

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

**KAPLAMA VE POLİMERLERDE KULLANILAN ALÜMİNYUM
VE ANTİMON İÇERİKLİ ALEV GECİKTİRİCİLERİN TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat TURAL

Yangın ve Yangın Güvenliği Anabilim Dalı

TEMMUZ 2023

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

**KAPLAMA VE POLİMERLERDE KULLANILAN ALÜMİNYUM
VE ANTİMON İÇERİKLİ ALEV GECİKTİRİCİLERİN TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat TURAL

Yangın ve Yangın Güvenliği Anabilim Dalı

TEMMUZ 2023

Murat TURAL tarafından hazırlanan “Kaplama ve Polimerlerde Kullanılan Alüminyum ve Antimon İçerikli Alev Geciktiricilerin Tayini ” adlı tez çalışması 04.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yangın ve Yangın Güvenliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Unvan Adı SOYADI**
 (Danışman)
 Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
 Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
 Sakarya Uygulamalı
 Bilimler Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “KAPLAMA VE POLİMERLERDE KULLANILAN ALÜMİNYUM VE ANTIMON İÇERİKLİ ALEV GECİKTİRİCİLERİN TAYİNİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(03/07/2023).

Murat TURAL

Sevgili Eşim Yıldız Vesile TURAL ve Canım Oğlum Muhammed Ali TURAL'a ...

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR'a, laboratuvar çalışmalarında her türlü desteği sağlayan Arş. Gör. Dr. Celal CANER'e, bu yolda manevi desteklerinden dolayı sevgili eşim Yıldız Vesile TURAL ve canım oğlum Muhammed Ali TURAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Murat TURAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. YANGIN VE ALEV GECİKTİRİCİLER	5
2.1. Yanma Ve Yangın Nedir ?	5
2.2. Yangın Sonucu Ortaya Çıkan Gazlar Ve Zararları	10
2.3. Polimerler Ve Polimerlerin Yanması İle Isıl Bozunma Mekanizmaları	13
2.4. Alev Geciktiriciler	19
2.4.1. Alev geciktirici katkı malzemelerinin sınıflandırılması.....	19
2.4.1.1. Halojen bazlı alev geciktiriciler	21
2.4.1.2. Fosfat bazlı alev geciktiriciler	21
2.4.1.3. İnorganik bazlı alev geciktiriciler	22
2.4.1.4. Azot bazlı alev geciktiriciler	23
2.4.2. Alev geciktirici katkı maddelerinin etki mekanizmaları.....	24
2.4.3. Alev geciktiricilerin kullanım alanları	25
2.5. Alüminyum Hidroksit	25
2.6. Antimon Trioksit	26
3. BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU (CPE) METODU.....	27
3.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Uygulama Alanları	28
3.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Avantajları	29
3.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Dezavantajları.....	30
3.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunu Etkileyen Etmenler	30
3.4.1. pH etkisi	30
3.4.2. Yüzey aktif madde derişimi	31
3.4.3. Ligand seçimi ve derişimi	32
3.4.4. İnkübasyon süresi ve sıcaklığı	32
3.4.5. İyon etkisi.....	33
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
4.1. Kullanılan Araç Ve Gereçler	35
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
4.3. Kullanılan Numuneler Ve Hazırlanması	37
4.4. Deneyin Yapılışı.....	37

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
5.1. pH Etkisi.....	39
5.2. Kompleksleştirici Konsantrasyon Etkisi	40
5.3. Yüzey Aktif Madde Derişimi Etkisi.....	41
5.4. İnkübasyon Süresi Ve Sıcaklığı Etkisi	42
5.5. Ortak İyon Etkisi	43
5.6. Analitik Performans.....	44
5.7. Yöntemin Gerçek Numunelere Uygulanması	45
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	47
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpbisyon spektrometresi
CPE	: Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
Ditizon	: 1,5-difeniltiyokarbazon
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometresi
PA	: Polivinil alkol
PE	: Polietilen
PEL	: Müsaade edilen maruziyet sınır değeri
PET	: Polietilen teraftalat
PS	: Polistiren
PP	: Polipropilen
ppm	: Her milyonda bir birim
PTFE	: Politetrafloroetilen
PU	: Poliüretan
PVC	: Polivinil klorür
STEL	: Kısa süreli maruziyet sınırı
USN	: Ultrasonik Nebulizer

SİMGELER

RF : Radyo frekansı güç kaynağı [W]

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Yangında meydana gelen gazlar ve sınır değerleri.	10
Tablo 2.2. Zehirli gazların sağlığa etkileri.	11
Tablo 2.3. Bazı polimerlerin yanma ve piroliz ürünleri.	18
Tablo 2.4. Alev geciktiricilerin sınıflandırılması.	20
Tablo 2.5. Fosfat bazlı alev geciktiriciler.	22
Tablo 2.6. İnorganik bazlı alev geciktiriciler.	23
Tablo 2.7. Azot bazlı alev geciktiriciler.	23
Tablo 4.1. ICP-OES cihazının çalışma koşulları.	35
Tablo 4.2. Ultrasonik sisleştirici cihazının çalışma şartları.	36
Tablo 5.1. Ortak iyon çalışmasında bulunan değerler.	44
Tablo 5.2. Uygulanan metodun analitik performans ölçütleri.	45
Tablo 5.3. Deri kaplama numunesinin analizi.	45
Tablo 5.4. PVC esaslı branda numunesinin analizi.	46
Tablo 5.5. PVC esaslı çadır numunesinin analizi.	46

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Demirin oksitlenmesi.....	5
Şekil 2.2. Odunun yanması.....	6
Şekil 2.3. Parlama şeklinde yanma örneği.....	6
Şekil 2.4. Patlama şeklinde yanma örneği.....	7
Şekil 2.5. Detonasyon örneği.....	7
Şekil 2.6. Yangını meydana getiren bileşenler.....	9
Şekil 2.7. Basit bir polimerin oluşumu.....	13
Şekil 2.8. Bir alevden yanıcı bozunma ürünlerine karmaşık bir enerji geri besleme bağlantısını içeren tipik basit bir yanma döngüsü.....	15
Şekil 2.9. Polistiren pirolizi: (a) baştan sona ve (b) baştan başa polistirenlerden (düşük sıcaklıklarda baskındır); (c) benzen, toluen ve etilbenzen gibi uçucu türlerin üretimi için makul süreçler.....	15
Şekil 2.10. Polimerlerin yanma döngüsü.....	16
Şekil 2.11. Polimerlerin ısıl bozunmasında oluşan tepkimeler.....	17
Şekil 2.12. Alev geciktiricilerin fiziksel ve kimyasal mekanizmalarının şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) prosesinin temel adımları.....	28
Şekil 3.2. Triton X-114'ün molekül yapısı.....	32
Şekil 4.1. 1,5-difeniltiyokarbon'un molekül yapısı.....	36
Şekil 4.2. (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-polietilen glikol (Triton X-114)'ün molekül yapısı.....	37
Şekil 5.1. pH'ın metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi.....	39
Şekil 5.2. Ligand değişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi.....	40
Şekil 5.3. Yüzey aktif madde değişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi.....	41
Şekil 5.4. Tepkime süresinin geri kazanım yüzdelerine etkisi.....	42
Şekil 5.5. Tepkime sıcaklığının geri kazanım yüzdelerine etkisi.....	43

KAPLAMA VE POLİMERLERDE KULLANILAN ALÜMİNYUM VE ANTİMON İÇERİKLİ ALEV GECİKTİRİCİLERİN TAYİNİ

ÖZET

Polimer ve kaplama endüstrisinde üretilen ve kullanılan hammadde ve ürünlerin gündelik yaşamımızda çok sık yer aldıklarını görmekteyiz. Kullanım alanlarından bazıları; otomotiv, ambalaj, deri, branda, kauçuk ürünleri, zemin kaplamaları, çadır, halı arkaları gibi plastik ürünlerdir. Hayatımızda bu kadar kadar geniş yer almaları bazı riskleri de beraberinde getirmektedir. Bunların en başında yangın ve sağlık konusu gelmektedir.

Yangın güvenliğinde de bu polimer ve kaplama ürünlerine; alev geciktirici özellikleri olması sebebiyle antimon ve alüminyum elementleri çok sık kullanılmaktadır. Bu çalışmada; içerisinde alüminyum ve antimon elementleri bulunan Polivinil klorür (PVC) polimeri olan kaplama ürünlerinden olan suni deri, branda ve çadır numuneleri üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Yangın güvenliğinde etkili olan bu metallerin kullanımlarının sağlık açısından etkilerinin incelenmesi amacıyla daha duyarlı ve maliyet açısından ucuz olan bulutlanma noktası ekstaraksiyonu (CPE) metoduyla tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada alev geciktirici olarak kullanılan Alüminyum (Al) ve Antimon (Sb) içerikli polimer ve kaplama numunelerinde, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) cihazı kullanılarak ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanarak Alüminyum (Al) ve Antimon (Sb) metallerinin tayini gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif madde (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-polietilen glikol (Triton X-114) ve kompleksleştirici madde olarak da 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) çalışmada kullanılmıştır. Bu çalışmada optimum pH değeri 6, optimum ligand derişimi 1 mmol/L, optimum yüzey aktif madde derişimi 1,5 mmol/L, optimum inkübasyon sıcaklığı 60 °C ve optimum inkübasyon süresi de 45 dakika değerlerine deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılmıştır. Sonrasında Na⁺, K⁺, NO₃⁻, SO₄⁻², Ca⁺², Mg⁺², Cl⁻, CH₃COO⁻ ortak iyonlarının etkisi sonucu en uygun aralıklar bulunmuştur. Analitik parametrelerden gözlenebilme sınır değerleri (LOD) Al için 0,018 µg/L Sb için 0,107 µg/L ölçülmüştür. Bağlı standart sapma değerleri yüzde olarak Al için 5,52 ve Sb için 5,96 olarak bulunmuştur. Son olarak PVC suni deri, branda ve çadır örneklerine de bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu ve elde edilen optimum koşullar uygulanarak Al ve Sb metalleri için geri kazanım oranları deri kaplama numunesinde yüzde olarak Al için % 103,2 ve Sb için % 96,7 PVC kaplama numunesinde Al için % 103,4 ve Sb için % 98,2 PVC kaplama branda-çadır numunesinde Al için % 95,1 ve Sb için % 95,3 olarak bulunmuştur.

DETERMINATION OF ALUMINUM AND ANTIMONY CONTAINING FLAME RETARDANTS USED IN COATINGS AND POLYMERS

SUMMARY

Polymer and coating materials; It is seen that they are consumed as raw materials in many industries or as final products in many areas in daily life. For example; flooring industry, construction, furniture, tarpaulin, tent, artificial leather, packaging, floor covering etc. For this reason, with their use in many areas, the issue of fire safety becomes important. For fire safety, some substances are used as additives to these materials during the production phase or later. The main task of these substances in fire safety is to stop the progress and spread of fire. The materials used at this stage are called flame retardant additives.

Flame retardant additives are divided into four classes: halogen-based, phosphate-based, inorganic-based and nitrogen-based. Some of the usage areas of flame retardants are; sectors such as automotive, paper industry, packaging, textile, leather, tarpaulin, rubber products, floor coverings, tent carpet backing. Especially in the polymer industry; It is used directly or by adding to many polymers such as PVC, olefins, polypropylene, polyester, epoxy resins, polyurethane foam.

Aluminum hydroxide and antimony trioxide types, which are inorganic based flame retardant types, are used in the samples we used in this study and in many products as flame retardants in the field of fire safety. Polyvinyl chloride (PVC) polymer is used in these two products. PVC polymer is used in many sectors and industries in various fields. Some of those; construction, coating, packaging, artificial leather, etc. In this study, three different Polyvinyl chloride (PVC) based artificial leather, tarpaulin and tent samples were used, in which flame retardants containing antimony trioxide and aluminum hydroxide were used. Samples were requested from different companies.

The antimony and aluminum metals, which can be harmful to health during combustion of the products in which these flame retardants are used, can be separated from their environment with a simple method, and it can be easily carried out with the cloud point extraction (CPE) method. The cloud point extraction method is one of the advantages of choosing this method, because the solvents used are not toxic, but also sensitive and cost-effective. In order to examine the health effects of the use of aluminum hydroxide and antimony trioxide type flame retardants, which are effective in fire safety, it is aimed to determine the antimony and aluminum metals in the samples with the more sensitive and cost-effective cloud point extraction (CPE) method.

Cloud point extraction is used in many fields. Some of those; enzymes, hormones, vitamins, etc. we can say the separation of biological samples and the determination and enrichment of environmental samples. The basis of the cloud point extraction (CPE) process is that the solubility of the nonionic surfactant decreases and becomes cloudy, inversely proportional to the increase in temperature. In phase separation, which occurs at cloud point temperature, the surfactant-rich phase becomes stable in phasing when the metal forms a complex with the ligand. In this case, when phase separation occurs, the metal-ligand complex is separated from each other in the surfactant-rich phase. The centrifuged samples are kept in ice for a while so that the phases can be evident.

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) device was used in the reading and analysis part for the samples applied cloud point extraction method. The ICP-OES device is very effective in this kind of work for analysis. Even though it is more expensive to analyze with the ICP-OES device than with the AAS device, it is suitable for the simultaneous determination of metal ions.

Inductively Coupled Argon Plasma-Optical Emission Spectrometer is a method used in the analysis of dissolved elements in aqueous solutions. The working principle of the device is based on the excitation of the sample by the argon plasma, which is reached to high temperatures (6000-10000 °K) by electromagnetic induction, and the determination of the excited elements according to the specific wavelengths they emit and the intensity of emission.

In this way, qualitative and quantitative analyzes of many elements are made. Thanks to the detector system, which includes bidirectional imager optics (axial and radial), analyzes can be made in a wide linear range and with ppb-ppm sensitivity. Analysis is carried out on samples brought dissolved and filtered in ICP-OES. Analysis results are optionally given as mg/kg, mg/L or %.

In this study, with the ICP-OES device, the determination of Al and Sb metal ions in 3 different samples could be easily carried out simultaneously.

Although there are many methods for the extraction of metals in recent years, the cloud point extraction method has still not lost its value and its use is included in many studies. The most important goals to be achieved in the studies in which this method is applied are to optimize the variables such as surfactant and its concentration, complexing agent and its concentration, pH of the environment and incubation time and temperature, to bring the recovery rates of metal ions to the highest values. In the study, the optimization of these values was carried out separately for each variable to bring them to the most appropriate values. The effects of common ions were also investigated.

In this study, the metals to be extracted were chelated with 1,5-diphenylthiocarbazone (dithizone) as a hydrophobic complexing agent for aluminum and antimony, and preconcentration was carried out with the surfactant Triton-X114 by settling in the micelle.

Ambient pH is one of the first variables to be investigated in the preconcentration process. In the study, it was observed that 1,5-diphenylthiocarbazone (dithizone) reached higher extraction efficiency values in basic media. It can be said that better dissolution of 1,5-diphenylthiocarbazone (dithizone) in basic media causes an increase in extraction efficiency. In this case, the reason why the pH 6 value is chosen as the most suitable is that it is undesirable in this case as precipitation in hydroxide structure may occur due to the very basic environment of the precondensed metal ion. It was observed that the highest recovery rate was reached after the trials carried out between pH=6 and 2-10 values.

Complexing agent concentration is another important variable to be investigated for extraction efficiency. Due to the fact that the metal ions to be extracted cannot form complexes under conditions where the complexing agent is low in the environment, they are found as a precipitate in the solution environment and cause a decrease in the recovery rate. Surfactant micelles cannot capture these complexes because the complexes formed by the increase of the complexing agent in the medium pass into the aqueous phase. For these reasons, the concentration of the complexing agent in the environment should be in the most appropriate way and the recovery rate should be the highest value. In the study, the most suitable sequestrant concentration for 1,5-diphenylthiocarbazone (dithizone) was found to be 1×10^{-3} M.

Surfactant concentration is also one of the important variables studied third. Triton-X114 surfactant, which was tested at different concentrations in the study, gave the highest recovery rate at a concentration of 1.5% (v/v). The phase rich in surfactant was diluted with 2M HNO₃ solution and the device was read.

Reaction time and temperature are other important variables examined in the study. Complex structures may deteriorate at high temperatures, otherwise micelle formation is not observed as the surfactant cannot reach the critical temperature with the decrease in temperature. In this study, it was observed that the highest recovery rates were achieved at the temperature value of 60 °C, and the extraction efficiency decreased at temperatures below and above this value. One of the factors affecting the extraction efficiency is the reaction time. In the study conducted for the reaction time, it was observed that the micelle formation of the samples reached the highest recovery rates in 45 minutes.

The common ion effect study was also done to see how different ions that may be present in the environment affect the extraction efficiency. As can be seen from the results, many different cations and anions have a very low effect on the recovery percentages of the analyte solution, even if it is more than 2500 times in the environment. On the contrary, it was observed that cations, which were added to the medium in smaller amounts and affected the extraction efficiency, formed a complex with 1,5-diphenylthiocarbazone (dithizone), thus decreasing the extraction efficiency even a little.

The accuracy of the method was tested by applying the cloud point extraction method used in the study to PVC-based artificial leather coating, tarpaulin and tent samples. In the study, the applicability of the method to real samples was proved by providing recovery of PVC-based artificial leather coating, tarpaulin and tent samples by cloud point extraction method.

In this study, the determination of Al and Sb metals, which are used as flame retardants in polymers, was achieved by using the cloud point extraction method developed with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (USN-ICP-OES) combined with an ultrasonic nebulizer. 1,5-diphenylthiocarbazone (dithizone) hydrophobic sequestrant and (1,1,3,3-Tetramethylbutyl) phenyl-polyethylene glycol (Triton X-114) were used as surfactant. In the study, the most appropriate data were obtained as optimum pH value 6, optimum ligand concentration 1 mmol/L, optimum surfactant concentration 1.5 mmol/L, optimum incubation temperature 60 °C and optimum incubation time 45 minutes. Then, the most suitable ranges were found as a result of the effect of Na⁺, K⁺, NO₃⁻, SO₄⁻², Ca⁺², Mg⁺², Cl⁻, CH₃COO⁻ common ions. Observable limit values (LOD) of the analytical parameters were also found to be 0.018 µg / L for Al and 0.107 µg / L for Sb. Relative standard deviation values were found to be 5.52% for Al and 5.96% for Sb as a percentage. Finally, by applying the cloud point extraction method and the obtained optimum conditions to PVC imitation leather, tarpaulin and tent samples, the recovery rates for Al and Sb metals are 103.2% for Al and 96.7% for Sb, as a percentage for leather coating sample, PVC coating sample It was found that 103.4% for Al and 98.2% for Sb in percentage, 95.1% for Al and 95.3% for Sb in percentage of PVC coated tarpaulin-tent sample.

1. GİRİŞ

Plastik, kaplama ve polimer endüstrisi ürünlerinin gündelik yaşamımıza yoğun şekilde girmesiyle birlikte birçok sektörde ve sanayi de polimerler hammadde, ara ürün ve nihai ürün olarak kullanılmaktadır.

Yunanca'da "poly" (çok) ve "meros" (birim) kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşturulan "polimer" sözcüğü pek çok birim ya da yapının tekrarlanmasıyla kimyasal reaksiyonlarla oluşan 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.

Polimerlerin kullanım alanları sanayide ve endüstride çok geniş yer tutmaktadır. Bunlar; kırtasiye, tekstil, yapı sektörü, zemin ve duvar kaplamaları, boya sektörü, otomotiv endüstrisi, ambalaj, kimya ve maden sanayii, gıda, tarım ve elektronik kaplama endüstrisi gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Bu kadar geniş kullanım alanında tercih edilmesinin sebepleri arasında, üretim maliyetlerinin düşük olması, hafif, işlenebilir olmaları, darbe ve ısıl dayanımlarının yüksek olması gibi nedenleri sayabiliriz. Bu kadar fazla tercih edilmeleri farklı talepleri de doğurmaktadır. Bu taleplerin en başta gelenleri; ısıl direnç, mekanik dayanıklılık, kimyasal dayanıklılık, ekonomik uygunluk ve yangına dayanıklılık gibi kriterleri sayabiliriz. Bu kriterlerin getirdiği avantajlarla beraber, üretim, kullanılan katkı ya da malzemelerden dolayı da sağlık ve çevreyi tehdit eden bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir.

Polimerler ve kaplamalar, günümüzde çoğu alanda yer almasından ve çok yoğun kullanımından dolayı yangın güvenliğinde de etkili bir konumda yer aldıkları görülmektedir. Bu noktada polimerlerin ve kaplamaların alev geciktirici özelliğini sağlaması için üretim esnasında ya da dışarıdan katılarak karıştırılan çeşitli katkı ya da malzemeler alev geciktirici katkı maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Alev geciktirici katkı maddeleri yangında oluşabilecek maddi ve can kayıplarının

azaltılmasını sağlamak için kullanılmaktadır. Alev geciktirici katkı maddeleri de halojen, inorganik, fosfat ve azot bazlı olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflardan inorganik bazlı olanların içerisinde bulunan Alüminyum hidroksit ve Antimon trioksit özellikle kaplama ve polimer endüstrisinde alev geciktirici katkı maddesi işlevi görmektedirler. Kaplama ve polimer endüstrilerinde alev geciktirici işlevi gören bu maddeler insan sağlığını tehdit eden fosgen ve karbon monoksit gibi zehirli kimyasallar meydana getirmektedirler [1].

Bu çalışmada da inceleyeceğimiz metaller Al ve Sb'nun da içinde bulunduğu alüminyum hidroksit ve antimon trioksit Polivinil klorür (PVC) polimerinin içerisinde alev geciktirici olarak kullanılmaktadır.

Yaklaşık yetmiş yılı aşkın süredir çok önemli polimerlerden biri olan PVC maddesinin üretimi, poliolefinlerden ardından ve stiren polimerlerinden evvel gelerek termoplastik reçineler kategorisinde ikinci sırada yer alarak en çok imal edilen polimerler arasına girmiştir. Tüm üretilen polimerler arasında dünyada ki yeri hemen hemen %20'lik bir payla, önemli bir orana sahiptir [2].

PVC polimerinin işlenebilirliğinin basitliği, mekanik niteliklerinin çok iyi olması sebebiyle inşaat sanaayi, kaplama endüstrisi ve ambalaj gibi farklı sektörlerde kullanımına raslanmaktadır [3].

Bu çalışmadaki örnekler de farklı birkaç firmadan alınmış PVC esaslı branda, çadır ve suni deri örnekleridir. Suni deri döşeme ve kaplama sanayiinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada ultrasonik nebulizer ile birlikte olan indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (USN-ICP-OES) ile kullanılan bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemiyle polimer ve kaplama endüstrilerinde alev geciktirici olarak kullanılan Alüminyum (Al) ve Antimon (Sb) metallerinin tayini yapılmıştır.

Yangın güvenliğinde etkili olan bu metallerin kullanımlarının sağlık açısından etkilerinin incelenmesi amacıyla daha duyarlı ve maliyet açısından ucuz olan bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemiyle tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi hem kullanılan çözücülerin zehirli olmaması, hem de duyarlı ve maliyetin de uygun olması bu yöntemin tercih edilmesi avantajlarındandır.

2. YANGIN VE ALEV GECİKTİRİCİLER

2.1. Yanma Ve Yangın Nedir ?

En düşük tutuşma sıcaklığında, yanıcı maddenin havadaki oksijen ile birlikte oluşturduğu ve kendiliğinden yanmayı sürdürdüğü ekzotermik kimyasal tepkimeye yanma denir [4].

Yanma çeşitleri

Yanma şekline göre;

- Yavaş,
- Kendi kendine,
- Hızlı,
- Parlama ve patlama şeklinde,
- Detonasyon.

Yanıcı özelliği sahip olan maddenin yapısından dolayı, yanıcı gaz ya da buhar ortaya çıkmaması halinde, ısının yetersiz olması halinde ve oksijenin de yetersiz olduğu durumlarda yavaş yanma oluşmaktadır.

Mesela; Bakır (Cu) ve demir (Fe) gibi metallerin havanın ıssısı ve oksijeni ile birlikte oksitlenerek yanmaları gibi. Yanıcı olan madde gaz ya da buhar açığa çıkaramadığından dolayı bakır oksit (CuO) ve demir oksit (FeO) bileşikleri meydana gelir. Yavaş yanmaya bir başka örnek de canlılarda gerçekleşen solunum olayıdır [5]. Şekil 2.1'de yavaş yanmaya bir örnek gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Demirin oksitlenmesi [6].

Zamanla yavaş yanma türünün hızlı yanmaya doğru ilerlemesine kendi kendine yanma denir. Örneğin; bezir yağına batırılmış kumaş parçasının yanması gibi.

Hızlı yanma; alevli ve korlu yanma olarak iki türlü gerçekleşmektedir [5].



Şekil 2.2. Odunun yanması [7].

Yanmanın belirtilerinden olan alev, ısı, ışık ve korlaşma gibi tüm bu göstergelerin olduğu yanma türüne alevli yanma denir.

Katı madde yangınlarında en son ortaya çıkan yüksek ısıdaki alevsiz yanma türüne korlaşma denir. Örneğin; sigaranın yanması gibi.

Yanıcı maddelerin buharlarının çok düşük sıcaklıklarda meydana getirdiği yanma türüne parlama şeklinde yanma denir. Örneğin; Etil alkol buharının yanması gibi [5]. Şekil 2.3’de parlama şeklinde yanma örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Parlama şeklinde yanma örneği [8].

Ortamda buldukları hacmi kaplayan yanıcı sıvıların buharı ve gazların, alt ve üst patlama sınırlarında herhangi bir tutuşturucu kaynakla buluşmaları sonucunda oluşan yanma türüne patlama şeklinde yanma denir. Örneğin; doğal gaz patlaması gibi [5]. Şekil 2.4’de patlama şeklinde yanma örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Patlama şeklinde yanma örneği [9].

Karışımların önceden sıkılaştırılarak çarpma etkisi ve ses hızından yüksek bir hızda 1-2 km / s hızda meydana gelen yanma türüne patlama şeklinde yanma denir. Örneğin; dinamitin patlaması gibi [5]. Şekil 2.5’de detonasyon örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Detonasyon örneği [10].

Yanma tepkimesinin ürünleri; koku, duman, alev, ısı, ışık, korlaşma ve son kalıntılardır [5].

Koku; yanma tepkimesinin birinci belirtisidir. Isı ile yanıcı maddenin etkileşmesiyle, yanıcı maddeden yayılan gazlar burun ve gaz algılama dedektörleri ile tespit edilebilmektedir.

Duman; oksijen yetersizliği nedeniyle tam yanması gerçekleşmeyen karbon tanecikleridir. Karbon monoksit, Formaldehit, formik asit, karbolik asit, kükürtlü hidrojen, amonyak ve yanıcı maddenin türüne göre çeşitli zehirli gazlar dumanın içeriğinde mevcuttur. Yangınların çoğunda da bu zehirli gazların birkaçı duman içerisinde bulunmaktadır.

Bir maddenin ısınarak ortaya çıkardığı yanıcı gazların yanarak meydana getirdiği ısı ve ışık yayan kısmına alev denir.

Isı; bir cismin sıcaklığının yükselmesini sağlayan fiziksel faktördür.

Işık; alevlenmeden dolayı etrafı aydınlatan doğal görüntüdür.

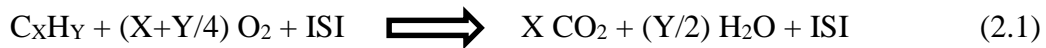
Korlaşma; odun, kömür gibi cisimlerin alevli yanan ve daha kül oluşmamış katı halidir.

Son kalıntı; maddelerin yanması bittikten sonra son olarak kalan is, cüruf, kül vb. kalıntılardır [5].

Yangın; Kontrol edilemeyen, tehlike oluşturan, söndürülemediği müddetçe maddi ve manevi zarar veren olaya denir [4].

Yangın; Şekil 2.6'de görüldüğü gibi tetrahedral yapı ile oluşmakta olup, bu dört unsurdan birinin olmaması halinde yangının devamı sağlanmaz ve yangın da son bulmuş olur.

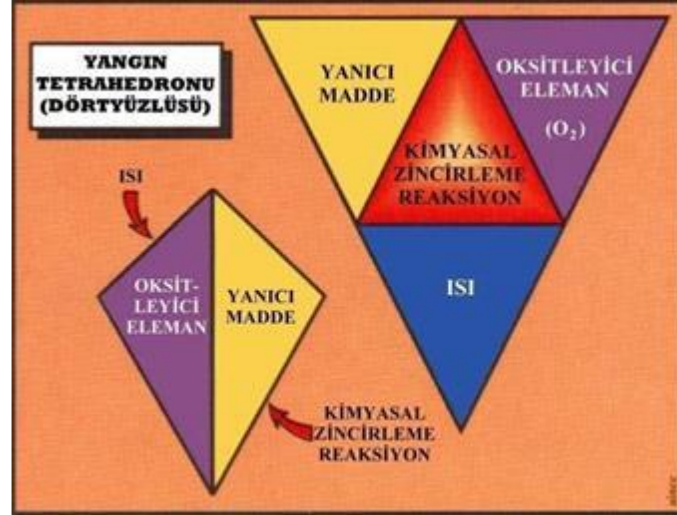
Yangının kimyasına genel bir değinecek olursak:



Denklem 2.1'deki tepkime önce ısı olarak endotermik olarak başlar ve ardından tutuşma kaynağı aradan çekilse dahi kendiliğinden yanma reaksiyonu ekzotermik olarak devam eder [4].

Yangını meydana getiren 4 bileşen: Şekil 2.6'da görseli olarak verilmiştir.

- 1- Yanıcı madde
- 2- Oksijen
- 3- Tutuşma kaynağı
- 4- Kimyasal zincirleme tepkime



Şekil 2.6. Yangını meydana getiren bileşenler [4].

Yanıcı olan maddeler; katı, sıvı ve gaz olmak üzere 3'e ayrılırlar.

Katı yanıcı maddeler; belirli bir şekilleri olmakla birlikte tutuşabilirlikleri sıvı ve gaz yanıcı maddelere göre daha da zor olmaktadır. Örneğin; kağıt, plastik vb.

Sıvı yanıcı maddeler ise buldukları kabın şeklini almakla birlikte buharları yanmakta ve daha kolay tutuşabilirlikleri vardır. Örneğin; benzin, tiner, mazot vb.

Gaz yanıcı maddeler; ortamda serbest halde bulduklarından diğer yanıcılara göre daha tehlikeli olmaktadır. Örneğin; metan, propan vb.

Oksijen (yakıcı madde) normal şartlarda hava içerisinde %21 civarında bulunmaktadır. Oksijen; renk, koku ve tadı olmayan bir gazdır.

Yanma olabilmesi için gerekli Oksijen miktarı hava içerisinde %14-16 oranındadır [5].

Isı; bir maddenin sıcaklığının yükselmesine sebep olan bir faktördür [5].

TS EN 2 ve TS EN 2/A1 standartlarındaki yangın sınıfları aşağıdaki gibidir:

A sınıfı yangınları : Normalde kor halinde yanan ve organik yapıdaki katı madde yangınları. Örneğin; kumaş, odun, kömür vb.

B sınıfı yangınları : Sıvı veya sıvılaştıran katı madde yangınları. Örneğin; benzin, mazot, mum vb.

C sınıfı yangınları : Gaz madde yangınları. Örneğin; metan, propan vb.

D sınıfı yangınları: Metal yangınları. Örneğin; alüminyum, lityum vb.

F sınıfı yangınları: Pişirme aletlerindeki bitkisel ve hayvansal yağların yangınları. Örneğin; davlumbazlardaki yağ kalıntıları vb.

2.2. Yangın Sonucu Ortaya Çıkan Gazlar Ve Zararları

Yanma sonucunda çok farklı gazlar meydana gelmektedir. Bu gazlar; sağlık açısından zehirli, tahriş edici ve boğucu olmak üzere üç farklı türde etki göstermektedirler. Avrupa’da yapılan araştırmaların istatistiksel sonucu yangınlarda zehirlenmeden dolayı ölenlerin yanıktan dolayı ölümlerden 2 kat fazla olduğuna ulaşılmıştır [11].

- a) 1. Grup zehirli gazlar: Ortamdaki oksijeni azalttıklarından dolayı kendileri zehirli olmasalarda boğulmaya sebebiyet vermektedirler. Bu gazlar: Azot, su buharı, asal gazlar (Helyum, Neon, Argon, Kripton, Xenon), Hidrojen, Etan, Propan, Metan vb.
- b) 2. Grup zehirli gazlar: Solunum yollarını tahriş eder, göz ve deriyi de zarara uğrattırır. Bu gazlar: Hidroklorik asit (HCl), Asetik asit (CH₃COOH), Klor gazı (Cl₂), Amonyak (NH₃), Kızgın hava vb.
- c) 3. Grup zehirli gazlar: Kan, sinir sistemi ve hücrelere zarar verirler. Karbonmonoksit (CO), Hidrojen siyanür (HCN), Hidrojen sülfür (H₂S), Kükürt karbonat (CS₂) vb [12].

Tablo 2.1. Yangında meydana gelen gazlar ve sınır değerleri [13].

Gaz Adı	Kimyasal Formülü	PEL (ppm)	STEL (ppm)
Karbonmonoksit	CO	50	1200
Karbondioksit	CO ₂	5000	50000
Hidrojen Sülfür	H ₂ S	10	100
Hidrojen Klorür	HCl	5	50
Hidrojen Siyanür	HCN	10	50
Hidrojen Florür	HF	3	30

Tablo 2.2. Zehirli gazların sağlığa etkileri [14].

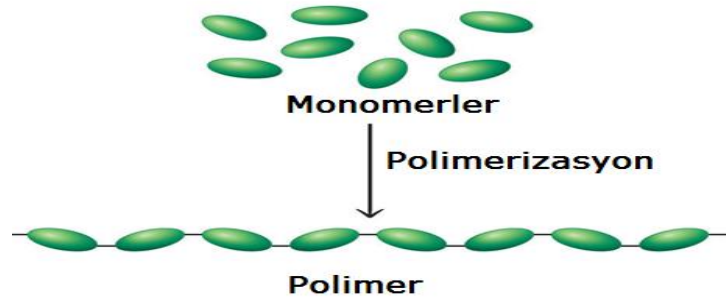
Yanma Gazı	Sağlık Etkileri
Karbonmonoksit	Baş ağrısı, sersemleme, mide bulantısı, bilinç kaybı ve yüksek yoğunluklarda ölüm.
Karbondioksit	Baş ağrması, yorgunluk, halsizlik, nefes sıklığı, kulaklarda çınlama, bilinç kaybı, yüksek yoğunluklarda ölüm.
Hidrojen Klorür	Akut etkilenmede göz, burun ve solunum yollarında hassaslaşma, yüksek yoğunluklarda 2-3 dakikada ölüm tehlikesi.
Hidrojen Siyanür	Baş ağrısı, denge kaybı ve yüksek yoğunluklarda ölüm.
Kükür dioksit	Burun, boğaz ve gözde hassaslaşma, akciğerlerde ve nefes borusunda ödem, kronik etkilenmelerde ölüm.
Amonyak	Göz ve boğazda hassaslaşma, göz kapaklarında kabarma, konjonktivit, kusma, boğazda şişme, yüksek yoğunlukta 30 dakika içinde ölüm.
Formaldehit	Göz, burun ve boğazda tahriş, gözlerde yanma ve yaşarma, solunum güçlüğü.
Klor	Mukoza tabakasında hafif tahriş, gözde hassasiyet ve yanma, boğazda tahriş, yüksek yoğunluklarda birkaç nefes sonrası ölüm.
Klorür dioksit	Solunum güçlüğü, burun ve boğazlarda ciddi tahriş, nefes alma güçlüğü, akciğer ödemi, baş ağrısı, kusma, ölüm.

Tablo 2.2. (Devamı) Zehirli gazların sağlığa etkileri [14].

Yanma Gazı	Sağlık Etkileri
Fosgen	Baş ağrısı, göğüs darlığı ve ağrısı, gözde hassaslaşma ve yaşarma, nefes alma güçlüğü, akciğer ödemi, ölüm.
Azot oksit	Öksürük, göğüs darlığı ve yanma hissi, bilinç kaybı, hızlı soluma, uyuşukluk, baş dönmesi, aşırı balgam oluşumu, kusma, yoğunluk arttıkça 15 dakika sonrasında ölüm,
Azot dioksit	Göz, burun ve boğazda hafif hassaslaşma, yoğunluk arttıkça 40 dakika sonra göz ve mukoza tabakası tahrişi, akciğer ödemi, 10 dakika sonra mide bulantısı, kusma, kronik etkilenimde akciğerde zarar, solunum güçlüğü, göz, burun ve boğazda yüksek tahriş, akciğer ödemi, en fazla 30 dakika sonrasında ölüm.
Kükürt karbonat	Baş ağrısı, bilinç kaybı, baygınlık, solunum felci, ölüm.
Karbonil Sülfür	Mukoza tabakasında tahriş, baş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantısı, yüksek yoğunluklarda bilinç kaybı, koma, ölüm.

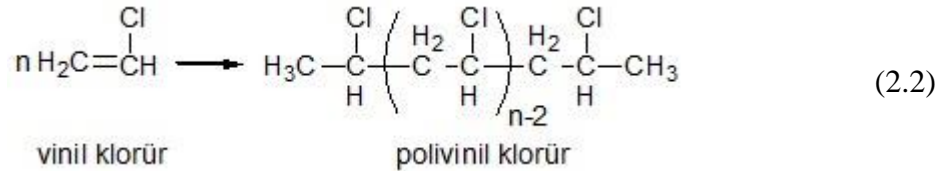
2.3. Polimerler Ve Polimerlerin Yanması İle Isıl Bozunma Mekanizmaları

Yunanca'da "poly" (çok) ve "meros" (birim) kelimelerinin birleştirilmesiyle oluşturulan "polimer" sözcüğü pek çok birim ya da yapının tekrarlanmasıyla kimyasal reaksiyonlarla oluşan büyük molekül ağırlıklı madde veya malzemelerdir. Şekil 2.7'de de görüldüğü gibi monomer denilen bu küçük yapıların birleşmesiyle polimerizasyon tepkimesi sonucu daha büyük yapıda olan polimer meydana gelmektedir.



Şekil 2.7. Basit bir polimerin oluşumu [15].

Örnek olarak; denklem 2.2'de görüldüğü gibi Polivinil klorür polimerinin meydana gelmesi vinil klorür monomerlerinin polimerizasyon tepkimesi sonucu oluşur [16].



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.

Günümüzde polimerler sanayi de pek çok alanda yer aldıklarından dolayı kullanım alanlara giderek daha da genişlemektedir.

Bununla birlikte, çoğu polimer organik maddeden oluşur ve bu da onları alevlere ve yüksek sıcaklık koşullarına karşı savunmasız hale getirir. Ayrıca, farklı türde organik

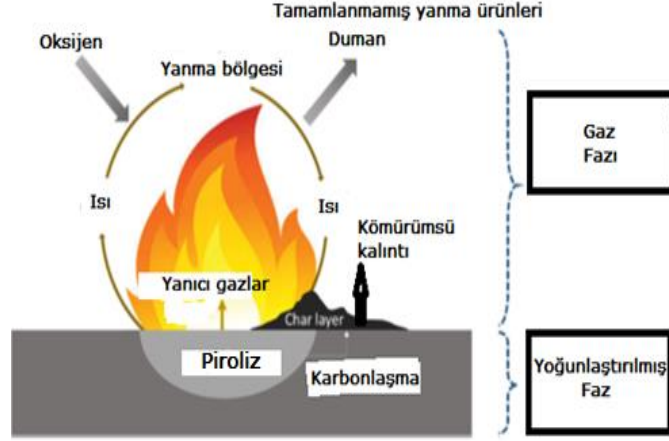
maddelerden oluşan polimerlerin yanması çeşitli gaz tehlikelerine yol açar. Bu nedenle, yangın hasarını en aza indirmek için, yangına dayanıklı veya alev geciktirici olan polimerlerin geliştirilmesine yönelik önemli bir talep olmuştur [17].

Polimer malzemeler çeşitli uygulamalar için kullanıldığından, fonksiyonel katkı maddelerinin polimer malzemelere dahil edilmesi araştırmaların büyük ilgisini çekmiştir [18-21]

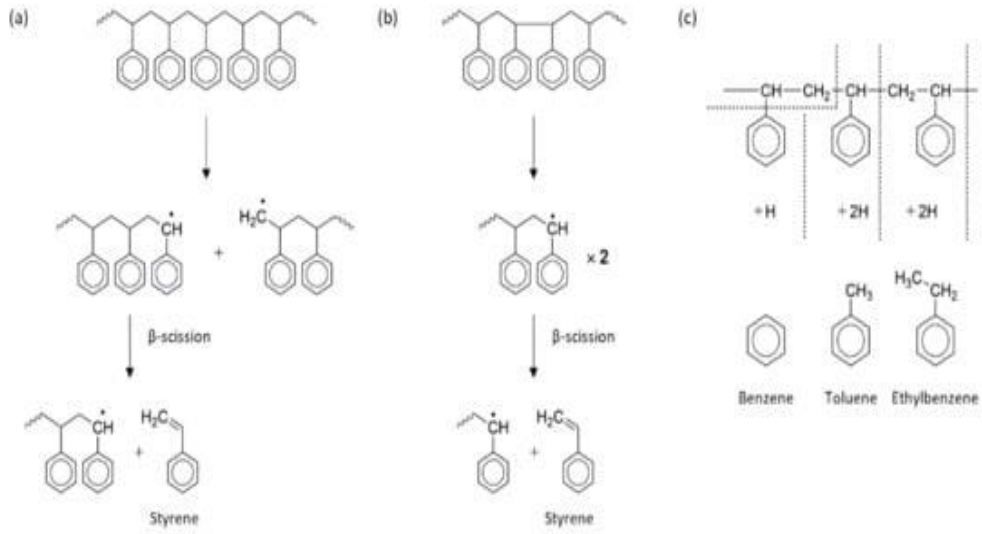
Özellikle alev geciktirici polimer malzemelerin geliştirilmesi, ısıya duyarlı polimerlerin dezavantajlarının yönetilmesine dikkat çekmiştir [22-28].

Yangının ikincil zararı olan yanma sonucu açığa çıkan zehirli gazlar insanlara verilen zararı artırmakta; bu nedenle, alev geciktiriciler ve alev dayanıklı polimer malzemeler geliştirmek hala çok önemlidir.

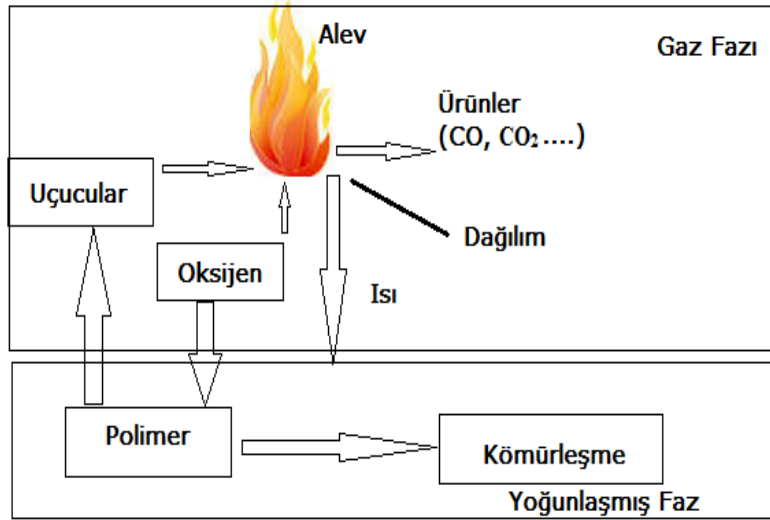
Yeterli ısıya maruz kaldıklarında, polimerler kademeli olarak ayrışır ve tutuşabilir bir kaynak oluşturmak için ortam havasındaki oksijenle reaksiyona giren yanıcı gazlar üretir. Sıcaklık kendiliğinden tutuşma için yeterince yüksek olduğunda, tutuşma ya ani olarak ya da parlama noktasında gerçekleşir. Yanma üzerine, bir kısmı alt tabakaya aktarılan ısı açığa çıkar ve böylece daha fazla ayrışmayı destekler. Polimer ayrışma hızını korumak için yeterli ısı varsa, uçucuların konsantrasyonu yanıcılık limitleri içinde kalacak şekilde, kendi kendini idame ettiren bir yanma döngüsü kurulacaktır (Şekil 2.8). Yangının devam etmesi için ısı, oksijen ve yakıt olmak üzere üç element gereklidir [29]. Isı kaynağı, ısı kaynağının gücüne ve doğal malzeme özelliklerine bağlı olarak polimerin sıcaklığını arttırır. Bu sıcaklık artışı pirolizi ve düşük moleküler ağırlıklı uçucu türlerin oluşumunu teşvik eder; piroliz sırasında uçucu türlerin oluşumu ile polimer ayrışması için tipik bir şema Şekil 2.9'da gösterilmiştir [30]. Uçucu türler oksijenle birleştiğinde ve konsantrasyon kritik bir seviyeye ulaştığında, gaz halindeki ürün (yani yakıt karışımı) tutuşur ve ortaya çıkan alev, yoğun faz olarak da bilinen polimer ayrışmasını sürdürmek için bir ısı kaynağı haline gelir. Polimer yangını bastırmak veya azaltmak için, ısı, yakıt veya yanmayı baskılayarak yangın döngüsü durdurulmalıdır.



Şekil 2.8. Bir alevden yanıcı bozunma ürünlerine karmaşık bir enerji geri beslemesi bağlantısını içeren tipik basit bir yanma döngüsü [17].



Şekil 2.9. Polistiren pirolizi: (a) baştan sona ve (b) baştan başa polistirenlerden (düşük sıcaklıklarda baskındır); (c) benzen, toluen ve etilbenzen [30,31] gibi uçucu türlerin üretimi için makul süreçler.



Şekil 2.10. Polimerlerin yanma döngüsü.

Polimerlerin yanması Şekil 2.10’da görüldüğü gibi gaz ve yoğunlaştırılmış faz olmak üzere iki fazda gerçekleşmektedir.

Yanma, tutuşma sonucunda gerçekleşir ve termal-oksidatif gaz halindeki ürünlerin yanması piroliz ve sürekli çok aşamalı bir süreçtir. İlk aşamada, bir polimer malzeme, ateşleme kaynağından termal enerjinin birikmesine yol açan harici termal etkiye maruz kalır. Kaynak radyasyon, sürtünme, açık alev vb. olabilir. Bir polimer malzeme ısıtma sırasında termal olarak ayrışarak dört ara ürün grubu oluşturur: yanmaz ve yanıcı gazlar, sıvı ürünler ve katı yanmış kalıntı (kok) [32].

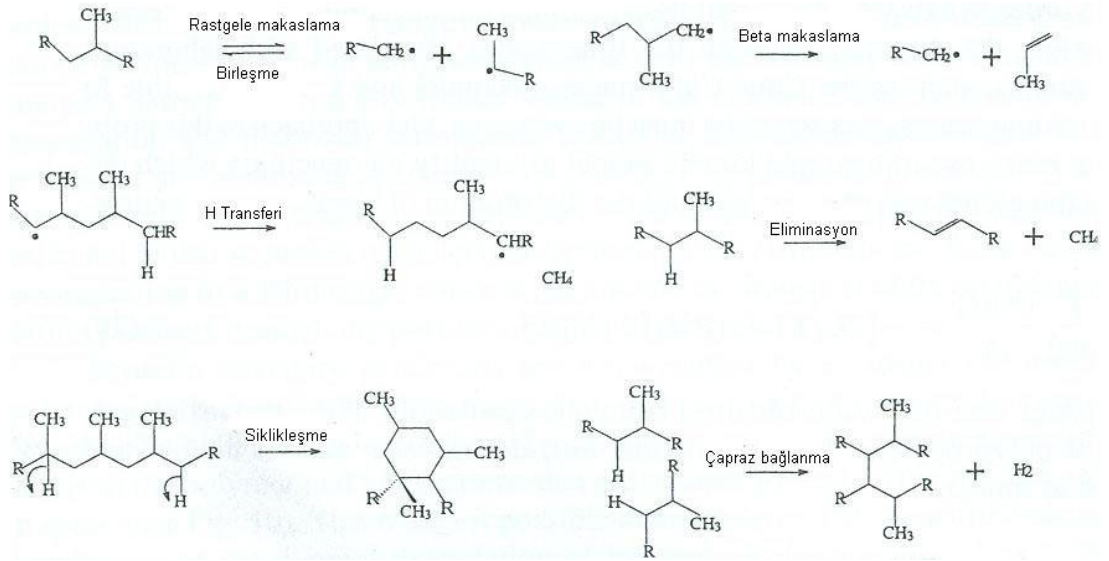
İkinci aşamada, etkili aleve yol açan atmosferik oksijen varlığında tutuşabilir bir gaz-hava karışımı oluşur. Açık bir alev tarafından salınan ısı ve katı bir kalıntının için için için için yanma işlemi, ilk yanan malzemenin ilave ısınmasını sağlar ve yanmayı destekleyen ürünlerden birinin veya tümünün tamamen tükenmesine kadar devam eder. Yanma işleminin toplam hızı, listelenen en yavaş aşamalarla tanımlanır [32].

Polimerlerin ısıl bozunması; birkaç fiziksel ve kimyasal prosesler ile açıklanabilmektedir. Kimyasal prosesler polimerin yanma özellikleri ile, fiziksel prosesler de alevlenebilir uçucu maddeler ile polimerik malzemedeki fiziksel değişimler gözlenmektedir [33].

Genelde, katı polimer malzemeler belirli bir sıcaklığa ulaştığında, bozunarak uçucu ve katı maddeler meydana gelmektedir. Bu maddeler karbon esaslı (char) ve/veya

inorganik esaslı (polimerin kendi yapısındaki heteroatomların veya katkı malzemelerinden dolayı) olabilir. Alev testleri ile kömürleşen katmanın alev geciktirmeye etkisi olduğu ispatlanmıştır. Bununla birlikte kömürleşme meydana gelen katmanın karışık bir yapısının olmasından ötürü küçük bir kısmındaki etki mekanizmasını anlayabiliriz. Kömürleşen katmanın yapısı şu şekilde anlaşılabilir: Heteroatomlu (O, N, P, S) ve çok çekirdekli aromatik bileşiklerden oluşan kristal ve amorf yapıya sahip bir alandır [34].

Farklı türdeki polimerler için ısıl bozunma mekanizmaları oldukça karışık ve birbirlerine benzememektedirler. Tepkime hızı, mekanizması ve tepkime sonucu meydana gelen ürünler orjinal malzemenin fiziksel ve kimyasal yapısıyla da ilişkilidir. Organik polimerlerin ısıl bozunması 4 çeşit mekanizma ile oluşmaktadır: rasgele zincir makaslama (PE, PMA, polyester, naylon, fenolikler), zincir-sonu makaslama (PMMA, PS), zincir bölünmesi (PVC) ve çapraz bağlanma (çok fazla kömürleşme oluşan polimerlerde) [34]. Bu mekanizmaların hareketlerinin nasıl olduklarını Şekil 2.11’de görebilmekteyiz.



Şekil 2.11. Polimerlerin ısıl bozunmasında oluşan tepkimeler [36].

Isıl bozunma, bazı polimerlerde tek bir çeşit tepkime mekanizmasına bağlı bir yol izlerken, diğer polimerlerin bir bölümünde karışık tepkime mekanizmaları ile oluşabilir. Katılma polimerlerinin birçoğu, örneğin viniller, ters polimerleşmeye bağlı olarak bozunma mekanizması meydana gelmekte ve rasgele zincir hareketi ile bozunmaktadırlar. Ters polimerleşmenin adımları ise: başlama, ilerleme, zincir

transferi ve sonlamadır. Kondensasyon prosesi ile oluşan polimerlerde ise, örneğin polyester ve poliamitlerde, bozunma mekanizması rasgele zincir makaslama hareketi ardından kömürleşme katmanını çapraz bağlanma mekanizması takip eder [34, 35].

Isıl bozunmada kırılan polimer zincirleri çeşitli ürünlerin meydana gelmesine sebep olur. Bunlar: yanıcı gaz olan etan, metan, karbonmonoksit, yanıcı olmayan gazlardan, karbondioksit, hidrojenklorür, hidrojenbromür, tümüyle bozunmayan bölümlerinden sıvı (tar), partikül boyutu çok küçük olan parçacıklar ve kömürleşmiş olan karbon esaslı katı katman. Bu ürünler bazı polimerler için Tablo 2.3’de verilmiştir [33].

Tablo 2.3. Bazı polimerlerin yanma ve piroliz ürünleri [34].

Polimer	Piroliz ürünleri	Yanma ürünleri
Poliolenfinler (Polietilen, polipropilen)	Olefinler, parafinler, siklik hidrokarbonlar	CO, CO ₂
Polistiren	Stiren monomeri, dimer, timer	CO, CO ₂
Polivinil klorür	HCl, aromatik çok çekirdekli hidrokarbon	HCl, CO, CO ₂
Poliakrilonitril	Akrilonitril monomeri, HCN	NO ₂ , CO, CO ₂
Polimetakrilat	Akrilat monomeri	CO, CO ₂
Polivinil alkol	Asetaldehit, asetik asit	CO, CO ₂
Nylon 6	Kaprolaktam	NH ₃ , CO, CO ₂
Nylon 66	Amin, CO, CO ₂	NH ₃ , amin, CO, CO ₂

2.4. Alev Geciktiriciler

Yanma malzemelerde çok önemli bir özelliktir. Malzemenin ilk başlagınçta yanmasıyla beraber belli bir sıcaklığa ulaşınca kendiliğinden yanmanın ilerleme hızı da önemli olmaktadır. Örnek olarak orjinal bir organik bileşik türlerinden plastikler alevle çok fazla hassastırlar. Çoğu termoplastik, alevle veya çok fazla sıcaklığa maruz kaldıktan sonra tekrar kullanılamaz durumda olmaktadır. Yanmakta olan malzemelerin yanma hızları, bazı katkı maddelerini kullanarak düşürülebilir [37].

Yangınlarda can ve mal zararlarını hafifletme amacıyla kağıt, yapıştırıcı, kaplama, plastik, ağaç ürünleri, tekstil, havacılık ve elektronik endüstrilerindeki karmaşık kompozitlerde çok tercih edilen epoksi reçine vb. malzemelerine yanmayı geciktiren ve dumanı bastırılan mineral katkı malzemelerinin konulması giderek yaygınlaşmaktadır. Yanan bir malzemedeki alevin daha da yayılmasını ve ilerlemesini engellemek için alev geciktiricilerin kullanımı zorunlu hale gelmektedir [1].

Alev geciktirici malzemelerden ilk olarak beklenen önemli özellikler; alevin yayılımını ve ilerleyişini geciktirmesi, katkı olarak konulduğu ana malzemeye de işlenebilirlik olarak zorluk çıkarmamasıdır. Alev geciktirici katkı malzemeleri, ana maddeye belirli miktarlarda ilave edilerek, yanıcı olan ana madde ve yanması için gereken en düşük oksijen konsantrasyonunu düşürürler. Tutuşma hızını düşüren alev geciktiriciler daha da etkili olmaktadır. Yanıcılığın hızını düşürebilmeli, az miktarda duman oluşturması beklenirken bu dumanın da zehirlilik özelliği olmaması beklenir. Belli alanlarda kullanılırken özellik ve görünüş bakımından makul olması ile birlikte ürünün maliyetini çok yükseltmemesi istenir [1].

2.4.1. Alev geciktirici katkı malzemelerinin sınıflandırılması

200'den fazla farklı ticari maddenin alev geciktirici olarak kullanıldığı bilinmektedir. Tablo 2.4'de alev geciktiricilerin kimyasal bileşimlerine göre bir sınıflandırmasını göstermektedir [38].

Tablo 2.4. Alev geciktiricilerin sınıflandırılması [32].

Alev geciktirici grupları	Dünyadaki üretimleri (% Hacimsel)
İnorganik bazlı alev geciktiriciler : silikon dioksit, metal hidroksitler (örn. magnezyum ve alüminyum hidroksitler), antimon bileşikleri (örn. antimon trioksit), bor bileşikleri (örn. çinko borat) ve diğer metal bileşikler (örn. molibden trioksit)	50
Halojen bazlı alev geciktiriciler : halojenli parafinler, halojenli alisiklik ve aromatik bileşikler ve halojenli polimerik malzemeler. Örneğin: Dekabromobifenil, Tetrabromobisfenol A.	25
Fosfat bazlı alev geciktiriciler : organik ve inorganik fosfatlar, fosfonatlar, fosfinatlar ve kırmızı fosfor. Klor veya brom içerebilirler. Örneğin: Triesil fosfat, Trifenil fosfat, Tris (1,3-dikloro-2-propil) fosfat.	20
Azot bazlı alev geciktiriciler : melamin ve türevleri (örn. melamin siyanürat ve melamin polifosfat). Azot dışında heteroatom içermezler.	5

2.4.1.1. Halojen bazlı alev geciktiriciler

Halojenli alev geciktiriciler (yanma sürecini ve aşırı ısı oluşumunu yavaşlatan veya önleyen klor veya brom atomları içeren organik bileşikler) yanıcılığı azaltan bileşenler arasında yaygın olarak üretilmektedir [32].

Bromlu alev geciktiriciler, maliyet etkinlikleri ve çeşitli polimerler için kullanılabilirliği nedeniyle en yaygın olanlarıdır. Şu anda, endüstriyel olarak brom içeren neredeyse 75 tür alev geciktirici üretilmekte olup, bunların en yaygın olanları dekabromodifenil oksit (DBDPO), tetrabromobisfenol-A (TBBPA) ve heksabromosiklododekandır (HBCD) [39].

Kendiliğinden sönen epoksi ve epoksi vinil ester reçineleri üretmek için kullanılan en yaygın reaktif alev geciktirici, Br miktarı ağırlıkça %58.5 olan ve erime Sıcaklığı 179–181°C olan kristalin bir katı olan TBBPA'dır. TBBPA, polimerik bir bağlayıcının üretimi sırasında reçine kısmına eklenir. Bitmiş epoksi brom reçinesi tipik olarak % 18-21 oranında brom içerir [40].

Halojen alev geciktirici bileşikler, konsantrasyonlarını azaltmak ve çeşitli kimyasal bileşiklerin etkileşiminin sinerjistik bir etkisini elde etmek için sıklıkla antimon trioksit (Sb_2O_3) ile birleştirilir [40].

Son zamanlarda, halojen içeren alev geciktiricilerin umut verici, daha az toksik ve çevre dostu malzemelerle değiştirilmesi yönünde bir eğilim olmuştur [32].

2.4.1.2. Fosfat bazlı alev geciktiriciler

Fosfor bazlı alev geciktiriciler, inorganik ve organofosforlu olanlar olarak ayrılabilir. İnorganik fosfor alev geciktiricilerin ana temsilcileri kırmızı fosfor ve amonyum polifosfattır (APP) [32].

Fosfor bazlı alev geciktiriciler, poliüretan, plastikler, kaplamalar, köpükler, termosetler ve teksilte çok sık kullanılmaktadırlar. Yanma esnasında daha az zehirli gaz meydana gelmesi sebebiyle ve halojen bazlı alev geciktiricilerin 2023 yılında tümüyle yasaklanma söz konusu olduğundan dolayı onların yerini almakta ve fosfor

bazlı alev geciktiricilerin kullanımı giderek artmaktadır. Ana temsilcileri, fosfat esterleri, fosfonatlar, kırmızı fosfor ve amonyum polifosfattır [41].

Tablo 2.5. Fosfat bazlı alev geciktiriciler [42].

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
Trietil fosfat	PVC, polyester reçine poliüretan
Tris (2-kloro-1-propil) fosfat	Poliüretan köpük
Tris (1-kloro-2-propil) fosfat	Poliüretan köpük, polyester
Tris (1,3-dikloro-2-propil) fosfat	Poliüretan

2.4.1.3. İnorganik bazlı alev geciktiriciler

İnorganik bazlı alev geciktiriciler, Tablo 2.6’da niş ürünler kategorisine girer, kullanıldıklarında çok etkinleşebilirler. Yangında yoğunlaşmış faz ile reaksiyona girmesi ve kimyasal yapılarından kaynaklı olarak gaz fazında yanmanın ilerlemesini önleyerek ve bir yandan yoğunlaşmış fazda karbon katmanı oluşturarak alevin daha da yayılmamasına katkıda bulunabilir. Bunlardan en önemlileri; çinko boratlar, silikon bazlılar, stanatlar ve molibdatlardır [43].

200 °C’nin üstünde ısıya maruz kalındığında su açığa çıkartan inorganik hidroksitler veya karıştırılmış hidroksit-inorganik tuzlar, polimerlerin çoğunda alev geciktirici olarak işlev görebilir. En fazla kullanılanları Aluminyum hidroksit $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ magnezyum hidroksittir [44].

Tablo 2.6. İnorganik bazlı alev geciktiriciler [42].

Alev geciktirici	Kullanım alanları
Alüminyum hidroksit	PVC, poliolefinler
Borik asit	Tekstil, selülozik ürünler
Antimon trioksit	PVC, polipropilen, polietilen, poliüretan köpük, 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

2.4.1.4. Azot bazlı alev geciktiriciler

Azot bulunan moleküllerin tamamı alev geciktirici olarak katkıda bulunmazlar, bazı azot taşıyan moleküller alevi dahada artıran oksidanlardır, bromlu ve fosfor bazlı alev geciktiriciler gibi etkili değildirler, kullanım alanları kısıtlıdır ve melamin ve tuzları gibi birkaç organo-esaslı malzemeler örnek olarak verilebilir (Tablo 2.7) [43].

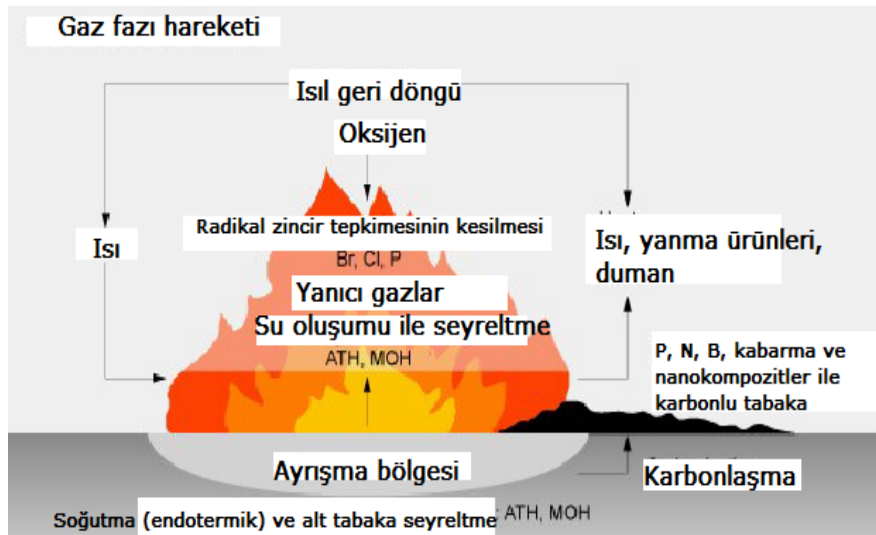
Tablo 2.7. Azot bazlı alev geciktiriciler [42].

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

2.4.2. Alev geciktirici katkı maddelerinin etki mekanizmaları

Alev geciktiriciler kimyasal olarak birbirlerinden ayrı iseler de etki mekanizmaları birbirlerine yakındır. Öncelikle gaz fazı ve yoğunlaşmış fazda etkin alev geciktiriciler olmak üzere 2 kısma ayrılır. Gaz fazındaki etkin alev geciktiriciler başlangıçta alevin içindeki serbest radikal zincir tepkimelerinin dallandırılmasında görevli serbest radikallerin elimine edilmesiyle tesir ederler, bu durum gaz fazdaki kimyasal mekanizmadır. Diğer alev geciktiriciler, yanıcı gazları azaltan, bazen endotermik olarak ayrılan ve ısıyı soğurarak sıcaklığı azaltan fazla miktarda yanıcı olmayan gazlar meydana getirirler. Böylece, yanma hızını azaltır ve yanmayı engelleyebilirler, bu durum da gaz fazındaki fiziksel mekanizmadır [43, 44].

Gaz fazındaki mekanizmalar, yoğunlaşmış faz mekanizmalarından daha azdır. Yoğunlaşma fazının en fazla olduğu çalışma mekanizması karbonlaşmadır. Alev geciktirici ve polimerin kimyasal olarak tepkimeye girmesi veya polimerin yoğunlaşmış fazda fiziksel olarak kalması ile karbonlaşma arttırılabilir. Genellikle kimyasal mekanizmalarla birlikte bir ya da birkaç fiziksel mekanizma da meydana gelir, bunlardan en çok endotermik ayrışma ve yakıtın azalmasıdır [44]. Şekil 2.12’de alev geciktiricilerin fiziksel ve kimyasal etkilerinin şematik gösterimi yer almaktadır [43, 45].



Şekil 2.12. Alev geciktiricilerin fiziksel ve kimyasal mekanizmalarının şematik gösterimi.

Fiziksel mekanizmada, alev geciktirici olarak endotermik reaksiyonların oluşmasına sebep olan ve tepkimenin sıcaklığını düşürerek, gaz fazında ve ATH, MOH gibi katı fazda su meydana gelmesi ile yüzeyi azaltarak veya fosforlu ve azotlu bileşikler ile birlikte koruma sağlayan bir katı faz meydana getirerek yüzeyin oksijen ve ısı ile bağlantısını kesip, duman oluşmasını da önleyerek malzemenin yanmasını engellemiş olurlar [45].

Kimyasal mekanizmada yanma sırasında, gaz fazında, halojenli ve fosforlu alev geciktiriciler, meydana gelen halojenürler ile fazla enerjiye sahip olan H ve OH radikallerini devre dışı bırakarak yanmaya engel olurlar. Katı fazda, alev geciktirici dehidrasyon ve çift bağ meydana gelmesi ile polimerin üst tabakasında karbonlu bir katman meydana getirir. Bu olaya da fosforlu ve azotlu alev geciktiricilerle şişen mekanizmalarda rastlanır [45].

2.4.3. Alev geciktiricilerin kullanım alanları

Alev geciktiricilerin kullanım alanlarından bazıları; otomotiv, kağıt endüstrisi, ambalaj, tekstil, deri, branda, kauçuk ürünleri, zemin kaplamaları, çadır halı arkaları gibi sektölerdir. Özellikle polimer sanayiinde; PVC, olefinler, polipropilen, polyester, epoksi reçineler, poliüretan köpük gibi birçok polimere direkt ya da sonradan katılarak kullanılmaktadır.

Alev geciktiricilerin sınıflandırılması (Bölüm 2.4) bölümünde alev geciktiricilerin çeşitlerine göre kullanım alanları da tablolar (Tablo 2.4., Tablo 2.5., Tablo 2.6. ve Tablo 2.7.) halinde verilmiştir.

2.5. Alüminyum Hidroksit

Alüminyum hidroksit (ATH veya $Al(OH)_3$) miktar olarak fazla kullanılan ticari alev geciktiricidir, fiyatı uygun, kolay bulunabilir, çevreye zararlı değildir, zehirli değildir ve bununla birlikte alev geciktiriciliği sağlayabilmesi için %30-60 oranlarında yüksek bir kullanım aralığına sahiptir. Bu oranlar, ürünün son halinde birtakım olumsuz sonuçların oluşmasına neden olur. Yoğunlaşmış faz mekanizması ile tepkimeye girmeye yatkındırlar. Metal hidroksitler, tutuşma kaynağından gelen enerjiyi düşüren ve büyük ölçüde endotermik bir tepkime sonucu metal oksit ve su açığa çıkar.

Alüminyum hidroksitin neden olduğu suyu açığa çıkartan tepkimesi denklem 2.3'te verilmiştir [46].



Temel kullanım alanları; sentetik mermer ve sentetik oniks, halı arka kaplamaları için lateks, fenolikler, tel ve kablo yalıtımı ve diğer elastomerik ürünler, epoksiler ve doymamış polyesterlerdir [44].

Alüminyum trihidroksit, 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 [44].

2.6. Antimon Trioksit

Antimon trioksit (Sb_2O_3), içinde halojen barındıran PVC polimerinde epeydir alev geciktirici olarak kullanılmakta olan alev geciktirici katkı maddesi çeşididir. Polimerlerde, halojen ile birlikte antimon trioksit bulunması alev geciktrici özelliğinin daha da arttırdığı çok karşılaşılan bir durumdur [47, 48].

Sb_2O_3 , 1550 °C'de süblimleştiğinden yanmanın başlangıcında olduca inerttir. Yapılan çalışmalarda Sb_2O_3 , klorlu polimer ve başka katkılarında tepkimeye girmesi neticesinde antimon oksiklorürlerin meydana geldiği belirlenmiştir [49].

Oksiklorürlerin bir kısmı alevin içine doğru yayılsa da, antimon trikloürün serbest radikalleri tutarak alev tepkimelerinin oluşmamasına katkıları çok fazladır [50]. Yüksek özgül ağırlığı (5.2 g/cm^3) ve pigment özelliği antimon trioksitin olumsuz özelliklerindedir. Berraklığının iyi olmasından dolayı çok küçük taneli amonyum pentaoksit ve sodyum antimonat gibi bileşiklerde kullanılmaktadır [51].

3. BULUTLANMA NOKTASI EKSTRAKSİYONU (CPE) METODU

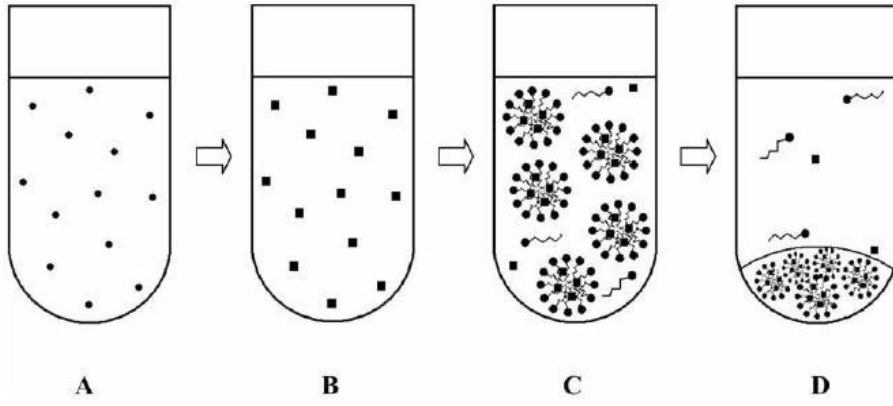
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu metodu, yüzey aktif maddeler kullanılarak eser elementlerin ve birkaç organik kimyasal maddelerin deriştirilmesiyle yapılan işlemlere denir. 1978 yılında, Watanabe H. ve arkadaşları bu metotla ilgili ilk çalışmayı yapmışlardır [52].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metal tayinlerinde zehirleyicilik etkisi olmadığından ve yüksek duyarlılık sağladığından çok önemli hale gelmektedir. Çözücü olmadan noniyonik yüzey aktif maddenin bulutlanma noktası (CP) baz noktasında (CP) oluşan faz ayrımı, metalin ligandla meydana getirdiği kompleksi de sulu fazdan ayırarak, yüzey aktif maddenin fazla miktarda olduğu zengin olan fazda biriktirir.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) işleminde temel olan, noniyonik yüzey aktif maddenin sıcaklık artışıyla birlikte çözünürlüğünü düşürerek bulutlanmasıdır. Bulutlanma sıcaklığında açığa çıkan faz ayrımında, yüzey aktif maddece zengin fazında, metalin ligandla kompleks oluşturmasıyla fazın içinde kararlı duruma gelir. Bu halde faz ayrımı meydana geldiğinde, yüzey aktif madde yönünden zengin olan fazda metal-ligand kompleksi beraber ayrılır.

Faz ayrımının hızlı bir şekilde olabilmesi için santrifüje konulmalı ve daha sonra buz banyosunda tutulmalıdır [53].

Proseste kullanılmakta olan noniyonik yüzey aktif maddelerin zehirli olmayan ve tabiatta biyolojik olarak bozunabilir olmaları, prosesin çevre dostu olduğunu ve son zamanlarda kullanımlarının artmasını sağlamaktadır.



Şekil 3.1. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) prosesinin temel adımları.

Şekil 3.1’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 [54].

3.1. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Uygulama Alanları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodu enzimlerin, vitaminlerin, hormonların ve proteinlerin ayrılması ve tayininde biyolojik numunelere, organik kirleticilerin ve metallerin önderiştirilmesi ve tayini için de çevresel numunelere uygulanmaktadır [53].

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 [55]. Bunlarla birlikte, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminin son yıllarda kullanılmakta olan bir alanı da organik kirleticilerin ayrılması ve tayinidir [56].

3.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Avantajları

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi yöntemlerde misel sistemlerin kullanımı, özellikle “yeşil kimya” ilkelerine uygun olması nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür [57]. Yeşil kimya, insan sağlığı ve çevre için toksik maddelerin kullanımını veya üretimini azaltmak veya ortadan kaldırmak için bir dizi prosedür olarak tanımlanabilir [58].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) metodunda, özütleyici olarak, sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan klasik organik çözücülerden daha az toksik olan seyreltik yüzey aktif madde çözeltileri kullanması nedeniyle "yeşil" bir yöntemdir. Yüzey aktif maddelerin nispeten düşük fiyatları ve çözeltilerinin kararlılığı, uygulamalarının diğer bazı avantajları olarak göz ardı edilmemelidir [59]. Bu yaklaşımla elde edilen yüzey aktif maddece zengin fazın küçük hacmi, klasik ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla basit, ucuz ve yüksek verimli ekstraksiyon stratejilerinin tasarlanmasına izin verir [60].

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminin geleneksel ekstraksiyon işlemlerine göre bir diğer avantajı, küçük başlangıç numune hacimlerinden başlanarak elde edilebilen yüksek zenginleştirme faktörüdür [61]. Geleneksel ekstraksiyon teknikleri genellikle metal iyonu çözeltilisinin yeniden özütlenmesi için ek bir adım gerektirir ve bu da çözeltilinin daha büyük bir son hacmiyle sonuçlanır, böylece yüksek bir zenginleştirme faktörü elde etmek için daha büyük bir numune hacmi kullanılır [62]. Bu nedenle CPE, kantitatif geri kazanım ve yüksek zenginleştirme faktörü ile çok çeşitli metalleri konsantre etmek için iyi bir ekstraksiyon yöntemidir. Bu, ek yeniden ekstraksiyon adımı olmaksızın diğer tekniklerdekine benzer bir zenginleştirme faktörü elde etmeyi mümkün kılar [63].

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 [64]. Bu nedenle, özel ölçüm veya ekstraksiyon cihazlarına gerek yoktur. Sürfaktanlar oldukça ucuzdur ve yanıcılıkları düşüktür [65]. Daha önce de belirtildiği gibi, kantitatif verimler kısa sürede elde edilir ve aynı anda birkaç numune işlenebilir. Aynı zamanda dikkate alınması gereken başka sınırlayıcı faktörler de vardır [66].

3.3. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunun Dezavantajları

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 [67].

Kullanılan yüzey aktif maddeler analitik girişimlere neden olabilir ve özellikle analize bağlı olarak analit yüzey aktif maddeden etkili bir şekilde izole edilemiyorsa tespit sınırlarını etkileyebilir. Ekstraksiyon verimliliği, çözeltinin artan polaritesi ve aşırı derecede uçucu veya termal olarak kararsız bileşikler ile azalır [68].

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.

Yüzey aktif madde yönünden zengin olan faz oldukça viskoz olduğu için birçok tayin olmadan seyreltme işlemi yapılmalıdır.

Uygulamalarda en uygun sıcaklık olarak bulunan değerler yüksek ise, santrifüjleme işlemi esnasında bu sıcaklık değerini muhafaza edemeyeceği için santrifüjleme sıcaklık değeri optimum sıcaklık değerinden biraz düşük kalacaktır. Bu farkın az olması için düşük bulutlanma noktası sıcaklığındaki yüzey aktif maddelerin kullanılması gerekir [69].

En uygun olarak bulunan sıcaklık değerinin yüksek olarak belirlenmesi, kompleksleştiricinin de o sıcaklık değerine dayanmasını gerektirir. Düşük sıcaklıklarda uygun sıcaklık değeri bulunamaz ise yeni kompleksleştiriciler araştırılması gerekli olabilir [70].

3.4. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonunu Etkileyen Etmenler

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminin verimli şekilde çalışması açısından pH değeri, yüzey aktif madde türü ve derişimi, ligand seçimi, inkübasyon süresi ve sıcaklığı gibi değişkenlerin en uygun olan değerlerinin bulunması gerekir.

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.

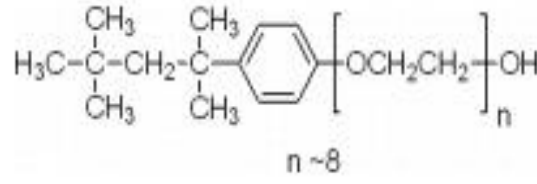
Ortamın pH değeri asidik olan tarafa doğru geçtikçe “+” yüklü iyon sayısı artarak yüzey aktif maddenin hidrofilik (su seven) baş tarafının çözültideki etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır. Fakat bu durum yüzey aktif maddenin de türüne göre de değişmektedir. Yüksüz ve iyonik yapıdaki moleküllerin etkileşim göstermeleri için ortam pH'ı da ayarlanmalıdır. Metal iyonlarının önderiştirilmesi işleminde özellikle ortamın pH'ı çok önemli olmaktadır [71, 72].

3.4.2. Yüzey aktif madde 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 [73]. 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 [74].

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 ulaşıncaya 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 masele ulaşamadığından fazlarda bir ayırım meydana gelmez. Bu sebeple de optimizasyon çalışması yapılırkeniyi takip ve kontrol sağlanmalıdır [75].

Bu tez çalışmasında Triton serisinden Triton X-114 kullanılmıştır. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi molekül yapısı verilmiştir.



Şekil 3.2. Triton X-114'ün molekül yapısı.

3.4.3. Ligand seçimi ve derişimi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminde 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. Kinetik değişkenlere bakılarak ligant türü tercihinde daha doğru kararlar verilebilir. Ligantın analite olan özgünlüğü arttıkça metot daha da hassaslaşır. Ligantların hedef maddeye olan etkisi, pH değeri, madde türü, ortam sıcaklığı ve kendisi ile ayırım yapılacak olan maddenin derişim miktarına göre farklılık gösterebilmektedir. Bu sebeplerden ötürü de bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminden iyi bir verim elde edilebilmesi için hassas bir çalışma sonucu en uygun ligantı seçmek gerekir. Bu aşamdan sonra da en uygun ligand derişimin bulunması gerekir. Eğer ligand derişimi yeterli değilse ekstraksiyonun verimliliği azalır, ligand derişimi fazla geldiğinde ise bulutlanma noktası sıcaklığı değiştiğinden faz ayırımı zorlaşır [72].

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. Önderişirme faktörlerindeki en üstteki değerler çoğunlukla yüzey aktif maddenin bulutlanma noktası üzerindeki sıcaklıklarda uygulanmasıyla meydana gelmektedir. Yüzey aktif maddenin karakteristik özellikleriyle ilişkili olarak bulunan bulutlanma noktasının çok üzerindeki sıcaklık değerleri verim ile doğru orantılı olmayabilir. Bu durumun nedeni, sıcaklığın artışına

bağlı olarak hidrojen bağlarında bozulma ve dehidrasyon meydana gelmesi olabilir. Artan sıcaklıkla birlikte, yüzey aktif maddenin daha fazla bulunduğu fazdaki su miktarı düşeceğinden, bu fazdaki hacimde azalmış olur [76]. Sıcaklık aşırı arttığında da faz ayrımı gözlenmesine rağmen bu yüksek sıcaklıkta koordinasyon bağlarının kopmasıyla birlikte analit-ligant kompleksi yapısının bozunma olasılığı mevcuttur.

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 ayrımının meydana geldiği, minimum denge süresi ve asgari düzeydeki sıcaklık değerlerinde çalışma yapmak tercih sebebidir. Noniyonik yüzey aktif maddelerle yapılan çalışmalarda çoğunlukla 10-20 dk'lık bir süre 20-40 °C'lik sıcaklık değerlerinin uygun olduğu gözlenmiştir. Belirlenen koşullar altında kompleksleşme tepkimesinin tamamlanmasıyla birlikte bekleme zamanının arttırılmasının, ekstraksiyonun verimi üzerinde çok büyük farklılıklar yarattığı görülmüştür. Yapılmış olan birçok çalışma, tepkime için kullanılan sürenin en az 10 dakika olduğu tespit edilmiştir [76, 77].

3.4.5. İyon etkisi

Yüzey aktif madde bulunduran çözelti içerisine tuz eklenmesiyle birlikte faz ayrımının kolaylaştığı görülmüştür [78, 79]. Ortama tuz eklendiğinde ya da tuz konsantrasyonu arttırıldığında misel boyutu ve toplanma katsayısı da artar [71].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Araç Ve Gereçler

Standart ölçümleri ve önderiştirme işleminin ardından metal konsantrasyonlarını belirlemek için Spectro Arcos marka ICP-OES cihazı kullanıldı. Numuneler sisleştirilerek cihaza gönderilirken de Perkin-Elmer Cetac-U 5000AT + Ultrasonik Nebulizer marka cihaz ile çalışma yapıldı. Deneyleerde 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 çözeltilisinde 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.

ICP-OES cihazı ve Ultrasonik Nebulizer cihazının çalışma koşulları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.1. ICP-OES cihazının çalışma koşulları.

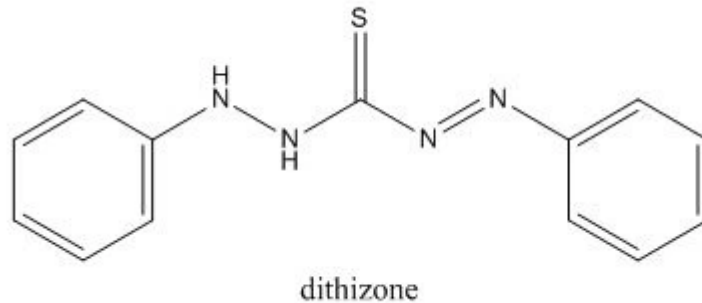
Cihaz	Spectro Arcos
Görüş yüksekliği	12mm
Dalga boyu	nm
Replikasyon	3
RF	1400W
Plazma gaz akışı	15.0 L/dk.
Yardımcı gaz akışı	1.0 L/dk.
Pompa devir hızı	30 rpm

Tablo 4.2. Ultrasonik sisleştirici cihazının çalışma şartları.

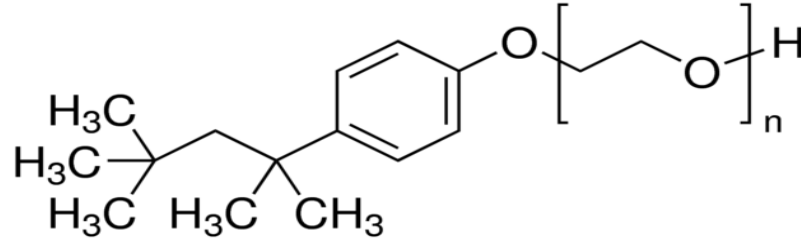
Cihaz	Perkin Elmer
Isınma sıcaklığı	140 °C
Soğutma sıcaklığı	5 °C

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

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) özeltileri kullanıldı. Bu çalışmada hidrofobik kompleks oluşturan madde olarak 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon), yüzey aktif madde olarak (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-polietilen glikol (Triton X-114) kullanıldı. Kullanılan bu reaktiflerin kimyasal formülleri şekil 4.1. ve şekil 4.2. de şematize edilmiş halleri mevcuttur. 10⁻²M ditizon çözeltisi 256 mg katı 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon)'un 100 ml Tetrahidrofuran (merck) içerisinde çözünmesiyle hazırlandı. %5'lik (v/v) Triton X-114 özeltisi, 5 ml analitik saflıktaki Triton X-114 kaynayan su içinde çözünerek hacmi 100 ml'ye tamamlanarak hazırlandı. Yüzey aktif maddece zengin fazı çözebilmek için ultra saflıktaki 2M HNO₃ özeltisi kullanıldı. Çözeltiler hazırlanırken distile deiyonize su (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ cm⁻¹ direnci) kullanıldı.



şekil 4.1. 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) molekül yapısı [80].



Şekil 4.2. (1,1,3,3-Tetrametilbutil) fenil-poli(etilen glikol) (Triton X-114) molekül yapısı [81].

4.3. Kullanılan Numuneler Ve Hazırlanması

Deneyde kullanılan numuneler; özel sektörde birkaç firmadan temin edilen PVC esaslı branda, çadır ve suni deri örnekleridir. Bu numunelerde; alev geciktirici olarak kullanılmakta olan katkı maddeleri Alüminyum hidroksit ve Antimon trioksit bulunmaktadır.

Tedarik edilen 3 numunenin her birinden 1g alınarak agat havanında 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

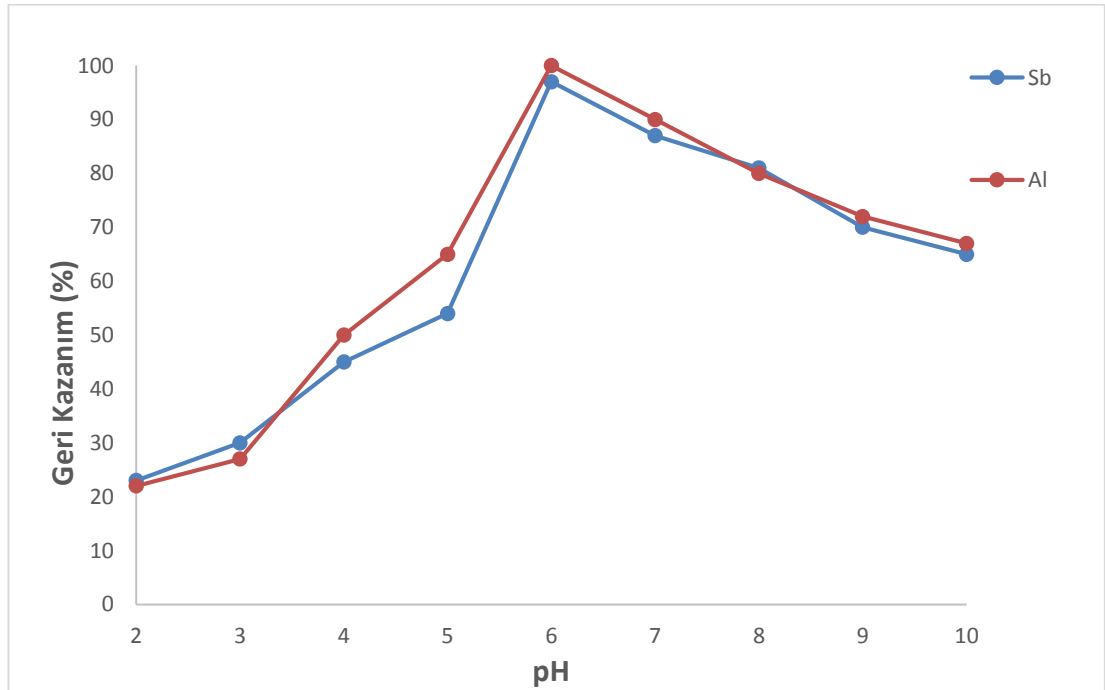
Bu deneyde; ligand derişimi, yüzey aktif madde derişimi, pH değeri, ortak iyon etkisi, inkübasyon süresi ve sıcaklığı gibi değişkenlerin en uygun değerlerine bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi uygulanmasıyla ulaşıldı. En uygun şartlarda 1000 µg/L derişimde analit çözeltilerine 1 ml 10⁻² M 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) ve 1,5 ml %5'lik (v/v) Triton X-114 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. Daha sonra bu çözeltiler 60 °C sıcaklıkta ve 45 dakika boyunca ısıtıldı. Isıtma işleminin ardından 20 dakika boyunca 4000 rpm devirde santrifüj edildi. 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. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. pH Etkisi

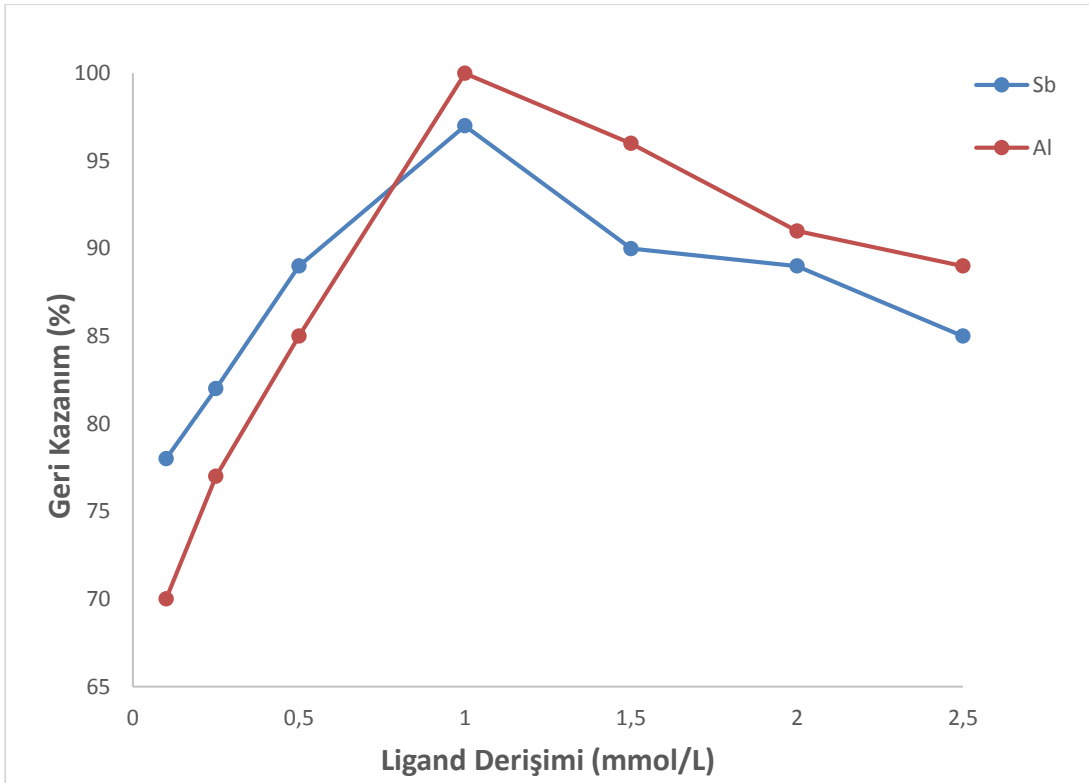
Yeterli hidrofobiklikte komplekslerin oluşmasıyla birlikte yüzey aktif madde misellerindeki metallerin ekstraksiyonu gerçekleşmektedir. pH, kompleksleşme tepkimelerinde ana değişkenlerden biri olduğundan incelenmesi gereken ilk parametredir. Bundan dolayı pH 2-10 arasında tüm değerler için çalışmalar yapıldı ve 6 değerinin en uygun değer olduğu belirlendi. pH 6 değerinde kompleksleştirici madde olan 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon)'un Al ve Sb metal iyonlarıyla en yüksek verimlilikte komplekslerinin meydana geldiği gözlemlendi. Bazı ortamlarda daha iyi çözünen 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon)'dan dolayı, çalışmanın bazı ortamlarda daha yüksek ekstraksiyon verimliliklerine sahip olduğu düşünüldü. Şekil 5.1'de pH'ın metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi gösterildi. 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 X-114 çözeltisi ve pH ayarlamak için 0,05M NaOH ve 0,05M HNO₃ tampon çözeltileri bulunmaktadır.



Şekil 5.1. pH'ın metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi.

5.2. Kompleksleştirici Konsantrasyonu Etkisi

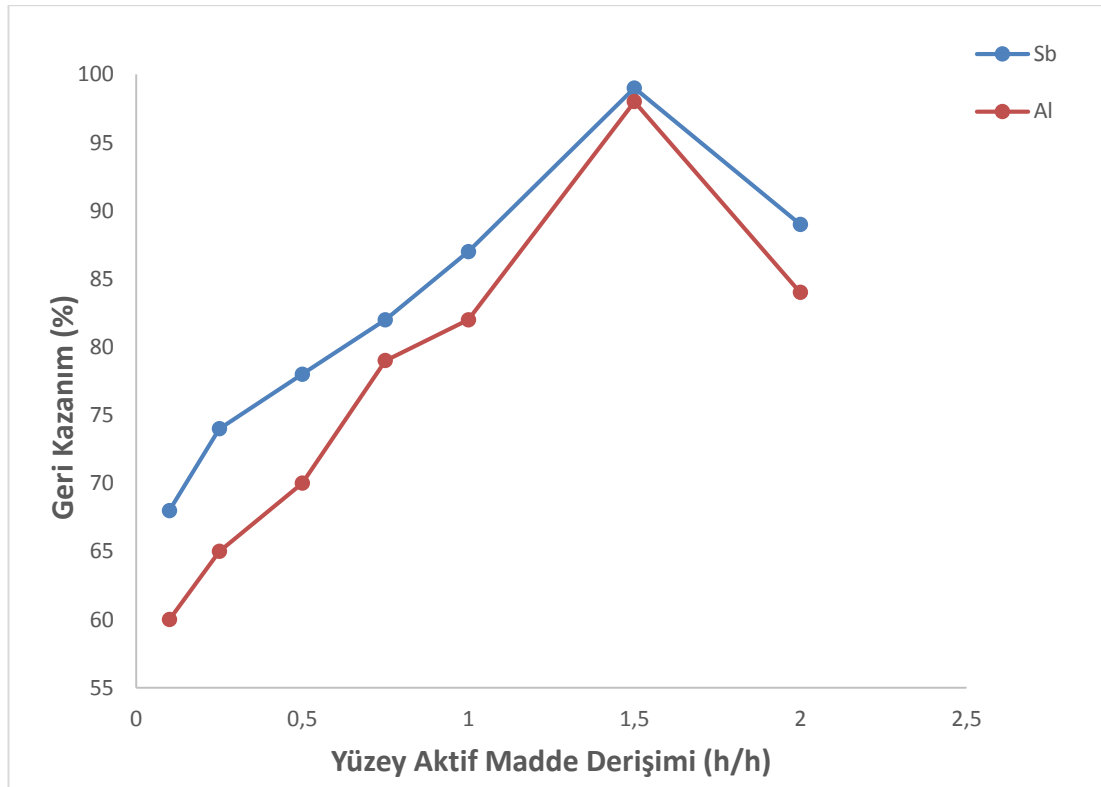
Ligantın metallerle birlikte hidrofobik, hızlı ve kararlı bir yapı oluşturması önderiştirme işleminin verimliliği için bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde önemli bir özelliktir. 1,5-difeniltiyokarbazon (ditizon) analitik kimyada sıklıkla kullanılan reaktiflerden biridir. 1,5-difeniltiyokarbazon (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 5.2'de ligand derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Ligand derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi.

5.3. Yüzey Aktif Madde Derişimi Etkisi

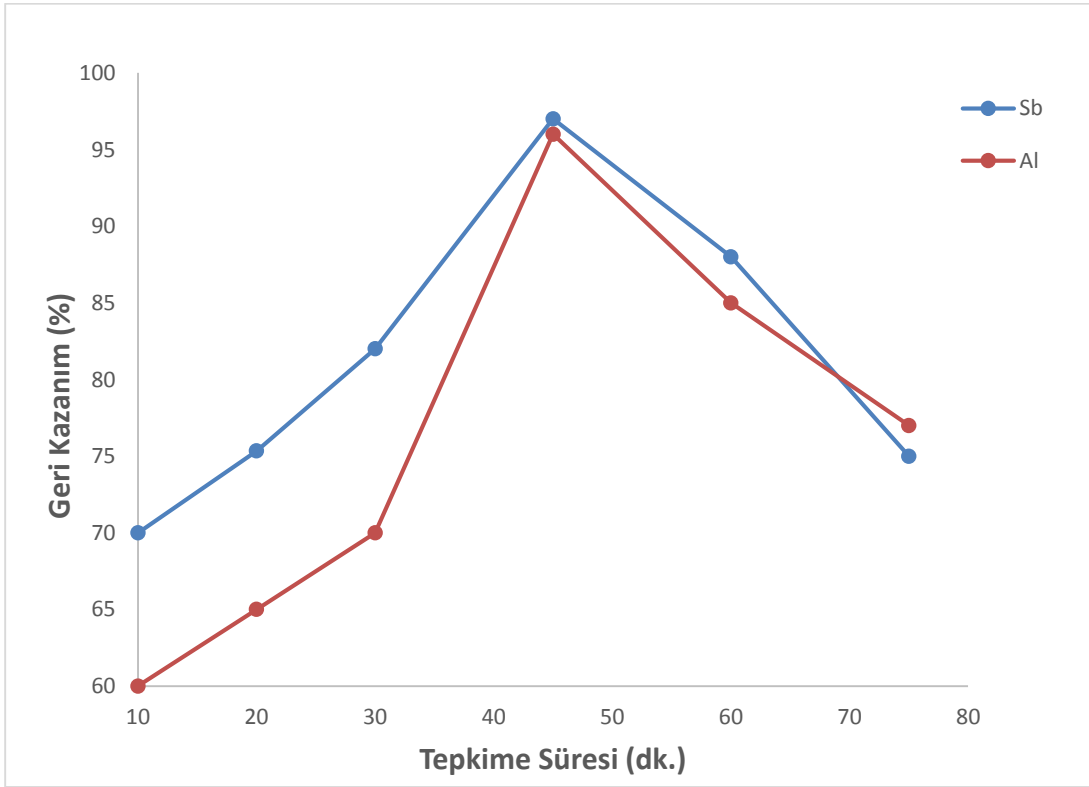
Yüzey aktif madde derişimi de bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde incelenmesi gereken önemli değişkenlerden biridir. Tepkime ortamındaki yüzey aktif madde derişiminin en uygun miktarda bulunması ekstraksiyon verimliliğinin de yüksek olmasını sağlamaktadır. Yüzey aktif madde miktarının ortamda 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 5.3'te yüzey aktif madde derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi gösterilmiştir.



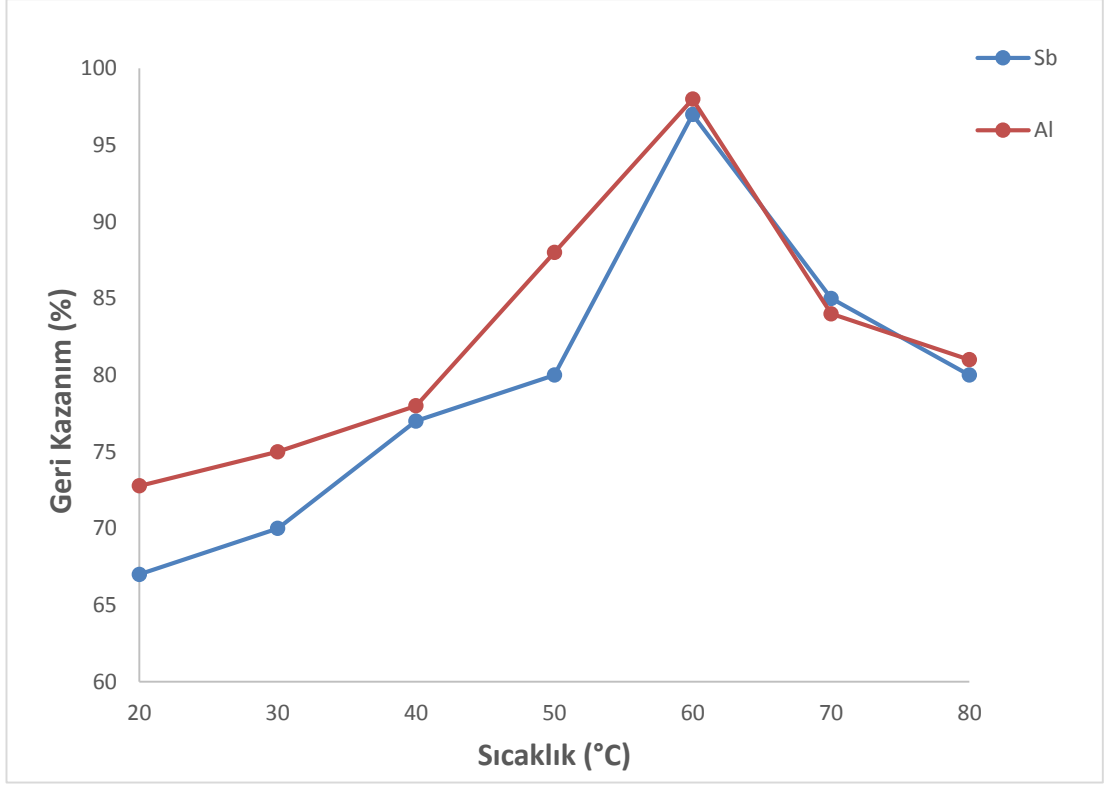
Şekil 5.3. Yüzey aktif madde derişiminin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi.

5.4. İnkübasyon süresi Ve sıcaklığı

Tepkime süresi ve sıcaklığı, önderiştirme yapılacak olan metaller için önemli değişkenlerden biridir. Yüzey 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 yüzey 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 5.4 ve Şekil 5.5'te tepkime süresi ve sıcaklığının geri kazanım yüzdelerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.4. Tepkime süresinin metal iyonlarının geri kazanım yüzdelerine olan etkisi.



Şekil 5.5. Tepkime sıcaklığının metal iyonlarının geri kazanım yüzdelere olan etkisi.

5.5. Ortak İyon Etkisi

Farklı metal iyonlarının geri kazanımları değişik matris 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 5.1'de ortak iyon çalışmasında bulunan değerler gösterilmiştir.

Tablo 5.1. 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 5.2'de ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Uygulanan metodun analitik performans ölçütleri.

Parametreler	Sb	Al
Zenginleşme faktörü	39.44	4.07
Korelasyon 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 (µg/L)	10-5000	10-5000

*Önderiştirme işleminin sonunda bulunan korelasyon katsayıları

5.7. Yöntemin Gerçek Numunelere 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 5.3, Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.3. 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 5.4. PVC esaslı branda numunesinin analizi

PVC esaslı branda metal	İlave Edilen ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan ($\mu\text{g/L}$)	Geri Kazanım (%)
Sb	200	5478.88	98.2
Al	200	117492.44	103.4

Tablo 5.5. PVC esaslı çadır numunesinin analizi

PVC esaslı çadırda metal	İlave Edilen ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan ($\mu\text{g/L}$)	Geri Kazanım (%)
Sb	200	3048.45	95.3
Al	200	3162.15	95.1

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda metallerin ekstraksiyonu için birçok yöntem bulunsa bile bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi hala değerini kaybetmemiştir ve birçok çalışmada kullanımına yer verilmektedir. Bu yöntemin uygulandığı çalışmalardaki ulaşılmak istenen 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 alanındaki bu ürünlerde yangın geciktirici olarak birçok üründe alüminyum ve antimon metalleri kullanılmaktadır. Bu ürünlerden olan çalışmamızdaki ürünlerde ve yanma esnasında sağlığa zararı olabilecek olan antimon ve alüminyum metallerinin basit bir metot ile buldukları ortamdan 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 X-114 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 verimliliğın artmasına neden olduğu söylenebilir. Bu durumda pH 6 değerinin en uygun olarak seçilmesinin de sebebi, önderiştirilen metal iyonunun ortamının çok bazik olmasından dolayı hidroksit yapıda çökeltme 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 X-114 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 ulaşamadığından misel oluşumu gözlenmez. Bu çalışmada en yüksek geri kazanım oranlarına ulaşılan sıcaklık değeri 60 °C, bu değerin 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 katyon 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 katyonların 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. (2016). Bor bileşiklerinin alev geciktirici yüksek sıcaklığa dayanıklı pigment olarak uygulanabilirliği. *Journal of Boron*, 1(1), 33-39. <https://dergipark.org.tr/pub/boron/issue/18612/196469>
- [2] Braun, D. (2004). Poly (vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century, *Journal of Polymer Science*, 42 (3), 578-586. <https://doi.org/10.1002/pola.10906>
- [3] XU Z. P., Saha S. K., Braterman P. S., D'SOUZA N. D. (2006). The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly(vinyl chloride). *Polymer degradation and stability*, 91(12), 3237-3244. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.07.006>
- [4] İnce, A. Yangın güvenlik eğitimi. https://www.abdurrahmanince.net/yanigin_guvenlik_egitimi.pdf adresinden 09 Aralık 2022 tarihinde alınmıştır.
- [5] Soyhan, H. S., Özkalay, C., Can K., Mammacıoğlu O. (2018). *Yangın ve Yaşam* (2.baskı). Cenevre Yayınları.
- [6] Özkimsan Endüstri Kimyasalları. (2018). Demirin paslanması nasıl gerçekleşir? <https://www.ozkimsan.com/demirin-paslanmasi-nasil-gercekleşir/> adresinden 04 Şubat 2023 tarihinde alınmıştır.
- [7] Yardımcı Kaynaklar. (2015). Yanma tepkimeleri nasıl oluşur? adresinden 04 Şubat 2023 tarihinde alınmıştır.
- [8] Wikipedia. Flash point. https://en.wikipedia.org/wiki/Flash_point adresinden 04 Şubat 2023 tarihinde alınmıştır.
- [9] The Blade. (2007). <https://www.toledoblade.com/Police-Fire/2007/07/25/Tanks-of-liquefied-natural-gas-exploded-near-Dallas-send-debris-onto-highways-2-injured.html> adresinden 04 Şubat 2023 tarihinde alınmıştır.
- [10] Utec Corp. Velocity of Detonation Testing. <https://utec-corp.com/energetic-materials/velocity-of-detonation/> adresinden 04 Şubat 2023 tarihinde alınmıştır.
- [11] Kılıç, A. (2010). Ateşi Tutan Eller Ateş Kahramanları. Teknik Yayıncılık Grubu.
- [12] İnce A. (1998). Yangın yerindeki tehlikeler. *İtfaiye 110 Dergisi*, 4(16).

- [13] Özyılmaz, H.S. (2018). *Yangının kimyası*. Yangın okulu Türkiye'nin yangın bilgi portalı.
- [14] BALANLI, A., VURAL, S. M., & TUNA TAYGUN, G., (2010). Yapı Ürünlerinin Yanması Sırasında Çıkan Duman ve Gazın Yapı Biyolojisi Açısından İrdelenmesi . 5. Ulusal Yapı Malzemesi Kongresi ve Sergisi (pp.180-191). İstanbul, Turkey
- [15] Polymeric solids. https://saylordotorg.github.io/text_general-chemistry-principles-patterns-and-applications-v1.0/s16-08-polymeric-solids.html adresinden 12 Şubat 2023 tarihinde alınmıştır.
- [16] Beşergil, B. Polivinil klorür üretimi. <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/polivinil-klorur-pvcnin-vinil.html>.
- [17] Kim, Y., Lee, S., Yoon, H. (2021). Fire safe polimer composites: flame-retardant of effect nanofillers. *Polymers*, 13(4), 540. <https://doi.org/10.3390/polym13040540>
- [18] Abdelnasser, S., Park, G., Han, H., Toth, R., Yoon, H. (2019). Enhanced photocatalytic performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-coated TiO₂ nanotube electrodes. *Synthetic Metal*, 251, 120-126.
- [19] Le, T.-H., Kim, Y., Yoon, H. (2017). Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers*, 9, 150. <https://doi.org/10.3390/polym9040150>
- [20] Nguyen, N. D., Yoon, H. (2016). Recent advanced nanostructured conducting polymers: From synthesis to practical applications. *Polymers*, 8, 118. <https://doi.org/10.3390/polym8040118>
- [21] Park, S.J., Park, C.S., Yoon, H. (2017). Chemo-electrical gas sensors based on conducting polymer hybrids. *Polymers*, 9, 155. <https://doi.org/10.3390/polym9050155>
- [22] Elomaa, M., Sarvaranta, L., Mikkola, E., Kallonen, R., Zitting, A., Zevenhoven, C.A.P., Hupa, M. (1997). Combustion of polymeric materials. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27, 137-197. <https://doi.org/10.1080/10408349708052200>
- [23] Puliyalil, H., Filipič, G., Cvelbar, U. (2019). Chapter 9—Selective plasma etching of polymers and polymer matrix composites. Thomas, S.; Mozetič, M., Cvelbar, U., Špatenka, P., K. M, P., (Eds). *In Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials*, (pp. 241–259). Elsevier.
- [24] Nair, S., Pitchan, M.K., Bhowmik, S., Epaarachchi, J. (2018). Development of high temperature electrical conductive polymeric nanocomposite films for aerospace applications. *Materials Research Express* 6(2). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaefa8>

- [25] Su, Y., Lin, H., Zhang, S., Yang, Z., Yuan, T. (202). One-step synthesis of novel renewable vegetable oil-based acrylate prepolymers and their application in UV-curable coatings. *Polymers*, 12(5). <https://doi.org/10.3390/polym12051165>
- [26] Islam, G.M.N., Ali, A., Collie, S. (2020). Textile sensors for wearable applications: A comprehensive review. *Cellulose*, 27 (11), (pp.6103–6131). <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03215-5>
- [27] Puype, F., Samsonek, J., Vilímková, V., Kopečková, Š., Ratiborská, A., Knoop, J., Egelkraut-Holtus, M., Ortlieb, M., Oppermann, U. (2017). Towards a generic procedure for the detection of relevant contaminants from waste electric and electronic equipment (WEEE) in plastic food-contact materials: A review and selection of key parameters. *Food Additives & Contaminants Part A*, 34(10), (pp.1767-1783). <https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1332430>
- [28] Chambhare, S.U., Lokhande, G.P. & Jagtap, R.N. (2016). UV-curable behavior of phosphorus- and nitrogen-based reactive diluent for epoxy acrylate oligomer used for flame-retardant wood coating. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13, 703–714. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9777-x>
- [29] Dewaghe, C., Lew, C.Y., Claes, M., Belgium, S.A., Dubois, P. (2011). 23-Fire-retardant applications of polymer–carbon nanotubes composites: Improved barrier effect and synergism. McNally, T., Pötschke, P., (Eds) *In Polymer–Carbon Nanotube Composites*, (pp. 718–745) Woodhead Publishing: Cambridge, UK.
- [30] Kruse, T.M., Woo, O.S., Wong, H.-W., Khan, S.S., Broadbelt, L.J. (2002). Mechanistic modeling of polymer degradation: A comprehensive study of polystyrene. *Macromolecules*, 35(22), 7830–7844. <https://doi.org/10.1021/ma020490a>
- [31] Howell, B.A. (2015). The Mechanism of Poly(Styrene) Degradation. In *Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials*, (pp. 259–267). Scrivener Publishing: Beverly, MA, USA.
- [32] Orlov, A.V., Chursova, L.V., Grebeneva, T.A., Panina, N.N. (2022). Flame retardants for slow-burning and fire-resistant polymer-composite materials. *Polimer Science, Series D*, 15(4), 568-573. <https://doi.org/10.1134/S199542122204030X>
- [33] Yavuz, H. (2007). *Plazma polimerizasyon yöntemiyle polimerik malzemelere yanmazlık özelliğinin kazandırılması* [Yüksek Lisans Tezi]. Gazi Üniversitesi.
- [34] Zung, H. (2004). Fire-safe polymers and polymer composites. <http://www.fire.tc.faa.gov/pdf/04-11.pdf> adresinden 19.04.2023 tarihinde alınmıştır.

- [35] Lyons, J.W. (1970). *The Chemistry and Uses of Fire Retardants*. Wiley-Interscience, (pp. 2, 13, 24, 25, 286-296).
- [36] Grand, A.F., Wilkie, C.A. (2000). *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker Inc. (pp. 47-61, 206,392, 393, 512-513).
- [37] Gürü M., Yalçın H. (2006). *Malzeme Bilgisi* (2. Baskı). Palme Yayıncılık.
- [38] Morose G. (2006). *An Overview of Alternatives to Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and Hexabromocyclododecane (HBCD)*,) (pp. 1–32). Lowell Center for Sustainable Production. University of Massachusetts Lowell.
- [39] King, B. A., Worku, A. Z., Stobby, W. G. (2012, 14 Ağustos). U.S. Patent No. US8242183B2
- [40] Guk, C. J., Yeon, H. Y. (2004, 23 Aralık). KR. Patent No. KR100463171B1
- [41] Küçükşenlik, N. Z. (2019). *Alev Geciktirici Katkıların Poliüretan Köpüğün Termal ve Mekanik Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Gebze Teknik Üniversitesi.
- [42] Aslankılıç Z. (2008). *Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin PVC Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi*. [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Üniversitesi.
- [43] Morgan A. B., Worku A. Z. (2015). Flame Retardants: Overview. *Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology Book*, (pp. 1-28). Wiley & Sons Inc.
- [44] Morgan A. B., Wilkie C. A., (Eds.). (2007). *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, (1st Edition). Wiley & Sons Inc.
- [45] Flame retardants-Inorganic. (2007). <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/inorganic> adresinden 20 Nisan 2023 tarihinde alınmıştır.
- [46] Rakotomalala M., Wagner S., Döring M. (2010). Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications. *Materials*, 3(8), 4300-4327.
- [47] Gann R. G., Dipert R. A., Drews M. J. (1987). Encyclopedia of polymer science and engineering. *Wiley-Interscience*, 7, 154-205.
- [48] Grassie, N. Scott, G. (1985). Polymer degradation and stabilization. *Polymer International*, 18(4), 278.
- [49] Costa, L., Goberti P., Paganetto, G., Camino, G., Sgarzi, P. (1990). Thermal behaviour of chlorine-antimony fire-retardant systems, *Polymer degradation and stability*, 30 (1), 13-28.

- [50] Cullis, C.F., Hirschler, M.M. (1981). *The combustion of organic polymers*, Clarendon, Oxford, 0198513518.
- [51] Wickson, E. J. (1993). *Handbook of polyvinyl chloride formulating*, Wiley, New York, 0471601829
- [52] Watanabe, H., Tanaka, H. (1978). A Non-Ionic Surfactant As A New Solvent for Liquid—Liquid Extraction of Zinc (II) With 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol. *Talanta*, 25(10), 585-589. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(78\)80151-9](https://doi.org/10.1016/0039-9140(78)80151-9)
- [53] Pohl, P. (2009). Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines. *Food Chemistry*, 114(3), 996-1001. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.10.074>
- [54] Ulusoy, S. (2010). *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/FAAS İle Çevresel Örneklerde Kalay Türlerinin Tayini*. [Yüksek Lisans Tezi]. Cumhuriyet Üniversitesi.
- [55] Hinze, W.L., Pramauro, E. (1993). A critical review of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction): theory and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 24(2), 133-177. <https://doi.org/10.1080/10408349308048821>
- [56] Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S., 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.
- [57] Rasoolzadeh, F., Hashemi, P., & Serenjah, F. (2017). Ionic liquid-based cloud-point extraction of quercetin for its sensitive hplc-uv determination in juice samples. In *Acta chromatographica* (pp. 493–496). <https://doi.org/10.1556/1326.2016.28205>
- [58] Hussain, C., & Keçili, R. (2020). Chapter 13 - sustainable development and environmental analysis. In *Modern environmental analysis techniques for pollutants* (p. 343-379). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816934-6.00013-8>
- [59] Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. (1999). An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds. *Anal. Chem*, 71(20), 4519–4526. <https://doi.org/10.1021/ac990106g>
- [60] Filik, H., & Çekiç, S. D. (2011). Cloud point extraction of pesticide residues. In *Pesticides in the modern world-trends in pesticides analysis*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/20387>

- [61] Arya, S., Kaimal, A., Chib, M., Sonawane, S., Show, P. (2019). Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing. *Journal of Food Science and Technology*, 56, 524–534. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3546-7>
- [62] Kojro, G., Wroczyński, P. (2020). Cloud point extraction in the determination of drugs in biological matrices. *Journal of Chromatographic Science*, 58(2), 151–162. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmz064>
- [63] Bezerra, A., Arruda, Z., Ferreira, L. (2005). Cloud point extraction as a procedure of separation and preconcentration for metal determination using spectroanalytical technique. *Article in Applied Spectroscopy Reviews*. <https://doi.org/10.1080/05704920500230880>
- [64] Mohd, N., Zain, N., Raoov, M., Mohamad, S. (2018). Determination of carcinogenic herbicides in milk samples using green non-ionic silicone surfactant of cloud point extraction and spectrophotometry. *Royal Society Open Science*, 5, 71500. <https://doi.org/10.1098/rsos.171500>
- [65] Yamini, Y., Ghambarian, M. (2012). Environmental applications of cloud-point extraction. In *Comprehensive sampling and sample preparation*, 3, 657-680. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00108-3>
- [66] Rahnama, R., Eram, S., Jamali, R. (2014). Ligand-less rapidly synergistic cloud point extraction as an efficient method for the separation and preconcentration of trace amounts of lead from food and water samples. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25(4). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140013>
- [67] Quina, F., Hinze, W. (1999). Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Research*, 38(11), 4150– 4168. <https://doi.org/10.1021/ie980389n>
- [68] Douglas, E. R. (2016). Cloud-point extraction. In *Surfactantmediated extractions, part i*.
- [69] Giokas, D.L., Eksperiandova, L.B., Blank A.B., Karayannis, M.I. (2004). 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*, 505, 51-58.
- [70] Saracoglu, S., Soylak M., Elçi, L. (2002). On-Line Solid Phase Extraction System for Chromium Determination in Water Samples by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Lett.*, 1519-1530.

- [71] Sun, Z., Liang, P., Ding, Q., Cao, J. (2006). Cloud Point Extraction Preconcentration Of Manganese(II) from Natural Water Samples Using 1-Phenyl-3-methyl-4 benzoyl-5-pyrazolone and Triton X-100 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Sciences*, 22, 911.
- [72] Giokas, D.L., Antelo, J., Paleologos, E.K., Aree, F., Karayannis, M.I. (2002). 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.*, 4, 505–510.
- [73] Ulusoy, H. İ. (2012). *Eser Düzeydeki İnorganik Arsenik Türlerinin Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/AAS Yöntemi Geliştirilmesi*, [Doktora Tezi]. Cumhuriyet Üniversitesi.
- [74] Aksoy, Ü. (2012). *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.
- [75] Olgaç, E. (2015). *Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Ayırma ve Zenginleştirme Sonrası İndirekt Spektrofotometri ile Alkollü ve Alkolsüz Bazı İçecek ve Sebzelerde Eser Nitritin Belirlenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. Cumhuriyet Üniversitesi.
- [76] Constantine, D.S. (2002). Micelle – mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, *Trends in Analytical chemistry*, 21, 333- 355.
- [77] Evangelos, K. P., Giokas, D. L., Karayannis, M. I. (2005). Micelle-mediated Separation and cloud point extraction. *Trens in Analytical Chemistry*, 24, 426- 436.
- [78] 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.
- [79] Zorida, S.F., Carolina P.S., Cristina M.S., Jose J.S.R. (2004). The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 479 – 489.
- [80] <https://tr.bloomtechz.com/chemical-reagent/indicator-reagent/dithizone-reagent-cas-no-60-10-6.html> adresinden 26.04.2023 tarihinde alınmıştır.
- [81] <https://www.cephamls.com/triton-x-114/> adresinden 26.04.2023 tarihinde alınmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Murat TURAL

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2004, Cumhuriyet, Mühendislik, Kimya
- **Yüksek Lisans** : 2023, Sakarya, Yangın ve Yangın Güvenliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2005-2013 yılları arasında özel sektörde çeşitli endüstrilerde Kimya mühendisi olarak çalıştı.
- 2013-2023 yılına kadar İş sağlığı ve güvenliği alanında, farklı sektör ve işyerlerinde İş güvenliği uzmanı olarak halen çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Alev geciktirici olarak kullanılan antimon trioksit ve alüminyum hidroksit içerikli polimer ve kaplama numunelerinde alüminyum ve antimon metallerinin tayini. (Makale)