

**ESER ELEMENT AYRILMASINDA BULUTLANMA NOKTASI
ÖZÜTLEME METODUNUN UYGULANMASI**

Esat Mahmut BELER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007
ANKARA**

Esat Mahmut BELER tarafından hazırlanan ESER ELEMENT AYRILMASINDA BULUTLANMA NOKTASI ÖZÜTLEME METODUNUN UYGULANMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

Üye : Prof. Dr. Semiha ÇAKIR

Üye : Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Üye : Prof. Dr. Adnan KENAR

Üye : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Tarih : 25 / 01 / 2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esat Mahmut BELER

**ESER ELEMENT AYRILMASINDA
BULUTLANMA NOKTASI ÖZÜTLEME METODUNUN UYGULANMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Esat Mahmut BELER

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
OCAK 2007**

ÖZET

Kurşun ve çinko iyonlarının bilinen miktarda bulundukları çözelti ortamından Triton X 100 ticari isimli yüzey aktif maddesi ile ayırımı incelenmiştir. Ayrıca Triton X 100 ve C 10 yüzey aktif maddelerinin bulutlanma noktasının bağlı olduğu çeşitli parametreler üzerinde çalışılmıştır. pH 3 ile 13 değerleri arasında Triton X 100 ün, pH 4 ile 13 değerleri arasında C 10' un bulutlanma noktası değerleri incelenmiştir. pH değeri azaldıkça Triton X 100 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değerinde büyük bir değişim olmamakla birlikte bir miktar azaldığı görülmüştür. C 10 yüzey aktif maddesinde ise pH 4 ile 7 değerleri arasında ortam pH'sındaki artış ile bulutlanma noktası değerindeki artış paralellik göstermiş, bu noktadan sonra pH değerindeki artış ile birlikte bulutlanma noktası değerinde düşüş olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak her iki yüzey aktif maddenin bulutlanma noktası için optimum pH tespiti yapılmıştır. Triton X 100 ortamına çeşitli konsantrasyonlarda; etanol, metil asetat, oktanol, asetik asit, 8 hidroksikinolin, EDTA, pridin ilaveleri yapılmış ve bu ilavelerin bulutlanma noktasını ne derece etkiledikleri tespit edilmiştir. C 10 yüzey aktif maddesinin bulunduğu ortama çeşitli konsantrasyonlarda ; EDTA, 8 hidroksi kinolin, etanol, asetik asit, metil asetat ilaveleri yapılmış ve bu ilavelerin bulutlanma noktasını ne derece etkilediği tespit edilmiştir. Yalnızca kurşun ve yalnızca çinko iyonları içeren

farklı ortamlarda ayırma işlemi için elde edilen optimize ortam şartları değerlendirilmiş ve iki farklı pH değeri, iki farklı iyon, iki farklı kompleksleştirici ve dört farklı iyon konsantrasyonunda özütleme verimleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda ortam şartlarına bağlı olarak özütleme veriminin Pb^{2+} için %75 - % 99,9 arasında, Zn^{2+} için % 28,27 - % 99,4 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmaların ardından Pb^{2+} içeren Lake Sediment (LKSD 4) katı referans standart maddesi ile optimum şartlarda çalışma yapılarak Bulutlanma Noktası Özütleme (Cloud Point Extraction (CPE)) tekniği uygulanmış ve mevcut kurşunun ayrılması sağlanmıştır.

Bilim Kodu :201.1.004

Anahtar Kelimeler :Bulutlanma noktası, Yüzey aktif maddeler, Ayırma, Eser element.

Sayfa Adedi :56

Tez Yöneticisi :Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

**THE PRACTICE OF THE CLOUD POINT EXTRACTION METHOD IN
THE SEPERATION OF TRACE ELEMENT**

(M.Sc. Thesis)

Esat Mahmut BELER

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2007

ABSTRACT

Seperation of the lead and zinc ions from the solution by means of the surface active material of with the commercial name Triton X 100 has been examined. Moreover, miscellaneous parameters have been taken into consideration on which the cloud points of Triton X 100 and C 10 surface active materials dependent. The cloud point values of Triton X 100 between pH 3 and 13 values and C 10 between pH 4 and 13 have been examined. It has been observed that no significant alteration turns out to be in question in the cloud point value of Triton X 100 surface active material in parallelism with the decrease in the pH value except for a little amount of decrease after all. As a consequence of the fulfilled study; it has been determined that the increase of the cloud point and the increase in the milieu pH between the values pH 4 and 7 demonstrated some sort of parallelism, and after this point, a decrease turns out to be in question in terms of the cloud point as well as the pH value. Acting in accordance with such consequences; optimum pH determination has been fulfilled for the cloud point values of both of the surface active materials. Ethanol, methyl acetate, octanole, acetic acid, 8-quinolinol (8-HQ), EDTA and pyridin have been added to the Triton X 100 milieu through various concentrations and degree of effectiveness of these additions in terms of the cloud point has been determined. Later EDTA, 8-quinolinol (8-HQ) , ethanol, acetic acid and methyl acetate have been added to

the C 10 milieu through various concentrations and degree of effectiveness of these additions in terms of the cloud point has been determined.

Optimized milieu conditions have been interpreted which are obtained in terms of the separation and preconcentration procedure in different milieus consisting either of only lead ions or solely zinc ions; extraction yield has been examined in terms of two different pH values, two different ions, two different complexers and four different ion concentrations. As a result of the fulfilled studies, it has been observed that the extraction yield ranged between 75 % - 99,9 % for Pb^{2+} and between 28,27 % - 99,4 % for Zn^{2+} as depending upon the conditions of the milieu. Following these studies, a research has been fulfilled in the optimum conditions by means of Lake Sediment (LKSD 4) solid reference standard material consisting of Pb^{2+} ; Cloud Point Extraction (CPE) technique has been implemented and segregation of the available lead has been achieved success.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Cloud point, Surface active materials, Separation, Trace elements.

Page Number: 56

Adviser : Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR'e yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocam Dr. Halit ARSLAN'a, ayrıca "Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü" Analitik Kimya laboratuvarlarında görevli uzman kimyager Nilgün ÖZVATAN ve kimya mühendisi Sinem APAYDIN'a çalışmama verdikleri destekten dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Maddi manevi destekleriyle benim bu günlere gelmemde fedakarlıklarını esirgemeyen sevgili anneme ve babama, çalışmalarım esnasında her türlü sıkıntıma ortak olan eşime ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Miseller ve Yüzey Aktif Maddeler	2
2.2. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	4
2.3. Misel Ortam Özütleme Metodu	4
2.3.1. Misel ortam özütleme metodu uygulanışı ve kullanım alanları	5
2.4. Bulutlanma Noktası Özütleme Metodu (Cloud Point Extraction)	6
2.4.1. Kritik misel konsantrasyonu (CMC)	7
2.4.2. Konsantrasyon faktörü (CF).....	8
2.4.3. CPE metodunun uygulanışı.....	8
2.4.4. CPE metodu'na etki eden faktörler	9
2.5. CPE Metodunda Modifiye Sistemler Oluşturulması.....	14
2.6. CPE Metodunun Uygulama Alanları	18
2.7. CPE Metodunun Avantajları	20
2.8. CPE Metodunun Dezavantajlar	21

Sayfa

3. MATERYAL - METOD	23
3.1. Kullanılan Kompleksleştirici ve Yüzey Aktif Maddeler.....	23
3.1.1. Triton X – 100 yüzey aktif maddesi	23
3.1.2. Dehidrofen C 10 yüzey aktif maddesi	24
3.1.3. 8 -Hidroksikinolin (8-HQ)	24
3.1.4. Etilendiamintetraasetik asit (EDTA)	25
3.2. Reaktifler Ve Çözeltilerin Hazırlanması	26
3.3. Numune ve standart hazırlanması	27
3.4. Kullanılan Cihazlar	28
3.4.1. Dalga boyu seçimi	28
3.4.2. Bulutlanma noktası çalışmaları	29
3.4.3. CPE metodu ile Pb ²⁺ , Zn ²⁺ ayrımı.	30
3.4.4. CPE metodu ile standart referans madde içinde Pb ²⁺ ayrımı	30
4. SONUÇLAR.....	32
4.1. Değişik Kimyasal Maddelerin Triton X 100'ün Bulutlanma Noktası Değerine Etkileri	32
4.2. Değişik kimyasal maddelerin C 10'un bulutlanma noktası değerine etkileri	34
4.3. Ortam pH'sının Triton X 100'ün Bulutlanma Noktası Değeri Üzerine Etkisi	36
4.4. Ortam pH'sının C 10'un Bulutlanma Noktası Değeri Üzerine Etkisi.....	36
4.5. CPE Metodu İle Pb ²⁺ ve Zn ²⁺ İyonlarının Ayrılması	37
4.5.1. Triton X 100 ile [kompleksleştirici] / [iyon] oranının bir olduğu çözelti ortamında iki farklı pH, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile yapılan ölçümler.....	37

Sayfa

4.5.2. Triton X 100 ile [kompleksleştirici] / [iyon] oranının iki olduğu çözelti ortamında iki farklı pH, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile yapılan ölçümler	39
4.5.3. Triton X 100 ile [kompleksleştirici] / [iyon] oranının üç olduğu çözelti ortamında iki farklı pH, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile yapılan ölçümler	40
4.5.4. Triton X 100 ile [kompleksleştirici] / [iyon] oranının dört olduğu çözelti ortamında iki farklı pH, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile yapılan ölçümler	41
4.5.5. LKSD 4 katı referans standart maddesi ile yapılan ölçümler	42
5.SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	45
6. YORUM VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	56

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1.Yüzey aktif madde çeşitleri	4
Çizelge 2.2.Bazı naniyonik yüzey aktif maddelerin CP değerlerindeki değişmeler.	16
Çizelge 2.3.Bazı iyonlar için uygulanan CPE metod bileşenleri	19
Çizelge 4.1.Değişik kimyasal maddelerin TX 100'ün bulutlanma noktası değerine etkileri.....	33
Çizelge 4.2.Değişik kimyasal maddelerin C 10'un bulutlanma noktası değerine etkileri.....	35
Çizelge 4.3.Ortam pH'sının Triton X 100'ün bulutlanma noktası değeri üzerine etkisi	36
Çizelge 4.4.Ortam pH'sının C 10'un bulutlanma noktası değeri üzerine etkisi	37
Çizelge 4.5.T X 100 ile Pb ²⁺ ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının bir olduğu durumda CPE uygulama değerleri	38
Çizelge 4.6.T X 100 ile Zn ²⁺ ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının bir olduğu durumda CPE uygulama değerleri	38
Çizelge 4.7.T X 100 ile Pb ²⁺ ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının iki olduğu durumda CPE uygulama değerleri	39
Çizelge 4.8.T X 100 ile Zn ²⁺ ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının iki olduğu durumda CPE uygulama değerleri	39
Çizelge 4.9.T X 100 ile Pb ²⁺ ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının üç olduğu durumda CPE uygulama değerleri	40
Çizelge 4.10.T X 100 ile Zn ²⁺ ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının üç olduğu durumda CPE uygulama değerleri	41
Çizelge 4.11.T X 100 ile Pb ²⁺ ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının dört olduğu durumda CPE uygulama değerleri.....	41
Çizelge 4.12.T X 100 ile Zn ²⁺ ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının dört olduğu durumda CPE uygulama değerleri.....	42

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.13.LKSD 4 katı referans standart maddesi ile yapılan ölçüm Değerleri	42
Çizelge 4.14.LKSD 4 üzerine CPE uygulaması ardından sulu fazdan elde edilen Pb^{2+} ölçüm değerleri.....	43
Çizelge 5.1.Triton X 100 kullanılarak Pb^{2+} ayrımı için yapılan CPE uygulamasından elde edilen değerler	46
Çizelge 5.2.Triton X 100 kullanılarak Zn^{2+} ayrımı için yapılan CPE uygulamasından elde edilen değerler	47
Çizelge 5.3.LKSD 4 katı referans standart maddesinin bazı bileşenleri.....	48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.Çözelti ortamında misel yapısı	2
Şekil 2.2.Misel yapısı açık formüllü gösterimi	3
Şekil 2.3.Misel yapısı kapalı gösterimi.....	3
Şekil 2.4.Misel yapılarının gres yağını su sevmeyen bölgeye alışları	3
Şekil 2.5.Misel ortam özütleme metodu	6
Şekil 2.6.Bulutlanma noktası.....	7
Şekil 2.7.Kritik misel konsantrasyonunu aşan misel monomerlerinin çözelti içerisinde öbeklenmesi	8
Şekil 2.8.pH değerinin Triton RW-150 isimli yüzey aktif maddesi üzerine etkisi	10
Şekil 2.9.Genapol X-080 ve (2) Brij 56 yüzey aktif maddelerinin konsantrasyonlarına bağlı olarak sergiledikleri bulutlanma noktası değerleri ve faz diyagramları	12
Şekil 2.10.Bazı naniyonik yüzey aktif madde çözeltilerinin konsantrasyona bağlı olarak sergiledikleri bulutlanma noktası değerleri ve faz diyagramları	12
Şekil 2.11. PONPE-7,5 isimli naniyonik yüzey aktif maddesinin konsantrasyonuna bağlı olarak bulutlanma noktası değerinde meydana gelen değişmeler	13
Şekil 2.12.Triton X 114'ün değişik konsantrasyon değerlerinde verdiği CP değerlerini ve faz diyagramı.....	14
Şekil 2.13.Triton X 114 üzerine ilave edilen Triton X 45 yüzey aktif maddesinin CP değerleri üzerine etkisi.....	15
Şekil 2.14.C9APSO4 (□) ve C10APSO4 (○) amfolitik yüzey aktif maddeleri için faz diyagramı.....	17
Şekil 2.15.Permetil hidroksipropil β-siklodekstrin çözeltisi için faz Diyagramı	17

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Triton X 100 yüzey aktif maddesinin yapısı.....	23
Şekil 3.2. Mağnezyum 8 – hidroksikinolat yapısı	24
Şekil 3.3. EDTA yapısı	25
Şekil 3.4. EDTA açık molekül yapısı	25

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar	Açıklama
PAN	1-(2-piridilazo)-2-naftol
TAN	1-(2-tiazolilazo)-2-naftol
APDC	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
DDTP	O,O-Dietil di tiyofosforikasit amonyum tuzu
ICP OES	Endüktif eşleşmiş plazma Optik emisyon spektroskopisi
ICP MS	Endüktif eşleşmiş plazma Kütle Spektroskopisi
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
TX 100	Triton X 100 yüzey aktif maddesi
CPE	Bulutlanma noktası özütlemesi
8 HQ	8 Hidroksikinolin
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
C 10	Dehidrofen C 10 yüzey aktif maddesi
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CF	Konsantrasyon faktörü
CP	Bulutlanma noktası
RF	Radyo frekansı
NİST	Amerikan Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü

1. GİRİŞ

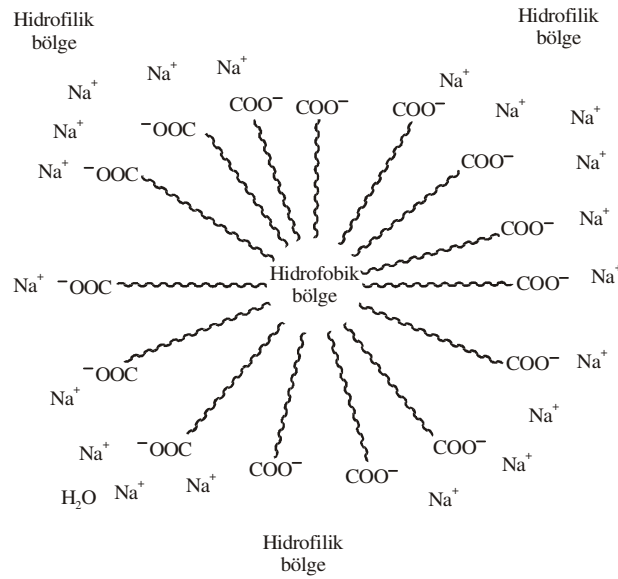
İlave edildikleri sıvı ortamında sıvının ıslatıcılığını ve ortam viskozitesini arttıran, yüzey gerilimini azaltan kimyasal maddelere yüzey aktif madde denir. Yüzey aktif maddeler birkaç düzine molekülden oluşabildiği gibi birkaç bin molekülün bir araya gelmesiyle de meydana gelebilir. Hidrofilik (su seven) baş kısmı ve hidrofobik (su sevmeyen) uç kısmı olmak üzere iki ana kısımdan meydana gelen miseller kimya sektöründe kendileri için çevresel kirliliklerin arıtılmasından boya sanayine kadar çok geniş çapta kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayırma ve zenginleştirme alanlarında misellerin kullanımı 1970’li yıllarda yapılan araştırma çalışmalarıyla kendisi için saygın bir yer edinmiştir. O tarihten günümüze kat edilen mesafe sonucu misel temelli uygulamalar gündelik hayatımıza girmiştir. Sabun sanayi, boya sanayi, tekstil sanayi, petrol endüstrisi, çevresel uygulamalar gibi bir çok alanda misel temelli işlemler uygulanmaktadır. Analitik kimya alanında misel yapısının özütleme amaçlı kullanılmaya başlanmasıyla birlikte ayırma ve zenginleştirme işlemlerine yeni bir alternatif bulunmuş oldu. Misel yapılarının kullanıldığı özütleme işlemleri ilk zamanlar “misel ortam özütleme metodu” ismini aldı. Zaman içerisinde kendisi için daha geniş kullanım alanları bulan metod isim değişikliğine uğrayarak bulutlanma noktası özütleme metodu (CPE) ismini almıştır.

Bu çalışmada iki farklı yüzey aktif maddenin bulutlanma noktası değerleri üzerine etki eden çeşitli faktörler incelenmiş ve elde edilen değerler ışığında en uygun şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca ayırma ve zenginleştirme amaçlı olarak yüzey aktif madde kullanımının ne derece başarılı olabileceği konusunda bilgi sahibi olmak niyetiyle iki farklı yüzey aktif madde ve iyon türü ile çeşitli çalışmalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda bulutlanma noktası özütlemeu metodunun kritiğinin yapılması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Miseller ve Yüzey Aktif Maddeler

Misel yapılarının en çok kullanıldığı alanlardan olan temizlik sektöründe kullanılan sabunlar misellerden oluşmuştur [1]. Kimyasal olarak sabunlar; yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzlarıdır. Negatif yüklü karboksilat grubu hidrofilik, uzun hidrokarbon zincirli grubu ise hidrofobik bir yapıya sahiptir. Bu iki yönlü özelliklerinden dolayı yüzey aktif maddeler temizleyici ve deterjan formülasyonlarında, yüzey gerilimi modifikasyonu, emülsiyon, köpük ve bulut noktası oluşumu amacıyla kullanılırlar. Yüzey aktif maddeler: spektroskopi, elektroanalitik kimya ve ayırma teknikleri alanında kullanılmışlardır [2]. Su içerisinde sabun bulutsu bir haldedir bunun nedeni misellerdir. 100-200 arasında sabun molekülü polar (karboksilat su seven) başları ile birlikte yüzey üzerine tutunarak toplanır ve bu yapı hidrofobik uçlar aracılığı ile çevrelenir. Polar uç özelliğine sahip olan uzun zincirli karboksilatlar sulu çözeltiler içerisinde bir araya gelerek küresel yapılar oluştururlar. Bu yapılar misel olarak isimlendirilir [3].



Şekil 2.1. Çözelti ortamında misel yapısı [1].

2.2. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler molekülün yüzey aktif kısmıyla taşınan yüke göre anyonik, katyonik, non-iyonik ve amfolitik olarak sınıflandırılırlar. Ayrıca yüzey aktif maddeler, sık sık teknolojik uygulamaları ile ilişkili olarak adlandırılır, bu yüzden deterjan, ıslatıcı ajan (wetting agent), emülsiyeye edici ve dağıtıcı (dispersant) gibi isimler alırlar.

Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin (sabunlar, sentetik deterjanlar ve boyalar) hidrofilik kısmı, çoğunlukla iyonik gruptur. Çizelge 2.1’de yüzey aktif madde çeşitlerine bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yüzey aktif madde çeşitleri

<u>ANYONİK</u>	
Sodyum stearat	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COO}^- \text{Na}^+$
Sodyum oleat	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_{16} \text{COO}^- \text{Na}^+$
Sodyum dodesil sülfat	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Sodyum dodesil benzen sülfonat	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{C}_6\text{H}_4 \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
<u>KATYONİK</u>	
Dodesilamin hidroklorür	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
<u>NAN-İYONİK</u>	
Polioksietilen sorbitan esterleri	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_8 \text{OH}$
<u>AMFOLİTİK</u>	
Dodesil betain	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}^+ (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{COO}^-$

2.3. Misel Ortam Özütleme Metodu

Eser madde analizi için misel ortam özütleme işlemi hem madde tayinini gerçekleştirmekte hem de zenginleştirme işlemlerini sağlamaktadır [5]. Kolay, hızlı, düşük maliyetli ve seçicilik gösteren çevreden kirlilikleri ayırma ve zenginleştirme işleminde başarılı olan bir yöntem bulmak çevre kimyası üzerine araştırma yapan kimyacıların en temel amaçları arasında gösterilebilir. Yapılan bir çok çalışma çeşitli

kirlilikleri ayırma ve zenginleştirme konusunda yüzey aktif madde içeren sistemlerin çeşitli şartlara bağlı olmak koşuluyla başarılı olduğunu göstermiştir [6]. Misel ortam özütleme işleminin sahip olduğu avantajlar :

- Verimi yüksek ayırma işlemleri gerçekleştirilmektedir.
- Zenginleştirme faktörü yüksek olan ayırma işlemleri yapılmaktadır ve çeşitli uygulamalar için çok çeşitli alternatif şartlar hazırlanarak istenilen başarıya ulaşmak mümkün kılınmaktadır.
- Yüzey aktif madde kullanımı çevreye karşı sorun oluşturmamaktadır, ticari bulunabilirliği geniş ve maliyeti ucuzdur.
- Biyolojik ve çevresel numunelere rahatlıkla uygulanabilir oluşu kullanım alanını genişletmektedir [5].

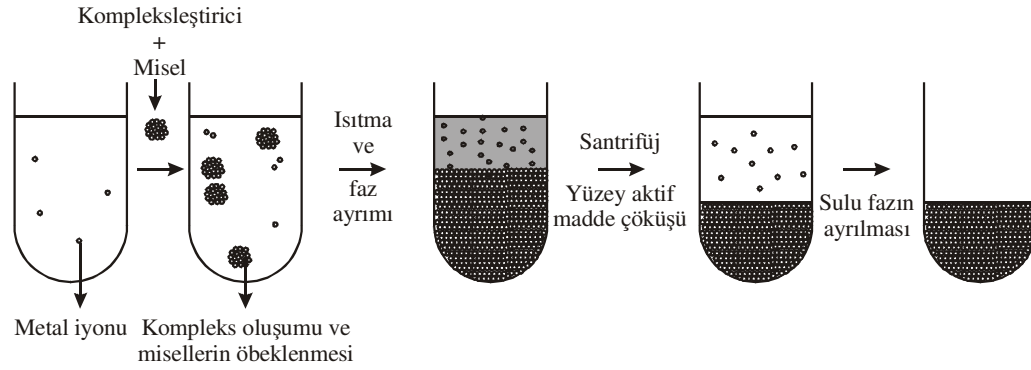
Misel ortam özütleme tekniği, bulutlanma noktası özütleme metodunu da içerir. Bu teknik analitik kimyada ayırma ve zenginleştirme kavramları içinde geniş kullanım alanları dolayısıyla her geçen gün daha fazla ilgi odağı olmaktadır [5]. Özütleme işleminde sistem başarısı miseller ile ayırma yapılacak yapıların bağ etkileşimlerine, çözünürlüklerine, pH değerlerine, tuz konsantrasyonuna bağlı olarak değişir [5].

2.3.1. Misel ortam özütleme metodu uygulaması ve kullanım alanları

Ayrılması istenilen maddeyi içeren çözelti ortamına kompleksleştirici kimyasal ilave edilerek iyon ya da molekül tutulur. Ardından ortama konulan yüzey aktif madde aracılığı ile su içerisinde hidrofobik bir hücre oluşturulur. Ayırma yapılacak olan maddeye bağlı olarak oluşturulan özel şartların ardından (pH, sıcaklık, tuz konsantrasyonu, ilave kimyasal maddeler vs.) hedef yapı miseller içerisinde hapsedilerek çözeltide bulunan yüzey aktif maddenin yapısına göre bulutlanma noktası değerine kadar çözelti ortamı ısıtılır (bulutlanma noktası terimi ileride açıklanacaktır). Çözelti ortamı bulutlanma değerine ulaşıldığında iki ayrı faz oluşur. Bu faz oluşumunun ardından santrifüj işlemi yapılarak fazlar net biçimde birbirinden ayrılır. Bu sayede hedef yapı ortamdaki ayrılmış, ilk etapta bulunduğu çözelti hacmine göre çok daha küçük bir hacim içerisinde hapsedilmiş olur. Misel ortam

özütleme metodu tersinir bir olaydır. Yani çözelti ortamında faz ayırımını yapmadan soğutmak suretiyle ortam tekrar tek fazlı hale döndürülebilir [5,7].

Metal analizlerinde, çevresel çalışmalarda, biyolojik alanda ve tıp dünyasında misel ortam özütleme metodu uygulamaları sıkça rapor edilmiştir [5].

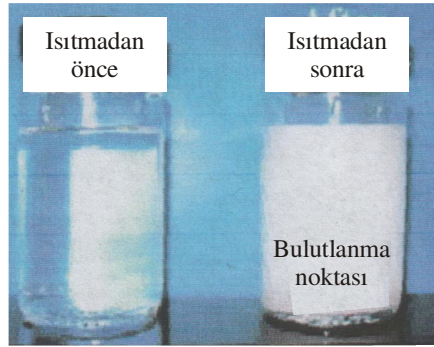


Şekil 2.5. Misel ortam özütleme metodu [5]

2.4. Bulutlanma Noktası Özütleme Metodu (Cloud Point Extraction (CPE))

CPE tekniği ilk olarak H. Watanabe isimli bilim adamı tarafından rapor edilmiştir [2]. 1976 yılında yapılan çalışma ile yeni bir özütleme işlemi ileri sürülmüş oldu [5]. O zamandan beri bu yöntem metal özütleme alanında kullanılmaktadır [5, 7]. Bulutlanma noktası özütleme işleminde ayrılması istenen tür ile etkileşen yüzey aktif madde ısıtma ile birlikte küçük bir hacim içerisinde yoğunlaşır.

Bu uygulamada bir çözelti ortamına ilave yüzey aktif madde, ortamdan ayrılması düşünülen madde ile hidrofilik ve hidrofobik uç özelliklerini kullanarak misel yapı oluşturur. Oluşan misel ilk etapta çözelti ortamında tek fazlı görünüm sergiler. Isıtma işlemiyle birlikte bulutlanma noktasında çözelti iki ayrı faz oluşumu sergiler. Bu noktayı Şekil 2.6 net olarak temsil etmektedir. Faz ayrımı işleminin gerçekleştiği sıcaklık yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisindedir. Şekil 2.6 Bulutlanma noktasını göstermektedir.



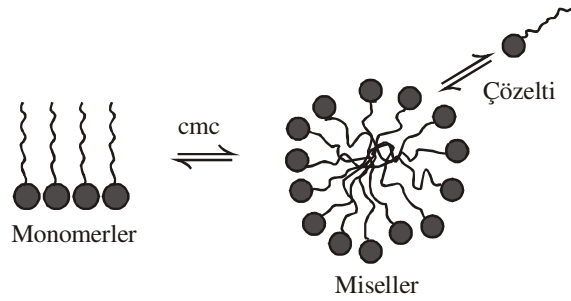
Şekil 2.6. Bulutlanma noktası [2]

Bulutlanma noktası sıcaklığının üzerindeki değerlerde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar; yüzey aktif maddece zengin faz olarak isimlendirilen ortamda bulunan yüzey aktif maddenin miktarca fazla olduğu yoğun faz ve sulu faz olarak isimlendirilen yüzey aktif madde konsantrasyonunun çok daha düşük olduğu fazdır. Bu sistem geri dönüşümlü olarak elde edilebilir yani bulutlanma noktasına kadar ısıtılan çözelti bulutlanma noktasında iki ayrı faz oluşturmaya rağmen aynı sistem faz ayrımı gerçekleştikten sonra soğutulularak tekrar tek fazlı homojen görünümlü sistem elde edilebilir [6].

2.4.1 Kritik misel konsantrasyonu (CMC)

Bulutlanma noktası değerine ulaşıldığı vakit çözelti tek fazlı halden iki fazlı hale geçer. Bu noktadaki yüzey aktif madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu olarak (CMC) isimlendirilir [2]. Yapılan çalışmalarda yüksek verim elde edebilmek amacı ile kullanılması gereken yüzey aktif madde konsantrasyonu belirli bir değerin üzerinde olmalıdır. Kritik misel konsantrasyonu olarak isimlendirilen bu değer çözelti ortamında yüzey aktif maddenin misel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum konsantrasyon değerini temsil eder. Bu değer bir çok parametreye bağlı olarak değişim gösterir (pH, sıcaklık, tuz-iyon türü vs). Çözelti ortamında kompleks oluşumu ve oluşan kompleksin misel ortam içine hapsedilmesi verim üzerinde en önemli rolü oynar. Çeşitli çalışmalarda farklı nanyonik yüzey aktif maddelerin yapı, isimlendirme ve CMC değerleri gösterilmektedir [2]. Burada dikkat edilmesi gereken

husus CMC değerinin ortamda çeşitli ilaveler ve safsızlık olması durumunda değişebileceği gerçeğidir [2]. Kritik misel konsantrasyonu ifadesini temsilen Şekil 2.7. verilebilir.



Şekil 2.7. Kritik misel konsantrasyonunu aşan misel monomerlerinin çözelti içerisinde öbekenmesi [5]

2.4.2. Konsantrasyon faktörü (CF)

Konsantrasyon faktörü (CF) misel ortam özütleme metodunda zenginleştirme faktörü değerini temsil eder [7]. Süreç sonucu verim hesabının yanında zenginleştirme işlemindeki başarının hesabı, konsantrasyon faktörü aracılığı ile yapılabilir [2, 7]. Zenginleştirme faktörünün yüksek olması için düşük hacimli yüksek konsantrasyonlu yüzey aktif madde kullanılmalıdır. Bu anlatılan basit işlem çeşitli kompleksleştirici, organik madde, değişken pH değerleri, konsantrasyon rakamlarındaki çeşitlilikler sayesinde belirli amaçlar için kullanılabilecek bir sistem haline dönüştürülebilir. Zaten günümüzde bulutlanma noktası özütleme bir çok alanda özel amaçlar için kullanılmaktadır [6].

2.4.3. CPE metodunun uygulanışı

Metod uygulanış açısından birkaç basit basamaktan meydana gelir; öncelikle yüzey aktif madde, ayrılmak ya da zenginleştirilmek istenen bileşeni içeren sulu çözelti ortamına ilave edilir. Burada dikkat edilmesi gereken husus ilave edilen yüzey aktif madde miktarının sulu çözelti içerisinde misel formasyonlarının oluşumunu sağlayabilecek miktarda olmasıdır. Başka bir deyişle son yüzey aktif madde

konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu (CMC) değerini aşmak zorundadır. Yüzey aktif madde ve kompleksleştirici ilavesinin ardından gerekli olan tuz konsantrasyonu, ortam pH'sı, sıcaklık gibi deneysel şartlar ayarlandıktan sonra son çözelti ortamı ısıtılmaya başlanır. Isıtma işlemi ile birlikte ortama ilave edilen yüzey aktif madde çeşidine göre bulutlanma noktası sıcaklık değerine ulaşılnca çözelti ortamı iki ayrı faz görünümü kazanır. Bu iki ayrı faz birbirinden santrifüj işlemi yardımıyla net biçimde ayrılarak CPE işlemi tamamlanmış olur. Fazlardan birisi akışkanlığı yüksek olan yüzey aktif maddece fakir olan sulu faz, diğeri ise viskozitesi yüksek olan ve ayrımı yapılan türü içeren yüzey aktif maddece zengin fazdır.

Ancak her zaman yüzey aktif maddeler ısıtılarak bulutlanma noktasına ulaşılmaz örneğin naniyonik yüzey aktif madde çözeltilerinde ortam ısıtılmak sureti ile bulutlanma noktasına ulaşılrken amfolitik yüzey aktif maddelerde faz ayrımı noktasına çözelti ortamını soğutmak sureti ile ulaşılmaktadır [2].

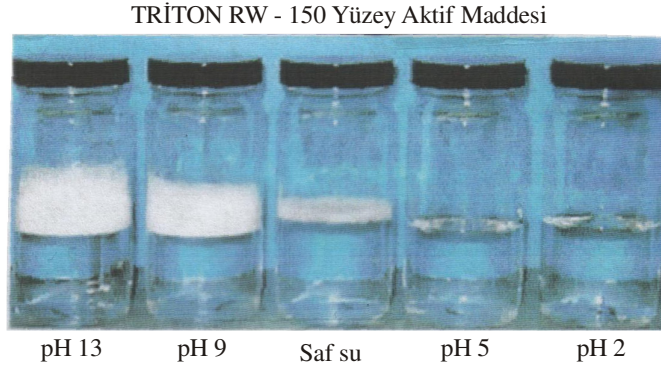
CPE işleminde misel ile özütlenecek yapı arasında verimi arttırabilmek oluşacak bağlara bağlıdır. İkisi arasında oluşan bağ kuvvetli olduğu takdirde sulu ortamdan yüzey aktif maddece zengin faz içersine alınan madde miktarı artar ve bu durum verimi arttırır. Ayrıca özütleme verimi ortam sıcaklığına, kompleksleştirici türüne, ilave edilen tuz miktarına ve türüne, ortam pH değerine, ortama ilave edilen değişik bileşenlere (organik veya inorganik) bağlı olarak değişim gösterir. Ayrırma işleminin daha kısa sürede olması için santrifüj işlemi uygulanmalıdır [2, 5]. CPE metodunun işleyişi hakkında bir çok çalışma yapılmış ve metodun temelleri üzerinde ayrıntılı olarak durulmuştur [7, 8].

2.4.4. CPE metodu'na etki eden faktörler

Ortam pH değeri

Organik ve inorganik moleküllerin misel ortam içersine çekilerek istenilen verime ulaşılmasında ortam pH'sı büyük önem taşır [5]. Ortam pH değeri asidik bölgeye kaydıka ortamdaki “+” yüklü iyon miktarı artmakta ve bu durum yüzey aktif

maddenin hidrofilik (su seven) baş kısmının çözelti ortamı içerisinde aktivitesini engelleyici etki göstermektedir. Ancak bu etki yüzey aktif madde çeşidine göre değişim gösterir. Şekil 2.8 pH değerinin Triton RW-150 isimli yüzey aktif maddesi üzerine etkisini net olarak göstermektedir.



Şekil 2.8. pH değerinin Triton RW-150 isimli yüzey aktif maddesi üzerine etkisi

Yüksüz ve iyonik yapıdaki moleküllerin etkileşim gösterebilmeleri için ortam pH'sının ayarlanması gerekir [6]. Bu konuda yapılmış bir çalışmada Er (III) elementi Er (III) -2- (3,5-dikloro-2-piridazol) -5-dimetilamino fenol yapısında pH 4 değerinde yüksek özütlenme verimi verirken bu değer altında verimin çok kötü olduğu gösterilmektedir [9]. Yapılan deneysel çalışmalarda pH etkisine de değinilmiştir.

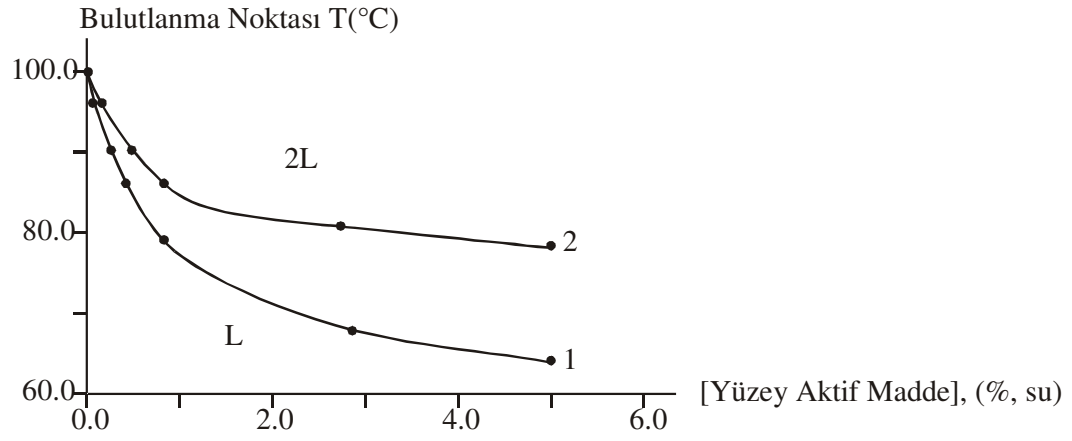
Kompleksleştirici türü

H. Watanabe'nin öncü çalışmasının ardından kompleksleştirici seçimi üzerinde dikkatle durulmuştur. Ligand yapıları hidrofobik olmalı, hızlı ve kararlı şekilde kompleks yapılar oluşturmalarıdır. Kinetik parametreleri araştırılarak ligand seçimi hakkında daha net kararlar verilebilir [2]. Etkili bir ayırma işlemi için çeşitli alanlarda çok değişik kompleksleştiriciler kullanılmıştır [2, 5, 6, 7]. Uygulamalarda genellikle karbamatlar, piridazoller, kinolinler ve naftol türevleri kullanılmıştır. Bu molekül yapıları kendilerine çok geniş uygulama alanları bulmuş ve genellikle tercih edilen bileşikler olmuşlardır [5]. Bulutlanma noktası özütlenme metodunda ayrılmak istenilen madde türüne bağlı olarak en uygun kompleksleştiricinin seçilmesi

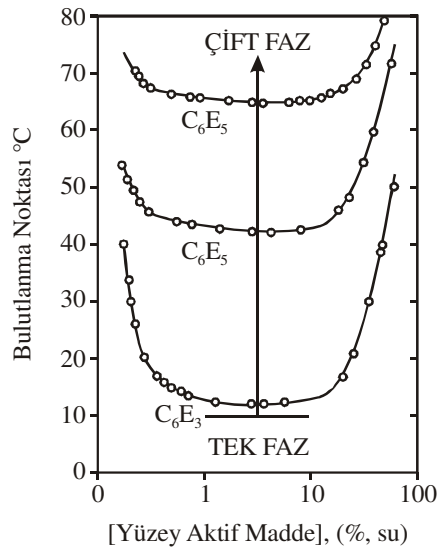
gerekmektedir. Bilindiği gibi her kompleksleştiricinin kendine has karakteristik özelliği bulunmaktadır. Kompleksleştiricilerin hedef maddeye etkisi; ortam pH değerine, madde türüne, ortam sıcaklığına, kendisi ile ayrımı yapılacak olan maddenin konsantrasyon oranına bağlı olarak değişebilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı CPE metodundan yüksek verim elde edilebilmesi için titiz bir çalışma sonucu işlemde kullanılacak kompleksleştirici seçilmelidir.

Yüzey aktif madde konsantrasyonu

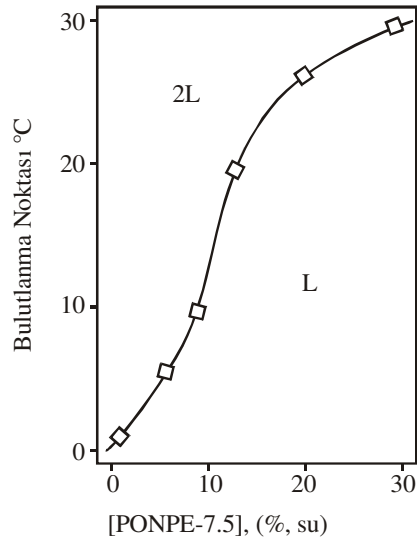
Yüzey aktif madde konsantrasyonu bulutlanma noktası özütleme metodunu etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Yapılacak ayırma işlemleri için en verimli yüzey aktif madde konsantrasyonu değeri dar bir aralıkta gözlemlenir. Eğer yüzey aktif madde konsantrasyonu değeri olması gerekenin altında olursa misel oluşumu yeterince gerçekleşmez ve elde edilecek verim değeri düşer. Şayet yüzey aktif madde konsantrasyonu fazla tutulursa bu sefer yüzey aktif maddece zengin fazın hacmi artacağı için zenginleştirme faktöründe azalma olur. Bulutlanma noktası özütleme metodunda ortamda bulunan ayrılması düşünülen maddenin ortamdan ayrılma verimini arttırmak amacıyla yüzey aktif madde konsantrasyonunu düşürerek zenginleştirme faktörünü arttırma amacı güdülebilir. Ancak artan zenginleştirme faktörü; işlemin uygulanabilirliğini, tekrarlanabilirliğini ve verimliliğini ters orantılı olarak etkilemekte, zenginleştirme faktörü artışına bağlı olarak tekrarlanabilirlik değeri azalmaktadır [6]. Değişik yüzey aktif maddelere ait bulutlanma noktası değerleri Şekil 2 9, Şekil 2 10 ve Şekil 2 11 de verilmiştir. Bu grafiklerden yapılacak çıkarım her yüzey aktif maddenin kendine has bir bulutlanma noktası değeri olduğu ve bu değer yüzey aktif madde konsantrasyonu değerine bağlı olarak dahi değişim gösterdiği gerçeğidir.



Şekil 2.9. Genapol X-080 ve (2) Brij 56 yüzey aktif maddelerinin konsantrasyonlarına bağlı olarak sergiledikleri bulutlanma noktası değerleri ve faz diyagramları [6]



Şekil 2.10. Bazı naniyonik yüzey aktif madde çözeltilerinin konsantrasyona bağlı olarak sergiledikleri bulutlanma noktası değerleri ve faz diyagramları [2].



Şekil 2.11. PONPE-7,5 isimli naniyonik yüzey aktif maddesinin konsantrasyonuna bağlı olarak bulutlanma noktası değerinde meydana gelen değişimler [2].
* (L: Tek faz, 2L: İki faz)

Bekleme zamanı

Diğer parametrelerin yanında bulutlanma noktası özütleme metodunda bekleme zamanı ve bekleme sıcaklığı değeri işlemin başarısı açısından önemli bir etkidir. İşlemin başarısı açısından bekleme zamanındaki artış ortamda bulunan türlerin etkileşim zamanını arttırmaktadır ve bu durum işlem başarısına pozitif katkıda bulunmaktadır. Birçok çalışmada reaksiyon için kullanılan zaman en az on dakika olarak tespit edilmiştir [5, 7]. Bunun yanında otuz dakikanın üzerindeki denge zamanlarının özütleme verimi üzerinde çok büyük değişikliklere sebep olmadığı tespit edilmiştir [6].

Ortam sıcaklık değeri

İşlem içerisinde her yüzey aktif maddenin karakteristik özelliğine bağlı olarak tespit edilen bulutlanma noktası değerinin çok üzerindeki sıcaklıklar verim açısından ters etki göstermektedir. Kompleksleştirici yapısı ve ayırma işlemi için gerekli olan reaksiyon açısından yüksek sıcaklık, verimi azaltıcı etki gösterir [7]. Bunun nedeni

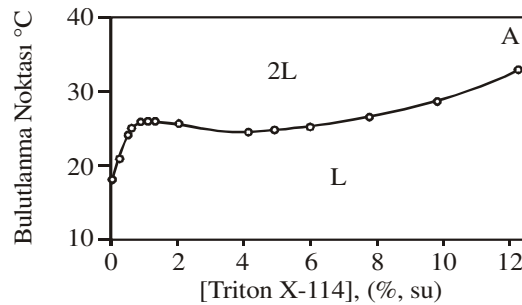
olarak yükselen sıcaklık değerleri ile birlikte ayırma işleminde kullanılan kimyasal maddelerin yapılarında ortaya çıkan bozulmalar akla getirilebilir.

İyonik güç

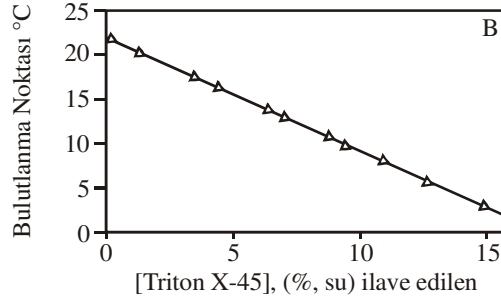
Yüzey aktif madde içeren çözelti ortamına tuz ilavesi sonucu faz ayırımı işleminin kolaylaştığı tespit edilmiştir [2, 6]. Ortama tuz ilave edildiği zaman veya tuz konsantrasyonu arttırıldığı zaman misel boyutu ve toplanma katsayısı artmaktadır [9].

2.5. CPE Metodunda Modifiye Sistemler Oluşturulması

Özel amaçlı uygulamalar için çeşitli yüzey aktif madde karışımları ya da kimyasal madde ilaveleri kullanılarak modifiye çözelti sistemleri elde edilebilir. Bunun sonucunda sistemde bulutlanma noktası değeri ve özütleme verimi üzerinde oynamalar yapılabilir, istenilen verim elde edilebilir. Yapılan her bir yenilik ve ilave sistemin özel amaçlarda kullanımını kolaylaştırır, uygulanabilirliğini ve tutarlılığını arttırır ve maliyet üzerinde etkili azalmalara sebebiyet verebilir. Örnek bir çalışmada Triton X 45 ile Triton X 114'ün çeşitli oranlarda karışımları oluşturulmuş ve bu karışımların bulutlanma noktası değerinin 4°C ile 22°C arasında gerçekleşmesi sağlanmıştır [2]. Şekil 2 12 ve Şekil 2 13 bu durumu göstermektedir.



Şekil 2.12. Triton X 114'ün değişik konsantrasyon değerlerinde verdiği CP değerlerini ve faz diyagramı



Şekil 2.13. Triton X 114 üzerine ilave edilen Triton X 45 yüzey aktif maddesinin CP değerleri üzerine etkisi [2]. (*L: Tek faz, 2L: İki faz)

Başka bir uygulamada ise %20 gliserol varlığında Triton X 114 ün bulutlanma noktası değeri 10°C daha düşmüştür [2]. Çözelti ortamına ilave edilen tuz yapıları, alkol, yüzey aktif madde karışımları, çeşitli organik veya inorganik kimyasal maddeler bulutlanma noktası değeri üzerinde önemli etkinlikler göstermektedir [2, 6]. Naniyonik yüzey aktif maddelerde hidrokarbon zincirinin uzunluğu azaldıkça ve oksietilen zincir uzunluğu arttıkça bulutlanma noktası değeri artar. Sürekli oksietilen içeren yüzey aktif maddelerde; yüzey aktif maddenin moleküler kütlesi azaldıkça ve - veya hidrofobik grup dallandıkça bulutlanma noktası değeri düşer. Bunun yanında yüzey aktif madde ortamına yapılan çeşitli ilavelerle birlikte bulutlanma noktası değeri artar veya azalır. Bu anlatılanları naniyonik yüzey aktif maddeler üzerine yapılan çeşitli ilavelerin CP değerinde ne gibi değişimler meydana getirdiğini gösteren Çizelge 2. 2. daha net biçimde açıklamaktadır.

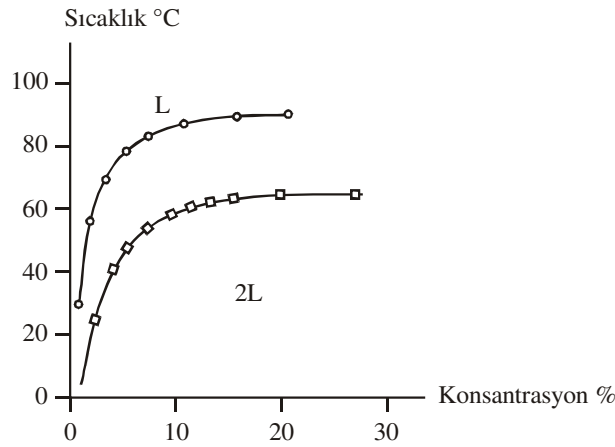
Çizelge 2.2. Bazı naniyonik yüzey aktif maddelerin CP değerlerindeki değişimler [4]

<u>Naniyonik Yüzey Aktif Madde</u>	<u>İlave Edilen Kimyasal</u>	<u>CP (°C)</u>
PONPE -7,5	-----	24,8
	0,1 M KSCN	35,1
	0,5 M KSCN	41,5
	1 M KSCN	43,8
C ₁₂ E ₆	-----	47,8
	0,04 M Na ₂ CO ₃	36
	1 M NaCl	41
C ₁₂ E ₈	-----	74
	% 40 Gliserol	62
	% 60 Gliserol	43
	6 M Üre	> 100
C ₁₂ E ₂₄	-----	> 100

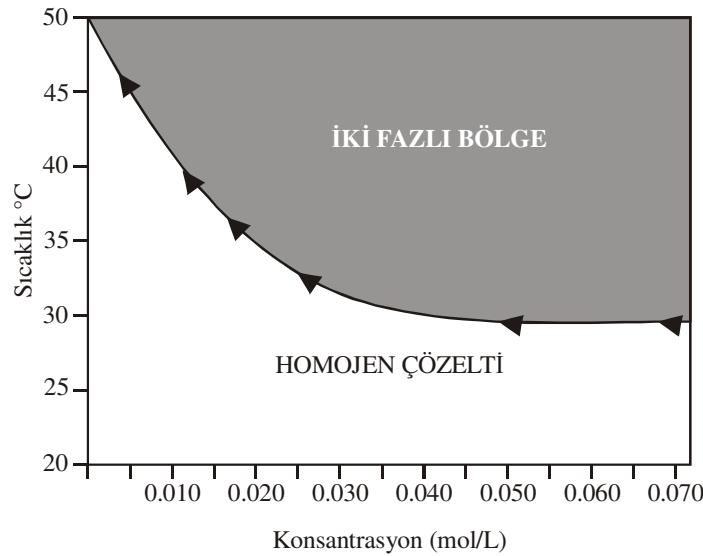
Sulu naniyonik yüzey aktif madde çözeltileri üzerine yüklü iyonik yüzey aktif madde ilavesi sonucu bulutlanma noktası değerlerinde artış gözlenir [2]. Sülfat ve karbonat bileşiklerinin ilavesi bulutlanma noktası değerini azaltırken, iyodat ve tiyosiyonat türlerinin ilavesi bulutlanma noktası değerini yükseltir. Doymuş hidrokarbonların ilavesi genellikle bulutlanma noktası değerini çok fazla etkilemez oysa misel ortam içerisinde çözünebilen nanopolar organik bileşikler bulutlanma noktası değerini yükseltirler [2]. Alifatik alkoller, yağ asitleri ve fenoller gibi polar organik bileşikler bulutlanma noktası değerini önemli ölçüde düşürürler [2]. Bu alanda yapılan bazı çalışmalar ise yüzey aktif madde çözeltileri üzerinde basınç değişimlerinin bulutlanma noktası değerini önemli ölçüde değiştirmediğini göstermiştir [2]. Tüm bu anlatılanlar doğrultusunda çeşitli uygulamalar için doğru yüzey aktif madde yada yüzey aktif madde karışımı veya ilave kimyasallar koymak suretiyle özel amaçlı ortamlar oluşturulabileceği ve bulutlanma noktası değeri üzerinde oynanabileceği sonucuna varılabilir.

Daha önce değindiğimiz gibi amfolitik yüzey aktif maddeler de faz ayırımı amacıyla kullanılabilirler [2]. Naniyonik yüzey aktif maddelerin aksine tüm amfolitik yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinde faz ayırımı olayı sıcaklık düşüşü ile gerçekleşir. Amfolitik yüzey aktif maddeler tek fazlı hallerini bulutlanma noktası

değerinin üzerinde sergilerler [2]. Bu kural kısmen istisnalar içermekle birlikte genel olarak bu şekilde gerçekleşir. $C_{12}N_{10}PPh$ ve $DC_{12}PO$ istisnai durum oluşturan yapılardır. Bu yapılar oda sıcaklığında bulanık, ısıtıldıkları vakit faz ayırımı gerçekleştirmektedirler, aynı naniyonik yüzey aktif maddeler gibi bulutlanma noktası oluştururlar. Şekil 2 14 ve Şekil 2 15’de bazı amfolitik yüzey aktif maddeler için bulutlanma noktası oluşum grafikleri verilmiştir.



Şekil 2.14. C_9APSO_4 (□) ve $C_{10}APSO_4$ (○) amfolitik yüzey aktif maddeleri için faz diyagramı [2]. (* L: Tek fazlı bölge, 2L: İki fazlı bölge)



Şekil 2.15. Permetil hidroksipropil β -siklodekstrin çözeltisi için faz diyagramı [2].

2.6. CPE Metodunun Uygulama Alanları

Bulutlanma noktası özütlemeye metodu organik materyallerin ayrılımları [2, 8], çevresel çalışmalar, biyolojik çalışmalar, vitamin, hormon, enzim, protein, metal ayırımında, çeşitli zenginleştirme işlemlerinde ve birçok inorganik türün ayrılması işleminde başarı ile uygulanmaktadır [5, 6, 7]. Biyokimyasal alanda da bulutlanma noktası özütlemeye metodu geniş çaplı olarak kullanılmaktadır [2, 5, 8].

Bulutlanma noktası özütlemeye metodu bir çok metal iyonunu su içerisinde çözünmeyen yada çok az miktarda çözünen şelatlarla çevirerek küçük hacimlerde zenginleştirip ayırma amaçlı olarak çok geniş alanda kullanılmıştır. Bu konuda bir çok deneysel çalışma yapılmıştır [2].

Bulutlanma noktası özütlemeye metodunun metal analizleri için uygulaması basit bir işlemdir. Birkaç mL yüzey aktif madde yüzlerce mL'lik sulu çözelti içerisinde ilave edilir. Ardından kompleksleştirici, tuz ve özel bir amaç güdüüyorsa gerekli olan diğer kimyasal maddelerin ilavesi yapılır ve son karışım ısıtılır. Bulutlanma noktası değerine ulaşıldığı vakit çözelti bulanıklaşır ve içerisinde faz ayırımı gerçekleşmeye başlar. Santrifüj işleminin ardından net olarak fazlar ayrılmış olur. Santrifüj işlemi ardından bazı çalışmalarda tüp içerisindeki çözelti ortamı buz banyosu içerisinde konulmuş ve bu durumun verimi arttırdığı gözlenmiştir [6]. Sürekli yüksek verim elde etmek amacıyla deneysel optimizasyon çalışmaları yapmak gerekir. Bulutlanma noktası özütlemeye metod verimi büyük oranda ayırımı yapılacak tür ile kullanılan yüzey aktif maddenin etkileşim kuvvetine bağlıdır. Bu etkileşim ise yüzey aktif madde çeşidine, kullanılan kompleksleştiriciye, ortam pH değerine, ilave edilen kimyasal maddelere ve tuz konsantrasyonu ile ortam sıcaklığına kadar bir çok parametreye bağlıdır. Bu nedenlerden dolayı ayırma işlemi için geniş çaplı optimizasyon çalışması yapılması gereklidir [10]. Metal ayırımı amaçlı yapılan bir çok çalışma mevcuttur [5]. Çizelge 2 3'de bazı iyon türlerinin bulutlanma noktası özütlemeye metodu ile analizlerinde kullanılan yüzey aktif maddeler, kompleksleştirici türleri ve ölçüm tekniği verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı iyonlar için uygulanan CPE metod bileşenleri [5]

ELEMENT	KOMPLEKSLEŞTİRİCİ	YÜZEY AKTİF MADDE	ÖLÇÜM TEKNİĞİ	KAYNAK NO
U (VI)	PAN	TRİTON X 114	SPEKTROFOTOMETRE	18
Cu (II), As (III), Se (IV), Ag (II), Cd (II), Au (III), Pb (II)	DDTP	TRİTON X 114	ICP MS	19
Cr (III)	8-HQ	TRİTON X 114	SPEKTROFLORİMETRE	20
V (V) VEYA V (IV)	8-HQ	TRİTON X 114	ICP OES	21
Fe (II), Fe (III)	APDC	TRİTON X 100	FAAS	22
Cd (II), Pb (II), Pd (II)	DDTP	TRİTON X 114	ELEKTROTERMAL AAS	23
Ag (I), Au (II)	DDTP	TRİTON X 114	FAAS	24
Co (II)	PAN	TRİTON X 114	FAAS	25
Ag (I)	DİTİZON	TRİTON X 114	FAAS	26
Mn (II)	TAN	TRİTON X 114	FAAS	27
Cu (II)	MONOKARBOKSİLİK ASİTLER	OP-10	FAAS	28
Cd (II), Cu (II), Pb (II), Zn (II)	TAN	TRİTON X 114	FAAS	29
Co (II), Ni (II)	TAN	TRİTON X 114	FAAS	30
Cd (II), Pb (II)	DDTP	TRİTON X 114	FAAS	31

2.7. CPE Metodunun Avantajları

- 1) Bulutlanma noktası özütleme metodu uygulandığı çalışmalarda yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır.
- 2) Klasik sıvı – sıvı özütleme metodunda yüksek miktarda hacimlerde çalışılırken bulutlanma noktası özütleme metodunda birkaç mL yüzey aktif madde ilavesi ile çalışılmaktadır.
- 3) Elde edilen sonuçların güvenilirliği ve özütleme işleminin maliyetinin düşüklüğü bu yöntemi cazip kılan bir başka faktördür.
- 4) Atık etanol veya aseton varlığında kolaylıkla parçalanabilen naniyonik yüzey aktif madde kullanımı özütleme sonucu zenginleştirilmesi yapılacak yapıyı tek başına elde etmedeki kolaylığı göstermektedir.
- 5) İşlemin uygulanışı basittir.
- 6) Bulutlanma noktası özütleme metodu ile elde edilen fazlarda tespit yapabilmek için birçok spektroskopik metodun kullanılabilmesi.
- 7) Organik yapıların ayrılması ve tayini için klasik sıvı-sıvı özütleme metoduna bir alternatif olması.
- 8) Küçük örneklerle düşük konsantrasyonlarda doğrudan analize izin vermesi.
- 9) Yöntem uygulanırken harcanan zamanın az oluşu.
- 10) İşlemin uygulanışı esnasında sistem için yapılan en büyük harcamanın ısıtma anında gerçekleşen enerji sarfıyatı oluşu.

11) Bulutlanma noktası özütleme metodu aynı zamanda katı örneklerde bulunan organik yapıların özütlenmesini de sağlar. Bu uygulamada ilk olarak katı örnek sulu naniyonik yüzey aktif madde içeren çözelti ile muamele edilir. Isıtma ile birlikte organik yapının, katı yüzeyinden desorbsiyonu ve misel ortamı içinde çözünmesi sağlanır. Daha sonra çözelti, katının ayrılması için süzülür. Bunun ardından klasik bulutlanma noktası özütleme metodu basamakları uygulanır [2].

2.8. CPE Metodunun Dezavantajları

1) Yapılacak olan çalışmada en uygun şartlar geniş kapsamlı olarak araştırılmadan bir işlem uygulamasına gidilecek olursa verim olarak istenilen başarı sağlanamayabilir. Çünkü daha önce belirttiğimiz gibi bu metod bir çok parametreye bağlı olarak gerçekleşen çok hassas bir metoddur.

2) İşlem bünyesinde yapılacak muhtemel santrifüj işlemi esnasında en iyi şartlar çerçevesinde ulaşılan sıcaklık değerinde düşme olmakta ve bu durum özütleme verimi üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle ayrılacak yapı için uygun yüzey aktif madde seçimi esnasında bulutlanma noktası değeri göz önünde bulundurulmalı ve muhtemel verim kayıplarını engelleme adına düşük bulutlanma noktası değerine sahip olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır [10]. Polioksi etilen zincir uzunluğundan dolayı daha kısa zincirli yapılar seçilmelidir veya uygun karışımlar kullanılarak bulutlanma noktası değeri oda sıcaklığı seviyesine çekilerek santrifüj sonrası olası verim kayıplarının önüne geçilebilir [2].

3) Yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılması en iyi şartlar için gerekli olursa bu gibi durumlarda kompleksleştirici maddeler için dayanıklılık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda değişik kompleksleştiriciler için geniş tabanlı araştırma yapmak gerekebilir [2].

4) Bulutlanma noktası özütleme metodunda faz ayırımının ardından viskozitesi yüksek olan yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü başka bir sorun

oluşturmaktadır. Ancak bu sorun değişik çözücü sistemleri ile yada mikro dalga çözücü sistemleri ile çözüme kavuşturulmaktadır [2].

3. MATERYAL - METOD

3.1. Kullanılan Kompleksleştirici ve Yüzey Aktif Maddeler

Çalışmada kullanılan iki yüzey aktif maddenin ve iki kompleksleştiricinin çeşitli özellikleri aşağıda sunulmuştur.

3.1.1. Triton X – 100 yüzey aktif maddesi

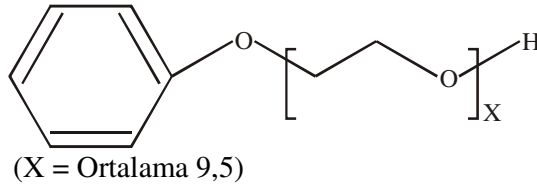
Fiziksel özellikleri:

- Şeffaf görünümlü sıvı
- Bulutlanma noktası değeri 66°C (% 1'lik sulu çözeltisi)
- pH değeri 6 (% 5'lik sulu çözeltisi)
- Yoğunluk 1,061 g/mL (25°C)
- Su içerisinde çözünür
- Birçok organik çözücü ve aromatik hidrokarbon ile karışabilir.
- Alifatik hidrokarbonlarda çözünmez

Kimyasal formülü :

İsim: Oksifenol etoksilat

Yüzey aktif madde tipi: Nanyonik



Şekil 3.1. Triton X 100 Yüzey Aktif Maddesinin Yapısı

3.1.2. Dehidrofen C 10 yüzey aktif maddesi

Fiziksel Özellikleri:

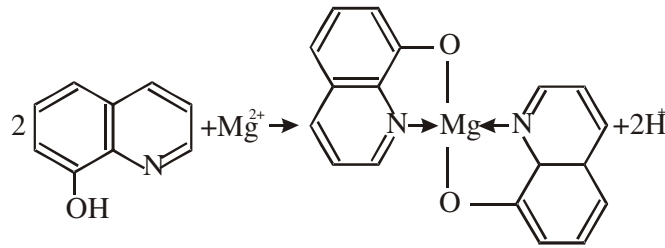
- Berrak sıvı
- Bulutlanma noktası değeri 59 °C (% 1 sulu çözeltisi)
- pH değeri 5-8 (% 5 sulu çözeltisi)
- Yoğunluk 1,043 g/ml (25°C)
- Su içerisinde belirli oranda çözünür

Kimyasal İsmi: Alkil aril poliglikol eter

3.1.3. 8 -Hidroksikinolin (8-HQ)

Yaklaşık olarak iki düzine katyon, 8 -Hidroksikinolin ile az çözünen şelat oluşturur.

Tipik bir şelat olan magnezyum 8-hidroksikinolatın yapısı aşağıda gösterilmiştir.

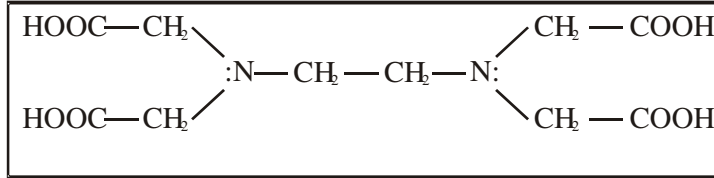


Şekil 3.2. Magnezyum 8 – hidroksikinolat yapısı

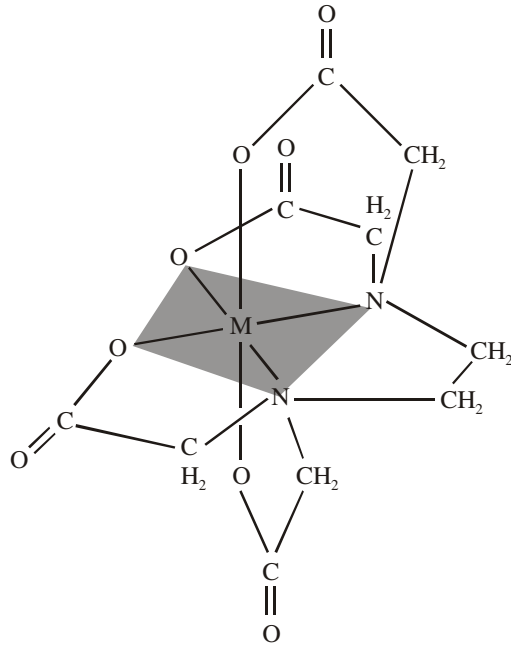
Metal 8-hidroksikinolatların çözünürlükleri katyondan katyona büyük ölçüde değişir. Ayrıca, 8-hidroksikinolin şelatlaşma esnasında proton verdiği için, oluşan şelatların çözünürlüğü ortam pH'sına da bağlıdır. Bu nedenle ortamın pH'sı kontrol edilerek 8-hidroksikinolinin kullanımında seçicilik derecesi ayarlanabilir [11].

3.1.4. Etilendiamintetraasetik asit (EDTA)

Etilendiamintetraasetik asit, EDTA şeklinde kısaltılır. EDTA'nın yapısı aşağıdaki gibidir. EDTA yapısının yanında Metal/EDTA kompleks yapısı da verilmiştir.



Şekil 3.3. EDTA yapısı



Şekil 3.4. EDTA açık molekül yapısı

EDTA molekülü bir metal iyonunu bağlayabilecek altı elektron sunan gruba sahiptir. Dört karboksil grubu ve iki amin grubu. Amin gruplarından her biri bir ortaklanmamış elektron çifti içerir [11].

3.2. Reaktifler Ve Çözeltilerin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler, analitik ve spektroskopik saflıktadır. (Merck)

- pH 3 ile pH 13 değerleri arasında çalışmalar yapıldı. Ara pH değerlerinde CH_3COOH / CH_3COONa ve CH_3COOH / NaOH ikilileri ile, sınır pH değerlerinde ise CH_3COOH ve NaOH çözeltilerinden tek başlarına faydalanılarak ortam pH değerleri oluşturuldu.
- CH_3COOH çözeltileri 0,1 M ve 0,05 M: Derişik CH_3COOH çözeltisinden hazırlandı.
- Pb (II) çözeltisi 0,1 M: Katı kurşun nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 'den hazırlandı.
- Zn (II) çözeltisi 0,1 M: Katı çinko nitrat $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ 'den hazırlandı.
- 8 -Hidroksikinolin çözeltileri 0,53 M, 0,02 M; Katı 8 - HQ'dan hazırlandı.
- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (oktanol) çözeltisi 0,1 M; Derişik $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (oktanol) çözeltisinden hazırlandı.
- EDTA çözeltileri 0,067 M, 0,01 M, 0,001 M; Katı EDTA'dan hazırlandı.
- NaCl çözeltisi 0,1 M ve 1 M; Katı NaCl'den hazırlandı.
- Kütlece %1'lik Triton X 100 çözeltisi: Konsantre Triton X 100 yüzey aktif maddesinden hazırlandı.
- Log C ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) değeri (-1), (-0,5), (0), (0,5) olan yani C değerleri sırası ile ; (0,1 M), (0,316 M), (1 M), (3,16 M) olan çözeltiler: Derişik $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'dan çıkılarak %1'lik Triton X 100 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- Log C ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) değeri (-0,3), (-0,2), (0), (0,2) olan yani C değerleri sırası ile ; (0,501 M), (0,631 M), (1 M), (1,585 M) olan çözeltiler: Derişik $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 'den çıkılarak %1'lik Triton X 100 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- Log C ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (oktanol)) değeri (-3,5), (-3,2), (-3), (-2,5) olan yani C değerleri sırası ile ; ($3,16 \cdot 10^{-4}$ M), ($6,31 \cdot 10^{-4}$ M), ($1 \cdot 10^{-3}$ M), ($3,16 \cdot 10^{-3}$ M) olan çözeltiler: Derişik $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (oktanol) 'den çıkılarak %1'lik Triton X 100 çözeltisi içerisinde hazırlandı.

- Log C (CH_3COOH) değeri (-0,8), (-0,6), (-0,4), (-0,2), (0) olan yani C değerleri sırası ile ; (0,159 M), (0,251 M), (0,398 M), (0,631 M), (1 M) olan çözeltiler: Derişik CH_3COOH 'den çıkılarak %1'lik Triton X 100 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- C (8-Hidroksikinolin) değeri (0,01), (0,02), (0,03), (0,04) olan yani C değerleri sırası ile ; (1,023 M), (1,047 M), (1,072 M), (1,097 M) olan çözeltiler: 0,53 M konsantrasyonlu 8-Hidroksikinolin'den çıkılarak %1'lik Triton X 100 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- C (EDTA) değeri (0,01 M), (0,02 M), (0,03 M), (0,04 M) olan çözeltiler: 0,067 M konsantrasyonlu EDTA'dan çıkılarak %1'lik Triton X 100 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- C (Piridin) değeri (0,01 M), (0,02 M), (0,03 M), (0,04 M), (0,05 M) olan çözeltiler: 0,5 M konsantrasyonlu Piridin'den çıkılarak %1'lik Triton X 100 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- Log C ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) değeri (-1), (-0,5), (0), (0,5) olan yani C değerleri sırası ile ; (0,1 M), (0,316 M), (1 M), (3,16 M) olan çözeltiler: Derişik $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'dan çıkılarak %1'lik C 10 yüzey aktif madde çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- C (8-Hidroksikinolin) değeri (0,01 M), (0,02 M), (0,03 M), (0,04 M) olan çözeltiler: 0,53 M konsantrasyonlu 8-Hidroksikinolin'den çıkılarak %1'lik C 10 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- C (EDTA) değeri (0,01 M), (0,02 M), (0,03 M), (0,04 M) çözeltileri: 0,067 M konsantrasyonlu EDTA'dan çıkılarak %1'lik C 10 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- Log C (CH_3COOH) değeri (-0,8), (-0,6), (-0,4), (-0,2), (0) olan yani C değerleri sırası ile ; (0,159 M), (0,251 M), (0,398 M), (0,631 M), (1 M) olan çözeltiler: Derişik CH_3COOH 'den çıkılarak %1'lik C 10 çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- Log C ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) değeri (-0,3), (-0,2), (0), (0,2), (0,4) olan yani C değerleri sırası ile ; (0,501 M), (0,631 M), (1 M), (1,585 M), (2,512 M) olan çözeltiler: Derişik $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 'den çıkılarak %1 C 10 çözeltisi içerisinde hazırlanır.

3.3. Numune ve Standart Hazırlanması

ICP OES cihazında ölçüm yapabilmek için numunelerin sıvı halde olması gerekmektedir. Bu nedenle çoğu zaman çözme işlemi yapılmaktadır. Tabi ki çözme

işlemi her bir matriks ve her bir element için farklı karakteristik özellikler gösterir değişik asit karışımları, eritiş metodları veya mikro dalga cihazları kullanmak suretiyle çözme aşaması gerçekleştirilmektedir. Numuneyi tam olarak çözmek çok önemlidir. Çünkü tam olarak çözülmemiş bir numunede tayini yapılmak istenilen element çözelti ortamına bütünüyle alınamadığı için cihaz ile okuma esnasında spektroskopik açıdan hiç hata yapılmasa dahi en baştan kaynaklanan bir hata payı olacaktır. Çoğu zaman çözme işleminin doğru yapıp yapılmadığını test etmek amacıyla numune ile aynı matrikse sahip katı standart maddeler de çözülüp hedef element yada elementler okunarak çözme işlemindeki başarı tespit edilir ve numune okumasına geçilir.

Numune çözümü için doğru metod seçiminin ardından spektroskopik saflık derecesine sahip sıvı standartlar kullanılarak ICP OES cihazının yazılımı aracılığı ile okuma metodu ve değerleri hazırlanarak okuma işlemine geçilir. Bu arada çözme işlemi esnasında tüm çözme işlemleri için şahit numuneler hazırlanır. Bu hazırlığın sebebi ise numune içerisindeki hedef element üzerinde, çözme amaçlı olarak ilave edilen kimyasalların muhtemel etkilerini ortadan kaldırmaktır.

3.4. Kullanılan Cihazlar

- A) ICP OES cihazı : Perkin Elmer Optima 2100 DV marka
- B) pH metre cihazı : Hana Instruments H 1221 marka
- C) Santrifüj cihazı : Mistral 2000 marka (Dijital ayarlanabilen RPM özellikli)
- D) Su banyosu cihazı : P.Selecta Precisdig marka (90 °C'a ulaşabilmektedir.)

3.4.1. Dalga boyu seçimi

Tayini yapılacak element için cihazın yazılımı içerisinde birden çok dalga boyu verilmiştir. Numunedeki hedef elementi okuma amaçlı dalga boyu seçiminde numunenin matriksine, tayini yapılması istenen elementlerin dalga boylarının birbirine yakınlığına ve hatta gözlemlenen girişim hareketlerine sebep olan elementin doğada bulunuş bolluğuna göre tercihlerde bulunulabilir. Ayrıca seçilen dalga

boyunun hedef element için yüksek duyarlılıkta olması da göz önünde bulundurulması gereken bir başka husustur. Seçilen dalga boyunun duyarlılığı ise numune içerisinde tahmin edilen konsantrasyon değerine göre de değişiklik gösterir. Örneğin alınan bir numunede hedef element Mn ise ve numunede tahmin edilen Mn konsantrasyonu yaklaşık olarak 50 mg /L ise bu şartlar altında yapılacak okumaya en duyarlı sonucu verecek olan dalga boyu 294,920 nm değeri iken yaklaşık olarak beklenen değer 200 mg/L ise bu defa seçilmesi gereken en yüksek duyarlılığı gösterecek dalga boyu 257,610 nm'dir [12].Yapılan çalışmada Pb^{2+} için $\lambda_1 = 220,353$ nm ve $\lambda_2 = 217,00$ nm dalga boylarında ölçümler yapıldı.Bu dalga boylarından $\lambda_1 = 220,353$ nm olan değer Pb^{2+} iyonunu okuma için en elverişli dalga boyu olarak seçildi. Zn^{2+} için yapılan dalga boyu çalışmasında ise $\lambda_1 = 206,200$ nm ve $\lambda_2 = 213,857$ nm değerlerinde okumalar yapıldı .Bu dalga boylarından $\lambda_1 = 206,200$ nm olan değer Zn^{2+} iyonunu okuma için en elverişli dalga boyu olarak seçildi.

3.4.2. Bulutlanma noktası çalışmaları

Bu aşamada yapılan çalışmalarda Triton X 100 ve C 10 yüzey aktif maddelerinin bulutlanma noktası değerleri üzerine ortama ilave edilen çeşitli kimyasal maddelerin etkisi incelenmiştir. Triton X 100'ün % 1'lik çözeltisi üzerine CH_3COOCH_3 , CH_3COOH , EDTA, 8-Hidroksikinolin, C_2H_5OH , Piridin ve $CH_3(CH_2)_6 CH_2 OH$ (oktanol) ilaveleri çeşitli konsantrasyon aralıklarında yapılmıştır. Her ilavenin ardından bulutlanma noktasındaki değişim gözlemlenmiştir. Triton X 100 yüzey aktif maddesinin %1'lik çözeltisinin bulutlanma noktası değeri 66°C dir. Yapılan ilavelerle bu değer üzerinde değeri yükseltme veya düşürme anlamında önemli değişimler gözlemlendiği gibi hemen hemen hiç etkisi olmayan kimyasal maddeler de gözlemlenmiştir.

C 10 yüzey aktif maddesinin % 1'lik çözeltisinin üzerine CH_3COOCH_3 , CH_3COOH , EDTA, 8-Hidroksikinolin ve C_2H_5OH ilaveleri çeşitli konsantrasyon aralıklarında yapılmıştır. Yapılan her ilavenin bulutlanma noktası değeri üzerindeki etkisi

izlenmiştir. C 10 yüzey aktif maddesinin %1’lik çözeltisinin bulutlanma noktası değeri 59 °C dir.

Ayrıca aynı yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktası değerlerine ortam pH’sının etkisi araştırılmış ve pH 3 ile pH 13 değer aralığında geniş çapta bir inceleme yapılmıştır.

Triton X 100’ün % 1’lik çözeltisinin pH değeri pH 3 ile pH 13 arasında çeşitli değerlerde ayarlanarak pH değişiminin bulutlanma noktası değerine etkisi incelenmiştir. C 10 yüzey aktif maddesinin % 1’lik çözeltisinin pH değerleri ise 4 ile 13 arasında çeşitli değerlerde ayarlanarak pH değişiminin bulutlanma noktası değerine etkisi incelenmiştir.

3.4.3. CPE metodu ile Pb^{2+} , Zn^{2+} ayrımı

DeneySEL çalışmaların ikinci kısmını ise bulutlanma noktası özütleme metodunu kullanmak sureti ile hedef çözelti ortamından iyon ayrımı yaparak özütleme verimini hesaplama işlemi teşkil etmektedir. Bu amaçla Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden bilinen miktarlarda iyon içeren numuneler hazırlanmıştır. Bulutlanma noktası özütleme metodunu uygulamak için Triton X 100 yüzey aktif maddesi seçilmiştir. Bulutlanma noktası özütleme metodu üzerinde bir çok faktörün etkisi olduğundan daha önceki kısımlarda bahsedilmişti. Bu nedenle yapılan özütleme işleminin verimindeki değişimleri gözlemleyebilmek için iki farklı pH değeri (pH 5 ve pH 8), iki farklı kompleksleştirici türü (EDTA ve (8 Hidroksikinolin)) ve dört farklı [kompleksleştirici] / [iyon] oranı((1, 2, 3, 4)) üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

3.4.4. CPE metodu ile standart referans madde içinde Pb^{2+} ayrımı

Bu aşamada CPE metodunun uygulanabilirliğini ve başarısını tespit etmek amacıyla katı referans standart madde üzerinde çalışıldı. İlk etapta katı referans standart madde içerisindeki kurşun iyonlarını çözelti ortamına almak, bunun ardından çözelti

ortamındaki iyonları kompleksleştirici bünyesine katıp CPE metodu yardımı ile yüzey aktif maddece yoğun ortam içerisine hapsetmek ve böylece ayırma ve zenginleştirme işlemini başarı ile sonuçlandırmak amaç edinilmiştir.

Lake Sediment (LKSD 4) isimli katı referans standart maddeden 0.1 g alınarak çoklu asit parçalama metodu ile çözüldü. Bu metoda göre numune; 105°C de dört saat süre ile etüvde kurutulur. Kurutulan numuneden 0,1 g alınır ve teflon beher içerisine konulur. Numune üzerine 3 mL derişik HClO_4 ve 5 mL derişik HF ilave edilir. Teflon beherin üzeri plastik saat camı ile kapatılır ve 120°C' ye ayarlı ısıtıcı tabla üzerinde 30 dakika bekletilir. Yarım saatlik süreden sonra plastik saat camı teflon beher üzerinden alınır ve ısıtıcı tabla sıcaklık değeri 150°C'ye ayarlanarak numune kuruluğa gelene kadar ısıtıcı tabla üzerinde bekletilir. Kuruluğa ulaşıldıktan sonra beher içerisine 5 mL 1/1 HCl – saf su karışımı ilave edilir. Teflon beherin plastik saat camı tekrar kapatılır ve 30 dakika süre ile ısıtıcı tabla üzerinde bekletilir.

4. SONUÇLAR

4.1. Değişik Kimyasal Maddelerin Triton X 100'ün Bulutlanma Noktası Değerine Etkileri

Değişik kimyasal maddelerin TX 100 yüzey aktif maddesinin % 1'lik çözeltisi üzerine değişik konsantrasyonlarda ilave edilmelerinin ardından TX 100'ün CP değerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.1. de rakamsal olarak gösterilmiştir. Bu değerlere göre; etanol ve asetik asit'in ortam içerisindeki konsantrasyon değeri arttıkça Triton X 100'ün bulutlanma noktası değerinin de arttığı, metil asetat, oktanol, EDTA, 8-HQ ve piridin'in ortam içerisindeki konsantrasyon değeri arttıkça Triton X 100'ün bulutlanma noktası neredeyse sabit kalmıştır.

Çizelge 4.1. Değişik kimyasal maddelerin TX 100'ün bulutlanma noktası değerine etkileri

ETANOL		METİL ASETAT		OKTANOL		ASETİK ASİT		8 – HQ		EDTA		PİRİDİN		TX100 (%1)
C (M)	CP (⁰ C)	C (M)	CP (⁰ C)	C (M)	CP (⁰ C)	C (M)	CP (⁰ C)	C (M)	CP (⁰ C)	C (M)	CP (⁰ C)	C (M)	CP (⁰ C)	CP (⁰ C)
0,1	69	0,501	66	$3,16.10^{-4}$	67	0,159	68	0,01	64	0,01	64	0,01	67	66
0,316	72	0,631	65,5	$6,31.10^{-4}$	66	0,251	69	0,02	63	0,02	64,5	0,02	68	66
1	81	1	65,5	1.10^{-3}	66	0,398	71	0,03	63	0,03	65	0,03	69	66
3,16	82	1,585	65,5	$3,16.10^{-3}$	64	0,631	74	0,04	63	0,04	68	0,04	69	66
----	----	---	----	-----	-----	1	82	---	----	----	----	0,05	69	66

4.2. Değişik Kimyasal Maddelerin C 10'un Bulutlanma Noktası Değerine Etkileri

Değişik kimyasal maddelerin C 10 yüzey aktif maddesinin % 1'lik çözeltisi üzerine değişik konsantrasyonlarda ilave edilmelerinin ardından C 10'un CP değerinde meydana gelen değişimler Çizelge 4.2. de rakamsal olarak gösterilmiştir. Bu değerlere göre; etanol ve asetik asit'in ortam içerisindeki konsantrasyon değeri arttıkça C 10'un bulutlanma noktası değerinin de arttığı, metil asetat ve 8-HQ' nun ortam içerisindeki konsantrasyon değeri arttıkça C 10'un bulutlanma noktası değerinin düştüğü, EDTA' nın ortam içerisindeki konsantrasyon değeri arttıkça C 10'un bulutlanma noktası değerinin önemli derecede etkilenmediği gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. Değişik kimyasal maddelerin C 10'un bulutlanma noktası değerine etkileri

ETANOL		METİL ASETAT		ASETİK ASİT		8 – HQ		EDTA		C 10
C (M)	CP (°C)	C (M)	CP (°C)	C (M)	CP (°C)	C (M)	CP (°C)	C (M)	CP (°C)	CP (°C)
0,1	62	0,501	61	0,159	60	0,01	56	0,01	57	59
0,316	66	0,631	60	0,251	60	0,02	53	0,02	57	59
1	69	1	60	0,398	61	0,03	51	0,03	56	59
3,16	71	1,585	57	0,631	67	0,04	49	0,04	58	59
----	----	2,512	41	1	70	---	----	----	----	59

4.3. Ortam pH'sının Triton X 100'ün Bulutlanma Noktası Değeri Üzerine Etkisi

Yukarıda yapılan deneylerle birlikte değişik kimyasal maddelerin yüzey aktif madde ortamına ilaveleri sonucunda bulutlanma noktası değerlerinde değişmelere sebep olabilecekleri gözlemlendi. Bulutlanma noktası değeri üzerine ortam pH'sının da etkide bulunduğundan daha önceki kısımlarda bahsedilmişti. pH değişimi ile bulutlanma noktası değeri arasındaki ilişki iki yüzey aktif madde üzerinde gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve çizelge 4.4' de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Ortam pH'sının Triton X 100'ün bulutlanma noktası değeri üzerine etkisi

pH - TRİTON X 100 CP ($^{\circ}\text{C}$)	
pH	CP ($^{\circ}\text{C}$)
13	65
11	65
8	65
5,8	64,5
4	64,5
3	64

Ortam pH değerindeki değişmelerin Triton X 100'ün CP değerini önemli ölçüde etkilemediği gözlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda asidik ve bazik bölgede TX 100 yüzey aktif maddesi ile çalışma yapmak amacı ile pH 5 ve pH 8 değerleri seçilmiştir.

4.4. Ortam pH'sının C 10'un Bulutlanma Noktası Değeri Üzerine Etkisi

Ortam pH değerlerinde meydana gelen değişmelerin C 10 yüzey aktif maddesinin CP değerlerini ne derece etkilediği Çizelge 4.4.'de görülmektedir.

Çizelge 4.4. Ortam pH'sının C 10'un bulutlanma noktası değeri üzerine etkisi

pH - C 10 CP (⁰ C)	
pH	CP (⁰ C)
13	67
12	68
8	69
7	69
4	60

Yapılan çalışmada sonuç olarak ortam pH'sının azalması ile C 10'un bulutlanma noktası değerinin de azaldığı gözlenmiştir.

4.5. CPE Metodu İle Pb²⁺ ve Zn²⁺ İyonlarının Ayrılması

Yukarıda yapılan çalışmaların ardından bulutlanma noktası özütleme metodunu kullanarak iyon ayırımı işlemini gerçekleştirmek amacıyla aşağıda takip eden deney serileri yapıldı. Bu çalışmalarda amaç; bulutlanma noktası özütleme metodunun uygulanabilirliğinin gözlemlenmesi, bulutlanma olgusuna etki eden faktörlerin neler olduğu ve bulutlanma noktası özütleme metodu verimi üzerine ne derece etki ettiğinin tespiti.

Kompleksleştirici konsantrasyonunun iyon konsantrasyonuna oranı sırası ile 1, 2, 3 ve 4 olan numune ortamlarında yüzey aktif madde türü sabit kalmak şartı ile iki farklı pH değeri, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile çalışılmış ve bulutlanma noktası özütleme metodu uygulaması sonucu elde edilen verim değerleri aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

4.5.1. Triton X 100 ile [kompleksleştirici] / [iyon] oranının bir olduğu çözelti ortamında iki farklı pH, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile yapılan ölçümler

[Kompleksleştirici] / [İyon] oranı bir olduğu zaman deneylerde elde edilen değerler %90 güven sınırları içerisinde verilmiştir.Bu doğrultuda sulu fazda kalan

iyon miktarları %'olarak çizelge 4.5. ve çizelge 4.6.'da belirtilmiştir. Ayrıca sulu fazda kalan iyon miktarlarının tesbiti amacıyla ICP OES cihazı ile yapılan ölçümlerde Pb^{2+} iyonu miktarı $\lambda = 220,353$ nm dalga boyunda, Zn^{2+} iyonu miktarı ise $\lambda_1 = 206,200$ nm dalga boyunda ölçüldü.

Çizelge 4.5. T X 100 ile Pb^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının bir olduğu durumda CPE uygulama değerleri.

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=1$	Triton X 100 – Pb^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	24,36±0,3
	EDTA	54,23±3,96
pH = 8	8 Hidroksikinolin	29,43±0,27
	EDTA	67,36±4,44

- Hem pH 5, hem de pH 8 ortamında 8-HQ kullanımı sonucu Pb^{2+} iyon ayrımında elde edilen verim EDTA'ya göre daha yüksek değerdedir.
- EDTA kullanımında pH 5 ortamında daha yüksek verim elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. T X 100 ile Zn^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının bir olduğu durumda CPE uygulama değerleri.

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=1$	Triton X 100 – Zn^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	41,4±1,63
	EDTA	57,53±4,39
pH = 8	8 Hidroksikinolin	38,23±2,13
	EDTA	89,3±0,8

- pH 5 ve pH 8 ortamında Zn^{2+} iyon ayrımında 8-HQ, EDTA'ya göre daha yüksek verim vermektedir.
- Zn^{2+} ile Pb^{2+} iyonlarının ayırım işleminde elde edilen verimler karşılaştırıldığında Pb^{2+} iyon ayrımında daha başarılı olduğu görülmektedir.

- EDTA kullanımında pH 5 ortamında daha yüksek verim elde edilmiştir.

4.5.2. Triton X 100 ile [kompleksleştirici] / [iyon] oranının iki olduğu çözelti ortamında iki farklı pH, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile yapılan ölçümler

[Kompleksleştirici] / [İyon] oranı iki olduğu zaman deneylerde elde edilen değerler %90 güven sınırları içerisinde verilmiştir. Bu doğrultuda sulu fazda kalan iyon miktarları %'olarak Çizelge 4.7. ve Çizelge 4.8.'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.7. T X 100 ile Pb^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının iki olduğu durumda CPE uygulama değerleri.

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=2$	Triton X 100 – Pb^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	13,08±2,31
	EDTA	41,07±0,08
pH = 8	8 Hidroksikinolin	15,48±0,25
	EDTA	47,12±1,89

- Hem pH 5, hem de pH 8 ortamında 8-HQ kullanımı sonucu Pb^{2+} iyon ayrımında elde edilen verim EDTA'ya göre daha yüksek değerdedir.
- EDTA kullanımında pH 5 ortamında daha yüksek verim elde edilmiştir.
- [Kompleksleştirici] / [İyon] oranı artışı ile elde edilen verim değerleri de artmıştır.

Çizelge 4.8. T X 100 ile Zn^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının iki olduğu durumda CPE uygulama değerleri.

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=2$	Triton X 100 – Zn^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	28,4±2,27
	EDTA	65,43±0,27
pH = 8	8 Hidroksikinolin	23,21±0,19
	EDTA	53,42±2,29

Çizelge 4.8. T X 100 ile Zn^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının iki olduğu durumda CPE uygulama değerleri.

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=2$	Triton X 100 – Zn^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	28,4±2,27
	EDTA	65,43±0,27
pH = 8	8 Hidroksikinolin	23,21±0,19
	EDTA	53,42±2,29

- pH 5 ve pH 8 ortamında Zn^{2+} iyon ayrımında 8-HQ, EDTA'ya göre daha yüksek verim vermektedir. Zn^{2+} ile Pb^{2+} iyonlarının ayırım işleminde elde edilen verimler karşılaştırıldığında Pb^{2+} iyon ayrımında daha başarılı olduğu görülmektedir.
- [Kompleksleştirici] / [İyon] oranı artışı ile elde edilen verim değerleri de artmıştır.
- EDTA kullanımında pH 8 ortamında daha yüksek verim elde edilmiştir. Bu durum [Kompleksleştirici] / [İyon] oranının bir olduğu duruma ters bir gelişme olmuştur.

4.5.3. Triton X 100 ile [kompleksleştirici] / [iyon] oranının üç olduğu çözelti ortamında iki farklı pH, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile yapılan ölçümler

[Kompleksleştirici] / [İyon] oranı üç olduğu zaman deneylerde elde edilen değerler %90 güven sınırları içerisinde verilmiştir.

Çizelge 4.9. T X 100 ile Pb^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının üç olduğu durumda CPE uygulama değerleri

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=3$	Triton X 100 – Pb^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	0,1±0,02
	EDTA	28,47±1,14
pH = 8	8 Hidroksikinolin	0,81±0,1
	EDTA	36,52±1,63

- Hem pH 5, hem de pH 8 ortamında 8-HQ kullanımı sonucu Pb^{2+} iyon ayrımında elde edilen verim EDTA'ya göre daha yüksek değerdedir.
- EDTA kullanımında pH 5 ortamında daha yüksek verim elde edilmiştir.
- [Kompleksleştirici] / [İyon] oranı artışı ile elde edilen verim değerleri de artmıştır.

Çizelge 4.10. T X 100 ile Zn^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının üç olduğu durumda CPE uygulama değerleri.

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=3$	Triton X 100 – Zn^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	0,96±0,14
	EDTA	69,26±0,1
pH = 8	8 Hidroksikinolin	0,1±0,02
	EDTA	47,56±0,1

- pH 5 ve pH 8 ortamında Zn^{2+} iyon ayrımında 8-HQ, EDTA'ya göre daha yüksek verim vermektedir.
- EDTA kullanımında pH 8 ortamında daha yüksek verim elde edilmiştir.
- [Kompleksleştirici] / [İyon] oranı artışı ile EDTA kullanımında pH 5 ortamında elde edilen verim düşerken pH 8 ortamında elde edilen verim artmıştır.

4.5.4. Triton X 100 ile [kompleksleştirici] / [iyon] oranının dört olduğu çözelti ortamında iki farklı pH, iki farklı iyon ve iki farklı kompleksleştirici ile yapılan ölçümler

[Kompleksleştirici] / [İyon] oranı dört olduğu zaman deneylerde elde edilen değerler %90 güven sınırları içerisinde verilmiştir. Bu doğrultuda sulu fazda kalan iyon miktarları %'olarak Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12.'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.11. T X 100 ile Pb^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının dört olduğu durumda CPE uygulama değerleri.

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=4$	Triton X 100 – Pb^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	0,01±0,004
	EDTA	24,3±0,83
pH = 8	8 Hidroksikinolin	0,04±0,016
	EDTA	31,2±0,35

- Hem pH 5, hem de pH 8 ortamında 8-HQ kullanımı sonucu Pb^{2+} iyon ayrımında elde edilen verim EDTA'ya göre daha yüksek değerdedir.
- EDTA kullanımında pH 5 ortamında daha yüksek verim elde edilmiştir.
- [Kompleksleştirici] / [İyon] oranı artışı ile elde edilen verim değerleri de artmıştır.

Çizelge 4.12. T X 100 ile Zn^{2+} ayrımı için [Kompleksleştirici] / [iyon] oranının dört olduğu durumda CPE uygulama değerleri.

$\frac{[Kompleksleştirici]}{[İyon]}=4$	Triton X 100 – Zn^{2+}	
	Kompleksleştirici Türü	Sulu fazda kalan,%
pH = 5	8 Hidroksikinolin	0,6±0,06
	EDTA	71,73±1,24
pH = 8	8 Hidroksikinolin	0,07±0,004
	EDTA	37,35±0,1

- pH 5 ve pH 8 ortamında Zn^{2+} iyon ayırımında 8-HQ, EDTA'ya göre daha yüksek verim vermektedir.
- EDTA kullanımında pH 8 ortamında daha yüksek verim elde edilmiştir.
- [Kompleksleştirici] / [İyon] oranı artışı ile EDTA kullanımında pH 5 ortamında elde edilen verim düşerken pH 8 ortamında elde edilen verim artmıştır.

4.5.5. LKSD 4 katı referans standart maddesi ile yapılan ölçümler

Pb (II) için: $\lambda_1 = 220,353 \text{ nm}$ ve $\lambda_2 = 217,000 \text{ nm}$ dalga boylarında yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13. de verilmiştir.

Çizelge 4.13. LKSD 4 katı referans standart maddesi ile yapılan ölçüm değerleri

İyon Türü	Dalga Boyu, nm	NIST Değeri	Okunan Değerler, ppm
Pb^{2+}	$\lambda_1=220,353$	91 ppm	91, 90, 89, 92
	$\lambda_2=217,000$		280, 265, 275, 278

Katı referans standart maddenin içerdiği Pb^{2+} iyonlarının $\lambda_1=220,353 \text{ nm}$ dalga boyunda pH 5'te yapılan ölçümlere göre %90 güven sınırları içerisinde $90,5 \pm 1,75$ ortalama değerinde çözeltiye alınabildiği yukarıdaki sonuçlardan görülmektedir. Pb^{2+} iyonu için $\lambda_2=217,000 \text{ nm}$ dalga boyunda ölçüm yapmanın doğru olmayacağı sonucuna varıldı ve CPE uygulaması sonrası yapılacak element okumalarında Pb^{2+} iyonu için sadece $\lambda_1=220,353 \text{ nm}$ dalga boyunda okuma yapmaya karar verildi. Diğer dalga boyunun ölçümden çıkarılma sebebi katı referans standart madde matriksinin Pb^{2+} iyonu için bu dalga boyunda doğru okuma imkanı vermemesidir. Bu okumaların ardından LKSD 4 katı standart maddesinin çözeltisinden 2 mL alınarak CPE uygulaması için santrifüj tüpüne konuldu. [kompleksleştirici] / [iyon] konsantrasyon oranı 3, 5 ve 10 olacak şekilde kompleksleştirici ilaveleri yapıldı. Üç farklı oran değeri için üçer adet numune hazırlandı. Kompleksleştirici olarak 8-HQ kullanıldı ve deney ortam pH'sı 5 olacak şekilde CH_3COOH / CH_3COONa karışımı kullanıldı. CPE prosedürünün uygulanmasının ardından elde edilen sulu faz içerisindeki Pb (II) iyon miktarının ICP OES cihazı ile ölçümü gerçekleştirildi.

Buradan elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak Pb (II) iyonunun CPE metodu ile ortamdan ayrılması sonrası sulu fazda yapılan ölçüm sonucu sulu faz içerisinde cihazın tayin sınırının altında Pb^{2+} iyonu kaldığı görüldü. Bu deneysel çalışmalarda elde edilen verilen Çizelge 4.14.'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. LKSD 4 üzerine CPE uygulaması ardından sulu fazdan elde edilen Pb^{2+} ölçüm değerleri

İyon	[kompleksleştirici] / [iyon]	NİST değeri	Okunan değer, ppm, ($\lambda=220,353$ nm)
Pb^{2+}	3	91 ppm	Sulu fazdaki Pb^{2+} < 0,05 ppm
	5		Sulu fazdaki Pb^{2+} < 0,05 ppm
	10		Sulu fazdaki Pb^{2+} < 0,05 ppm

CPE metodunun katı referans standart maddeye uygulanmasının ardından sulu faz içerisinde kalan Pb^{2+} iyonu miktarını tespit amacıyla ICP OES cihazı ile yapılan ölçümlerde Pb^{2+} iyonlarının sulu fazda kalan miktarlarının tayin sınırlarının altında olduğu görüldü. Bu sonuç bizi katı referans standart madde içerisinde bulunan kuşun iyonlarının tamamına yakın kısmının yüzey aktif maddece zengin faz içerisine alındığı sonucuna götürmektedir.

5.SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Çalışmanın başlangıcında bulutlanma oluşumunun gerçekleştirilmesi iki farklı yüzey aktif madde için CP sıcaklığının tesbiti denemeleri yapıldıktan sonra çeşitli kimyasal maddelerin bulutlanma noktası değerine etkileri incelenmiştir.

Değişik kimyasal maddelerin TX 100 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değeri üzerine etkisinin araştırılması amacıyla TX 100 yüzey aktif maddesi üzerine yapılan etil alkol ve asetik asit ilavelerinde TX 100 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değerinde önemli artışlar olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında metil asetat, oktanol ve 8-HQ ilaveleri sonucu TX 100'ün bulutlanma noktası değerinde düşük miktarlarda azalmalar gözlenirken, piridin ve EDTA ilavelerinin artan konsantrasyonları sonucu TX 100'ün bulutlanma noktası değerinde düşük miktarlarda artışlar gözlenmiştir.Elde edilen değerler Çizelge 4.1.'de verilmiştir.Değişik kimyasalların C 10 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değeri üzerine etkisinin araştırılması amacıyla C 10 yüzey aktif maddesi üzerine yapılan etil alkol ve asetik asit ilavelerinde C 10 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değerinde önemli artışlar olduğu gözlenmiştir. Bunun yanında metil asetat ve 8-HQ ilaveleri sonucu C 10'un bulutlanma noktası değerinde önemli derecede azalmalar gözlenirken, EDTA ilavelerinin artan konsantrasyonları sonucu C 10'un bulutlanma noktası değerinde önemli bir değişme olmadığı gözlenmiştir.Elde edilen değerler Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Yüzey aktif maddelerin bulutlanma noktası özütleme metodu içerisinde kullanımları esnasında ortam pH'sının bulutlanma noktası değerini ne derece etkilediğini görmek amacıyla TX 100 yüzey aktif maddesi içeren ortam için pH 3 -pH 13 değerleri arasında altı ayrı pH ortamı hazırlanarak bulutlanma noktası tespiti yapılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda ortam pH değerinin TX 100 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değeri üzerinde etkin bir rolü olmadığını gözlenmiştir.

C 10 yüzey aktif maddesi içeren ortam için pH 4 - pH 13 değerleri arasında beş ayrı pH ortamı hazırlanarak bulutlanma noktası tespiti yapılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ortam pH değerinin asidik bölgeye kaymasıyla birlikte C 10 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değerinde önemli bir düşüş olduğu gözlenmiştir.

Aşağıda yer alan Çizelge 5.1. ; yapılan deneysel çalışmalarda Pb^{2+} iyonu ayrımı için kullanılan tüm farklı ortam şartlarını ve bu ortamlarda sulu faz içerisinde kalan Pb^{2+} iyon miktarı değerlerini bir arada göstermektedir.

Çizelge 5.1. Triton X 100 kullanılarak Pb^{2+} ayrımı için yapılan CPE uygulamasından elde edilen değerler.

[Kompleksleştirici]/[İyon]	pH	İyon	Kompleksleştirici	Sulu fazda kalan,%	Yüzey Aktif Madde
1	5	Pb^{2+}	8 - HQ	24,36±0,3	TRİTON X 100
		Pb^{2+}	EDTA	54,23±3,96	
	8	Pb^{2+}	8 - HQ	29,43±0,27	
		Pb^{2+}	EDTA	67,36±4,44	
2	5	Pb^{2+}	8 - HQ	13,08±2,31	
		Pb^{2+}	EDTA	41,07±0,08	
	8	Pb^{2+}	8 - HQ	15,48±0,25	
		Pb^{2+}	EDTA	47,12±1,89	
3	5	Pb^{2+}	8 - HQ	0,1±0,02	
		Pb^{2+}	EDTA	28,47±1,14	
	8	Pb^{2+}	8 - HQ	0,81±0,1	
		Pb^{2+}	EDTA	36,52±1,63	
4	5	Pb^{2+}	8 - HQ	0,01±0,004	
		Pb^{2+}	EDTA	24,3±0,83	
	8	Pb^{2+}	8 - HQ	0,04±0,016	
		Pb^{2+}	EDTA	31,2±0,35	

Kompleksleştirici konsantrasyonunun iyon konsantrasyonuna oranı 1, 2, 3, 4 olan ve içerisinde bilinen miktarda iyon bulunduran numune ortamlarında iki farklı pH değerinde Pb^{2+} ile iki farklı kompleksleştirici kullanılarak yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre;

- a) [Kompleksleştirici] / [İyon] değeri arttıkça özütleme işleminden elde edilen verim de artmaktadır.
- b) Kompleksleştirici olarak 8-HQ'nun kullanıldığı deneylerde daha yüksek verimler elde edilmiştir.
- c) pH değerinin artışı ile birlikte Pb^{2+} iyonunun ayırımı işleminde 8 HQ'nun kullanıldığı deneylerde verim artışı olurken, EDTA'nın kullanıldığı deneylerde verimde azalmalar meydana gelmiştir.

Aşağıda yer alan Çizelge 5 2 ; yapılan deneysel çalışmalarda Zn^{2+} iyonu ayırımı için kullanılan tüm farklı ortam şartlarını ve bu ortamlarda sulu faz içerisinde kalan Zn^{2+} iyon miktarı değerlerini bir arada göstermektedir.

Çizelge 5.2. Triton X 100 kullanılarak Zn^{2+} ayırımı için yapılan CPE uygulamasından elde edilen değerler.

[Kompleksleştirici]/ [İyon]	pH	İyon	Kompleksleştirici	Sulu fazda kalan,%	Yüzey Aktif Madde
1	5	Zn^{2+}	8 - HQ	41,4±1,63	TRİTON X 100
		Zn^{2+}	EDTA	57,53±4,39	
	8	Zn^{2+}	8 - HQ	38,23±2,13	
		Zn^{2+}	EDTA	89,3±0,8	
2	5	Zn^{2+}	8 - HQ	28,4±2,27	
		Zn^{2+}	EDTA	65,43±0,27	
	8	Zn^{2+}	8 - HQ	23,21±0,19	
		Zn^{2+}	EDTA	53,42±2,29	
3	5	Zn^{2+}	8 - HQ	0,96±0,14	
		Zn^{2+}	EDTA	69,26±0,1	
	8	Zn^{2+}	8 - HQ	0,1±0,02	
		Zn^{2+}	EDTA	47,56±0,1	
4	5	Zn^{2+}	8 - HQ	0,6±0,06	
		Zn^{2+}	EDTA	71,73±1,24	
	8	Zn^{2+}	8 - HQ	0,07±0,004	
		Zn^{2+}	EDTA	37,35±0,1	

Kompleksleştirici konsantrasyonunun iyon konsantrasyonuna oranı 1, 2, 3, 4 olan ve içerisinde bilinen miktarda iyon bulunduran numune ortamlarında iki farklı pH değerinde Zn^{2+} ile iki farklı kompleksleştirici kullanılarak yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre;

a) [Kompleksleştirici] / [İyon] değeri arttıkça özütleme işleminden elde edilen verim kompleksleştirici olarak 8-HQ'nun kullanıldığı deneylerde artmış, EDTA'nın kullanıldığı deneylerde pH 5 ortamında verimde azalmalar meydana gelirken, pH 8 ortamında ise verimde artış olmuştur.

b) Kompleksleştirici olarak 8-HQ'nun kullanıldığı deneylerde daha yüksek verimler elde edilmiştir.

c) pH değerinin artışı ile birlikte Zn^{2+} iyonunun ayırımı işleminde 8 HQ için her durumda, EDTA'nın kullanıldığı deneylerde ise $[Kompleksleştirici] / [İyon] \geq 2$ olan ortam şartlarında verimde artışlar meydana gelmiştir.

LKSD 4 katı referans standart maddesi için CPE sonrası elde edilen ölçüm değerleri Çizelge 4.14.'de verilmiştir. Verilen değerlerden de anlaşılabileceği gibi Pb^{2+} iyonunun %41,6 oranında SiO_2 içeren LKSD 4 katı referans standart maddesi içerisinde alınıp ayırımının yapılabildiği sonucuna ulaşılmıştır. Çizelge 5.3 'de LKSD 4 katı referans standart maddesinin içerdiği bazı bileşenler rakamsal değerleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 5.3. LKSD 4 katı referans standart maddesinin bazı bileşenleri

İçerik	Miktar, %	İçerik	Miktar, ppm	İçerik	Miktar, ppm
SiO_2	41,6	Zr	105	Cu	31
Al_2O_3	5,9	As	16	F	260
Fe_2O_3	4,1	B	22	La	26
MgO	0,9	Ba	330	Mn	500
CaO	1,8	Be	1,0	Ni	31
Na_2O	0,7	Br	49	Pb	91
K_2O	0,8	Ce	48	Zn	194
MnO	0,1	Co	11	Sr	110
TiO_2	0,4	Cr	33	U	31

6. YORUM VE ÖNERİLER

1) TX 100 ve C 10 yüzey aktif maddeleri ile yapılacak özütleme işlemlerinde ortama yapılan etanol veya asetik asit ilaveleri bulutlanma noktası değerini yükseltmektedir. Bu durumda özütleme işlemi için ek maliyet ortaya çıkmaktadır, alkol ve asit varlığı köpük oluşumu açısından bulut kırıcı etki göstererek verim yönünden olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. TX 100 ve C 10 yüzey aktif maddeleri ile yapılacak çalışmalarda bu iki kimyasal maddenin ortamda bulundurulmaması ya da var ise uzaklaştırılması özütleme verimi ve maliyeti açısından doğru adım olacaktır.

2) C 10 yüzey aktif maddesi ile yapılacak özütleme işleminde ortama yapılacak metil asetat veya 8 HQ ilaveleri sonucu C 10'un bulutlanma noktası değerinde önemli derecede azalmalar meydana getirilerek işlem maliyeti açısından avantaj sağlanabilir. Ancak bu yapılırken verim ve zenginleştirme faktörleri de kontrol edilmelidir. Yapılan ilavelerle CP değeri düşürülürken kompleks oluşumu sürecinde olumsuz etki olursa hedef molekül kompleks bünyesine alınamaz ve bu durumda özütleme işlemi ucuz fakat başarısız bir deney kimliği kazanır.

3) TX 100 için; Metil Asetat, Oktanol, 8-HQ, Piridin ve EDTA ve C 10 için EDTA'nın ortam içerisinde bulundukları konsantrasyon miktarı bulutlanma noktası değeri üzerinde büyük bir rol oynamamaktadırlar. Ancak bulutlanma noktası özütleme metodunun uygulanabilirliği ve başarısı için sadece CP değerine bakılarak bir yargıya varılması imkansızdır. Bu kimyasalların bulundukları ortamlarda özütleme işlemi yapılacaksa; kompleksleştirici ve iyon türü açısından ortamdaki kimyasal etkileşimler mutlaka irdelenmeli ve bu değerlendirmelerin ardından bulutlanma noktası özütleme işlemi uygulanmalıdır.

4) TX 100 açısından bulutlanma noktası özütleme metodu uygulamalarında ortam pH'sının TX 100'ün CP değeri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak bu sonuç sadece CP değeri hakkında kesin yargıya varmamızı sağlar. Ortam pH değerlerindeki değişimler TX 100'ün CP değerini etkilememektedir fakat bu değişikliklerin özütleme işleminde kullanılan kompleksleştirici yapılar ve

kompleksleşme olayı üzerinde etkilerinin araştırılması ve elde edilecek sonuçlara göre işlemin yapılacağı ortam pH'sının ayarlanması bir zorunluluktur. Aksi takdirde başarısız sonuçlar elde edilmesi kuvvetle muhtemeldir.

5) Ortam pH'sının C 10 yüzey aktif maddesinin bulutlanma noktası değerine etkisi incelendiğinde asidik bölgedeki pH'ya geçişle birlikte CP değerinin büyük oranda düştüğü görülmüştür. Bu noktada 4. maddede ortam pH'sı üzerine anlatılanlar aynı şekilde C 10 yüzey aktif maddesi için de geçerlidir. Başarılı bir özütleme işlemi için doğru ortam pH'sının seçilmesi gerekir.

6) Kompleksleştirici konsantrasyonunun iyon konsantrasyonuna oranı 1, 2, 3, 4 olan ve içerisinde bilinen miktarda iyon bulunduran numune ortamlarında iki farklı pH değerinde Pb^{2+} ile iki farklı kompleksleştirici kullanılarak yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre:

a) [Kompleksleştirici] / [İyon] değeri arttıkça özütleme işleminden elde edilen verim de artmaktadır. Buradan da anlaşılmaktadır ki ortamda bulunan kompleksleştirici miktarı ne kadar fazla olursa kompleks oluşumu o kadar fazla olmakta, o kadar fazla iyon hapsedilerek yüzey aktif madde içerisine alınmaktadır. Ancak unutulmaması gereken nokta ortama ilave edilen kompleksleştirici miktarının artışı ile birlikte maliyette meydana gelecek artıştır. Bu nedenle özütleme işlemi için kullanılması düşünülen kompleksleştirici miktarının tespiti iyi yapılmalıdır. Bu konuda yapılan çalışmalarda büyük bir çoğunluk [Kompleksleştirici] / [İyon] değerini ≥ 3 olarak almıştır.

b) Kompleksleştirici olarak 8 HQ'nun kullanıldığı deneylerde TX 100 ortamında, yüksek verimler elde edilmiştir. Kompleksleştirici seçiminin işlemin başarısı açısından ne kadar önem taşıdığına daha önce değinmiştik. Hedef molekül için en doğru kompleksleştiricinin seçilmesi gerekmektedir.

7) Kompleksleştirici konsantrasyonunun iyon konsantrasyonuna oranı 1, 2, 3, 4 olan ve içerisinde bilinen miktarda iyon bulunduran numune ortamlarında iki farklı pH

değerinde Zn^{2+} ile iki farklı kompleksleştirici kullanılarak yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre:

a) [Kompleksleştirici] / [İyon] değeri arttıkça özütleme işleminden elde edilen verim kompleksleştirici olarak 8 HQ'nun kullanıldığı deneylerde artmış, EDTA'nın kullanıldığı deneylerde pH 5 ortamında verimde azalmalar meydana gelirken, pH 8 ortamında ise verimde artış olmuştur. Bu sonuçtan yola çıkılarak Zn^{2+} iyonlarının bulutlanma noktası özütleme metodu ile ayırma çalışmasında TX 100'ün yüzey aktif madde olarak kullanılması durumunda pH 8 değerinde ve kompleksleştirici olarak 8-HQ ile çalışılması doğru bir tercih olacaktır.

b) Kompleksleştirici olarak 8 HQ'nun kullanıldığı deneylerde daha yüksek verimler elde edilmiştir.

c) Kompleksleştirici olarak 8-HQ kullanılması ve [Kompleksleştirici] / [İyon] değerinin ≥ 3 olacak şekilde ortam hazırlanıp bulutlanma noktası özütleme metodu ile Zn^{2+} iyonu ayırımı amaçlı çalışılması özütleme verimi açısından en doğru tercih olacaktır.

8) Bulutlanma noktası özütleme metodu ile çalışmalar yapılırken hedef yapının özellikleri, seçilen kompleksleştiricinin kompleks oluşturma ortam şartları ve hedef molekül ile ilişkisi, ortam pH'sı, kullanılacak yüzey aktif madde türü ve kullanılacak miktarı, ortam şartlarını modifiye etmek ve özütleme işlemini daha ucuza yada daha kısa zamanda yapmak amaçlı olarak ortama ilave edilmesi düşünülen kimyasal madde yada maddelerin ortam bileşenleri üzerine etkileri geniş çaplı olarak araştırılması gereken unsurlardır. Bulutlanma noktası özütleme metodu bir çok parametreye bağlı olmasından dolayı çok hassas bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılacak çalışmalara işlemsel olarak başlamadan önce geniş bir araştırma yapılmalı ve tüm bileşenler doğru seçilmelidir. Yapılacak ufak bir hatanın büyük yanılgılara sebep olabileceği asla akıldan çıkartılmaması gereken bir gerçektir.

9) İçerisinde % 41,6 SiO₂ içeren LKSD 4 katı referans standart maddesi ile yapılan çalışma sonucu Pb²⁺ iyonu ayrılması için yapılan CPE uygulamasından elde edilen yaklaşık % 100 verim bu iyonun ayrılmasında 8 HQ kullanımı ve pH 5 ortam asitlik değeri seçimlerinin doğruluğunu onaylamaktadır. Ancak herhangi bir iyonun bir ortamdan ayrılması işleminde doğru çözme tekniği, doğru matriks değerlendirmesi, doğru kompleksleştirici seçimi ve en uygun ortam şartlarının tespiti büyük önem taşımaktadır. CPE uygulaması kararının verildiği andan uygulamanın yapılacağı ana kadar geniş kapsamlı en uygun şartlar araştırması yapılmalı ve bu işlemlerin ardından ayırma ve zenginleştirme işlemine geçilmelidir. Aksi takdirde büyük başarısızlıklarla karşılaşılabilir.

KAYNAKLAR

1. Wade L.G.Jr., "Organic Chemistry, "**Whitman College**, New Jersey, 1168 -1169 (2002).
2. Willie L.H., Pramauro E., "A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions) : Theory and Applications", **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 24 (2) :133 -177 (1993).
3. Peter C. K., Neil E.S., "Organic Chemistry " **W.K.Freeman And Company**, New York, 842-843 (2004).
4. Ege S.N., "Organic Chemistry Structure and reactivity", **Houghton Mifflin Company Boston**, New York, 640 - 641 (2003).
5. Evangelos K. Paleologos, Dimosthenis L. Giokas, Miltiades I. Karayannis, "Micelle-mediated separation and cloud-point extraction", **Trends in Analytical Chemistry**, 24: 426 - 436 (2005).
6. Zorida S.F., Carolina P.S., Cristina M.S., Jose J.S.R., "The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples", **Trends in Analytical Chemistry**, 23: 479 - 489 (2004).
7. Constantine D.S., "Micelle – mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis ", **Trends in Analytical chemistry**, 21: 343 - 355 (2002).
8. Tiren Gu, Galera, P. A," The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X – 100 in Water ", **Colloids and Surfaces** 147: 365 - 370 (1999).
9. Zhimei SUN, Pei LIANG, Qiong DING, Jing CAO, "Cloud Point Extraction Preconcentration of Manganese(II) from Natural Water Samples Using 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", **Analytical Sciences** , 22: 911 (2006).
10. Shahab, S, Yadollah, Y."Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES", **Journal of Colloid and Interface Science** 298: 419 - 425 (2006).
11. Skoog, D.A., Donald, M.W., Holler, F.J., "Analitik Kimya Temelleri, **Bilim Yayıncılık**, Ankara, 26: 632 - 635 (1999).
12. Charles, B.B., Kenneth J.F., "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ", **Perkin Elmer Publication**, USA, Third Edition, 1-13 (2004).

13. Bousmans P.W.J.M., "Inductively coupled plasma emission spectroscopy", *New Y Wiley*, 13 - 27 (1987).
14. Golight, D.W., "Inductively coupled plasma in analytical atomic spectroscopy", *VCH Publishers*, New York, 56 - 63 (1987).
15. Thompson, M., Walsh, J.N., "Handbook of inductively coupled plasma spectroscopy", *Chapman Hall*, New York, 89 - 94 (1989).
16. Ohashi, A., Tsuguchi, A., Imura, H., Ohashi, K., "Synergistic cloud point extraction behavior of aluminum (III) with 2-methyl-8-quinolinol and 3,5-dichlorophenol" *The Japan Society For Analytical Chemistry*, 20: 1091 - 1093, (2004).
17. Kenkel J., "Analytical Chemistry for Technicians " *CRC Press* Florida Third Edition, 261 – 265 (2003).
18. D.L.Giokas, A.B. Blank, L.P. Ekseriandova, M.L. Karayannis, *Analytical Chemical Acta*, 51: 505 (2004).
19. M.A.M.S. da Veiga, V.L.A. Frescura, A.J. Curtius, *Spectrochim.Acta*, Part B 55: 803 (2000).
20. E.K. Paleogolos, C.D. Stalakis, S.M. Tzouwara-Karayanni, M.I. Karayannis, *Analytical Chemical Acta*, 49: 436 (2001).
21. E.K. Paleologos, M.A. Koupparis, M.I. Karayannis, P.G. Veltsistas, *Analytical Chemistry* 73: 4428 (2001).
22. D.L. Giokas, E.K. Paleologos, M.I. Karayannis , *Anal. Bioanal. Chem.* 373: 237 (2002)
23. D.L.G. Borges, M.A.M.S. da Veiga, V.L.A. Frescura, B. Welz, A.J. Curtius , *J. Anal. At. Spectrom.* 18: 501 (2003).
24. M.A.M.S. da Veiga, V.L.A. Frescura, F.J.N. Aguilera, A.J. Curtius, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13: 1369 (1998).
25. J.L. Manzoori, G. Karim-Nezhad, *Analytical Sciences*, 19: 579 (2003)
26. J.L. Manzoori, G. Karim-Nezhad, *Analytical Chemical Acta*, 484: 155 (2003)
27. K.C. Teo, *J. Chen. Analyst (Cambridge, UK)* 126: 534 (2001)
28. S.A. Kulichenko, V.O. Doroschuk, S.O. Lelyushok, *Talanta*, 59: 767 (2003).
29. J. Chen, K.C. Teo, *Analytical Chemical Acta*, 450: 215 (2001).

30. K.C. Teo, J. Chen. **Analytical Chemical Acta**, 434: 325 (2001).
31. J.L. Manzoori, A. Tabili-Tabrizi, **Analytical Chemical Acta**, 470: 215 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BELER, Esat Mahmut
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 15.02.1979 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 287 34 30 / 1860
 e-mail : esatmahmutbeler@yahoo.com

Eğitim Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi / Kimya Bölümü	2000
Lise	Sincan Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2000 – 2005	T.C Milli Eğitim Bakanlığı	Kimya Öğretmeni
2005 – 2006	M.T.A Genel Müdürlüğü	Kimyager

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, Basketbol, Futbol