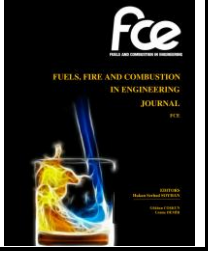
	MÜHENDİSLİKTE YAKITLAR, YANGIN VE YANMA DERGİSİ <i>FUELS, FIRE AND COMBUSTION IN ENGINEERING JOURNAL</i>		
	eISSN: 2564-6435 Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/fce		
	Geliş/Received 28/05/2023 Kabul/Accepted 1/11/2023	Doi: https://doi.org/10.52702/fce.1304407	

ALÜMİNYUM VE ANTIMON İÇERİKLİ ALEV GECİKTİRİCİLERİN POLİMER VE KAPLAMA NUMUNELERİNDE TAYİNİ

Mustafa Şahin DÜNDAR*¹, Murat TURAL², Celal CANER³

ÖZ

Polimer ve kaplama malzemelerinin endüstride ve gündelik hayatta birçok alanda kullanıldıkları görülmektedir. Bu kullanım alanlarından bazıları; inşaat, otomotiv, döşeme sanayi, branda, çadır, suni deri, ambalaj, plastik ürünleri, zemin kaplama vb. Bu malzemelerin çok yaygın şekilde kullanımları sebebiyle yangın güvenliği konusu da önemli hale gelmektedir. Yangın güvenliği içinde üretim aşamasında ya da daha sonradan katkı olarak bazı maddeler kullanılmaktadır. Burada yangının ilerleyişini ve yayılmasını durdurma amaçlı alev geciktirici katkı malzemeleri devreye girmektedir. Bu çalışmada antimon trioksit ve alüminyum hidroksit içeren alev geciktiricilerin kullanıldığı üç farklı PVC esaslı suni deri, branda ve çadır numuneleri için ICP-OES cihazı kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle, alüminyum ve antimon metallerinin tayini gerçekleştirilmiştir.


Anahtar Kelimeler: Yangın, alev geciktirici, polimer, alüminyum, antimon.


DETERMINATION OF ALUMINUM AND ANTIMONY CONTAINING FLAME RETARDERS IN POLYMER AND COATING SAMPLES


ABSTRACT

It is seen that polymers and coating materials are used in many areas in industry and daily life. Some of these usage areas are; construction, automotive, upholstery industry, tarpaulin, tent, artificial leather, packaging, plastic products, flooring etc. Due to the widespread use of these materials, the issue of fire safety becomes important. Some substances are used as additives during production or later in fire safety. Here, flame retardant additives come into play to stop the progression and spread of the fire. In this study, aluminum and antimony metals were determined by cloud point extraction method using ICP-OES device for three different PVC-based artificial leather, tarpaulin and tent samples using flame retardants containing antimony trioxide and aluminum hydroxide.

Keywords: Fire, fire retardant, polymer, aluminum, antimony.

*¹ Prof. Dr., Sakarya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Serdivan, Sakarya,
dundar@sakarya.edu.tr  0000-0002-5117-7864

² Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yanma ve Yangın Güvenliği Ana Bilim Dalı  0000-0002-6161-9291

³ Arş. Gör. Dr., Sakarya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Serdivan, Sakarya  0000-0002-1252-4093

1. GİRİŞ

Kaplama ve polimer endüstrilerindeki ürünlerin günlük hayatta kullanımlarının yaygınlaşmasıyla birlikte bunların sağlık ve yangın gibi bazı riskleride beraberinde getirdikleri görülmektedir. Yangın güvenliğinde bu riskleri azaltabilmek için alev geciktiricilerin üretim aşamasında ya da daha sonradan katılarak kullanımı sağlanmaktadır.

Alev geciktiricilerinde birçok çeşidi olmakla birlikte etkileri ve kullanım alanları da sektörel ve yapı olarak değişiklik göstermektedir. İnorganik bazlı alev geciktiricilerden olan antimon trioksit ve alüminyum hidroksit malzemelerinin polimer ve kaplama endüstrilerinde sıkça kullanıldıklarını söyleyebiliriz. Bu maddeler, yanma meydana geldiğinde fosgen ve karbon monoksit gibi zehirli maddelerin oluşumuna neden olurlar [1].

Yunanca'da "poly" (çok) ve "meros" (birim) kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşturulan "polimer" sözcüğü pek çok birim ya da yapının tekrarlanmasıyla kimyasal tepkimeler sonucu meydana gelen büyük molekül ağırlıklı madde veya malzemelerdir. Polimerler; sentetik ve doğal polimerler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Başlıca polimerler arasında; Polietilen (PE), Polietilen teraftalat (PET), Polivinil klorür (PVC), Politetrafloroetilen (PTFE), Polistiren (PS), Polipropilen (PP), Poliüretan (PU), Akrilik, Nylon, Polivinil alkol (PA), Selüloz, Kauçuk, Protein, Nişasta gibi türlerini sayabiliriz.

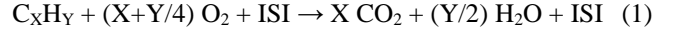
Polimer çeşitlerinden biri olan PVC polimerinin de fiziksel, mekanik ve diğer özelliklerinin iyi olması, işlenmesi kolay ve sadeliği ile inşaat, kaplama ve ambalaj gibi birçok sektörde kullanımına raslanmaktadır [2].

Bu çalışmada antimon trioksit ve alüminyum hidroksit alev geciktirici katkı malzemelerini içeren PVC esaslı suni deri, çadır ve branda numunelerinde bulutlanma noktası yöntemi kullanılarak ICP-OES cihazı yardımıyla alüminyum ve antimon metallere tayini gerçekleştirilmiştir.

2. ALEV GECİKTİRİCİLER

Malzemelerde yanma çok önemli bir niteliktir. Yanma kimyasal bir tepkime olup, kontrol edilemeyen haline de yangın denilmektedir.

Yangının da basitçe kimyasal tepkimesi şu şekildedir:



Denklem (1)'de görüldüğü gibi önce ısı olarak başlayan tepkime ardından da ısı vererek reaksiyon kendiliğinden ekzotermik bir şekilde devam eder [3].

Yangında yanan malzemelerde, bu reaksiyonun ilerleme hızı da önem arz etmektedir. Bu arada ki ilerleme hızını yavaşlatmak için alev geciktirici katkı maddelere ihtiyaç duyulmaktadır [4].

Alev geciktiricilerden beklenen en önemli özelliklerden biri de alevin ilerlemesini geciktirmesi ya da durdurmasıdır. Bir de alev geciktirici katkı malzemelerinden, katıldıkları maddelere de işlenebilirlik açısından zorluk çıkarmaması istenir [1].

2.1. Alev Geciktirici Katkı Malzemelerinin Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları

Alev geciktirici katkı malzemeleri inorganik, halojen, fosfat ve azot bazlı olarak 4 sınıfa ayrılırlar.

Alev geciktiricilerin sınıflarından fosfat, inorganik ve azot bazlı olanlar sırayla kullanım alanları ile birlikte Tablo 1., Tablo 2. ve Tablo 3.'de verilmiştir.

Tablo 1. Fosfat bazlı alev geciktiriciler [5]

Alev geciktirici	Kullanım alanları
Triesil fosfat çözücüler	PVC
Trifenil fosfat	PVC, fenolik reçineler
Dimetil fosfonat	Tekstil, poliamit boyalar
İzodidesildifenil fosfat	PVC
Trioktil fosfat	PVC, poliüretan (PU)
Trietil fosfat	PVC, polyester, PU
Tris (2-kloro-1-propil) fosfat	Poliüretan köpük
Tris (1-kloro-2-propil) fosfat	PU köpük, polyester

Tablo 2. İnorganik bazlı alev geciktiriciler [5]

Alev geciktirici	Kullanım alanları
Alüminyum hidroksit	PVC, poliolefinler
Borik asit	Tekstil, selülozik ürünler
Antimon trioksit	PVC, polipropilen, polietilen, poliüretan, kağıt endüstrisi, kauçuk, tekstil
Amonyum sülfamat	Tekstil, selülozik ürünler
Çinko borat	PVC, poliolefinler
Amonyum polifosfat	Selülozik ürünler, poliolefinler
Amonyum oktomolibdat	PVC
Magnezyum hidroksit	Termoplastikler, termosetler
Kırmızı fosfor	Poliamid, fenolikler

Tablo 3. Azot bazlı alev geciktiriciler [5]

Alev geciktirici	Kullanım alanları
Melamin	Poliüretan köpük
Melamin fosfat	Polipropilen
Melamin siyanürat	Poliamid, poliüretan, poliolefinler, polyester, epoksi reçineler

Alev geciktiricilerden sonuncu sınıfta yer alan halojen bazlı alev geciktirici malzemelerinden endüstride kullanımına en çok raslananlar arasında dekaboromodifenil oksit (DBDPO), tetrabromobisfenol-A (TBBPA) ve heksabromosiklododekan (HBCD) maddeleri yer almaktadır [6].

Halojen bazlı alev geciktiricilerin kullanım alanlarından bazıları: Epoksi reçineler, poliester reçineler, polikarbonat reçineler, doymamış poliesterler, ABS, şişirilebilir polistiren, tekstil, yüksek darbe dayanımlı polistiren, polipropilen, poliamid ve poliester [7].

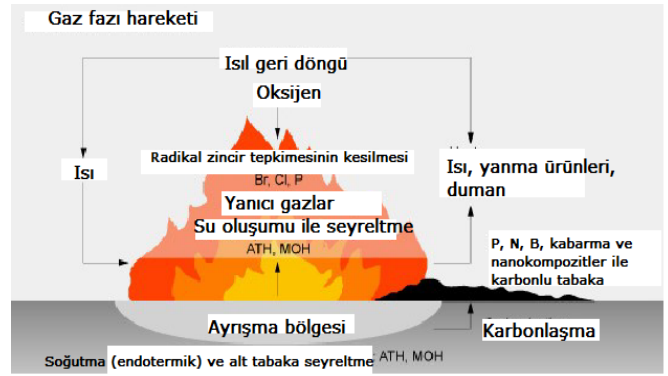
2.2. Alev Geciktirici Katkı Malzemelerinin Etki Mekanizmaları

Alev geciktirici katkı malzemeleri birbirlerine benzemeseler de etki mekanizmaları açısından çok benzerlik taşımaktadırlar. Etkin olduğu mekanizmalar gaz ve yoğunlaşmış faz şeklinde iki kısımda incelenmektedir. Gaz fazındaki aktif olan

alev geciktiriciler ilk olarak alev içindeki serbest radikallerin dallandırılmasında rol alan serbest radikalleri yok ederek etki ederler. Bu durumda gaz fazında etkin olan maddenin kimyasal mekanizmasıdır. Gaz fazındaki fiziksel mekanizmada ise, yanıcı gazları seyrelten ve tepkimede açığa çıkan ısıyı soğurarak sıcaklığın azalması ve yanıcı olmayan gazların oluşmasına neden olurlar [8,9].

Yoğunlaşmış fazdaki mekanizmalarda ise en çok raslanan türü de karbonlaşmadır. Alev geciktirici ile polimerin tepkimeye girmesiyle birlikte polimerin yoğunlaşmış fazda fiziksel olarak bulunması sonucu karbonlaşma artırılabilir [9].

Şekil 1.'de fiziksel ve kimyasal mekanizmaların alev geciktiricilerde şematik olarak gösterimi yer almaktadır [8,10].



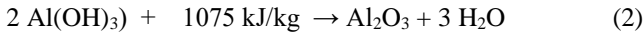
Şekil 1. Alev geciktiricilerin fiziksel ve kimyasal mekanizmalarının şematik gösterimi

2.3. Alüminyum Hidroksit

Alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) birçok alanda kullanılmakta olan bir ticari alev geciktiricidir. Kolay bulunması, ekonomik olması da tercih nedenleri arasındadır. Temel kullanım alanları arasında; sentetik mermer, halı arkası kaplamaları, tel ve kablo yalıtımı, epoksiler ve elastomerik malzemeler gelmektedir.

Alüminyum hidroksit, 220 °C'de suyu açığa çıkarmaya başlar, ana mekanizmaları ısıyı absorbe etmeleri ile birlikte ortamdaki buharı su buharı ile azaltmasına dayanır. Diğer bir mekanizma, susuz alüminanın katalitik etkisi meydana gelebilir, bu bazı polimerlerin asit katalizli dehidrasyonuna katkıda bulunur ve karbonlaşmayı yükseltebilir. Alüminyum hidroksit beyaz ve ısıya dirençli tozdur, yüzeyde toplandığında ısıyı yansıtarak ısı izolasyonunu da sağlar [9].

Denklem 2.'de Alüminyum hidroksit'in ısıtılması sonucu su ve Alüminyum oksit meydana geldiği tepkime gösterilmektedir.



2.4. Antimon Trioksit

Antimon trioksit (Sb_2O_3) çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Özellikle PVC polimerinde alev geciktirici olarak kullanımına raslanmaktadır.

Sb_2O_3 , 1550 °C'de süblimleştiğinden yanmanın başlangıcında oldukça inerttir. Yapılan çalışmalarda Sb_2O_3 , klorlu polimer ve başka katkılarında tepkimeye girmesi neticesinde antimon oksiklorürlerin meydana geldiği belirlenmiştir [11].

Oksiklorürlerin bir kısmı alevin içine doğru yayılsa da, antimon triklorürün serbest radikalleri tutarak alev reaksiyonlarının meydana gelmemelerinde epeyce katkısı vardır [12].

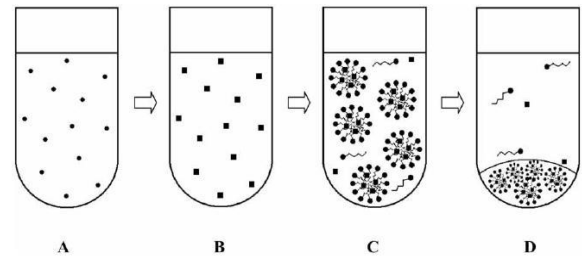
3. BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU METODU

3.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu, yüzey aktif maddeler kullanılarak eser elementlerin ve birkaç organik kimyasal maddelerin deriştirilmesiyle yapılan işlemlere denir. 1978 yılında, Watanabe H. ve arkadaşları bu metotla ilgili ilk çalışmayı yapmışlardır [13].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) işleminde temel olan, noniyonik yüzey aktif maddenin sıcaklığının artmasıyla ters orantılı olarak çözünürlüğünün düşerek bulutlanmasıdır. Bulutlanma noktası sıcaklığında açığa çıkan faz ayrımında, yüzey aktif madde yönünden zengin olan fazda, metalin ligandla kompleks oluşturmasıyla fazın içinde kararlı hale gelir. Bu durumda faz ayrımı olduğunda yüzey aktif maddece zengin fazda metal-ligand kompleksi birbirinden ayrılır.

Faz ayrımının hızlı olabilmesi için santrifüj işleminden geçirilerek buz banyosu içinde bekletilir [14].



Şekil 2. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) prosesinin temel adımları

Şekil 2.'de görüldüğü gibi, (A) sulu çözeltideki düşük derişimdeki metal iyonları, (B) Ligand reaktif eklenmesiyle birlikte oluşan metal-ligand kompleksleri, (C) ortama yüzey aktif madde eklenmesiyle, metal şelatların misel merkezlerinde tutulması, (D) bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtma ve santrifüj işlemlerinin ardından yüzey aktif madde yönünden zengin olan fazın ayrılmasını göstermektedir [15].

3.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu Uygulama Alanları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodu, özellikle 1990'lı yıllardan sonra eser düzeydeki metal iyonların ayırma ve zenginleştirmesinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Kaynak araştırmada bu konuyla alakalı birçok çalışma mevcuttur. Son yıllarda bulutlanma ekstraksiyonu yöntemi (CPE) metodu; enzimlerin, vitaminlerin, hormonların ve proteinlerin ayrılması ve tayininde biyolojik numunelere, organik kirleticilerin ve metallerin önderiştirilmesi ve tayini için de çevresel numunelere uygulanmaktadır [16]. Bunlarla birlikte, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminin son yıllarda kullanılmakta olan bir alanı da organik kirleticilerin ayrılması ve tayinidir [17].

3.3. Bulutlanma Noktası Metodunun Avantajları ve Dezavantajları

Bulutlanma noktası yönteminin en önemli avantajlarından biri organik çözücülerden daha az zehirli olan seyreltilmiş yüzey aktif maddelerin kullanılması ve bu yüzey aktif maddelerinde maliyet açısından ekonomik olmasıdır [18].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminin geleneksel ekstraksiyon işlemlerine göre bir diğer avantajı, küçük başlangıç numune hacimlerinden başlanarak elde edilebilen yüksek zenginleştirme faktörüdür [19].

Bulut noktası ekstraksiyonu metodunun (CPE) bir başka avantajı da gerçekleştirilme şeklidir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi yalnızca birkaç manuel adımı içerir ve çoğu laboratuvarında bulunabilen pipetler, şişeler, ısıtma plakaları ve santrifüjler gibi standart ekipman ve cam malzemeleri kullanır [20]. Bu nedenle, özel ölçüm veya ekstraksiyon cihazlarına gerek yoktur. Sürfaktanlar oldukça ekonomiktir ve yanıcılıkları yüksek değildir [21].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminin temel sınırlaması, bazı şelatlarla birlikte çeşitli metal türlerinin nispeten düşük bölünme katsayısıdır. Bununla birlikte, bu durum hidrofobik ligandların kullanılmasıyla önlenebilir [22].

Optimum koşullar detaylı bir biçimde araştırılmadığı takdirde istenilen başarı elde edilmeyebilir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi birçok değişkene bağlı olarak uygulanan çok duyarlı bir metottur [23].

3.4. Bulutlanma Noktasına Etki Eden Faktörler

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde istenen verime ulaşabilmek için pH değeri, yüzey aktif madde türü ve derişimi, ligand seçimi ve derişimi, inkübasyon süresi ve sıcaklığı gibi değişkenlerin iyi bir optimizasyon işleminden geçirilerek araştırılması çok önemlidir.

3.4.1. pH etkisi

pH, bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde araştırılması önem arz eden değişkenlerden biridir. Organik ve inorganik moleküllerin misel faza doğru ilerleyerek hedeflenen verime ulaşmak için ortamın pH'ı çok önemlidir. Analitin ligandla kompleksin ve meydana gelen kompleksin de yüzey aktif madde fazına doğru geçmesinin ortam pH'ı ile direkt olarak ilişkisi vardır.

Ortamın pH değeri asidik olan tarafa doğru geçtikçe "+" yüklü iyon sayısı artarak yüzey aktif maddenin hidrofilik (su seven) baş tarafının çözeltideki etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır. Fakat bu durum yüzey aktif maddenin de türüne göre de değişmektedir. Yüksüz ve iyonik yapıdaki moleküllerin etkileşim göstermeleri için ortam pH'ı da ayarlanmalıdır. Metal iyonlarının önderiştirilmesi işleminde özellikle ortamın pH'ı çok önemli olmaktadır [24, 25].

3.4.2. Yüzey aktif madde türü ve derişimi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemine etki eden değişkenlerden en önemlilerinden bir tanesi de yüzey aktif madde derişimidir. Bu sebeple kullanılan yüzey aktif maddeler genellikle noniyoniktir. İyonik olan yüzey aktif maddelerin bulutlanma sıcaklıkları 100 °C'nin üzerindedir [26]. Genellikle Triton ve Ponpe serisi olan noniyonik yüzey aktif maddeler ile çalışmalar yapılmıştır. Bu yüzey aktif maddelerin analitik saflıkları üst seviyede elde edilebilmekte, maliyetleri ekonomik, alevlenir ve uçuculuğu olmayan, zehirlilik özelliği olmayan çevre dostu kimyasallardır [27].

Yüzey aktif maddenin konsantrasyonu zenginleşme faktörünü ve ekstraksiyonun verimini etkiler. Ekstraksiyonun verimliliği, belli bir noktaya ulaştığında yüzey aktif maddenin derişimi ile yükselir ve çoğunlukla bu değere ulaştıkça en yüksek nicel geri kazanıma ulaşılmış olur. En yüksek zenginleşme faktörüne ulaşmak için sulu faz/yüzey aktif maddece zengin faz hacminin yüksek çıkması için yüzey aktif madde derişim hacminin de en düşük değerde olması gerekir. Bununla birlikte yüzey aktif madde derişimi bir eşik değerden daha düşük olursa, kritik misele ulaşmadığından fazlarda bir ayırım meydana gelmez. Bu sebeple de optimizasyon çalışması yapılırken iyi takip ve kontrol sağlanmalıdır [28].

3.4.3. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminde ligand seçimi ve derişimi

En uygun ligand türünün seçimi ayrılmak istenen maddenin türüne göre tercih edilmesi gerekir. H. Watanabe'nin yaptığı ilk çalışmadan sonra ligand seçimi çok önem kazanmıştır. Ayırmanın etkili olması ve ekstraksiyondan da yüksek verim elde edilebilmesi için farklı alanlarda çeşitli ligantlar ile çalışılmıştır. Ligant yapıları hidrofobik (su sevmeyen), kararlı ve hızlı yapıda kompleks yapılar oluşturabilecek şekilde olmalıdır [25].

3.4.4. İnkübasyon süresi ve sıcaklığı

Sıcaklık ve bekleme süreleri de bulutlanma ekstraksiyonu yönteminde verimliliği etkileyen önemli değişkenlerden biridir. Sıcaklığı kontrol etmek çok önemlidir. Ortam sıcaklığı yeterli seviyeye gelmediyse, bulutlanma noktası ve faz ayırımı görülmez. Denge sıcaklığı artmaya devam ettiğinde, tüm noniyonik yüzey aktif maddelerin faz hacim değerleri genelde düşmektedir [29].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde, ekstraksiyon süresi bilhassa metallerde ligant ile tepkimenin sonlanması ve bu kompleksin miselin merkezine doğru girmesini sağlamak için önemli değişkenlerden biridir. Ekstraksiyonun sonlandığı durumda, verimli bir faz ayırmasının meydana geldiği, minimum denge süresi ve asgari düzeydeki sıcaklık değerlerinde çalışma yapmak tercih sebebidir [29, 30].

3.4.5. İyon etkisi

Yüzey aktif maddenin bulunduğu çözeltiye tuz ilavesi ile faz ayırmasının daha hızlı gerçekleştirildiği görülmüştür [31, 32]. Ortama tuz ilavesiyle ya da tuz konsantrasyonunun artırılması ile misel boyutu ve toplanma katsayısı da doğru orantılı şekilde artar [24].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Cihazlar

Deneylerde metal konsantrasyonları ve önderişimlerin ölçümleri için Spectro Arcos marka ICP-OES kullanıldı. Numuneler sisleştirilerek cihaza gönderilirken de Perkin-Elmer Cetac-U 5000AT + Ultrasonik Nebulizer marka cihaz ile çalışma yapıldı. Deneylerde hazırlanan çözeltilerin pH değerleri Thermo Scientific marka Orion-2 Star Plus pH metre cihazı ile ölçüldü. Santrifüj işlemlerinde Nüve marka NF 400 santrifüj cihazı kullanıldı. Laboratuvarda çalışmalarda kullanılmış olan tüm plastik ve cam malzemeler bir gece % 10 (v/v) HNO₃ çözeltisinde bekletildi, sonra yıkama işlemi ultra saf su ile yapıldı. Su banyosunda ısıtma yapmak için de Nüve marka NB 20 marka cihazı kullanıldı. Numunelerin hazırlanmasında ise agat havanı ve Milestone marka mikrodalga cihazı kullanıldı.

Ultrasonik Nebulizer ve ICP-OES cihazlarının çalışma koşulları Tablo 4. ve Tablo 5.'de verilmiştir.

Tablo 4. Ultrasonik sisleştirici cihazının çalışma koşulları

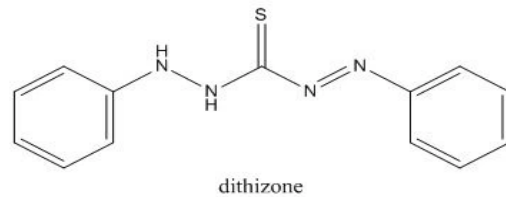
Cihaz	Perkin Elmer
Isınma sıcaklığı	140 °C
Soğutma sıcaklığı	5 °C

Tablo 5. ICP-OES cihazının çalışma koşulları

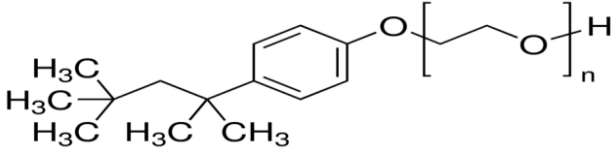
Cihaz	Spectro Arcos
Görüş yüksekliği	12mm
Dalga boyu	nm
Replikasyon	3
RF	1400W
Plazma gaz akışı	15.0 L/dk.
Yardımcı gaz akışı	1.0 L/dk.
Pompa devir hızı	30 rpm

4.2. Kimyasallar

Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta maddelerdir. 1000 µg/L Al ve Sb çözeltilerinden (merck) gerekli oranlarda seyreltme yapılarak istenilen konsantrasyondaki metal çözeltilerin hazırlanması günlük olarak yapıldı. Çözeltilerin uygun pH değerlerine gelmesi için 0,05M NaOH ve 0,05M HNO₃ (merck) çözeltileri kullanıldı. Bu çalışmada hidrofobik kompleks oluşturan madde olarak 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon), yüzey aktif madde olarak (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-poliyetilen glikol (Triton X-114) kullanıldı. Kullanılan bu reaktiflerin kimyasal formülleri Şekil 3. ve Şekil 4.' de şematize edilmiş halleri mevcuttur. 10⁻² M ditizon çözeltisi 256 mg katı 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon)'un 100 ml Tetrahidrofuran (merck) içerisinde çözünmesiyle hazırlandı. %5'lik (v/v) Triton-X114 çözeltisi, 5 ml analitik saflıktaki Triton-X114 kaynayan su içinde çözünerek hacmi 100 ml'ye tamamlanarak hazırlandı. Yüzey aktif maddece zengin fazı çözebilmek için ultra saflıktaki 2M HNO₃ çözeltisi kullanıldı. Çözeltiler hazırlanırken distile deiyonize su (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ cm⁻¹ direnci) kullanıldı.



Şekil 3. 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) molekül yapısı [33]



Şekil 4. (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-polietilen glikol (Triton X-114) molekül yapısı [34]

4.3. Numuneler ve Hazırlanması

Deneyde özel sektörden birkaç farklı sektörden alınan PVC esaslı ve antimon trioksit ile alüminyum hidroksit alev geciktiricilerini içeren suni deri, branda ve çadır numuneleri kullanıldı.

Numunelerden 1g alınarak havanda ince toz haline getirildi. Öğütme işleminden sonra numunelerin herbirinden 0,5g tartıldı. Tartılan bu numunelere %65'lik HNO₃ çözeltisinden 8ml ve %98'lik H₂SO₄ çözeltisinden de 3ml eklenerek 100ml'lik teflon kaplara konuldu. Hazırlanan çözeltiler mikrodalga koşullarında 10dk., 220 °C, 1000atm ve 20dk., 220 °C, 1000atm'de işlem gördükten sonra soğutmaya bırakıldı. Soğutma işleminin ardından bu numunelere süzülerek balon jöjelerde 100 ml'ye seyreltildi.

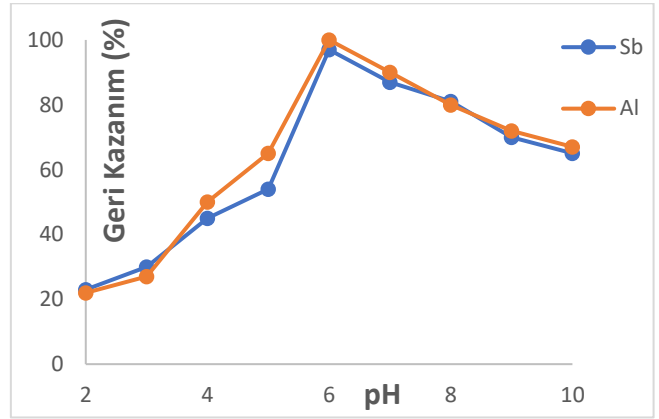
4.4. Deneyin Yapılışı

Deneyde; ligand derişimi, yüzey aktif madde derişimi, pH değeri, ortak iyon etkisi, inkübasyon süresi ve sıcaklığı gibi değişkenlerin en uygun değerlerine bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanmasıyla ulaşıldı. Elde edilmiş olan uygun şartlar altında 1000 µg/L derişimde analit çözeltilerine 1 ml 10⁻² M 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) ve 1,5 ml %5'lik (v/v) Triton-X114 çözeltisi ilave edilerek 50 ml'ye seyreltilmiştir. pH değeri, 0,05M NaOH ve 0,05M HNO₃ çözeltilerinden hazır olan çözeltilere ilave edilerek 6 değerine ayarlandı. Sonra bu çözeltiler 60 °C sıcaklıkta ve 45 dakika süresince ısıtıldı. Isıtma işleminin ardından 20 dakika sürede 4000 rpm devirde santrifüj işlemi uygulandı. Santrifüj işleminden sonra bu tüpler buz banyosunda 30 dakika boyunca bekletilerek çözeltinin yüzey aktif madde yönünden zengin olan faz ile sıvı faz mikropipet aracılığıyla birbirinden ayrıldı. Deney tüpünün dibindeki faz soğutma işleminin ardından yüzey aktif madde yönünden zengin fazın viskoz olması ayırma işleminin de kolayca gerçekleşmesini sağladı. Yüzey aktif maddece zengin faz sıvı fazdan ayrılarak 4,9 ml 2M HNO₃ çözeltisi ile seyreltilerek cihazda okuma yapıldı.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. pH Etkisi

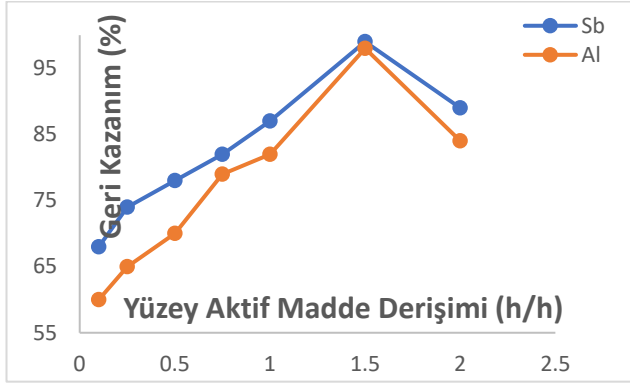
pH 2-10 arasında çalışmalar gerçekleştirildi. pH 6 değerinde kompleksleştirici olan 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) ile Al ve Sb metalleri ile en yüksek verimlilikte komplekslerin meydana geldiği gözlemlendi. Çalışma koşullarında her bir farklı pH değerlerine tamponlanan ve 50 ml'ye seyreltilen hacimde 1000 µg/L metal iyonu, 1,5 ml %5'lik (h/h) Triton-X114 çözeltisi ve pH ayarlamak için 0,05M NaOH ve 0,05M HNO₃ tampon çözeltileri bulunmaktadır.



Şekil 5. pH'nın metal iyonlarının geri kazanımları ile olan değişimi

5.2. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu Etkisi

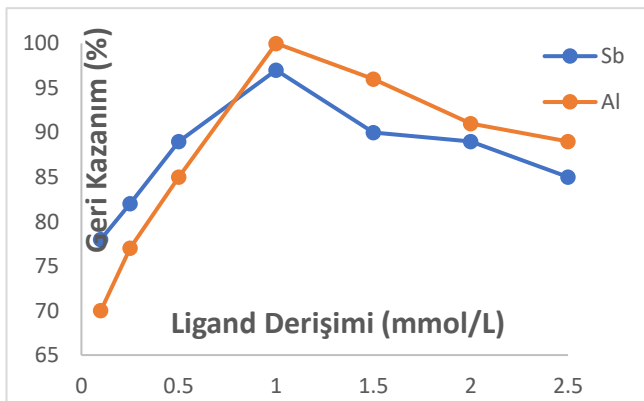
Yüzey aktif madde derişimi de bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde incelenmesi gereken önemli kriterlerden biridir. Tepkime ortamındaki yüzey aktif madde derişiminin en uygun miktarda bulunması ekstraksiyon verimliliğinin de yüksek olmasını sağlamaktadır. Yüzey aktif madde miktarının ortamda yeterli olmaması nedeniyle misel oluşmaz ve metal-ligand komplekslerinin hidrofobik olan misel fazına geçişi gerçekleşmez. Yüzey aktif madde derişiminin artmasıyla birlikte misel hacmi de yükseleceğinden önderiştirme işlemlerinde azalma gözlenir. Çalışmada optimum yüzey aktif madde miktarı 1,5ml olarak belirlendi. Şekil 6.'da yüzey aktif madde derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdeleri ile nasıl değiştikleri gösterilmiştir.



Şekil 6. Yüze aktif madde derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdeleri ile olan değişimi

5.3. Kompleksleştirici Türü ve Konsanstrasyonu Etkisi

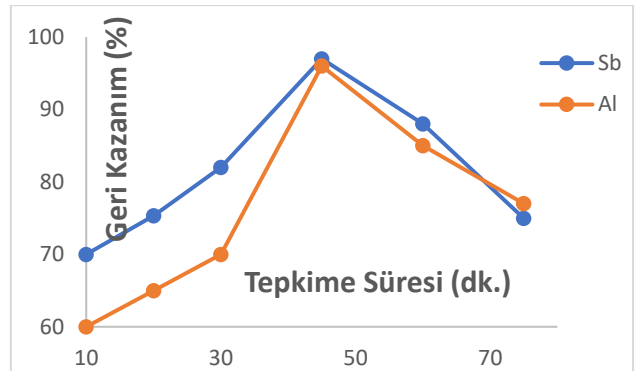
Ligantın metaller ile hidrofobik, hızlı ve kararlı bir yapı oluşturması önderiştirme işleminin daha iyi sonuçlar verebilmesi için bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde önemli bir kriterdir. 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) analitik kimyada çok kullanılmakta olan reaktiflerden biridir. 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) birçok ağır metal ile tepkimeye girerek renkli polar olmayan kompleksler meydana getirir ve bu kompleksler polar olmayan çözücülerin içerisine geçerek ve orada kalarak önderiştirme işlemlerini gerçekleştirirler. Kompleks oluşumu için ortamda bulunan metallerinin hepsinin kompleksleştirici madde ile tepkimeye girmesi istenildiği için kompleksleştirici madde ortama uygun miktarda ilave edilmelidir. Bu çalışmada ekstraksiyon verimliliğinin ortamdaki 1000 µg/L metal iyonlarının farklı derişimlerdeki kompleksleştirici madde derişimleri ile gösterdikleri değişim incelenmiştir. Çalışmada optimum ligand miktarı 1ml olarak belirlendi. Şekil 7.'de ligand derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi gösterilmiştir.



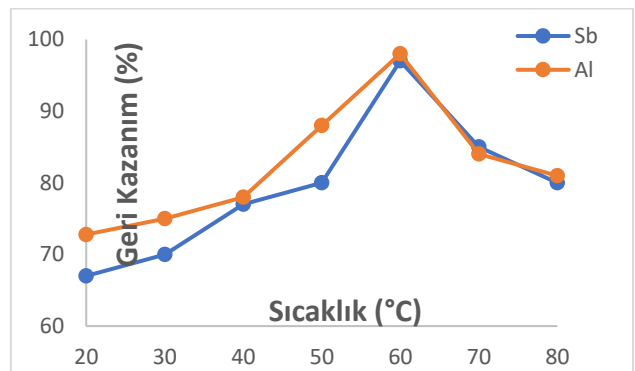
Şekil 7. Kompleksleştirici (ligand) konsantrasyonunun metal iyonlarının geri kazanım yüzdeleri ile olan değişimi

5.4. İnkübasyon Süresi ve Sıcaklığı Etkisi

Tepkime süresi ve sıcaklığı, önderiştirme yapılacak olan metaller için önemli değişkenlerden biridir. Yüze aktif maddenin bulutlanma noktasında hidrofobik yapıdaki kompleksleri içerisine alabilmesi için belli bir sıcaklığa ulaşması ve bu sıcaklıkta belirli bir zaman geçmesiyle birlikte kompleksleşme gerçekleştirilebilir. Sıcaklığın düşmesi ve sıcaklık sürelerinin azalması kompleks yapının oluşumunu ve yüze aktif maddenin de bulutlanmasını engellemesi sonucu ekstraksiyonun verimliliğini de azaltabilir. Sıcaklık değerlerinin ve sıcaklık süresinin artması ise kararsız yapıları oluşmasına neden olduğundan iki değişkeninde en uygun değerlerde olması gerekir. Bu çalışmada tepkime süresinin metaller için verimle doğru orantılı bir şekilde gittiği gözlenmektedir. Çalışmada optimum reaksiyon süresi 45dk. ve optimum reaksiyon sıcaklığı da 60 °C olarak belirlendi. Şekil 8. ve Şekil 9.'da tepkime süresi ve sıcaklığının geri kazanım yüzdeleri ile nasıl değiştikleri gösterilmiştir.



Şekil 8. Tepkime süresinin metal iyonlarının geri kazanım yüzdeleri ile olan değişimi



Şekil 9. Tepkime sıcaklığının metal iyonlarının geri kazanım yüzdeleri ile olan değişimi

5.5. Ortak İyon Etkisi

Farklı metal iyonlarının geri kazanımları değişik matriks ortamlarında daha zor hale gelmektedir. Önderişimi yapılacak olan metalin derişimi, ölçümü yapılan numunelerdeki ortak iyonların derişimlerinden ne kadar az olursa ekstraksiyonun verimliliği de o oranda artışlara raslanır. Bundan dolayı önderişimi yapılacak olan metal iyonlarının farklı katyon ve anyonlar varlığında en az %95 oranında verim sağlanması için ortak iyon çalışması yapılmıştır. Deneyde 1000 µg/L derişimindeki Sb ve Al metal iyonlarına farklı derişimlerde ortak iyon çözeltileri ilave edilmiş, bulutlanma noktası ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve tolerans sınırları cihaza okutma yapılarak belirlenmiştir. Tablo 6.'da ortak iyon çalışmasında bulunan değerler gösterilmiştir.

Tablo 6. Ortak iyon çalışmasında bulunan değerler

İyonlar	Tolerans Oranı
Na ⁺	1000
K ⁺	2500
NO ₃ ⁻	1000
SO ₄ ²⁻	500
Ca ²⁺	200
Mg ⁺²	100
Cl ⁻	300
CH ₃ COO ⁻	300

5.6. Analitik Performans

Analitik performans ölçütlerinin de bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile ilgili tüm değişkenlerin en uygun şartları bulunduktan sonra hesaplanması gerekir. Bu ölçütler korelasyon katsayısı, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, kesinlik parametreleridir. Bulutlanma noktası ekstraksiyonundan sonra zenginleştirilen metal iyonları ile kalibrasyon doğrusu çizilerek analit performans ölçütleri bulunabilir. Zenginleştirme faktörünün hesabı, önderiştirme işlemi yapıldıktan sonraki bulunan kalibrasyon doğrusunun eğitiminin önderiştirme işlemi yapılmadan önceki bulunan kalibrasyon doğrusunun eğimine

oranlanmasıyla elde edilir. Tüm ölçütler ve sonuçları Tablo 7.'de ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 7. Uygulanan metodun performans ölçütleri

Parametreler	Sb	Al
Zenginleşme faktörü	39.44	4.07
Kolerasyon katsayısı*	0.9943	0.9994
Bağıl standart sapma (%)	5.96	5.52
Gözlenebilme sınırı (µg/L)	0.107	0.18
Tayin sınırı (µg/L)	0.35	0.06
Lineer aralık	10-5000	10-5000

* Önderiştirme işleminin sonunda bulunan korelasyon katsayıları

5.7. Yöntemin Gerçek Örneklerle Uygulanması

Çalışılan bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi 3 ayrı antimon ve alüminyum katkılı alev geciktirici numunelerine uygulandı. Çalışmadaki örneklerden 50 ml alındıktan sonra belli miktarda metal iyonu ilave edilmiş ve cihazda okutularak bulunan değerler Tablo 8., Tablo 9. ve Tablo 10.'da verilmiştir.

Tablo 8. Deri kaplama numunesinin analizi

Deri numunesindeki metal	İlave Edilen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)
Sb	200	5360.66	96,7
Al	200	69772.54	103.2

Tablo 9. PVC esaslı branda numunesinin analizi

PVC esaslı branda metal	İlave Edilen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)
Sb	200	5478.88	98.2
Al	200	117492.44	103.4

Tablo 10. PVC esaslı çadır numunesinin analizi

PVC esaslı çadır metal	İlave Edilen (µg/L)	Bulunan (µg/L)	Geri Kazanım (%)
Sb	200	3048.45	95.3
Al	200	3162.15	95.1

6. SONUÇLAR

Günümüzde metallerin ekstraksiyonu için birçok yöntem bulunsa bile bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi kullanımı halen popülerliğini korumaktadır. Bu yöntemdeki ana hedef, yüzey aktif madde ve derişimi, kompleksleştirici madde ve derişimi, ortamın pH'sı gibi değişkenlerin optimizasyonu yapılarak metal iyonlarının geri kazanım oranlarının en yüksek değerlere getirilmesidir.

Yangın güvenliği alanında alev geciktirici olarak kullanılan alüminyum hidroksit ve antimon trioksit maddelerinin kullanıldığı polimer ve kaplama ürünlerindeki antimon ve alüminyum metallerinin basit bir metot ile buldukları ortamdaki ayrılması sağlanarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemiyle rahatlıkla gerçekleştirilebilirler. Bu çalışmada ekstrakte edilmesi istenen metaller hidrofobik kompleksleştirici olarak 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) ile şelatlaştırılarak yüzey aktif madde Triton-X114 ile de miselin içine yerleşmesiyle birlikte önderiştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Ortam pH'sı önderiştirme işleminde araştırılması gerekli olan ilk değişkenlerden biridir. Çalışma da 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) bazik ortamlarda daha yüksek ekstraksiyon verimlilik değerlerine ulaştığı görülmüştür. 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon)'un bazik ortamlarda daha iyi çözünmesinin ekstraksiyonun verimliliğinin artmasına neden olduğu söylenebilir. Bu durumda pH 6 değerinin en uygun olarak seçilmesinin de sebebi, önderiştirilen metal iyonun ortamının çok bazik olmasından dolayı hidroksit yapıda çökme durumu oluşabileceği için bu durumda istenmemektedir. pH=6 değerine 2-10 değerleri arasında yapılan denemelerden sonra en yüksek geri kazanım oranına ulaşıldığı görülmüştür.

Kompleksleştirici madde derişimi de ekstraksiyon verimliliği için araştırılması gereken diğer önemli değişkenlerden biridir. Kompleksleştirici maddenin ortamda az olduğu şartlarda ekstrakte olacak olan metal iyonlarının tümüyle kompleks oluşturumaması yüzünden çözelti ortamında çökelti olarak bulunurlar ve geri kazanım oranının da düşmesine neden olurlar. Ortamdaki kompleksleştirici maddenin artmasıyla meydana gelen komplekslerin sulu faza geçmesinden dolayı yüzey aktif madde miselleri bu kompleksleri yakalayamazlar. Bu nedenlerden dolayı da ortamda bulunan kompleksleştirici madde derişimi en uygun şekilde olmalı ve geri kazanım oranını en yüksek değeri verecek şekilde olmalıdır. Çalışmada 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) için en uygun kompleksleştirici derişimi 1×10^{-3} M olarak bulunmuştur.

Yüzey aktif madde derişimi de üçüncü olarak incelenen önemli değişkenlerden biridir. Çalışmada değişik derişimlerde denemeler yapılan Triton-X114 yüzey aktif maddesi en yüksek geri kazanım oranını % 1,5 (h/h) derişiminde vermiştir. 2M HNO₃ çözeltisi ile yüzey aktif maddece zengin olan faz seyreltme yapılarak cihaza okutma yaptırılmıştır.

Tepkime süresi ve sıcaklığı da çalışma da incelenen diğer önemli değişkenlerdendir. Kompleks yapılar yüksek sıcaklıklarda bozulabilir, aksi durumlarda ise sıcaklığın düşmesiyle birlikte yüzey aktif madde kritik sıcaklığa ulaşmadığından misel oluşumu gözlenmez. Bu çalışmada en yüksek geri kazanım oranlarına ulaşılan sıcaklık değeri 60 °C, bu değer altındaki ve üstündeki sıcaklık değerlerinde ekstraksiyon verimliliğinin de düştüğü görülmüştür. Ekstraksiyon verimliliğine etki eden faktörlerden biri de tepkime süresidir. Tepkime süresi için yapılan çalışmada numunelerin misel oluşumu, en yüksek geri kazanım oranlarına 45 dakikada ulaştığı gözlemlendi. Ortak iyon etkisi çalışması da ortamda bulunabilecek farklı iyonların ekstraksiyon verimini nasıl etkilediğini görmek için yapıldı. Sonuçlardan da görüldüğü gibi birçok farklı kation ve anyon analit çözeltinin 2500 kat ortamda fazla olsa bile geri kazanım yüzdelerini çok düşük oranda etkilemişlerdir. Bunun tersi durumda daha az miktarda ortama ilave edilerek ekstraksiyon verimine etki eden kationların ise 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) ile kompleks

oluşturduğu ve bundan dolayı çok az da olsa ekstraksiyon verimini düşürdüğü gözlenmiştir.

ICP-OES cihazı analiz yapmak için bu tür çalışmalarda çok etkindir. ICP-OES tekniği AAS tekniğinden daha pahalı olsa bile aynı anda eş zamanlı metal iyonlarının tayinine uygundur. ICP-OES cihazı bu çalışmada 3 ayrı numune içerisindeki metal iyonlarının tayinini eş zamanda kolaylıkla gerçekleştirebilmiştir.

Çalışmada kullanılan bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu, PVC esaslı deri kaplama, branda ve çadır numunelerine de uygulanmasıyla metodun doğruluğu test edilmiştir. Çalışmada PVC esaslı deri kaplama, branda ve çadır numunelerinde bulutlanma noktası ekstraksiyonu metoduyla geri kazanımları sağlanarak metodun gerçek örneklere de uygulanabilirliği kanıtlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Yılmaz Aydın, D., Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım Ç. “Bor bileşiklerinin alev geciktirici yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği,” *Journal of Boron*, cilt 1, sayı 1, ss. 33-39, 2016.
- [2] XU Z. P., Saha S. K., Braterman P. S., D’SOUZA N. D. “The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly(vinyl chloride),” *Polymer degradation and stability*, vol. 91, no.12, pp. 3237-3244, 2006.
- [3] İnce, A. “Yangın güvenlik eğitimi,” https://www.abdurrahmanince.net/yanigin_guvenlik_egitimi.pdf, adresinden 09 Aralık 2022 tarihinde alınmıştır.
- [4] Gürü M., Yalçın H. “Malzeme Bilgisi (2. Baskı)”, Palme Yayıncılık, 2006.
- [5] Aslankılıç Z. *Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin PVC Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi*, [Yüksek Lisans Tezi], İstanbul Üniversitesi. 2008.
- [6] King, B. A., Worku, A. Z., Stobby, W. G. “U.S. Patent No. US8242183B2”. 2012.
- [7] Guk, C. J., Yeon, H. Y. “KR. Patent No. KR100463171B1”. 2004.
- [8] Morgan A. B., Worku A. Z. “Flame Retardants: Overview,” *Kirk- Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology Book*, pp. 1-28, 2015.
- [9] Morgan A. B., Wilkie C. A., (Eds.). *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, (1st Edition), Wiley & Sons Inc., 2007.
- [10] “Flame retardants-Inorganic,” 2007, https://www.flameretardants-online.com/flame_retardants/inorganic adresinden 20 Nisan 2023 tarihinde alınmıştır.
- [11] Costa, L., Goberti P., Paganetto, G., Camino, G., Sgarzi, P. “Thermal behaviour of chlorine-antimony fire-retardant systems,” *Polymer degradation and stability*, vol. 30, no. 1, pp. 13-28, 1990.
- [12] Cullis, C.F., Hirschler, M.M. *The combustion of organic polymers*, Clarendon, Oxford, 0198513518, 1981.
- [13] Watanabe, H., Tanaka, H. “A Non-Ionic Surfactant As A New Solvent for Liquid—Liquid Extraction of Zinc (II) With 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol,” *Talanta*, vol. 25, no.10, pp. 585-589, 1978.
- [14] Pohl, P. “Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines,” *Food Chemistry*, vol. 114, no.3, pp.996-1001, 2009.
- [15] Ulusoy, S. *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/FAAS İle Çevresel Örneklerde Kalay Türlerinin Tayini*, [Yüksek Lisans Tezi], Cumhuriyet Üniversitesi. 2010.
- [16] Hinze, W.L., Pramauro, E. “A critical review of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction): theory and applications,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 24, no. 2, pp. 133-177, <https://doi.org/10.1080/10408349308048821>, 1993.
- [17] Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S., Tataridis, P. “Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (Phenols) from olive mill wastewater,” *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 15, pp. 277-291, 2005.
- [18] Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. “An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic

- surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds,” *Anal. Chem.*, vol. 71 no. 20, pp. 4519–4526, 1999.
- [19] Arya, S., Kaimal, A., Chib, M., Sonawane, S., Show, P. “Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing,” *Journal of Food Science and Technology*, vol. 56, pp. 524–534, 2019.
- [20] Mohd, N., Zain, N., Raoov, M., Mohamad, S. “Determination of carcinogenic herbicides in milk samples using green non-ionic silicone surfactant of cloud point extraction and spectrophotometry,” *Royal Society Open Science*, vol. 5, p. 71500, 2018.
- [21] Yamini, Y., Ghambarian, M. “Environmental applications of cloud-point extraction,” *In Comprehensive sampling and sample preparation*, vol 3, pp. 657-680, 2012.
- [22] Quina, F., Hinze, W. “Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach,” *Ind. Eng. Chem. Research*, vol. 38, no. 11, pp.4150–4168, 1999.
- [23] Giokas, D.L., Eksperiandova, L.B., Blank A.B., Karayannis, M.I. “Comparison and Evaluation of Cloud Point Extraction and Low-Temperature Directed Crystallization As Preconcentration Tools for the Determination of Trace Elements in Environmental Samples,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 505, pp. 51-58, 2004.
- [24] Z., Liang, P., Ding, Q., Cao, J. “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*, vol. 22, p. 911, 2006.
- [25] Giokas, D.L., Antelo, J., Paleologos, E.K., Aree, F., Karayannis, M.I. “Copper fractionation with dissolved organic matter in natural waters and wastewater—a mixed micelle mediated methodology (cloud point extraction) employing flame atomic absorption spectrometry,” *J. Environ. Monitor.*, vol. 4, pp. 505–510, 2002.
- [26] Ulusoy, H. İ. *Eser Düzeydeki İnorganik Arsenik Türlerinin Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/AAS Yöntemi Geliştirilmesi*, [Doktora Tezi], Cumhuriyet Üniversitesi. 2012.
- [27] Aksoy, Ü. *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi, CPE/FAAS ile Çevresel Örneklerde Pb ve Sn'nin Eş Anlı Tayin Olanaklarının Araştırılması*, [Yüksek Lisans Tezi], Cumhuriyet Üniversitesi. 2012.
- [28] Olgaç, E. *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirme Sonrası İndirekt Spektrofotometri ile Alkollü ve Alkolsüz Bazı İçecek ve Sebzelelerde Eser Nitritin Belirlenmesi*, [Yüksek Lisans Tezi], Cumhuriyet Üniversitesi. 2015.
- [29] Constantine, D.S. “Micelle – mediated extraction as a tool for seperation and preconcentration in metal analysis,” *Trends in Analytical chemistry*, vol. 21, pp. 333-355, 2002.
- [30] Evangelos, K. P., Giokas, D. L., Karayannis, M. I. “Micelle-mediated Seperation and cloud point extraction,” *Trens in Analytical Chemistry*, vol. 24, pp. 426- 436, 2005.
- [31] Willie, L.H., Pramauro E. “A Critical Review of Surfactant – Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions) : Theory and Applications,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 24 no. 2, pp. 133 -177, 1993.
- [32] 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*, vol. 23, pp. 479 – 489, 2004.
- [33] <https://tr.bloomtechz.com/chemical-reagent/indicator-reagent/dithizone-reagent-cas-no-60-10-6.html>, adresinden 26.04.2023 tarihinde alınmıştır.
- [34] <https://cephamls.com/triton-x-114/>, adresinden 26.04.2023 tarihinde alınmıştır.