T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NONİYONİK SURFAKTANLARIN BULUTLANMA NOKTASINDAN FAYDALANARAK ÇEVRESEL ÖRNEKLERDEKİ BAZI METAL İÇERİKLERİNİN BELİRLENMESİ

CANER BOZKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: DOÇ. DR. ÇİĞDEM BATIGÖÇ

EDİRNE-2017

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Mesut KAÇAN
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisanstezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy çokluğuile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Doç. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ	
Prof. Dr. Halide AKBAŞ	
Doç. Dr. Murat ATEŞ	

Tarih: 31.01.2017

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYAYÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

31.01.2017

Caner BOZKURT

Bu tez TÜBAP-2015/163 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Yüksek Lisans Tezi

Noniyonik Surfaktantların Bulutlanma Noktasından Faydalanarak Çevresel Örneklerdeki Bazı Metal İçeriklerinin Belirlenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada çevresel su örneklerindeki bakır (Cu), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), mangan (Mn) ve nikel metallerini bulutlanma noktası ekstraksiyonunu (CPE) kullanarak alevli atomik absorpsiyon spektromektre (FAAS) kullanılarak miktarları tayin edilmiştir.

Çalışmada her bir metal için uygun ligand belirlendi. Bakır (Cu) metali için amonyum pirolidin ditiyo karbamat (ammonium pyrrolidinedithiocarbamate - APDK), kadmiyum (Cd) metali için piridilazo naftol (1-(2-pyridylazo)-2-napthtol – PAN), kurşun (Pb) metali için sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (sodium diethyldithiocarbamate trihydrate – SDEK), mangan (Mn) metali için sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (sodium diethyldithiocarbamate trihydrate – SDEK), nikel (Ni) metali için piridilazo naftol (1-(2-pyridylazo)-2-napthtol – PAN) bulunmuştur. Noniyonik surfaktant olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Optimum şartlar olarak, her bir metal için uygun pH aralığı, ligand konsantrasyonu ve noniyonik surfaktant konsantrasyonu belirlenmiştir. pH değerleri tüm metaller için bazik bölge olarak bulunmuştur. Belirlenen optimum şartlar çevresel su örneklerine uygulandı ve metal iyonlarının analizi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bulutlanma noktası ekstraksiyon metodunun uygulanabilirliği gösterildi.

Yıl : 2017

Sayfa Sayısı : 67

Anahtar Kelimeler : Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE), Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (FAAS), Noniyonik Surfaktant, Çevresel Örnekler

Master Thesis

The Determination of Some Metals Contents in Environmental Samples Utilizing from The Cloud Point of Nonionic Surfactants

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In this work cloud point extraction (CPE) has been used for the determination of copper (Cu), cadmium (Cd), lead (Pb), manganese (Mn), and nickel (Ni) metals found in environmental water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS).

In this study, a suitable ligandhas been provided for every metal. For the copper (Cu) metal ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDK), for the cadmium (Cd) metal 1-(2-pyridylazo)-2-napthtol (PAN), for the lead (Pb) metal sodium diethyldithiocarbamate trihydrate (SDEK), for the manganese (Mn) metal sodium diethyldithiocarbamate trihydrate (SDEK) and for the nickel (Ni) metal 1-(2-pyridylazo)-2-napthtol (PAN) is determined. As the non-ionic surfactant, Triton X-114 has been used. As optimum conditions appropriate pH range, ligand concentration and non-ionic surfactant concentration for every metal has been determined. The pH values are found as the basic region for all metals. The stated optimum conditions has been applied to the environmental water samples and analysis of metal ions has been made. The feasibility of the cloud point extraction method was demonstrated in the direction of the obtained results.

Year : 2016

Number of Pages : 67

Keywords : Cloud Point Extraction (CPE), Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Nonionic Surfactants, Environmental Samples

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında birikim, bilimsel bilgi ve deneyimleriyle çalışmam boyunca bana önderlik eden danışman hocam Sayın Doç. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamdaki deneysel analizlerde yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Gülay ŞEREN'e teşekkür ederim.

Tezim süresince manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen başta abim olmak üzere aileme teşekkür ederim.

Caner BOZKURT

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİL LİSTESİ vi
KISALTMALAR ix
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. Surfaktantlar 4
2.2. Surfaktantların Sınıflandırılması 5
2.2.1. Doğal Surfaktantlar 5
2.2.2. Sentetik Surfaktantlar 5
2.2.2.1. Anyonik Surfaktantlar 5
2.2.2.2. Katyonik Surfaktantlar 6
2.2.2.3. Amfoterik (Zwitteriyonik) Surfaktantlar 6
2.2.2.4. Noniyonik Surfaktantlar 7
2.3. Surfaktantların Misel Oluşturma Özelliği ve Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK) 7
2.4. Surfaktantların Bulutlanma Noktası (CP) 11
2.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) 12
2.5.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) Uygulama Alanları 13
2.5.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) Avantajları 14
2.5.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) Dezavantajları 15
2.5.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunu (CPE) Etkileyen Faktörler 15
2.5.4.1. Ortam pH'ının Etkisi 15
2.5.4.2. Ligand Seçimi 16
2.5.4.3. Surfaktant Derişiminin Etkisi 16
3. MATERYAL VE METOD 17
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 17
3.2. Kullanılan Cihazlar 18
3.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksyonu (CPE) Metoduyla Deneyin Yapılışı 18
4. DENEYLER VE BULGULAR 22
4.1. Metaller İçin Uygun Ligand Seçimi 22
4.2. Metaller İçin Optimum Şartlarda pH Aralığı Belirleme 28
4.2.1. Bakır (Cu) Metali İçin pH Etkisi 28

4.2.2. Kadmiyum (Cd) Metali İçin pH Etkisi 30
4.2.3. Kurşun (Pb) Metali İçin pH Etkisi 32
4.2.4. Mangan (Mn) Metali İçin pH Etkisi 34
4.2.5. Nikel (Ni) Metali İçin pH Etkisi 36
4.3. Metaller İçin Optimum Şartlarda Ligand Konsantrasyonu Belirleme 38
4.3.1. Bakır (Cu) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi 38
4.3.2. Kadmiyum (Cd) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi 40
4.3.3. Kurşun (Pb) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi 42
4.3.4. Mangan (Mn) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi 44
4.3.5. Nikel (Ni) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi 46
4.4. Metaller İçin Optimum Şartlarda Uygun Surfaktant Konsantrasyonunun Belirlenmesi 48
4.4.1. Bakır (Cu) Metali İçin Uygun Surfaktant Konsanstrasyonunun Belirlenmesi 48
4.4.2. Kadmiyum (Cd) Metali İçin Uygun Surfaktant Derişimi Belirlenmesi 50
4.4.3. Kurşun (Pb) Metali İçin Uygun Surfaktant Derişimi Belirlenmesi 52
4.4.4. Mangan (Mn) Metali İçin Uygun Surfaktant Derişimi Belirlenmesi 54
4.4.5. Nikel (Ni) Metali İçin Uygun Surfaktant Derişimi Belirlenmesi 56
4.5. Optimum Şartlarda Çevresel Örneklerin Analizi 58
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 63
6. KAYNAKLAR 65
7. ÖZGEÇMİŞ 68

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Surfaktant Molekülünün Şematik Gösterimi 5
Şekil 2.2. Anyonik Surfaktant Örneği (Sodyum Dodesilsülfat) 6
Şekil 2.3. Katyonik Surfaktant Örneği (Dodesil Trimetil Amonyum Bromür) 6
Şekil 2.4. Amfoterik (Zwitteriyonik) Surfaktant Örneği (Dodesil Betain) 7
Şekil 2.5. Noniyonik Surfaktant Örneği (Polysorbate 80) 7
Şekil 2.6 . Misel Gösterimi 8
Şekil 2.7. Ters Misel 9
Şekil 2.8. Farklı Şekillerde Misel Yapılar 9
Şekil 2.9. İletkenlik ve Kritik Misel Konstransyon Tayini (KMK) 10
Şekil 2.10. Yüzey Gerilim Değişimi ve Kritik Misel Konstransyon Tayini (KMK) 10
Şekil 2.11. Bulutlanma Noktası (CP) Öncesi 11
Şekil 2.12. Bulutlanma Noktası (CP) Sonrası 11
Şekil 2.13. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) İşleminin Temel Basamakları 13
Şekil 2.14. Triton X-114 Surfaktant Molekül Yapısı 16
Şekil 3.1. Numune Bulutlanma Noktası (CP) 19
Şekil 3.2. Santrifüj İşlemi Sonrası Numune 20
Şekil 3.3. Numunenin Faz Ayrımı 21
Şekil 4.1. Ortam pH'ının Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna (CPE) etkisi 29
Şekil 4.2. Ortam pH'ının Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi 31
Şekil 4.3. Ortam pH'ının Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi 33
Şekil 4.4. Ortam pH'ının Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi 35
Şekil 4.5. Ortam pH'ının Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi 37
Şekil 4.6. Ligand konsantrasyonun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 39
Şekil 4.7. Ligand konsantrasyonun Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 41
Şekil 4.8. Ligand konsantrasyonun Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 43
Şekil 4.9. Ligand konsantrasyonun Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 45
Şekil 4.10. Ligand konsantrasyonun Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 47
Şekil 4.11. Surfaktant konsantrasyonunun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 49
Şekil 4.12. Surfaktant konsantrasyonunun Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 51
Şekil 4.13. Surfaktant konsantrasyonunun Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 53

Şekil 4.14. Surfaktant konsantrasyonunun Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 55
Şekil 4.15. Surfaktant konsantrasyonunun Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi 57

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. Bakır (Cu) metali için 2-10 pH aralığında farklı ligandların değişik konsantrasyonları için absorbans değerleri……..23
Tablo 4.2. Kadmiyum (Cd) metali için 2-10 pH aralığında farklı ligandların değişik konsantrasyonları için absorbans değerleri……..24
Tablo 4.3. Kurşun (Pb) metali için 2-10 pH aralığında farklı ligandların değişik konsantrasyonları için absorbans değerleri……..25
Tablo 4.4. Mangan (Mn) metali için 2-10 pH aralığında farklı ligandların değişik konsantrasyonları için absorbans değerleri……..26
Tablo 4.5. Nikel (Ni) metali için 2-10 pH aralığında farklı ligandların değişik konsantrasyonları için absorbans değerleri……..27
Tablo 4.6. Ortam pH'ının Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi……..……..28
Tablo 4.7. Ortam pH'ının Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi……..30
Tablo 4.8. Ortam pH'ının Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi…….32
Tablo 4.9. Ortam pH'ının Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi…….34
Tablo 4.10. Ortam pH'ının Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi…….36
Tablo 4.11. Ligand konsantrasyonun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……..38
Tablo 4.12. Ligand konsantrasyonun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……..40
Tablo 4.13. Ligand konsantrasyonun Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……..42
Tablo 4.14. Ligand konsantrasyonun Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……..44
Tablo 4.15. Ligand konsantrasyonun Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……..46
Tablo 4.16. Surfaktant konsantrasyonunun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……..48
Tablo 4.17. Surfaktant konsantrasyonunun Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi...……..50
Tablo 4.18. Surfaktant konsantrasyonunun Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……...……..52
Tablo 4.19. Surfaktant konsantrasyonunun Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……...……..54
Tablo 4.20. Surfaktant konsantrasyonunun Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi……..56
Tablo 4.21. Nikel (Ni) Deney Sonuçları Tablosu.....58
Tablo 4.22. Kadmiyum (Cd) Deney Sonuçları Tablosu...……...…...59
Tablo 4.23. Mangan (Mn) Deney Sonuçları Tablosu…….60
Tablo 4.24. Bakır (Cu) Deney Sonuçları Tablosu……...……...61
Tablo 4.25. Kurşun (Pb) Deney Sonuçları Tablosu……...…….62

KISALTMALAR

AAS: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre

APDK: Amonyum pirolidin ditiyo karbamat

CP: Bulutlanma Noktası

CPE: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

FAAS : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre

KMK: Kritik Misel Konsatrasyonu

SDEK: Sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat

PAN: Piridilaza naftol

PAR: Piridilazo resorkinol

ppm: Milyonda Bir Kısım

TAN: Tiazolilazo naftol

TX-114: Triton X-114

BÖLÜM 1

1. GİRİŞ

Yüzey aktif madde suda veya sulu bir çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiktir. Yüzey aktif maddeler aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin ingilizce karşılığı olan “surface active agent” sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan surfactant (surfaktant) kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır. Su içerisinde kendi kendine "oto-organize" olabilen yüzey aktif maddeler suyu seven (hidrofilik) ve suyu sevmeyen (hidrofobik) kısımlardan oluşur [1].

Surfaktantlar, aynı molekülde biri hidrofilik (polar) diğeri hidrofobik (apolar) olan iki grubun varlığı ile karakterize edilir. Hidrofilik (su-seven) kısım baş grup ve hidrofobik (yağ-seven) kısım da kuyruk grup olarak isimlendirilir [2]. Molekülün su sever kısmı küresel formlar, yağ sever kısmı ise çubuk formlar oluşturur. Molekülün su-sever kısmı, aynı zamanda yük taşıyan kısmıdır. Surfaktantlar, düşük konsantrasyonlarda monomer halinde bulunurlar. Her monomer elektriksel yüke sahiptir [3].

Surfaktantlar, polar baş grupların yapısına bağlı olarak sınıflandırılırlar. Eğer baş grup negatif ise surfaktan anyonik bir surfaktantdır. Baş grup pozitif ise katyonik surfaktantlar olarak adlandırılırlar. Yüksüz surfaktantlar genellikle iyonik olmayan olarak adlandırılır. Hem negatif hem de pozitif olarak yüklenmiş grup içeren surfaktantlar ise zwitter iyonik surfaktantlardır [3].

Surfaktantlar, sulu fazdan uzaklaşma eğiliminde olduklarından hidrofobik kısım ile sulu fazın temasını engellemek için çözelti içerisine girişimde bulunur. Bu yapıya kısaca misel denir.

Surfaktanlar, belli konsantrasyonlara ulaştıklarında (Kritik Misel Konsantrasyonu – KMK) çeşitli şekillerde misel oluştururlar. Miseller; küresel, çubuk şekilli, silindirik ve sekiz köşeli gibi şekillerde olabilirler. Misel oluşumu, surfaktant moleküllerinin

hidrokarbon kısımları arasındaki hidrofobik etkileşmenin baş gruplar arasındaki elektrostatik itme ve hidratasyon ile dengelenmesi sonucu oluşur. Miseller ancak bir kritik misel konsantrasyonunun (KMK) üzerinde surfaktant molekül ve iyonlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir ayrıca şekil ve büyüklük bakımından değişebilen ve sürekli hareket halinde olan sistemlerdir [4], [5].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) tekniği, ilk defa 1976'da H. Watanabe tarafından ayırma ve önderiştirme amacıyla surfaktantların varlığında organik kirleticilerin önderiştirilmesi ve analizi için kullanılmıştır [6] [7]. Misel sistemlerin kullanıldığı yöntemler yeşil kimya prensipleri ile uyuştuğundan dolayı metal iyonlarının önderiştirilmesi ve matriksten ayrılması amacıyla son yıllarda çokça tercih edilmektedir [8]. Yeşil kimyada bütün işlemler çevre ve insan sağlığı için, toksik maddelerin üretim ve kullanımını azaltmasına yönelik olduğundan diğer yöntemlere göre avantajları bulunmaktadır [9].

Bulutlanma noktası (CP) sıcaklığının üzerindeki değerlerde çözelti iki ayrı faza ayrılır. Bunlar; surfaktantça zengin faz ve sulu fazdır. Surfaktantça zengin faz ortamda bulunan surfaktantın miktarca fazla olduğu, sulu faz surfaktant konsantrasyonunun çok daha düşük olduğu fazdır. Bu sistem geri dönüşümlü olarak elde edilebilir. Bulutlanma noktasına (CP) kadar ısıtılan çözelti bulutlanma noktasında (CP) iki ayrı faz oluşturmasına rağmen aynı sistemde faz ayrımı gerçekleştikten sonra soğutulmasıyla tekrar tek fazlı homojen görünümlü sistem elde edilebilir [4].

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) 70 kadar metal ve yarımetalin eser miktarlarının analizinde kullanılan elektromanyetik ışının atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan bir metottur [10]. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında çeşitli fizikçiler ve astrofizikçiler tarafından ortaya atılmıştır. 1955 yılında Avustralya' da Walsh tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle atomik absorpsiyon spektrofotometresi analitik amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır [11]. Aynı yıl Hollanda' da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmüştür [12], [13]. 1960 yılında ticari aletler piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Elektrotermal atomlaştırıcıların

keşfedilmesi ile atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı genişlemiştir [14]. Bu çalışmada alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) kullanılmış olup, bu metotta örnek maddenin çözeltisinin atomik buhar haline getirilmesi alev ile yapılmaktadır.

Bu çalışmada, bakır (Cu), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), mangan (Mn) ve nikel (Ni) metallerin alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodu kullanılmıştır. Ligand olarak bakır metali için amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDK), kadmiyum metali için piridilazo naftol (PAN), kurşun metali için sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK), mangan metali için sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK), nikel metali için piridilazo naftol (PAN) kullanılmıştır. Surfaktant madde olarak Triton X-114 kullanılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonunu (CPE) etkileyen pH, ligand konsantrasyonu ve surfaktant konsantrasyonu gibi parametrelerinin optimum şartları belirlenerek çevresel örneklerdeki metal iyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

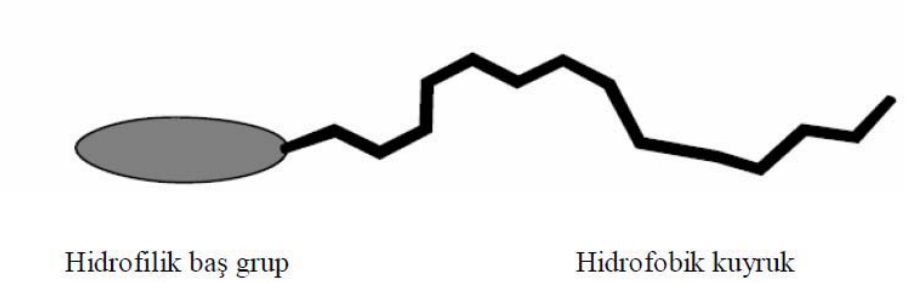
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Surfaktantlar

Suda veya sulu bir çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiklerdir. Yüzey aktif maddeler aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin ingilizce karşılığı olan surface active agent sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan surfactant kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır [15].

Surfaktantlar hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (suyu sevmeyen) iki farklı grubu bir arada bulundururlar. Surfaktantlar, sulu çözeltide genellikle suyun yüzey gerilimini düşürürler [16]. Surfaktantlar su-petrol yüzeyi, hava-su yüzeyi, sıvı-katı yüzeyi gibi farklı yüzeyleri bir araya getiren özellik gösterirler. Surfaktanlar genellikle hidrofobik grubun yapısına göre karakterize edilirler. Surfaktanlar bu grubun kimyasal durumu açısından iyonik ve iyonik olmayan (noniyonik) olmak üzere nitelendirilir [17].

Surfaktanların geniş uygulama alanları vardır. Çözünmeyen moleküllerin çözünürleştirilmesinden kozmetik, sağlık, temizlik, ayırma işlemleri ve tekstil boyaması gibi alanlarda faydalanılır.



Şekil 2.1. Surfaktant Molekülünün Şematik Gösterimi

2.2. Surfaktantların Sınıflandırılması

Surfaktantlar, oluşumları bakımından 2 gruba ayrılmaktadır:

- Doğal Surfaktantlar
- Sentetik Surfaktantlar

2.2.1. Doğal Surfaktantlar

Doğal surfaktantlar, doğada kendiliğinden oluşur. Yapıları bakımından amfifiller, kompleks lipidler (Örneğin; fosfor, azot veya şeker içeren yağ asitleri), basit lipidler (Örneğin; karboksil asit esterleri), kolik ve deoksikolik asit gibi safra asitlerini içerirler. Kolayca parçalanabilirler, herhangi bir zehir etkileri yoktur.

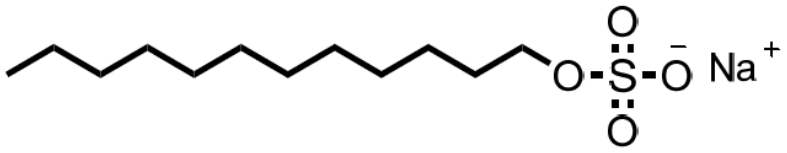
2.2.2. Sentetik Surfaktantlar

Sentetik surfaktantlar amfifilik, organik veya organometalik bileşiklerini kapsar. Amfifilik maddeler, hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı bölgelere sahip moleküllerdir. Surfaktantlar hidrofibik kısma bitişik olan hidrofilik kısmın kimyasal yapısına bağlı olarak dört sınıfta incelenebilir.

2.2.2.1. Anyonik Surfaktantlar

Anyonik surfaktantlar suda çözündüklerinde, hidrofilik (suyu seven) grup negatif yük içermektedir. Negatif yük içeren kısımda karboksilat, sülfat, sülfonatlar ve fosfatlar bulunmaktadır. Bu surfaktantların köpürme ve temizleme özellikleri bulunduğundan

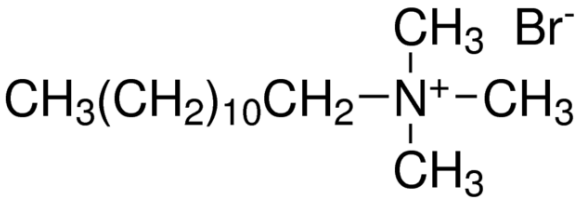
dolayı, bulaşık ve çamaşır makinesi deterjanlarında ve şampuanlarda kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.2. Anyonik Surfaktant Örneği (Sodyum Dodesilsülfat)

2.2.2.2. Katyonik Surfaktantlar

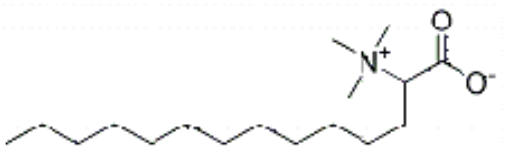
Katyonik surfaktantlar suda çözündüklerinde, hidrofilik (suyu seven) grup pozitif yük içermektedir. Pozitif yük içeren kısımda kuaterner amonyum tuzları ve aminler bulunmaktadır. Dezenfeksiyon özelliklerinden dolayı banyo ve ev temizlik ürünlerinde kullanılırlar. İlaç endüstrisinde antibiyotik üretiminde çöktürücü olarak kullanılırlar. Tekstil sektöründe yumuşaklık özelliği gösterdiğinden dolayı, kumaş yumuşatıcılarında kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.3. Katyonik Surfaktant Örneği (Dodesil Trimetil Amonyum Bromür)

2.2.2.3. Amfoterik (Zwitteriyonik) Surfaktantlar

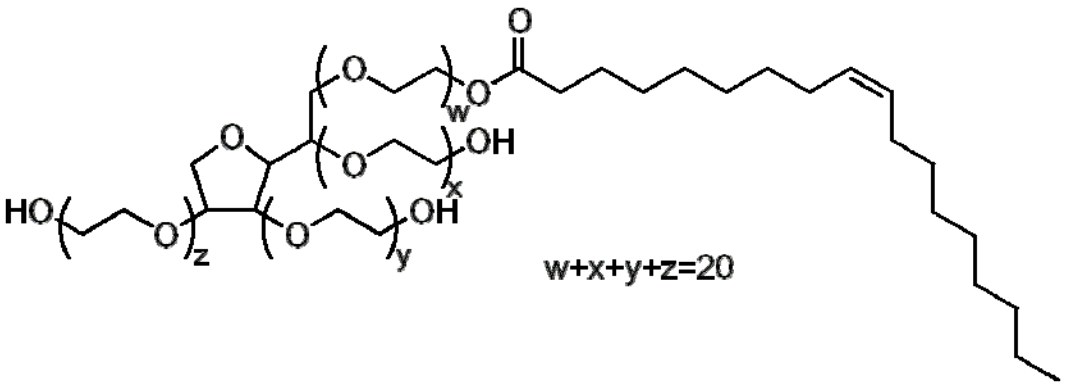
Amfoterik (zwitteriyonik) surfaktantlar, en küçük surfaktant sınıfıdır. Yapısında, anyonik ve katyonik hidrofilik grubu birlikte bulunmaktadır. Göz ve deride çok düşük tahribat göstermelerinden ve dermotolojik özelliklere sahip olduklarından dolayı şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.4. Amfoterik (Zwitteriyonik) Surfaktant Örneği (Dodesil Betain)

2.2.2.4. Noniyonik Surfaktantlar

Noniyonik surfaktantlar, sulu ortamda çözündüklerinde veya disperse oldukları zaman anyonik ya da katyonik yük içermezler. Diğer tüm surfaktant grupları ile uyumlu oldukları gözlemlenmiştir. Herhangi bir yük içermediklerinden dolayı sert sulara karşı dayanıklıdırlar. Polioksietilen ve polioksipropilen türevleridirler. Yağı çok iyi uzaklaştırabilmektedirler. Bu sebepler çamaşır deterjanlarında, ev temizleyicilerinde ve elde bulaşık yıkama temizleyicilerinde kullanılmaktadırlar.



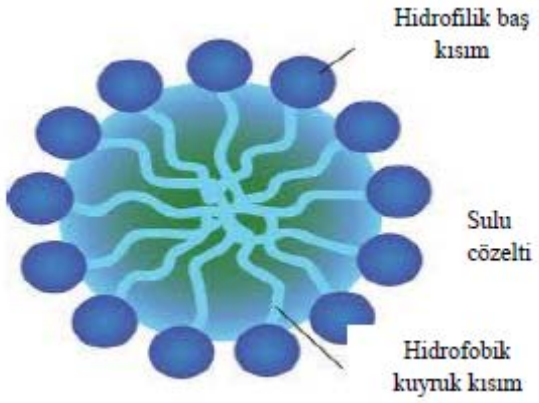
Şekil 2.5. Noniyonik Surfaktant Örneği (Polysorbate 80)

2.3. Surfaktantların Misel Oluşturma Özelliği ve Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)

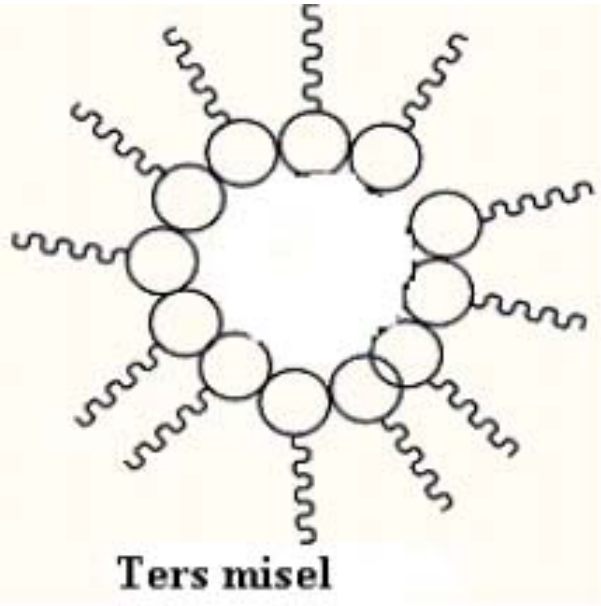
Surfaktantlar hidrofilik polar baş kısım ve hidrofobik uç kısım olmak üzere iki ana kısımdan oluşur [18]. Polar uçlar, sulu çözeltiler içerisinde bir araya gelerek küresel yapılar oluştururlar. Bu yapılar misel olarak isimlendirilir [19].

Misel, çözeltide dağılmış yüzey aktif moleküllerin kümelenmesidir. Surfaktantların oluşturduğu miseller birkaç düzine molekülden oluşabildiği gibi birkaç bin molekülün bir araya gelmesiyle de oluşabilmektedir [18].

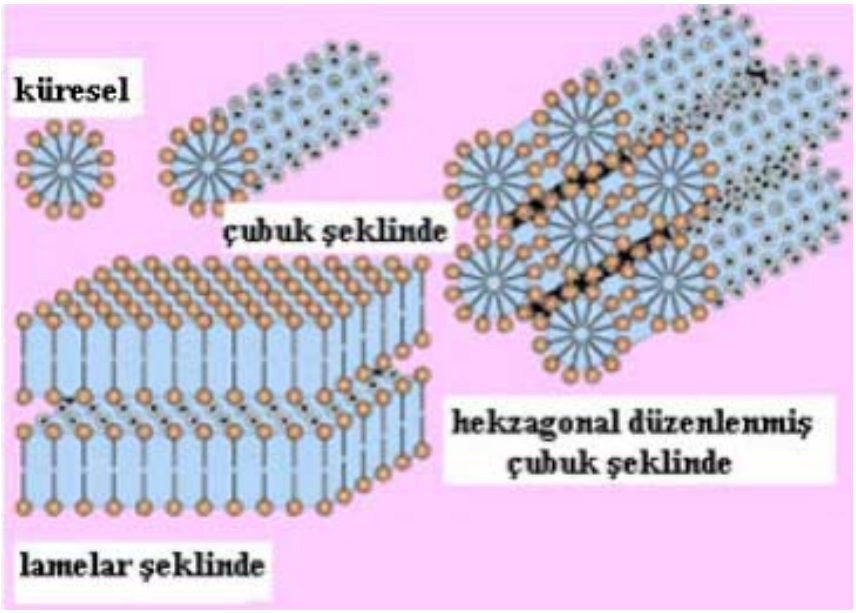
Surfaktant kontrasyonu belirli bir değerin üzerinde miseller oluşturur, bu değere kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir ve çözelti ortamında surfaktantın misel oluşturabilmesi için gerekli olan minimum konsantrasyon değerini temsil eder [20].Seyreltik çözeltilerinde surfaktant normal çözünen gibi davranmaktayken (iyonik surfaktant durumunda normal elektrolit davranışı gözlenir) belirli konsantrasyonların üzerinde osmotik basınç, iletkenlik ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri ani bir değişim göstermektedir. Çözeltide çözücünün yapısına göre ve surfaktant konsantrasyonuna göre miseller ters lameller ve çubuk gibi farklı şekillerde düzenlenebilirler [15].



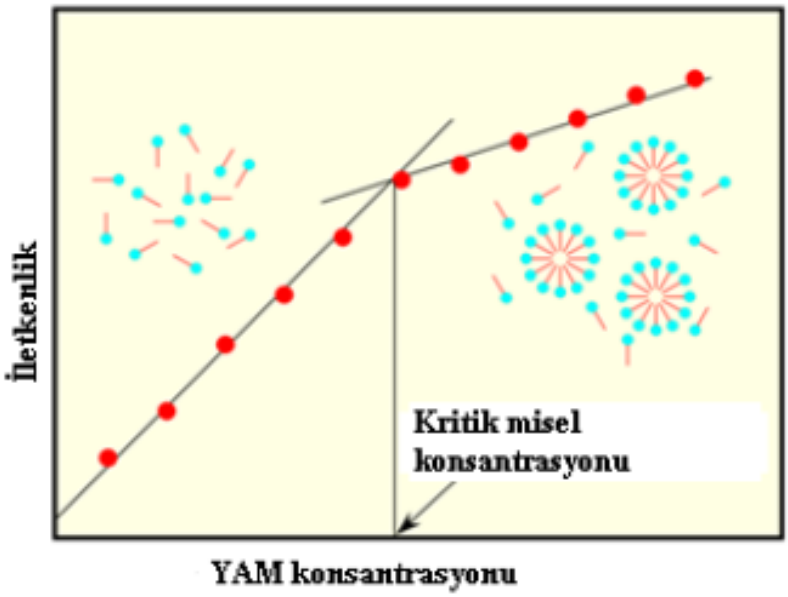
Şekil 2.6. Misel Gösterimi



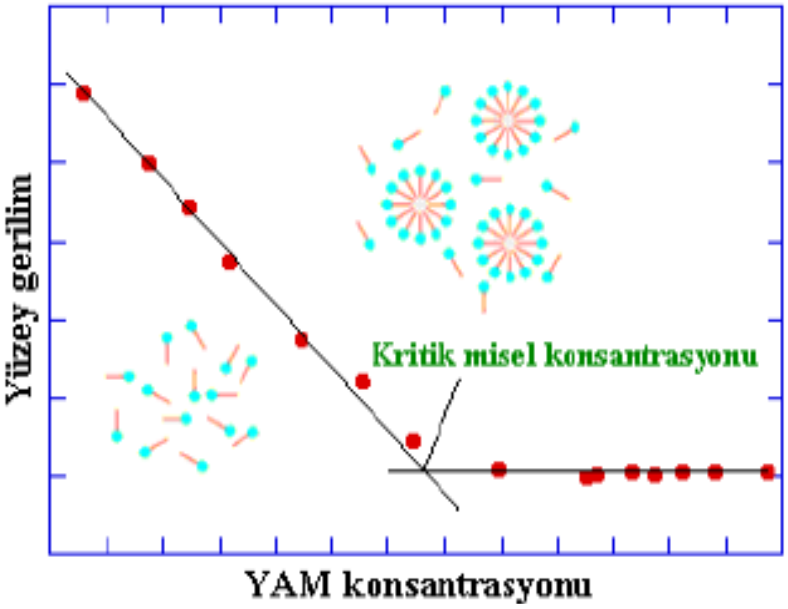
Şekil 2.7. Ters Misel



Şekil 2.8. Farklı Şekillerde Misel Yapılar



Şekil 2.9. İletkenlik ile Kritik Misel Konstransyon Tayini (KMK)



Şekil 2.10. Yüzey Gerilim Değişimi ve Kritik Misel Konstransyon Tayini (KMK)

2.4. Surfaktantların Bulutlanma Noktası (CP)

Noniyonik surfaktantlar suda polioksietilen gruplarındaki eter oksijenlerinin hidratasyonuyla çözünür. Etilenoksit zincirleri ne kadar uzunsa hidratasyon da o kadar fazla dolayısıyla çözünürlük de daha iyidir. Sıcaklıktaki artış eter oksijenlerinin suyun hidrojeniyle yapmış olduğu bağın kırılmasına sebep olur. Böylece noniyonik surfaktantların çözünürlüğü azalarak çözeltide bulanıklık ve faz ayrımı meydana gelir. Bu fazlardan biri surfaktantın büyük miktarının az miktarda suyla karışarak oluşturduğu düşük hacimli faz diğeri ise kritik misel konsantrasyonuna yakın surfaktant içeren sulu fazdır [21]. Sıcaklık artışıyla oldukça büyük çubuk tipi miseller oluşur ve bunun sonucunda da çözeltide bulanıklaşma başlar. Miselce-zengin ve miselce-fakir fazların yoğunluk farklarından dolayı da faz ayrımı gerçekleşir.



Şekil 2.11. Bulutlanma Noktası (CP) Öncesi



Şekil 2.12. Bulutlanma Noktası (CP) Sonrası

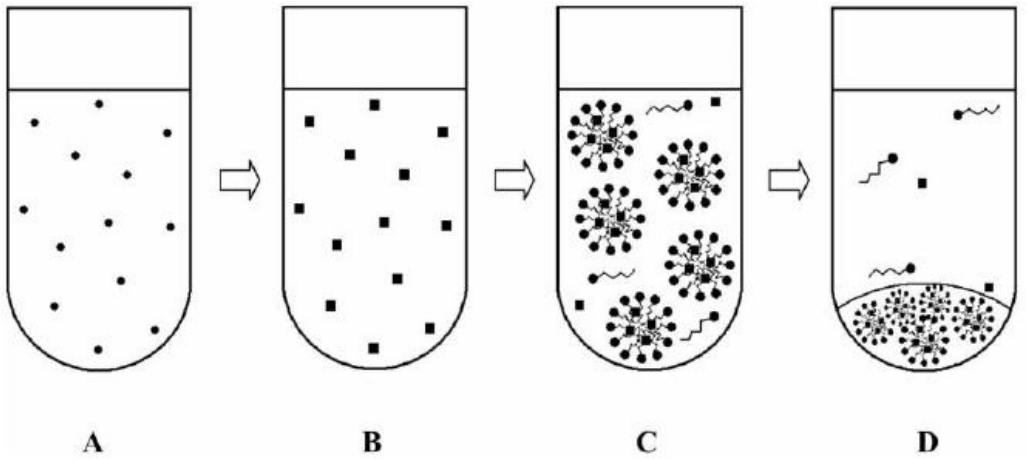
2.5. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) öncelikle metal tayinlerinde toksik etki göstermemesi bakımından etkilidir. Çözücü kullanmadan noniyonik surfaktantın bulutlanma noktası (CP) temel alınarak proses gerçekleştirilir. Noniyonik surfaktantın bulutlanma noktasında (CP) meydana gelen faz ayrımı, metalin ligandla oluşturduğu kompleksi de sulu fazdan ayırıp, surfaktantca zengin fazda biriktirir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) prosesinde esas olan, noniyonik surfaktantın sıcaklık artışına bağlı olarak çözünürlüğünü kaybederek bulutlanmasıdır. Bulutlanma sıcaklığında oluşan faz ayrımında, surfaktantça zengin fazında, metalin ligandla kompleks oluşturarak faz içerisinde kararlı hale gelir. Bu durumda faz ayrımı gerçekleştirildiğinde, surfaktantça zengin fazla metal-ligand kompleksi birlikte ayrılır.

Faz ayrımının daha kısa sürede olması için santrifüj işlemi uygulanmalı ve ardından buz banyosunda bekletilmelidir [22]. Sulu faz dekante edilerek veya şırınga yardımıyla alınır.Okuma işlemi direkt yapılamaz. Alevli absorpsiyon spektrometresinin (FAAS) iyi bir şekilde okuması için, uygun bir çözeltiyle seyreltilir ve örnek hacmi de Alevli absorpsiyon spektrometresi (FAAS) için uygun hale getirilir.

Proseste kullanılan noniyonik surfaktantların toksik olmayan ve doğada biyolojik olarak bozunabilir özellikte olması, prosesin çevre dostu olarak görülmesini ve son yıllarda kullanımının yaygınlaşmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.13. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) İşleminin Temel Basamakları

Yukarıdaki şekilde, (A) Sulu çözeltideki düşük derişimdeki metal iyonları, (B) Ligand reaktif ilavesiyle oluşan metal-ligand kompleksleri, (C) Ortama surfaktant ilave edilmesiyle, metal şelatlarının misel merkezlerinde tutulması, (D) Bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtma ve santrifüj işlemlerinden sonra surfaktantça zengin fazın ayrılmasını göstermektedir. [23]

2.5.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) Uygulama Alanları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi vitaminlerin, hormonların, enzimlerin ve proteinlerin ayrılması ve tayini için biyolojik örneklere, organik kirleticilerin ve metallerin önderiştirilmesi ve tayini için çevresel örneklere uygulanmaktadır [22].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi, özellikle 90'lı yılların sonlarından itibaren eser düzeydeki metal iyonların ayırma ve zenginleştirilmesinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Literatürde bu konu ile oldukça çok sayıda çalışma vardır. Son zamanlarda bulutlanma noktası ekstraskiyonu (CPE) yöntemi; vitaminlerin, hormonların, enzimlerin ve proteinlerin ayrılması ve tayini için biyolojik örneklere, organik kirleticilerin ve metallerin önderiştirilmesi ve tayini için çevresel örneklere uygulanmıştır [24]. Ayrıca bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminin son

zamanlarda uygulanan önemli bir alanı da organik kirleticilerin ayrılması ve tayinidir [25].

2.5.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) Avantajları

1) Bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) metodu uygulandığı çalışmalarda yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır.

2) Klasik sıvı– sıvı ekstraksiyon metodunda yüksek miktarda hacimlerde çalışılırken bulutlanma noktası ekstraksiyon metodunda (CPE) birkaç mililitre surfaktant ilavesi ile çalışılmaktadır.

3) Elde edilen sonuçların güvenilirliği ve ekstraksiyon işleminin maliyetinin düşüklüğü bu yöntemi cazip kılan bir başka faktördür.

4) Atık etanol veya aseton varlığında kolayca parçalanabilen noniyonik surfaktant kullanımı,zenginleştirilme yapılacak maddeyi ekstraksiyon sonucu tek başına elde ettiği gözlemlenmiştir.

5) İşlemin uygulanışı kolay ve basittir.

6) Bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) metodu ile elde edilen fazlarda tespit yapabilmek için birçok spektroskopik metodun kullanılabildiği görülmüştür.

7) Organik yapıların ayrılması ve tayini için klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna bir alternatif olmaktadır.

8) Küçük örneklerle düşük konsantrasyonlarda doğrudan analize izin vermektedir.

9) Yöntem uygulanırken harcanan zamanın azdır.

10) İşlemin uygulanışı esnasında sistem için yapılan en büyük harcamanın ısıtma anında gerçekleşen enerji sarfiyatıdır [20].

2.5.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE) Dezavantajları

1) Yapılacak olan çalışmada en uygun şartlar geniş kapsamlı olarak araştırılmadan bir işlem uygulamasına gidilecek olursa verim olarak istenilen başarı sağlanamayabilir. Çünkü bu metod birçok 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 ekstraksiyon verimi üzerinde olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle ayrılacak yapı için uygun surfaktant seçimi esnasında bulutlanma noktası değeri göz önünde bulundurulmalı ve muhtemel verim kayıplarını engelleme adına düşük bulutlanma noktası (CP) değerine sahip olan yüzey aktif maddeler kullanılmalıdır [17]. Polioksi etilen zincir uzunluğundan dolayı daha kısa zincirli yapılar seçilmelidir veya uygun karışımlar kullanılarak bulutlanma noktası (CP) değeri oda sıcaklığı seviyesine çekilerek santrifüj sonrası olası verim kayıplarının önüne geçilebilir [20].

3) Yüksek sıcaklık değerlerine ulaşılması en iyi şartlar için gerekli olursa bu gibi durumlarda ligandlar için dayanıklılık sorunu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda değişik ligandlar için geniş tabanlı araştırma yapmak gerekebilmektedir [20].

4) Bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) metodunda faz ayırımının ardından viskozitesi yüksek olan surfaktantça zengin fazın ölçümü başka bir sorun oluşturmaktadır. Ancak bu sorun değişik çözücü sistemleri ile ya da mikro dalga çözücü sistemleri ile çözüme kavuşturulmaktadır [20].

2.5.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunu (CPE) Etkileyen Faktörler

2.5.4.1. Ortam pH'ının Etkisi

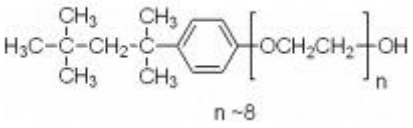
CPE metodunda hem metalin ligand ile kompleksleşme dengesi hem de oluşan kompleksin surfaktant (miselar) faza geçişi ortam pH' ına doğrudan bağlıdır. Etkin bir ekstraksiyon için metal-ligand kompleksinin oluşacağı en uygun pH değerinde çalışılması son derece önemlidir.

2.5.4.2. Ligand Seçimi

Ligand yapıları hidrofobik olmalı, hızlı ve kararlı şelat biçiminde kompleks yapılar oluşturmalıdırlar [20]. Etkili bir ayırma işlemi için çeşitli alanlarda çok değişik ligandlar kullanılmıştır [20], [16], [26], [27]. Uygulamalarda genellikle karbamatlar, piridazoller, kinolinler ve naftol türevleri kullanılmıştır. Bu molekül yapıları kendilerine çok geniş uygulama alanları bulmuş ve genellikle tercih edilen bileşikler olmuşlardır [16]. Bulutlanma noktası ekstraksiyon (CPE) metodunda ayrılmak istenilen madde türüne bağlı olarak en uygun ligandın seçilmesi gerekmektedir. Bilindiği gibi her ligandın kendine özgü karakteristik özelliği bulunmaktadır. Ligandların hedef maddeye etkisi; ortam pH değerine, madde türüne, ortam sıcaklığına, kendisi ile ayrımı yapılacak olan maddenin konsantrasyon oranına ([Mn+]/[L] veya [L]/[Mn+]) bağlı olarak değişebilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodundan yüksek verim elde edilebilmesi için titiz bir çalışma sonucu işlemde kullanılacak ligand seçilmelidir.

2.5.4.3. Surfaktant Derişiminin Etkisi

Surfaktant konsantrasyonu bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodunu etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Yapılacak ayırma işlemleri için en verimli surfaktant konsantrasyonu dar bir aralıkta gözlemlenir. Eğer surfaktant konsantrasyonu olması gerekenin altında olursa, misel oluşumu yeterince gerçekleşmez ve elde edilecek verim değeri düşer. Şayet, surfaktant konsantrasyonu fazla tutulursa, bu sefer yüzey aktif maddece zengin fazın hacmi artacağı için zenginleştirme faktöründe azalma olur [26]. Bu nedenle, uygun surfaktant konsantrasyonu seçiminde, geniş konsantrasyon aralığı içerisinde denemeler yapılmalıdır. Optimum ligand konsantrasyonu tespit edilmelidir. Bu tez çalışmasında, noniyonik surfaktant olarak, Triton X-114 kullanılmıştır.



Şekil 2.14. Triton X-114 Surfaktant Molekül Yapısı

BÖLÜM 3

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bakır (Cu) Stok Çözeltisi : Fluka (1000 mg/L)

Kadmiyum (Cd) Stok Çözeltisi : Fluka (1000 mg/L)

Kurşun (Pb) Stok Çözeltisi : Fluka (1000 mg/L)

Mangan (Mn) Stok Çözeltisi : Fluka (1000 mg/L)

Nikel (Ni) Stok Çözeltisi : Fluka (1000 mg/L)

Triton X-114 (TX-114) : Sigma – Aldrich

Amonyum Pirolidin Ditiyo Karbamat (APDK) : Sigma – Aldrich

Piridilazo Naftol (PAN) : Sigma – Aldrich

Sodyum Ditiyo Karbama Trihidrat (SDEK) : Sigma – Aldrich

Piridilazo Resorkinol (PAR) : Sigma – Aldrich

Tiazolilazo Naftol (TAN) : Sigma – Aldrich

HCl: Sigma – Aldrich

NH_4OH : Sigma – Aldrich

HNO_3 : Sigma – Aldrich

Metanol: Merck

Etanol: Merck

3.2. Kullanılan Cihazlar

pH Metre : WTW pH 330i

Ultra Saf Su Cihazı : ELGA Classic UV MK2

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometre (FAAS) : Perkin Elmer Analyst 800

Etüv : Elektro Mag M5040P Hot Air Stalize Laboratory Oven

Tartı : Gec Avery Model VA304-11AZM13AAE (200 g – 0.0001 g hassasiyetli)

Santrifüj : Gyrozen 416 Low Speed Centrifuge

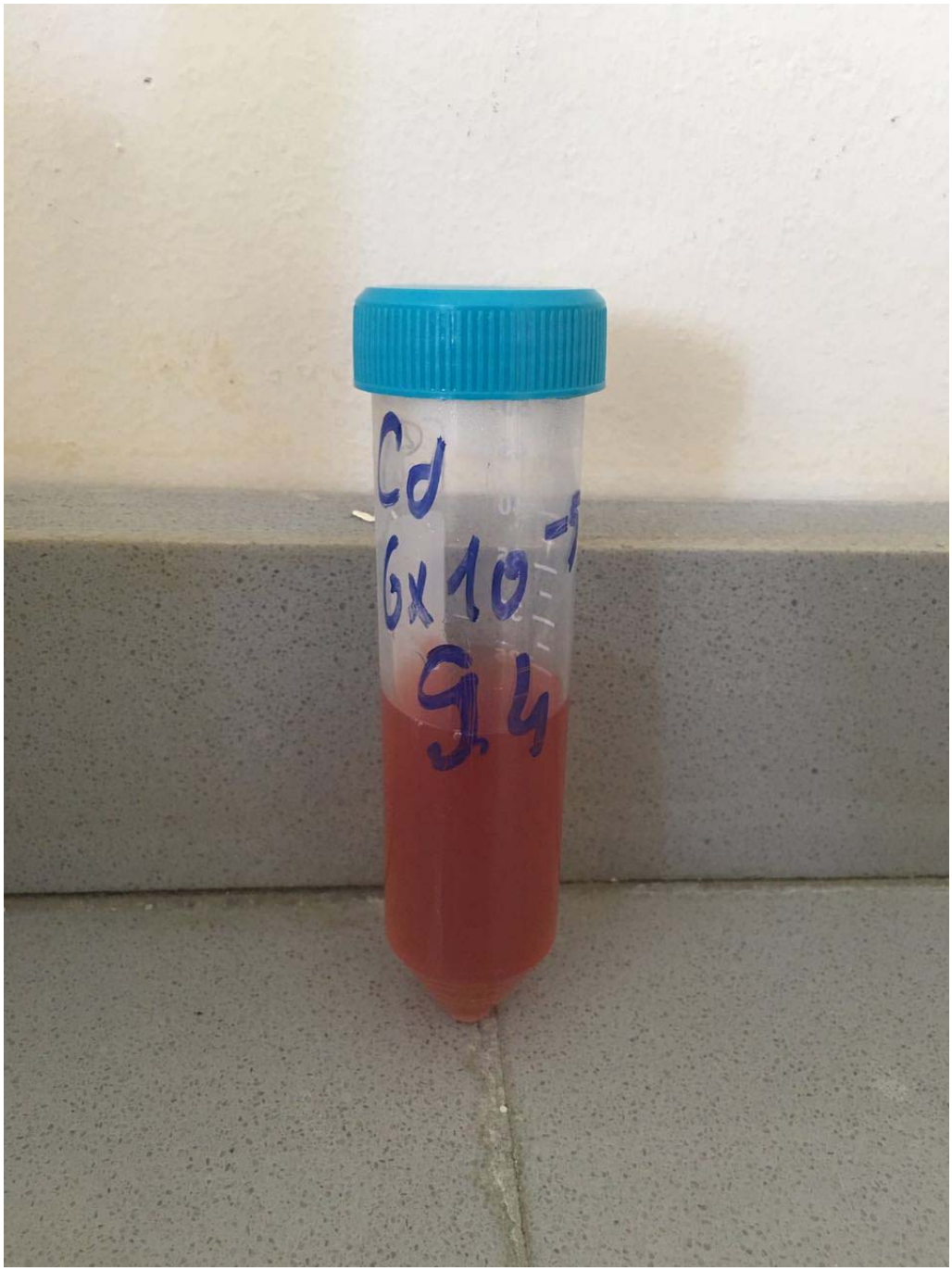
Su Banyosu : Wise Circu Circulation Water Bath

3.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksyonu (CPE) Metoduyla Deneyin Yapılışı

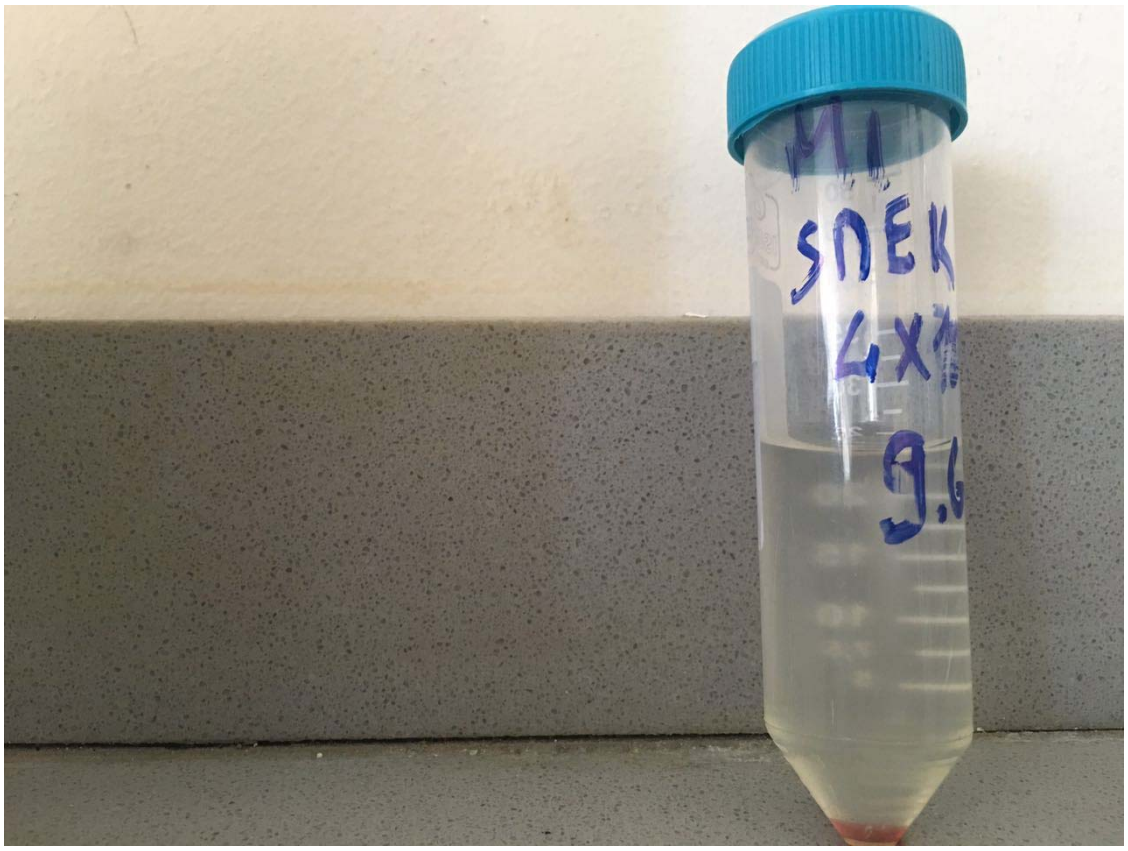
Bulutlanma noktası ekstraksiyonunun (CPE) işleminin ilk basamağında metallerin, ligandların ve surfaktantımızın stok çözeltileri hazırlandı.

Çözelti hacmimiz 25 ml' de sabit tutuldu. Bu çözelti içerisine belirlediğimiz konsantrasyonda stok çözeltilerden surfaktant, ligand ve metal çözeltileri sabit tutulmak koşuluyla ilave edilerek çözelti hacmimiz 25 ml'ye tamamlandı. Dah sonra ortam pH'ı belirlediğimiz değere getirildikten sonra su banyosunda 15 dakika ve 50 ºC'de bekletildi.

Bulutlanma noktası (CP) görüldükten (Şekil 3.1.) sonra santrifüjde 4000 rpm ve 15 dakika santrifüjlendikten sonra fazlar ayrılır (Şekil 3.2.).

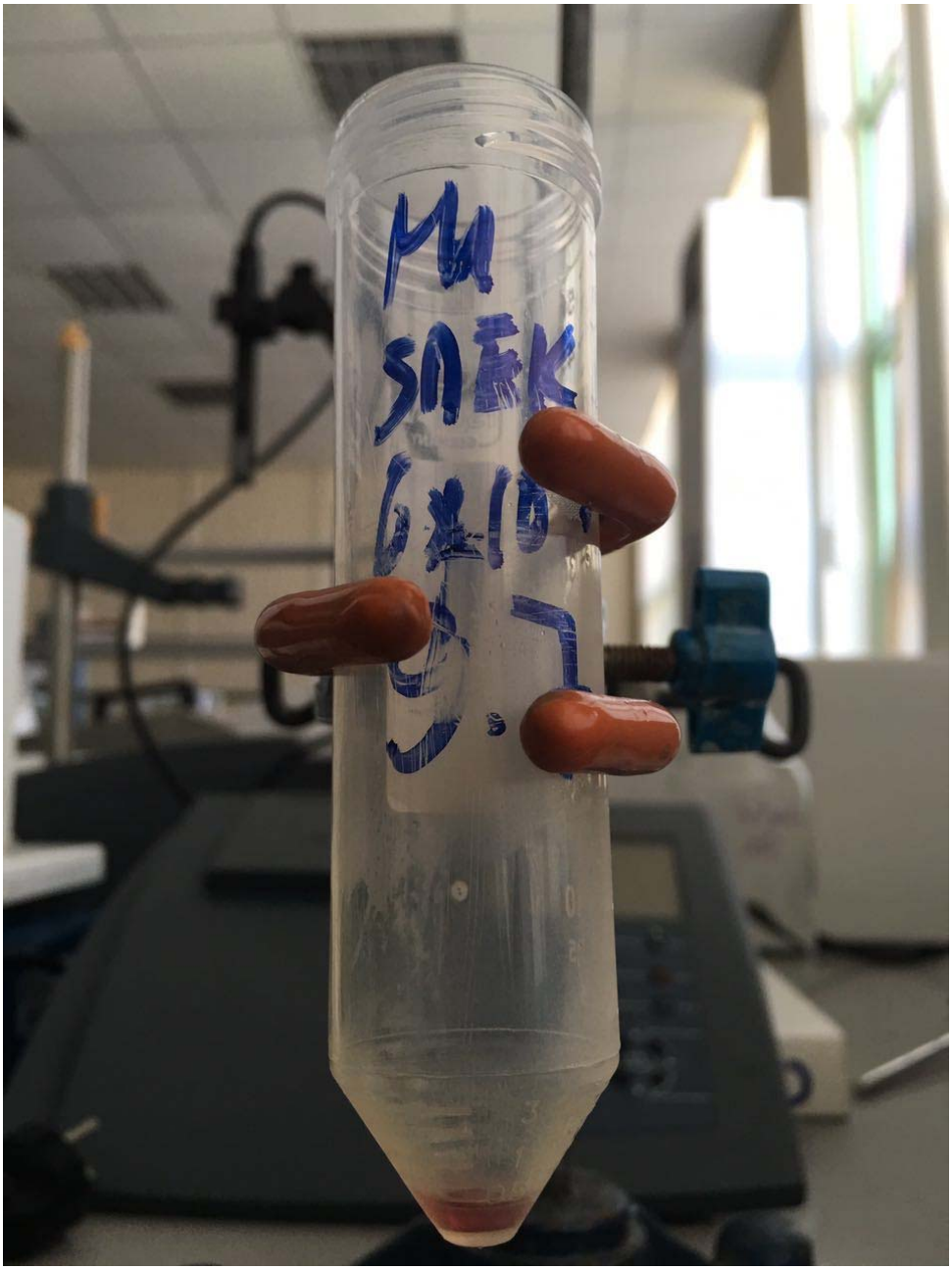


Şekil 3.1. Numune Bulutlanma Noktası (CP)



Şekil 3.2. Santrifüj İşlemi Sonrası Numune

Faz ayrımını kolaylaştırmak için çözeltiler 15 dakika boyunca buz banyosunda bekletilir. Soğukta surfaktantların viskozitesi artacağından sulu faz ile surfaktantça zengin fazın ayrılması daha kolay olur. Surfaktantça zengin faz ile sulu faz ayrılması şırınga yardımıyla gerçekleştirildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Numunenin Faz Ayrımı

Surfaktantça zengin fazın viskozitesi azaltmak ve alevli atomik absorpsiyon sprektrometre (FAAS) cihazı için yeterli hacimde örnek olması için metanolde çözünmüş 1 M HNO3 ile içerisinde sadece ölçüm yapılacak metal iyonlarının kalması için çözelti hacmi 5 ml olana kadar seyreltilir ve okuma gerçekleştirilir. Aynı zamanda 25 ml' lik çözeltideki maddeler 5 ml çözelti içerisinde toplanarak 5 katı zenginleştirme gerçekleştirilmiş olur.

BÖLÜM 4

4. DENEYLER VE BULGULAR

4.1. Metaller İçin Uygun Ligand Seçimi

5 metal için pH aralığı 2-10 arasında değiştirilerek her bir ligandın konsantrasyonu $2x10^{-5}$ mol/L olarak sabit tutulmuştur. Her bir ligand için okunan absorbans değerlerine göre en yüksek absorbans değerini veren ligand ve pH değeri o metal için optimum değer olarak belirlenmiştir. Elden edilen değerler Tablo 4.1., 4.2., 4.3., 4.4., ve 4.5.' te verilmiştir.

Tablo 4.1. Bakır (Cu) metali için 2-10 pH aralığındaki absorbans değerleri

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
APDK	2.47	0.071	0.005	0.106
APDK	3.9	0.076	0.059	1.091
APDK	6.0	0.260	0.159	0.854
APDK	7.8	0.387	0.118	0.426
APDK	9.6	0.208	0.091	0.516
PAN	2.3	0.029	0.057	2.711
PAN	4.0	0.036	0.009	0.344
PAN	5.9	0.039	0.044	1.571
PAN	8.2	0.204	0.357	2.458
PAN	9.7	0.185	0.310	2.145
TAN	2.6	0.016	0.021	1.790
TAN	3.9	0.069	0.043	0.875
TAN	6.1	0.225	0.076	0.477
TAN	8.1	0.301	0.040	0660
TAN	9.2	0.261	0.147	0.787
SDEK	1.8	0.031	0.013	0.559
SDEK	3.8	0.047	0.021	0.630
SDEK	5.8	0.082	0.029	0.493
SDEK	7.9	0.330	0.022	0.295
SDEK	10.1	0.086	0.086	0.236
PAR	2.5	0,009	0.018	2.712
PAR	3.9	0,016	0.007	0.607
PAR	5.9	0,024	0.009	0.498
PAR	8.3	0,017	0.023	1.845
PAR	9.9	0,008	0.001	0.237

Tablo 4.2. Kadmiyum (Cd) metali için 2-10 pH aralığındaki absorbans değerleri

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
APDK	2.1	0.102	0.0016	1.60
APDK	3.9	0.096	0.0001	0.11
APDK	6.0	0.105	0.0013	1.20
APDK	8.1	0.141	0.0013	0.94
APDK	9.7	0.786	0.0037	0.48
SDEK	2.0	0.092	0.0015	1.67
SDEK	4.0	0.095	0.0006	0.62
SDEK	5.9	0.093	0.0007	0.80
SDEK	8.1	0.103	0.0003	0.26
SDEK	9.9	0.707	0.0015	0.21
PAR	1.9	0.096	0.0011	1.19
PAR	4.0	0.094	0.0007	0.74
PAR	6.1	0.183	0.0003	0.17
PAR	8.0	0.198	0.0015	0.76
PAR	10.0	0.190	0.0030	1.59
TAN	2.1	0.101	0.0005	0.46
TAN	3.9	0.109	0.0014	1.25
TAN	6.0	0.267	0.0015	0.55
TAN	7.9	0.790	0.0010	0.12
TAN	9.7	0.740	0.0015	0.21
PAN	2.0	0.088	0.0005	0.53
PAN	3.8	0.093	0.0004	0.42
PAN	5.9	0.137	0.0013	0.94
PAN	8.0	0.713	0.0021	0.29
PAN	9.5	0.919	0.0008	0.08

Tablo 4.3. Kurşun (Pb) metali için 2-10 pH aralığındaki absorbans değerleri

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
TAN	2	0.025	0.0003	1.10
TAN	3.9	0.019	0.0003	1.53
TAN	6.0	0.035	0.0002	0.63
TAN	8.1	0.035	0.0002	0.22
TAN	9.2	0.108	0.0000	0.03
PAN	2.16	0.032	0.0000	0.06
PAN	4.0	0.030	0.0004	1.3
PAN	6.0	0.057	0.0009	1.58
PAN	7.9	0.067	0.0000	0.04
PAN	9.1	0.087	0.0011	1.26
PAR	2.1	0.033	0.0005	1.61
PAR	4.1	0.033	0.0004	1.15
PAR	6.0	0.038	0.0006	1.64
PAR	7.9	0.042	0.0002	0.38
PAR	9.36	0.037	0.0004	0.96
APDK	2.1	0.034	0.0003	0.95
APDK	4.0	0.035	0.0004	1.30
APDK	6.1	0.047	0.0001	0.27
APDK	7.9	0.080	0.0001	0.17
APDK	9.3	0.067	0.0004	0.61
SDEK	2.1	0.037	0.0003	0.78
SDEK	4.1	0.038	0.0005	1.43
SDEK	5.9	0.044	0.0001	0.29
SDEK	8.2	0.096	0.0006	0.58
SDEK	9.4	0.121	0.0012	1.01

Tablo 4.4. Mangan (Mn) metali için 2-10 pH aralığındaki absorbans değerleri

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
APDK	2.0	0,015	0.0002	1.04
APDK	4.1	0,015	0	0.069
APDK	5.9	0,011	0.0001	0.70
APDK	8.0	0,034	0.0005	1.35
APDK	9.8	0,506	0.0100	1.98
SDEK	2.1	0,004	0.0001	0.50
SDEK	3.9	0,008	0.0002	1.98
SDEK	6.1	0,005	0.0001	1.36
SDEK	7.86	0,004	0.0004	8.69
SDEK	9.9	0,747	0.0319	4.27
PAR	2.1	0,010	0	0.40
PAR	4.0	0,010	0.001	1.00
PAR	6.1	0,014	0.0002	1.45
PAR	8.1	0,023	0.0007	3.07
PAR	9.8	0,368	0.0061	1.65
TAN	1.7	0,009	0	0.09
TAN	3.9	0,008	0	0.43
TAN	6.0	0,008	0.0002	2.40
TAN	8.0	0,066	0.0009	1.34
TAN	9.9	0,461	0.172	3.74
PAN	1.9	0,014	0.0017	12.64
PAN	3.8	0,018	0.001	0.506
PAN	5.7	0,016	0.004	2.700
PAN	7.0	0,016	0.004	2.912
PAN	7.9	0,107	0.008	0.634
PAN	9.0	0,437	0.041	0.815
PAN	9.6	0,573	0.179	2.748

Tablo 4.5. Nikel (Ni) metali için 2-10 pH aralığındaki absorbans değerleri

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
APDK	2.3	0,057	0.102	5.347
APDK	4.0	0,060	0.069	3.424
APDK	5.8	0,067	0.041	1.825
APDK	8.1	0,072	0.038	1.603
APDK	9.6	0,136	0.221	4.932
SDEK	2.2	0,077	0.007	0.287
SDEK	4.0	0,081	0.067	2.498
SDEK	5.8	0,069	0.062	2.719
SDEK	8.1	0,081	0.005	0.197
SDEK	9.7	0,195	0.068	1.069
SDEK	9.9	0,204	0.010	0.153
TAN	2.0	0,058	0.041	2.145
TAN	4.1	0,143	0.070	1.487
TAN	6.0	0,153	0.023	0.457
TAN	8.2	0,181	0.050	0.850
TAN	9.6	0,219	0.098	1.361
PAN	2.3	0,062	0.047	2.281
PAN	3.9	0,188	0.058	0.939
PAN	5.8	0,208	0.013	0.197
PAN	8.1	0,213	0.003	0.039
PAN	9.6	0,226	0.070	0.946
PAR	2.2	0,055	0.020	1.086
PAR	3.8	0,087	0.046	1.609
PAR	6.0	0,067	0.060	2.671
PAR	8.1	0,061	0.014	0.672
PAR	9.7	0,080	0.020	0.750

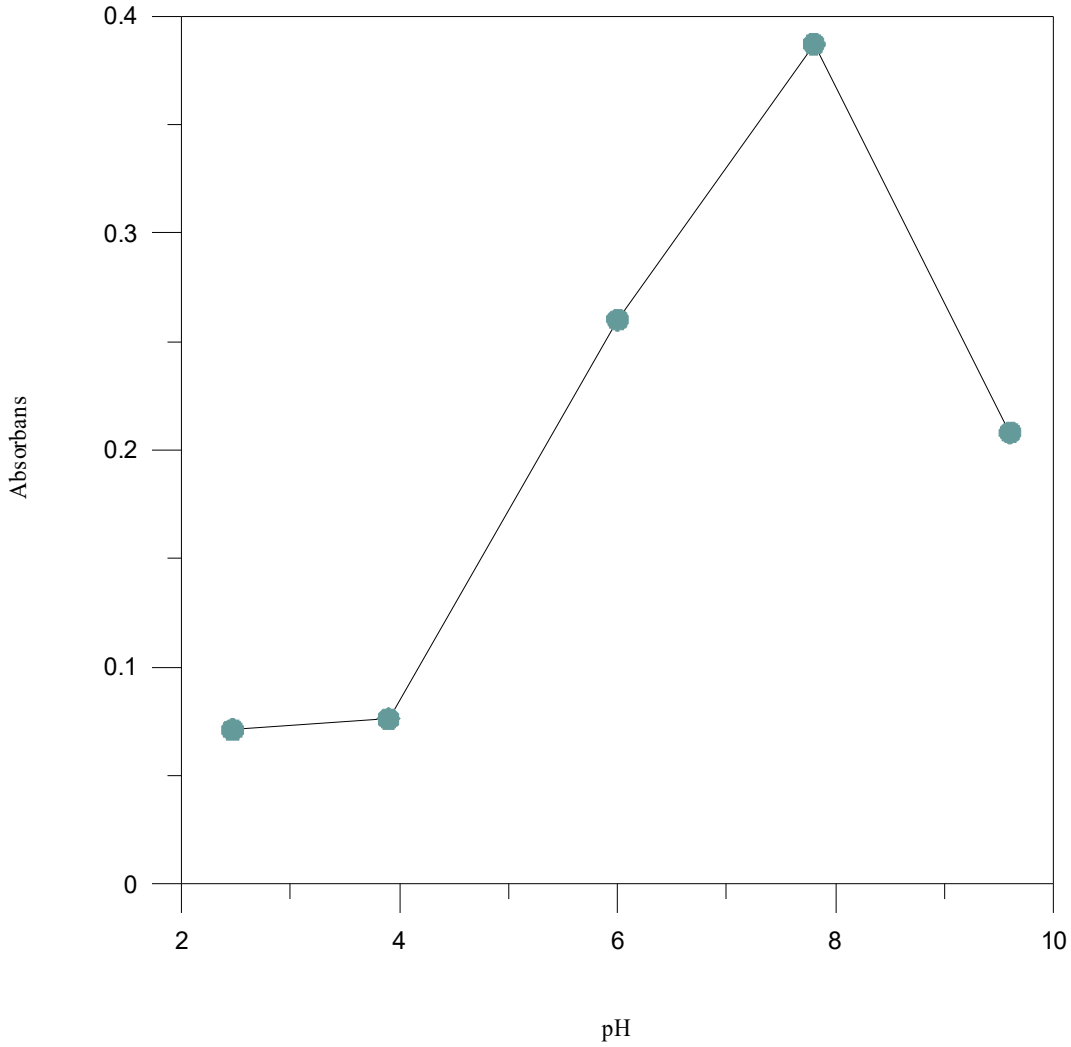
4.2. Metaller İçin Optimum Şartlarda pH Aralığı Belirleme

4.2.1. Bakır (Cu) Metali İçin pH Etkisi

Bakır (Cu) metali için uygun pH değeri belirlenirken ligandımız amonyum pirolidin ditiyo karbamatın (APDK) konsantrasyonu $2x10^{-5}$ mol/L, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve bakır (Cu) metali kosanstrasyonu 5 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. En yüksek absorsans değerini veren pH değeri optimum koşul olarak kabul edilmiştir. Elden edilen değerler Tablo 4.6.' da, değerler göre çizilen grafik Şekil 4.1.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Ortam pH'ının Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
APDK	2.47	0.071	0.005	0.106
APDK	3.9	0.076	0.059	1.091
APDK	6.0	0.260	0.159	0.854
APDK	7.8	0.387	0.118	0.426
APDK	9.6	0.208	0.091	0.516



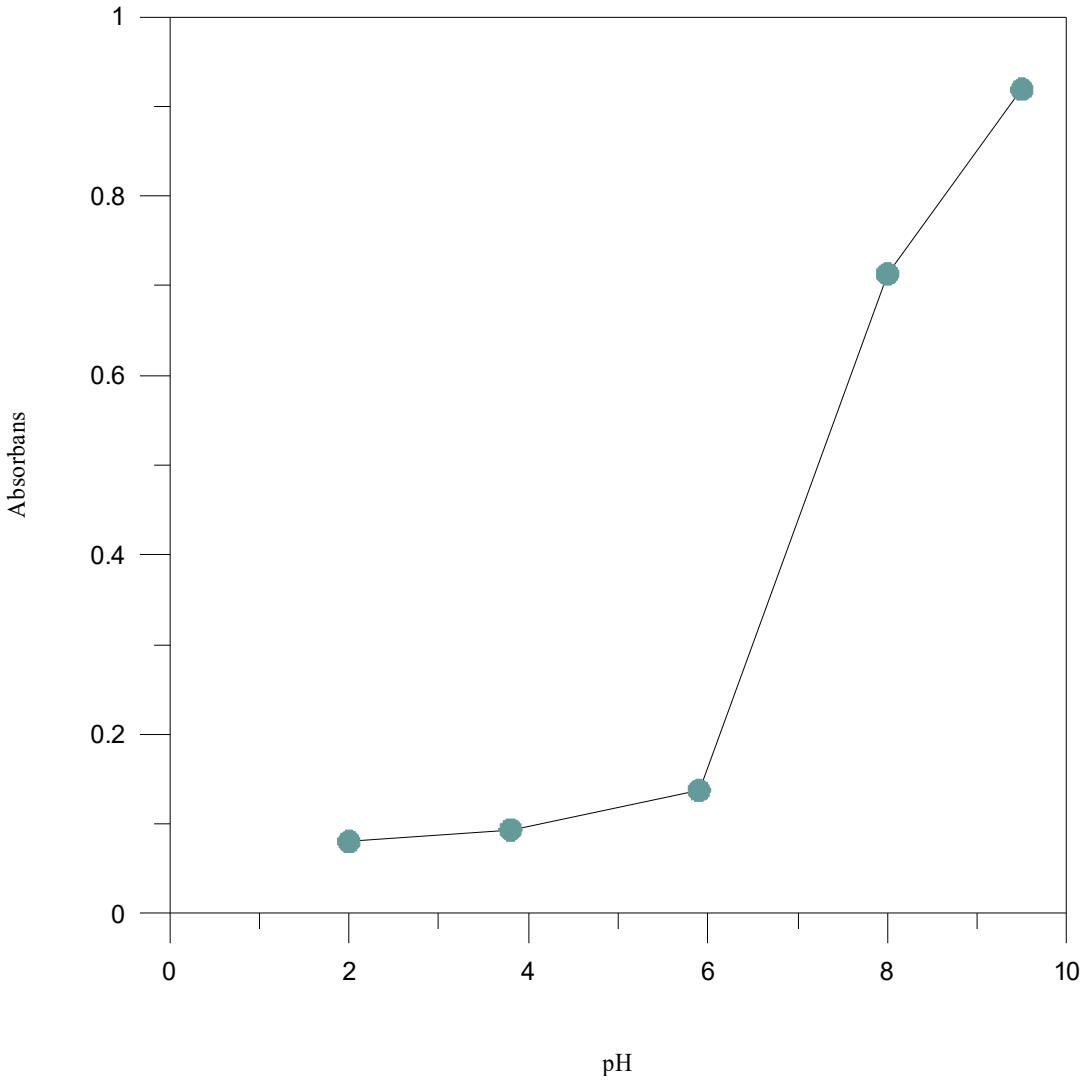
Şekil 4.1. Ortam pH'ının Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna (CPE) etkisi

4.2.2. Kadmiyum (Cd) Metali İçin pH Etkisi

Kadmiyum (Cd) metali için uygun pH değeri belirlenirken ligandımız amonyum piridilazo naftol (PAN) konsantrasyonu $2x10^{-5}$ mol/L, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve kadmiyum (Cd) metali kosanstrasyonu 5 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. En yüksek absorsans değerini veren pH değeri optimum koşul olarak kabul edilmiştir. Elden edilen değerler Tablo 4.7.' de, değerler göre çizilen grafik Şekil 4.2.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. Ortam pH'ının Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
PAN	2.0	0.088	0.0005	0.53
PAN	3.8	0.093	0.0004	0.42
PAN	5.9	0.137	0.0013	0.94
PAN	8.0	0.713	0.0021	0.29
PAN	9.5	0.919	0.0008	0.08



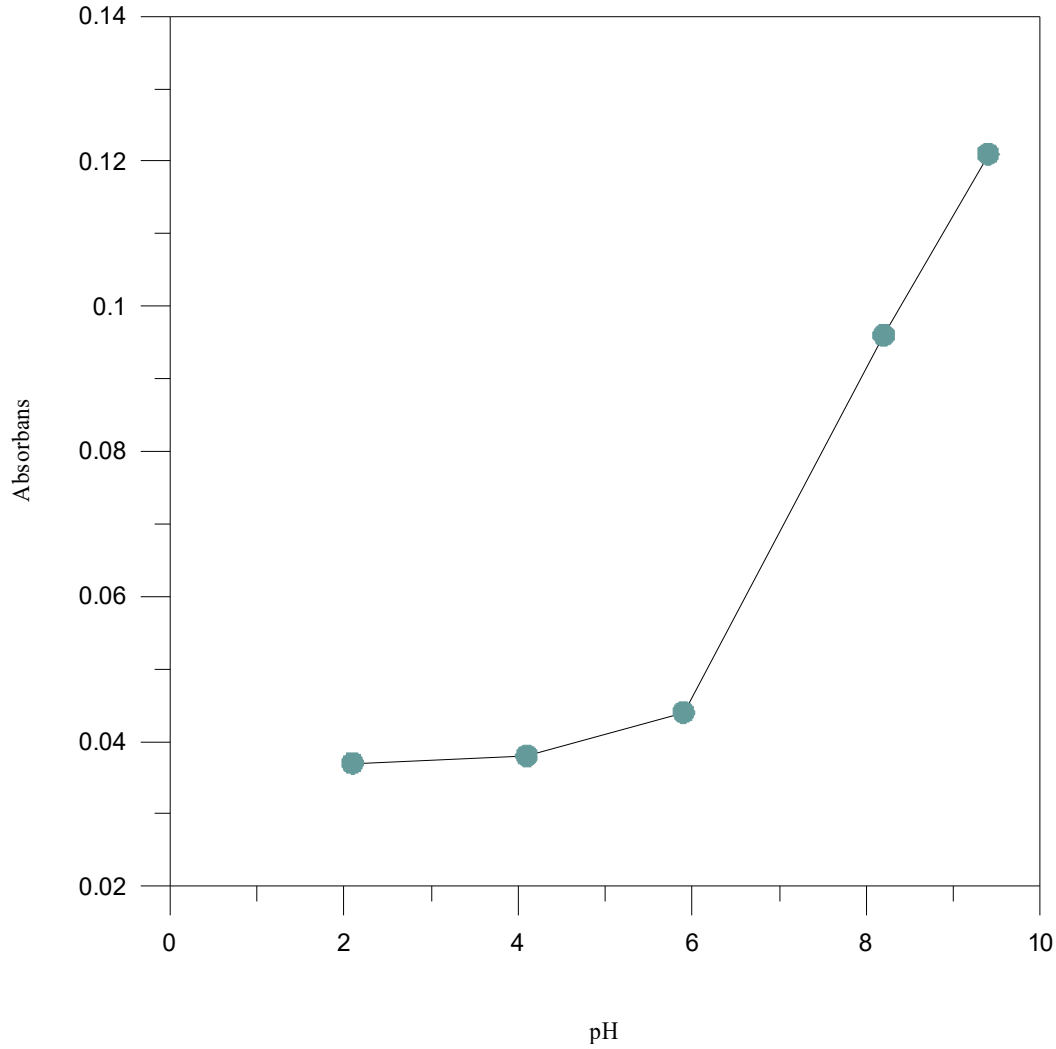
Şekil 4.2. Ortam pH'ının Kadmiyum(Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

4.2.3. Kurşun (Pb) Metali İçin pH Etkisi

Kurşun (Pb) metali için uygun pH değeri belirlenirken ligandımız sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK) konsantrasyonu $2x10^{-5}$ mol/L, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve kurşun (Pb) metali kosanstrasyonu 15 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. En yüksek absorsans değerini veren pH değeri optimum koşul olarak kabul edilmiştir. Elden edilen değerler Tablo 4.8.' de, değerler göre çizilen grafik Şekil 4.3.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.8. Ortam pH'ının Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
SDEK	2.1	0.037	0.0003	0.78
SDEK	4.1	0.038	0.0005	1.43
SDEK	5.9	0.044	0.0001	0.29
SDEK	8.2	0.096	0.0006	0.58
SDEK	9.4	0.121	0.0012	1.01



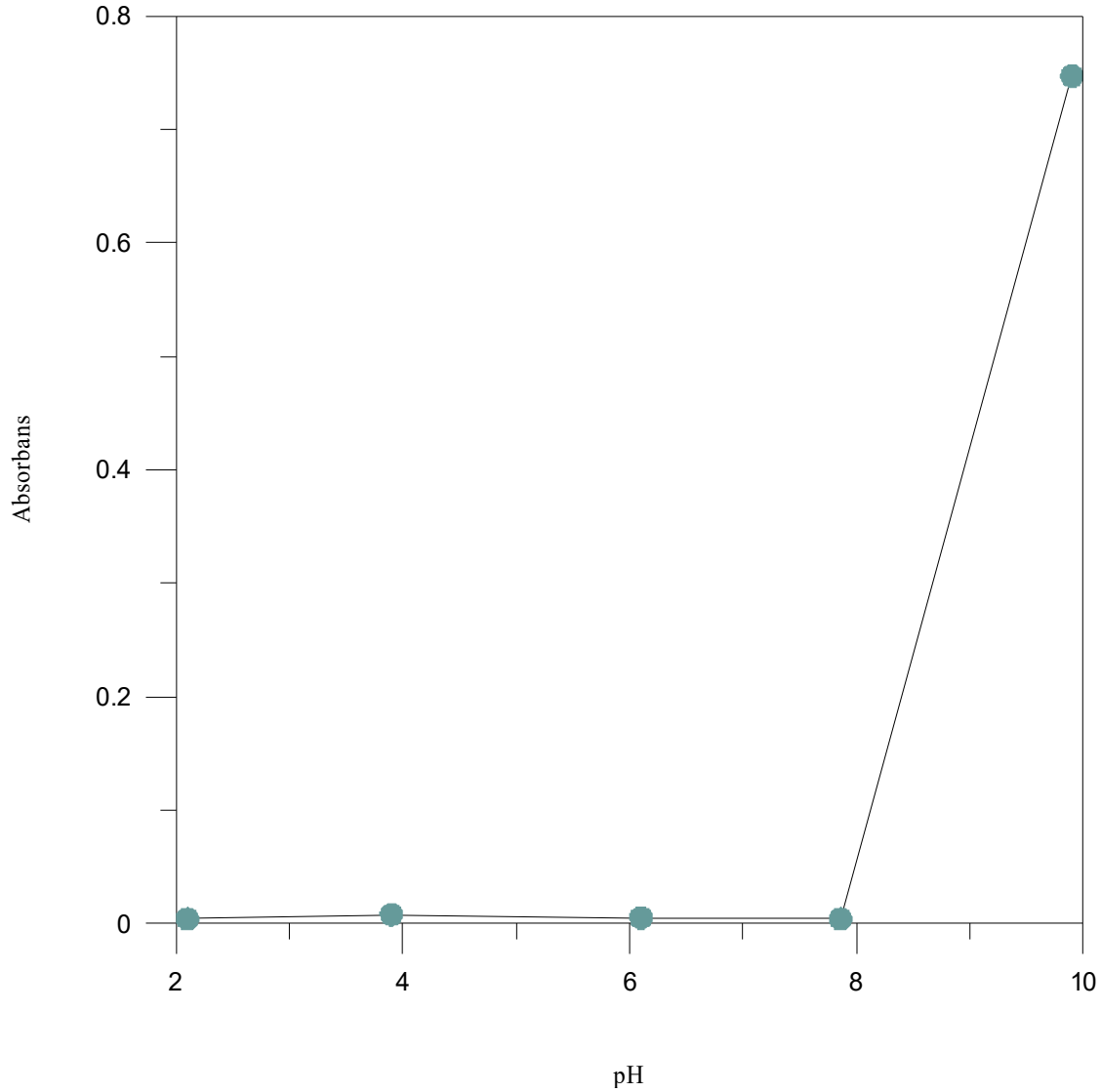
Şekil 4.3. Ortam pH'ının Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

4.2.4. Mangan (Mn) Metali İçin pH Etkisi

Mangan (Mn) metali için uygun pH değeri belirlenirken ligandımız sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK) konsantrasyonu $2x10^{-5}$ mol/L, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve mangan (Mn) metali kosanstrasyonu 5 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. En yüksek absorsans değerini veren pH değeri optimum koşul olarak kabul edilmiştir. Elden edilen değerler Tablo 4.9.' da, değerler göre çizilen grafik Şekil 4.4.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.9. Ortam pH'ının Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
SDEK	2.1	0,004	0.0001	0.50
SDEK	3.9	0,008	0.0002	1.98
SDEK	6.1	0,005	0.0001	1.36
SDEK	7.86	0,004	0.0004	8.69
SDEK	9.9	0,747	0.0319	4.27



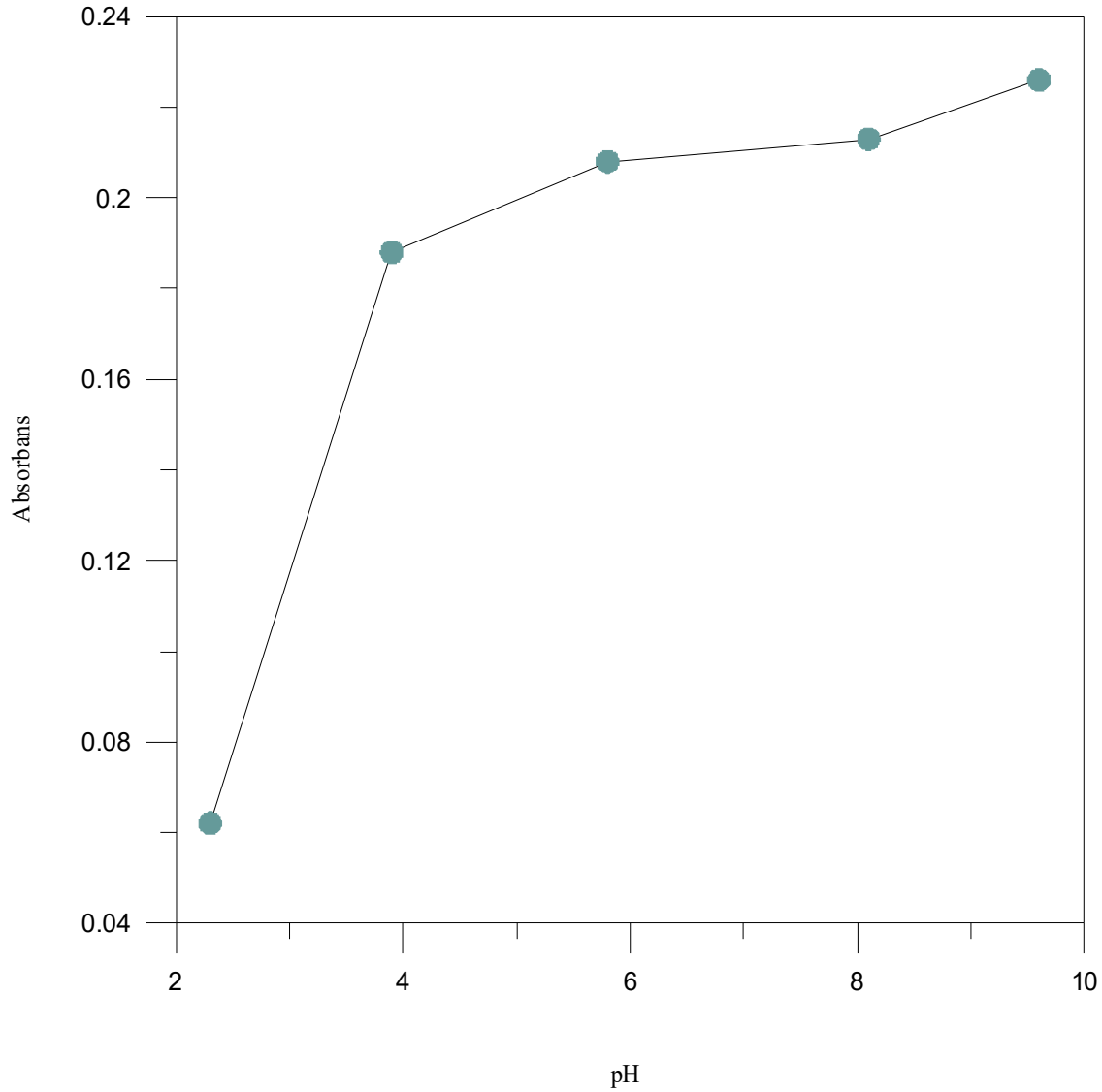
Şekil 4.4. Ortam pH'ının Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

4.2.5. Nikel (Ni) Metali İçin pH Etkisi

Nikel (Ni) metali için uygun pH değeri belirlenirken ligandımız amonyum piridilazo naftol (PAN) konsantrasyonu $2x10^{-5}$ mol/L, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve mangan (Mn) metali kosanstrasyonu 5 ppm olacak şekilde sabit tutulmuştur. En yüksek absorsans değerini veren pH değeri optimum koşul olarak kabul edilmiştir. Elden edilen değerler Tablo 4.10.' da, değerler göre çizilen grafik Şekil 4.5.' de gösterilmiştir.

Tablo 4.10. Ortam pH'ının Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

Ligand	pH	Absorbans	SD	RSD
PAN	2.3	0,062	0.047	2.281
PAN	3.9	0,188	0.058	0.939
PAN	5.8	0,208	0.013	0.197
PAN	8.1	0,213	0.003	0.039
PAN	9.6	0,226	0.070	0.946



Şekil 4.5. Ortam pH'ının Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstraksiyonuna etkisi

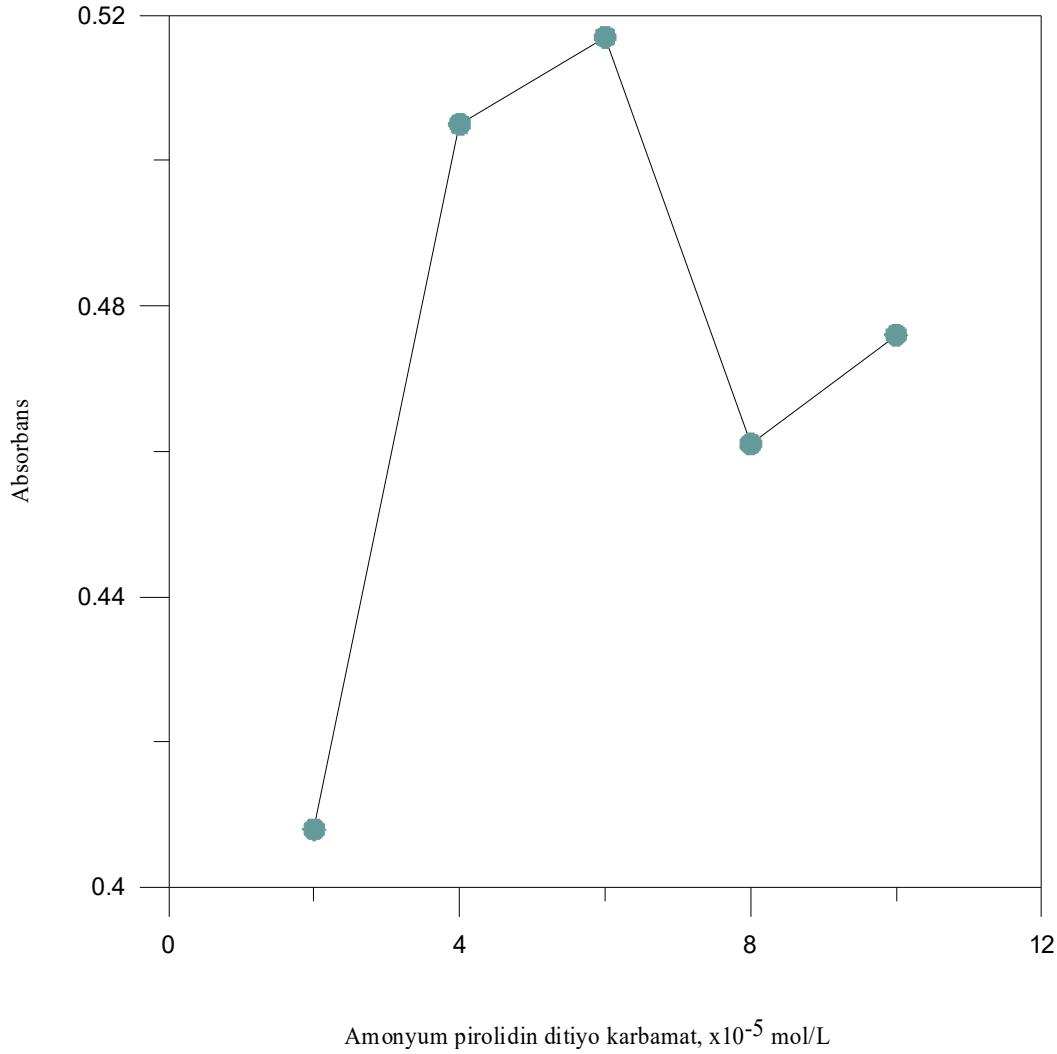
4.3. Metaller İçin Optimum Şartlarda Ligand Konsantrasyonu Belirleme

4.3.1. Bakır (Cu) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi

Bakır (Cu) metali için ligand olarak amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDK) kullanılmıştır. Bakır (Cu) 5 ppm, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve pH ~ 8' de sabit tutulup en uygun ligand konsatrasyonu tespit edilmiştir. Tablo ve grafik incelendiğinde en yüksek absorbans $6x10^{-5}$ mol/L konsantrasyonunda elde edildiği görülmüştür. Elde edilen değerler Tablo 4.11.' de, tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.6.' da gösterilmiştir.

Tablo 4.11. Ligand konsantrasyonun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

Ligand (APDK-mol/L)	Absorbans	SD	RSD
$2x10^{-5}$	0,408	0,0031	0,76
$4x10^{-5}$	0,505	0,0045	0,90
$6x10^{-5}$	0,517	0,0008	0,16
$8x10^{-5}$	0,461	0,0083	1,81
$1x10^{-4}$	0,476	0,0009	020



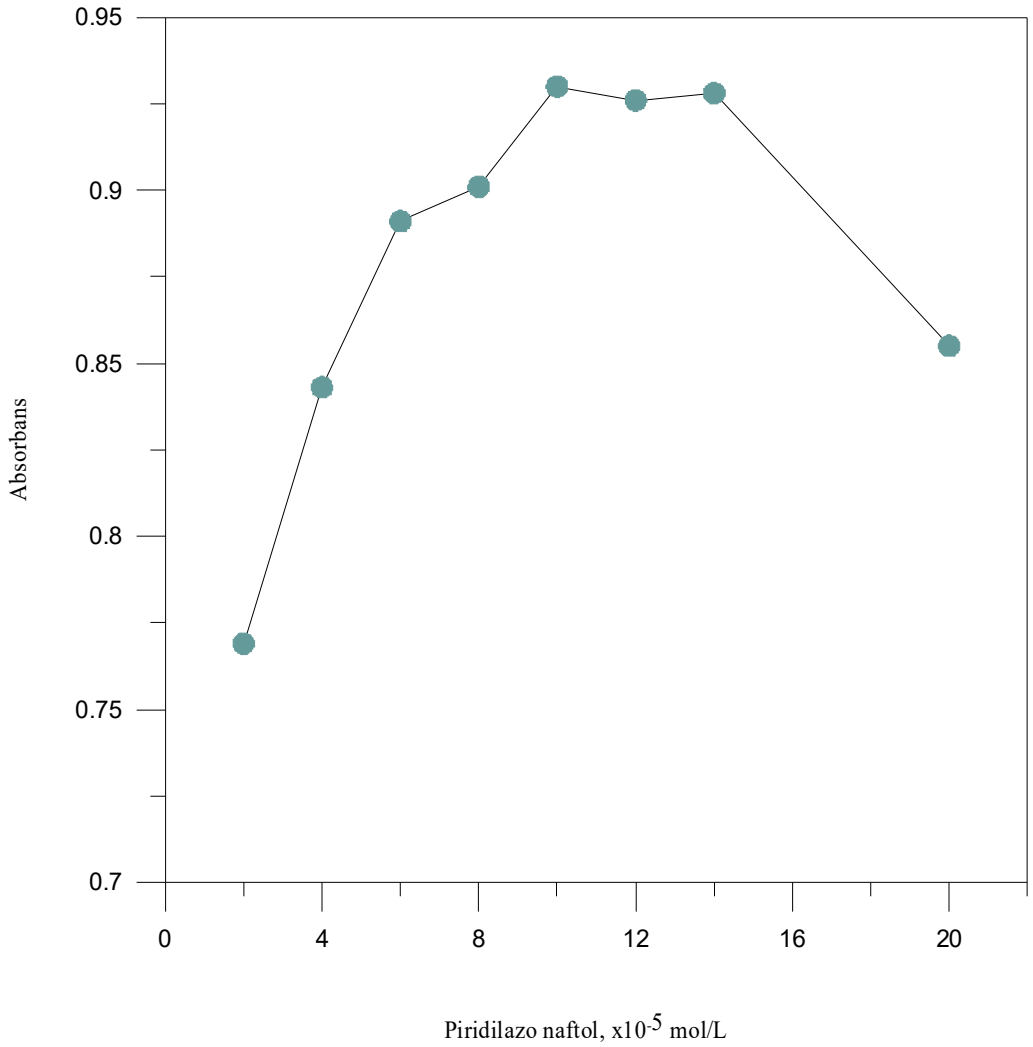
Şekil 4.6. Ligand konsantrasyonun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.3.2. Kadmiyum (Cd) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi

Kadmiyum (Cd) metali için ligand olarak amonyum piridilazo naftol (PAN) kullanılmıştır. Kadmiyum (Cd) 5 ppm, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve pH ~ 9 – 9.5' da sabit tutulup en uygun ligand konsatrasyonu tespit edilmiştir. Tablo ve grafik incelendiğinde en yüksek absorbans $1x10^{-4}$ mol/L konsantrasyonunda elde ediliği görülmüştür. Elde edilen değerler Tablo 4.12.' de, tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.7.' da gösterilmiştir.

Tablo 4.12. Ligand konsantrasyonun Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

Ligand (PAN-mol/L)	Absorbans	SD	RSD
$2x10^{-5}$	0.769	0.0037	0.48
$4x10^{-5}$	0.843	0.0045	0.53
$6x10^{-5}$	0.891	0.0063	0.70
$8x10^{-5}$	0.901	0.0010	0.11
$1x10^{-4}$	0.930	0.0037	0.40
$12x10^{-5}$	0.926	0.0028	0.30
$14x10^{-5}$	0.928	0.0070	0.75
$2x10^{-4}$	0.855	0.0033	0.39



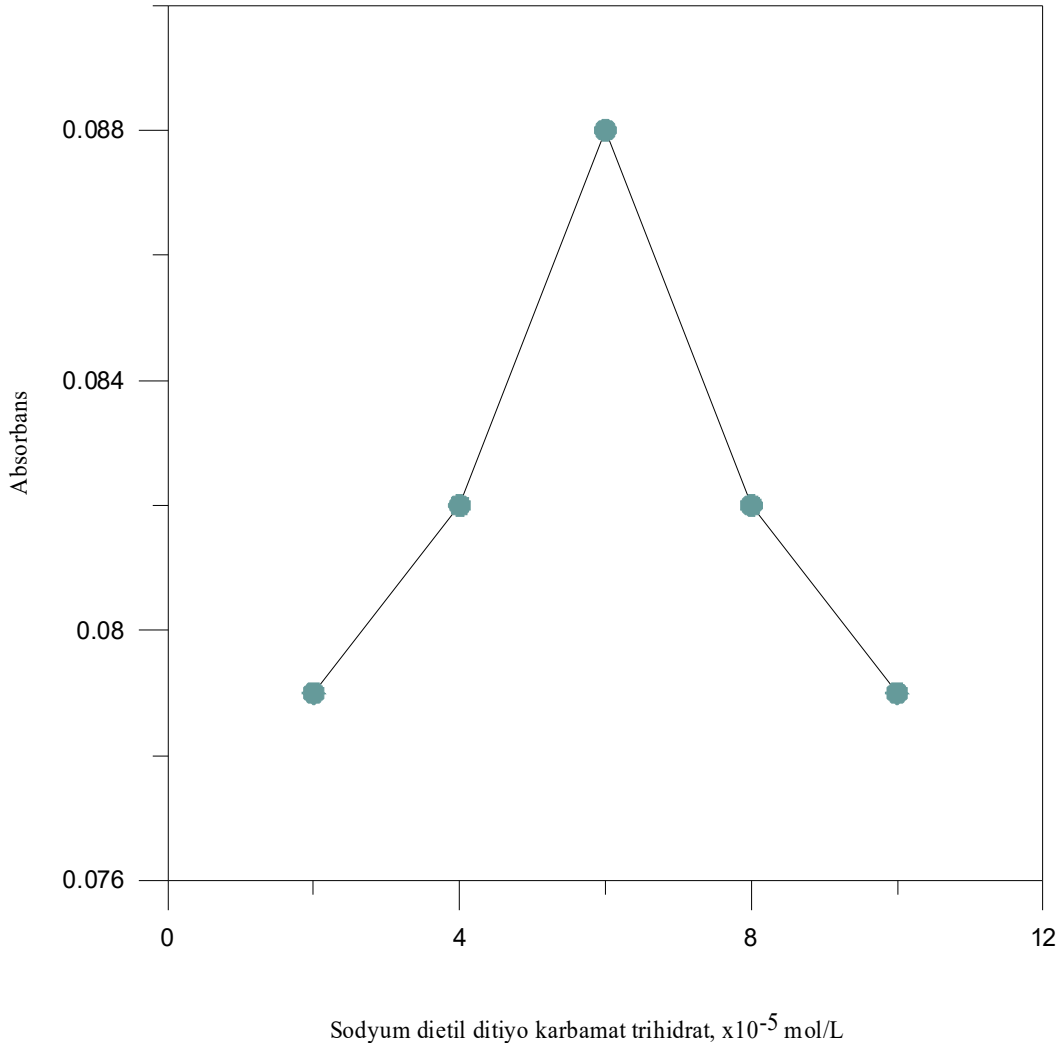
Şekil 4.7. Ligand konsantrasyonun Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.3.3. Kurşun (Pb) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi

Kurşun (Pb) metali için ligand olarak sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK) kullanılmıştır. Kurşun (Pb) 15 ppm, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve pH ~ 9.3 – 10.0' da sabit tutulup en uygun ligand konsatrasyonu tespit edilmiştir. Tablo ve grafik incelendiğinde en yüksek absorbans $6x10^{-5}$ mol/L konsantrasyonunda elde edildiği görülmüştür. Elde edilen değerler Tablo 4.13.' de, tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.8.' da gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Ligand konsantrasyonun Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

Ligand (SDEK-mol/L)	Absorbans	SD	RSD
$2x10^{-5}$	0.079	0.0006	0.71
$4x10^{-5}$	0.082	0.0002	0.30
$6x10^{-5}$	0.088	0.0012	1.39
$8x10^{-5}$	0.082	0.0007	0.91
$1x10^{-4}$	0.079	0.0014	1.82



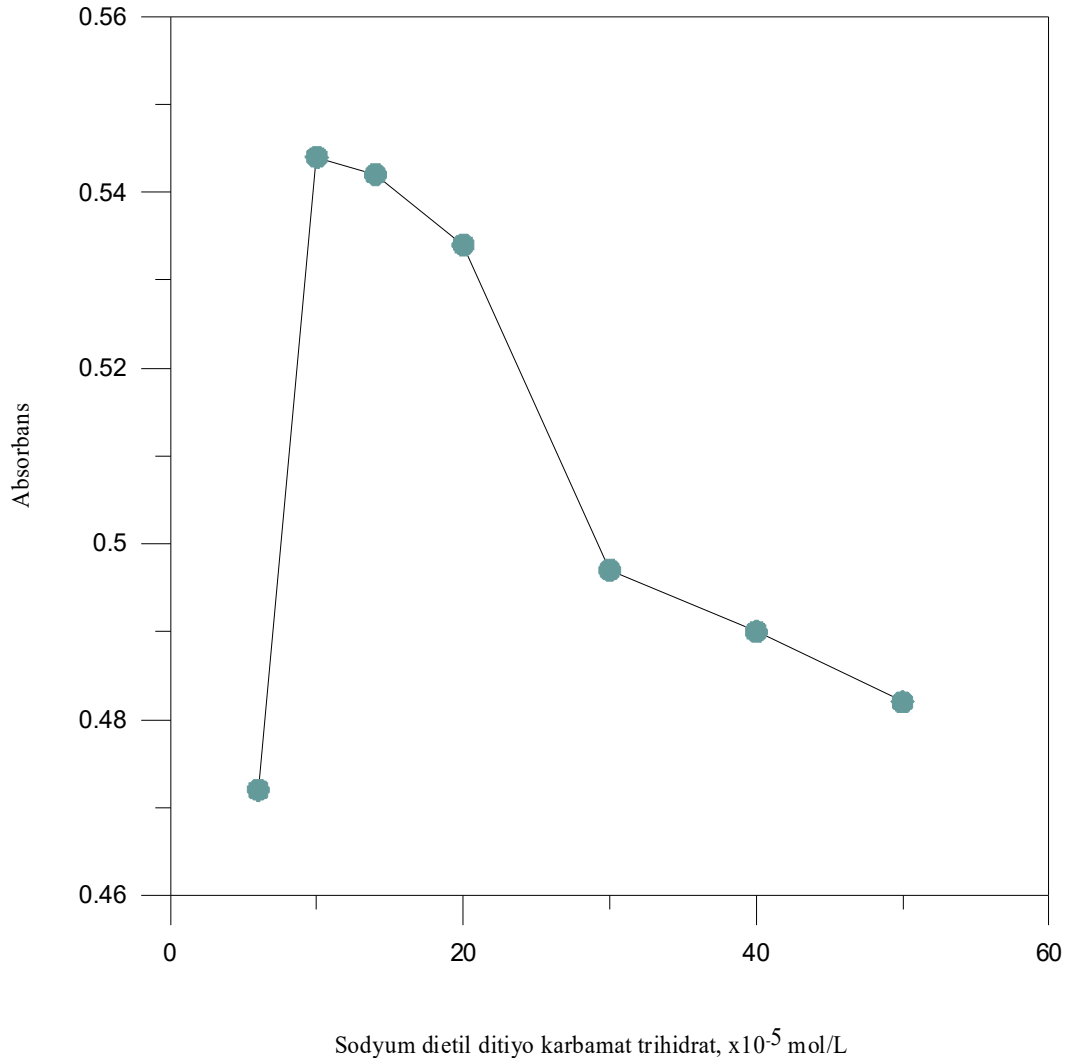
Şekil 4.8. Ligand konsantrasyonun Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.3.4. Mangan (Mn) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi

Mangan (Mn) metali için ligand olarak sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK) kullanılmıştır. Mangan (Mn) 5 ppm, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve pH ~ 9.6 – 9.9' da sabit tutulup en uygun ligand konsatrasyonu tespit edilmiştir. Tablo ve grafik incelendiğinde en yüksek absorbans $1x10^{-4}$ mol/L konsantrasyonunda elde edildiği görülmüştür. Elde edilen değerler Tablo 4.14.' de, tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.9.' da gösterilmiştir.

Tablo 4.14. Ligand konsantrasyonun Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

Ligand (SDEK-mol/L)	Absorbans	SD	RSD
$6x10^{-5}$	0.472	0.008	0.18
$1x10^{-4}$	0.544	0.0023	0.42
$14x10^{-5}$	0.542	0.0008	0.15
$2x10^{-4}$	0.534	0.0053	0.99
$3x10^{-4}$	0.497	0.0027	0.54
$4x10^{-4}$	0.490	0.0046	0.94
$5x10^{-4}$	0.482	0.0027	0.57



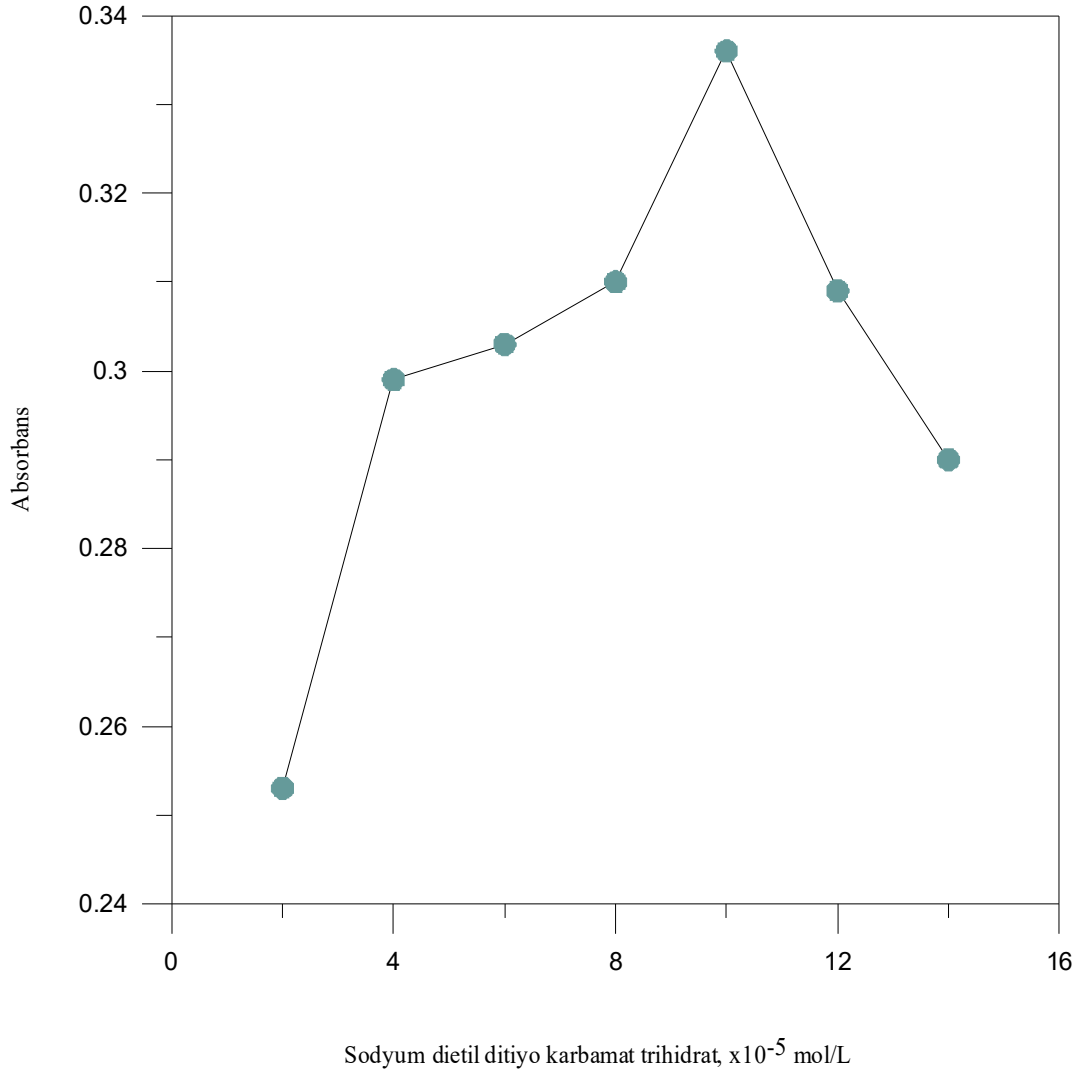
Şekil 4.9. Ligand konsantrasyonun Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.3.5. Nikel (Ni) Metali İçin Ligand Konsantrasyonu Etkisi

Nikel (Ni) metali için ligand olarak amonyum piridilazo naftol (PAN) kullanılmıştır. Nikel (Ni) 5 ppm, TX-114 konsantrasyonumuz %0.2 (w/V) ve pH ~ 9.3 – 9.8' de sabit tutulup en uygun ligand konsatrasyonu tespit edilmiştir. Tablo ve grafik incelendiğinde en yüksek absorbans $1x10^{-4}$ mol/L konsantrasyonunda elde edildiği görülmüştür. Elde edilen değerler Tablo 4.15.' de, tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.10.' da gösterilmiştir.

Tablo 4.15. Ligand konsantrasyonun Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

Ligand (PAN-mol/L)	Absorbans	SD	RSD
$2x10^{-5}$	0.253	0.0012	0.42
$4x10^{-5}$	0.299	0.002	0.06
$6x10^{-5}$	0.303	0.009	0.29
$8x10^{-5}$	0.310	0.0013	0.43
$1x10^{-4}$	0.336	0.0014	0.41
$12x10^{-5}$	0.309	0.0014	0.45
$14x10^{-5}$	0.290	0.002	0.08



Şekil 4.10. Ligand konsantrasyonun Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

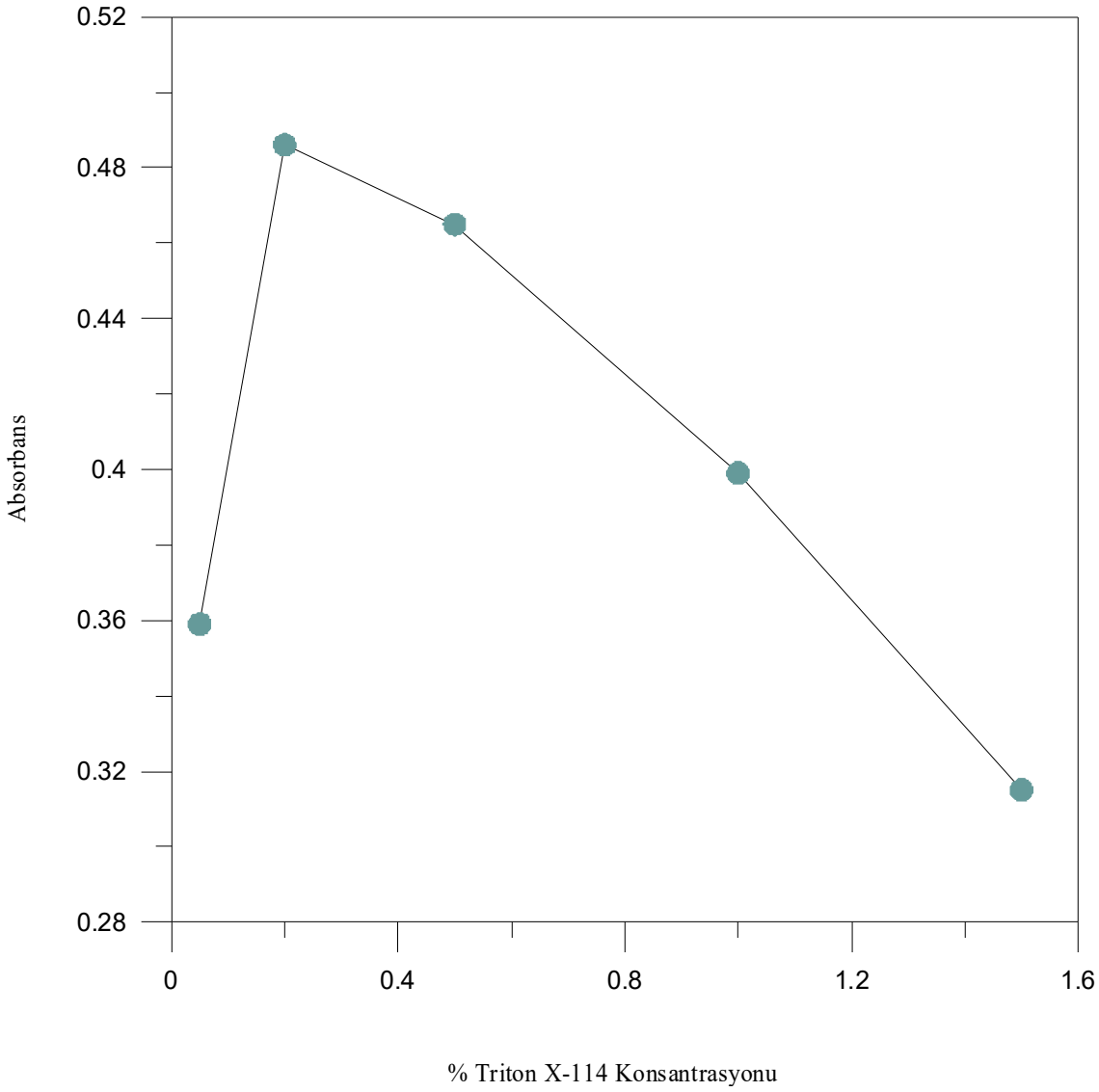
4.4. Metaller İçin Optimum Şartlarda Uygun Surfaktant Konsantrasyonunun Belirlenmesi

4.4.1. Bakır (Cu) Metali İçin Uygun Surfaktant Konsanstrasyonunun Belirlenmesi

Bakır (Cu) metali için pH ~ 8' de sabit tutulup, ligand konsantrasyonumuz $6x10^{-5}$ mol/L olarak sabit tutulmuştur. Çalışma aralığı %0.05 – 1.5 arasında değiştirilerek elde edilen değerler Tablo 4.16.' da ve tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.11.' te verilmiştir. Tablodaki değerler ve çizilen grafik incelendiğinde bakır (Cu) metali için uygun TX-114 konsantrasyonu %0.2 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.16. Surfaktant konsantrasyonunun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

TX-114 %	Absırbans	SD	RSD
0.05	0,359	0,0024	0,67
0.2	0,486	0,0038	0,78
0.5	0,465	0,0035	0,76
1	0,399	0,0043	1,07
1.5	0,315	0,0053	1,69



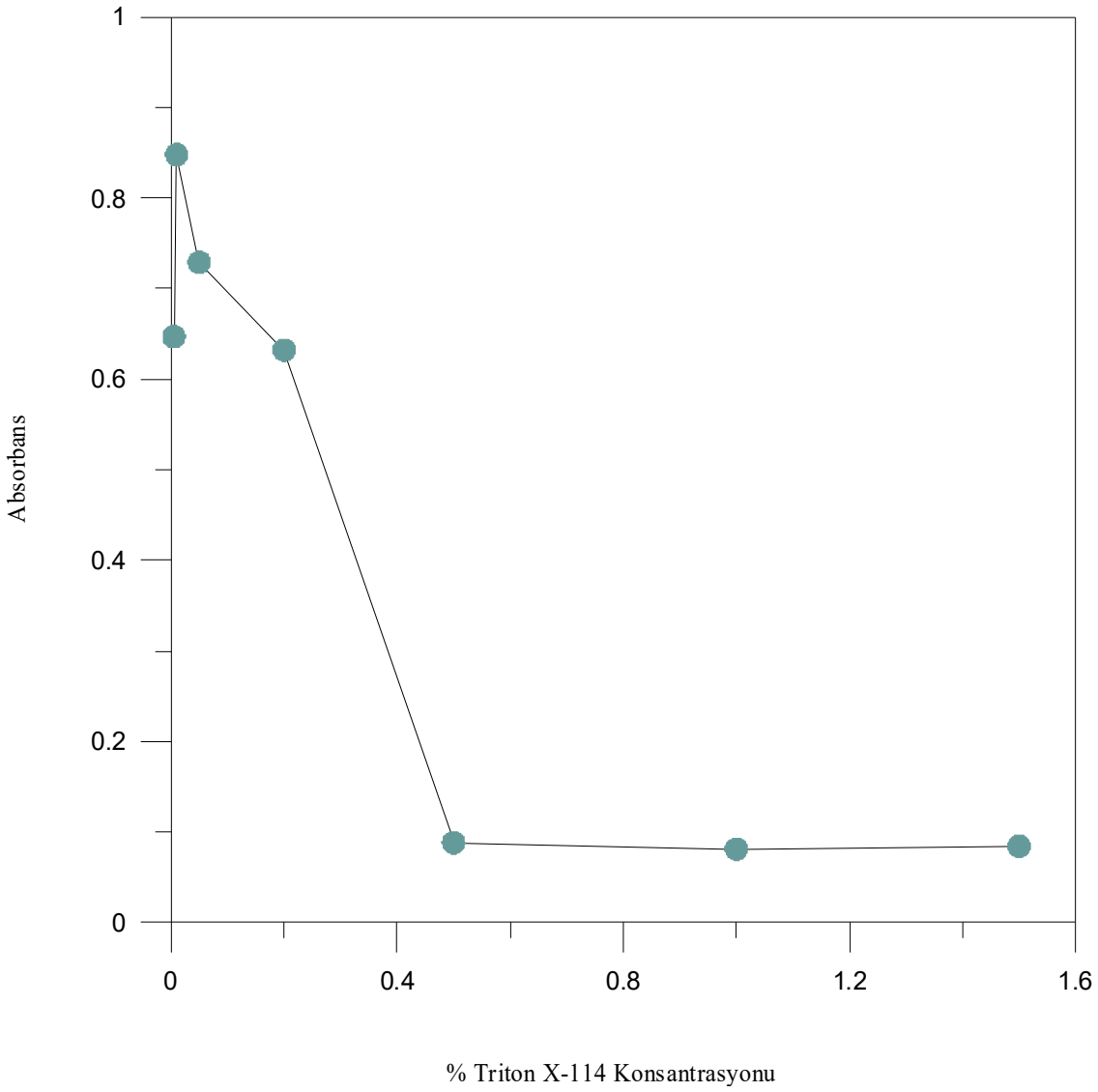
Şekil 4.11. Surfaktant konsantrasyonunun Bakır (Cu) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.4.2. Kadmiyum (Cd) Metali İçin Uygun Surfaktant Derişimi Belirlenmesi

Kadmiyum (Cd) metali için pH ~ 9.0 – 9.5' da sabit tutulup, ligand konsantrasyonumuz $1x10^{-4}$ mol/L olarak sabit tutulmuştur. Çalışma aralığı %0.05 – 1.5 arasında değiştirilerek elde edilen değerler Tablo 4.17.' de ve tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.12.' te verilmiştir. Tablodaki değerler ve çizilen grafik incelendiğinde kadmiyum (Cd) metali için uygun TX-114 konsantrasyonu %0.01 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.17. Surfaktant konsantrasyonunun Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

TX-114 (%)	Absorbans	SD	RSD
0.005	0.647	0.0019	0.3
0.01	0.848	0.0043	0.5
0.05	0.729	0.0062	0.86
0.2	0.632	0.0068	1.07
0.5	0.088	0.0006	0.72
1	0.081	0.0008	1.01
1.5	0.084	0.0003	0.37



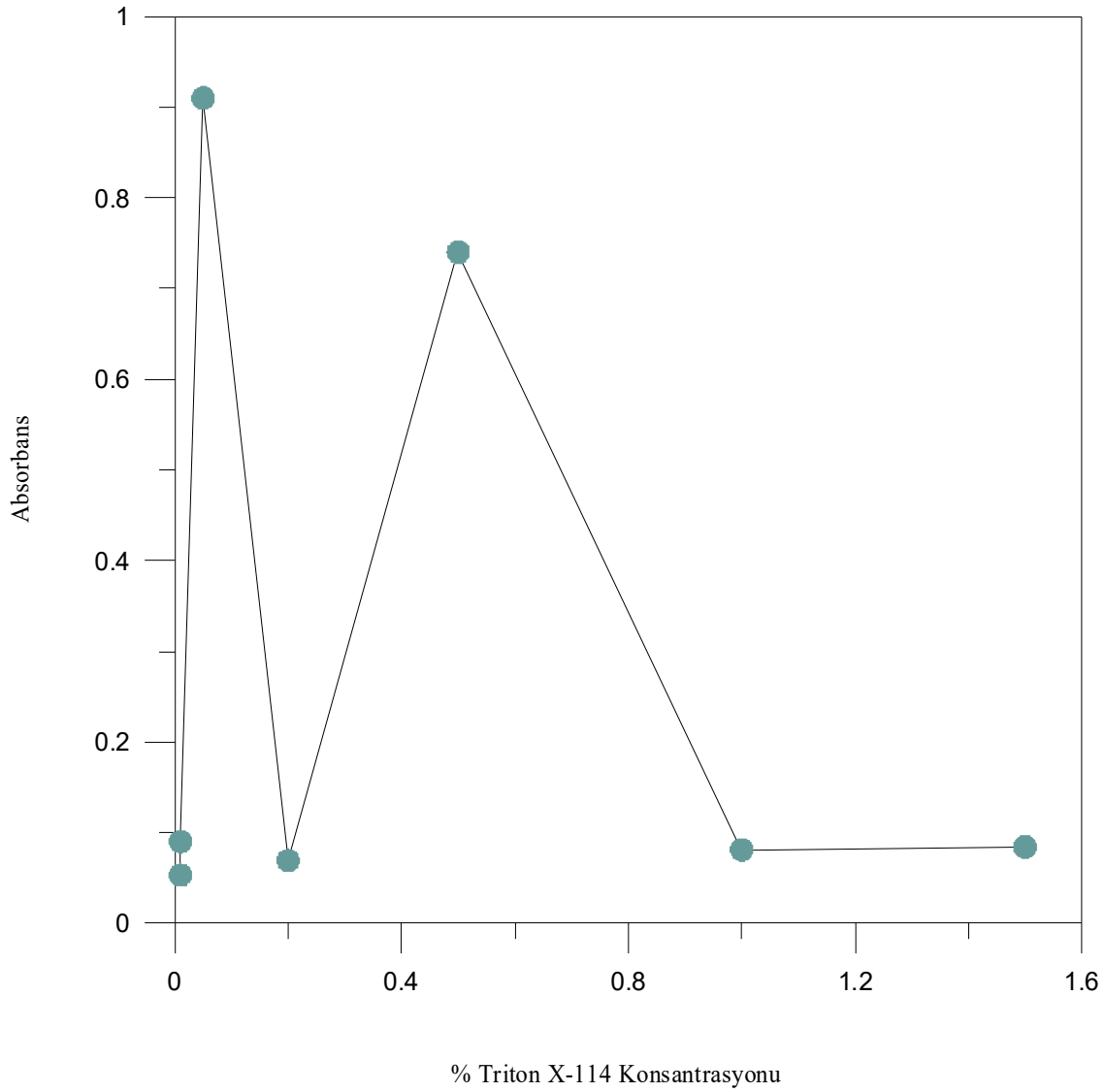
Şekil 4.12. Surfaktant konsantrasyonunun Kadmiyum (Cd) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.4.3. Kurşun (Pb) Metali İçin Uygun Surfaktant Derişimi Belirlenmesi

Kurşun (Pb) metali için pH ~ 9.3 – 10.0' da sabit tutulup, ligand konsantrasyonumuz $1x10^{-4}$ mol/L olarak sabit tutulmuştur. Çalışma aralığı %0.01 – 1.5 arasında değiştirilerek elde edilen değerler Tablo 4.18.' de ve tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.13.' te verilmiştir. Tablodaki değerler ve çizilen grafik incelendiğinde kadmiyum (Pb) metali için uygun TX-114 konsantrasyonu %0.2 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.18. Surfaktant konsantrasyonunun Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

TX-114 (%)	Absorbans	SD	RSD
0.01	0.053	0.0001	0.10
0.05	0.09	0.0002	0.23
0.2	0.091	0.0010	1.10
0.5	0.069	0.0007	1.00
1	0.74	0.0008	1.07
1.5	0.052	0.0012	2.23



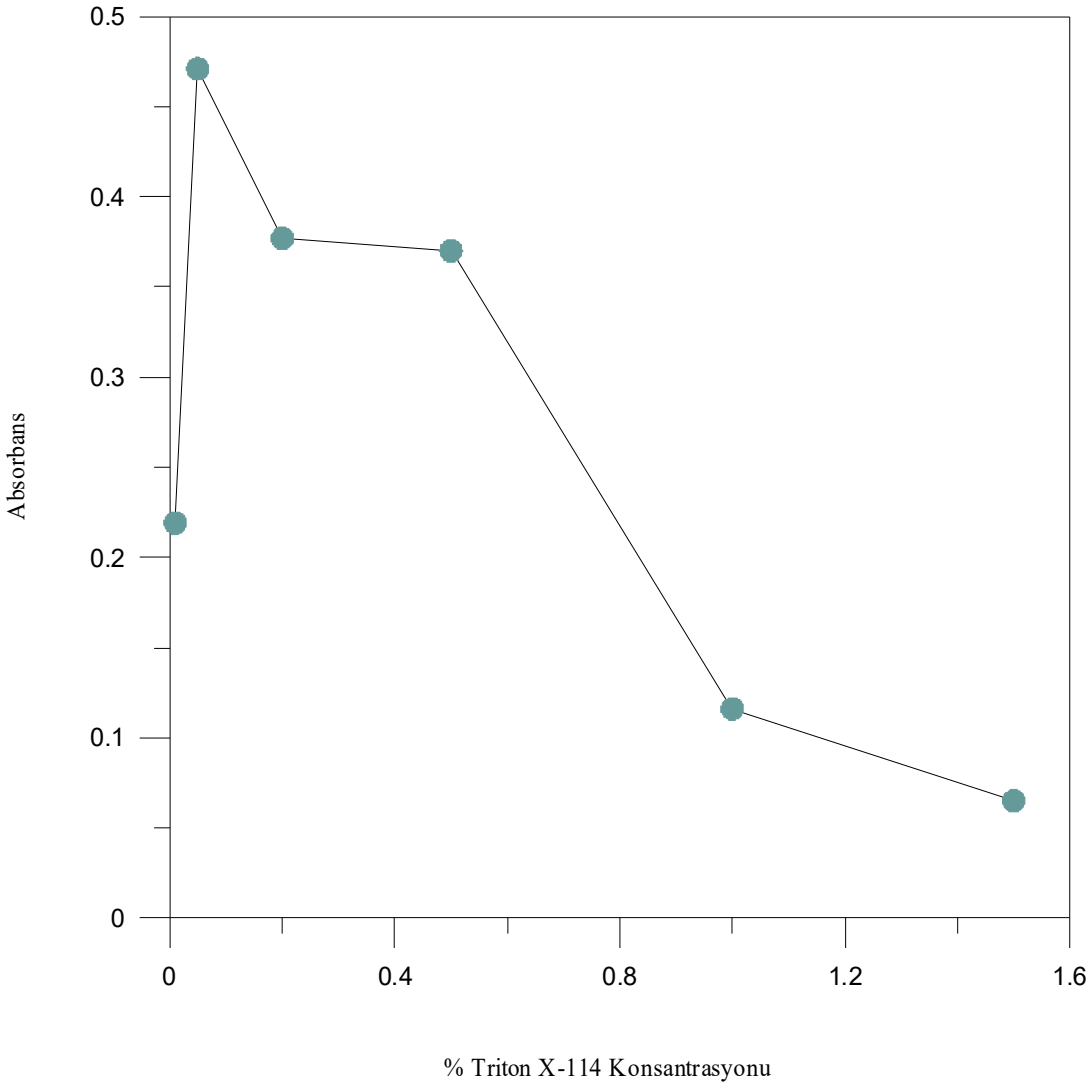
Şekil 4.13. Surfaktant konsantrasyonunun Kurşun (Pb) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.4.4. Mangan (Mn) Metali İçin Uygun Surfaktant Derişimi Belirlenmesi

Mangan (Mn) metali için pH ~ 9.6 – 9.9' da sabit tutulup, ligand konsantrasyonumuz $1x10^{-4}$ mol/L olarak sabit tutulmuştur. Çalışma aralığı %0.01 – 1.5 arasında değiştirilerek elde edilen değerler Tablo 4.19.' da ve tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.14.' te verilmiştir. Tablodaki değerler ve çizilen grafik incelendiğinde mangan (Mn) metali için uygun TX-114 konsantrasyonu %0.05 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.19. Surfaktant konsantrasyonunun Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

TX-114 (%)	Absorbans	SD	RSD
0.01	0.219	0.0008	0.38
0.05	0.471	0.0039	0.82
0.2	0.377	0.0053	1.41
0.5	0.370	0.0033	1.05
1	0.116	0.0001	0.12
1.5	0.065	0.0005	0.73



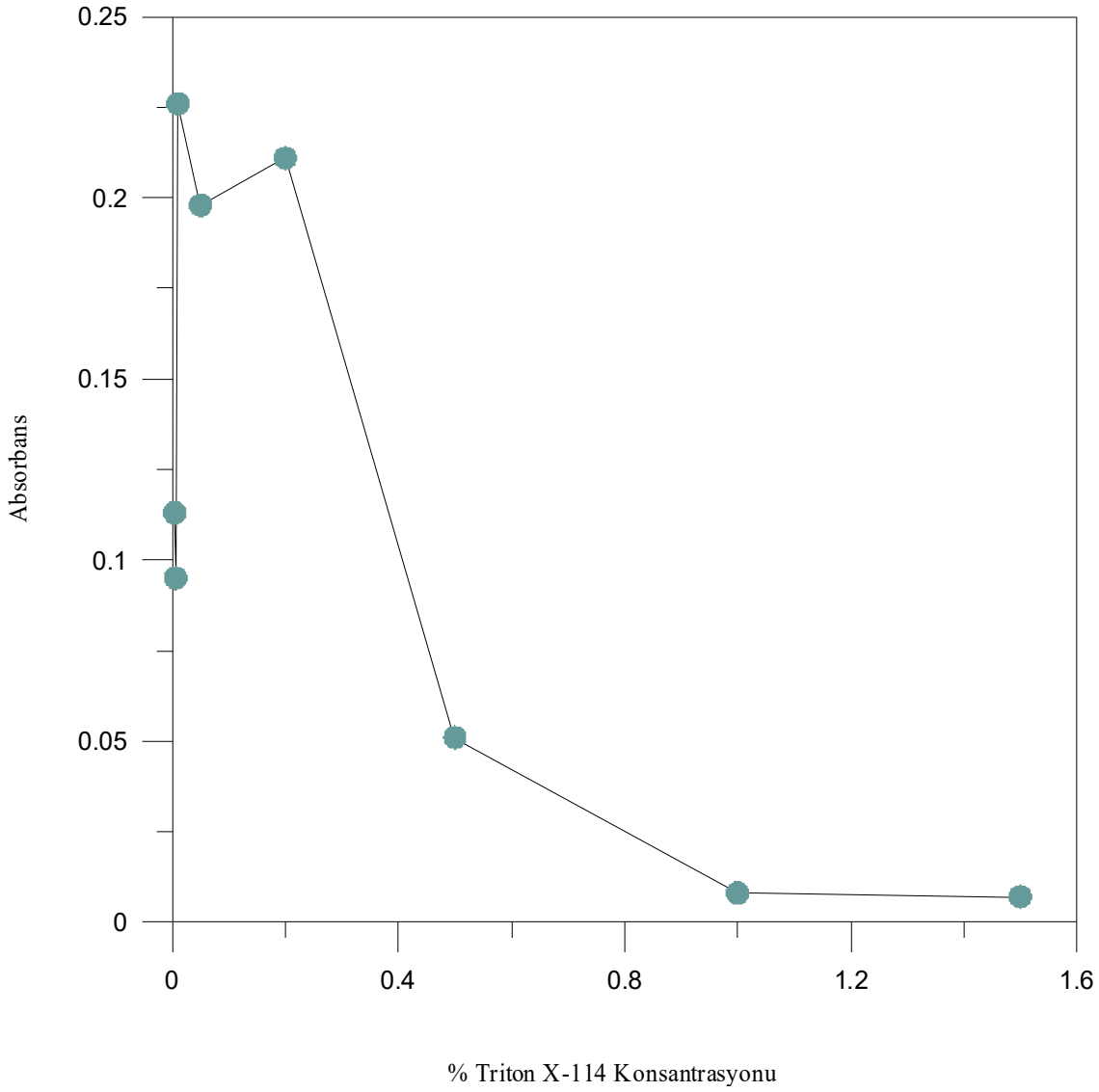
Şekil 4.14. Surfaktant konsantrasyonunun Mangan (Mn) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.4.5. Nikel (Ni) Metali İçin Uygun Surfaktant Derişimi Belirlenmesi

Mangan (Mn) metali için pH ~ 9.3 – 9.8' de sabit tutulup, ligand konsantrasyonumuz $1x10^{-4}$ mol/L olarak sabit tutulmuştur. Çalışma aralığı %0.04 – 1.5 arasında değiştirilerek elde edilen değerler Tablo 4.20.' de ve tablodaki değerlere göre çizilen grafikte Şekil 4.15.' te verilmiştir. Tablodaki değerler ve çizilen grafik incelendiğinde nikel (Ni) metali için uygun TX-114 konsantrasyonu %0.05 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.20. Surfaktant konsantrasyonunun Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

TX-114 (%)	Absorbans	SD	RSD
0.004	0.113	0.0008	0.74
0.006	0.095	0.0003	0.28
0.01	0.226	0.0009	0.34
0.05	0.198	0.0009	0.48
0.2	0.211	0.0008	0.40
0.5	0.051	0.0005	0.89
1	0.008	0.0000	0.55
1.5	0.007	0.0004	5.88



Şekil 4.15. Surfaktant konsantrasyonunun Nikel (Ni) iyonlarının bulutlanma noktası ekstrasyonuna (CPE) etkisi

4.5. Optimum Şartlarda Çevresel Örneklerin Analizi

Elde edilen optimum şartlar uygulanarak çevresel su örneklerinde metal iyon analizleri gerçekleştirildi. Elde edilen değerler aşağıdaki tablolarda verildi.

Tablo 4.21. Nikel (Ni) Deney Sonuçları Tablosu

MUSLUK SU ÖRNEĞİ		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.817	0.036	0.698
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.776	0.001	0.12
NEHİR SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.731	0.003	0.070
NEHİR SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
1.076	0.041	0.646
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.976	0.032	0.559

Tablo 4.22. Kadmiyum (Cd) Deney Sonuçları Tablosu

MUSLUK SU ÖRNEĞİ		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
1.481	0.076	0.906
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
1.521	0.056	0.645
NEHİR SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
1.428	0.040	0.491
NEHİR SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
1.518	0.005	0.060
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
1.434	0.039	0.480

Tablo 4.23. Mangan (Mn) Deney Sonuçları Tablosu

MUSLUK SU ÖRNEĞİ		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.146	0.001	0.078
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.155	0.005	0.279
NEHİR SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.274	0.004	0.163
NEHİR SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.399	0.02	0.655
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.399	0.009	0.296

Tablo 4.24. Bakır (Cu) Deney Sonuçları Tablosu

MUSLUK SU ÖRNEĞİ		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.839	0,049	0,940
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.212	0,014	0,678
NEHİR SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.293	0,014	0,582
NEHİR SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0	-	-
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
1.096	0,06	0,922

Tablo 4.25. Kurşun (Pb) Deney Sonuçları Tablosu

MUSLUK SU ÖRNEĞİ		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.347	0.185	0.368
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.303	0.327	0.664
NEHİR SU ÖRNEĞİ (1)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.453	0.032	0.062
NEHİR SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.334	0.360	0.361
ARTEZYEN SU ÖRNEĞİ (2)		
Konsantrasyon (ppm)	SD	RSD
0.443	0.015	0.028

BÖLÜM 5

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tablo 4.1., 4.2., 4.3., 4.4. ve 4.5.' te her metal için uygun ligand seçimi için ölçülen absorbans değerleri verilmiştir. Ölçüm sonuçları her metal için beş ligand sabit konsantrasyonda tutularak, 2 – 10 pH aralığında değiştirilerek ölçümler yapılmıştır. En yüksek absorbans değerini veren ligand ve pH değeri o metal için optimum şart olarak belirlenmiştir ve sonraki ölçümlerde referans olmuştur. Denemeler sonucunda bakır (Cu) metali için amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDK), kadmiyum (Cd) metali için piridilazo naftol (PAN), kurşun (Pb) metal için sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK), mangan (Mn) metali için sodyum dietil ditiyo karbamat (SDEK), nikel (Ni) metali için piridilazo naftol (PAN) en uygun kompleksleştirici ligand olarak seçilmiştir.

Şekil 4.1., 4.2., 4.3., 4.4. ve 4.5.' te her metal için uygun pH değerinin belirlenmesi gösterilmiştir. Şekillerde en yüksek absorbans değerini veren pH değer o metal için optimum pH olarak kabul edilmiştir. Denemeler sonucunda bakır (Cu) metali için pH ~ 8, kadmiyum (Cd) metali için pH ~ 9 – 9.5, kurşun (Pb) metali için ~ 9.3 – 10.0, mangan (Mn) metali için pH ~ 9.6 – 9.9 ve nikel (Ni) metali için pH ~ 9.3 – 9.8 olarak en uygun optimum pH değerleri bulunmuştur.

Şekil 4.6., 4.7., 4.8., 4.9. ve 4.10.' da her metal için uygun ligand konsantrasyonu değerleri belirtilmiştir. Şekillerde gösterildiği gibi en yüksek absorbans değerini veren ligand konsantrasyonu o metal için optimum ligand konsantrasyonu kabul edilmiştir. Denemeler sonucunda bakır (Cu) metali için amonyum pirolidin ditiyo karbamat (APDK) konsantrasyonu $6x10^{-5}$ mol/L, kadmiyum (Cd) metali için piridilazo naftol (PAN) konsantrasyonu $1x10^{-4}$ mol/L, kurşun (Pb) metali için sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK) konsantrasyonu $6x10^{-5}$ mol/L, mangan (Mn) metali için sodyum dietil ditiyo karbamat trihidrat (SDEK) konsantrasyonu $1x10^{-4}$ mol/L, nikel

(Ni) metali için piridilazo naftol (PAN) konsantrasyonu $1x10^{-4}$ mol/L en uygun ligand konsantrasyonları olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.11., 4.12., 4.13., 4.14. ve 4.15.' te her metal için uygun surfaktant konsantrasyonları değerleri belirlenmiştir. Şekillerde en yüksek absorbans değerini veren surfaktant konsantrasyonu o metal için optimum surfaktant konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir. Denemeler sonucunda bakır (Cu) metali için TX-114 surfaktant konsantrasyonu %0.2, kadmiyum (Cd) metali için TX-11 surfaktan konsantrasyonu %0.01, kurşun (Pb) metali için TX-114 surfaktant konsantrasyonu %0.2, mangan (Mn) metali için TX-114 surfaktant konsantrasyonu %.0.05 ve nikel (Ni)metali için TX-114 surfaktant konsantrasyonu %0.01 olarak en uygun TX-114 surfaktan konsantrasyonları belirlenmiştir.

Her metal için bulunan optimum şartlar için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodu çevresel su numunelerine uygulandı. Elde edilen değerler Tablo 4.21., 4.22., 4.23., 4.24. ve 4.25.' te ile verildi. Ölçüm sonuçlarına göre bulunan değerler su numunelerinde metal iyonlarının miktar tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodunun uygulanabilirliğini göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

[1] https://tr.wikipedia.org/wiki/Y%C3%BCzey_aktif_madde

[2] Hamme, J.D.V., Singh, A. and Ward, O. P. 2006. Physiological aspects Part 1 in a series of papers devoted to surfactants in microbiology and biotechnology,Biotech. Ad., 24, 604–620.

[3] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B. 2003. Surfactants and polymers in aqueous solution 2nd edition. John Wiley & Sons Ltd, 259,İngiltere.

[4] Anionson, E.A.G. 1976. Theory of the Kinetics of Micellar Solutions of Ionic Surfactants. J. Phys. Chem., 80, 905.

[5] Atkins, P. W. 1998. Fizikokimya, Oxford University Pres.

[6] Willie, L.H., Pramauro, E., 1993. A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions) :Theory and Applications, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 24 (2), 133 -177.

[7] Evangelos, K. P., Giokas, D. L., Karayannis, M. I., 2005. Micelle-mediated seperation and cloud-point extraction, Trens in Analytical Chemistry, 24, 426 - 436.

[8] Constantine D.S., 2002. Micelle – mediated extraction as a tool for seperation and preconcentration in metal analysis, Trends in Analytical chemistry, 21, 343 -355.

[9] Anastas, P.T., 1999. Green chemistry and the role of analytical methodology developed, Crit. Rev. Anal. Chem., 29 (3), 167–175.

[10] Welz, B., Sperling, M., 1999. Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim.

[11] Walsh, A., 1955. Application of atomic absorption spectra to chemical analysis, Spectrochim. Acta, 7, 108-117.

[12] Welz, B., 1985. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Federal Republic of Germany, Weinheim

[13] Alkemade, C.T.J. ve Milatz, J.M.W., 1955. Double beam method of spectral selection with flames, Appl. Sci. Res. Sect. B, 4, 288-289.

[14] Prichard, E., MacKay M. ve Points, J., 1996. Trace Analysis: A Structured Approach to Obtaining Reliable Results Approach, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

[15] Çiğdem BATIGÖÇ, 2010,Yüzey Aktif Maddelerin Etkileşimlerinin Ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Edirne, Türkiye.

[16] Evangelos K. Paleologos, Dimosthenis L. Giokas, Miltiades I. Karayannis, "Micelle-mediated seperation and cloud-point extraction", *Trens in Analytical Chemistry*, 24: 426 - 436 (2005).

[17] 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).

[18] Wade, L.G., 2002, Organic Chemistry, Whitman College, New Jersey, p. 1168 - 1169.

[19] Peter C. K., Neil E.S., "Organic Chemistry " *W.K.Freeman And Company*, New York, 842-843 (2004).

[20] Willi L.H., Pramauro E., 1993, A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud Point Extractions), Theory and Applications, Critical Rewievs in Analytical Chemistry, 24 (2), p. 133 – 177.

[21] Bomel A.V. Palepu R.M., 2004 “n-Alkanol induced clouding of Brij 56 and the energetics of the process” Colloids Surf. A, 233, 109-115.

[22] Pohl P., 2009, Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines Food Chemistry114, p. 996.

[23] Songül Ulusoy, 2010, Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/FAAS İle Çevresel Örneklerde Kalay Türlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Sivas, Türkiye.

[24] Hinze, W.L. and Pramauro, E. (1993) A critical review of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction): theory and applications. Crit. Rev. Anal Chem, 24, 133-140.

[25] Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S. and Tataridis, P. (2005) Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (Phenols) from olive mill wastewater , Fresenius Environmental Bulletin, 15: 277–291.

[26] 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).

[27] Constantine D.S.,"Micelle – mediated extraction as a tool for seperation and preconcentration in metal analysis ", *Trends in Analytical chemistry*, 21: 343 - 355 (2002).

7. ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul’ da doğdum. İlkokulu Şair Baki İlköğretim Okulunda, ortaokulu Ahmet Haşim İlköğretim İlkokulunda, liseyi Ahmet Rıfat Canayakın Lisesi’ nde tamamladım. 2009 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi’ nde başladım, 2013 mezun oldum. 2014 Trakya Üniversitesi, Fen Bilim Enstitüsü, Kimya Bölümü Fizikokimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenimime başladım.