absorbans değerleri

mg/L	0.000	1.000	2.000	4.000	8.000
Absorbans	0.000	0.026	0.052	0.094	0.175



Şekil 20. Kobalt için kalibrasyon grafiği

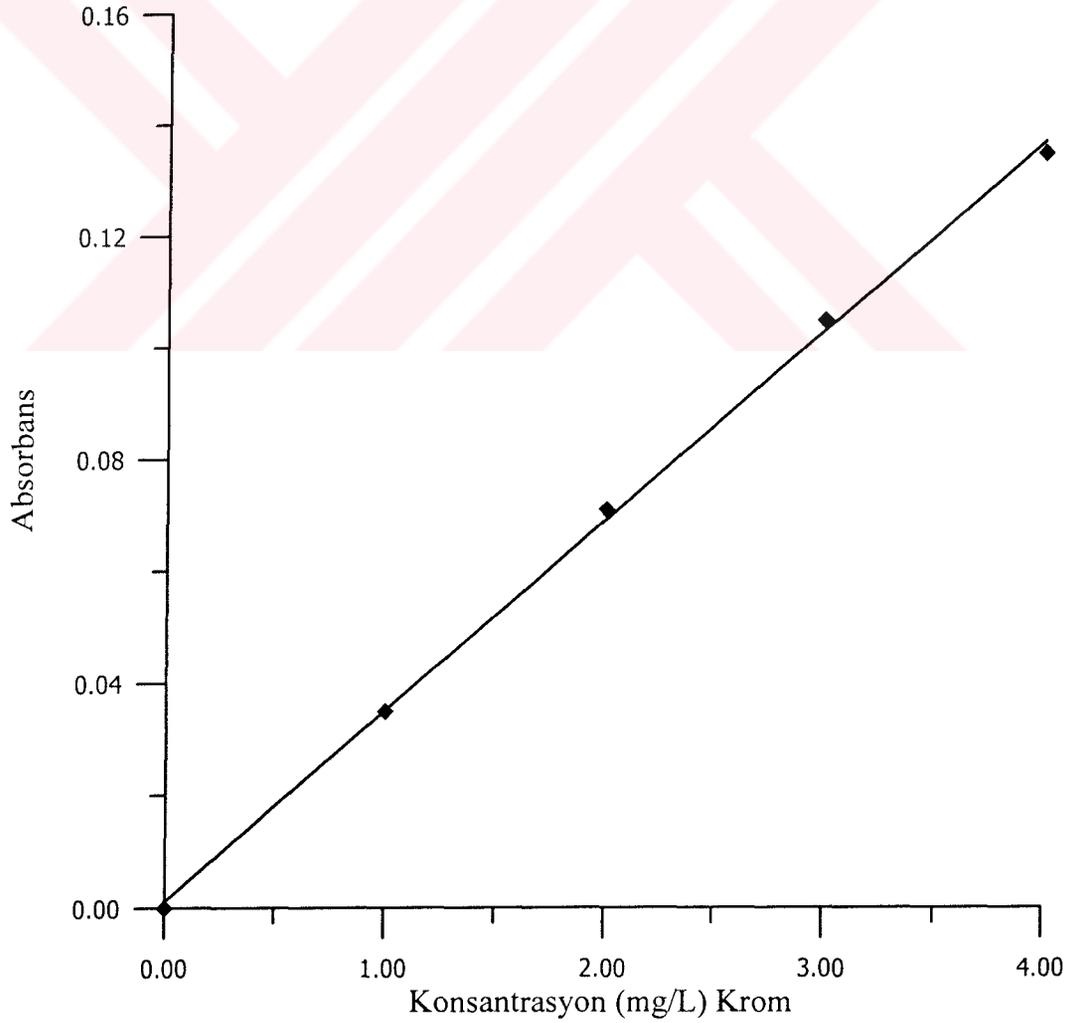
2.10.3. Krom İçin Kalibrasyon Grafiği

Krom stok çözeltisinden sırası ile 1, 2, 3, 4 ppm'lik standart çözeltileri hazırlandı. A.A.S'de bunların absorbans değerleri okundu (Tablo 7). Bulunan sonuçlar kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 21).

$$\text{Eğrinin eğimi } Y = 0.034 X + 0.0012$$

Tablo 7. Krom için absorbans değerleri

mg/L	0.000	1.000	2.000	3.000	4.000
Absorbans	0.000	0.035	0.071	0.105	0.135



Şekil 21. Krom için kalibrasyon grafiği

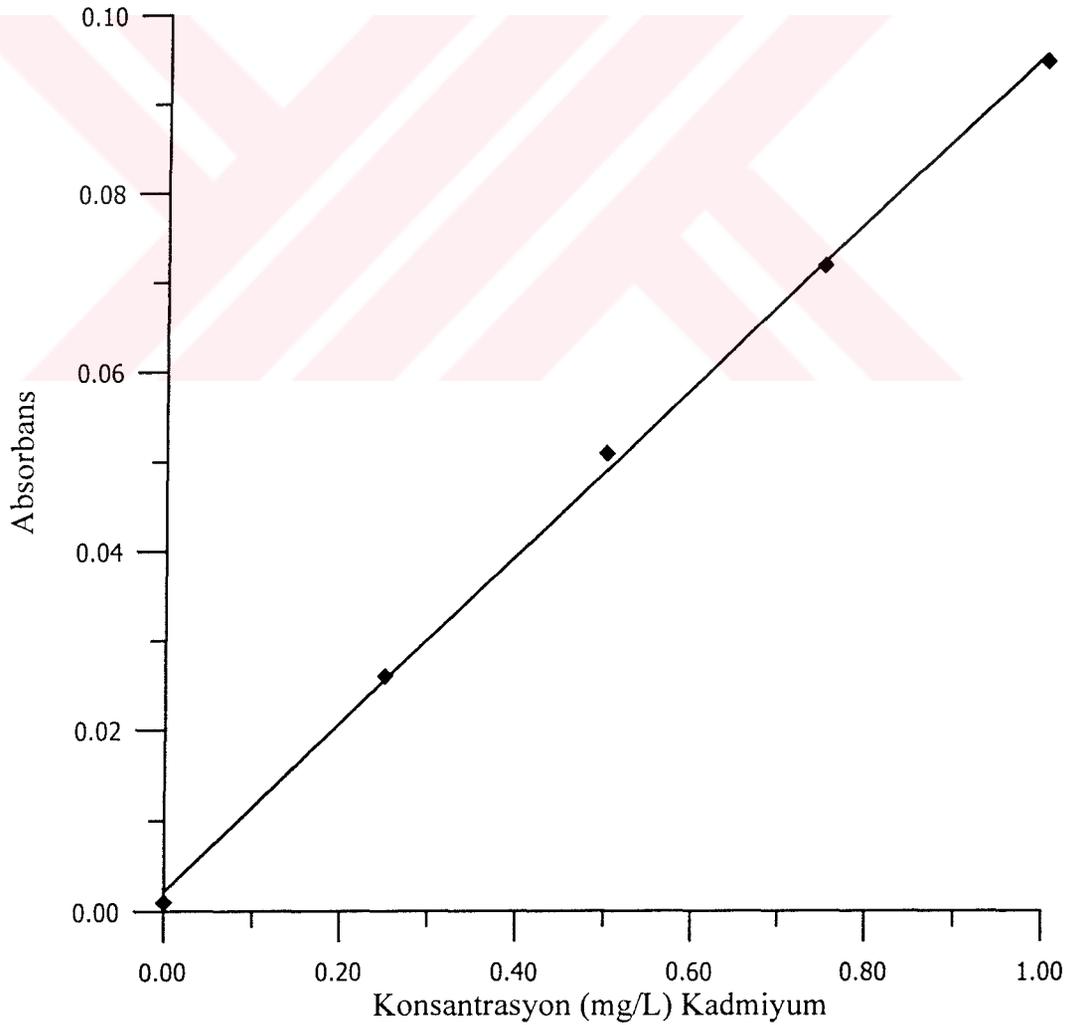
2.10.4. Kadmiyum İçin Kalibrasyon Grafiği

Kadmiyum stok çözeltisinden sırası ile 0.250, 0.500, 0.750, 1.000 ppm'lik standart çözeltileri hazırlandı. A.A.S'de bunların absorbans değerleri okundu (Tablo 8). Bulunan sonuçlar kullanılarak kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 22).

Eğrinin denklemi $Y = 0.0936 X + 0.0022$

Tablo 8. Kadmiyum için absorbans değerleri

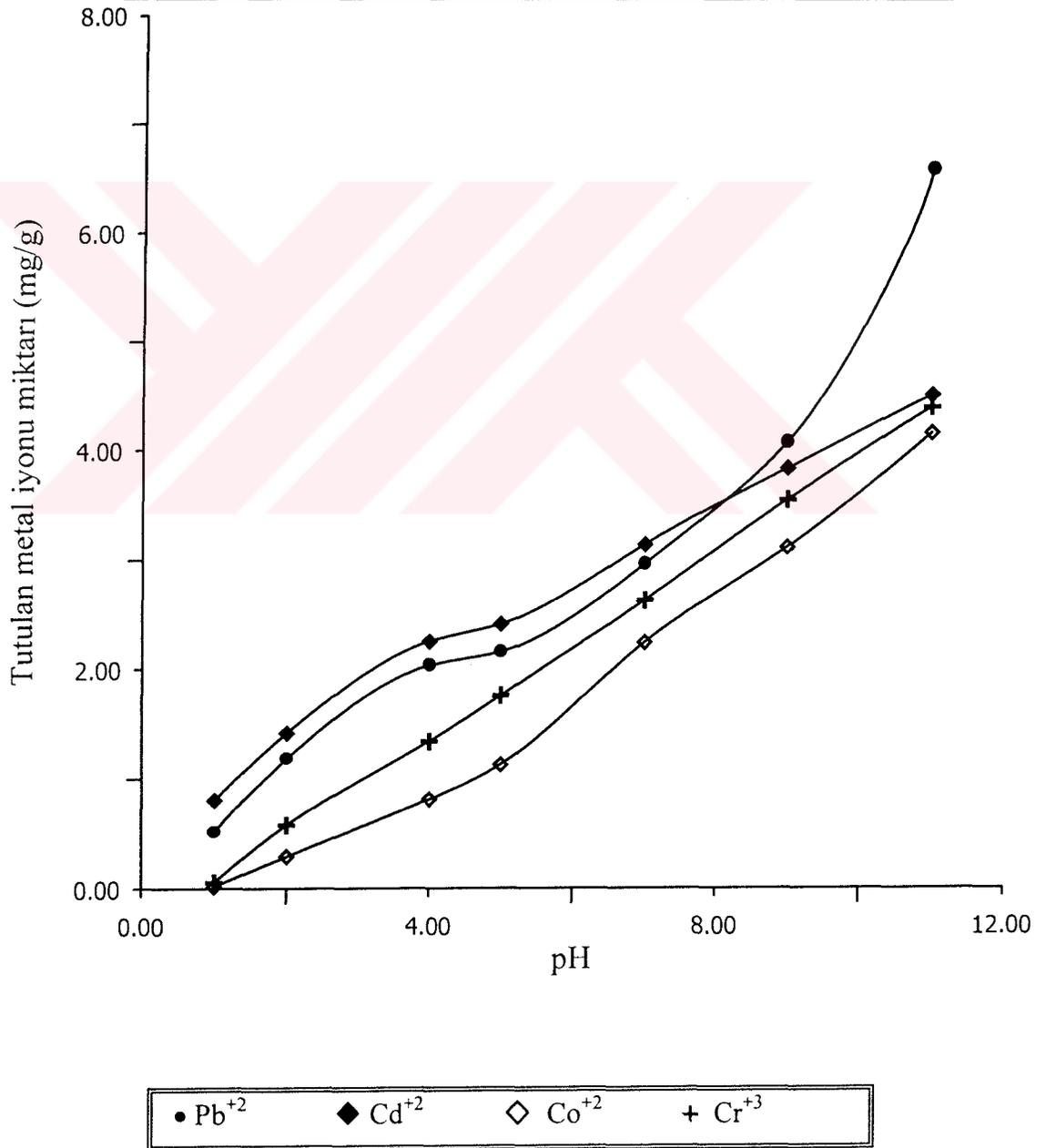
mg/L	0.000	0.250	0.500	0.750	1.000
Absorbans	0.001	0.026	0.051	0.072	0.095



Şekil 22. Kadmiyum için kalibrasyon grafiği

Tablo 9. R-PDMS-b-PS (1)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

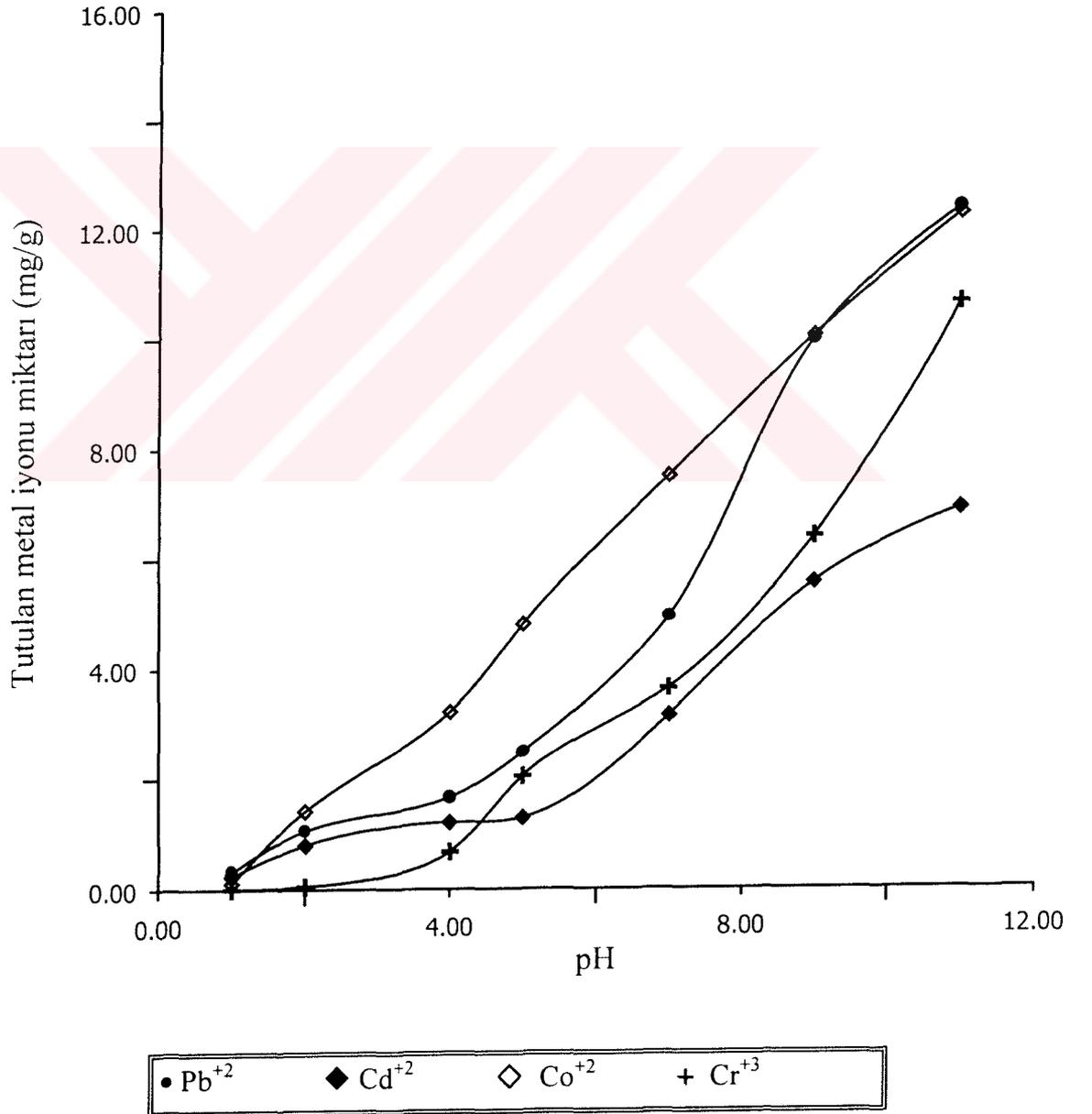
pH	R-PDMS-b-PS (1)'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.518±0.021	0.804±0.031	0.020±0.082	0.057±0.023
2	1.182±0.053	1.416±0.055	0.291±0.094	0.580±0.023
4	2.034±0.071	2.257±0.097	0.812±0.034	1.340±0.056
5	2.161±0.065	2.417±0.095	1.127±0.038	1.760±0.059
7	2.969±0.074	3.145±0.122	2.248±0.102	2.635±0.082
9	4.081±0.122	3.842±0.134	3.121±0.151	3.556±0.103
11	6.597±0.185	4.514±0.130	2.569±0.111	4.402±0.136



Şekil 23. R-PDMS-b-PS (1)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 10. R-PDMS-b-PS (2)'nin pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

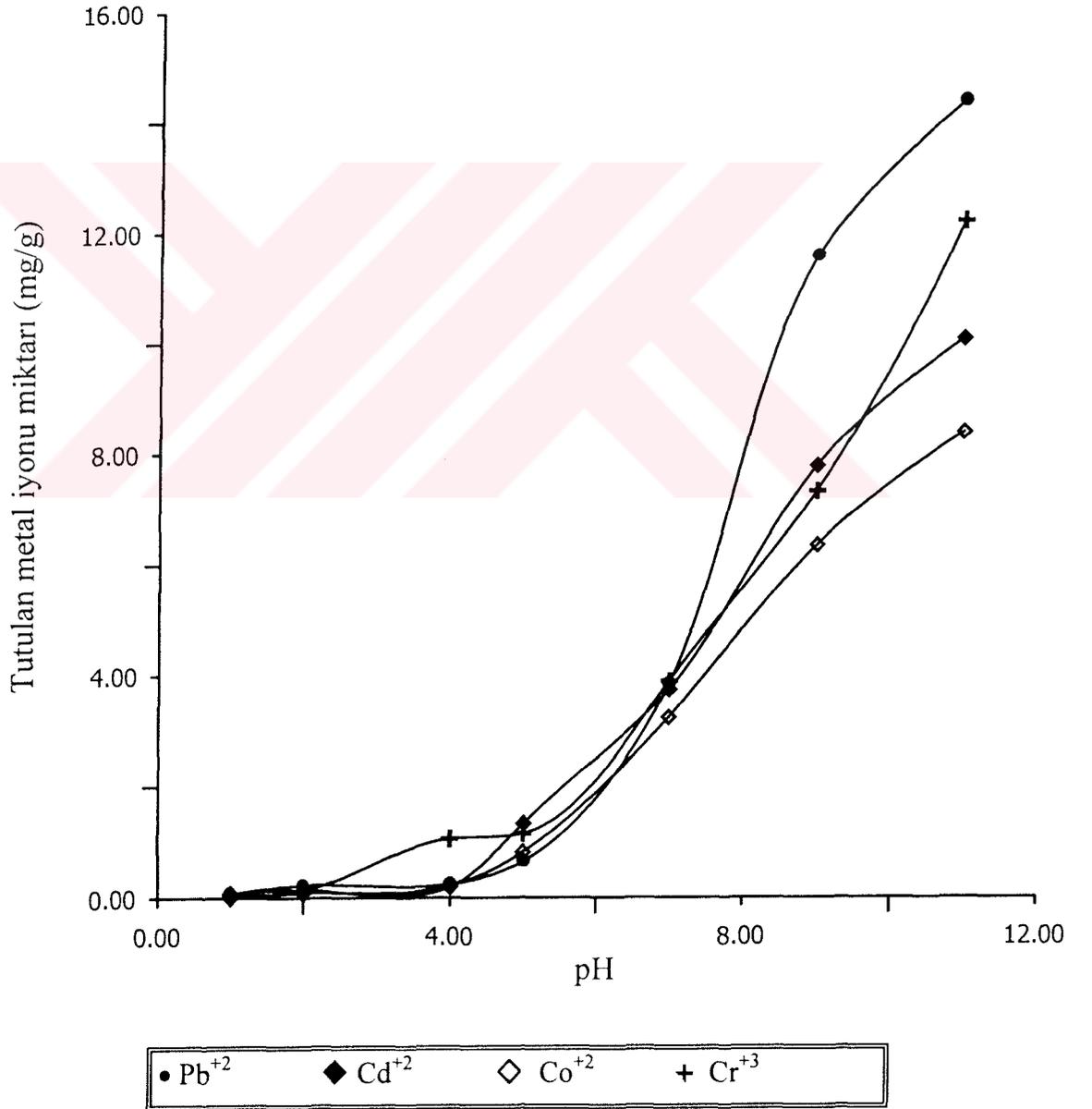
pH	R-PDMS-b-PS (2)'nin tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.316±0.015	0.240±0.005	0.112±0.004	0.010±0.0004
2	1.058±0.021	0.802±0.019	1.415±0.021	0.056±0.003
4	1.657±0.037	1.208±0.027	3.213±0.067	0.675±0.021
5	2.481±0.051	1.287±0.031	4.813±0.093	2.043±0.045
7	4.954±0.103	3.145±0.063	7.511±0.173	3.643±0.081
9	10.011±0.255	5.582±0.127	10.084±0.224	6.418±0.153
11	12.447±0.271	6.917±0.159	12.339±0.281	10.703±0.234



Şekil 24. R-PDMS-b-PS (2)'nin pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 11. R-PDMS-b-PS (3)'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

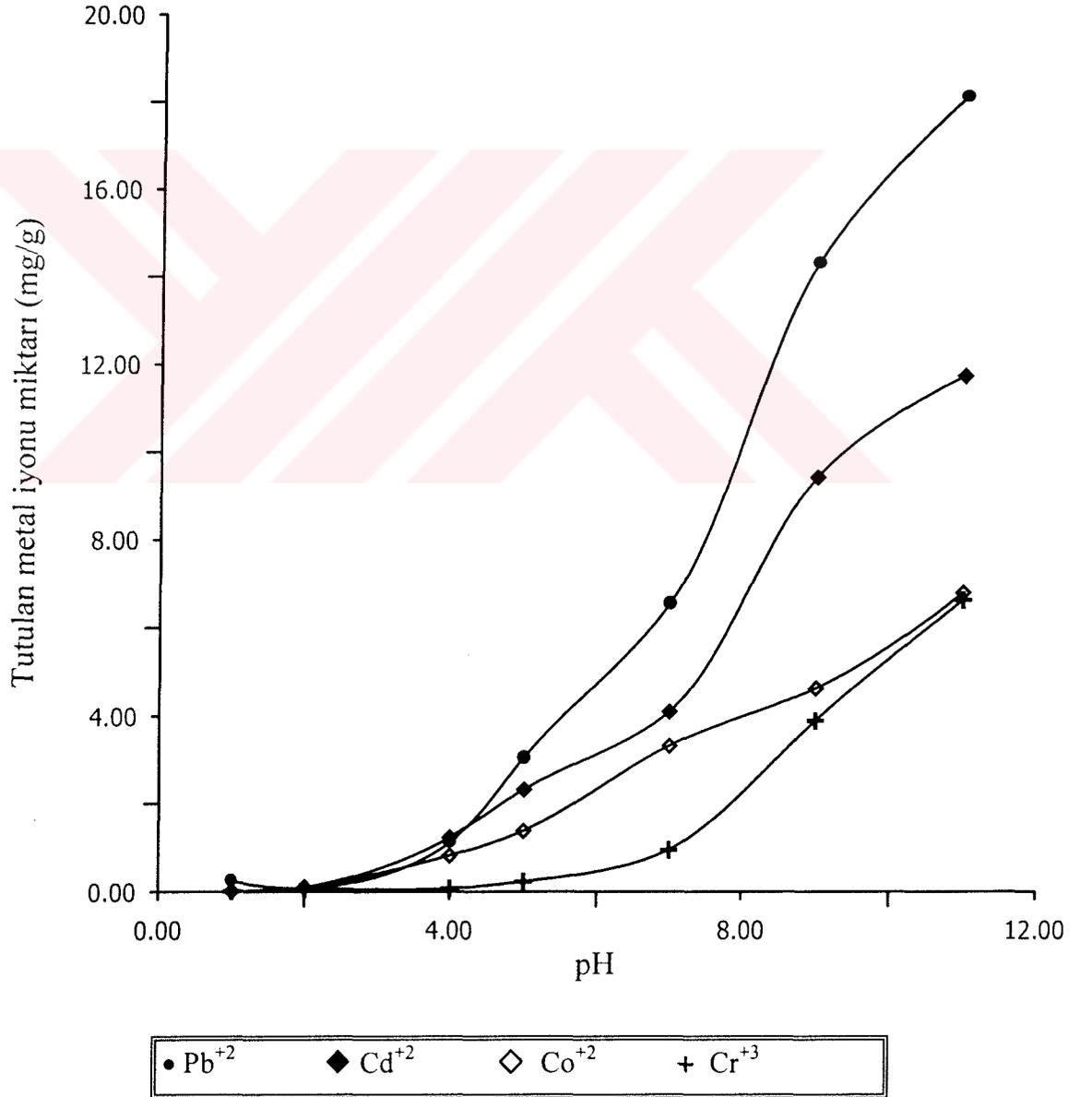
pH	R-PDMS-b-PS (3)'ün tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.072±0.003	0.088±0.002	0.005±0.0002	0.059±0.003
2	0.222±0.005	0.139±0.005	0.087±0.003	0.128±0.005
4	0.241±0.006	0.194±0.006	0.215±0.005	1.059±0.023
5	0.648±0.021	1.332±0.027	0.821±0.021	1.154±0.025
7	3.856±0.075	3.753±0.083	3.251±0.073	3.906±0.071
9	11.625±0.281	7.809±0.163	6.376±0.113	7.347±0.155
11	14.441±0.315	10.115±0.344	8.411±0.248	12.266±0.257



Şekil 25. R-PDMS-b-PS (3)'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 12. R-PDMS-b-PS (4)'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

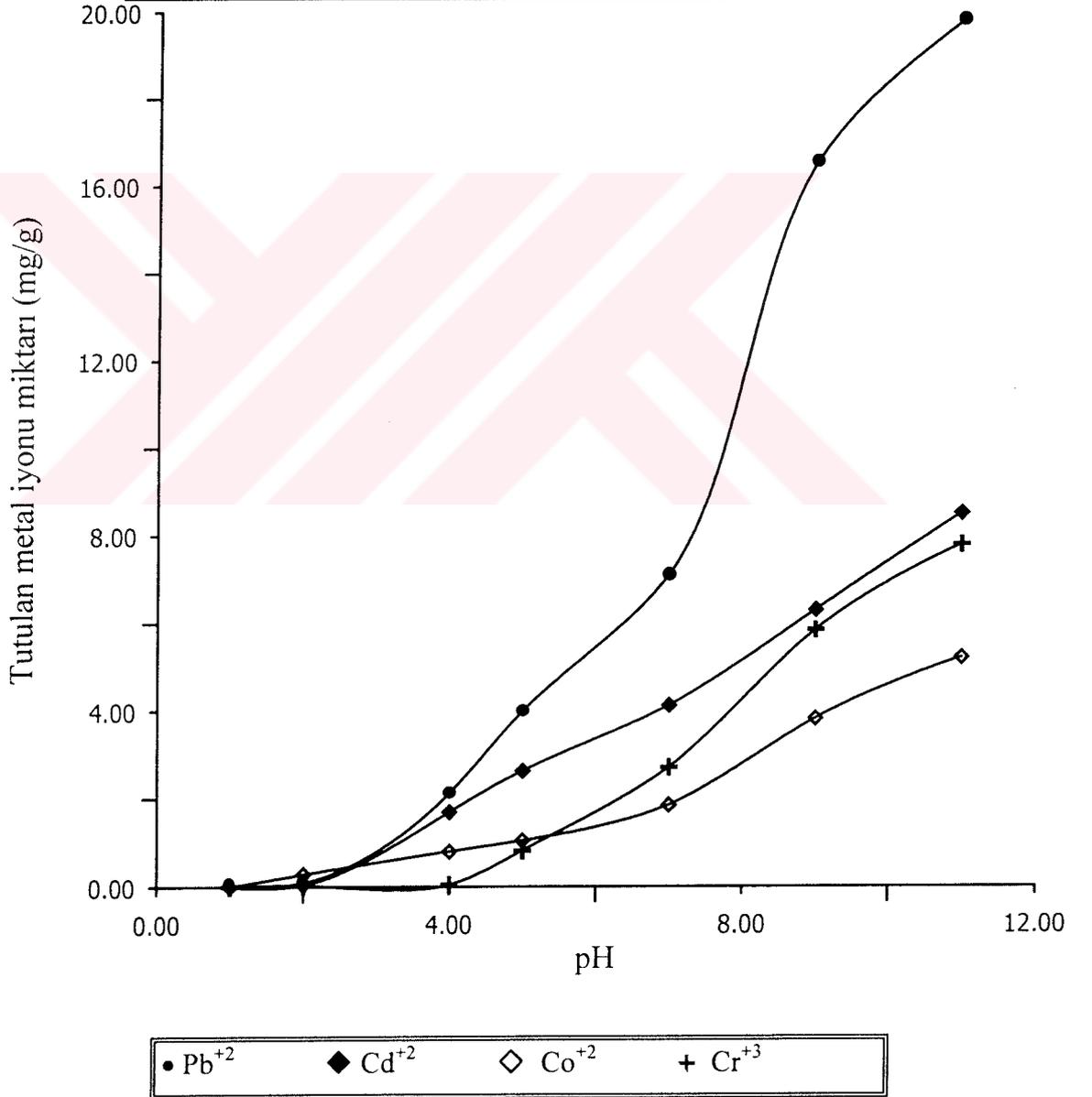
pH	R-PDMS-b-PS (4)'ün tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺
1	0.241±0.013	0.012±0.0004	0.008±0.0003	0.008±0.0003
2	0.077±0.002	0.099±0.003	0.103±0.004	0.058±0.002
4	1.112±0.025	1.224±0.027	0.815±0.031	0.072±0.003
5	3.048±0.071	2.319±0.051	1.374±0.029	0.225±0.005
7	6.554±0.154	4.100±0.085	3.319±0.071	0.941±0.036
9	14.319±0.293	9.430±0.185	4.627±0.103	3.892±0.073
11	18.147±0.405	11.745±0.257	6.811±0.145	6.641±0.127



Şekil 26. R-PDMS-b-PS (4)'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 13 . R-PDMS-b-PS (5)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

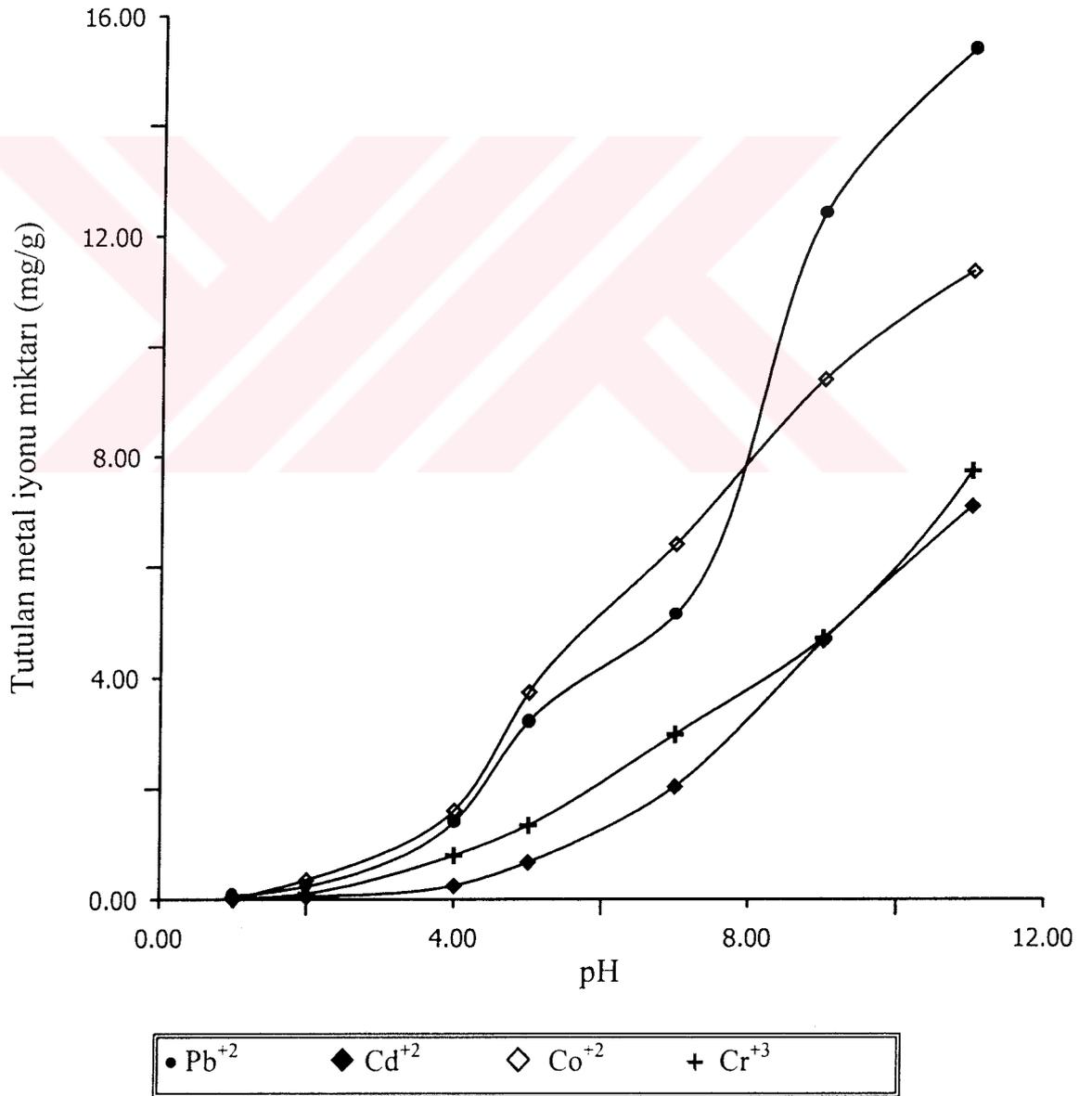
pH	R-PDMS-b-PS (5)'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.053±0.002	0.003±0.0001	0.003±0.0001	0.005±0.0002
2	0.095±0.003	0.045±0.001	0.281±0.010	0.032±0.001
4	2.125±0.045	1.694±0.035	0.799±0.024	0.048±0.002
5	3.999±0.083	2.632±0.057	1.045±0.031	0.815±0.024
7	7.120±0.151	4.125±0.089	1.851±0.043	2.712±0.057
9	16.553±0.364	6.306±0.111	3.824±0.085	5.851±0.123
11	19.819±0.435	8.514±0.159	5.214±0.113	7.794±0.184



Şekil 27. R-PDMS-b-PS (5)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 14. R-DM-400'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

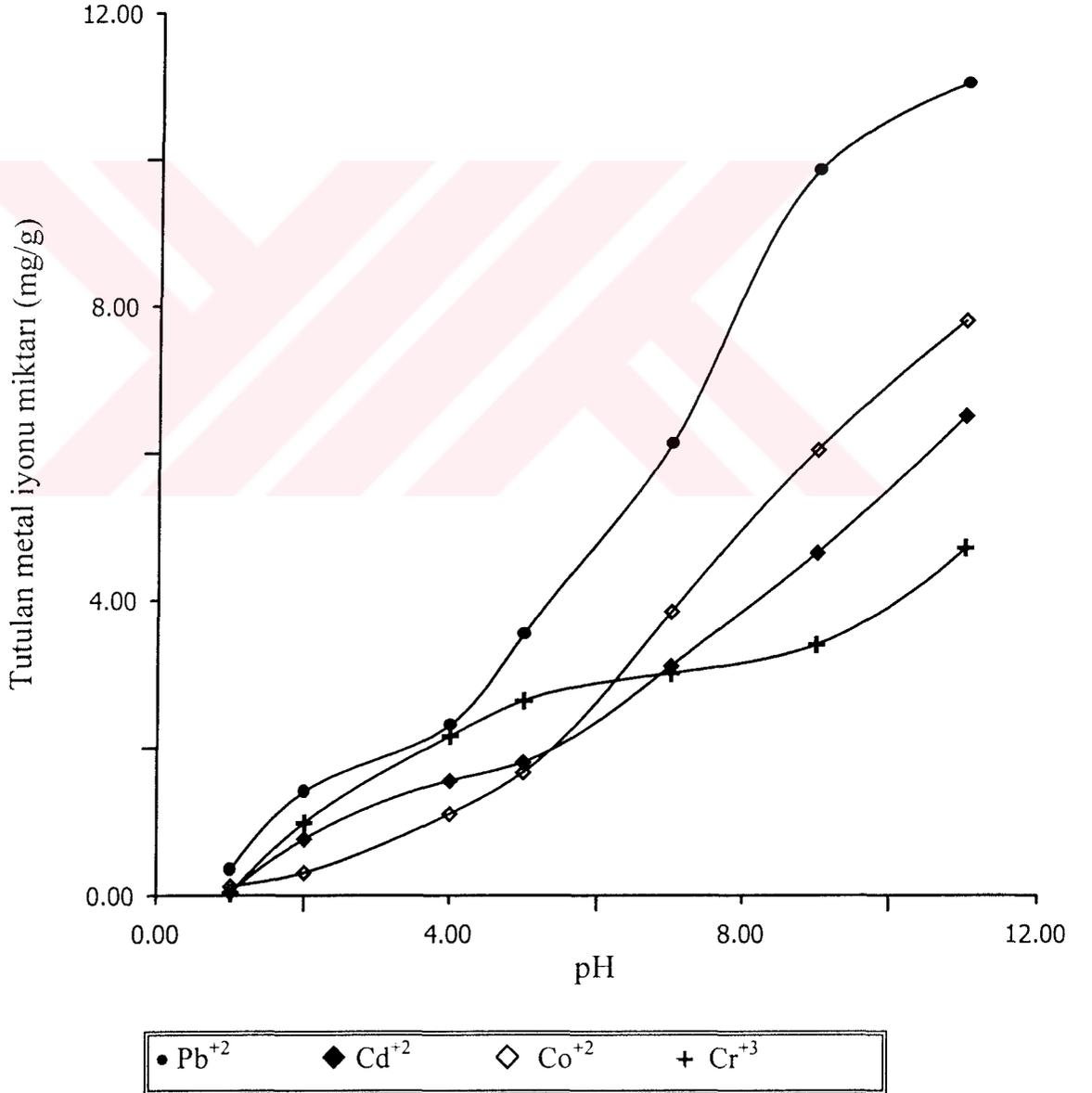
pH	R-DM-400'ün tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.067±0.003	0.005±0.0001	0.010±0.001	0.020±0.001
2	0.236±0.005	0.048±0.002	0.354±0.015	0.103±0.004
4	1.404±0.031	0.248±0.009	1.612±0.036	0.799±0.021
5	3.217±0.069	0.670±0.013	3.741±0.083	1.641±0.035
7	5.141±0.113	2.042±0.043	6.412±0.155	2.985±0.063
9	12.429±0.403	4.676±0.097	9.412±0.217	4.719±0.149
11	15.411±0.461	7.112±0.171	11.376±0.241	7.749±0.205



Şekil 28. R-DM-400'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 15. R-DM-600 (3 saat)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

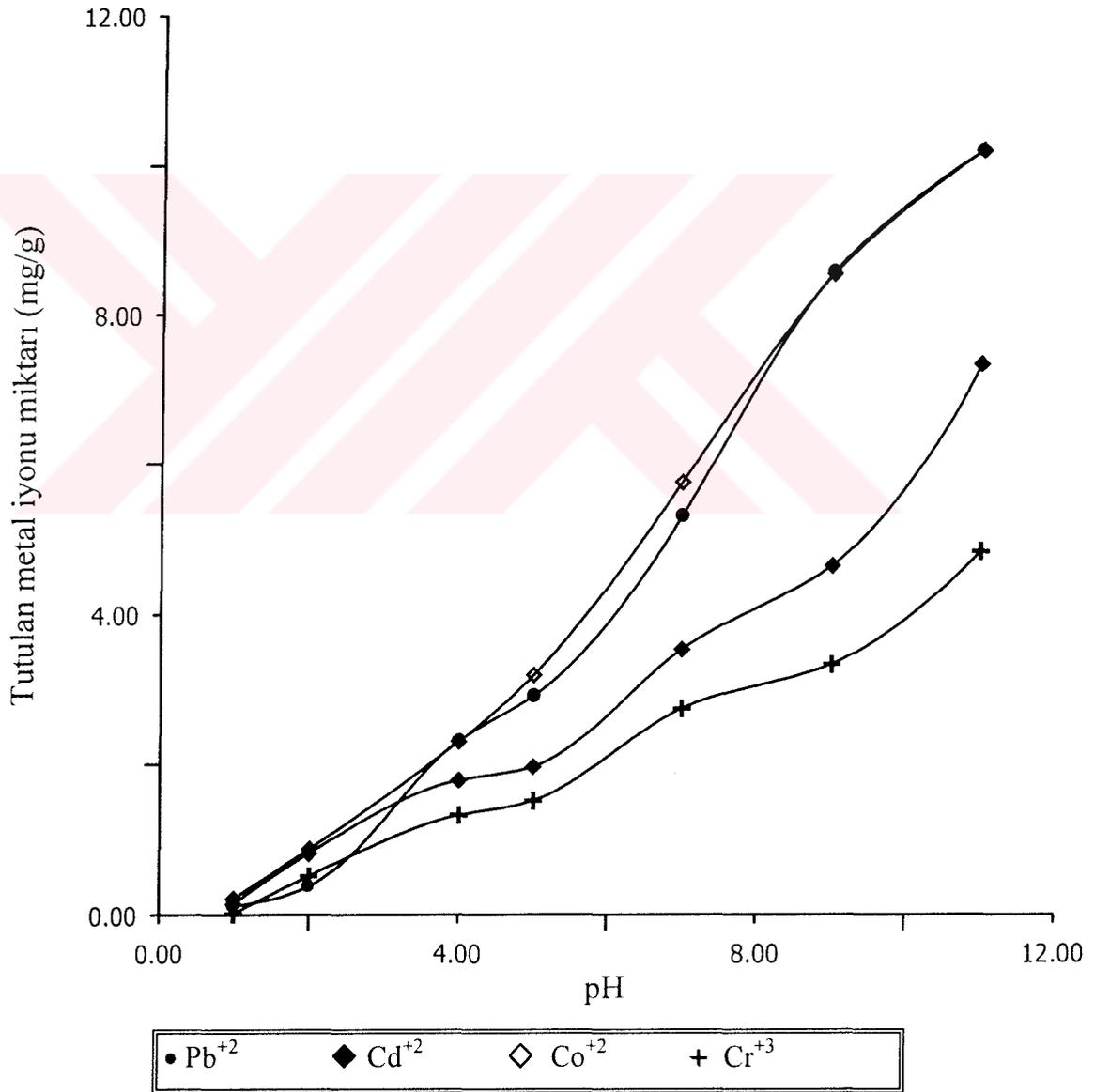
pH	R-DM-600 (3 saat)'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.348±0.012	0.045±0.001	0.124±0.004	0.031±0.001
2	1.407±0.031	0.763±0.021	0.308±0.012	0.983±0.027
4	2.315±0.053	1.556±0.039	1.103±0.025	2.164±0.035
5	3.543±0.084	1.809±0.051	1.670±0.041	2.642±0.051
7	6.127±0.127	3.111±0.065	3.847±0.073	3.015±0.065
9	9.865±0.203	4.648±0.115	6.047±0.128	3.400±0.071
11	11.055±0.245	6.514±0.133	7.813±0.155	4.715±0.093



Şekil 29. R-DM-600 (3 saat)'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 16. R-DM-600 (22 saat)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

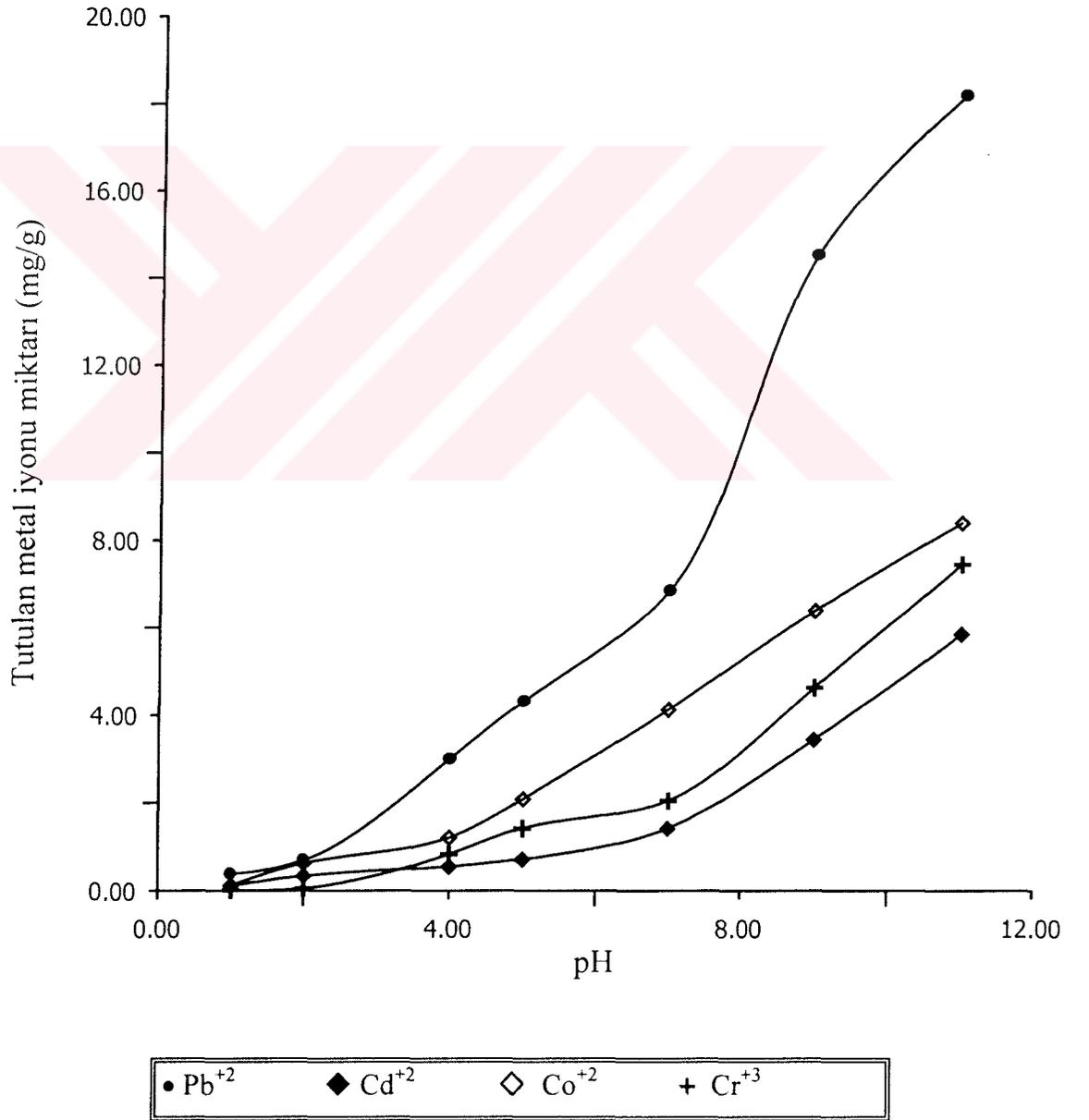
pH	R- DM-600 (22 saat)'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.115±0.004	0.142±0.003	0.214±0.009	0.013±0.001
2	0.378±0.012	0.815±0.024	0.871±0.024	0.512±0.002
4	2.314±0.048	1.786±0.035	2.306±0.043	1.319±0.031
5	2.914±0.065	1.967±0.038	3.192±0.065	1.511±0.035
7	5.311±0.115	3.535±0.063	5.757±0.129	2.741±0.058
9	8.577±0.148	4.653±0.099	8.554±0.191	3.337±0.061
11	10.212±0.251	7.341±0.158	10.211±0.223	4.841±0.103



Şekil 30. R-DM-600 (22 saat)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 17. R-DM-1000'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

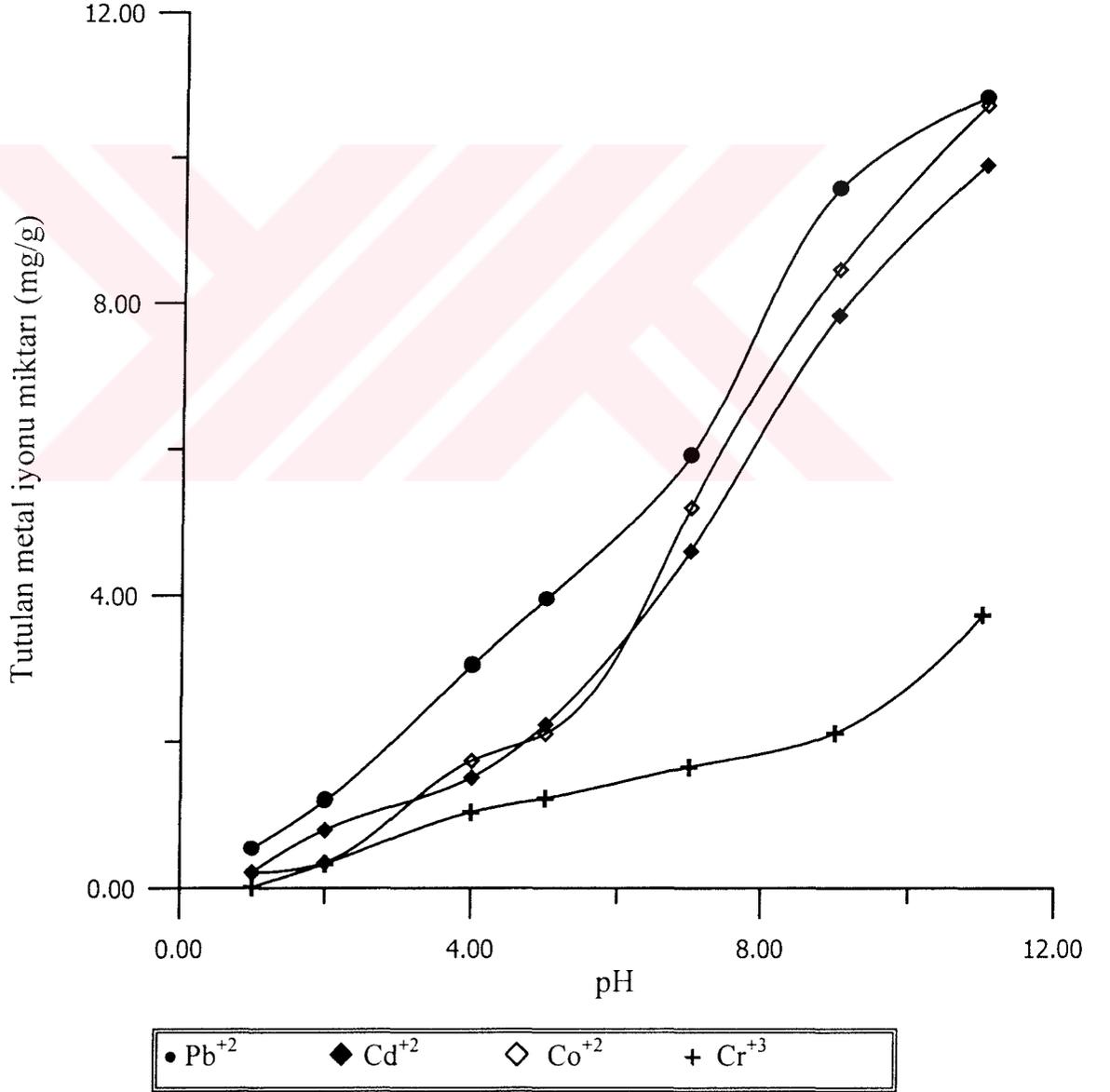
pH	R- DM-1000'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.387±0.013	0.115±0.004	0.127±0.002	0.015±0.001
2	0.692±0.021	0.343±0.012	0.624±0.015	0.057±0.002
4	2.998±0.058	0.553±0.017	1.205±0.021	0.829±0.024
5	4.312±0.081	0.715±0.024	2.082±0.045	1.415±0.031
7	6.847±0.143	1.412±0.031	4.126±0.083	2.042±0.045
9	14.520±0.287	3.441±0.073	6.387±0.127	4.627±0.095
11	18.215±0.381	5.854±0.148	8.401±0.169	7.461±0.151



Şekil 31. R-DM-1000'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 18. R-DM-1500'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

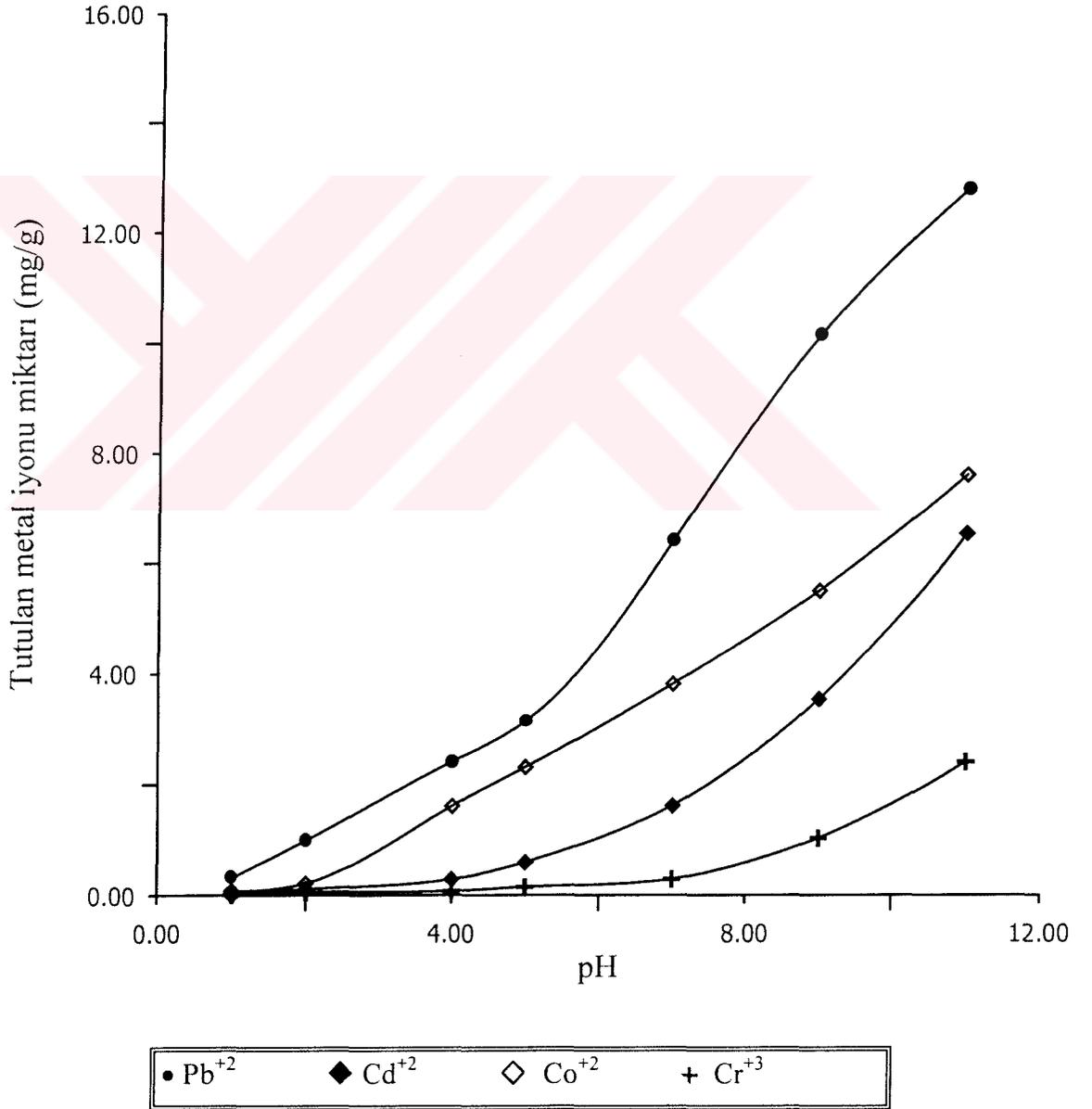
pH	R- DM-1500'ün tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.541±0.015	0.218±0.006	0.211±0.004	0.012±0.0004
2	1.187±0.025	0.789±0.013	0.347±0.011	0.326±0.012
4	3.043±0.061	1.503±0.032	1.732±0.033	1.030±0.023
5	3.951±0.083	2.232±0.045	2.105±0.045	1.218±0.027
7	5.914±0.109	4.611±0.097	5.203±0.109	1.644±0.035
9	9.581±0.174	7.842±0.141	8.469±0.173	2.114±0.045
11	10.847±0.227	9.914±0.181	10.741±0.221	3.741±0.071



Şekil 32. R-DM-1500'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 19. R-DM-10000'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

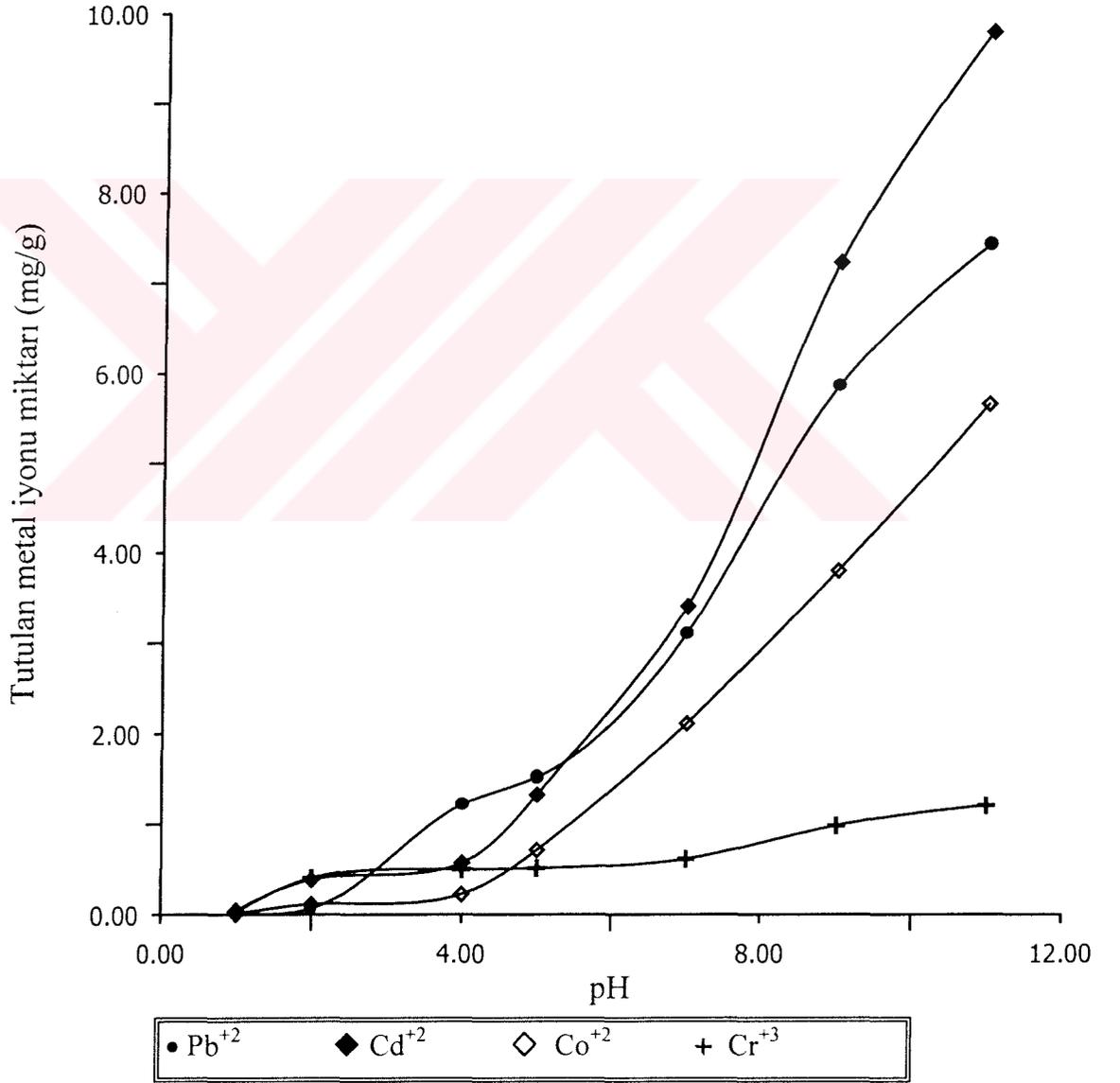
pH	R- DM-10000'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.317±0.012	0.005±0.0001	0.080±0.002	0.008±0.0001
2	0.993±0.031	0.111±0.002	0.214±0.005	0.054±0.001
4	2.415±0.055	0.286±0.010	1.612±0.035	0.078±0.002
5	3.149±0.069	0.594±0.017	2.315±0.051	0.145±0.005
7	6.415±0.171	1.617±0.035	3.817±0.084	0.289±0.007
9	10.158±0.317	3.542±0.074	5.508±0.121	1.032±0.021
11	12.811±0.381	6.545±0.141	7.612±0.175	2.415±0.053



Şekil 33. R-DM-10000'in pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 20. R-DM-35000'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

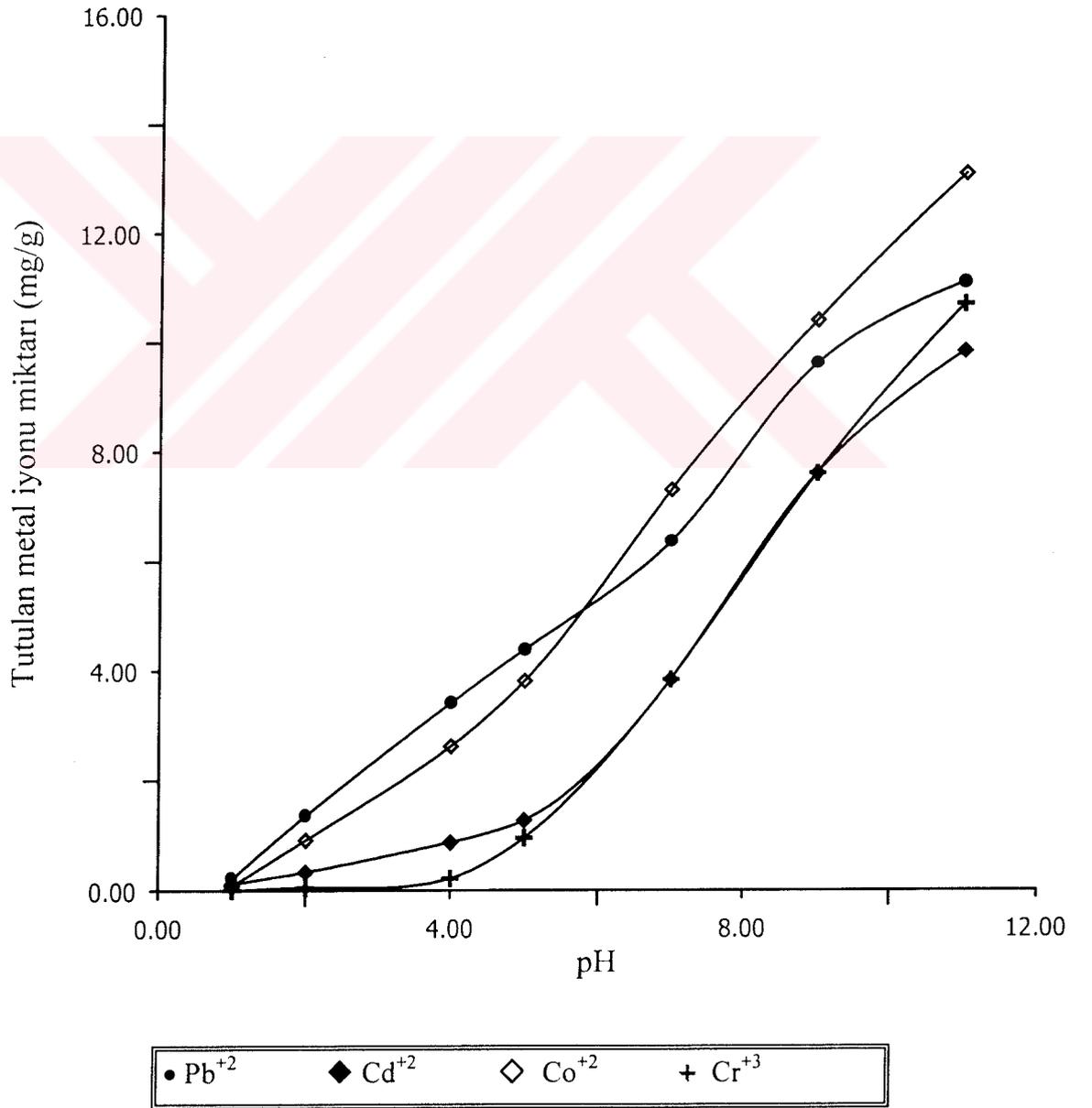
pH	R- DM-35000'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.019±0.001	0.044±0.003	0.010±0.002	0.021±0.004
2	0.065±0.002	0.385±0.012	0.112±0.003	0.402±0.008
4	1.217±0.027	0.571±0.019	0.225±0.009	0.499±0.013
5	1.522±0.033	1.329±0.019	0.714±0.017	0.512±0.015
7	3.114±0.069	3.411±0.071	2.120±0.045	0.614±0.019
9	5.873±0.0124	7.245±0.147	3.810±0.081	0.985±0.021
11	7.440±0.151	9.817±0.201	5.670±0.131	1.211±0.027



Şekil 34 . R-DM-35000'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 21. R-MIM-1500'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

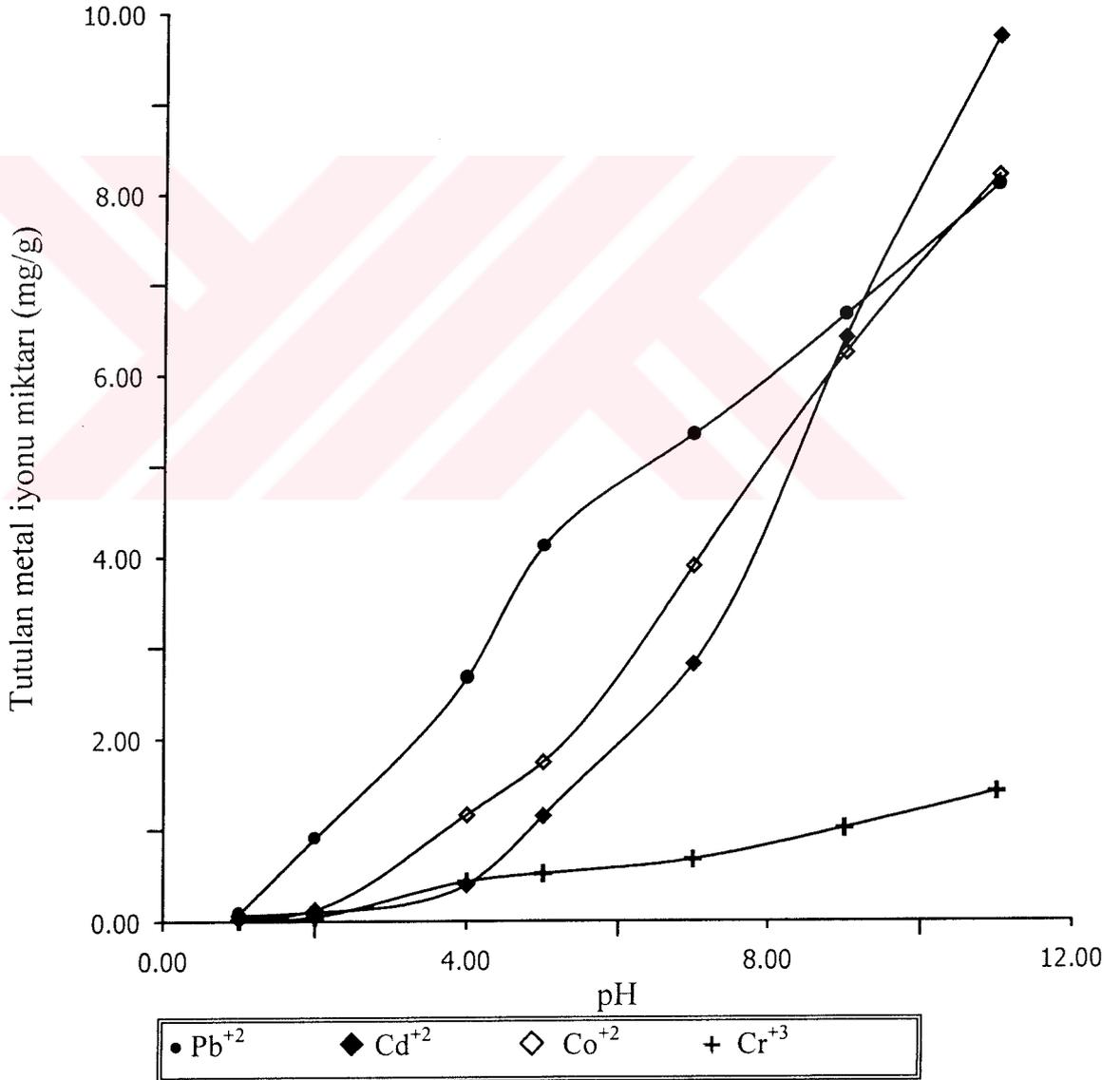
pH	R- MIM-1500'ün tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.211±0.006	0.112±0.002	0.080±0.002	0.005±0.0001
2	1.356±0.026	0.335±0.007	0.912±0.018	0.051±0.001
4	3.410±0.071	0.874±0.016	2.617±0.055	0.218±0.006
5	4.387±0.089	1.272±0.028	3.814±0.081	0.951±0.028
7	6.371±0.135	3.841±0.079	7.312±0.145	3.844±0.081
9	9.617±0.217	7.618±0.149	10.411±0.241	7.618±0.158
11	11.114±0.245	9.848±0.205	13.117±0.285	10.715±0.254



Şekil 35. R-MIM-1500'ün pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 22. R-S-MI-1500 PEG-PMMA'nın pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

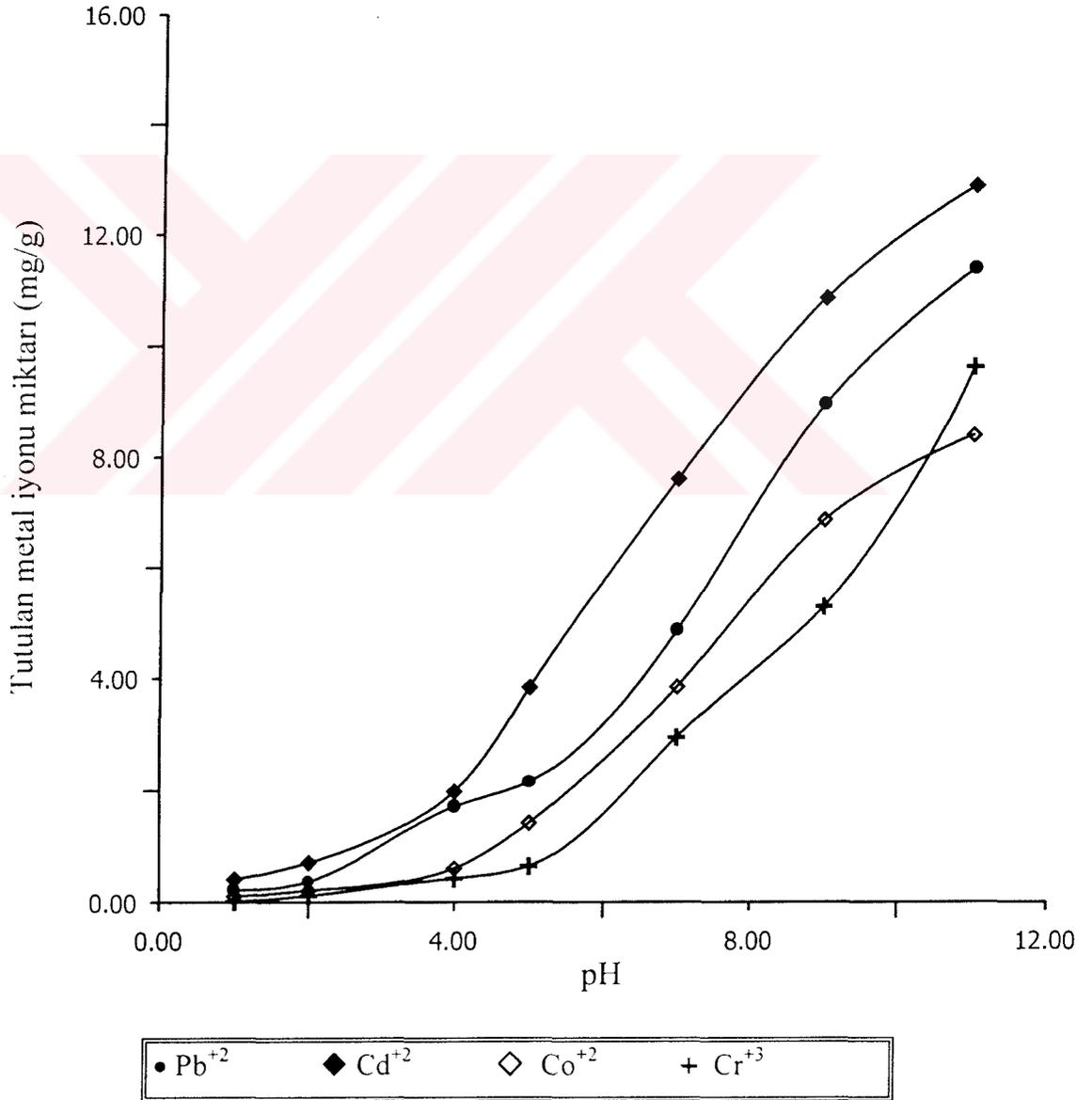
pH	R-S -MI-1500 PEG-PMMA'nın tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.081±0.003	0.066±0.002	0.027±0.001	0.009±0.0002
2	0.904±0.027	0.097±0.003	0.124±0.005	0.047±0.001
4	2.668±0.054	0.395±0.011	1.161±0.023	0.431±0.012
5	4.121±0.085	1.148±0.025	1.741±0.037	0.518±0.017
7	5.344±0.115	2.817±0.063	3.903±0.081	0.671±0.019
9	6.665±0.135	6.412±0.125	6.246±0.125	1.015±0.023
11	8.111±0.171	9.745±0.191	8.214±0.169	1.415±0.031



Şekil 36. R-S-MI-1500 PEG-PMMA'nın pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 23. R-PCL DM-1250 (10 saat)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

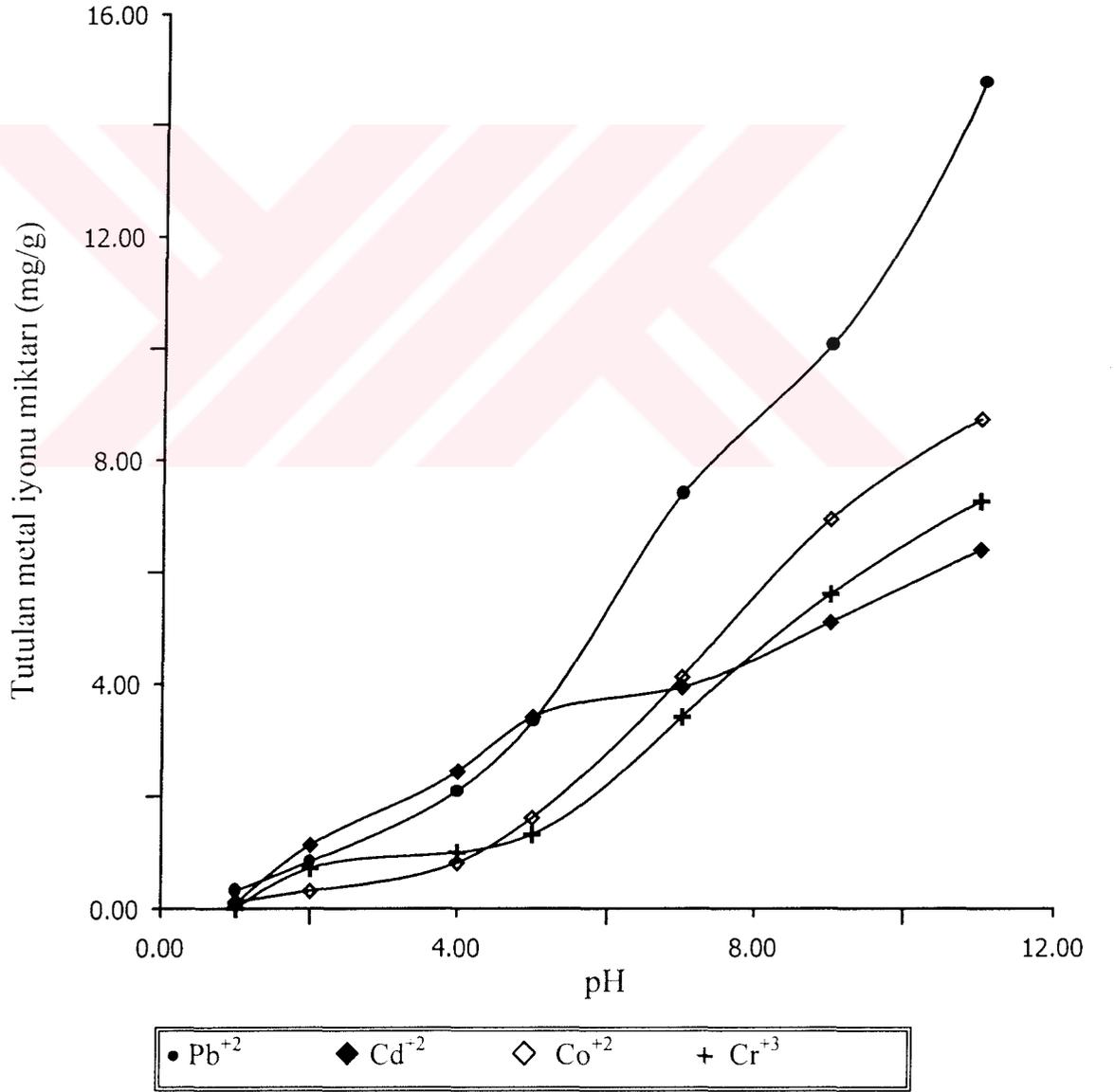
pH	R- PCL DM-1250 (10 saat)'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.211±0.005	0.412±0.012	0.103±0.002	0.012±0.002
2	0.370±0.012	0.709±0.017	0.208±0.004	0.115±0.003
4	1.709±0.033	1.983±0.043	0.604±0.018	0.425±0.012
5	2.147±0.045	3.841±0.081	1.417±0.031	0.642±0.015
7	4.877±0.113	7.615±0.149	3.851±0.085	2.945±0.060
9	8.959±0.191	10.877±0.217	6.871±0.138	5.312±0.127
11	11.411±0.233	12.911±0.255	8.412±0.217	9.639±0.274



Şekil 37. R-PCL DM-1250 (10 saat)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 24. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

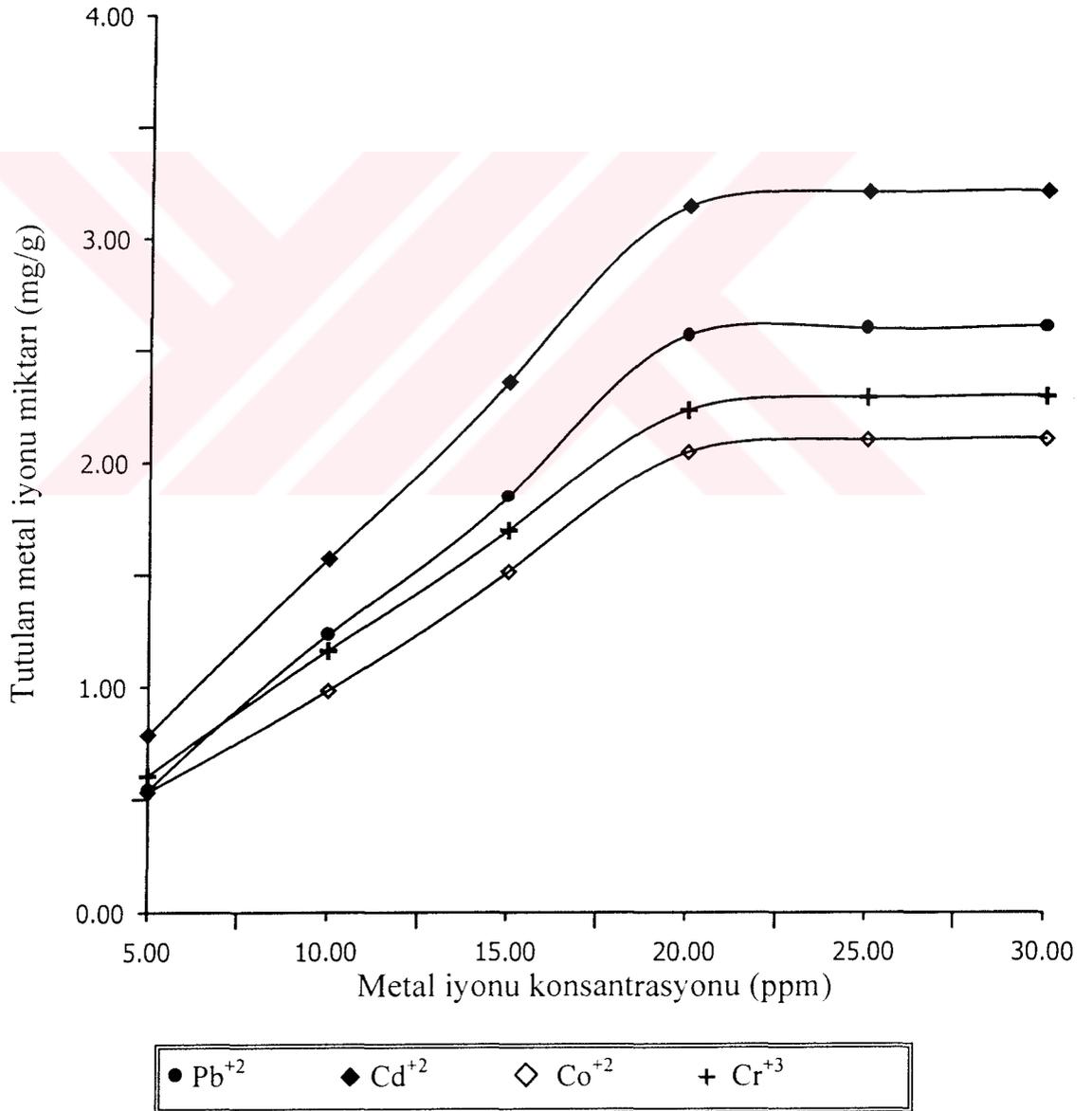
pH	R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in tuttuğu metal iyonu miktarı (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.317±0.012	0.084±0.002	0.127±0.004	0.003±0.0001
2	0.837±0.027	1.129±0.031	0.314±0.008	0.718±0.021
4	2.089±0.045	2.442±0.054	0.811±0.024	0.994±0.025
5	3.334±0.068	3.411±0.071	1.612±0.029	1.315±0.029
7	7.411±0.151	3.942±0.085	4.127±0.121	3.412±0.055
9	10.081±0.213	5.109±0.103	6.951±0.195	5.614±0.103
11	14.787±0.307	6.412±0.129	8.744±0.251	7.273±0.138



Şekil 38. R-PCL DM-1250 (20 saat)'in pH'nin fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 26. R-PDMS-b-PS (1)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

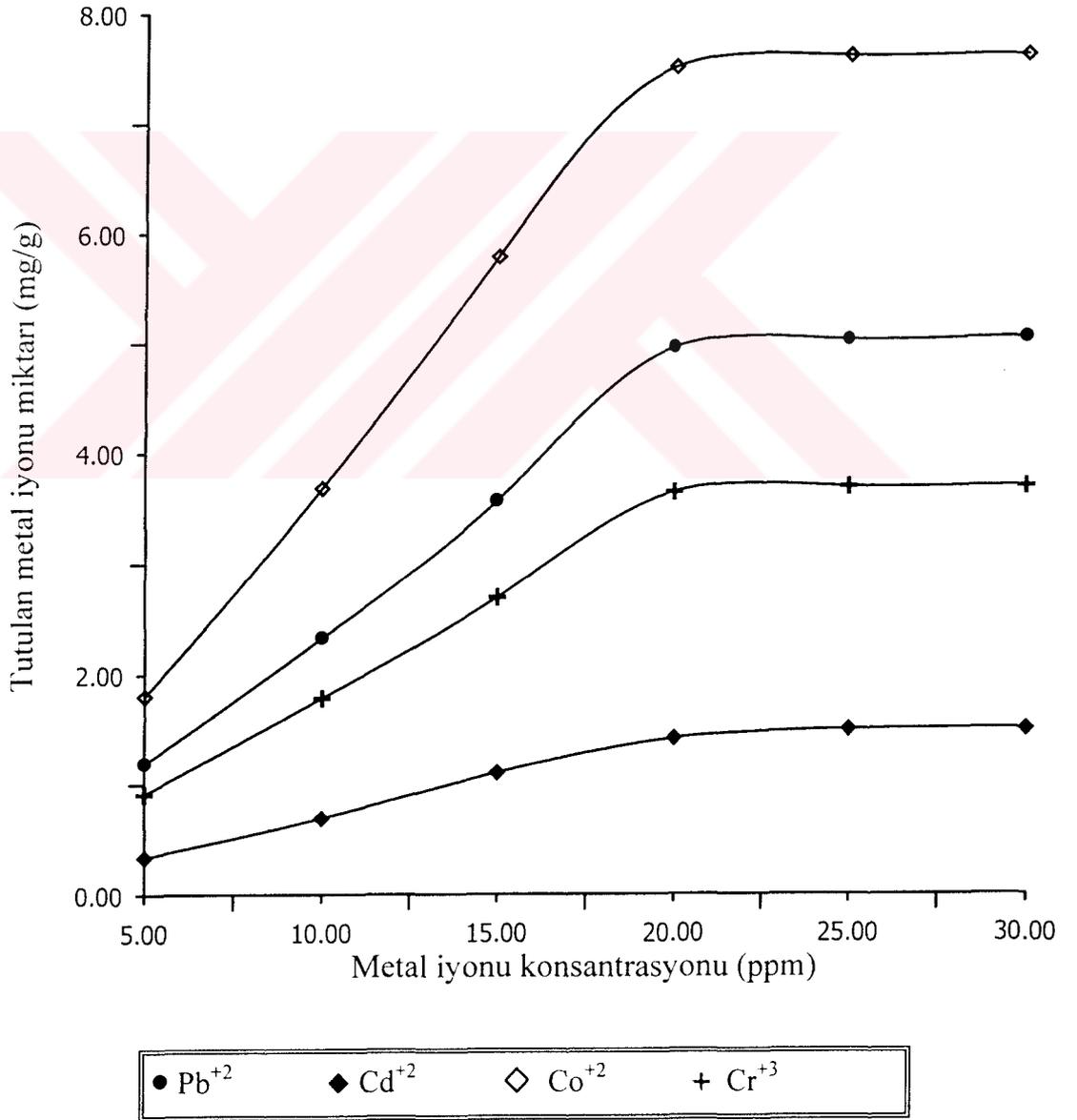
Metal iyon derişimi ppm	R-PDMS-b-PS (1)'in tuttuğu metal İyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	0.539±0.017	0.786±0.024	0.532±0.014	0.603±0.018
10	1.233±0.027	1.573±0.031	0.983±0.031	1.162±0.024
15	1.850±0.039	2.359±0.049	1.515±0.035	1.699±0.035
20	2.569±0.052	3.145±0.063	2.048±0.043	2.235±0.047
25	2.601±0.059	3.212±0.069	2.105±0.049	2.294±0.041
30	2.613±0.061	3.218±0.057	2.112±0.051	2.301±0.057



Şekil 40. R-PDMS-b-PS (1)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 27. R-PDMS-b-PS (2)'nin farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

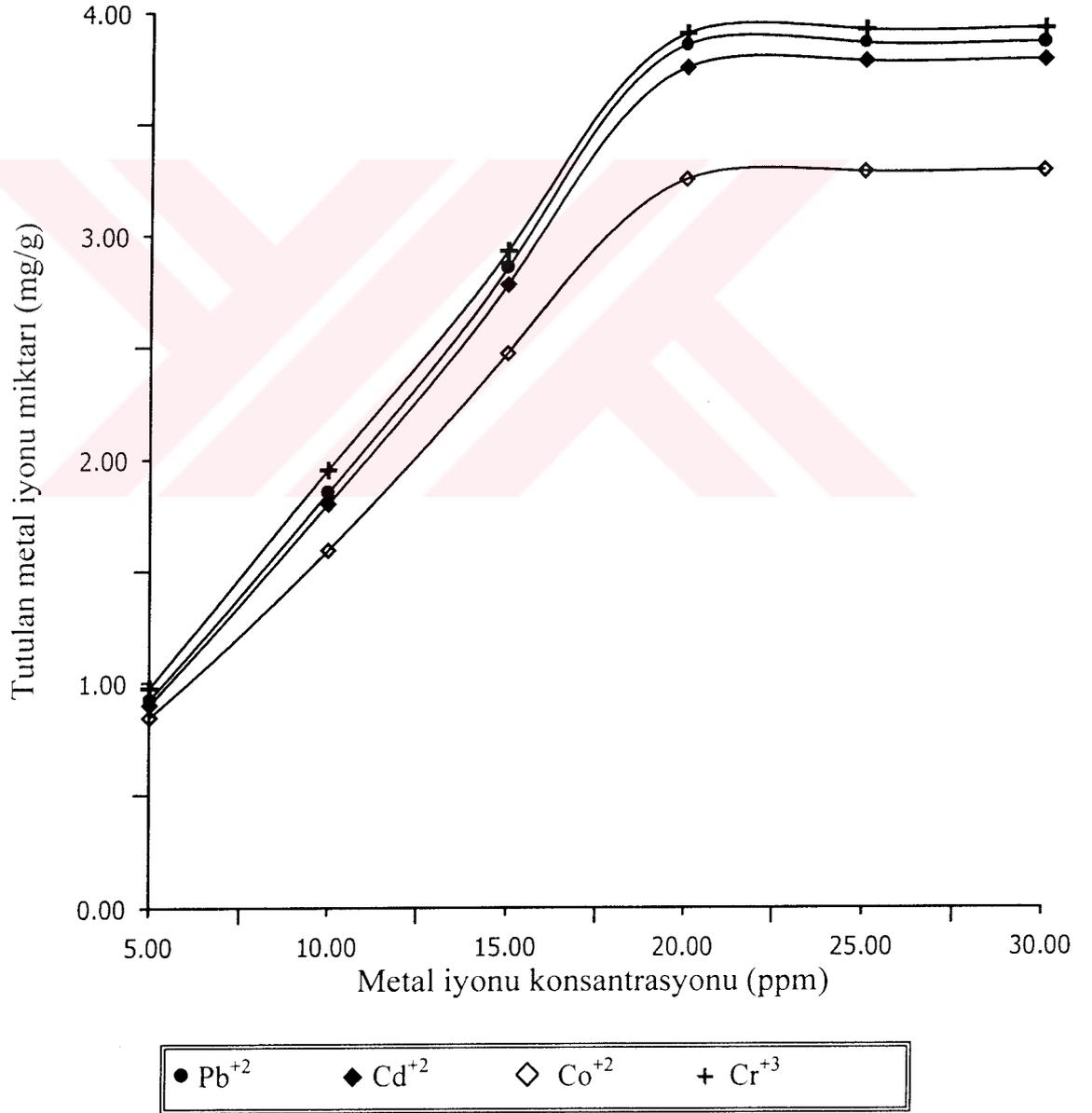
Metal iyon derişimi ppm	R-PDMS-b-PS (2)'nin tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.189±0.024	0.340±0.011	1.803±0.041	0.911±0.031
10	2.328±0.049	0.693±0.021	3.680±0.074	1.785±0.039
15	3.567±0.075	1.104±0.030	5.783±0.113	2.696±0.061
20	4.954±0.113	1.415±0.033	7.511±0.155	3.643±0.085
25	5.027±0.0127	1.497±0.035	7.617±0.168	3.694±0.079
30	5.053±0.138	1.503±0.041	7.630±0.149	3.702±0.091



Şekil 41. R-PDMS-b-PS (2)'nin farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 28. R-PDMS-b-PS (3)'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

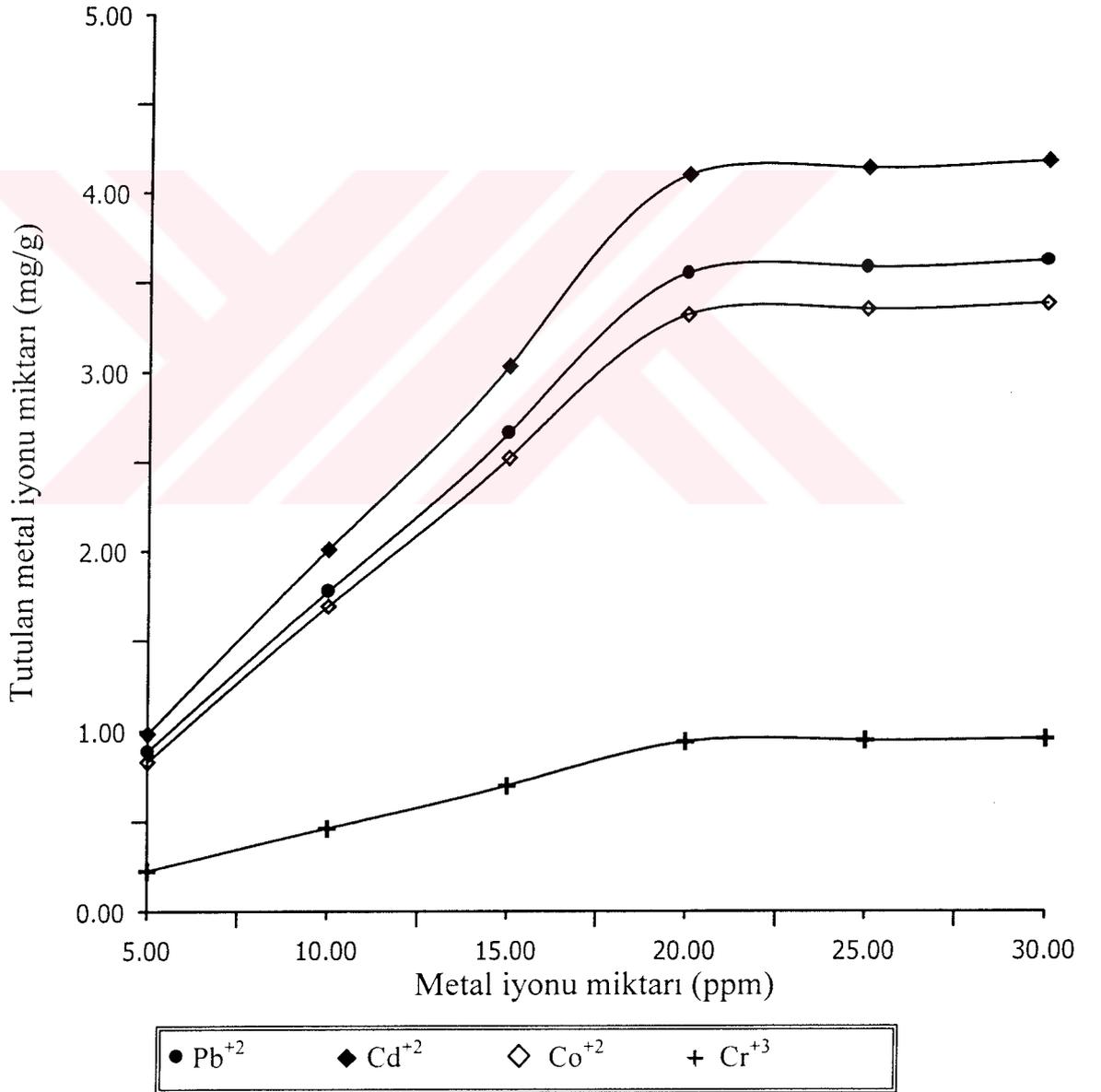
Metal iyon derişimi ppm	R-PDMS-b-PS (3)'ün tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	0.925±0.031	0.901±0.024	0.845±0.025	0.976±0.031
10	1.851±0.037	1.801±0.037	1.593±0.031	1.953±0.042
15	2.853±0.055	2.777±0.055	2.471±0.052	2.929±0.055
20	3.856±0.061	3.753±0.071	3.251±0.065	3.906±0.083
25	3.864±0.059	3.784±0.077	3.287±0.055	3.925±0.077
30	3.870±0.063	3.791±0.075	3.292±0.057	3.931±0.081



Şekil 42. R-PDMS-b-PS (3)'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 29. R-PDMS-b-PS (4)'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

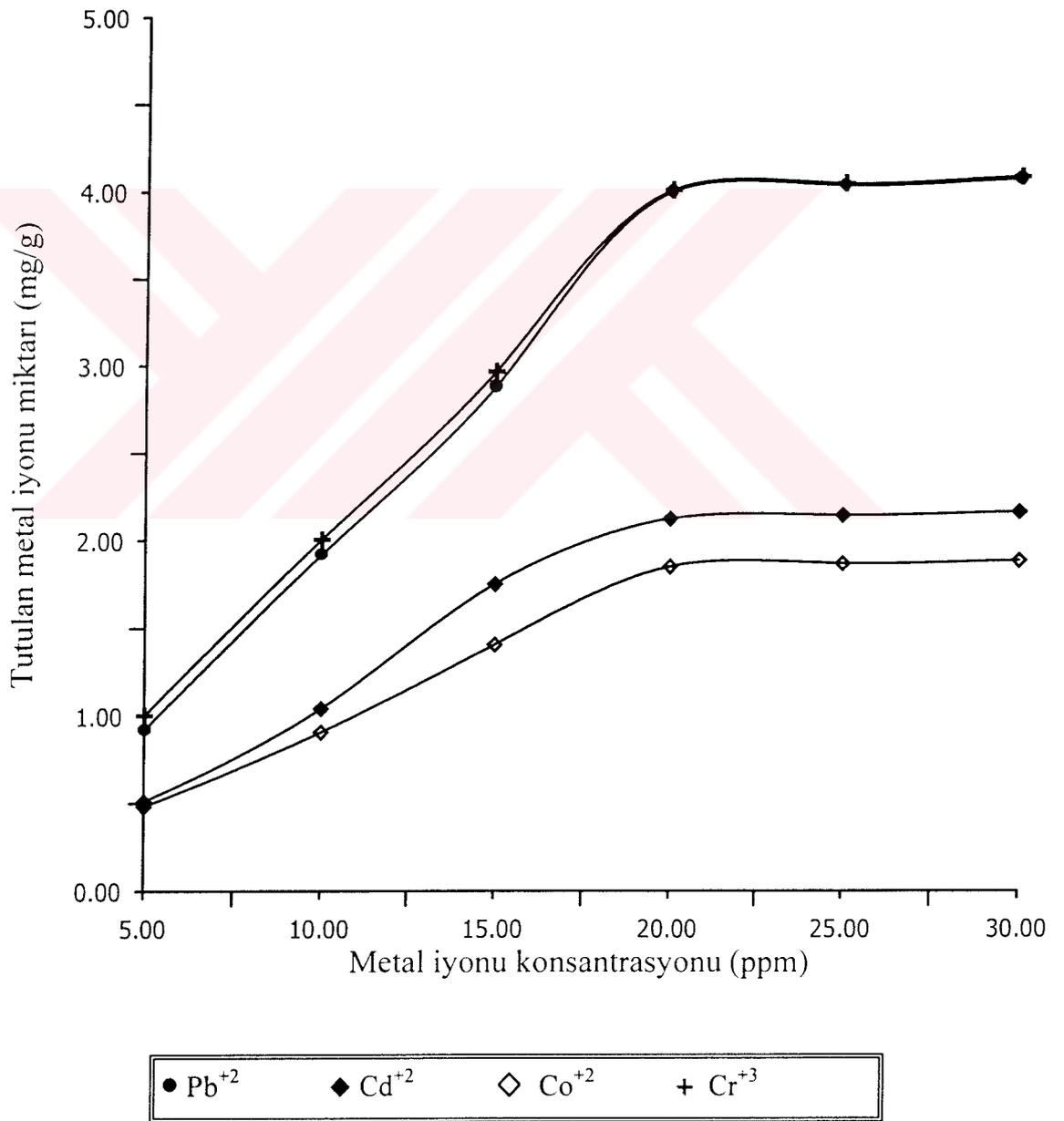
Metal iyon derişimi ppm	R-PDMS-b-PS (4)'ün tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	0.887±0.027	0.984±0.035	0.830±0.024	0.226±0.010
10	1.775±0.038	2.009±0.045	1.692±0.035	0.461±0.015
15	2.662±0.055	3.034±0.059	2.522±0.047	0.696±0.021
20	3.550±0.071	4.100±0.085	3.319±0.069	0.941±0.025
25	3.585±0.075	4.141±0.083	3.352±0.065	0.950±0.031
30	3.621±0.082	4.018±0.091	3.385±0.071	0.959±0.033



Şekil 43. R-PDMS-b-PS (4)'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 30. R-PDMS-b-PS (5)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

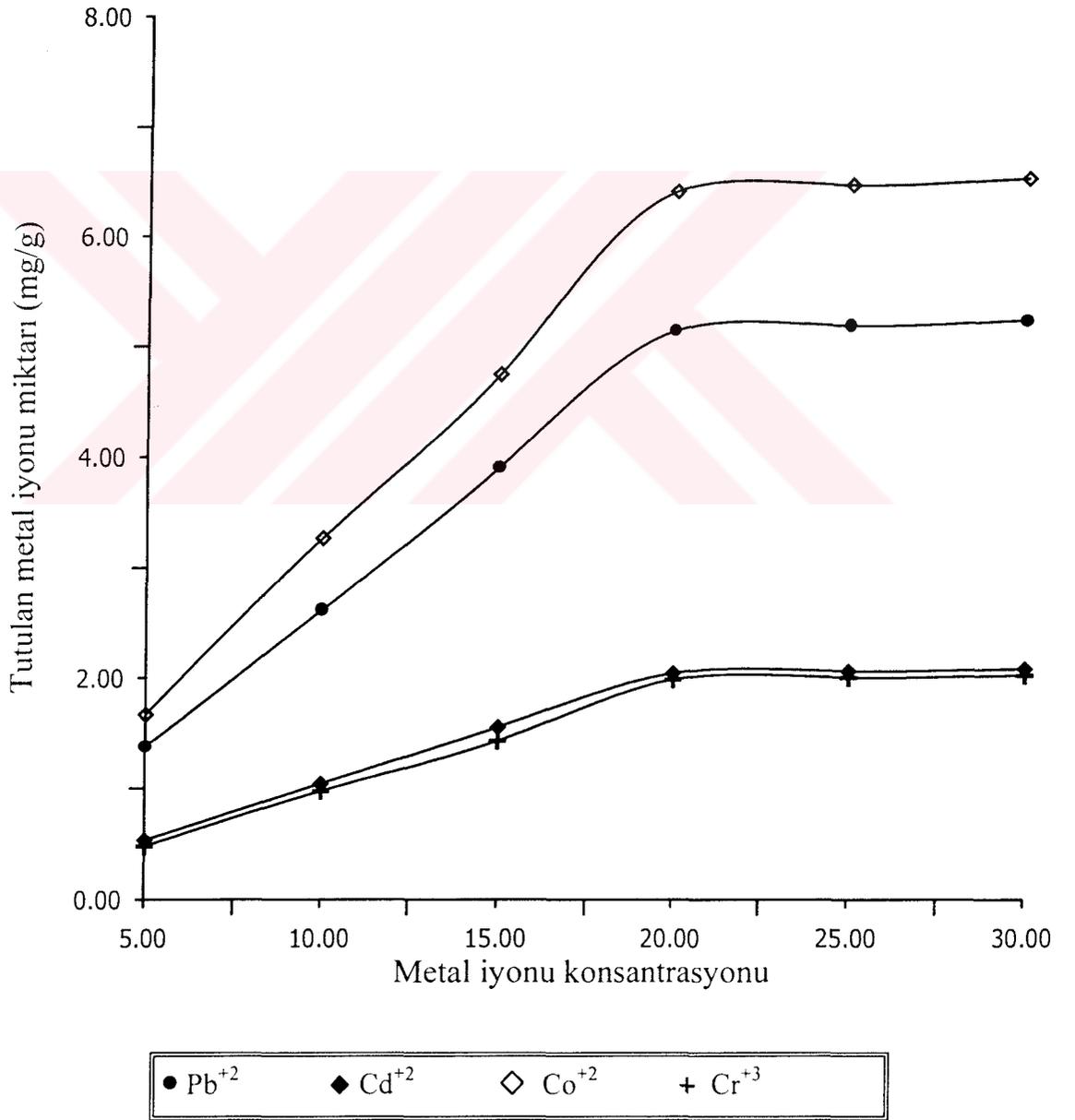
Metal iyon derişimi ppm	R-PDMS-b-PS (5)'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	0.920±0.031	0.510±0.017	0.481±0.013	1.002±0.021
10	1.920±0.045	1.041±0.024	0.907±0.024	2.005±0.045
15	2.880±0.057	1.752±0.035	1.407±0.031	2.967±0.053
20	4.000±0.081	2.125±0.043	1.851±0.044	4.010±0.081
25	4.040±0.079	2.146±0.039	1.870±0.039	4.050±0.077
30	4.080±0.085	2.167±0.041	1.888±0.045	4.090±0.093



Şekil 44. R-PDMS-b-PS (5)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 31. R-DM-400'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

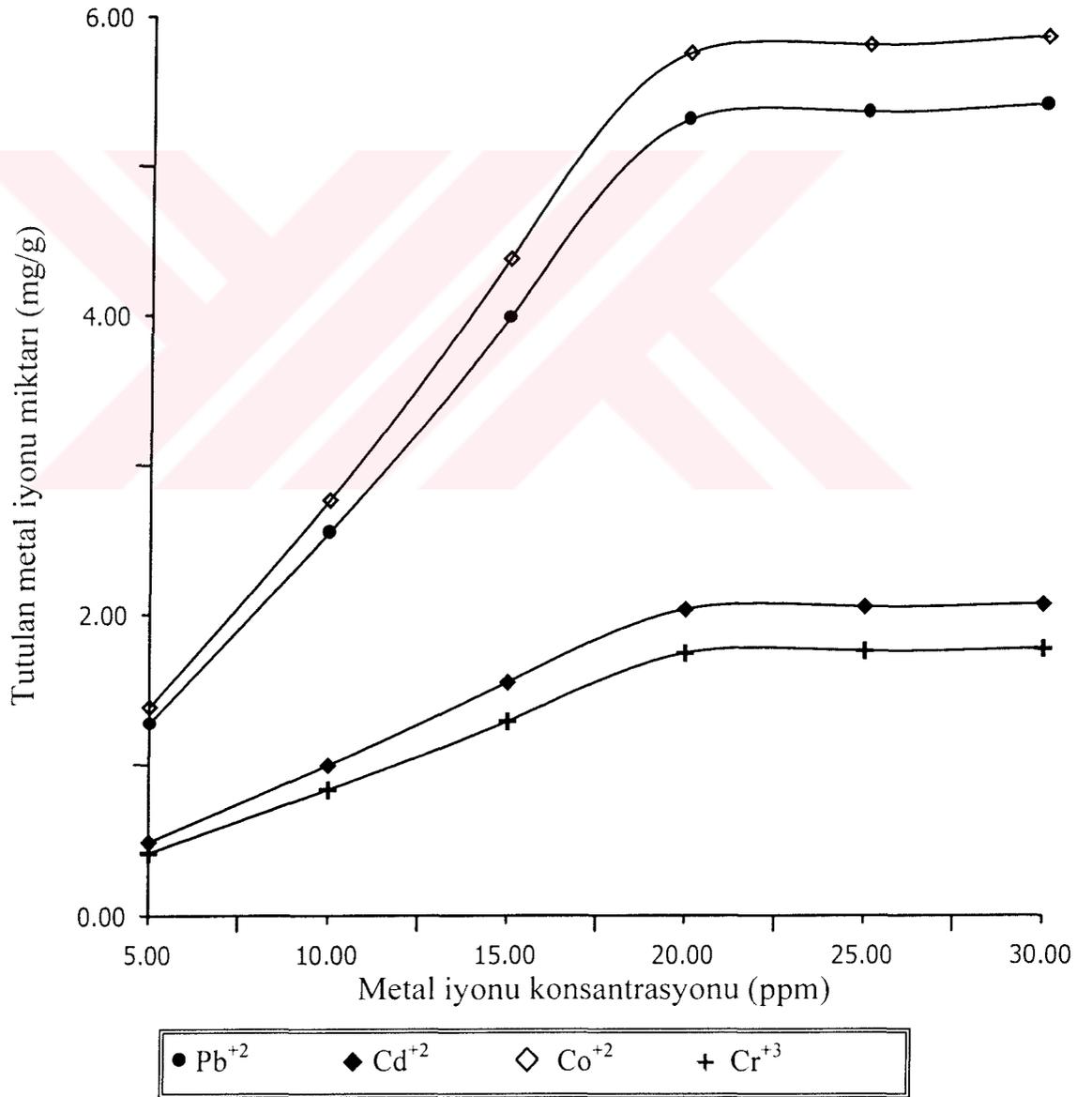
Metal iyon derişimi ppm	R-DM-400'ün tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.377±0.034	0.531±0.015	1.667±0.031	0.476±0.015
10	2.621±0.057	1.041±0.031	3.270±0.058	0.973±0.024
15	3.907±0.081	1.552±0.035	4.745±0.101	1.429±0.031
20	5.141±0.127	2.042±0.042	6.412±0.131	1.985±0.043
25	5.192±0.115	2.062±0.039	6.476±0.157	2.005±0.045
30	5.244±0.131	2.082±0.045	6.540±0.139	2.025±0.048



Şekil 45. R-DM-400'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 32. R-DM-600 (3 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

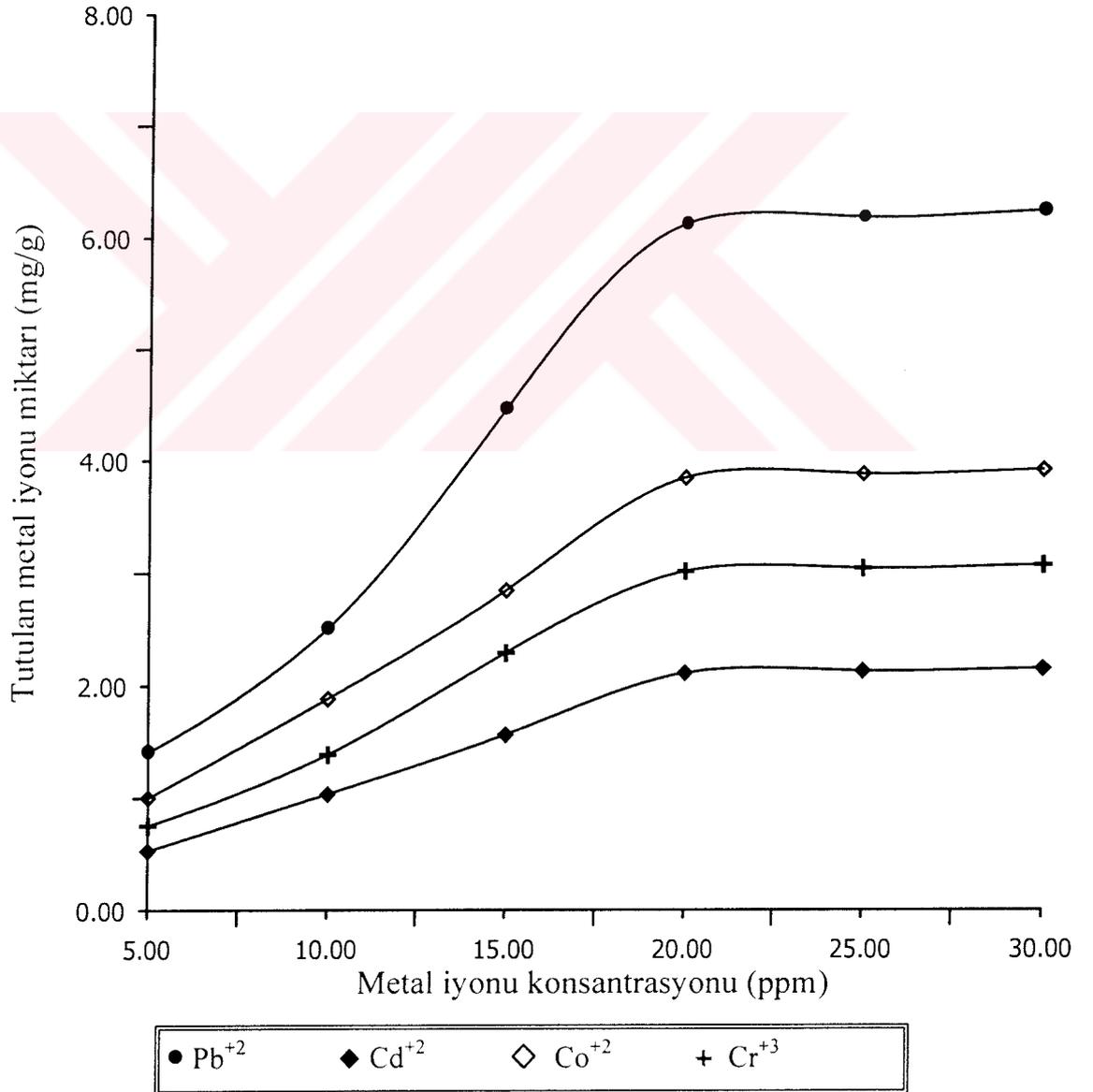
Metal iyon derişimi ppm	R-DM-600(3 saat)'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.274±0.027	0.488±0.015	1.382±0.029	0.417±0.013
10	2.549±0.053	0.997±0.031	2.763±0.055	0.835±0.021
15	3.983±0.085	1.546±0.044	4.375±0.089	1.288±0.027
20	5.311±0.118	2.035±0.051	5.757±0.119	1.741±0.041
25	5.364±0.109	2.055±0.045	5.814±0.131	1.758±0.037
30	5.417±0.121	2.076±0.043	5.872±0.125	1.776±0.038



Şekil 46. R-DM-600 (3 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 33. R-DM-600 (22 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

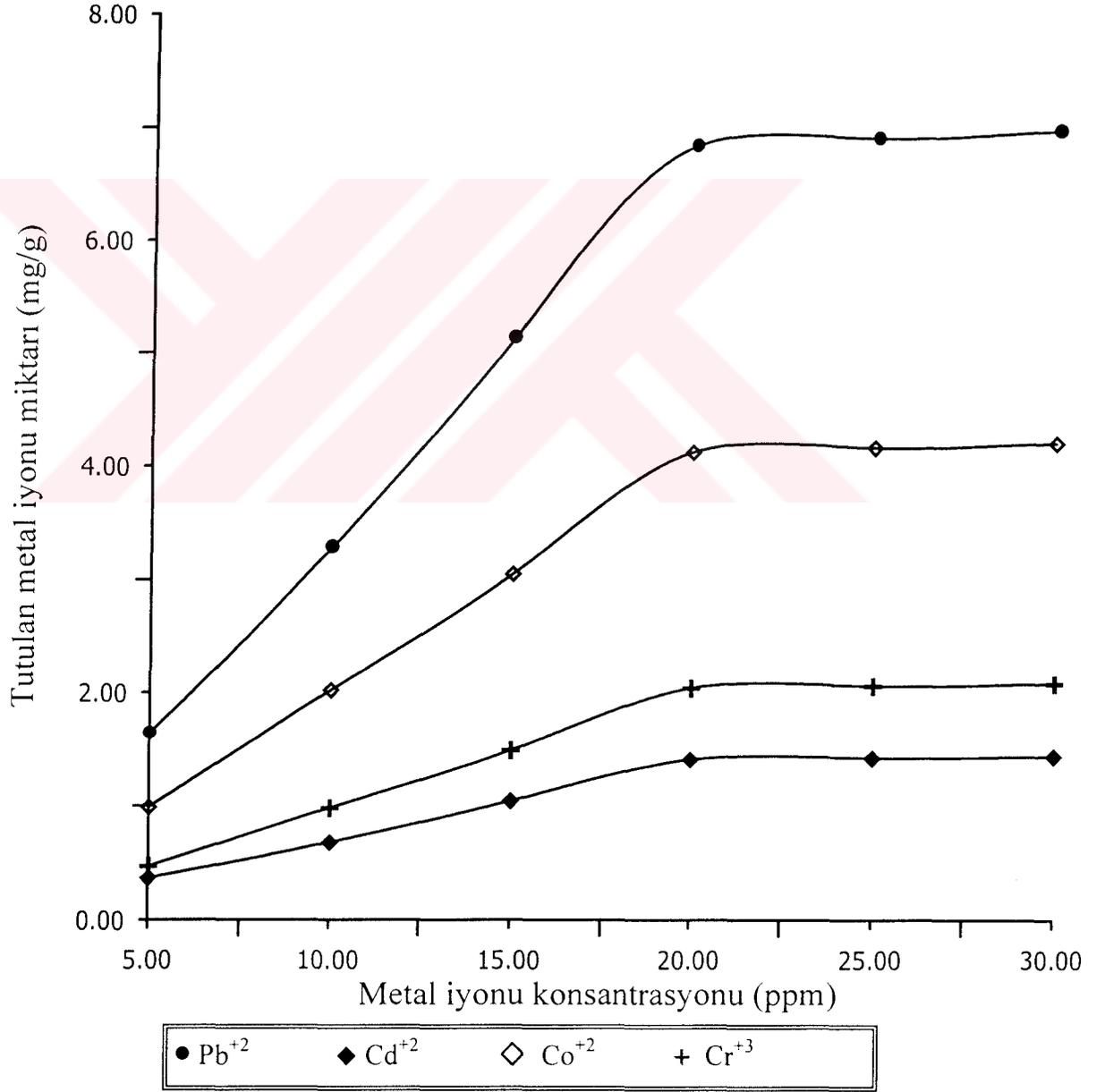
Metal iyon derişimi ppm	R-DM-600(22 saat)'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.409±0.033	0.527±0.013	1.001±0.021	0.753±0.024
10	2.512±0.061	1.034±0.024	1.885±0.039	1.386±0.031
15	4.472±0.087	1.562±0.039	2.846±0.064	2.291±0.055
20	6.127±0.135	2.111±0.047	3.847±0.075	3.015±0.058
25	6.188±0.181	2.132±0.043	3.885±0.073	3.045±0.065
30	6.249±0.201	2.153±0.051	3.923±0.082	3.075±0.063



Şekil 47. R-DM-600 (22 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 34. R-DM-1000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

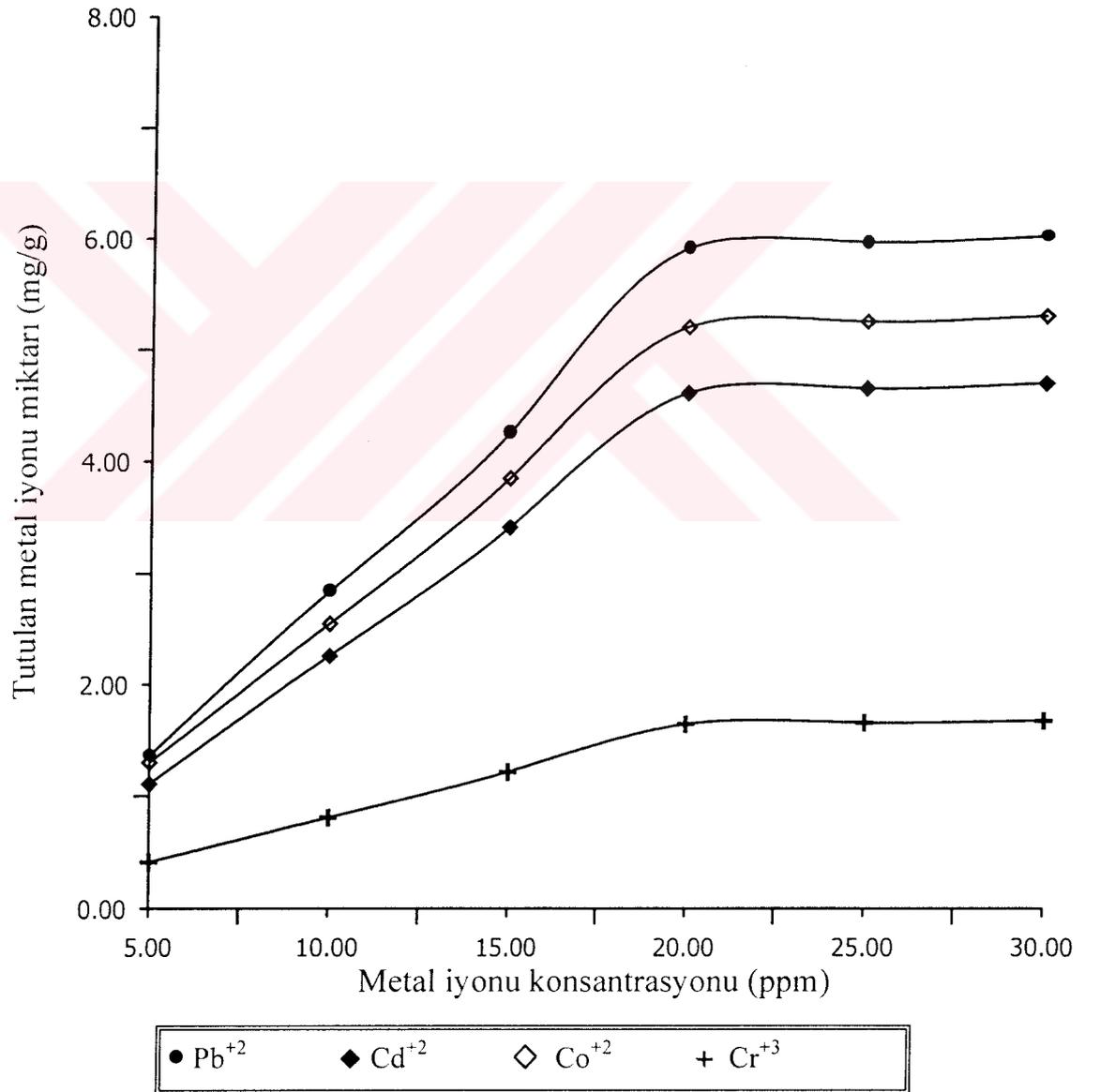
Metal iyon derişimi ppm	R-DM-1000'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.643±0.035	0.367±0.010	0.990±0.021	0.469±0.017
10	3.286±0.067	0.678±0.015	2.022±0.045	0.980±0.024
15	5.135±0.093	1.045±0.023	3.053±0.053	1.491±0.031
20	6.847±0.145	1.412±0.031	4.126±0.087	2.042±0.045
25	6.915±0.149	1.426±0.035	4.167±0.079	2.062±0.043
30	6.984±0.133	1.440±0.031	4.208±0.085	2.083±0.051



Şekil 48. R-DM-1000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 35. R-DM-1500'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

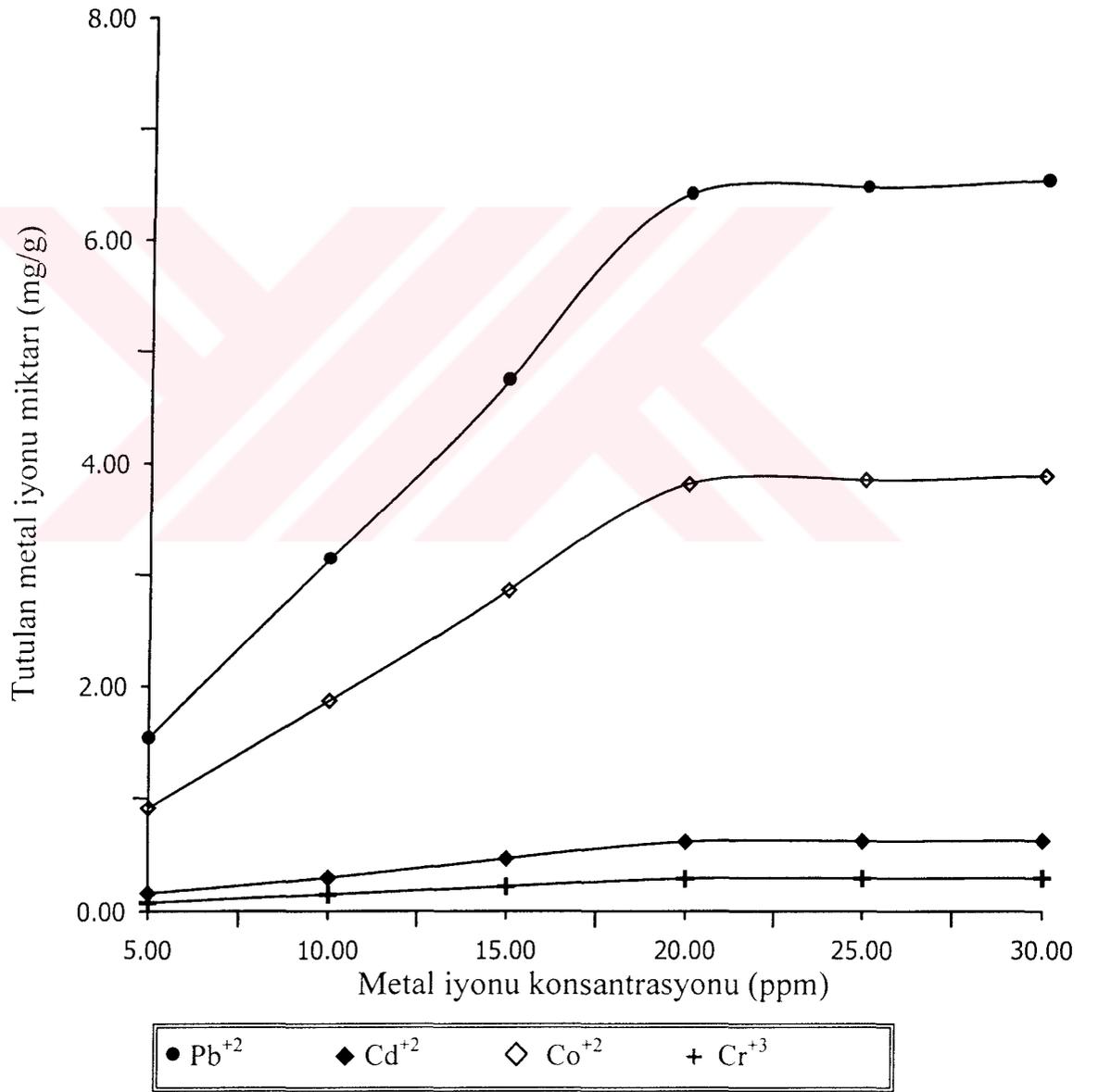
Metal iyon derişimi ppm	R-DM-1500'ün tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.361±0.027	1.107±0.024	1.301±0.028	0.411±0.013
10	2.839±0.051	2.259±0.051	2.549±0.055	0.805±0.027
15	4.258±0.093	3.412±0.074	3.851±0.082	1.216±0.031
20	5.914±0.127	4.611±0.091	5.203±0.109	1.644±0.045
25	5.973±0.118	4.657±0.118	5.255±0.113	1.660±0.039
30	6.032±0.144	4.703±0.105	5.307±0.127	1.677±0.043



Şekil 49. R-DM-1500'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 36. R-DM-10000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

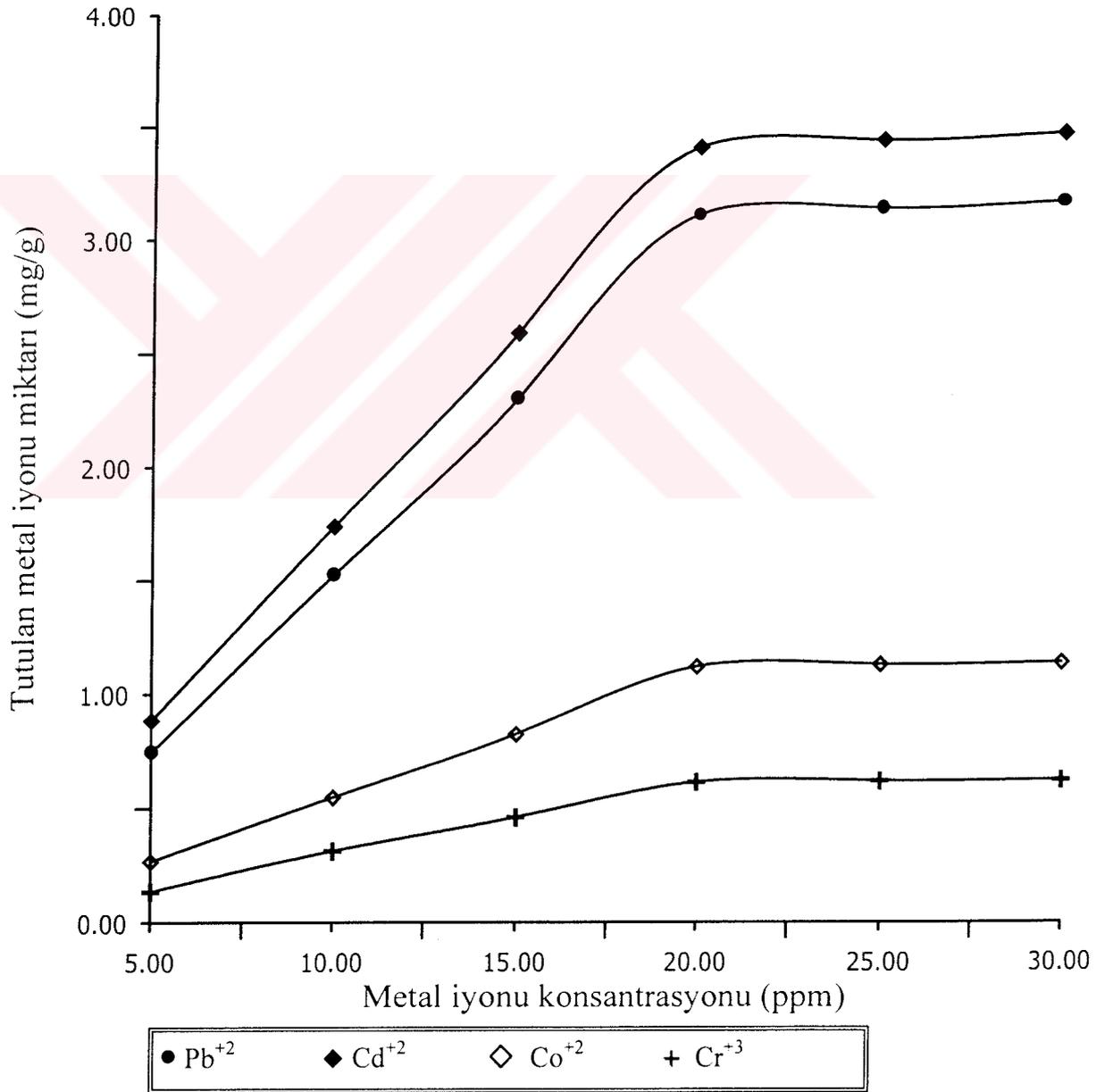
Metal iyon derişimi ppm	R-DM-10000'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.540±0.033	0.160±0.005	0.916±0.021	0.075±0.003
10	3.144±0.065	0.296±0.009	1.870±0.044	0.147±0.029
15	4.748±0.101	0.468±0.013	2.863±0.063	0.219±0.044
20	6.417±0.175	0.617±0.019	3.817±0.087	0.289±0.063
25	6.481±0.163	0.623±0.017	3.855±0.081	0.292±0.065
30	6.545±0.184	0.629±0.021	3.893±0.094	0.295±0.069



Şekil 50. R-DM-10000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 37. R-DM-35000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

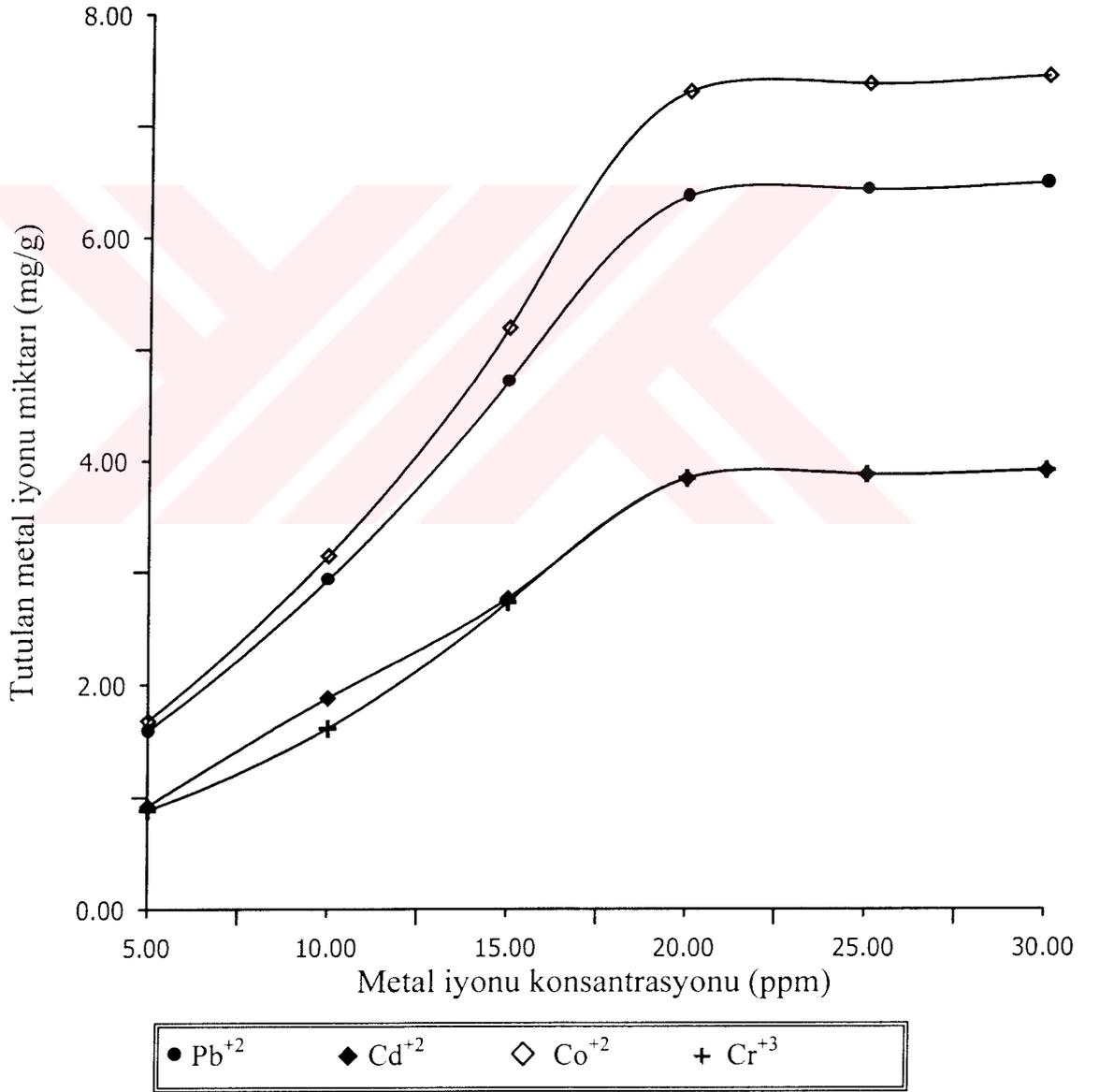
Metal iyon derişimi ppm	R-DM-35000'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	0.747±0.020	0.886±0.025	0.268±0.015	0.135±0.005
10	1.525±0.033	1.739±0.034	0.548±0.017	0.313±0.013
15	2.304±0.048	2.592±0.061	0.825±0.021	0.460±0.017
20	3.114±0.065	3.411±0.075	1.120±0.033	0.614±0.021
25	3.145±0.067	3.445±0.071	1.311±0.041	0.620±0.025
30	3.176±0.063	3.479±0.081	1.142±0.021	0.626±0.023



Şekil 51. R-DM-35000'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 38. R-MIM-1500'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

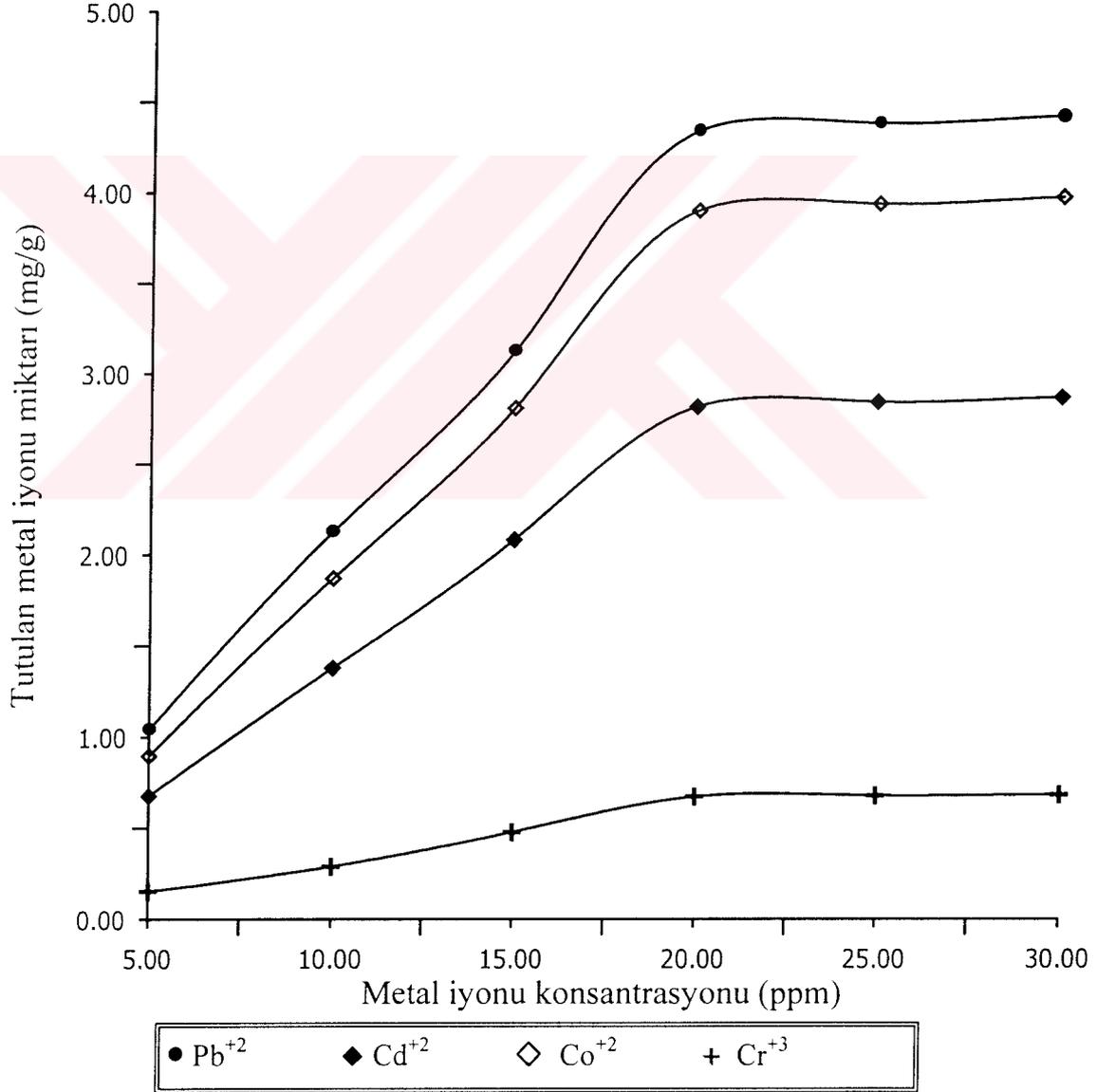
Metal iyon derişimi ppm	R-MIM-1500'ün tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.592±0.037	0.922±0.024	1.682±0.038	0.884±0.025
10	2.931±0.065	1.882±0.041	3.144±0.067	1.614±0.037
15	4.714±0.091	2.765±0.055	5.191±0.107	2.729±0.065
20	6.371±0.137	3.841±0.084	7.312±0.164	3.844±0.081
25	6.435±0.125	3.879±0.085	7.385±0.158	3.882±0.083
30	6.498±0.144	3.918±0.091	7.458±0.171	3.921±0.075



Şekil 52. R-MIM-1500'ün farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 39. R-S-MI-1500-PEG-PMMA'nın farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

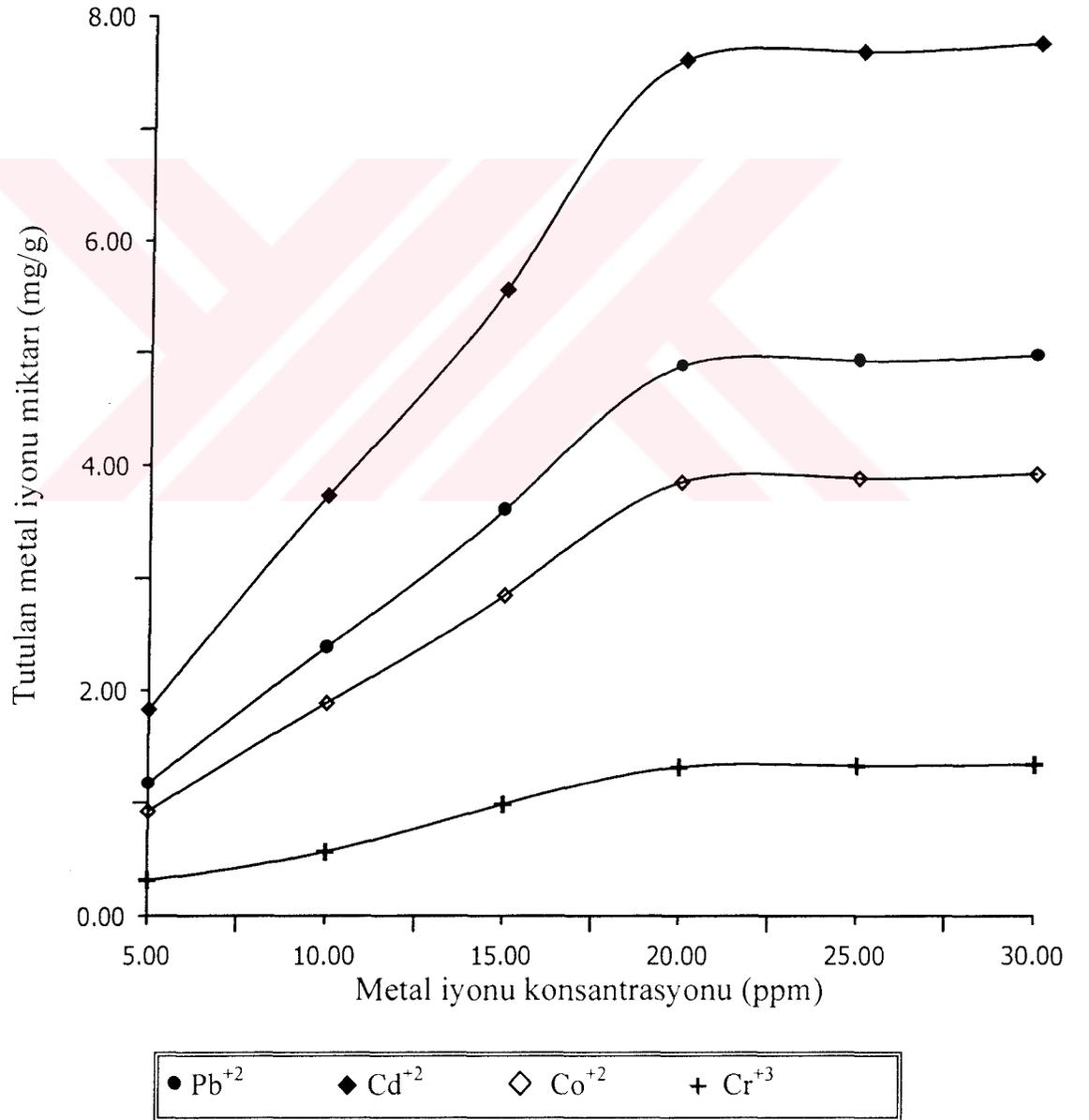
Metal iyon derişimi ppm	R-S-MI-1500-PEG-PMMA'nın tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.042±0.025	0.676±0.021	0.897±0.027	0.154±0.003
10	2.128±0.043	1.380±0.034	1.873±0.058	0.288±0.006
15	3.127±0.065	2.084±0.051	2.810±0.075	0.476±0.010
20	4.344±0.091	2.817±0.075	3.903±0.091	0.671±0.013
25	4.387±0.085	2.845±0.071	3.942±0.093	0.677±0.012
30	4.430±0.111	2.873±0.082	3.981±0.105	0.684±0.013



Şekil 53. R-S-MI-1500-PEG-PMMA'nın farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 40. R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

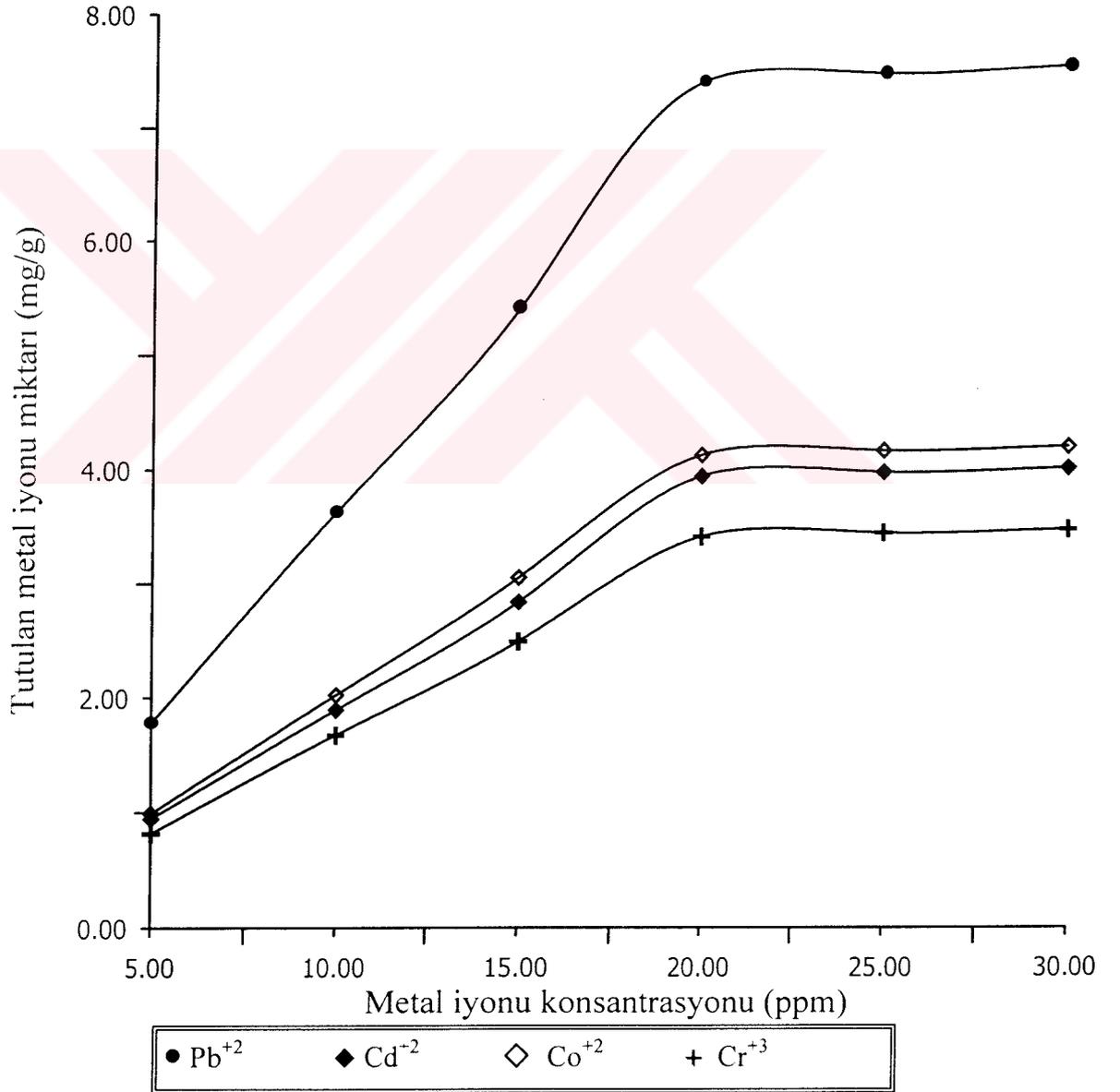
Metal iyon derişimi ppm	R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.778±0.037	0.946±0.029	0.991±0.031	0.818±0.025
10	3.631±0.081	1.892±0.051	2.022±0.061	1.672±0.051
15	5.411±0.164	2.838±0.075	3.053±0.087	2.491±0.068
20	7.411±0.218	3.942±0.105	4.127±0.125	3.412±0.093
25	7.485±0.225	3.981±0.113	4.168±0.137	3.446±0.104
30	7.559±0.261	4.021±0.128	4.209±0.145	3.480±0.112



Şekil 54. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 41. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

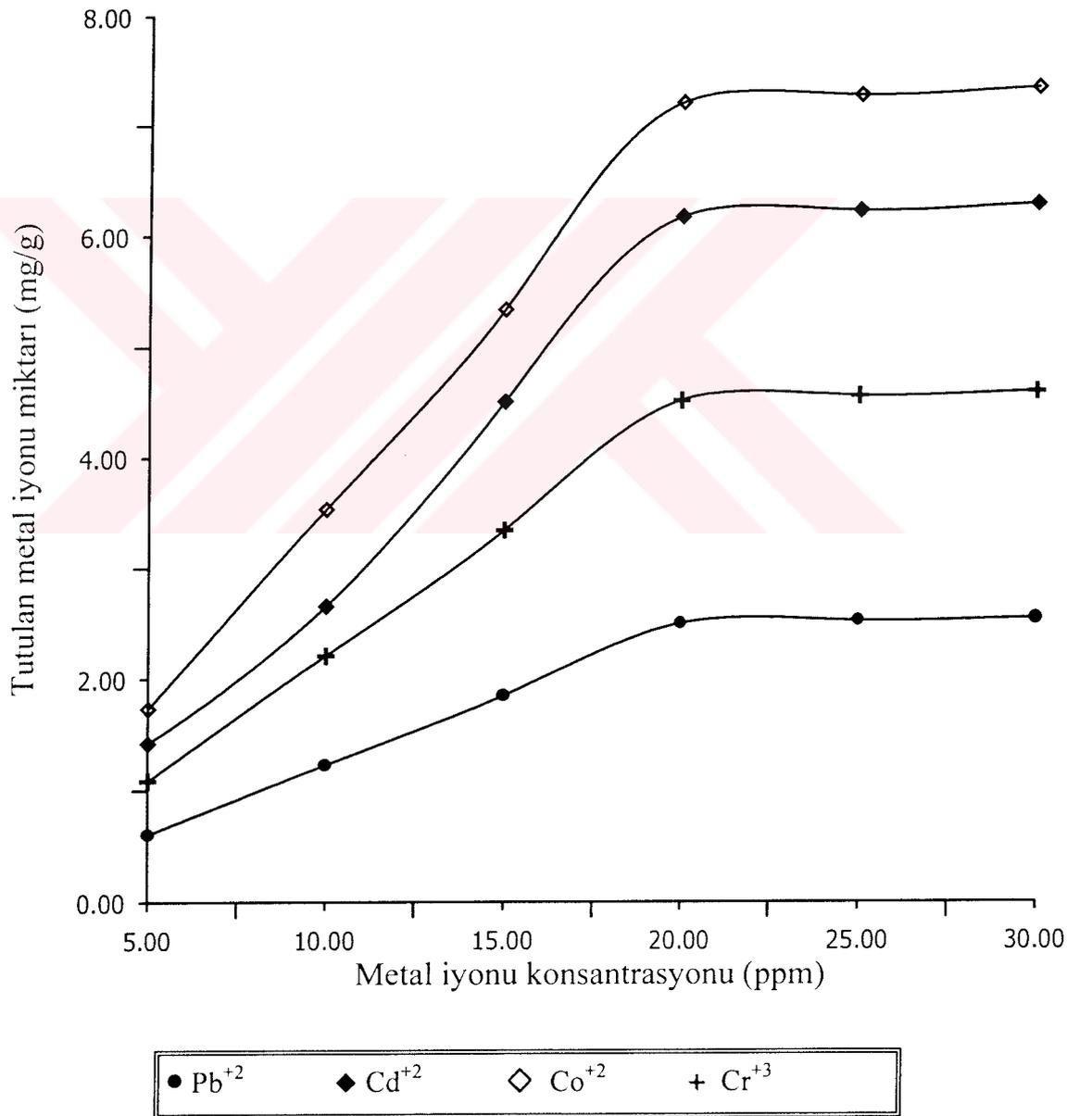
Metal iyon derişimi ppm	R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	1.171±0.024	1.827±0.037	0.924±0.025	0.315±0.015
10	2.389±0.051	3.731±0.075	1.886±0.042	0.565±0.018
15	3.608±0.075	5.558±0.159	2.849±0.057	0.986±0.024
20	4.877±0.149	7.615±0.231	3.851±0.081	1.315±0.041
25	4.925±0.153	7.691±0.254	3.889±0.083	1.328±0.037
30	4.974±0.161	7.767±0.217	3.928±0.091	1.341±0.053



Şekil 55. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 42. R-PCL-DM-2000 'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

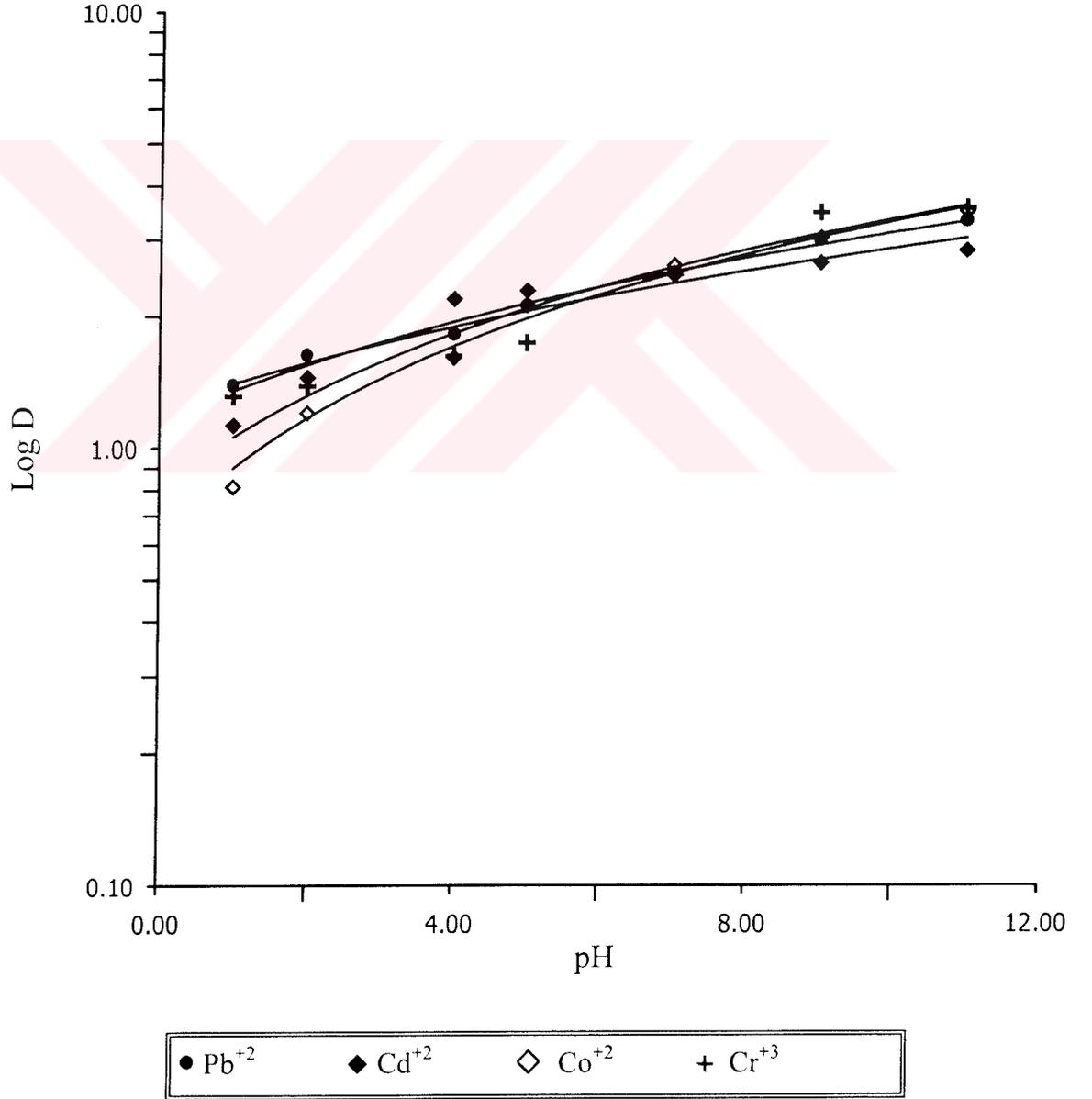
Metal iyon derişimi ppm	R-PCL-DM-2000 'in tuttuğu metal iyonu (mg/g)			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
5	0.601±0.021	1.420±0.033	1.731±0.035	1.084±0.025
10	1.226±0.035	2.659±0.055	3.534±0.077	2.213±0.047
15	1.852±0.039	4.508±0.097	5.338±0.117	3.343±0.069
20	2.503±0.052	6.176±0.128	7.214±0.149	4.518±0.093
25	2.528±0.057	6.237±0.137	7.286±0.158	4.563±0.097
30	2.553±0.059	6.299±0.139	7.358±0.194	4.608±0.115



Şekil 56. R-PCL-DM-2000 'in farklı konsantrasyonlarda ağır metal iyonu tutma kapasitesi

Tablo 43. R-PDMS-b-PS (1)'in pH'ya karşı logD değerleri

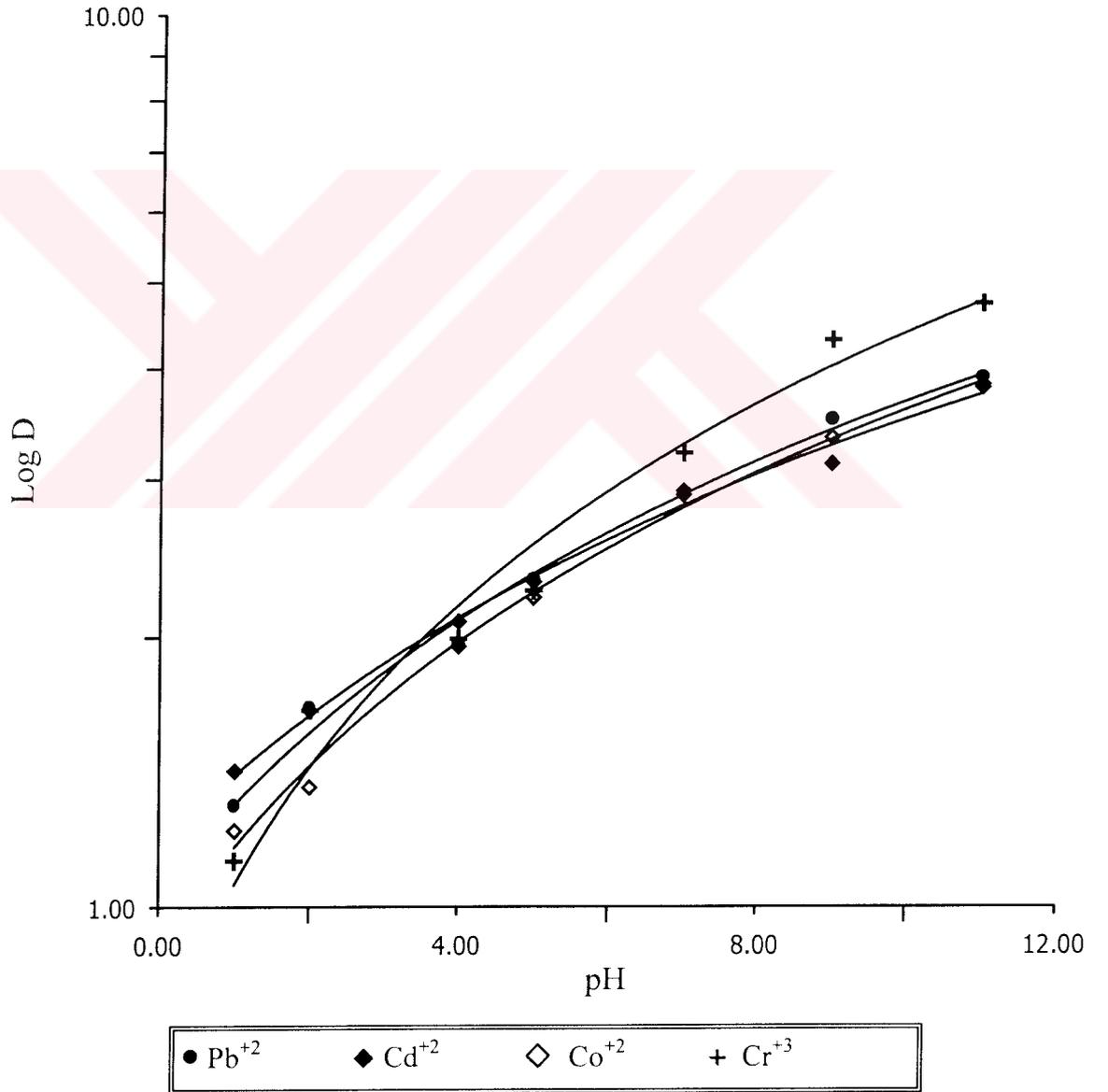
pH	R-PDMS-b-PS (1)'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.385±0.031	1.127±0.025	0.815±0.023	1.312±0.029
2	1.623±0.035	1.448±0.033	1.202±0.026	1.385±0.031
4	1.821±0.041	2.197±0.049	1.611±0.035	1.625±0.034
5	2.117±0.049	2.295±0.053	2.127±0.047	1.743±0.039
7	2.524±0.057	2.498±0.059	2.630±0.073	2.511±0.052
9	2.996±0.065	2.671±0.063	3.054±0.081	3.492±0.072
11	3.348±0.074	2.859±0.071	3.517±0.087	3.585±0.085



Şekil 57. R-PDMS-b-PS (1)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 44. R-PDMS-b-PS (2)'nin pH'ya karşı logD değerleri

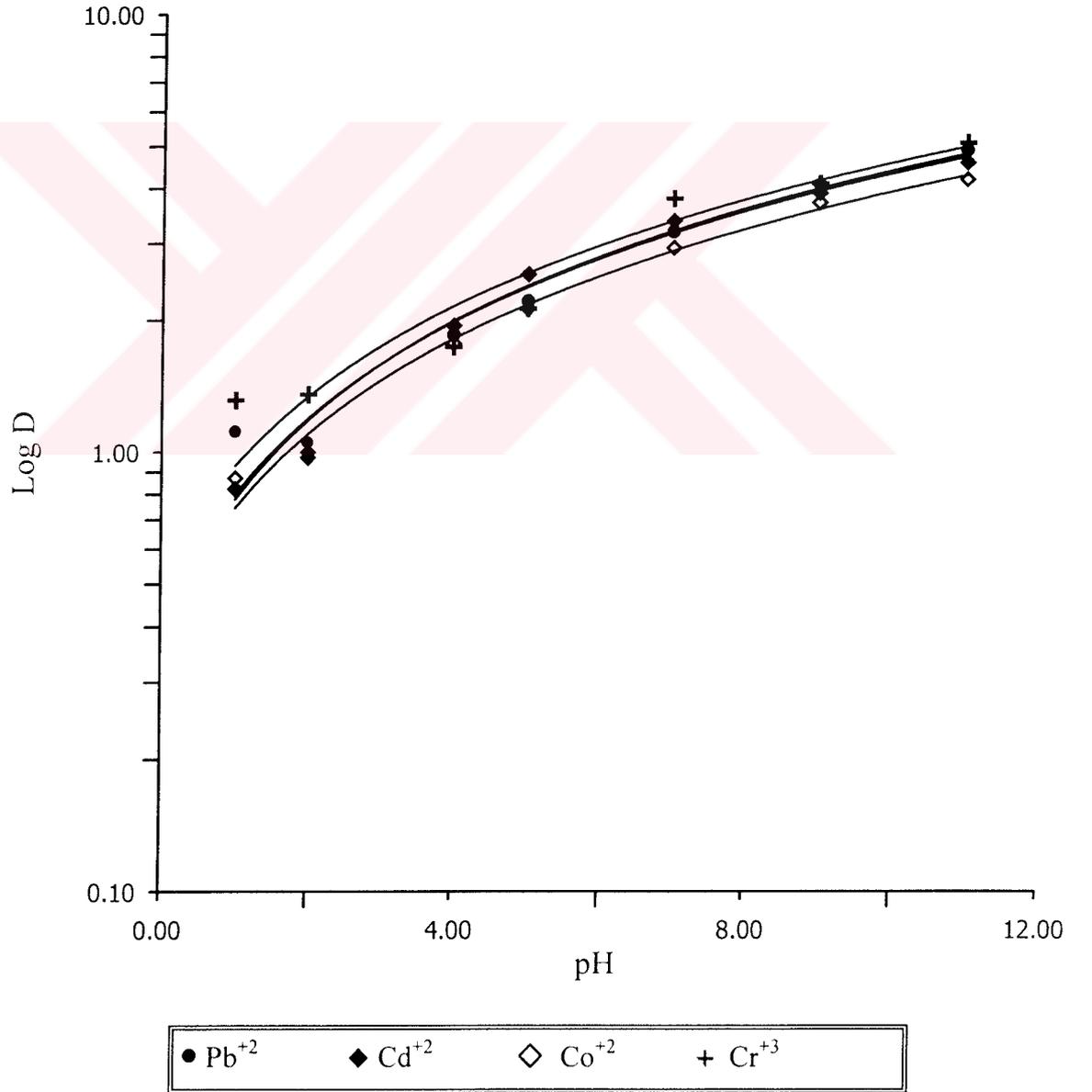
pH	R-PDMS-b-PS (2)'nin logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.296±0.027	1.417±0.035	1.215±0.039	1.125±0.027
2	1.669±0.035	1.656±0.039	1.359±0.045	1.657±0.045
4	1.964±0.042	2.085±0.045	1.955±0.057	1.995±0.053
5	2.324±0.047	2.309±0.051	2.217±0.061	2.257±0.061
7	2.889±0.061	2.885±0.063	2.915±0.087	3.214±0.097
9	3.508±0.075	3.127±0.067	3.347±0.098	4.313±0.125
11	3.911±0.085	3.844±0.081	3.815±0.111	4.741±0.147



Şekil 58. R-PDMS-b-PS (2)'nin logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 45. R-PDMS-b-PS (3)'ün pH'ya karşı logD değerleri

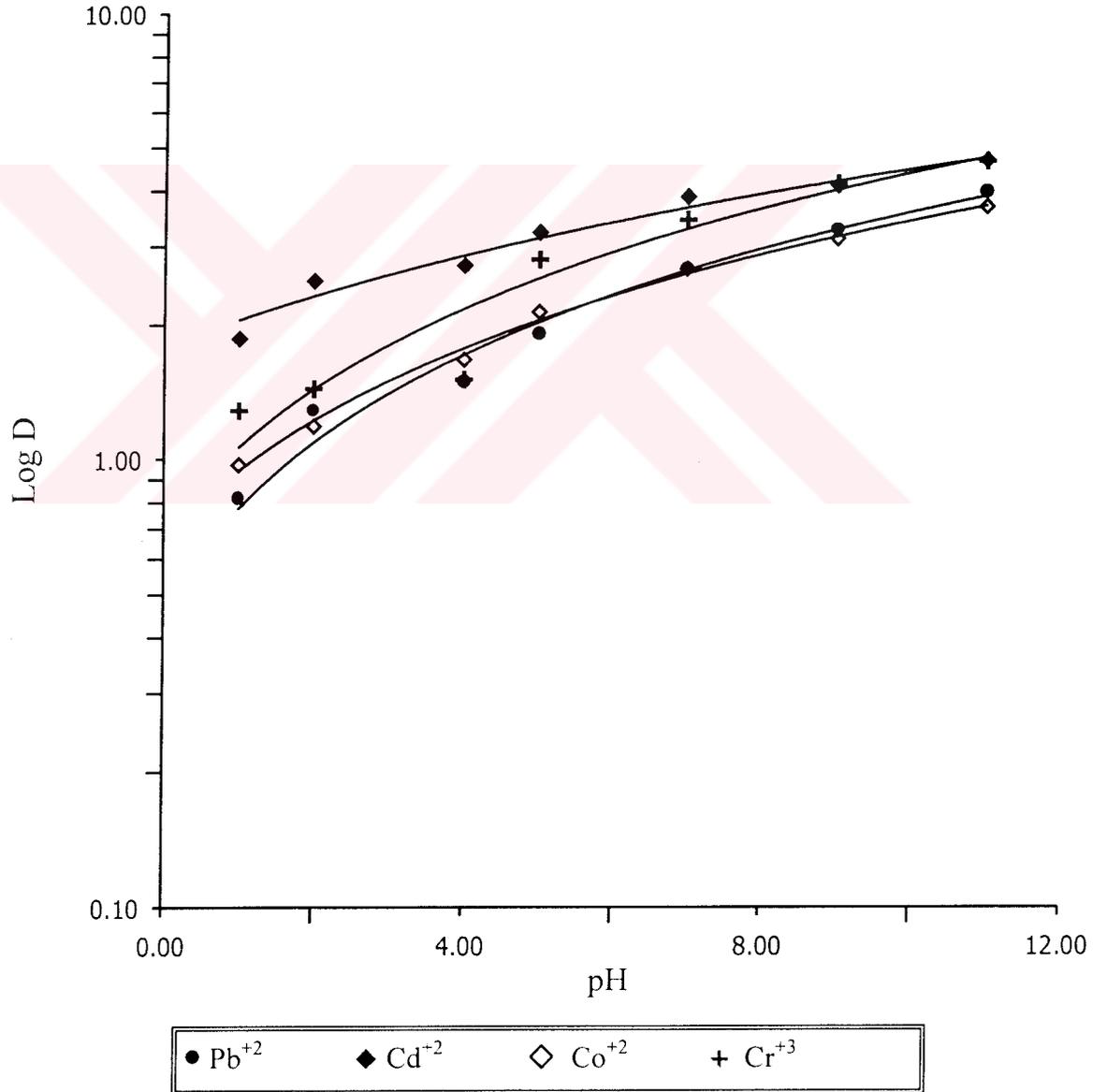
PH	R-PDMS-b-PS (3)'ün logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.112±0.030	0.824±0.025	0.872±0.021	1.315±0.041
2	1.052±0.027	1.000±0.032	0.972±0.025	1.355±0.042
4	1.846±0.055	1.945±0.055	1.772±0.055	1.740±0.055
5	2.204±0.067	2.549±0.077	2.127±0.063	2.127±0.071
7	3.187±0.104	3.382±0.089	2.935±0.085	3.802±0.094
9	4.096±0.123	3.921±0.115	3.735±0.113	4.127±0.121
11	4.917±0.147	4.614±0.127	4.217±0.127	5.114±0.147



Şekil 59. R-PDMS-b-PS (3)'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 46. R-PDMS-b-PS (4)'ün pH'ya karşı logD değerleri

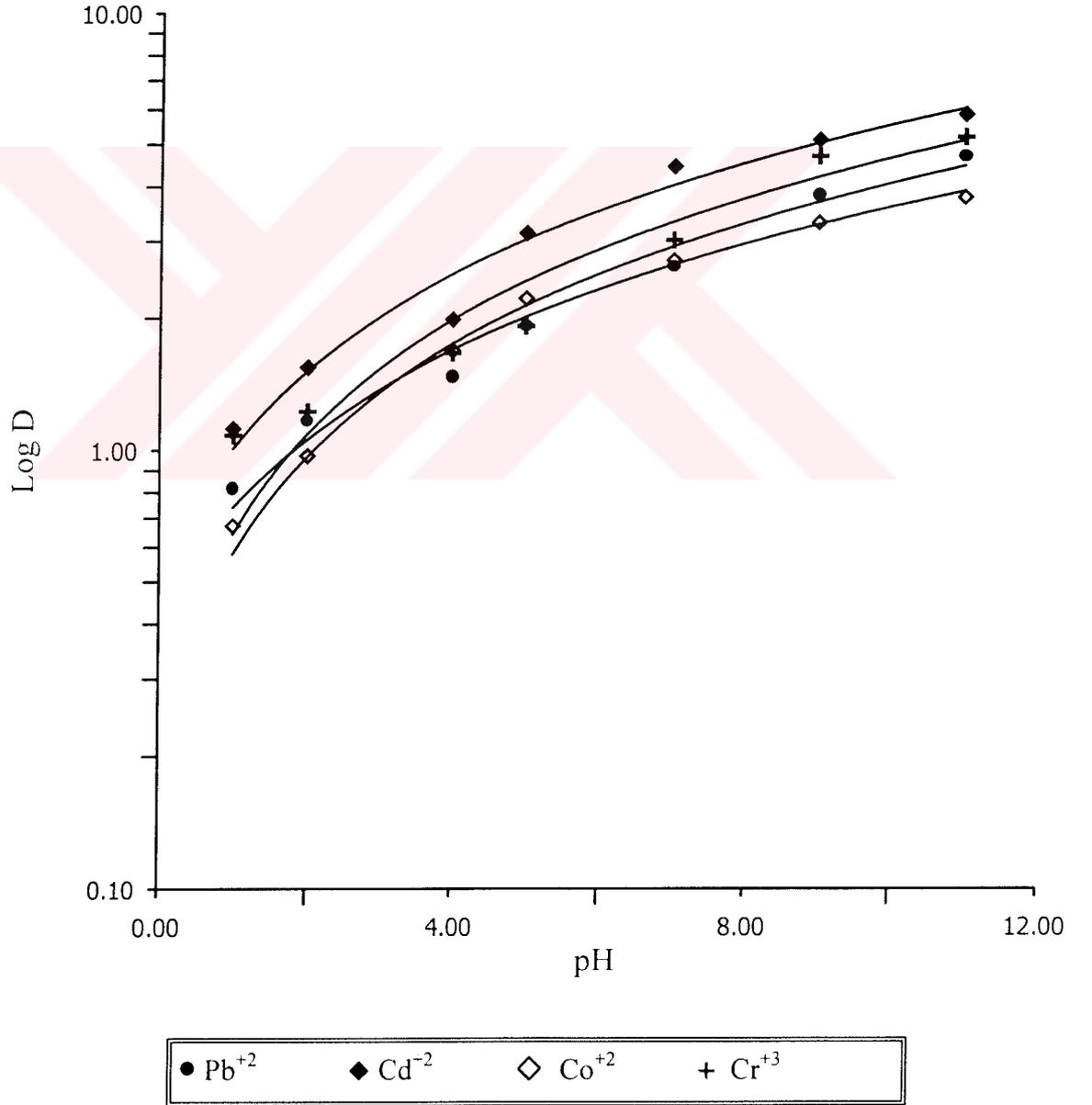
pH	R-PDMS-b-PS (4)'ün logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.817±0.025	1.864±0.056	0.972±0.021	1.284±0.033
2	1.286±0.038	2.510±0.078	1.184±0.035	1.436±0.039
4	1.490±0.042	2.719±0.085	1.672±0.051	1.506±0.042
5	1.905±0.055	3.227±0.092	2.138±0.066	2.803±0.081
7	2.685±0.078	3.884±0.111	2.675±0.079	3.447±0.105
9	3.277±0.085	4.115±0.125	3.124±0.095	4.152±0.127
11	3.984±0.115	4.693±0.132	3.697±0.115	4.671±0.135



Şekil 60. R-PDMS-b-PS (4)'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 47. R-PDMS-b-PS (5)'in pH'ya karşı logD değerleri

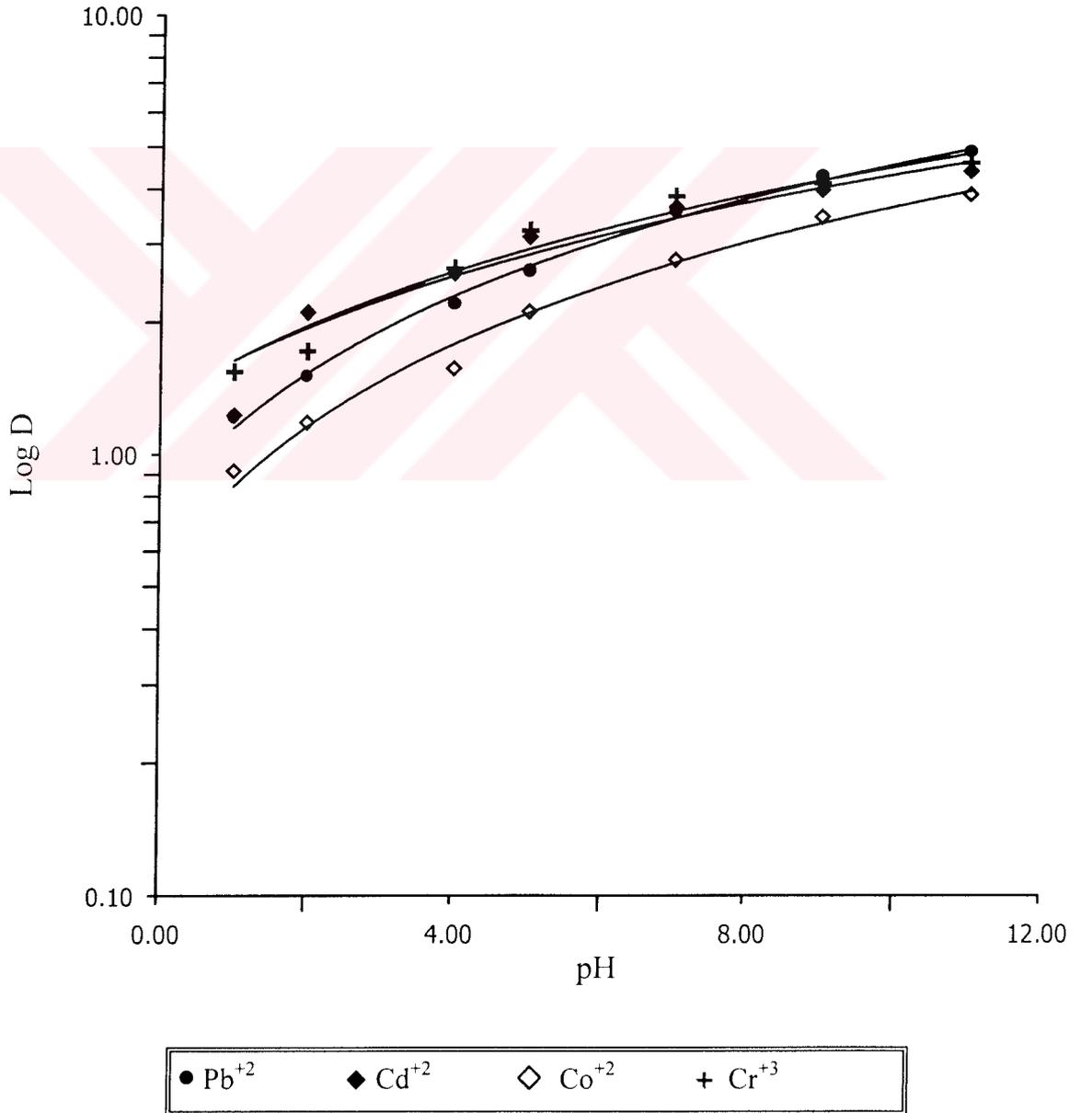
pH	R-PDMS-b-PS (5)'in pH'ya karşı logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.817±0.027	1.121±0.035	0.672±0.023	1.082±0.027
2	1.168±0.035	1.544±0.048	0.972±0.030	1.224±0.034
4	1.467±0.045	1.984±0.062	1.684±0.051	1.662±0.046
5	1.918±0.062	3.124±0.099	2.215±0.069	1.917±0.057
7	2.613±0.081	4.449±0.131	2.710±0.083	3.015±0.087
9	3.839±0.121	5.127±0.157	3.310±0.104	4.699±0.131
11	4.691±0.143	5.864±0.181	3.789±0.121	5.203±0.154



Şekil 61. R-PDMS-b-PS (5)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 48. R-DM-400'ün pH'ya karşı logD değerleri

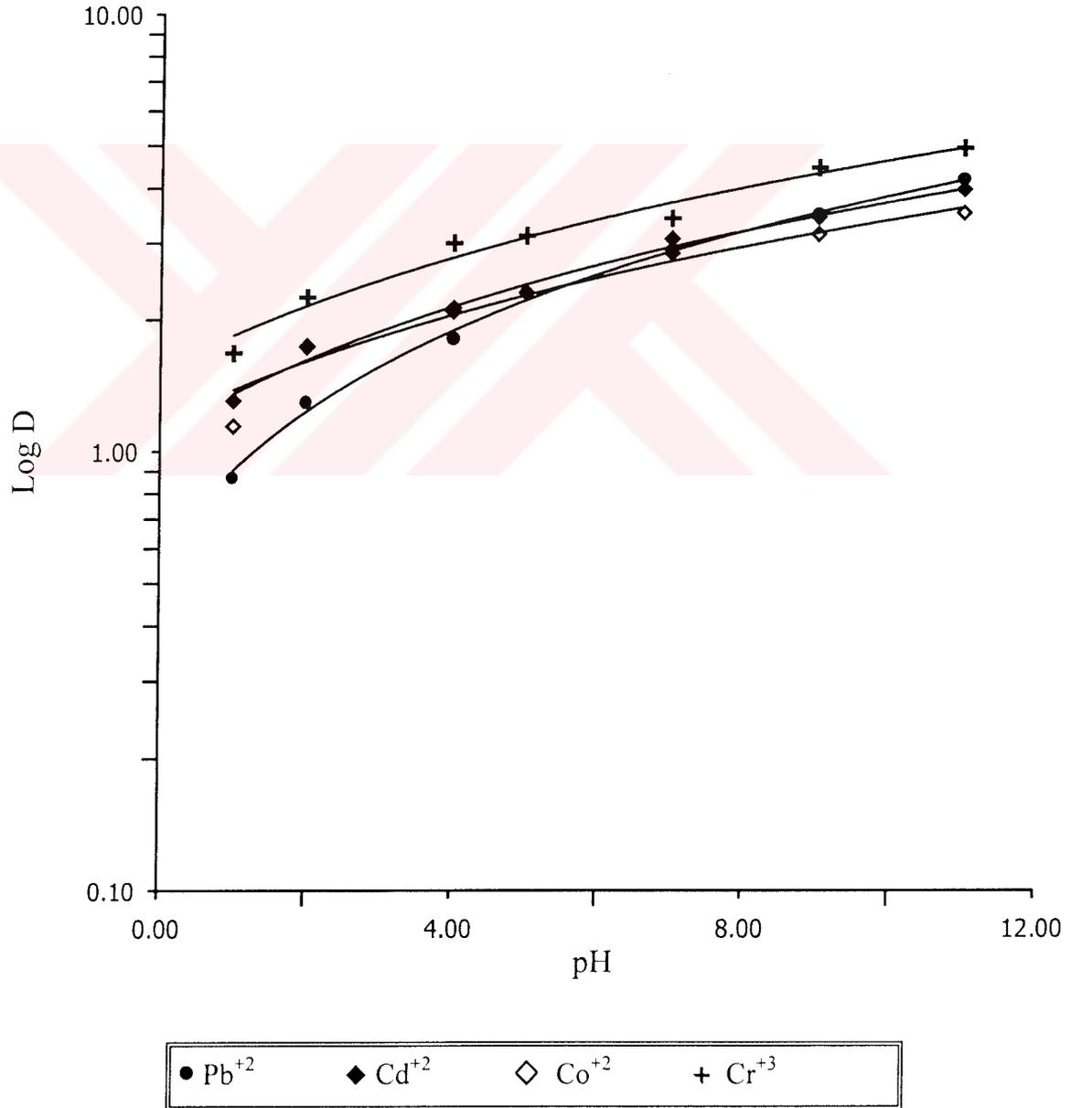
pH	R-DM-400'ün logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.217±0.029	1.229±0.034	0.917±0.021	1.545±0.035
2	1.507±0.035	2.105±0.053	1.184±0.032	1.717±0.039
4	2.192±0.047	2.578±0.067	1.572±0.025	2.642±0.057
5	2.611±0.057	3.111±0.074	2.113±0.052	3.217±0.069
7	3.547±0.074	3.647±0.085	2.766±0.044	3.855±0.083
9	4.273±0.089	3.991±0.091	3.466±0.078	4.132±0.092
11	4.884±0.101	4.416±0.098	3.911±0.085	4.614±0.107



Şekil 62. R-DM-400'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 49. R-DM-600 (3 saat)'in pH'ya karşı logD değerleri

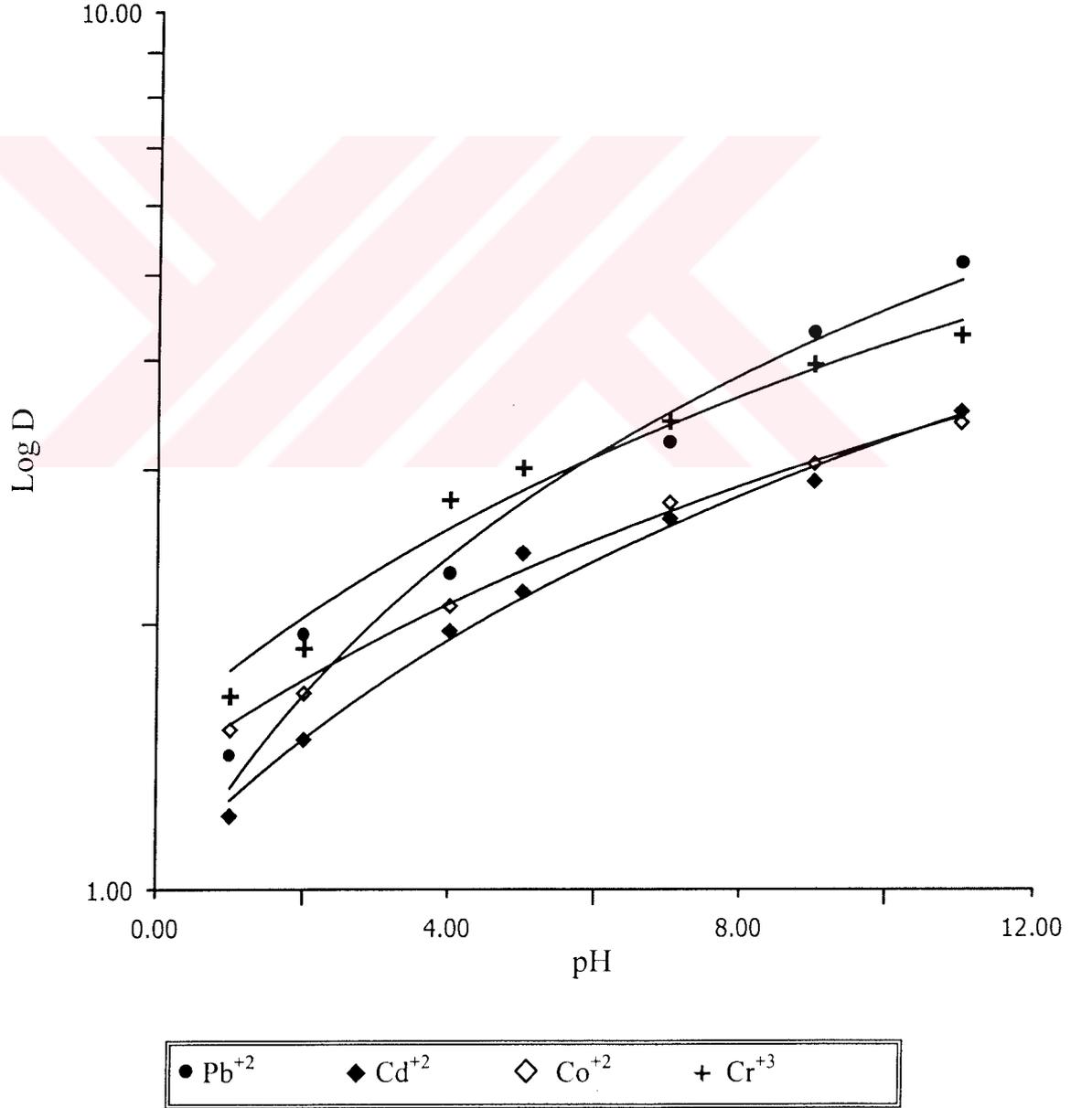
pH	R-DM-600 (3 saat)'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.867±0.024	1.305±0.036	1.142±0.025	1.675±0.035
2	1.292±0.036	1.731±0.044	1.740±0.037	2.251±0.049
4	1.804±0.055	2.089±0.051	2.127±0.045	2.999±0.061
5	2.301±0.073	2.301±0.056	2.311±0.069	3.112±0.065
7	2.871±0.061	3.066±0.062	2.841±0.064	3.415±0.073
9	3.487±0.091	3.441±0.069	3.144±0.067	4.461±0.090
11	4.201±0.087	3.986±0.091	3.519±0.084	4.947±0.103



Şekil 63. R-DM-600 (3 saat)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 50. R-DM-600 (22 saat)'in pH'ya karşı logD değerleri

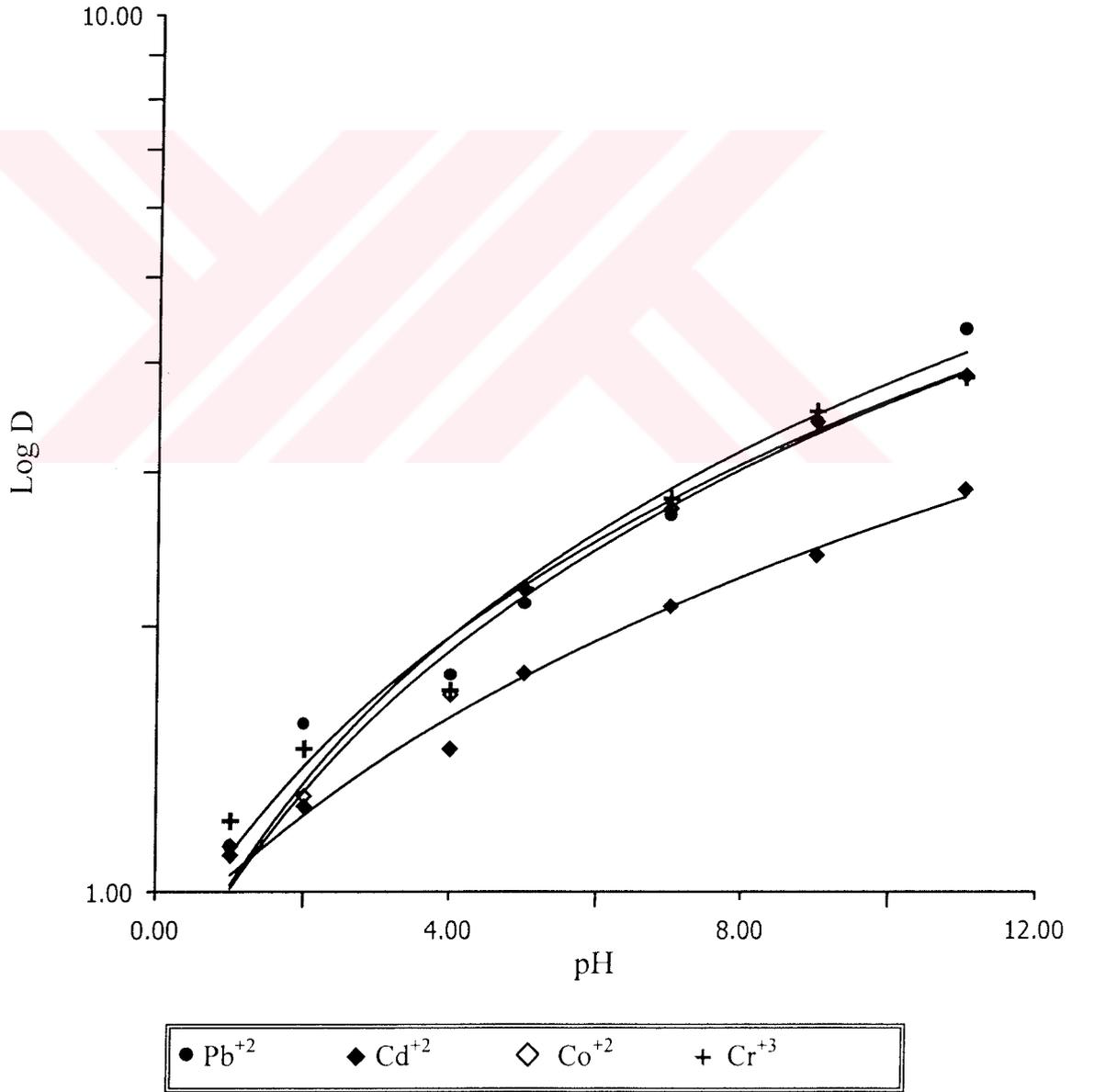
pH	R-DM-600 (22 saat)'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.147±0.024	1.210±0.025	1.517±0.047	1.657±0.035
2	1.947±0.039	1.478±0.031	1.670±0.051	1.878±0.039
4	2.285±0.046	1.967±0.042	2.099±0.064	2.771±0.051
5	2.411±0.053	2.181±0.045	2.411±0.081	3.014±0.085
7	3.221±0.087	2.640±0.054	2.752±0.093	3.407±0.091
9	4.302±0.113	2.914±0.067	3.052±0.114	3.957±0.103
11	5.171±0.143	3.501±0.093	3.399±0.137	4.275±0.129



Şekil 64. R-DM-600 (22 saat)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 51. R-DM-1000'in pH'ya karşı logD değerleri

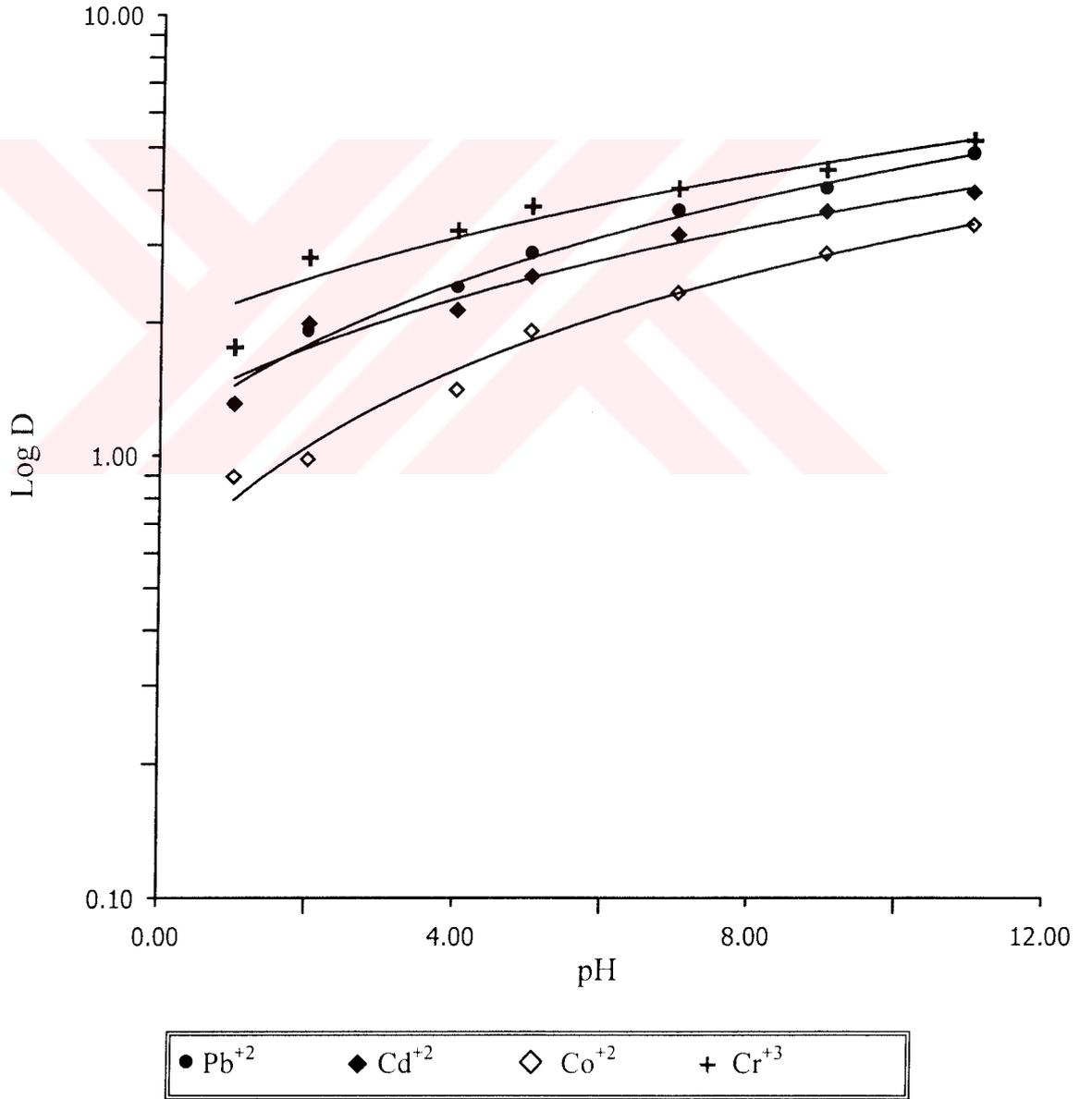
pH	R- DM-1000'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.127±0.035	1.101±0.031	1.127±0.034	1.203±0.033
2	1.546±0.048	1.250±0.035	1.284±0.037	1.450±0.052
4	1.759±0.057	1.450±0.041	1.672±0.049	1.690±0.045
5	2.121±0.065	1.769±0.050	2.205±0.067	2.211±0.063
7	2.681±0.069	2.111±0.062	2.729±0.082	2.801±0.081
9	3.430±0.083	2.415±0.071	3.429±0.105	3.523±0.115
11	4.373±0.117	2.871±0.077	3.873±0.121	3.854±0.127



Şekil 65. R-DM-1000'in logD ve pH'ı arasındaki ilişki

Tablo 52. R-DM-1500'ün pH'ya karşı logD değerleri

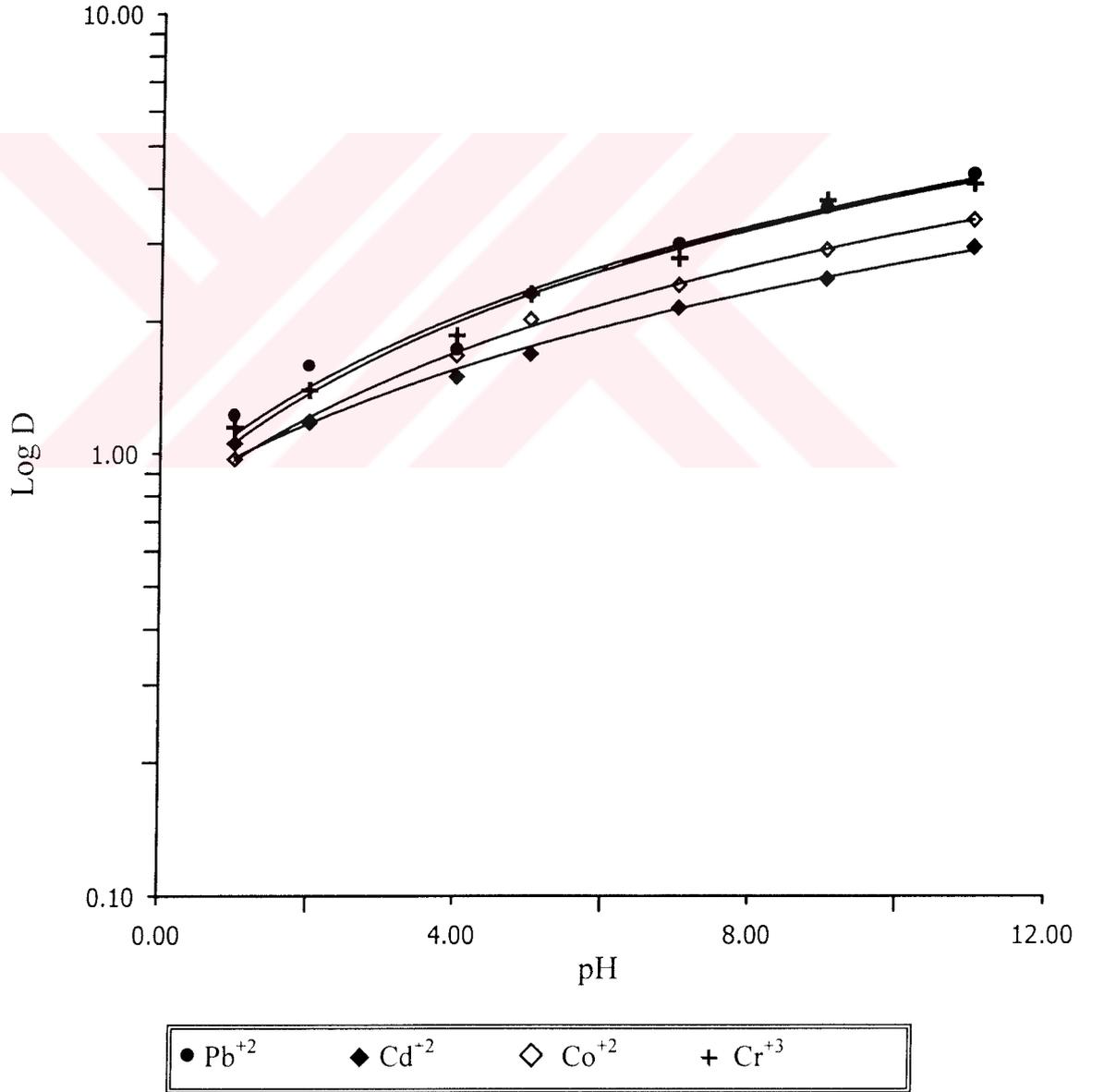
pH	R-DM-1500'ün logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.305±0.036	1.308±0.036	0.895±0.023	1.754±0.052
2	1.911±0.039	1.985±0.044	0.982±0.028	2.805±0.085
4	2.400±0.055	2.132±0.052	1.408±0.038	3.230±0.101
5	2.871±0.066	2.548±0.067	1.915±0.049	3.671±0.124
7	3.589±0.082	3.170±0.075	2.339±0.058	4.042±0.131
9	4.042±0.094	3.591±0.081	2.877±0.066	4.471±0.153
11	4.871±0.121	3.976±0.094	3.348±0.103	5.214±0.165



Şekil 66. R-DM-1500'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 53. R-DM-10000'in pH'ya karşı logD değerleri

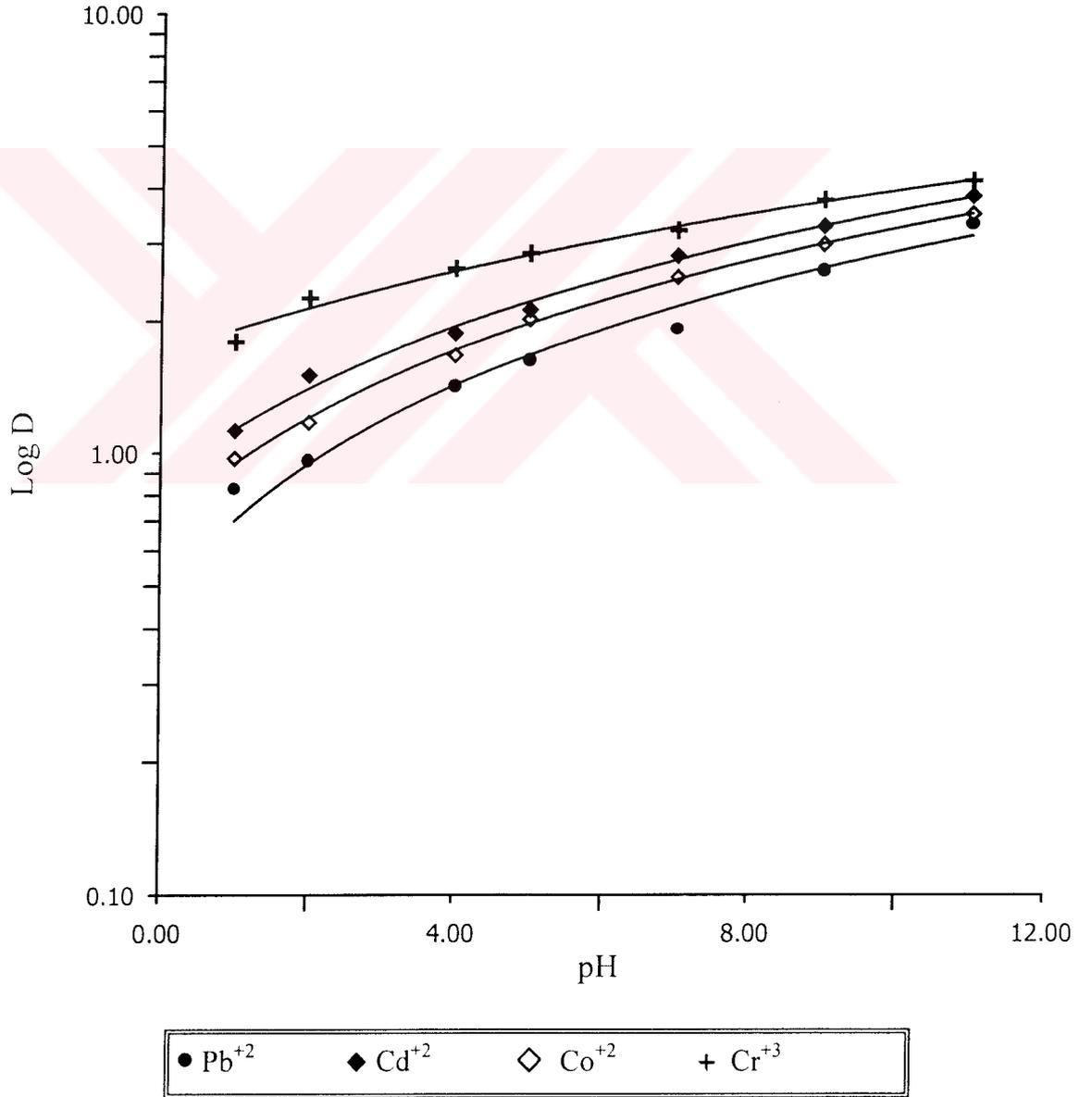
pH	R-DM-10000'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.217±0.037	1.055±0.045	0.972±0.045	1.147±0.032
2	1.581±0.033	1.176±0.063	1.184±0.051	1.394±0.046
4	1.717±0.047	1.496±0.057	1.672±0.049	1.855±0.056
5	2.305±0.051	1.685±0.081	2.019±0.087	2.304±0.058
7	2.981±0.064	2.148±0.094	2.418±0.073	2.781±0.064
9	3.627±0.082	2.503±0.117	2.913±0.091	3.769±0.081
11	4.324±0.132	2.957±0.135	3.414±0.124	4.119±0.133



Şekil 67. R-DM-10000'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 54. R-DM-35000'in pH'ya karşı logD değerleri

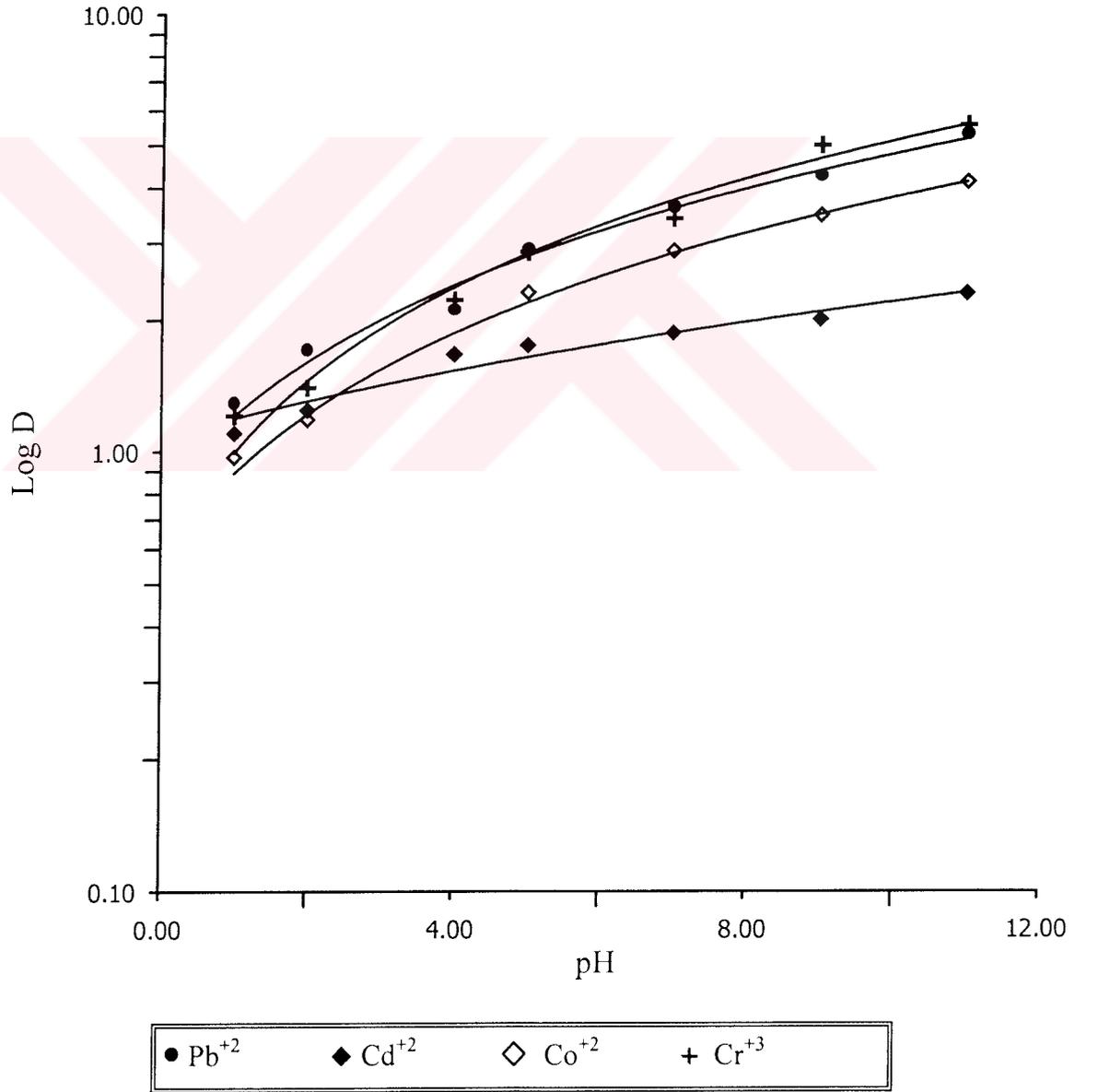
pH	R-DM-35000'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.827±0.021	1.125±0.030	0.972±0.025	1.792±0.041
2	0.959±0.035	1.503±0.041	1.174±0.035	2.251±0.058
4	1.418±0.039	1.876±0.053	1.672±0.051	2.632±0.062
5	1.627±0.051	2.121±0.062	2.017±0.057	2.851±0.066
7	1.917±0.057	2.816±0.071	2.516±0.063	3.214±0.074
9	2.608±0.084	3.291±0.084	2.994±0.075	3.775±0.085
11	3.329±0.125	3.857±0.101	3.511±0.092	4.176±0.097



Şekil 68. R-DM-35000'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 55. R-MIM-1500'ün pH'ya karşı logD değerleri

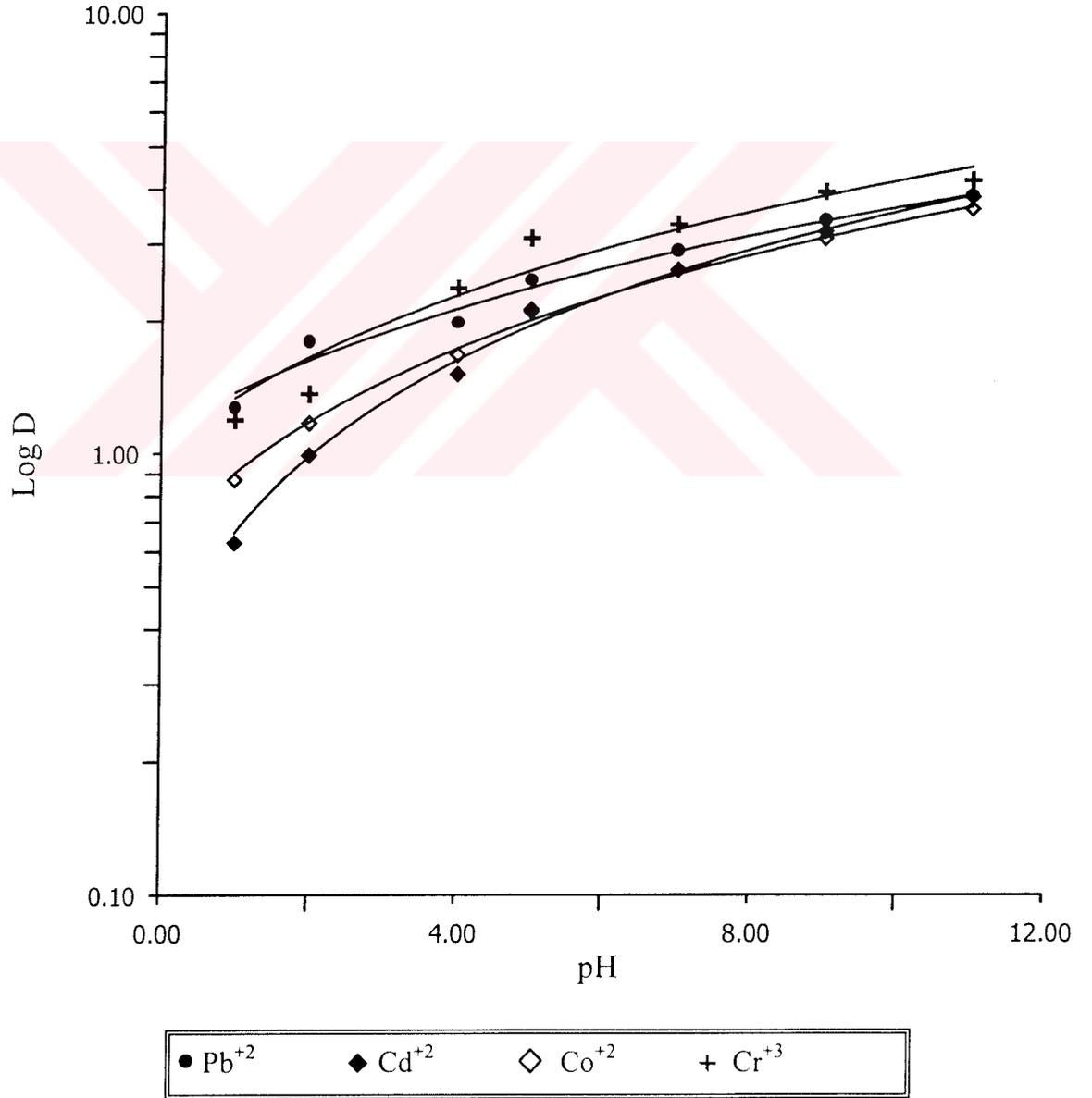
pH	R-MIM-1500'ün logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.287±0.045	1.101±0.037	0.972±0.019	1.207±0.040
2	1.704±0.061	1.245±0.035	1.174±0.034	1.400±0.053
4	2.110±0.073	1.667±0.048	1.672±0.043	2.221±0.061
5	2.891±0.094	1.749±0.058	2.017±0.057	2.857±0.093
7	3.615±0.124	1.868±0.054	2.516±0.069	3.411±0.101
9	4.268±0.131	2.010±0.067	2.994±0.081	5.013±0.153
11	5.327±0.170	2.305±0.081	3.511±0.105	5.585±0.149



Şekil 69. R-MIM-1500'ün logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 56. R-S-MI-1500-PEG-PMMA'nın pH'ya karşı logD değerleri

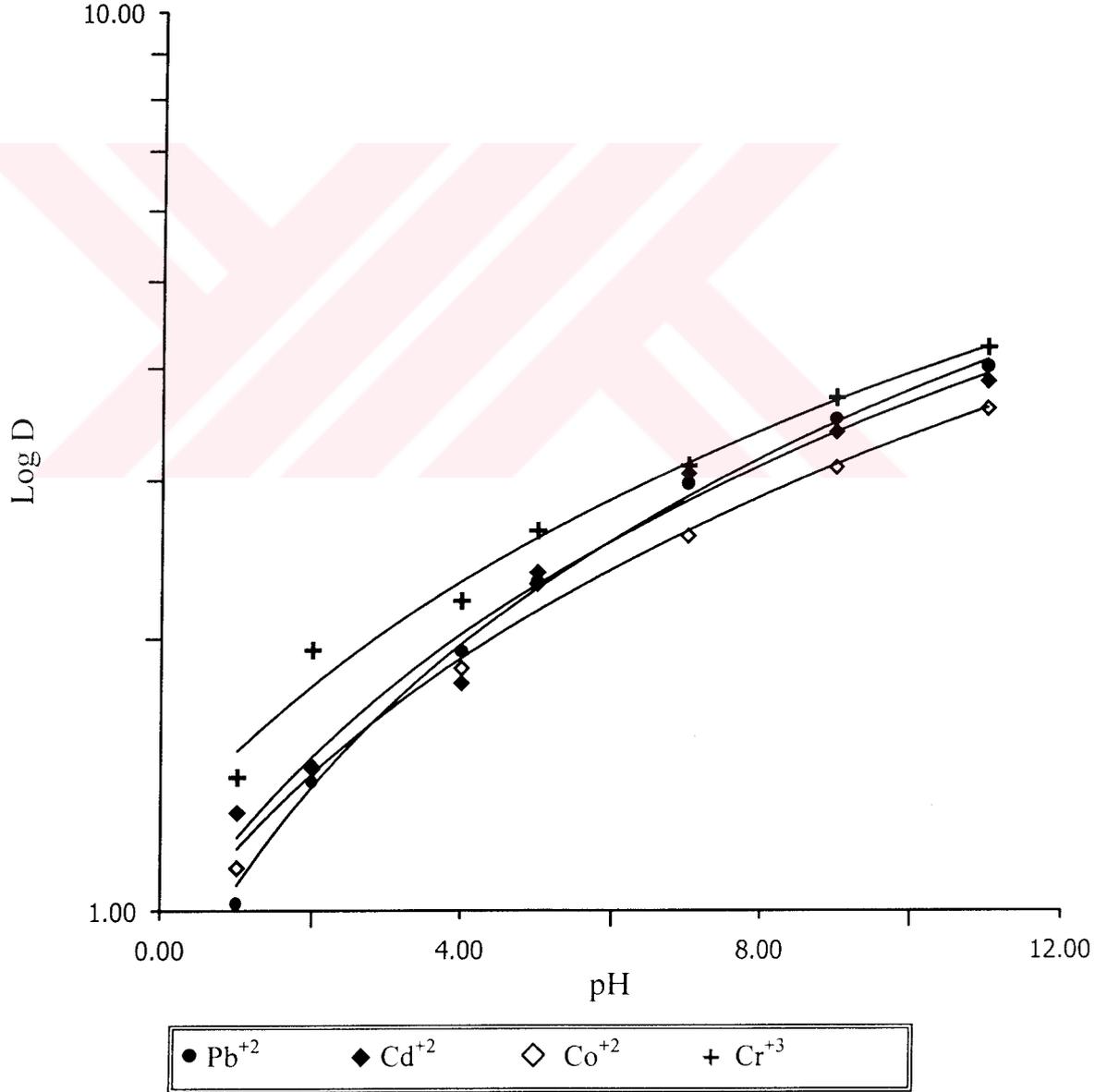
pH	R- S-MI-1500-PEG-PMMA'nın logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.271±0.045	0.629±0.023	0.872±0.035	1.192±0.033
2	1.786±0.063	0.991±0.035	1.172±0.029	1.363±0.055
4	1.981±0.061	1.512±0.047	1.672±0.085	2.374±0.047
5	2.477±0.087	2.124±0.068	2.101±0.104	3.092±0.081
7	2.891±0.105	2.618±0.093	2.611±0.127	3.325±0.115
9	3.394±0.124	3.209±0.101	3.087±0.099	3.951±0.093
11	3.871±0.099	3.851±0.143	3.614±0.129	4.205±0.144



Şekil 70. R-S-MI-1500-PEG-PMMA'nın logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 57. R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in pH'ya karşı logD değerleri

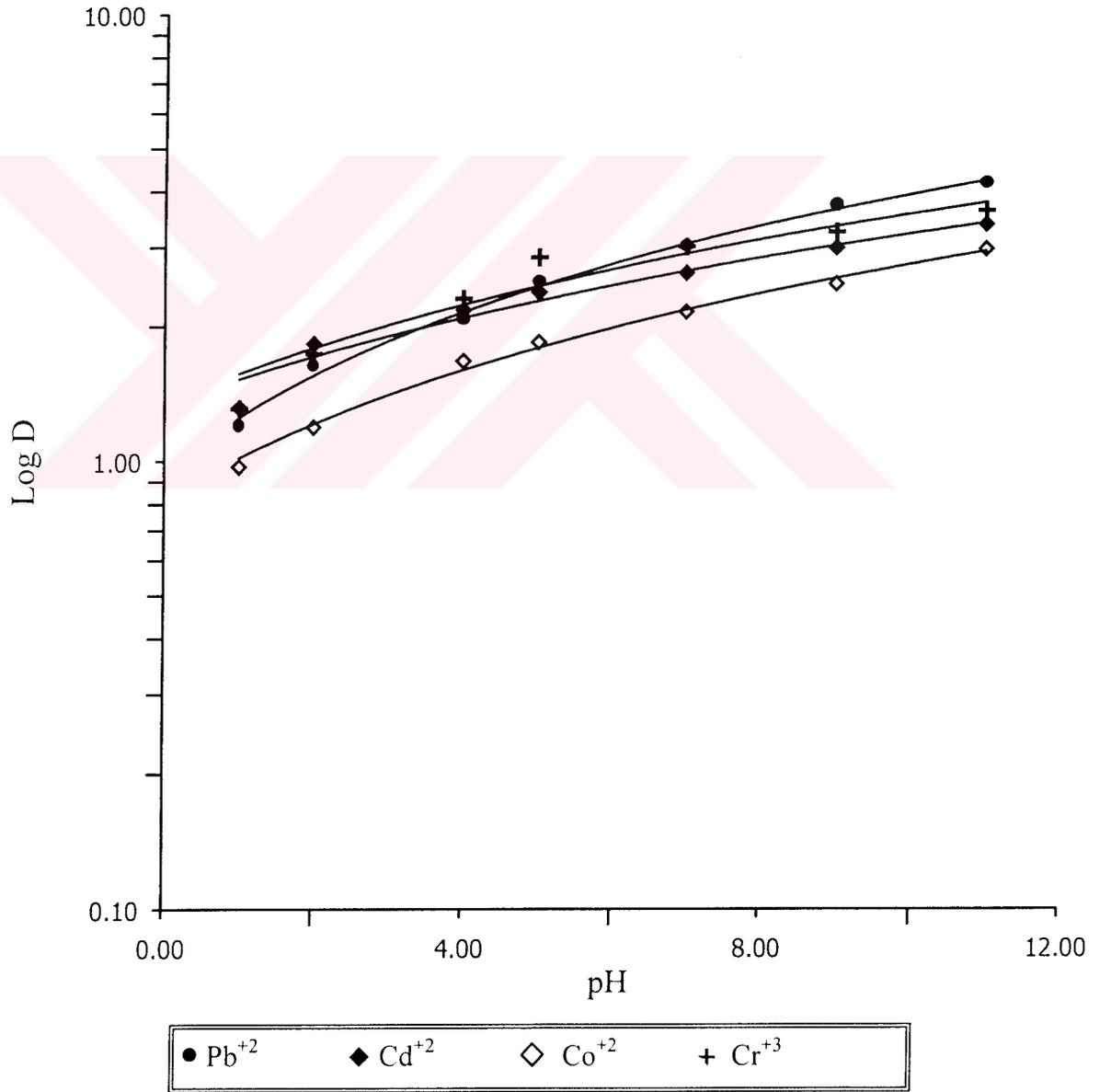
pH	R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.017±0.043	1.281±0.031	1.114±0.028	1.192±0.035
2	1.384±0.061	1.439±0.044	1.433±0.055	1.363±0.041
4	1.935±0.077	1.786±0.051	1.855±0.043	2.374±0.049
5	2.315±0.094	2.374±0.063	2.305±0.085	3.092±0.068
7	2.977±0.101	3.055±0.059	2.607±0.118	3.325±0.053
9	3.512±0.128	3.402±0.083	3.107±0.137	3.951±0.097
11	4.015±0.197	3.873±0.124	3.614±0.155	4.205±0.135



Şekil 71. R-PCL-DM-1250 (10 saat)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 58. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in pH'ya karşı logD değerleri

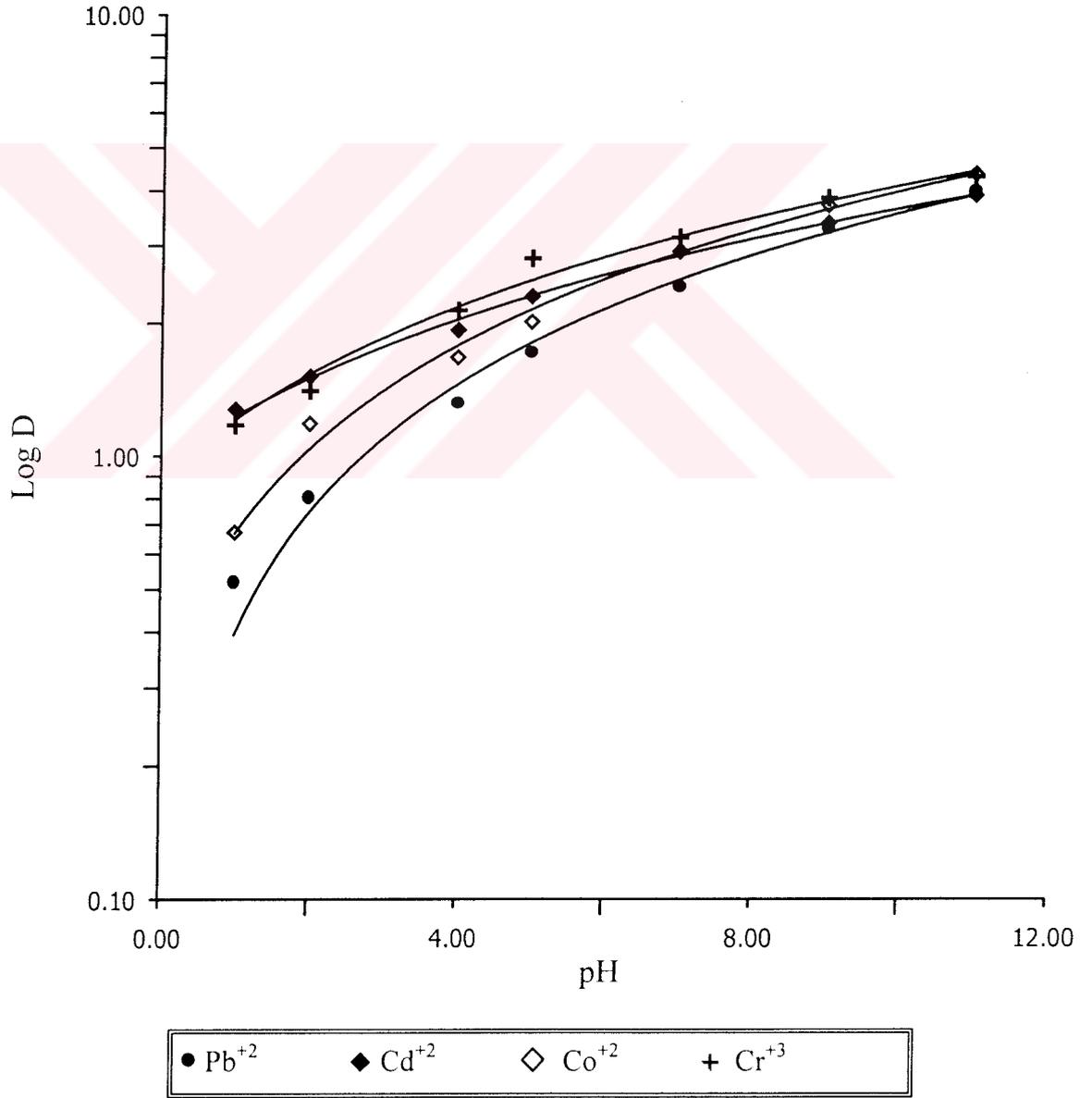
pH	R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	1.197±0.049	1.317±0.051	0.972±0.038	1.309±0.046
2	1.633±0.053	1.830±0.063	1.192±0.047	1.737±0.049
4	2.074±0.075	2.174±0.083	1.672±0.063	2.305±0.063
5	2.517±0.081	2.381±0.094	1.844±0.055	2.851±0.059
7	3.018±0.109	2.633±0.092	2.157±0.067	3.011±0.085
9	3.740±0.125	2.996±0.104	2.491±0.081	3.254±0.117
11	4.205±0.147	3.387±0.117	2.983±0.078	3.642±0.145



Şekil 72. R-PCL-DM-1250 (20 saat)'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

Tablo 59. R-PCL-DM-2000'in pH'ya karşı logD değerleri

pH	R-PCL-DM-2000'in logD değerleri			
	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Co ⁺²	Cr ⁺³
1	0.517±0.028	1.276±0.047	0.672±0.030	1.175±0.037
2	0.804±0.031	1.514±0.046	1.184±0.041	1.404±0.049
4	1.314±0.037	1.929±0.075	1.672±0.064	2.137±0.077
5	1.715±0.063	2.301±0.092	2.014±0.068	2.803±0.098
7	2.417±0.102	2.916±0.101	2.907±0.091	3.127±0.128
9	3.279±0.115	3.381±0.103	3.707±0.107	3.856±0.146
11	3.995±0.121	3.917±0.112	4.377±0.136	4.311±0.159



Şekil 73. R-PCL-DM-2000'in logD ve pH'sı arasındaki ilişki

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Katyon Değiştirici Reçinelerin Yapı Tayini

Bu çalışmada, silikon esaslı PDMS-b-PS blok kopolimerleri sulfolanarak hidrojen formunda iyon değiştirici reçinelere dönüştürüldü. Kullanılan silikon esaslı PDMS-b-PS blok kopolimerleri çapraz bağlayıcı olarak kullanılan MI-PDMS'in yüzde miktarlarına göre R-PDMS-b-PS (1), R-PDMS-b-PS (2), R-PDMS-b-PS (3), R-PDMS-b-PS (4), R-PDMS-b-PS (5) olarak adlandırıldı. Bu çapraz bağlı blok kopolimerlerin sulfolanma işlemi Bölüm 2.6.1'de yer almaktadır. Çapraz bağlı PDMS-b-PS blok kopolimerlerinin ve sulfolanarak elde edilen R-PDMS-b-PS iyon değiştirici reçinenin IR spektrumu Ek Şekil 1'de görülmektedir. PDMS-b-PS'in IR spektrumunda 1654 cm^{-1} de polistirenin fenil bandı, 3446 cm^{-1} de -NH gerilme titreşimi, 1654 cm^{-1} ve 1491 cm^{-1} de karbonil absorpsiyonu, 1153 cm^{-1} ve 906 cm^{-1} de Si-CH₃ deformasyon bandı, 1028 cm^{-1} de Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimi görülmektedir.

$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisiyle $40\text{ }^\circ\text{C}$ de sikloheksanda şişirilen çapraz bağlı PDMS-b-PS blok kopolimerlerine, sulfolanarak -SO₃H grubu takıldı ve katyon değiştirici reçinelere dönüştürüldü.

Katyon değiştirici reçinelerin IR spektrumlarında 1410 cm^{-1} de (S=O),den gelen asimetrik gerilme titreşimi, 1164 cm^{-1} de simetrik gerilme titreşimleri bulunmaktadır (Ek Şekil 2). S-O-C gerilme titreşimi 696.9 cm^{-1} de görülmektedir. Sulfolanarak çapraz bağlı blok kopolimerlerde elde edilen iyon değiştirici reçinelerin IR spektrumları ile sulfolanmamış çapraz bağlı blok kopolimerlerin IR spektrumları karşılaştırıldığında çapraz bağlı blok kopolimerlerde görülmeyen 1410 cm^{-1} de ki (S=O) ve 696.9 cm^{-1} S-O-C piklerinin olması yapıya -SO₃ gruplarının sokulduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada polietilen glikol dimetakrilat ile çapraz bağlı R-PEG-DM-PS iyon değiştirici reçineleri kullanıldı. Kullanılan PEG-DM-PS esaslı iyon değiştiriciler R-DM-400, R-DM-600, R-DM-1000, R-DM-1500, R-DM-10000, R-DM-35000'dir. İyon değiştiricideki rakamlar çapraz bağlayıcı olarak kullanılan polietilen glikol dimetakrilatın mol kütleini göstermektedir.

Çapraz bağlı PEG-DM-PS blok kopolimerlerinin IR spektrumlarında, 2981.9 cm^{-1} de metilen grubu C-H gerilme titreşimleri, 1567 cm^{-1} de benzen halkası C=C gerilme titreşimleri, 1614 cm^{-1} , 1470.1 cm^{-1} de benzen halkası overtone band kombinasyonları görülmektedir. -C=O grubu gerilme titreşimi 1712.5 cm^{-1} , C(C=O)-O gerilme titreşimi 1221.9 cm^{-1} , -O-C-C- asimetric gerilme titreşimi 1190 cm^{-1} de yer almaktadır (Ek Şekil 3).

R-PEG-DM-PS iyon değiştiricilerinin IR spektrumları Ek Şekil 4'te görülmektedir. PEG-DM-PS blok kopolimerlerinin karakteristik absorpsiyon piklerine ilave olarak 1300 cm^{-1} de $(\text{S=O})_2$ den gelen asimetric gerilme titreşimi, 1100 cm^{-1} de simetric gerilme titreşimi, S-O-C gerilme titreşimleri 602.8 cm^{-1} de görülmektedir. 1640 cm^{-1} - 1650 cm^{-1} deki C=C ait gerilme titreşimlerinin görülmesi C=C bağının açıldığını polistiren ile çapraz bağlandığını göstermektedir.

Polikaprolaktam dimetakrilat-1250 ve 2000 (PCL-DM-1250, 2000) çapraz bağlayıcıların sentezinde 40 mmol PCL-1250, PCL-2000, 8.5 mL trietilamin 50 mL $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ve 88 mmol $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ kullanıldı[5]. Ek Şekil 5'te PCL-DM'nin IR spektrumu görülmektedir. IR spektrumunda 1753 cm^{-1} , C=O; 1650 cm^{-1} , C=C; 1191 cm^{-1} (C-O-C) absorplayıcıları görülmektedir. Çapraz bağlayıcı olarak PCL-DM-1250, -2000 kullanılarak. Poli(Stiren-b-PCL) çapraz bağlı blok kopolimerleri elde edildi. Çapraz bağlı blok kopolimerin karakteristik pikleri 2981.9 cm^{-1} de metilen C-H, 1567.2 cm^{-1} de; benzen halkası C=C gerilme titreşimleri 1614 cm^{-1} ve 1470 cm^{-1} de; benzen halkası overton band kombinasyonları, 1712 cm^{-1} de C=O, 1222.9 cm^{-1} de (C-(C=O))-O, 1190 cm^{-1} de (O-C-C) titreşimleri yer almaktadır (Ek Şekil 6).

İyon değiştiricilerin deneysel olarak bulunan kapasite sonuçları da polimerik yapıya $\text{-SO}_3\text{H}^+$ gruplarının girdiğini göstermektedir.

3.2. Blok Kopolimerlerin ve Katyon Değiştirici Reçinelerin Şişme Oranlarının (q_v) Tayini

Çapraz bağlı blok kopolimerlerin ve elde edilen sulfolanarak hidrojen formunda katyon değiştirici reçinelerin şişme oranlarının tayini Bölüm 2.9.1'de bahsedildiği gibi yapıldı. Bu maddelerin şişme oranları denklem 1'e göre hesaplandı ve sonuçlar Tablo 2'de verildi.

Çapraz bağlı PDMS-b-PS(1-5) blok kopolimerlerinin ve sulfolanarak iyon değiştirici reçine haline dönüştürülen R-PDMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerinin su,

kloroform ve toluendeki şişme oranları (q_v) tayin edildi. PDMS-b-PS (1-5) blok kopolimerlerinin su, kloroform ve toluendeki şişme değerleri çapraz bağlanma derecesi arttıkça azalmaktadır. R-PDMS-PS (1,5) iyon değiştirici reçinelerinin sudaki şişme oranları (q_v) sırasıyla 23.76, 21.88, 19.32, 13.52, 3.82 olarak bulundu. R-PDMS-PS (1,5) iyon değiştirici reçinelerinin kloroformdaki şişme oranları, 2089.22, 1752.04, 1718.41, 1431.62 jelleşme olarak tayin edildi. Bu iyon değiştiricilerin toluendeki şişme oranları 1771.87, 1477.46, 1099.28, 1077.72, 651.43 olarak hesaplandı. İyon değiştirici reçinelerde çapraz bağlayıcı olarak kullanılan PDMS monomerinin miktarı arttıkça çapraz bağlanma derecesi artmakta ve şişme oranları azalmaktadır. Bu sonuç, "çapraz bağlanmanın artması ile iyon değiştiricinin gözeneklerinin çözücü tutma kapasitesi azalır" sonucuna uygundur[59], [10], [60].

R-PDMS PS (1,5) iyon değiştirici reçinelerinin suya göre toluen ve kloroformda daha fazla şişme oranı göstermesi, hidrokarbon zincirine sahip iyon değiştirici iskeleti düşük polaritedeki çözücüleri tutma eğilimi gösterir. Fonksiyonlu grupların zayıf iyonik karakteri ve buna bağlı oluşan elektrostatik solvasyon, çözücünün iyon değiştiricideki karboksilli gruplara affinitesini sağlar[61]. Şişme, susuz solventlerde, saf sudakine göre daha fazladır[62].

Sulfolanarak hidrojen formunda katyon değiştirici reçineler haline dönüştürülen PDMS-b-PS blok kopolimerlerinin, R-PDMS-b-PS-(1,5), su, kloroform ve toluendeki şişme oranları PDMS-b-PS blok kopolimerlerinin şişme oranlarına göre daha yüksektir.

R-PDMS-b-PS-(1) iyon değiştirici reçinenin su, kloroform ve toluendeki (q_v) değerleri sırasıyla 1237, 2111.10, 4163.0'dır. R-PDMS-b-PS (2) iyon değiştirici reçinesinin su, kloroform ve toluendeki (q_v) değerleri 166.75, 1666.83, 3710.0'dır. R-PDMS-PS-(3) iyon değiştirici reçinesinin su, kloroform ve toluendeki (q_v) değerleri 116.82, 1605.3, 3051.29 olarak hesaplandı.

R-PDMS-b-PS (4) iyon değiştirici reçinenin şişme oranları (su, kloroform ve toluende) 230.65, 1305.10, 1662.39, R-PDMS-b-PS (5) iyon değiştiricisinin ise 215.89, 1507.72, 949.95 olarak bulundu.

R-PDMS-b-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerinin su, kloroform ve toluendeki şişme oranları çapraz bağlı PDMS-b-PS blok kopolimerlerin şişme oranlarından daha büyük olduğu bulundu. R-PDMS-b-PS reçinelerinin iç çözelti ve çözücü aktiflikleri arasındaki farktan ortaya çıkan bu fark, çözücünün reçine gözeneklerine akışına neden olmuştur. İç çözelti ve çözücü aktiflikleri arasındaki farktan ortaya çıkan osmotik basınç,

reçine yapısına karşı basıncına eşit olduğu zaman şişme durur. İyon değiştirici reçinelerde şişme basıncı birkaç yüz atmosfer kadardır. Çapraz bağlanma ile şişme basıncı doğrusal olarak değişir. Bu iyon değiştirici reçinelerin organik çözücülerde şişmesinin nedeni, reçine iskeleti ile çözücü arasındaki London Kuvvetleri ve iyonlarla etkileşimidir[63].

Üç saatlik polimerizasyon süresinde sentezlenen çapraz bağlı PEG-DM-PS (400) blok kopolimerleri ve R-DM 400 iyon değiştirici reçinesinin su, kloroform ve toluendeki (q_v) değerleri Tablo 2'den görüldüğü gibi 230.63 ve 250.41, 1104.81, 1226.77 olarak bulundu. Sulfolanmış çapraz bağlı blokların (R-PDM-400) sulfolanmış çapraz bağlı bloklardan (PEG-DM (400)-PS) daha fazla şiştiği gözlemlendi. PEG-DM (600) blok kopolimeri ve R-DM-600 iyon değiştirici reçinesinin (3 saat) su, kloroform ve toluendeki (q_v) değerleri 209.85, 790.36, 534.67 ve 226.01, 1201.54, 1990.21 olarak bulundu. Çapraz bağlı PEG-DM (400)-PS bloklarının şişme değerleri, R-DM-600 (3 saat) iyon değiştiricisinin şişme değerlerinden daha düşüktür. Bu durum R-PDMS-b-PS (1,5) iyon değiştiricilerinde açıklanan durum ile verilebilir.

Üç saatte sentezlenen R-DM-400, R-DM-600 ve R-DM-1500 iyon değiştirici ve çapraz bağlı blok kopolimerlerinin (q_v) değerleri karşılaştırıldığında R-DM-1500 ve blok kopolimerinin daha büyük (q_v) değerlerine sahip olması, çapraz bağlayıcının molekül ağırlığı arttıkça çapraz bağlanma oranının azaldığı görülmektedir. Buna neden olarak, yüksek molekül ağırlıklı çapraz bağlayıcının polimerizasyon esnasında misellerin merkezlerine difüzyonunun zor olması, taneciklerin oluşumu esnasında merkezdeki çapraz bağlanmaya katılmayışi gösterilebilir.

R-DM-1500 iyon değiştiricisinin ve çapraz bağlı blok kopolimerinin su, kloroform ve toluendeki (q_v) değerleri 186.91, jel, jel ve 210.98, 3038.02, 694.15 olarak hesaplandı.

3 ve 22 saatte sentezlenen R-DM-600 iyon değiştiricisinin ve çapraz bağlı blok kopolimerinin şişme değerine bakıldığında reaksiyon süresi arttıkça çapraz bağlama derecesinin arttığı ve şişme oranının azaldığı sonucu bulundu. Tablo 2'den görüldüğü gibi 3 ve 22 saatlik polimerizasyon süresi ile sentezleme R-DM-600 iyon değiştiricisinin ve blok kopolimerinin su, kloroform ve toluendeki (q_v) değerleri 226.01, 1201.54, 1990.21 ve 209.85, 790.96, 534.67; 200.27, 950.91, 1301.94 ve 173.16, 180.35, 405.40 olarak bulundu.

R-DM-1000 iyon değiştirici reçinesinin ve çapraz bağlı blok kopolimerinin su, kloroform ve toluendeki şişme değerleri 186.91, jel, jel ve 100.98, 3038.02, 694.15'tir. R-DM-1000 iyon değiştirici reçine kloroform ve toluende jelimsi hal göstermesi PEG-DM-

1000-PS blok kopolimerin gösterdiği q_v değerlerinden daha büyük değerler aldığını ifade etmektedir.

R-DM-1500 ve çapraz bağlı blok kopolimerinin su, kloroform ve toluendeki q_v değerleri 129.16, jel, jel ve 159.04, 1789.64, 3078.92'dir.

R-DM-10000 ve çapraz bağlı blok kopolimerinin su, kloroform ve toluendeki şişme oranları 172.10, 56.74, 1255.30 ve 75.58, 64.65, 1061.15 olarak hesaplandı.

R-DM-35000 (22 saat) iyon değiştiricisi ile blok kopolimerinin su, kloroform ve toluendeki q_v değerleri, 464.01, jel, 35.58 ve 48.0, 1043.16, 680.55'dir. Bu sonuçlar R-DM-600 (22 saat) iyon değiştiricisinin ve blok kopolimerin q_v değerleri ile karşılaştırıldığında R-DM-35000 iyon değiştiricisinin daha büyük q_v değerlerine sahip olması çapraz bağlayıcı monomerin molekül ağırlığı arttıkça çapraz bağlanmanın azalması sonucunu vermektedir. Tablo 2'deki değerlere bakıldığında R-DM-35000 iyon değiştiricisinin q_v değeri 464.01 iken R-DM-600 iyon değiştiricisinin q_v değeri 200.27'dir. R DM-35000 için bulunan büyük şişme oranı, yüksek molekül ağırlıklı çapraz bağlayıcının polimerizasyon esnasında misellerin merkezlerine diffüzyonunun zor olması, taneciklerin oluşumu esnasında merkezdeki çapraz bağlanmaya katılmayışı gösterilebilir.

R-MIM-1500 ve R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştiricilerinin ve bu reçinelerin çapraz bağlı blok kopolimerlerinin q_v değerlerine bakıldığında daha fazla çapraz bağ içeren R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştiricisinin q_v değerleri daha küçüktür. R-MIM-1500 iyon değiştiricisinin ve blok kopolimerinin şişme oranları 101.18, 2800.50, 3254.0 ve 227.0, 2376.83, 1849.34 iken R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştirici ve blok kopolimerinin şişme değerleri (q_v) 131.59, 265.94, 79.54 ve 111.47, 8659.84, 1014.46 olarak bulundu.

R-MIM-1500 ve R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştiricilerinin Tablo 2'de yer alan iyon değişim kapasitelerine bakıldığında R-MIM-1500 iyon değiştiricisinin iyon değişim kapasitesi 1.0130 meq/g, R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştiricisinin iyon değişim kapasitesi 0.4211 meq/g'dır. R-S-MI-1500-PEG-PMMA iyon değiştiricinin kapasitesinin R-MIM-1500'e göre düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, çapraz bağlanma arttıkça iyon değişim kapasitesi azalır sonucuna uygundur[5].

Polistirenin polikaprolaktam ile çapraz bağlanarak hazırlanan blok kopolimerlerin ve sulfolanarak iyon değiştirici reçineler (R-PCL-DM-1250, 2000) haline dönüştürülen blok kopolimerlerin su, kloroform ve toluendeki q_v değerleri Tablo 2'de yer almaktadır.

10 saat ve 20 saatlik polimerizasyon suresinde sentezlenen R-PCL-DM-1250 iyon değiştiricilerinin q_v değerlerine bakıldığında reaksiyon suresinin q_v değerleri ve çapraz bağlanma miktarı üzerine etkisi gözlenmektedir. R-PCL-DM-1250 (10 saat) apraz bağlı blok kopolimerinin ve R-PCL-DM-1250 (20 saat); çapraz bağlı blok kopolimerlerinin su, kloroform ve toluendeki q_v değerleri 51.40, 1644.15, 1554.06; 1.40, 11.72, 1345.85 ve 41.51, 2179.44, 1694.21; 1.00, 4.81, 1078.92 olarak hesaplandı. Bu değerlere bakıldığında daha uzun polimerizasyon suresinde çapraz bağlanma derecesinin arttığı ve q_v değerlerinin azaldığı sonucu diğer ticari iyon değiştiriciler için bulunan sonuçlarla uyum halindedir.

10 ve 20 saatte sentezlenen R-PCL-DM-1250 iyon değiştiricisinin iyon değişim kapasiteleri bulunduğunda çapraz bağlanma derecesi arttıca iyon değişim kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Nitekim R-PCL-DM-1250 (10 saat) için iyon değişim kapasitesi 0.60 meq/g, R-PCL-DM-1250 (20 saat) için 0.50 meq/g dir.

10 saatte sentezlenen R-PCL-DM-1250 ve R-PCL-DM-2000 iyon değiştirici reçinelerinin su, kloroform ve toluendeki q_v değerleri 51.40, 1644.15, 1554.06 ve 144.60, 1825.32, 1776.61, olarak bulundu. Genellikle, apraz bağlayıcı PCL-DM monomerinin molekül ağırlığı arttıca çapraz bağlanmanın azaldığı ve q_v değerinin arttığı R-PDMS-PS (1,5) ve R-DM-400, 35000 iyon değiştirici reçinelerinde de gözlendi. R-PCL-DM-2000 için R-PCL-DM-1250'ye göre bulunan büyük Şişme oranı çapraz bağlayıcının polimerizasyon esnasında misellerin merkezlerine diffzyonunun zor olması, taneciklerin oluşum esnasında merkezdeki çapraz bağlanmaya katılmayışı gösterilebilir. Aynı zamanda R-PCL-DM-2000 iyon değiştiricisinin iyon değişim kapasitesinin (0.73 meq/g) R-PCL-DM-1250 iyon değiştiricisine göre daha büyük olması çapraz bağlanmanın R-PCL-DM-2000'de daha büyük olduğunu göstermektedir. İyon değişim kapasitelerindeki bu değişme, çapraz bağlanma derecesi arttıca iyon değişim kapasitesinin azaldığı sonucuna uygundur.

3.3. İyon Değiştirici Reçinelerin Kapasitelerinin Tayini

İyon Değiştirici reçinelerin kapasitelerini tayin etmek için volumetrik yöntemlerden yararlanıldı. İyon değiştiricinin kapasite tayin yöntemi Bölüm 2.9.2'de verilmektedir. Her bir iyon değiştirici reçinenin iyon değişimi kapasiteleri Tablo 2'de yer almaktadır. Ayrıca elementel kükürt analizi sonuçlarından teorik kapasite hesaplanmış ve bu sonuçlar da Tablo 2'de verilmiştir.

R-PDMS-b-PS iyon değiştirici reçineler için çapraz bağlayıcı olarak kullanılan PDMS'nin R-PDMS-b-PS (1), R-PDMS-b-PS (2), R-PDMS-b-PS (3), R-PDMS-b-PS (4), R-PDMS-b-PS (5) iyon değiştiricilerindeki yzde oranları sırası ile % 1.968, 3.34, 5.683, 12.55, 17.27 olarak değişmektedir.

R-PDMS-PS (1), R-PDMS-PS (2), R-PDMS-PS (3), R-PDMS-PS (4) ve R-PDMS-PS (5) iyon değiştirici reçinelerinin iyon değişim kapasiteleri sırası ile, 0.9324 meq/g, 0.7770 meq/g, 0.6220 meq/g, 0.5760 meq/g, 0.3880 meq/g'dır.

Bu sonuçlara bakıldığında çapraz bağlayıcı miktarına göre kapasiteler karşılaştırıldığında, kapasite çapraz bağlayıcı miktarı arttıca azalmaktadır. Bu sonuç kullanılan çapraz bağlayıcı miktarı arttıca çapraz bağlanma oranının arttığını göstermektedir. Bu durum da çapraz bağlanmadaki artma ile iyon değişim kapasitesinin azalması sonucuna uygundur[64].

P-EGDM-600 PCL-1250 apraz bağlayıcı monomerlerle stirenin polimerizasyonunda tanecikli polimerik yapının oluşumunu, çapraz bağlanma derecesini ve iyon değişimi kapasitesi üzerine reaksiyon süresinin etkisini incelemek için farklı reaksiyon süreleri uygulanmıştır.

Polietilen glikol dimetakrilat (PEG-DM-) ile polistiren çapraz bağlanarak hazırlanan R-DM-600-35000 iyon değiştirici reçinelerde artan polimerizasyon süresine göre kapasiteler karşılaştırıldığında polimerizasyon süresinin çapraz bağlanma derecesini arttırdığı görülmektedir.

R-DM-400, R-DM-600, R-DM-1000, R-DM-1500, R-DM-10000 ve R-DM-35000 iyon değiştirici reçinelerinin iyon değişim kapasitesi sırası ile 2.8158 meq/g, 2.0400 meq/g, 0.5425 meq/g, 1.8075 meq/g, 0.5058 meq/g, 0.2740 meq/g'dır.

R-DM-600 için polimerizasyon süresi 3 ve 22 saat olarak alınmıştır. 3 saatte sentezlenen R-DM-400 için iyon değişim kapasitesi 2.0400 meq/g, 22 saatte sentezlenen R-DM 400 için ise 0.5560 meq/g dır. Elementel kükürt analizinde hesaplanan teorik kapasite sonuçları, deneysel kapasiteden farklı olmaktadır. Bu farklılık reçine gözeneklerine girmiş serbest kükürtten kaynaklanabileceği gibi reçinenin i bölgelerinde iyon değişiminin gerekleşemeyişinden de kaynaklanmaktadır[56].

PEG-DM- apraz bağlayıcılarının molekül ağırlığının stirenin polimerizasyonunda tanecikli polimerik yapının oluşumunu, çapraz bağlanma derecesini ve iyon değişimi kapasitesi üzerine etkisini incelemek için farklı molekül ağırlığındaki PEG-DM-400, PEG-DM-600, PEG-DM-1500 alınarak 3 saatlik polimerizasyon sresinden sonra iyon değişim

kapasiteleri ve çapraz bağlanma dereceleri karşılaştırılmıştır. 3 saatte sentezlenen R-DM 400, PEG-DM-600, PEG-DM-1500 ün iyon değişim kapasitesi Tablo 2’de görüldüğü gibi 2.8158, 2.04, 1.8075 meq/g dır. Çapraz bağlayıcının molekül ağırlığı arttıkça iyon değişim kapasitesi azalmaktadır. Bu durum, küresel olarak suda dağılmış stiren damlacıklarına (misel) yüksek molekül ağırlıklı polietilen glikoldimetilmetakrilatın girmesi daha zor olmaktadır. Buna neden olarak polietilen glikol dimetakrilatların molekül ağırlığı arttıkça miselleri çevreleyen zardan geçerken zorlanması, misel merkezine doğru difüzyonun az olması, çapraz bağlanan miselin dış yüzeyinde olması ve iç bölgelerde sadece stirenin polimerleşmesi gösterilebilir. Bu da çapraz bağlanmada iyon değişim merkezlerinin azalmasına neden olmaktadır.

R-DM-10000 ile R-DM-35000 iyon değiştirici reçinelerin iyon değişimi kapasiteleri karşılaştırıldığında, iyon değişimi kapasitesi üzerine polimerizasyon süresinin, çapraz bağlayıcı miktarının ve polietilen glikol dimetilakrilatın molekül ağırlığının etkisi görülmektedir. R-DM-10000’in iyon değişim kapasitesi 0.5058 meq/g’ R-DM-35000’in 0.2740 meq/g dır. Çapraz bağlayıcı miktarı ve polimerizasyon süresi arttıkça iyon değişim kapasitesi azalmaktadır. Bu da literatürdeki sonuca uygundur[65].

R-MIM-1500 ile R-S-MIM-1500-PEG-PMMA iyon değiştirici reçinelerinin iyon değişim kapasiteleri karşılaştırıldığında, çok bloklu R-S-MIM-1500-PEG-PMMA iyon değiştiricisinde gözenek çapı ve çapraz bağlanma oranı R-MIM-1500’den daha fazla olduğundan iyon değişim kapasitesi daha düşüktür. Tablo 2’den görüldüğü gibi R-MIM-1500 ve R-S-MIM 1500-PEG-PMMA için deneysel olarak bulunan iyon değişim kapasiteleri sırasıyla 1.0130 meq/g ve 0.4211 meq/g dır.

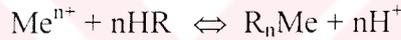
Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan poli(kaprolaktam dimetilmetakrilat) (PCL-DM) ile sentezlenen çapraz bağlı polistiren-polikaprolakton blok kopolimeri sulfolanarak R-PCL-DM-1250,-2000 iyon değiştirici reçineleri haline dönüştürüldü. PS-PCL blok kopolimerlerinin ve iyon değiştirici reçinelerin özellikleri Tablo 2’de yer almaktadır.

Polimerizasyon süresinin iyon değişim kapasitesi ve çapraz bağlanma üzerine etkisini incelemek için R-PCL-DM-1250 10 ve 22 saatlik polimerizasyon süresinde sentezlendi. 10 saatte sentezlenen R-PCL-DM-1250 nin iyon değişim kapasitesi 1.31 meq/g, 22 saatte sentezlenen R-PCL-DM-1250 nin iyon değişim kapasitesi 0.50 meq/g'dır. R-PCL-DM-1250 (22 saat) iyon değişim kapasitesinin düşük olması çapraz bağlanma derecesinin artması kapasiteyi azaltmaktadır. Reaksiyon süresi arttıkça çapraz bağlanma derecesi artmaktadır.

10 saatte sentezlenen R-PCL-1250 ile R-PCL-2000 in iyon değişim kapasiteleri karşılaştırıldığında R-PCL-2000 iyon değişim kapasitesi (1.10 meq/g) R-PCL-1250'nin iyon değişim kapasitesinden (1.31 meq/g) daha düşük olması çapraz bağlayıcının molekül ağırlığı arttıkça iyon değişim merkezlerinin azaldığını ifade etmektedir.

3.4. İyon Değiştirici Reçinelerin pH'nın Fonksiyonu Olarak Metal İyon Tutma Kapasiteleri

İyon değiştirici reçinelerin 1, 2, 4, 5, 7, 9 ve 11 pH değerlerinde Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri Bölüm 2.9.3'de bahsedildiği gibi yapıldı. Hidrojen formundaki kation değiştirici reçineler çözeltideki metal iyonlarıyla dengeye getirildi. Reçinede karşı iyon olarak bulunan H^+ iyonlarıyla çözelti fazındaki ağır metal iyonlarıyla yer değiştirmesine dayanan iyon değişimi reaksiyonu aşığıdaki şekilde yazılmaktadır.



Burada Me^{n+} metal iyonunu (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+}); HR, iyon değiştirici reçineyi ifade etmektedir.

Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} iyonlarıyla dengeye getirilmiş R-PDMS-b-PS (1) in kation değiştiricisinin deney sonuçları Tablo 9'da verilmektedir. R-PDMS-b-PS (1) in metal iyonu tutma kapasitesinin pH'ya karşı çizilen grafiği Şekil 21'de yer almaktadır.

Tablo 10'da Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} iyonlarıyla dengeye getirilmiş hidrojen formunda R-PDMS-b-PS (2) kation değiştirici denge sistemi için deneysel sonuçlar verilmektedir. Şekil 22'de pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasitesi görülmektedir. Hidrojen formunda R-PDMS-b-PS (3), R-PDMS-b-PS (4), R-PDMS-b-PS (5) iyon değiştirici reçinelerin pH'ya karşı metal iyon tutma kapasite sonuçları sırasıyla Tablo 11,12,13'de yer almaktadır. R-PDMS-b-PS (3), R-PDMS-b-PS (4), R-PDMS-b-PS (5) iyon değiştirici reçinelerin pH'ya karşı çizilen metal iyon tutma kapasiteleri grafiği sırası ile Şekil 25, 26, 27'de görülmektedir.

R-DM-400 kation değiştirici reçinesinin pH'nın fonksiyonu olarak Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri için bulunan deneysel sonuçları Tablo 14'te ve pH'ya karşı çizilen metal iyon tutma kapasitesi grafiği Şekil 28'da yer almaktadır.

R-DM-600 (3 saat) ve R-DM-600 (22 saat) pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasiteleri Tablo 15 ve 16'da verilmektedir. Bu iyon değiştiriciler için pH ya karşı çizilen metal iyon tutma kapasiteleri Şekil 29 ve 30'da yer almaktadır.

R-DM-1000, R-DM-1500, R-DM-10000,-35000 katyon değiştirici reçinelerin farklı pH larda metal iyon tutma kapasiteleri sırasıyla Tablo 17, 18, 19, 20'de verilmektedir.

R-DM-1000, R-DM-1500, R-DM-10000, R-DM-35000 katyon değiştirici reçinelerin pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu kapasitelerine karşı çizilen grafikleri sırası ile Şekil 31, 32, 33, 34'de görülmektedir.

Hidrojen formundaki R-MIM-1500 ve R-S-MI-1500-PEG-PMMA iyon değiştirici reçinelerinin ise pH'ya karşı bulunan metal iyon tutma kapasiteleri Tablo 21 ve 22'de verilmektedir. Ayrıca bu iyon değiştiriciler için pH'ya karşı çizilen metal iyonu tutma kapasiteleri grafiği Şekil 35 ve 36'da yer almaktadır.

R-PCLDM-1250 (10 saat), R-PCL-DM-1250 (22 saat) ve R-PCLDM-2000 (10 saat) iyon değiştirici reçinelerinin pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasite sonuçları sırasıyla Tablo 23, 24, 25'te görülmektedir. Şekil 37, 38, 39'da de R-PCL-DM-1250 (10 saat), R-PCL-DM-1250 (22 saat) ve R-PCL-DM 2000 katyon değiştiricileri için pH'a karşı metal iyon tutma kapasiteleri görülmektedir.

Çapraz bağlayıcı monomer olarak % 1.968 PDMS'ye sahip R-PDMS-b-PS (1) katyon değiştirici reçinesi pH'ya karşı metal iyon tutma kapasiteleri mg/g olarak Şekil 23'de görüldüğü gibi $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+}$ sırasını izlemektedir.

R-PDMS-b-PS (2) katyon değiştirici reçinede çapraz bağlayıcı monomer olarak % 3.34 PDMS kullanılmıştır. R-PDMS-b-PS (2) iyon değiştiricisinin pH'ya karşı metal iyon tutma kapasitesi Şekil 24'de görüldüğü gibi $Co^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ sırasını izlemektedir.

R-PDMS-b-PS (3) iyon değiştirici reçinede çapraz bağlayıcı monomer olarak % 5.683 PDMS kullanılmıştır. Bu iyon değiştiricinin pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasitesi $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$ şeklinindedir (Şekil 25). R-PDMS-PS (4) iyon değiştirici reçinesinde çapraz bağlayıcı reçine olarak % 12.55 PDMS kullanılmıştır. pH'ya karşı metal iyonu tutma kapasitesi $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ şeklinindedir (Şekil 26).

Çapraz bağlayıcı monomer olarak % 17.27 PDMS kullanılarak hazırlanan R-PDMS-b-PS (5) iyon değiştirici reçinesinin pH'ya karşı metal iyon tutma kapasitesi $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+}$ şeklinindedir . Bu durum pH'ya karşı çizilen metal iyon tutma kapasitesi grafiğinden (Şekil 27) görülmektedir.

Bu iyon değiştiricilerin metal iyon tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında, iyon değiştiricilerin hepsi en fazla Pb^{2+} iyonlarını tutmaktadır. R-PDMS-b-PS (1), R-PDMS-b-

PS (3), R-PDMS-b-PS (4) ve R-PDMS-b-PS (5) Pb^{2+} iyonundan sonra ikinci olarak Cd^{2+} iyonunu tutmaktadır. R-PDMS-b-PS (2) katyon değiştirici reçine R-PDMS-b-PS (1) ve R-PDMS-b-PS (5) deki $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+}$ metal iyon tutma sırası $Co^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ şeklinde değişmektedir. $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+}$ iyonlarının iyon çapları dikkate alınarak bu durum açıklanabilir. Pb^{2+} nin İyon yarı apı 1.20 Å, Cd^{2+} nin İyon yarı apı 0.97 Å, Cr^{3+} nin iyon yarı apı 0.63 Å, Co^{2+} nin iyon yarı apı 0.72 Å dur. Cd^{2+} ile Cr^{3+} iyonunun, R-PDMS-PS (2) sıralamasında yer değiştirmiş olması iyon yükü büyük olan iyonun reçine tarafından tercih edildiğini göstermektedir. R-PDMS-PS (2) iyon değiştirici reçinesinde $Pb^{2+} > Co^{2+}$ sırasında $Co^{2+} > Pb^{2+}$ sırası şeklinde değişmiş olması, Co^{2+} iyonunun hidrasyon eğiliminin Pb^{2+} iyonundan daha fazla olduğunu ve iyon değiştirici tarafından hidrat yarıçapı azaldıkça seçimliliğinin arttığını göstermektedir. R-PDMS-PS (1) ve R-PDMS-PS (5) iyon değiştirici reçinelerinde $Cd^{2+} > Cr^{3+}$ sıralamasından da iyon yarıçapı büyük olan iyon değiştirici reçine tarafından tercih edilmektedir. Bu durum literatürdeki sonuca uygundur [5]. Seçimlilik, iyonların yüklerinin ve iyon yarıçaplarının artması ile artar[63].

R-PDMS-PS iyon değiştirici reçinelerde Cr^{3+} ve Co^{2+} seçimliliği R-PDMS-PS (1) ve R-PDMS-PS (5) de $Cr^{3+} > Co^{2+}$; R-PDMS-PS (3) ve R-PDMS-PS (4) katyon değiştirici reçinesinde $Co^{2+} > Cr^{3+}$ sırası şeklinde dir. Co^{2+} iyonunun iyon apı (0.72 Å) Cr^{3+} iyonunun iyon yarı çapından (0.63) büyük olmasına rağmen burada seçimliliği etkileyen iyon yükünün büyüklüğüdür. Cr^{3+} iyonunun yükü Co^{2+} iyonundan büyük olduğu için öncelikle tercih edilmiştir.

R-PDMS-PS (3) ve R-PDMS-PS (4) katyon değiştiricilerinde $Co^{2+} > Cr^{3+}$ seimliliğinde seçimliliği etkileyen iyon yarıçapının büyüklüğüdür. Co^{2+} için iyon yarıçapı Cr^{3+} den büyük olduğu için burada seimlilikte etkili olan iyon yükü değil iyon yarıçapı olmuştur. Aynı durum Cr^{3+} ve Cd^{2+} iyonları arasında da mevcuttur. Nitekim R-PDMS-PS (1) iyon değiştiricisinde $Cd^{2+} > Cr^{3+}$ seçimliliği R-PDMS-PS (2) $Cr^{3+} > Cd^{2+}$ seçimliliği şekline dönüşmüştür.

İyonların belirli pH bölgelerindeki seçimlilik sırası hidrasyon eğilimleri dikkate alınarak incelenebilir. Küçük iyonun hidrate olma eğilimi büyük iyonun daha fazla olacağı için iyon değiştirici tarafından tercih edilmektedir. İyonların polarlığının artmasıyla seçimlilik artmaktadır[66].

R-PDMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerin iyon değişim kapasitesi ve çapraz bağlanma derecesine göre metal iyon tutma özellikleri incelendiğinde; bütün metal iyonları

için iyon değişim kapasitesi azaldıkça, tutulan metal iyonu miktarı azalmaktadır. Örneğin R-PDMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerinde pH 2'de tutulan Pb^{2+} iyonu miktarı 1.182 mg/g, 1.058 mg/g, 0.200 mg/g, 0.077 mg/g, 0.095 mg/g olarak azalmaktadır. (Tablo 9, 10, 11, 12, 13)

R-PDMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerinde pH 2'de tutulan Cd^{2+} ve Cr^{3+} için değerler sırasıyla mg/g olarak 1.416, 0.580, 0.802, 0.056, 0.139, 0.128, 0.099, 0.058, 0.045, 0.032'dir.

R-PDMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçineler üzerinde pH 5'in üzerinde metal iyonlarının tutulması iyon değişimi kapasitesinin azalmasına ve çapraz bağlanmanın artmasına rağmen artmaktadır. Buna neden olarak düşük pH'larda reçine yüzeyindeki iyonların değişmesi gösterilebilir. Yüksek pH'larda ise reçine taneciklerinin iç bölgelerindeki iyonlarda değişime girmektedir. Yüksek pH'larda bir miktar elektrolitin reçine gözeneklerine akın (invasion) ettiğini belirtmekte yarar vardır. Bu akına neden olarak metal iyonlarının reçinedeki karşı iyonlar ile iyon çifti oluşturması gösterilmektedir. Düşük kapasiteli R-PDMS-PS reçinelerinin metal iyon tutma seçimliliği daha düşüktür.

R-PDMS-PS iyon değiştiricilerinin Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için $Pb^{2+} > Cd^{2+}$ sırası literatürdeki Poly(EGDMA-HEMA) mikro taneciklerinde bulunan sonuca uygundur[54].

Hidrojen formunda R-GP (10)-100 kation değiştirici reçine için incelenen iki değerlikli iyonlar arasında Pb^{2+} iyonunun en yüksek affiniteye sahip olduğu gözlenmiştir[67].

R-GP (10)-100 kation değiştirici reçine üzerinde Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} iyonları için tutulma sırası $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ şeklindedir. Bu sonuç R-PDMS-PS-(1-5) iyon değiştiricileri ile bulunan sonuca uygundur.

Farklı molekül ağırlığındaki polietilenglikoldimetilmetakrilat çapraz bağlayıcı monomeri kullanılarak hazırlanan R-DM-400, -600, -1000, -1500, -10000, -35000 iyon değiştirici reçineleri için pH'nın fonksiyonu olarak metal iyonu tutma kapasiteleri Tablo 14-20 ve Şekil 28-34'de yer almaktadır.

R-DM-400 iyon değiştirici reçinede metal iyonlarının pH'ya göre değişen seçimlilik sırası $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. R-DM-600 (3 saat) iyon değiştirici reçinede seçimlilik sırası $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ sırasındadır. 22 saatte sentezlenen R-DM-600 iyon değiştirici reçinedeki seçimlilik sırası $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ 'dür.

Hidrojen formundaki R-DM-1000 iyon değiştirici reçine için pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma miktarı $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ sırasını izlemektedir.

R-DM-1500 ve R-DM-10000 iyon değiştirici reçineler için metal iyon tutma sırası $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ sırasındadır.

R-DM-35000 iyon değiştirici reçine için farklı pH'larda iyon tutma eğilimi $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$ sırasındadır.

Bu iyon değiştiricide pH 5'den sonra Şekil 34'den görüldüğü gibi seçimlilik $Cd^{2+} > Pb^{2+}$ olmaktadır.

3 saatlik reaksiyon süresinde sentezlenen R-DM-400, R-DM-600 ve R-DM-1500 iyon değiştirici reçinelerinin Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarını tutma eğilimleri $R-DM-1500 > R-DM-600 > R-DM-400$ sırasına göre değişmektedir. Bu iyon değiştiricilerde çapraz bağlayıcı olarak kullanılan PEG-DM'lerin molekül ağırlığı arttıķa Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarına karşı seçimlilik artmaktadır. R-DM-400, R-DM-600, R-DM-1500 iyon değişim kapasiteleri sırası ile (2.8158 meq/g, 2.04 meq/g ve 1.8075 meq/g) azalmasına ve iyon tutma eğiliminde de azalma beklenmesine rağmen seçimlilik artmaktadır. Buna neden olarak çapraz bağlayıcı PEG-DM monomerinin molekül ağırlığı arttıķa gözenek büyüklüğü artmakta. reçine yüzeyindeki iyonlarla birlikte reçinenin i bölgelerindeki iyonlarında değişime girmesi metalin tutulmasını artırmaktadır[7]. Bu durum literatürdeki sonuca uygundur[68].

R-DM-400, R-DM-600, R-DM-1500 iyon değiştirici reçinelerinin Cr^{3+} ve Co^{2+} iyonlarını tutma eğilimleri iyon değiştiricinin kapasitesi azaldıkça azalmaktadır. pH 5'te R-DM-400, R-DM-600'n Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını tutma eğilimleri sırasıyla 1.641 mg/g, 3.741 mg/g, 1.511 mg/g ve 3.192 mg/g, 1.218 mg/g, 2.105 mg/g olarak artmaktadır.

Çapraz bağlayıcı monomer olarak aynı molekül ağırlıklı PEG-DM-600 kullanılarak 3 ve 22 saatte sentezlenen R-DM-600 iyon değiştirici reçineleri için çapraz bağlanmanın metal iyon tutma eğilimine etkisi incelendiğinde genellikle 22 saatlik RDM-600'n metal iyon tutma eğilimi 3 saatlik R-DM-600'n metal iyon tutma eğiliminden küçüktür. Bulunan bu sonuç literatüre uygundur. Polimerizasyon süresi arttıķa iyon değişimi kapasitesi azalır ve çapraz bağlanma derecesi artar[64].

R-DM-600 (3 saat) ve R-DM-600 (22 saat) reçinelerinin iyon değişimi kapasiteleri Tablo 2'den görüldüğü gibi sırası ile 2.0400 meq/g ve 0.5560 meq/g'dır.

R-DM-1000 (iyon değişimi kapasitesi 0.5425 meq/g) ve R-DM-10000 (iyon değişimi kapasitesi 0.5085 meq/g)'in iyon değişim kapasiteleri birbirine yakın olmasına karşın R-DM-10000 iyon değiştiricisinin metal iyon tutma eğilimi R-DM-1000 iyon değiştiricisinden daha azdır. Tablo 2'ye bakıldığında R-DM-1000 sentezinde kullanılan

çapraz bağlayıcı monomer miktarı (2.0240 g) R-DM-10000 sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı miktardan (9.0740 g) daha azdır. Çapraz bağlayıcı miktarındaki bu fark R-DM-10000 iyon değiştiricisinin daha büyük tanecikli ve çapraz bağ oranı yüksek olmasına neden olmuştur[69-71].

22 saatlik reaksiyon süresinde sentezlenen R-DM-600 ile R-DM-35000'in pH'ya karşı metal iyon tutma kapasiteleri incelendiğinde R-DM-35000'in Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonlarını tutma eğilimi R-DM-600'den daha düşüktür. Tablo 2'ye bakıldığında R-DM-600 (22 saat) iyon değişimi kapasitesi 0.5560 meq/g, R-DM-35000 (22 saat) 0.2740 meq/g'dir. Bu durum literatürdeki iyon değişim kapasitesi azaldıkça seçimliliğin azaldığını ve çapraz bağlanma derecesinin arttığı sonucuna uygundur. R-DM-35000 iyon değiştirici reçinenin su, toluen ve kloroformdaki değerlerinin R-DM-600 değerlerinden düşük olması çapraz bağlanmanın arttığını göstermektedir[64].

R-MIM-1500 ve R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştiricilerinin metal iyon tutma kapasiteleri pH 1-5 aralığında $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$, pH 5'in yukarısında $Co^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ sırasını izlemektedir.

R-MIM-1500 ile R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştirici reçinelerinin metal iyon tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında iyon değişimi kapasitesi R-MIM-1500'den (1.0130 meq/g) daha küçük olan R-S-MI-1500-PEG-PMMA'nın (0.4211 meq/g) Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonlarının seçimliliği daha düşük olmaktadır. Dolayısıyla İyon değişimi kapasitesi azaldıkça metal iyon tutma kapasitesi de azalmaktadır. Ayrıca R-S-MI-1500-PEG-PMMA'nın şişme oranlarının düşük olması çapraz bağlanma derecesinin arttığını ve seçimliliğin azalmasını ifade etmektedir.

Farklı molekül ağırlığındaki polikaprolaktondimetilakrilat ile çapraz bağlanarak hazırlanan R-PCL-DM-1250 ve R-PCL-DM-2000 iyon değiştirici reçineler için pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma özellikleri Tablo 23-25 ve Şekil 37-39'da görülmektedir.

10 ve 20 saatte sentezlenen R-PCL-1250 iyon değiştirici reçineleri için pH'nın fonksiyonu olarak Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonlarını tutma miktarları karşılaştırıldığında R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştiricisinin daha fazla metal iyonu tuttuğu gözlenmektedir. Bu durum R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinenin 0.700 meq/g olan iyon değişim kapasitesinin R-PCL-1250 (10 saat) nin iyon değişim kapasitesinden (0.60 meq/g) büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Burada iyon değiştirme kapasitesinin metal iyon tutma miktarına olan etkisi literatüre uygundur[64].

R-PCL-DM-1250 (10 saat) ve R-PCL-DM-1250 (20 saat) iyon değiştiricilerinin pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasiteleri sırasıyla $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$ ve $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ şeklindedir. Bu sıralama yüksek pH'da değişmektedir.

R-PCL-DM-1250 (10 saat) ve R-PCL-DM-2000 (10 saat) kation değiştirici reçinelerinin pH'nın fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasiteleri sırası $Cd^{2+} (0.97) > Pb^{2+} (1.20) > Co^{2+} (0.72) > Cr^{3+} (0.63)$ ve $Co^{2+} (0.72) > Pb^{2+} (1.20) > Cr^{3+} (0.63) > Cd^{2+} (0.97)$ şeklindedir.

3.4.1. İyon Değiştirici Reçinelerin Metal İyon Tutma Kapasiteleri

R-PDMS-b-PS (1) iyon değiştirici reçinenin, sulu çözeltide metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin fonksiyonu olarak metal iyon tutma kapasiteleri Tablo 26 ve Şekil 40'da gösterilmiştir. R-PDMS-b-PS (1) iyon değiştirici reçinenin 1 gramının tuttuğu metal iyonu miktarı metal iyonu derişimi ile artmakta ve daha sonra iyon değişim kapasitesinin sona erdiğini ifade eden dőz bir doğru Őekliini almaktadır.

R-PDMS-b-PS (1) iyon değiştirici reçinesinin Cd^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 3.224 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.3265 ppm; Co^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 2.028 mg/g, denge derişimi 20.6762 ppm; Cr^{3+} iyonu tutma kapasitesi 2.288 mg/g; iyon değişimi denge derişimi 20.4699 ppm ; Pb^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 2.608 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.3675 ppm olarak Şekil 40'daki grafikten elde edilmiştir.

R-PDMS-b-PS (2) iyon değiştirici reçinesinin Co^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 7.5400 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.4454 ppm, Pb^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 5.0635 mg/g denge derişimi 20.9822 ppm, Cr^{3+} iyonunu tutma kapasitesi 20.1626 ppm; Cd^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 1.4625 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.3675 ppm olarak Şekil 41'deki grafikten bulunmuştur.

R-PDMS-b-PS (3) iyon değiştirici reçinesinin Cr^{3+} iyonunu tutma kapasitesi 3.9000 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.7528 ppm; Pb^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 3.8675 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.0192 ppm; Cd^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 3.77 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.9577 ppm, Co^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 3.276 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.9577 ppm olarak Şekil 40'taki grafikten elde edildi.

R-PDMS-b-PS (4) kation değiştirici reçinenin Cd^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 4.1748 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.0602 ppm; Pb^{2+} iyonu tutma kapasitesi 3.6260 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.1216 ppm; Co^{2+} iyonunu tutma kapasitesi

3.3943 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.8553 ppm; Cr^{3+} iyonunu tutma kapasitesi 0.9634 mg/g, iyon tutma kapasitesi 19.5479 ppm olarak bulundu (şekil 43).

R-PDMS-b-PS (5) hidrojen formundaki katyon değiştirici reçinenin Cr^{3+} , iyonunu tutma kapasitesi 4.0853 mg/g , İyon değişimi denge derişimi 20.2036 ppm; Pb^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 4.0853 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.4699 ppm; Cd^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 2.1545 mg/g, denge derişimi 18.7283 ppm ve Co^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 1.8699 mg/g, denge derişimi 19.9577 ppm olarak grafikten hesaplandı (şekil 44).

R-DM-400 (3 saat) iyon değiştirici reçinenin Co^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 6.5000 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.9577 ppm; Pb^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 5.265 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.5888 ppm; Cr^{3+} iyonunu tutma kapasitesi 2.015 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.9577 ppm olarak bulundu (şekil 45).

3 saatlik reaksiyon sũresinde sentezlenen R-DM-600 katyon değiştirici reçinenin Co^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 5.8731 mg/g, denge derişimi 20.1626 ppm; Pb^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 5.4390 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.1626 ppm; Cd^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 2.0975 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.9987 ppm; Cr^{3+} iyonunu tutma kapasitesi 1.7805 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.0602 ppm olarak şekil 46'dan hesaplandı. 22 saatte sentezlenen R-DM-600 iyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri ve iyon değişimi denge derişimleri sırasıyla, 6.253 mg/g, 20.5724 ppm; 3.913 mg/g, 20.1626 ppm; 3.0745 mg/g, 20.0602 ppm; 2.1775 mg/g, 20.2243 ppm oldukları şekil 45'ten hesaplandı. R-DM-1000 iyon değiştirici reçinesinin Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} iyonlarını tutma kapasitesi ve denge derişimleri sırasıyla; 7.02625 mg/g, 20.1626 ppm; 4.225 mg/g, 20.3470 ppm; 2.067 mg/g, 20.0602 ppm ve 1.4365 mg/g, 20.0602 ppm olarak hesaplandı (şekil 48).

R-DM-1500 katyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasitesi 6.045 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.3675 ppm; Co^{2+} iyonu tutma kapasitesi 5.317 mg/g, denge derişimi 20.1626 ppm; Cd^{2+} iyonu tutma kapasitesi 4.680 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.1216 ppm; Cr^{3+} iyonu tutma kapasitesi 1.690 mg/g, denge derişimi 19.9577 ppm olarak şekil 49'dan bulundu.

R-DM-10000 katyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 6.565 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.3265 ppm; Co^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 3.8935 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 20.1626 ppm; Cd^{2+} iyonunu tutma kapasitesi 0.650

mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.9577 ppm ve Cr^{3+} iyonunu tutma kapasitesi 0.2665 mg/g, iyon değişimi denge derişimi 19.9577 ppm olarak bulundu (şekil 50).

R-DM-35000 iyon değiştirici reçinenin Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonlarını tutma kapasitesi ve iyon değişimi denge derişimleri sırası ile, 3.4775 mg/g, 19.9577 ppm; 3.185 mg/g, 20.2621 ppm; 1.1473 mg/g, 20.2241 ppm ve 0.3088 mg/g, 20.0602 ppm olarak şekil 51'den tayin edildi .

R-MIM-1500 iyon değiştiricisinin Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} iyonlarını tutma kapasitesi ve iyon değişimi denge derişimi sırasıyla, 7.4425 mg/g, 20.9822 ppm; 6.513 mg/g, 20.4085 ppm; 3.965 mg/g, 19.9577 ppm; 3.965 mg/g, 20.7773 ppm olarak hesaplandı (şekil 52).

R-MIM-1500-PEG-PMMA katyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} iyonlarını tutma kapasitesi ve iyon değişimi denge derişimi sırasıyla; 4.4105 mg/g, 20.4290 ppm; 3.9918 mg/g, 20.4290 ppm; 2.8821 mg/g, 20.3675 ppm; 0.6951 mg/g, 19.9577 ppm olarak şekil 53'den bulundu.

R-PCL-DM-1250 (10 saat) iyon değiştirici reçinenin Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonlarını tutma kapasitesi ve iyon değişimi denge derişimi sırasıyla; 7.761 mg/g, 20.3675 ppm; 4.9725 mg/g, 20.2446 ppm; 3.965 mg/g, 20.1626 ppm; 1.3455 mg/g, 14.9577 ppm olarak hesaplandı (şekil 54).

20 saatte sentezlenen R-PCL-DM-1250 iyon değiştirici reçine için iyon tutma kapasitesi ve denge derişimi Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} için sırasıyla şöyledir: 7.54 mg/g, 20.3265 ppm; 4.173 mg/g, 20.0602 ppm; 4.03 mg/g, 20.3675 ppm ve 3.822 mg/g, 20.3675 ppm olduğu bulundu (şekil 55).

R-PCL-PS-2000 iyon değiştirici reçinenin Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasitesi ve iyon değişimi denge derişimi sırasıyla şöyledir. 7.3775 mg/g, 20.1626 ppm; 6.305 mg/g, 20.7773 ppm; 4.5825 mg/g, 20.1216 ppm; 2.561 mg/g, 19.9577 ppm olarak bulundu (şekil 56).

R-PDMS-1-5 iyon değiştirici reçineler için denge derişimi 18.7283 ppm ile 20.4699 ppm arasında değişmektedir.

R-PDMS-1 iyon değiştirici reçinenin iyon tutma kapasitesi mg/g olarak $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+}$ sırasını izlemektedir. Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} için iyon değişimi kapasitesi sırasıyla 3.224 mg/g, 2.608 mg/g, 2.288 mg/g, 2.608 mg dir. Cd^{2+} iyonunun çapı Pb^{2+} iyonuna göre daha küçük olmasına rağmen R-PDMS-1 iyon değiştirici reçine tarafından daha fazla tutulmasının nedeni, iyon değişiminin yüzeyde olduğu gibi reçinenin gözeneklerine de Cd^{2+} akışı (invasion) sonucu R-PDMS-1 reçinesinin gözenek

büyükliğünün Cd^{2+} iyonlarının iyon yarıçapı kadar olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Yüksek konsantrasyonlarda elektrolitinin reçine gözeneklerine akışına (invasion) neden olarak Cd^{2+} iyonlarının reçinedeki karşı iyonlar ile iyon çifti oluşturması gösterilmektedir[68].

İyon yarıçapları birbirine yakın Cr^{3+} (0.63 Å) ve Co^{2+} (0.72 Å) iyonlarını R-PDMS-1 iyon değiştirici reçine tarafından iyon değişim miktarlarına bakıldığında Cr^{3+} iyonu seçimliliğinin (2.288 mg/g) Co^{2+} (2.028 mg/g) seçimliliğinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum seçimliliğin iyon yükü arttıkça artar sonucuna uygundur.

R-PDMS-2 iyon değiştirici reçinenin iyon tutma kapasitesi mg/g $\text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+}$ sırasını izlemektedir. Co^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} iyonları için iyon değişimi kapasitesi sırası ile 7.54 mg/g, 5.0635 mg/g, 3.6725 mg/g, 1.4625 mg/g dır.

Co^{2+} iyonunun seçimliliğinin iyon yarıçapı büyük olan Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına göre daha büyük olması, sentezlenen iyon değiştirici reçinelerde homojen bir çapraz bağlanmanın ve homojen gözenek büyüklüğünün olmaması nedeniyle iyon değişimi hem karşı iyonlarla olduğu gibi hemde reçine gözeneklerinde olmaktadır. Co^{2+} iyonunun R-PDMS-2 iyon değiştirici tarafından daha fazla tutulması Cd^{2+} iyonlarını daha fazla tutan R-PDMS-1 reçinesindeki durum ile açıklamak mümkündür. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} iyonları için gözlenen seçimlilik iyon yükü veya iyon yarı çapı arttıkça seçimliliğin arttığı sonucuna uygundur.

R-PDMS-3 kation değiştirici reçinenin iyon tutma kapasitesi $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ sırasını izlemektedir. Cd^{2+} iyonunun tutulma kapasitesi (3.77 mg/g) ile Cr^{3+} iyonunun tutulma kapasitesi (3.900 mg/g) birbirine yakındır. Bu sıralamada seçimlilik iyon yükü ve iyon yarıçapındaki artışa göre artmıştır.

R-PDMS-PS-4 iyon değiştirici reçinenin metal iyonu tutma kapasitesi mg/g olarak $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ sırasına göre değişmektedir. Bu durum R-PDMS-PS-1 İyon değiştirici reçinede gözlenen $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ sırasına uygundur. Cd^{2+} iyonunun iyon çapı daha küçük olmasına rağmen hem iyon yükü (Cr^{3+} iyonu) ve hem de iyon çapı büyük olan (Pb^{2+} iyonları) iyonlardan daha fazla tutulmaktadır. Burada iyon değişimi karşı iyonlarla olduğu gibi iyon değiştiricinin gözenekleri ve Cd^{2+} iyonlarının akışı (invasion) iyon değişimini artırmaktadır[66].

Reçine gözeneklerinin büyüklüğünün Cd^{2+} iyonlarının iyon yarıçapına yakın olduğu sonucuna varılabilir. Co^{2+} iyonunun hidrat yarıçapı Cr^{3+} iyonunun hidrat yarıçapından daha küçüktür. Co^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının hidrate olmalarının sonucu olarak hidrat yarıçapı daha küçük olan Co^{2+} iyonu iyon değiştirici tarafından tercih edilmektedir.

Seçimlilik iyon hidrat yarıçaplarının azalması ile artar sonucu ile bu sonuç uyum halindedir[63].

R-PDMS-PS (5) iyon değiştirici reçinesinde metal iyon tutma kapasitesi $Pb^{2+} = Cr^{3+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ şeklindedir. Pb^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının iyon değiştirici tarafından tutulma miktarı Pb^{2+} ve Cr^{3+} 4.0853 mg/g dır. Seçimlilikte iyon yarıçapı ve iyon yükü etkili olmuştur. R-PDMS-PS (5) iyon değiştiricisi tarafından iyon yükü 3 olan Cr^{3+} iyonu ile iyon yarıçapı 1.20 Å olan Pb^{2+} iyonları aynı miktarda tutulmuştur.

R-DM-400 (3 saat) katyon değiştirici reçine için $Co^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ iyonların tutulma kapasitesi sırasında, iyon yarıçapı büyük olan Pb^{2+} (1.20 Å) iyonları, Co^{2+} (0.72 Å) iyonlarından daha az tutulmuştur. Cd^{2+} ve Cr^{3+} iyonları iyon yarıçapları arasında fark olmasına rağmen R-DM-400 (3 saat) iyon değiştirici reçine tarafından hemen hemen aynı miktarda tutulmaktadır. Cr^{3+} iyonunun tutulma miktarı 2.015 mg/g, Cd^{2+} iyonunun tutulma miktarı 2.145 mg/g olarak bulunmuştur.

R-DM-600 (3 saat) katyon değiştirici reçinesinde seçimlilik sırası $Co^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ şeklindedir. $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ sıralamasında iyon değişimi seçimliliğinin iyon yarıçapı arttıkça arttığı sonucu çıkmaktadır. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonlarının yarıçapları sırasıyla 1.20 Å, 0.97 Å, 0.72 Å ve 0.63 Å'dür.

R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçine Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} iyonlarını tutma sırası $Co^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ şeklindedir.

Pb^{2+} iyonları sadece reçineye bağlı karşı iyonlarla yer değiştirmesine rağmen Co^{2+} iyonlarının hem reçineye bağlı iyonlarla iyon değişimine girdiği hem de reçinenin gözeneklerine invazyonu gerçekleştiği için iyon yarıçapı büyük olan Pb^{2+} iyonlarından daha fazla tutulmuştur. Benzer durum Cd^{2+} ve Cr^{3+} iyonları sırası içinde geçerlidir[66].

3 ve 22 saatlik polimerizasyon süresinde sentezlenen R-DM-600 iyon değiştirici reçinenin çapraz bağlanma derecesi arttıkça iyon değişimi özelliğinin azaldığı sonucunu doğrulamaktadır. R-DM-600 (3 saat) ve iyon değiştirici reçinede Pb^{2+} iyonunun tutulma miktarı 6.253 mg/g dan R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçinede 5.4390 mg/g'a düşmüştür. Metal iyonlarının tutulma kapasitesi, Cd^{2+} iyonu için R-DM-600 (3 saat)'de 2.1775 mg/g olan R-DM-600 (22 saat)'de 2.0975 mg/g'a ; Cr^{3+} iyonu için R-DM-600 (3 saat) 3.0745 mg/g'dan R-DM-600 (22 saat)'de 1.7805 mg/g'a düşmüştür. Co^{2+} iyonunun R-DM-600 (3 saat) ve R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçineler tarafından tutulma miktarı sırasıyla 3.913 mg/g ve 5.8731 mg/g olarak bulunmuştur. Bu durum polimerizasyon süresi arttıkça çapraz bağlanma derecesinin arttığını ve iyon değişim

kapasitesinin azaldığını ifade eden sonuca uymaktadır. Bu davranışa neden olarak alınan reçinenin homojen olmamasıdır. Çünkü iyon değiştirici reçinede çapraz bağların dağılımı reçinenin her yanında aynı değildir. Düzensiz çapraz bağlanmadan ötürü farklı özelliklere sahip olan fonksiyonlu gruplar reçinenin iyon tutma kapasitesini etkileyecektir[67].

R-DM-1000 iyon değiştirici reçinenin metal iyon tutma kapasitesi $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ sırasını izlemektedir. Bu R-DM-1000 iyon değiştirici reçine tarafından $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ iyonlarının tutulma miktarı mg/g olarak 7.0265, 4.225, 2.067, 1.4365 dir. İyon yarıçapları yakın olan Cr^{3+} ve Co^{2+} iyonlarının seçimliliğine bakıldığında seçimlilikte iyon yarıçapı büyük olan iyonun iyon yükü büyük olan iyondan daha fazla tutulduğu $Co^{2+} > Cr^{3+}$ sırasından görülmektedir. Bu iki iyonun hidrat yarıçaplarına bakıldığında Co^{2+} iyonunun hidrat yarıçapı Cr^{3+} iyonunun hidrat yarıçapından daha küçük olduğundan, hidrat yarıçapı azaldıkça seçimlilik artmaktadır. Dolayısıyla Co^{2+} iyonunun hidrat yarıçapı Cr^{3+} iyonunun hidrat yarıçapına göre daha küçüktür.

R-DM-1500 iyon değiştirici reçinesinin Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} ve Cd^{2+} iyonlarını tutma kapasitesi $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ şeklindedir. R-DM-1500 iyon değiştirici tarafından artan iyon yarıçapına $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ sırasında göre tutulan iyon miktarında genel bir artış gözlenmektedir. Sadece Co^{2+} iyonunun iyon yarıçapı, Cd^{2+} iyonundan küçük olmasına rağmen daha fazla tutulmasına neden olarak, Co^{2+} iyonlarının hem reçinedeki karşı iyonlar hem de reçine gözeneklerindeki iyonlar ile değişime girmesi gösterilebilir. Bu duruma diğer iyon değiştirici reçinelerde de rastlanmaktadır.

R-DM-10000 iyon değiştirici reçine için Pb^{2+} (6.565 mg/g), Co^{2+} (3.8935 mg/g), Cd^{2+} (0.65 mg/g), Cr^{3+} (0.2665 mg/g) iyonları için seçimlilik sırası $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ şeklindedir. R-DM-10000 iyon değiştirici reçineye benzer durum göstermiştir. Pb^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının artan iyon yarıçaplarına göre seçimlilik sırası artmakta; Cd^{2+} ve Cr^{3+} sırası R-DM-1500 iyon değiştirici reçinedekine benzer sonuç göstermektedir. Bu durum homojen bir çapraz bağlanmanın olması sonucu ile açıklanabilir.

R-DM-35000 iyon değiştirici reçinesinde iyon tutulma kapasitesi $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$ sırasını takip etmektedir. İyon yarıçapı diğer iyonlara göre çok küçük olan Cd^{2+} iyonunun seçimliliği daha fazladır. Cd^{2+} iyonlarına R-DM-35000 iyon değiştirici reçinenin seçimliliğin büyük olması hem reçinedeki karşı iyonlar ile değişim olduğu gibi iyon yarıçapı reçinenin gözenek büyüklüğüne yakın olduğu için gözeneklerde tutulma söz konusudur. Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} iyonları için gözlenen sıralama seçimliliğin iyon yarıçapı

artıkça arttığı sonucuna uygundur. Bu durum sadece reçinedeki karşı iyonlarla iyon değişimi olduğunu göstermektedir.

Farklı molekül ağırlığında çapraz bağlayıcı monomer PEG-DM- kullanılarak 3 saatlik aynı polimerizasyon süresinde sentezlenen R-DM-400, R-DM-600 ve R-DM-1500 iyon dđiřtirici reçinelerinin Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} iyonlarının tutma kapasiteleri incelenerek reaksiyon süresinin ve polimerik matriksin seçimlilik üzerine etkisi incelenmiştir.

3 saatte sentezlenen R-DM-400, R-DM-600 ve R-DM-1500 iyon dđiřtiricilerinin Pb^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri sırasıyla 5.265 mg/g, 6.253 mg/g, 6.045 mg/g, Cd^{2+} iyonlarının tutma kapasiteleri 2.145 mg/g, 2.1775 mg/g, 4.68 mg/g, Co^{2+} iyonlarını tutma kapasiteleri 6.500 mg/g, 3.913 mg/g , 5.317 mg/g, Cr^{3+} iyonlarını tutma kapasiteleri 2.015 mg/g, 3.0745 mg/g, 1.69 mg/g olarak bulundu.

Pb^{2+} , Cd^{2+} iyonlarını seçimliliği çapraz bağlayıcı monomerin molekül ağırlığı artıkça artmaktadır. Bu durum, çapraz bağlayıcının molekül ağırlığının artmasıyla şişme oranları artmakta ve çapraz bağlanmanın düşmesi sonucu seçimliliğin arttığı sonucuna uygundur.

Cr^{3+} ve Co^{2+} iyonları için seçimlilik üzerine çapraz bağlayıcı monomerin molekül ağırlığının bir etkisi olmamıştır.

R-MIM-1500 reçinesinin metal iyon tutma kapasitesi $Co^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} = Cr^{3+}$ $Co^{2+} > Pb^{2+}$ seçimlilik sırası R-DM-600 (22 saat) iyon dđiřtirici reçinede karşılaşılan seçimlilik sırasına uygundur. R-DM-600 (22 saat) iyon dđiřtiricisinin Co^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için gösterdiği seçimlilik sırasına neden olarak aynı açıklama yapılabilir. İyon yarıçapları çok farklı olan Cd^{2+} (0.97 Å) ve Cr^{3+} (0.63 Å) iyonları için R-MIM-1500 iyon dđiřtiricisinin 3.965 mg/g olarak aynı seçimliliği göstermesi Cd^{2+} iyonlarının hem reçinedeki karşı iyonlar ile dđişime girmekte ve hem de reçine gözeneklerine akışı sonucu Cr^{3+} iyonları ile aynı miktarda tutulduğu gözlendi.

R-MIM-1500 PEG-PMMA iyon dđiřtirici reçinesinin metal iyon tutma sırası $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$ olarak bulundu. R-DM-10000 iyon dđiřtiricisindeki duruma benzer açıklama R-MIM-1500 PEG-PMMA iyon dđiřtirici reçinede de geçerlidir.

22 saatlik süspansiyon polimerizasyon ile sentezlenen R-DM-600 ve R-DM-35000 iyon dđiřtirici reçinesinin iyon tutma kapasiteleri karşılaştırıldığında iyon dđişimi kapasitesi R-DM-35000 (0.2740 meq/g)' ın R-DM-600 (0.5560 meq/g)'dan küçük olduğu için iyon tutma kapasitesi R-DM-35000'in daha azdır.

R-DM-600 ve R-DM-35000 iyon değiştirici reçinelerinin Pb^{2+} iyonunu tutma kapasitesi sırasıyla 5.4390 mg/g, 3.185 mg/g, Cr^{3+} iyonunu tutma kapasitesi 1.7805 mg/g, 0.3088 mg/g dır. Bu durum iyon değişimi seğimliliğinin iyon değiştiricinin kapasitesi azaldıkça azaldığı sonucuna uymaktadır.

R-PCL-1250 (10 saat) iyon değiştirici reçinesinin metal iyon tutma kapasitesi $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$ sırasını takip etmektedir. İyon tutma kapasitesindeki bu sıralama iyon değişiminin iyon yarıçapı ile arttığını doğrulayan bir sıralamadır. Aynı zamanda seçimlilikte iyon yarıçapları; hemen hemen birbirine yakın olan Cr^{3+} (0.63 Å) ve Co^{2+} (0.72 Å) iyonlarının yükleri farkı dikkate alındıkında iyon yarıçapının yükten daha önemli olduğunu göstermektedir. İyon tutma kapasitesindeki bu düzenli sıralanış R-PCL-1250 (10 saat) iyon değiştirici reçinenin homojen ęapraz bağ, gözeneklilik ve homojen bir fonksiyonlu grup dağılımı olduğunu göstermiştir.

Polikarbonolaktam ile ęapraz bağlı polistiren esaslı R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinenin iyon tutma kapasite sırası $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$ sırasını izlemektedir. Cd^{2+} (0.97 Å) iyonunun kendinden daha büyük olan Pb^{2+} (1.20 Å) iyonlarından daha büyük seçimlilik göstermesi reçinenin karşı iyonları ile değişiminin yanında reçine gözeneklerinde de değişim olmasındandır. Bu durum R-DM-35000 iyon değiştirici reçinede de gözlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunun süresinin uzun olması ęapraz bağ oranını arttırdığı ve gözenek ęapını azalttığı için Cd^{2+} iyonları hem yüzeyde hem de reçinenin gözeneklerinde değişime girmektedir. $Pb^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+}$ sırası iyon tutma kapasitesinin iyon yarıçapının artışı ile arttığı sonucuna uygundur.

R-PCL-1250 (10 saat) ve R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinelerin metal iyon tutma kapasiteleri Pb^{2+} için 7.54 mg/g, 4.9725 mg/g, Co^{2+} için 4.173 mg/g, 3.965 mg/g, Cr^{3+} için 3.822 mg/g, 1.3455 mg/g olarak bulundu. R-PCL-1250 (10 saat) ve R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinelerinin iyon değişimi kapasitesi 0.60 meq/g; 0.50 meq/g dır. R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştiricisine R-PCL-1250 (10 saat) göre daha az iyon tutma özelliği göstermesi kapasitelerinin düşük olmasındandır. Sadece Cd^{2+} iyonu için R-PCL-1250(22 saat)'in tutma miktarı 7.761 mg/g olarak bulundu. Bu değer R-PCL-1250 (10 saat) değerinden (4.03 mg/g) büyük bir değerdir. R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinenin hem karşı iyonları hem de gözeneklerinde Cd^{2+} iyonları tutulduğu için seğimliliği daha fazla bulunmuştur. Aynı zamanda R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştiricisinin gözenek büyüklüğü Cd^{2+} iyonunun iyon yarıçapına yakın olduğu sonucu çıkarılabilir.

R-PCL-2000 iyon değiştirici reçinesinin iyon tutma kapasitesi $Co^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Pb^{2+}$ sırasını izlemektedir. Pb^{2+} iyonundan daha küçük iyon yarıçapına sahip olan diğer iyonlar daha fazla R-PCL-2000 reçinesi tarafından tutulmuştur. Pb^{2+} iyonu sadece reçinedeki karşı iyonlarla yer değiştirirler, diğer iyonların, iyon yarıçapının reçinenin gözenek büyüklüğünün yakınlığı nedeniyle gözeneklerde de tutulma meydana gelmiştir. Dolayısıyla reçinenin gözenek büyüklüğü seğimliliği etkilemektedir.

R-PCL-2000 (10 saat)'in kapasitesi (0.73 meq/g), R-PCL-1250 (10 saat) iyon değiştiricisinin kapasitesinden (0.60 meq/g) büyük olduğundan metal iyon tutma kapasitesinin daha yüksek olduğu bulundu.

R-PCL-1250 (10 saat) ve R-PCL-2000 (10 saat) iyon değiştiricilerinin metal iyon tutma kapasiteleri sırasıyla Pb^{2+} için 7.54 mg/g, 2.561 mg/g, Co^{2+} için 4.173 mg/g, 7.3775 mg/g, Cd^{2+} için 4.03 mg/g, 6.305 mg/g ve Cr^{3+} için 3.822 mg/g, 4.5825 mg/g. R-PCL-DM 1250 ve R-PCL-DM 2000 iyon değiştiricileri tarafından Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} iyonlarının tutulma kapasiteleri iyon değiştiricinin kapasitesi arttıka artmaktadır. Çapraz bağlayıcı monomerin mol kütleli arttıka iyon değiştiricinin çapraz bağlanma derecesi azalmakta ve iyon tutma kapasitesi artmaktadır.

3.5. İyon Değiştirici Reçinelerin Dağılma Katsayılarının (D) Tayini

R-PDMS-PS (1) katyon değiştirici reçinenin pH'nın fonksiyonu olarak bulunan metal iyonlarının dağılma katsayıları Tablo 43 ve Şekil 57' de yer almaktadır. R-PDMS-PS(1) iyon değiştirici reçinenin pH 1-11 arasında $\partial \log D / \partial pH$ eğimleri Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için sırasıyla 0.1963, 0.2273, 0.2702, 0.1732 olarak bulundu. $\partial \log D / \partial pH$, eğim değerlerine bakıldığında R-PDMS-PS (1) iyon değiştirici reçinenin bu iyonlara seğimliliklerinin $Co^{2+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Cd^{2+}$ sırasında olduğu gözlendi. İyon yarıçapları birbirine yakın olan Co^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarında gözlenen seçimlilik sırasından iyon yarı çapı arttıka seğimliliğin arttığı durumu gözlendi. Co^{2+} , Cr^{3+} iyonlarının iyon yarıçapı daha büyük olan Pb^{2+} iyonlarına göre seğimliliğin daha fazla olması, Pb^{2+} iyonlarının iyon değiştiriciye bağlı iyonlarla iyon değişimine girdiği, Co^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının reçine gözeneklerinde de iyon değişimine girdiği sonucunu göstermektedir.

R-PDMS-PS (2) iyon değiştirici reçine üzerinde Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının dağılma katsayıları Tablo 44 ve pH'nın fonksiyonu olarak dağılma katsayılarının grafiği Şekil 58'de yer almaktadır. pH 1-11 arasında R-PDMS-PS (1) iyon değiştirici reçinenin

$\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için sırasıyla 0.2615, 0.3616, 0.2600, 0.2427 olarak hesaplandı. $\partial \log D / \partial \text{pH}$ eğim değerleri Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için sırasıyla $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ sırasını takip etmektedir. İyon yükü büyük olan Cr^{3+} , Pb^{2+} ve diğer iyonlardan daha fazla reçine fazında dağılmıştır. $\text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ sırasında dağılımı etkileyen, iyon yarı çapının büyüklüğüdür. Reçine tarafından iyonların dağılım katsayısı iyon yükü ve iyon yarıçapının artması ile artmaktadır.

R-PDMS-PS (3) iyon değiştirici reçine için iyonların dağılım katsayıları Tablo 45'de ve pH 'nin fonksiyonu olarak $\log D$ arasında çizilen grafik Şekil 59'da verilmektedir. R-PDMS-b-PS (3) iyon değiştirici fazda iyonların dağılımı $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ olarak bulundu. $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için sırasıyla 0.3805, 0.3799, 0.3345, 0.3790 olarak bulundu. İyon yarıçapı büyük olan Pb^{2+} iyonları daha fazla dağılıma uğramaktadır. Cr^{3+} iyonunun Co^{2+} iyonundan küçük iyon yarıçapına sahip olmasına rağmen daha fazla dağılıma uğraması iyon yükü büyük olan iyonun reçine tarafından tercih edildiğini göstermektedir.

R-PDMS-b-PS (4) iyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının dağılım katsayıları Tablo 46 ve $\log D$ ve pH arasında çizilen grafik Şekil 60'da yer almaktadır. $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için sırasıyla 0.3167, 0.3387, 0.2725, 0.2829'dur.

Bu değerlere göre iyonların dağılım miktarları $\text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ şeklindedir. Pb^{2+} iyonundan daha küçük iyon yarıçapına sahip Cr^{3+} iyonunun R-PDMS-PS (4) reçinesinde daha fazla dağılım göstermesi, dağılımın iyon yükü ile arttığı sonucunu vermektedir.

R-PDMS-b-PS (5) iyon değiştirici reçinesi için iyonların dağılım katsayıları Tablo 47 ve $\log D$ ile pH arasında çizilen grafik Şekil 61'de görülmektedir. $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri Pb^{2+} için 0.3814, Cr^{3+} için 0.4121, Co^{2+} 0.3117 ve Cd^{2+} için 0.4743 olarak grafikten bulundu. Bu değerlere göre R-PDMS-b-PS (5) reçinesinde dağılım sırası $\text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ sırasını izlemektedir. İyon yükü 3+ olan Cr^{3+} iyonları 2+ yüklü Pb^{2+} , Co^{2+} iyonlarına göre daha fazla dağılıma uğramıştır.

R-DM-400 iyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları dağılım katsayıları Tablo 48 ve pH 'nin fonksiyonu olarak çizilen $\log D$ grafiği Şekil 62'de görülmektedir. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri sırasıyla 0.3667, 0.3069, 0.2994, 0.3187'dir. Bu değerlere göre Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının dağılım sırası $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+}$ şeklindedir. Cr^{3+} , Co^{2+} iyonlarının iyon yarıçaplarının

birbirine yakınlığı sonucu $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerlerinin birbirine yakın olarak bulunmuştur. $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ dağılımında iyon yarıçapı etkindir.

R-DM-600 (3 saat) iyon değiştirici reçinesinin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için dağılım katsayısı değerleri Tablo 49 ve $\log D$ ve pH arasında çizilen grafik Şekil 63'te yer almaktadır. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri sırasıyla 0.3324, 0.3272, 0.2377, 0.2681 sırasındadır. Dağılım sırası $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ şeklindedir.

İyon yarıçapı 1.20 Å dan Pb^{2+} iyonları R-DM-600 (3 saat) reçinesinde daha fazla dağılıma uğramıştır. Cd^{2+} iyonunun iyon yarıçapı Co^{2+} iyonunun iyon yarıçapından daha büyük olduğundan Co^{2+} iyonlarından daha büyük bir dağılım göstermiştir. Cr^{3+} iyonunun daha büyük iyon yarıçapına sahip Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonlarından daha fazla dağılım göstermesi iyon yükünün büyüklüğü arttıkça dağılımın artması sonucuna uygundur.

R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçinesinin iyonların dağılım katsayıları Tablo 50 ve $\log D$ ve pH arasında çizilen grafik Şekil 64'te yer almaktadır. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri sırasıyla 0.3754, 0.2618, 0.1882, 0.2291 dir. R-PDM-600 (22 saat) iyon değiştiricisinde dağılım sırası $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ dir. Pb^{2+} ve Cr^{3+} arasındaki dağılımda iyon yarıçapı büyük olan Pb^{2+} iyonları daha fazla dağılıma uğramaktadır.

Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonları arasındaki iyon yarıçapının azalması ile dağılımın azaldığı görülmektedir. Daha büyük iyon yarıçapına sahip Cd^{2+} (0.97 Å), 0.72 Å iyon yarıçapına sahip Co^{2+} iyonlarında daha fazla dağılıma uğramıştır.

R-DM-600 (3 saat) ve R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçinelerinin $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerlerine bakıldığında R-DM-600 (22 saat) reçinesinde iyonların dağılımının daha az olduğu görülmektedir. Polimerizasyon süresi arttıkça çapraz bağ oranı artmakta ve iyon değişim kapasitesi azalmaktadır. Tablo 2'de görüldüğü gibi R-DM-600 (3 saat) iyon değiştiricisinin iyon değişim kapasitesi 2.0400 meq/g ve R-DM-600 (22 saat) iyon değiştiricisinin ise 0.5560 meq/g dır.

R-DM-1000 iyon değiştirici reçinesinin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonların dağılım katsayıları Tablo 51 ve $\log D$ ile pH arasında çizilen grafik Şekil 65'te görülmektedir. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri sırasıyla 0.3246, 0.2651, 0.2746, 0.1770 olarak grafikten bulundu. R-DM-1000 iyon değiştirici reçinede bu iyonların dağılım sırası $\text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+}$ şeklindedir. $\text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ sırasından iyonların reçinedeki dağılımında artan iyon yarıçaplarının etkin olduğu görülmektedir. İyon yarıçapı 1.20 Å olan Pb^{2+} en fazla dağılıma uğramıştır.

R-DM-1500 iyon değiştirici reçinenin metal iyonlarının dağılma katsayıları Tablo 52 ve log D ve pH arasındaki çizilen grafik Şekil 66'da yer almaktadır. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının $\partial \log D / \partial pH$ değerleri sırasıyla 0.3566, 0.3460, 0.2453, 0.2668 dir. Bu iyonların dağılma sırası $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ şeklindedir. $Pb^{2+} > Cr^{3+}$ dağılımında iyon yarıçapı büyük olan Pb^{2+} iyon yükü 3+ olan Cr^{3+} iyonundan R-DM-1500 iyon değiştirici reçinede daha fazla dağılıma uğramıştır. Burada dağılımı etkileyen faktör iyon yükü değil iyon yarıçapıdır. İyon yükleri eşit fakat iyon yarıçapları farklı olan Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının R-DM-1500 iyon değiştirici reçinedeki dağılımının $Cd^{2+} > Co^{2+}$ şeklinde olması daha büyük iyon yarıçapına sahip olan Cd^{2+} iyonları reçine tarafından daha fazla tutulmuştur.

R-DM-10000 iyon değiştirici reçine için Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının dağılma katsayıları Tablo 53'de logD ile pH arasında çizilen grafik Şekil 67'de yer almaktadır. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının $\partial \log D / \partial pH$ eğim değerleri sırasıyla 0.3117, 0.2972, 0.2442 ve 0.1902 olarak grafikten bulundu. Bu değerlere göre, R-DM-10000 iyon değiştirici reçine de dağılım sırası $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ sırasını izlemektedir. Bu dağılım sırasından Pb^{2+} iyonunun iyon yarıçapı Cr^{3+} iyonundan büyük olduğu için reçine tarafından daha fazla tutulmaktadır. Cr^{3+} iyonunun iyon yükü daha büyük iyon yarıçapına sahip Co^{2+} iyonundan daha büyük olması nedeniyle, dağılımda etkin olan iyon yükü olmuştur. $Co^{2+} > Cd^{2+}$ dağılım sırasına bakıldığında iyon yarıçapı küçük olan Co^{2+} daha büyük iyon yarıçaplı Cd^{2+} iyonlarından daha fazla dağılıma uğramaktadır. Buna neden olarak Cd^{2+} iyonlarının reçinedeki karşı iyonlar ile yer değiştirmesi yanında reçine gözeneklerine girmesinden kaynaklanmaktadır.

R-DM-35000 iyon değiştirici reçinede Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının dağılma katsayısı değerleri Tablo 54 ve logD ile pH arasında çizilen grafik Şekil 68'de verilmektedir. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için $\partial \log D / \partial pH$ değerleri sırasıyla 0.2502, 0.2384, 0.2539, 0.7232 olarak Şekil 68'deki grafikten bulundu. Dağılım sırası $Cd^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+}$ şeklinde bir dağılım gözlenmiştir. İyon yarıçapı Pb^{2+} iyonlarından küçük olan Cd^{2+} iyonları R-DM-35000 reçinesinde daha fazla dağılıma uğramıştır. Bu duruma diğer iyon değiştirici reçinelerde de rastlanmıştır. Co^{2+} iyonlarının daha fazla dağılıma uğraması Cd^{2+} iyonlarının dağılımındaki durumla açıklanabilir. Co^{2+} iyonları karşı iyonlarla yer değiştirdiği gibi reçine gözeneklerinde de değişime uğramıştır. $Pb^{2+} > Cr^{3+}$ sıralamasında dağılımı etkileyen iyon yarıçapındaki artmadır. İyon yarıçapı arttığında reçine tarafından tutulma artmaktadır.

R-MIM-1500 iyon değiştirici reçinesinde iyonların dağılma katsayıları değerleri Tablo 55 ve pH'nın fonksiyonu olarak çizilen grafik Şekil 69'da verilmektedir. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için grafikten bulunan $\partial \log D / \partial pH$ değerleri sırasıyla 0.4040, 0.4378, 0.3176, 0.1204 Őeklinindedir. R-MIM-1500 iyon değiştirici reçinesinde dağılım sırası $Cr^{3+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ sırasını takip etmektedir. Bu dağılım sıralamasından iyon yükü ve iyon yarıçapı arttıa dağılımın arttığı görülmektedir.

MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştirici reçinedeki iyonlar için dağılma katsayıları Tablo 56 ve LogD ile pH arasında çizilen grafik Şekil 70'de yer almaktadır. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştirici reçinedeki dağılım sıralaması $Cd^{2+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Co^{2+}$ olarak bulundu. İyon yarıçapı küçük olan Cd^{2+} hem karşı iyonlarla dağılıma girdiği gibi hem de reçine gözeneklerinde dağılıma uğramıştır.

10 saatlik polimerizasyon süresinde sentezlenen R-PCL-DM-1250 iyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için dağılma katsayıları Tablo 57 ve LogD ve pH arasında çizilen grafik Şekil 71'de yer almaktadır. R-PCL-PS-DM (10 saat) iyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} ve Cd^{2+} iyonları için $\partial \log D / \partial pH$ değerleri sırası ile 0.2998, 0.2822, 0.2592, 0.2500'dr. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} ve Cd^{2+} iyonları için $\partial \log D / \partial pH$ değerleri $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ Őeklinindedir. Bu sıralamadan görüldüğü gibi en fazla Pb^{2+} iyonları dağılıma uğramıştır. $Pb^{2+} > Cr^{3+}$ sıralamasında dağılımı etkileyen, iyon yarıçapı olmuştur. $Cr^{3+} > Co^{2+}$ sıralamasında dağılımı etkileyen, Cr^{3+} iyonunun iyon yüküdür.

20 saatlik polimerizasyon süresinde sentezlenen R-PCL DM-1250 iyon değiştirici reçinenin metal iyonları için dağılma katsayısı değerleri Tablo 58 ve LogD ile pH arasında çizilen grafik Şekil 72'de verilmektedir. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının $\partial \log D / \partial pH$ değerleri 0.3008, 0.2333, 0.2011, 0.2070 dir. R-PCL-DM-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinede dağılım sıralaması $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Co^{2+}$ Őeklinindedir. Bu iyon değiştirici tarafından $Pb^{2+} > Cr^{3+}$ dağılımı dağılımda iyon yarıçapının etkin olduğunu göstermektedir. $Cd^{2+} > Co^{2+}$ dağılımı sıralamasında, iyon yarıçapı Co^{2+} iyonundan daha büyük olan Cd^{2+} iyonunun reçinedeki karşı iyonlar ile dağılıma girmesi nedeniyle gerçekleşmiştir. Bu duruma diğer iyon değiştirici reçinelerde de rastlanmıştır.

R-PCL-DM-1250 (10 saat) ve R-PCL-DM-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinelerinin bu iyonlar için $\partial \log D / \partial pH$ değerlerine bakıldığında Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için R-PCL-DM-1250 (20 saat) iyon değiştiricisinde daha küçük dağılım değerleri göstermiştir. Buna neden olarak polimerizasyon süresi arttığa iyon değiştiricinin çapraz bağlanma derecesinin artması, iyon değişim kapasitesinin düşmesi sonucu dağılımın

azalması gösterilebilir. Nitekim Tablo 2'den R-PCL-1250 (10 saat) ve R-PCL-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinelerin iyon değişim kapasitesi 0.60 ve 0.50 meq/g olarak bulunmuştur.

R-PCL-DM-2000 iyon değiştirici reçinesinin metal iyonlarının dağılma katsayıları Tablo 59 ve LogD ve pH arasında çizilen grafik Şekil 73'de yer almaktadır. Bu iyon değiştiricideki Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için dağılım miktarları 0.3478, 0.3136, 0.3705, 0.2641 olarak hesaplandı. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının $\partial \log D / \partial pH$ değerleri $Co^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ sırasını takip etmektedir. Bu dağılım sıralamasında $Co^{2+} > Pb^{2+}$ sıralaması artan iyon yarıçapının artması ile dağılımın artması sonucuna uygun değildir. $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+}$ sıralamasında iyon yarıçapının dağılımda etkin olduğu görülmektedir.

R-PCL-DM-1250 (10 saat) ile R-PCL-2000 (10 saat) iyon değiştirici reçinelerin dağılım değerlerine bakıldığında, R-PCL-DM-2000 (10 saat) iyon değiştiricisinin iyon değişim kapasitesi (0.73 meq/g) R-PCL-DM-1250 (10 saat) iyon değiştiricisinin iyon değişim kapasitesinden (0.60 meq/g) daha büyük olduğundan R-PCL DM-2000 iyon değiştiricisinin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının değerleri daha fazladır. R-PCL-1250 ve R-PCL-2000 iyon değiştirici reçinelerindeki Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının $\partial \log D / \partial pH$ değerleri, 0.2998- 0.3478, 0.2822-0.3136, 0.2592-0.3705, 0.2500-0.2641'dir (Tablo 60).

Tablo 60. İyon değiştirici reçinelerin $\partial \log D / \partial \text{pH}$ değerleri

İyon Değiştirici Adı	$\partial \log D / \partial \text{pH}$			
	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
R-PDMS-PS (1)	0.1963	0.2773	0.2702	0.1732
R-PDMS-PS (2)	0.2615	0.3616	0.2600	0.2427
R-PDMS-PS (3)	0.3805	0.3799	0.3345	0.3790
R-PDMS-PS (4)	0.3167	0.3387	0.2725	0.2829
R-PDMS-PS (5)	0.3814	0.4121	0.3117	0.4743
R-DM-400 (3 saat)	0.3667	0.3069	0.2994	0.3187
R-DM-600 (3 saat)	0.3334	0.3272	0.2377	0.2681
R-DM-600 (22 saat)	0.3754	0.2618	0.1882	0.2291
R-DM-1000	0.3246	0.2651	0.2746	0.1770
R-DM-1500	0.3566	0.3460	0.2453	0.2668
R-DM-10000	0.3107	0.2972	0.2442	0.1902
R-DM-35000	0.2502	0.2384	0.2539	0.2732
R-MIM-1500	0.4040	0.4378	0.3176	0.1204
MI-1500-PEG-PMMA	0.2600	0.3013	0.2742	0.3222
R-PCL-DM-1250 (10 saat)	0.2998	0.2822	0.2500	0.2592
R-PCL-1250 (20 saat)	0.3008	0.2333	0.2011	0.2070
R-PCL-2000 (10 saat)	0.3478	0.3136	0.3705	0.2641

3.6. İyon Değiştirici Reçinelerin Yarışan İyon Değişimi

Aynı çözeltide bulunan Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının iyon değiştirici reğinelerle yarışan iyon değişimi incelemesi Bölüm 2.9.6'da açıklanmıştır. Çözeltilinin pH'sı 7'ye ayarlanarak yapılan yarışan iyon değişiminde bütün iyonların derişimleri aynı alındı ve aynı miktardaki reğinelerle dengeye getirildi. Tablo 3'te R-PDMS-PS (1,5), R-DM-400-

35000, R-MIM-1500, R-S-MI-1500, PEG-PMMA, R-PCL-DM-1250, 2000 iyon değiştirici reçinelerinin mg/g olarak iyon değiştirici tarafından tutulan miktarları yer almaktadır.

R-PDMS-PS (1) iyon değiştirici reçinede seçimlilik sırası $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ bulundu. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının yarışan seğimliliğindeki tutulma değerleri mg/g olarak sırasıyla 4.0634, 4.0033, 3.9933 ve 3.9516 olarak bulundu. Bu sıradan anlaşıldığı gibi iyon yarıçapı daha büyük olan Pb^{2+} iyonu Cr^{3+} iyonundan ve iyon yükü daha büyük olan Cr^{3+} iyonu Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonundan daha fazla tutulmuştur. Bu sonuç metal iyonu tutma kapasiteleri tayininde bulunan sonuca uygundur. İyon değişimi seğiciliğinde iyon yükü ve iyon yarıçapındaki artış etkindir.

R-PDMS-PS (2) iyon değiştirici reçinede Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonlarının yarışan iyon değişimi değerleri sırasıyla 3.6883 mg/g, 3.6455 mg/g, 3.6415 mg/g, 3.3013 mg/g olarak bulundu. Bu iyon değiştirici reçinelerin bu iyonlar için gösterdiği seçimlilik sırası $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. Bu sıra, R-PDMS-PS (1) iyon değiştirici reçinedeki yarışan iyon değişimi sıralamasına uygundur.

R-PDMS-PS (3) iyon değiştirici reçinede Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , iyonları için yarışan iyon değişimi seğimliliği sırasıyla, 3.7250 mg/g, 3.7370 mg/g, 3.7219 mg/g, 3.3109 mg/g olarak hesaplandı. Bu iyon değiştiricide yarışan iyon değişimi seğimliliği $Cr^{3+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. Pb^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının tutulma miktarlarının birbirine yakın olması yarışan seçimlilikte hem iyon yükünün ve hem de iyon yarıçapının etkin olduğunu göstermektedir. Cr^{3+} iyonunun yarışan iyon değişimi değerinin Pb^{2+} iyonunun değerinden 0.0120 mg/g büyük olması iyon yükü daha büyük olan Cr^{3+} iyonunun tutulduğunu ifade etmektedir.

Yarışan iyon değişimi seğimliliği $Cr^{3+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. $Co^{2+} > Cd^{2+}$ sıralamasında yarışan iyon değişiminde iyon yarıçapı Cd^{2+} iyonundan küçük olan Co^{2+} iyonu reçinedeki karşı iyonlarla değiştiği gibi reçine gözeneklerine de invazyonu sonucu daha fazla reçine tarafından seğimliliğe uğramıştır. Benzer açıklamalar metal iyon tutma kapasitesi tayininde de mevcuttur.

R-PDMS-PS (4) iyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için yarışan iyon değişimi değerleri 2.7594 mg/g, 2.7594 mg/g, 2.7549 mg/g, 2.4889 mg/g olarak bulundu. Pb^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının seçimlilik değerlerinin aynı olması, yarışan seçimlilikte hem iyon yarıçapının hem de iyon yükünün aynı etkiye sahip olduğu sonucunu ifade etmektedir. İyon yarıçapı 1.20 Å olan Pb^{2+} iyonları kendinden iyon yarıçapı küçük fakat iyon yükü büyük olan Cr^{3+} iyonları ile aynı miktarda R-PDMS-PS (4) iyon

değiştiricisi tarafından tutulmuştur. R-PDMS-PS (4) iyon değiştirici reçinenin bu iyonlara karşı göstermiş olduğu yarışan iyon değişimi değerleri $Pb^{2+} = Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ sırasını takip etmektedir.

R-PDMS-PS (5) iyon değiştirici reçinede Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını yarışan seçimlilik değerleri sırasıyla 2.4486 mg/g, 2.4486 mg/g, 2.4358 mg/g ve 2.3281 mg/g'dir. Bu miktarlara bakıldığında Pb^{2+} ve Cr^{3+} iyonları aynı miktarda R-PDMS-PS (5) iyon değiştirici reçine tarafından tutulmuştur. Bu durum R-PDMS-PS (4) iyon değiştirici reçinede karşılaşılan seçimliliğe benzerdir. Yarışan iyon değişiminde hem iyon yarıçapı hem de iyon yükü etkin olmuştur. Yarışan iyon değişim sırası $Pb^{2+} = Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. $Co^{2+} > Cd^{2+}$ sıralamasında Co^{2+} iyonu daha büyük yarıçaplı Cd^{2+} iyonundan daha fazla tutulmasına neden olarak karşı iyonlar ve reçine gözeneklerindeki iyonlar ile yer değiştirmesi gösterilebilir.

R-PDMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerin her bir iyon için yarışan iyon değişimi değerleri karşılaştırıldığında, Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} iyonlarının seçimliliği giderek azalmaktadır. R-PDMS-PS (1), R-PDMS-PS (2), R-PDMS-PS (3), R-PDMS-PS (4), R-PDMS-PS (5) iyon değiştirici reçinelerindeki yarışan iyon değişimi miktarı mg/g olarak Pb^{2+} için 4.0634, 3.6883, 3.7250, 2.7594, 2.4486; Cr^{3+} iyonları için 4.0033; Cd^{2+} iyonu için 3.9516, 3.3013, 3.3109, 2.4889, 2.3281; Co^{2+} iyonları için 3.9933, 3.6115, 3.7219, 2.7549 olarak Tablo 3'ten görülmektedir. R-PDMS-PS (1)-(5) iyon değiştirici reçinede çapraz bağlayıcı monomer PDMS-makroinimerin miktarı arttıkça çapraz bağ oranı artmakta, iyon değişim kapasitesi ve iyon değişim seçimliliği azalmaktadır. Bulunan bu sonuç, teorik sonuca uygundur.

R-PDMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerde çapraz bağlayıcı monomerin miktarı arttıkça çapraz bağlanma derecesi artmakta ve iyon değişim miktarı azalmaktadır. R-PDMS-PS (1), R-PDMS-PS (2), R-PDMS-PS (3), R-PDMS-PS (4), R-PDMS-PS (5) iyon değiştirici reçinelerinde çapraz bağlayıcı monomerin % miktarı sırasıyla % 1.968, % 3.34, % 5.863, % 12.55, % 17.27 olarak alınmıştır. Çapraz bağlayıcı monomer miktarı arttıkça çapraz bağlanma derecesi artmakta, iyon değişimi kapasitesi azalmaktadır. Tablo 2'deki şişme değerlerine bakıldığında R-PDMS-PS (1), R-PDMS-PS (2), R-PDMS-PS (3), R-PDMS-PS (4), R-PDMS-PS (5) reçinelerinin çapraz bağ oranı arttıkça şişme değerlerinin azaldığı görülmektedir. R-PDMS-PS (4) iyon değiştirici reçinenin iyon değişim değerinin diğer iyon değiştirici reçinelere göre büyük çıkması çapraz bağ oranının düşük olması, homojen bir çapraz bağlanma olmaması nedeniyledir.

R-PDMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerinin iyon değişim kapasitelerinin giderek azalması çapraz bağlanma derecesinin arttığını ifade etmektedir (Tablo 2).

R-DM-400 iyon değiştirici reçinenin yarışan iyon değişimi değerleri Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{3+} , Co^{2+} iyonları için mg/g olarak sırayla 4.9310, 4.9310, 4.4773, 4.9132 olarak bulundu. Yarışan iyon değişimi sırası $Pb^{2+} = Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ dir. Pb^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının aynı miktarda tutulması iyon değişiminde hem iyon yarı çapının hem de iyon yükünün etkin olduğunu göstermektedir.

R-DM-600 (3 saat) iyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için yarışan iyon değişimi değerleri mg/g olarak 3.5868, 3.5595, 3.4146, 3.5323'tür. R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçinenin adsorpsiyon değerleri Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için 2.7212 mg/g, 2.6583 mg/g, 2.5854 mg/g, 2.6371 mg/g olarak bulundu. Yarışan iyon değişimi sırası $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklinde dir.

R-DM-600 (3 saat) ve R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçinelerinin yarışan adsorpsiyon değerlerine bakıldığında 3 saatte sentezlenen R-DM-600 iyon değiştirici reçine daha fazla metal iyonlarını tutmuştur. R-DM-600 (3 saat) ve R-DM-600 (22 saat) iyon değiştiricisinin yarışan iyon değişimi değerleri mg/g olarak Pb^{2+} için 3.5868 ve 2.7212; Cr^{3+} için 3.5595 ve 2.6583; Co^{2+} için 3.4146 ve 2.5854; Cd^{2+} için 3.5323 ve 2.6371'dir.

R-DM-600 (3 saat) ve R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçinelerinin Tablo 2'deki şişme ve iyon değişimi kapasitelerine bakıldığında R-DM-600 (3 saat) iyon değiştiricisinin çapraz bağ oranı R-DM-600 (22 saat) iyon değiştiricisinden daha küçük. R-DM-600 (3 saat) iyon değişim kapasitesi (2.0400 meq/g) R-DM-600 (22 saat) (0.5560 meq/g)'den daha yüksektir. R-DM-600 (3 saat) yarışan adsorpsiyon değerlerinin büyüklüğü düşük çapraz bağ oranı ve yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip olması nedeniyledir.

R-DM-1000 iyon değiştirici reçine için Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} için yarışan iyon değişimi değerleri 2.5381 mg/g , 2.4975 mg/g , 2.4579 mg/g ve 2.3167 mg/g'dir. Yarışan iyon değişimi sırası $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklinde dir. R-DM-600 (22 saat) iyon değiştirici reçinenin yarışan iyon değişimi değerleri R-DM-1000 iyon değiştirici reçinenin değerlerinden çok az büyük olması her iki iyon değiştiricinin iyon değişim kapasitelerinin yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim R-DM-600 (22 saat) iyon değiştiricisinin iyon değişim kapasitesi 0.5560 meq/g , R-DM-1000 iyon değiştiricisinin ise 0.5425 meq/g'dir (Tablo 2).

R-DM-1500 iyon değiştirici reçinenin Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} iyonları için yarışan iyon değişimi değerleri sırasıyla 2.7859 mg/g, 2.7788 mg/g, 1.9393 mg/g, 1.7811 mg/g'dır. Yarışan iyon değişimi sıralaması $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir.

R-DM-10000 iyon değiştiricisi reçinesinde Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} iyonları için yarışan iyon değişimi değerleri meq/g olarak 3.1446, 3.0579, 2.9434, 2.9547'dir. Yarışan iyon değişimi sıralaması $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. Bu sıralama diğer iyon değiştirici reçineler için bulunan sıralamaya benzerdir. Burada da iyon değişiminde iyon yarıçapı ve iyon yükü etki olmuştur.

R-DM-35000 iyon değiştiricisi reçinenin Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} ve Co^{2+} iyonları için yarışan iyon değişimi değerleri 3.2367 meq/g, 3.2363 meq/g, 2.5548 meq/g, 3.1932 meq/g'dır. Yarışan iyon değişimi sırası $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. Yarışan iyon değişiminde artan iyon yarıçapına ve ykne göre bu sıralama ortaya çıkmıştır. $Pb^{2+} > Cr^{3+}$ ve Co^{2+} sıralamasında yarışan iyon değişiminde yarışan iyon değişiminde iyon yarıçapı ve iyon yükü etkindir.

R-MIM-1500 iyon değiştirici reçinenin yarışan iyon değişimi sıralaması $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir. Bu sıralama için yarışan iyon değişimi değerleri mg/g olarak 3.5302, 3.4642, 3.4063, 3.3140 değerleri bulundu. Bu sonuçlar diğer iyon değiştirici reçinelerde bulunan sonuçlara uygundur.

R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştirici reçine için Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} iyonlarının yarışan iyon değişimi değerleri 2.4593 meq/g, 2.2627 meq/g, 2.0749 meq/g, 2.3307 meq/g'dır. Yarışan iyon değişimi sırası $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ 'dir.

10 saatte ve 20 saatte sentezlenen R-PCLDM-1250 iyon değiştirici reçinelerinin Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} iyonlarının yarışan iyon değişimi değerleri sırasıyla mg/g olarak 6.1125 ve 3.1046; 6.1125 ve 3.1133; 4.3643 ve 1.9576; 6.0587 ve 3.0797 olarak bulundu. R-PCL-DM-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinenin iyon değişim kapasitesi (0.50 meq/g) R-PCL-DM-1250 (10 saat) reçinesinin iyon değişim kapasitesinden düşük olduğu için yarışan iyon değişimi değerleri Pb^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} için daha düşüktür. Polimerizasyon süresinin farklılığı çapraz bağ oranını artırdığı için R-PCL-DM-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçinenin çapraz bağ oranı yüksek, iyon değişim kapasitesi ve iyon seçimliliği daha düşüktür. Bu nedenle R-PCL-DM (10 saat) iyon değiştirici reğineden daha düşük yarışan iyon değişim değerleri bulundu.

R-PCL DM-1250 (10 saat) ve R-PCL DM-1250 (20 saat) iyon değiştirici reçineler üzerinde yarışan iyon değişimi sırası $Pb^{2+} = Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklindedir.

R-PCL-DM-2000 iyon değiştirici reçinesinde yarışan iyon değişimi değerleri Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} iyonları için 2.8319 meq/g, 2.1331 meq/g, 1.8678 meq/g ve 2.0313 meq/g'dır. Bu iyon değiştirici reçine üzerinde yarışan iyon değişim sırası diğer iyon değiştirici reçinelerde karşılaşıldığı gibi $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ şeklinindedir.

Yarışan iyon değişimini etkileyen faktör iyon yarıçapının ve iyon yükünün büyüklüğüdür. $Pb^{2+} > Cr^{3+}$ sırasında etkin olan iyon yarıçapının büyüktür. Bu durum diğer iyon değiştiricilerde bulunan sonuçlara ve ticari iyon değiştiriciler ile karşılaştırıldığında seğimliliğin iyon yarıçapına göre arttığı sonucuna uygundur. $Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ sırasında etkin olan iyon yükünün büyüklüğüdür. Yükleri 2+ olan Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tutulma miktarlarına bakıldığında iyon yarıçapı daha büyük olan Co^{2+} iyonu (0.72 Å), Cd^{2+} (0.97 Å) iyonundan daha fazla tercih edilmektedir. Co^{2+} iyonunun Cd^{2+} iyonundan daha fazla tutulması hem reçinedeki karşı iyonlarla ve hem de reçine gözeneklerinde tutulma nedeniyledir.

3.7. İyon Değiştirici Reçinelerin Rejenerasyonu

İyon değiştirici reçineler rejenere edilerek sürekli kullanım özelliği gösteren maddelerdir. Bu çalışmada kullanılan iyon değiştiricilerin rejenerasyon işlemleri 0.1 M HNO_3 çözeltisi ile Bölüm 2.9.7'de bahsedildiği gibi yapıldı. İyon değiştirici reçinelerin, % rejenerasyon oranları Tablo 4'te yer almaktadır. Pb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının iyon değiştirici reçinelerde % 100 geri alınamamaktadır. R-DMS-PS (1-5) iyon değiştirici reçinelerinde % rejenerasyonu Cd^{2+} iyonlarının 91.75-87.95, Co^{2+} iyonlarının 91.97-88.85, Cr^{3+} iyonlarının 90.61- 87.45, Pb^{2+} iyonlarının 91.97-87.68 arasında değişmektedir. R-PDMS-PS(1-5) reçinelerinin % rejenerasyon oranları Tablo 4'tedir.

R-DM-(400-35000) iyon değiştiricilerinin % rejenerasyon miktarları Cd^{2+} için 92.02-88.13, Co^{2+} iyonları için 91.31-88.75 , Cr^{3+} iyonları için 92.07-86.65, Pb^{2+} iyonları için 91.62-89.23 arasında değiştiği bulundu (Tablo 4).

R-MIM-1500 iyon değiştirici reçinesinin % rejenerasyon miktarları Cd^{2+} iyonlarının 90.08, Co^{2+} iyonlarının 90.16, Cr^{3+} iyonlarının 92.58 ve Pb^{2+} iyonlarının 89.44 olduğu hesaplandı.

R-S-MI-1500 PEG-PMMA iyon değiştirici reçinenin % rejenerasyon değerleri Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} ve Pb^{2+} iyonları için sırasıyla 89.47, 88.86, 91.90, 91.64 olarak hesaplandı.

10 saatte ve 20 saatte sentezlenen R-PCL DM-1250 reçinelerinin % rejenerasyon değerleri Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} ve Pb^{2+} iyonları için sırasıyla 88.89 ve 90.42, 90.05 ve 91.10, 87.40 ve 86.37, 90.61 ve 90.96'dır.

R-PCL-DM-2000 iyon değiştirici reçinenin % rejenerasyon değerleri Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} ve Pb^{2+} iyonları için sırasıyla 90.29, 91.03, 92.72 , 89.55'tir.

% 80-90 arasında değişen rejenerasyon değerlerinden elde edilen sonuca göre iyon değişimi sadece reçinedeki karşı iyonlarla değil iyon değiştiricinin gözeneklerinde de olmaktadır. Metal iyon tutma kapasitelerinin tayininde bazı iyon değiştiriciler üzerinde iyon yarıçapı küçük olan iyonların seçimliliğinin büyük iyon yarıçaplı iyonlarından daha fazla tutulması değişimde küçük yarıçaplı iyonların reçinedeki karşı iyonlarla değişimi ve reçine gözeneklerine invazyonu mümkün olmaktadır. % 100 rejenerasyon değerlerine ulaşılamamasının nedeni ise gözeneklerdeki iyonların geri alınamamasıdır. İyon değiştirici, bir moleküler elek olarak davranır ve gözenek büyüklüğüne yakın iyonları iyon yarıçaplarına göre gözeneklerinde tutar[63].

4. KAYNAKLAR

1. Savaşkan, S., Beşirli, N., Hazer, B., Synthesis of the New Cation -Exchange Resins, Journal of Applied Polymer Science, 59 (1996) 1515-1524.
2. Hazer, B., Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Temel Bilimler Fakültesi, Trabzon, 1978.
3. Hazer, B., Savaşkan, S., Cross- Linked Multicomponent copolymers with Macromonomer Peroxyinitiators (MMPI), Eur. Polym. J., 34, 5/6 (1998) 863-870.
4. Savaşkan, S., Hazer, B., Synthesis of a New Macromonomeric Peroxyinitiator Having Poly(tetrahydrofuran) Units. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 239 (1996) 13-26.
5. Savaşkan, S., Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1994.
6. Hazer, B., Polimer Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1993.
7. Hamurcu, E.E., Hazer, B., Mısırlı, Z., Baysal, B.M., Preparation and Characterization of Block and Graft Copolymers Copolymers Using Macroazoinitiators Having Siloxane Units, Journal of Applied Polymer Science, 62 (1996) 1415-1426.
8. Harry, R.A., Contemporary Polymer Chemistry. 07632, Second Ed., P.H. Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1981.
9. Kitchener, J.A., Ion Exchange Resins, Second Ed., Methuen and Co Ltd., John Wiley and Sons Inc., New York, 1957.
10. Grimshaw, R.W., Harland, C.E., Ion Exchange: Introduction to Theory and Practise, Second Edition, The Guernsey Press Co. Ltd., London, 1975.
11. Liberti, L., Helffreich, F.G., Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange, Second Ed., Nato ASI Series, New York, 1982.
12. Lucy, J., Vadasseril, N.S.P., Synthesis, Charactericterisation and Metal Sorption Studies of a Chelating Agent-loaded Anion-exchange Resin, Analyst, 4 (1989) 114 439-443.

13. Mitsuo, A., Peng, W., Ramesh, C., Masamichi, T., Synthetic inorganic Ion-Exchange Materials, Analyst, 4, 114 (1989) 435-438.
14. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Fifth Edition, Saunders College Publishinh, New York, 1988.
15. James, M.H., Gary.R.B., Signal to Noise Ratios for Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Analitical Atomic Spectrometry, 2, 1 (1986) 75-78.
16. Barry, T.S., Improvement of a Pneumatic Nebuliser for Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2, 1 (1986) 55-58.
17. John, M.H.A., Julian, F.T., Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, The Kineticks of Instrument Response, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1 (1986) 63-74.
18. Atsushi, S., Naotake, O., Hitoshi, I., Adsorption of Mercury(II) on Macroreticular Styrene- Divinylbenzene Copolymer Beads, Talanta 26 (1979) 941-944.
19. Krystyna, P., Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Gold with Preconcentration by Donnan Dialysis, Talanta 41 (1994) 381-386.
20. Burguera, J.L., Burguera, M., Determination of Sodium, Potassium, Calcium, Magnesium, Iron, Copper and Zinc in Cerebrospinal Fluid by Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry. Journal of Analitical Atomic Spectrometry. 2, 1 (1986) 79-83.
21. Frederick, V., Cosmas, D.W., Preconcentration Methods for Determination of Copper, Cadmiyum, Lead and Zinc in Surface Waters: A Comparative study, Analytical Proceedings. 30 (1993) 442-445.
22. Babu, D.R., Naidu, P.R., A Solvent Extraction Atomic Absorption Technique for the Simultaneous Determination of Low Concentrations of Iron, Nickel, Chromium and Manganese in Drinking Water, Talanta, 38 (1991) 175-179.
23. Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, J.A., Settle. F.A., Instrumental Methods of Analysis, Seventh Edition, Wadsworth Publishing Company, California. 1988
24. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1993 .
25. Özden, S., Gök, Y., İkizler, A., Spektroskopi 88 Yaz Okulu Semineri, K.T.Ü, Trabzon 1988

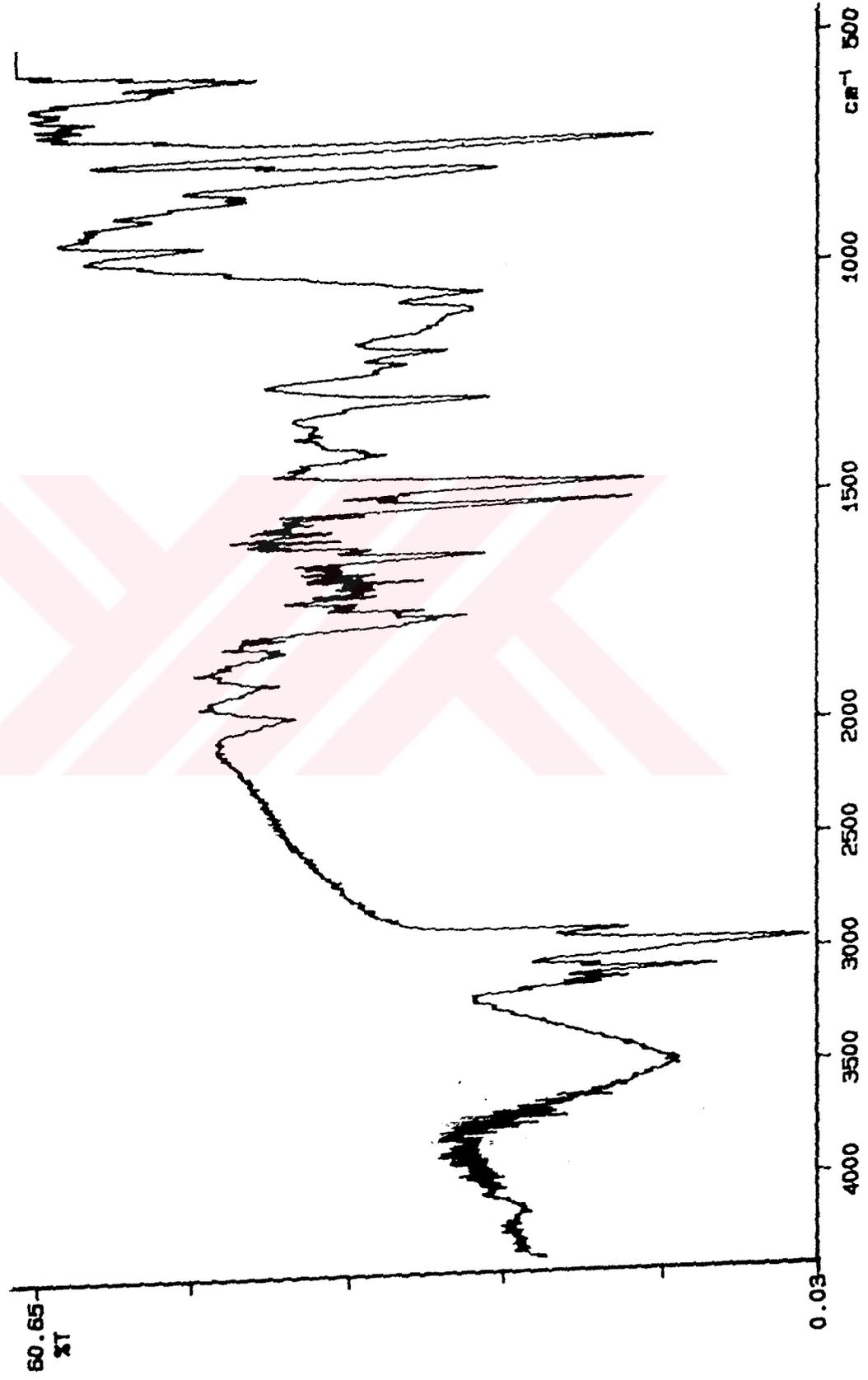
26. Kealey, D., Experiments in Modern Analytical Chemistry, Second Ed., Chapman and Hall, New York, 1986.
27. Gündüz, T., Enstrümental Analiz Kitabı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1988.
28. Förstner, U., Wittmann, G.T.V., Metal Pollution in Aquatic Environment, Second Ed., Academic Press, New York, 1981.
29. Gündüz, T., Çevre Sorunları, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1994.
30. Smith, J.L., Trace Elements in Human Health and Disease, Second Ed., Academic Press, New York, 1976.
31. Delves, H.T., Determination of Trace Metals and Their Significance in Clinical Chemistry, Atomic Absorption Newsletter, 12, 2 (1973) 50-54.
32. Güzin, F., Baltepe, Ş., Ağır Metal Akümülatörü Olarak Şapkalı Mantarlar, Doğa, 2 (1989) 584-594.
33. Seeger, R., Toxische Schwermetalle in Pilzen, Deutsch Apotheker Zeitung, 122, 37 (1982) 1835-1844.
34. Stoewsand, G.S., Morse, R.A., Bolhe, C.A., Deposition of Cadmium in Tissues of Coturnix Quail Fed Honey Bees, Bul. Environ. Contam. Toxicol., 38 (1987) 783-788.
35. Tüzen, M., Bazı Yabani ve Kültür Mantarlarında Ağır Metal Tayini ile Bu Metallerin Akümülayon (Birikme) Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1997.
36. Hopwood, R., Advanced Food Science, Second Ed., G. Bell and Sons Ltd., London, 1975.
37. Rocschnik, K.R., The Determination of Lead in Foods by Atomic Absorption Spectrophotometry, Analyst, 98 (1973) 596-604.
38. Varma, M.M., Doty, K.T., Enviromental Lead Contamination, Journal of Enviromental Health, 42, 2 (1979) 68-71.
39. Crosby, N.T., Determination of Metals in Foods, Analyst, 102 (1977) 226-268.

40. Crowley, M.K., Atomic Absorption Spectrometry in Food Analysis, Second Ed., Academic Press, New York, 1978.
41. Ekşi, A., Bazı Toksik Metal İyonlarının Gıdalara Bulaşma Kaynakları, Bilim ve Teknik, 168 (1981) 35-39.
42. Bowen, H.J.M., Trace Elements in Biochemistry, Second Ed., Academic Press, New York, 1966.
43. Prasad, A.S., Trace Elements in Human Health and Disease, Second Ed., Academic Press, New York, 1976.
44. Lee, D.H.K., Metallic Contaminants and Human Health, Second Ed., Academic Press, New York, 1972.
45. Lisk, D.J., Recent Developments in the Analysis of Toxic Elements, Science, 184 (1974) 1137-1141.
46. Dawson, J.B., Analytical Atomic Spectroscopy in Biology and Medicine, Fresenius Z. Analytical Chemistry, 324 (1986) 463-471.
47. Baykut, F., Modern Genel Anorganik Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları İstanbul 1979.
48. Temel Kimya Sienko, M.J., Plane, R.A., Temel Kimya, Gündüz, T., 4. Savaş Kitap ve Yayınevi, Ankara 1983.
49. Cresser, M.S., Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis, Butterworths Monographs in Chemistry, (1978) 107-109.
50. Underwood, E.J., Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Second Ed., Academic Press, New York, 1971.
51. Demir, M., Toprak Örneklerinde Bazı Eser Elementlerin AAS ile Tayininde Halka Tekniğinin Yeri, Doktora Tezi, İ.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi., İstanbul, 1986.
52. Sheila, M., Fraser, A.M., Ure, M. C., Mitchell, W., Thomas, S. W., Determination of Cadmium in Calcium Chloride Extracts of Soils by Atom-Trapping Atomic Absorption Spectrometry, Journal of Analytical Spectrometry, 2, 1 (1986) 19-21.
53. Bernard, W., Marianne, S.J., Influence of Acid and Tetrahydroborate Concentrations on Interferences in Arsenic and Selenium Determinations, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2,1 (1986) 23-27.

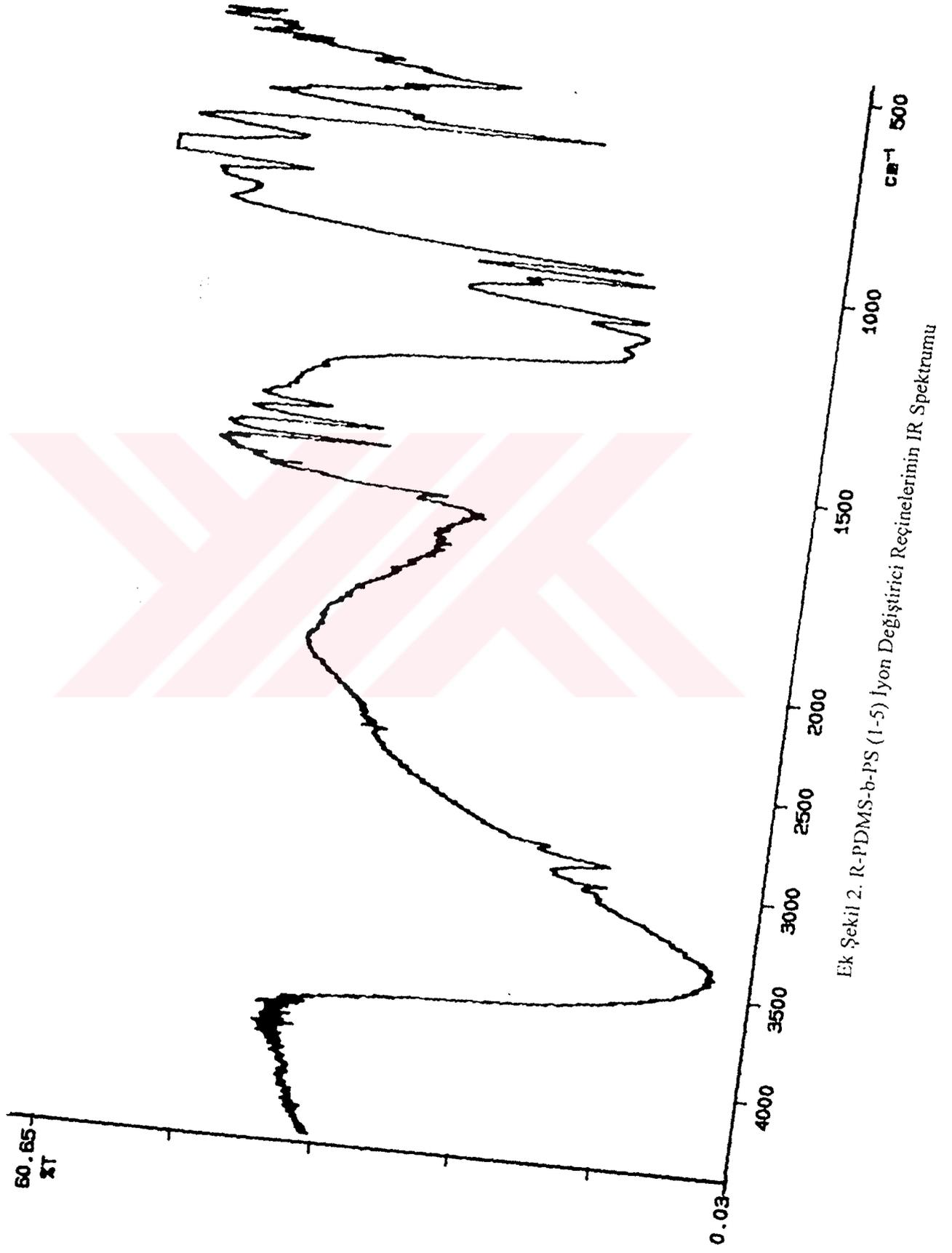
54. Denizli, A., Salih, B., Pişkin, E., Alkali Blue GB-attached Poly(EGDMA-HEMA) Microbeads for Removal of Heavy-metal Ions., Reactive and Functional Polymers 29 (1996) 11-19.
55. Hazer, B., Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers, Macromoleculer Reports, A28 (1991) 47-52.
- :
56. Polednick, C., Widdecke, H., New Pellicular Ion Exchangers by Grafting onto Polypropylene Beads, I. Synthesis and Characterization, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 28 (1990) 261-272.
57. Uyanık, G., Fizikokimya, Birinci Baskı, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 1976.
58. Yılmaz, S.S., Özbayrak, H., Synthesis of the New Cation -Exchange Resins Having Poly(Styrene-Caprolactone) Units, Tr. J. of Chemistry 21 (1997) 270-276.
59. Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Second Edition, Cornell University Press, N.Y., 1953.
60. Pepper, K.W., Reichenberg, D., Hale, D.K., Swelling and Shrinkage of Sulphanated Polystyrenes of Different Cross-Linking, J. Chem. Soc., 7 (1952) 3129-3134.
61. F. Hefferic, Ion Exchange, Second Ed., Mc Graw Hill Book Co, Inc., New York, 1962.
62. F.S. Chance, J. R., G.E. Boyd and H.J. Garber, Ion Exchange of Metal Ions, Ind. Eng. Chem., 45 (1953) 1671.
63. Y. Marcus and A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley Inter Science, New York, 1969.
64. Konrad. D., Ion Exchanger J. Properties and Applications, Third Edition. Ann Arbor Science Published, Michigan, 1972.
65. Choubal, M. Warrent, T.F. Cross Linked Polystyrene Latexes Prepared with 12-(o-styryloxy)dodecyltrimethyl Ammonium Bromide, J. Polimer Sci.: Part A Polymer Chemistry, 2, 7 (1986) 1873-1882.
66. Beşirli. N., Baysal B.M, Ion-Exchange Studies with Some Complexes Ions on Ion-Exchange Resins, Solvent Extraction and Ion Exchange, 11, 3 (1993) 541-554.
67. Egawa, H., Yamaha, K., Preparation of Phosphoric Acid Resins with Large Cation, J. Apply. Polym. Sci., 52, 1, (1994) 53-60.

68. Konishi Y., Asai, S., Shimaoko, J., Miyata, M., Kawoumura, T, Recovery of Neodymium and Ytterbium by Biopolymer Gel Particles of Alginic Acid, Inc. Eng. Chem. Res., 31 (1992) 2303-2331.
69. Wessling. R.A., In Science and Technology of Polymer Colloids, Second Edition Martinus Nijhoff, Hauge, 1983.
70. Sakata K., Takuji, O. Preparation of Kationik Polystrene Latexes in the Absence of Emulsifiers, J. Apply. Polym. Sci., 20 (1976) 1725-1733.
71. Liu L., Krieger, I.M., Emulsifer- Free Emulsions Polymerization with Cationic Comonomer, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 19 (1981) 3013-3026.

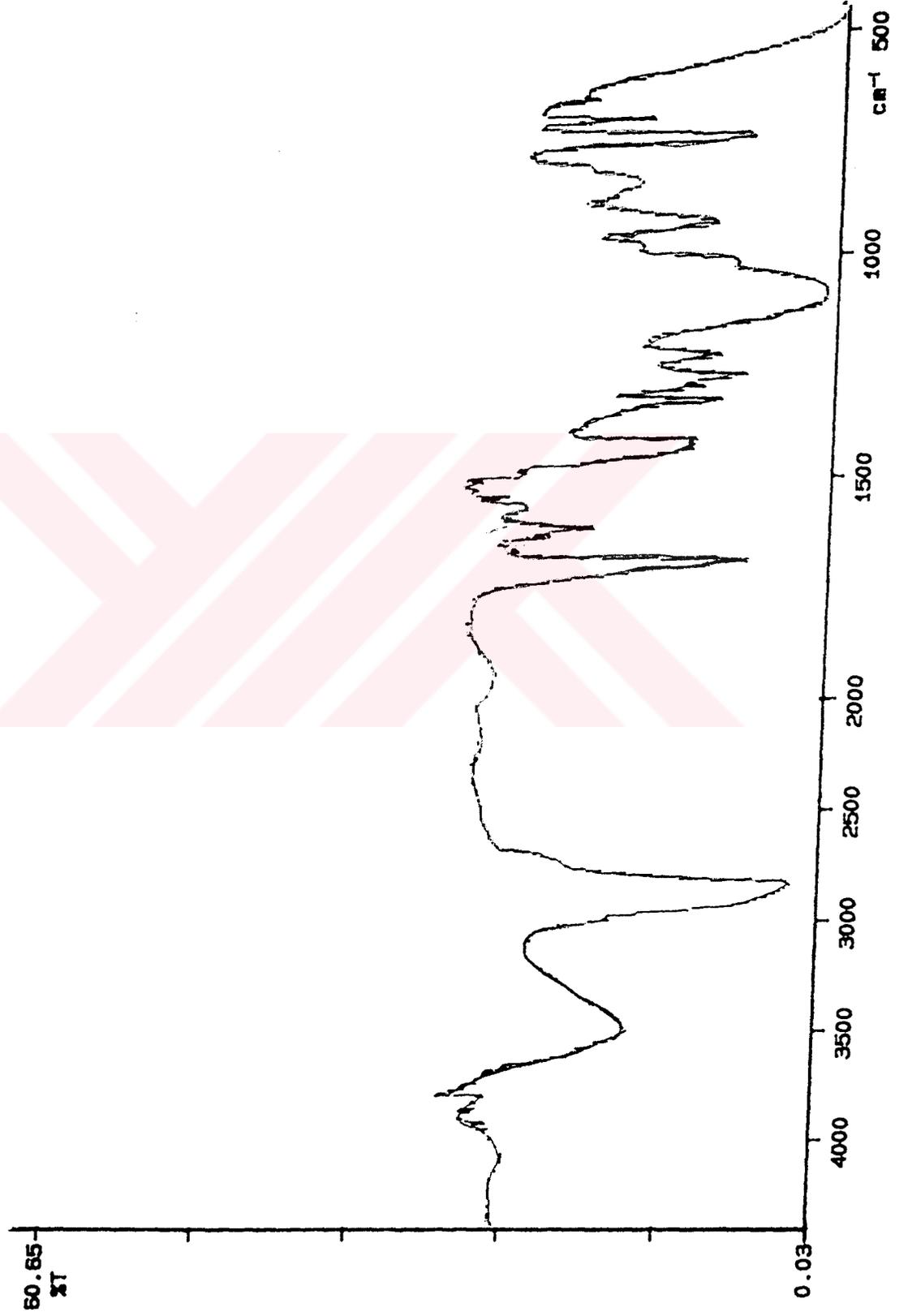




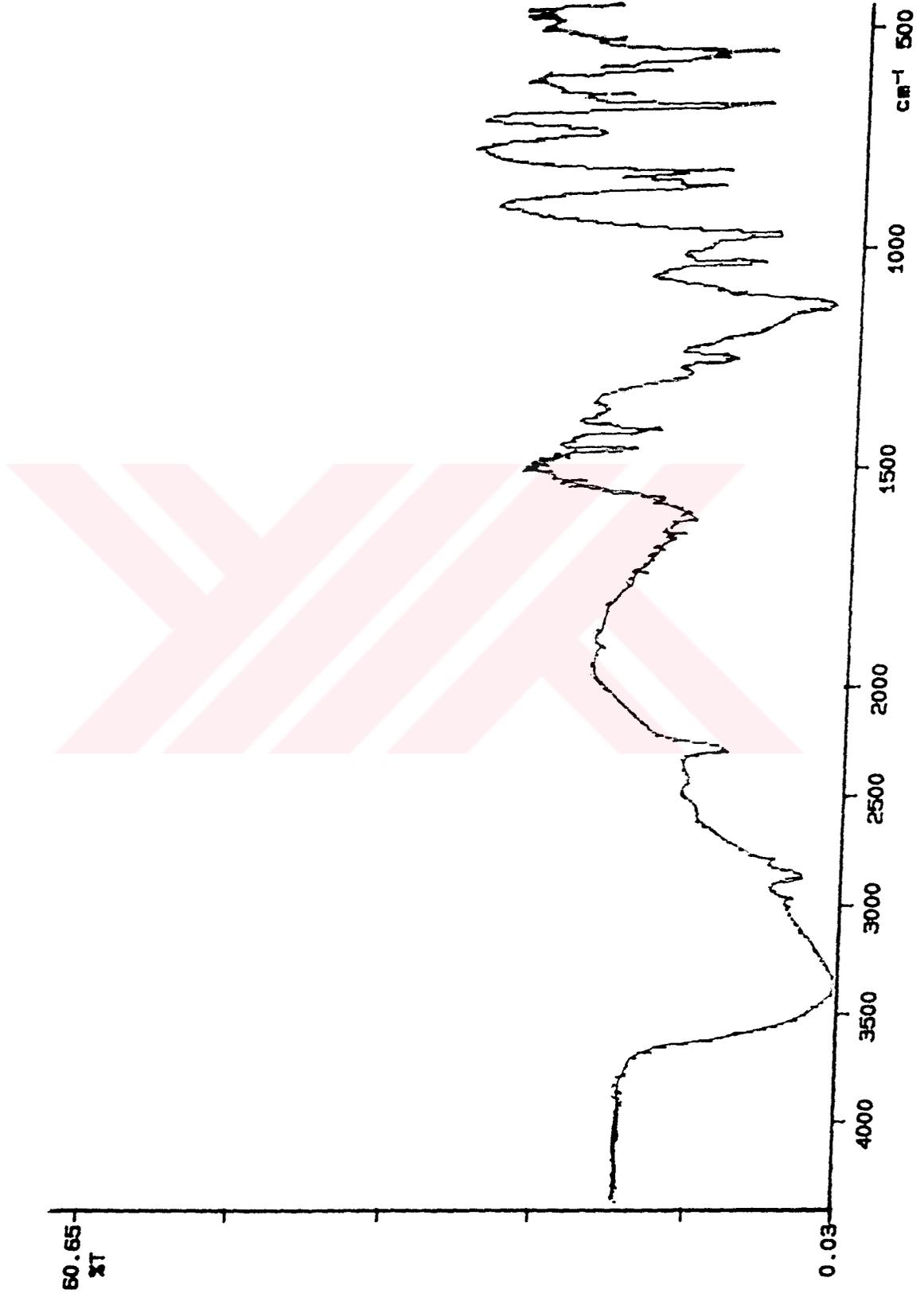
Ek Şekil 1. R-PDMS-b-PS (1-5)'in IR Spektrumu



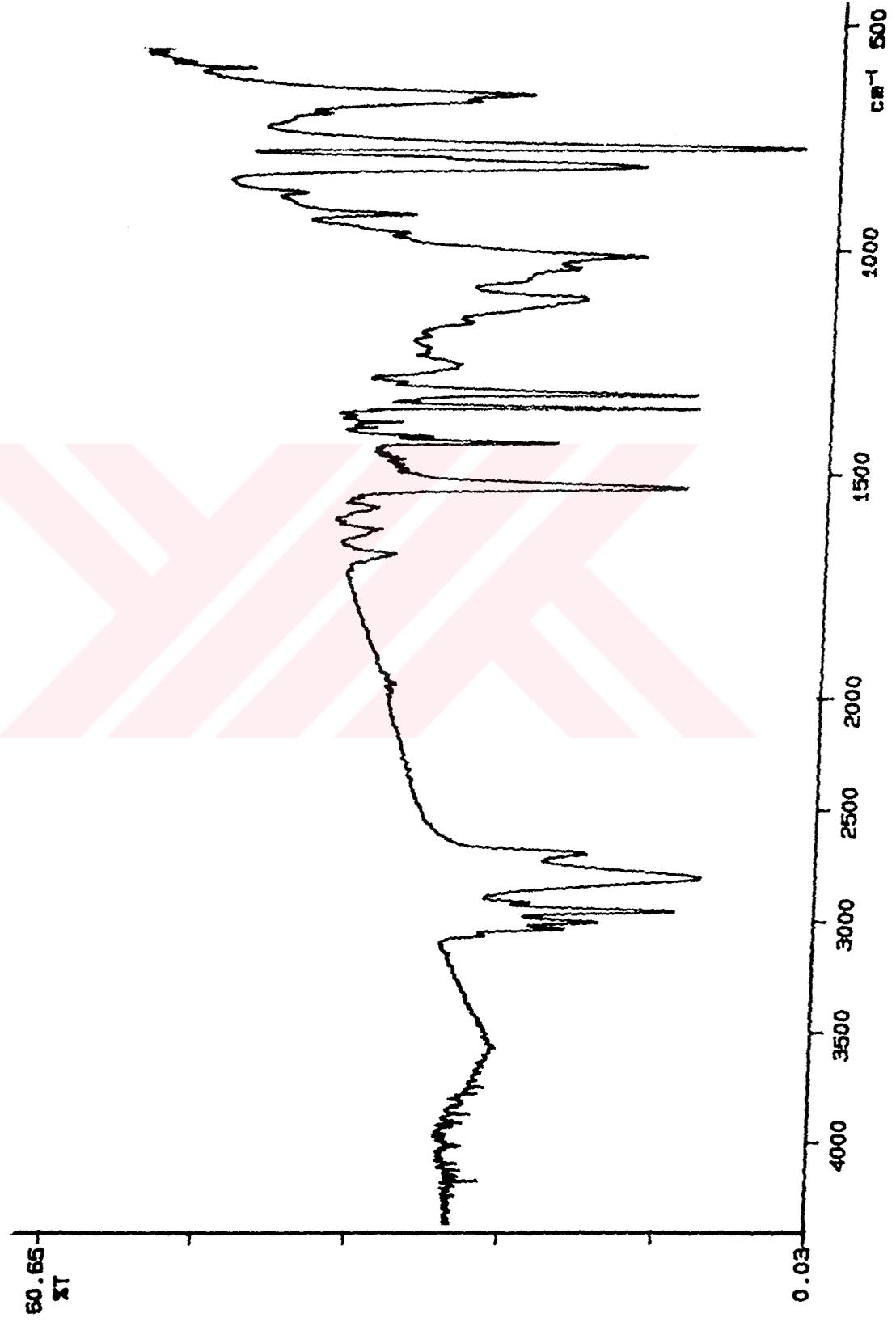
Ek Şekil 2. R-PDMS-b-PS (1-5) İyon Değiştirici Reçinelerinin IR Spektrumu



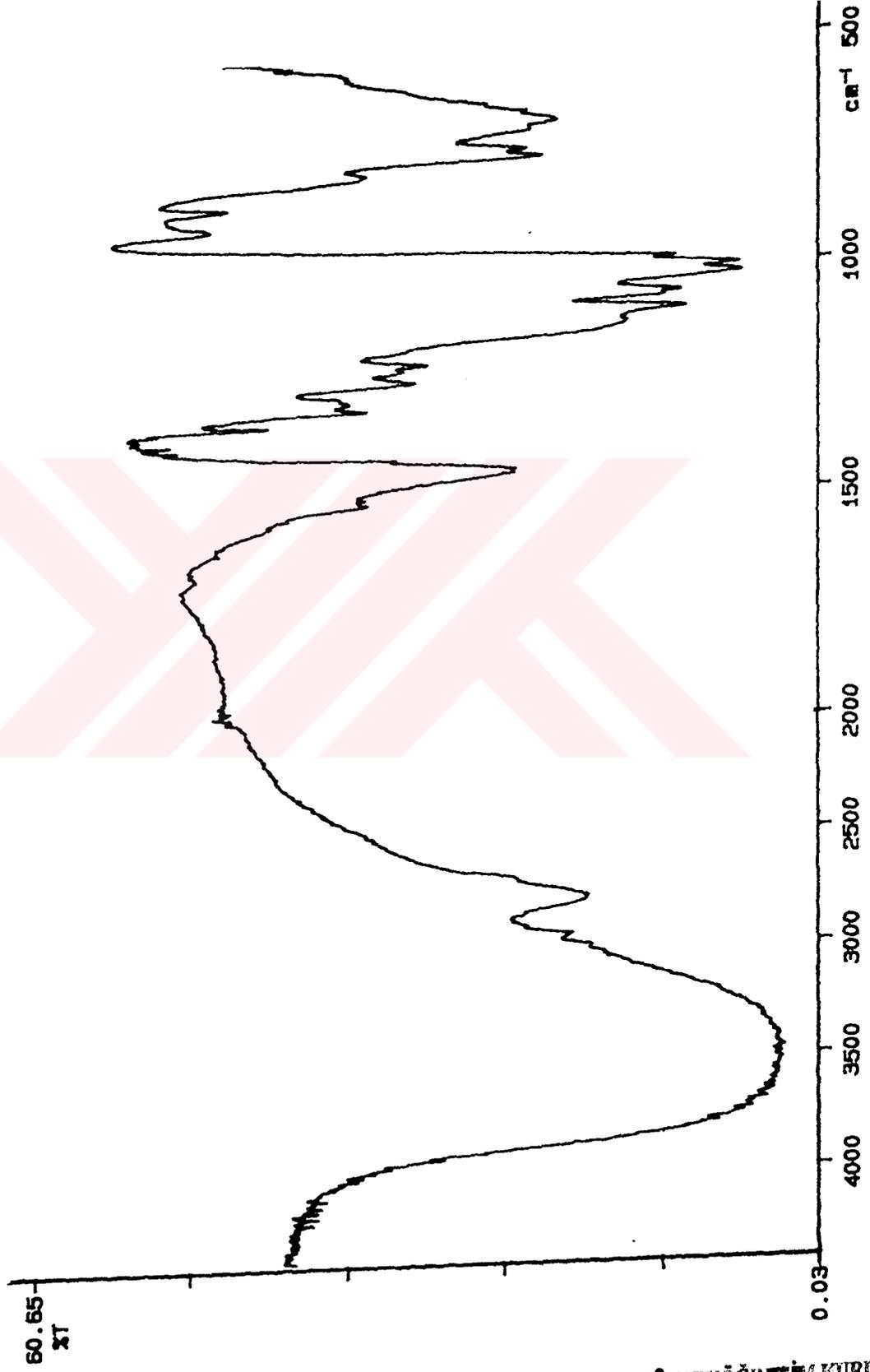
Ek Şekil 3. R-DM-(400-35000)'in IR Spektrumu



Ek Şekil 4. R-DM-(400-35000) İyon Değiştirici Reçinelerinin IR Spektrumu



Ek Şekil 5. R-PCL-DM-(1250-2000)'in IR Spektrumu



Ek Şekil 6. R-PCL-DM-(1250-2000) İyon Değiştirici Reçinelerinin IR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

13.12.1963 yılında Trabzon ili Akçaabat ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Akçaabat'ta tamamladı. 1986 yılında K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden "Kimyager" ünvanı ile mezun oldu. 1986 yılında Atabay ilaç fabrikası kalite kontrol laboratuvarında "Kimyager" olarak görev yaptı. 1986 -1987 yılları arasında Afyon ili Çay ilçesinde Endüstri Meslek Lisesi Kimya Bölümünde öğretmenlik yaptı. 1987 yılında K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi'nin açmış olduğu araştırma görevlisi sınavını kazandı. 1988 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa başladı. 1992 yılında "Yüksek Kimyager" ünvanını aldı. Halen K.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde "Araştırma Görevlisi" olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır. Yabancı dili İngilizcedir.