

61877

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜZEY AKTİF MADDELERİN
KROMATOĞRAFİK VE
SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEMLERLE
ANALİZİ VE SONUÇLARIN
KARŞILAŞTIRILMASI

Kimyager Bürge AŞÇI

F.B.E. Kimya Anabilimdalı Analitik Kimya Programında

hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sıdika SUNGUR

Doç. Dr. Sıdika Sungur

Yrd. Doç. Dr. Seyfettin Entina

Doç. Dr. Filiz İner

İstanbul 1997.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	I
TEŞEKKÜR	IV
ÖZET	V
SUMMARY	VII
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. GENEL BÖLÜM	2
2.1. Yüzey Aktif Maddeler Hakkında Genel Bilgi	2
2.1.1. Tanımı ve Özellikleri	2
2.1.2. Kullanım Alanı ve Görevi	3
2.1.3. Sınıflandırılması	4
2.1.3.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	4
2.1.3.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	5
2.1.3.3. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler	7
2.1.3.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	7
2.1.4. Bir Karışım İçinde Yüzey Aktif Maddenin Varlığının Saptanması	8
2.1.5. Yüzey Aktif Maddenin Karışım İçinden Ayrılması	8
2.1.6. Tür Belirlenmesi	9
2.1.6.1. Yüzey Aktif Maddelerle Etkileşiminden Yararlanma	9
2.1.6.2. Boyarmaddelerle Etkileşiminden Yararlanma	9
2.1.7. Tanınma Yöntemleri	10
2.1.8. Alkil Zincir Dağılımının Saptanması	12
2.1.8.1. Lineer Alkil Benzen Sülfonatin Alkil Zincir Dağılımının Saptanması	13
2.1.8.2. Benzalkonyum Klorürün Alkil Zincir Dağılımının Saptanması	15

	Sayfa No
2.1.9. Alkil Fenol Etoksilatın Alkil Zincir Uzunluğunun ve Etoksilat Sayısının Saptanması	17
2.1.10. Miktar Tayin Yöntemleri	23
2.1.10.1. Titrimerik Yöntemler	23
2.1.10.2. Spektroskopik Yöntemler	25
2.1.10.3. Kromatografik Yöntemler	25
2.1.10.4. Elektroanalitik Yöntemler	31
2.2. İncelenen Yüzey Aktif Maddeler Hakkında Genel Bilgi	32
2.2.1. Sodyum Lauril Eter Sülfat	32
2.2.2. Alkan Sülfonat	32
2.2.3. Lineer Alkil Benzen Sülfonat	32
2.2.4. Dialkil Dimetil Amonyum Klorür	33
2.2.5. Alkil Dimetil Benzil Amonyum Klorür	33
2.2.6. Koko Yağı Asidi PEG 400 Esteri	33
2.2.7. Alkol Etoksilat	34
2.2.8. Alkil Fenol Etoksilat	34
2.2.9. Koko Amido Propil Betain	34
3. DENEYSEL BÖLÜM	35
3.1. Kullanılan Maddeler	35
3.2. Çözeltiler	35
3.3. Araç ve Gereçler	36
3.4. Yöntemler	37
3.4.1. Tür Belirlenmesi	37
3.4.1.1. Yüzey Aktif Maddelerle Etkileşiminden Yararlanma	37
3.4.1.2. Boyarmaddelerle Etkileşiminden Yararlanma	38
3.4.2. Tanınması	38

	Sayfa No
3.4.2.1. Fourier Transform Infrared Spektrometresi	38
3.4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi	38
3.4.3. Alkil Zincir Dağılımının Saptanması	40
3.4.4. Alkil Fenol Etoksilatın Alkil Zincir Uzunluğunun ve Etoksilat Sayısının Saptanması	41
3.4.4.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi	41
3.4.4.2. İnce Tabaka Kromatografisi	42
3.4.4.3. Ters Faz HPLC	42
3.4.4.4. Kütle Spektrometrisi	43
4. SONUÇLAR	44
4.1. Tür Belirleme	44
4.1.1. Yüzey Aktif Maddelerle Etkileşiminden Yararlanma	44
4.1.2. Boyarmaddelerle Etkileşiminden Yararlanma	45
4.2. Tanınma Yöntemleri	46
4.2.1. FTIR Spektroskopisi	46
4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi	56
4.3. Alkil Zincir Dağılımının Saptanması	60
4.4. Alkil Fenol Etoksilatın Alkil Zincir Uzunluğunun ve Etoksilat Sayısının Saptanması	63
4.4.1. FTIR Spektroskopisi	63
4.4.2. İnce Tabaka Kromatografisi	63
4.4.3. Ters Faz HPLC	70
4.4.4. Kütle Spektroskopisi ile Saptama	75
5. TARTIŞMA	86
6. KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	101

TEŞEKKÜR

Bu çalıŐmayı bŸyŸk bir titizlik ve ilgi ile yŸneten, her zaman ve her konuda bilgi ve deneyimleriyle bana yol gŸsteren değerli hocam Prof. Dr. Sıdık SUNGUR 'a, çalışmada kullanılan yŸzey aktif maddeler ve bazı kimyasal maddeleri temin eden, çalıŐmam boyunca her konuda yardımcı olan sayın Yalçın ERTEKİN 'e sonsuz minnet ve ŐŸkran duygularımı sunarım.

Ayrıca çalıŐmam sırasında bana yakın ilgi gŸsteren Prof. Dr. GŸnŸl KUNT 'a, deneysel çalıŐmalarımda yardımlarını esirgemeyen Dr. GŸzin ALPDOğAN, Dr. Nebahat DEMİRHAN ve Yrd. Doc. Dr. A. Mert ACAR 'a, tezin hazırlanmasında yardımcı olan Kadir TURHAN 'a, daima yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma teŐekkŸr ederim.

ÖZET

Yüzey aktif maddeler kimya endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu maddelerin tanınması ve kantitatif analizi için UV, görünür bölge ve IR spektrofotometrik, ince tabaka, gaz ve yüksek basınçlı sıvı kromatografik teknikler ve GC/MS ve LC/MS kombinasyonları kullanılmıştır.

Yüzey aktif maddelerin identifikasyonu ile ilgili incelemeler ülkemizde kullanılmakta olan 2 adet katyonik, 3 adet anyonik, 11 adet noniyonik ve 1 adet amfoterik madde üzerinde yapıldı.

Çalışmanın ilk bölümünde bu yüzey aktif maddelerin FTIR spektrumları kaydedildi ve yorumlandı. Bu maddelere ait standart madde yada spektrumlar bulunmadığı için elde edilen spektrumların standartlarla karşılaştırılması mümkün olmadı.

İnce tabaka kromatografisi ile tanınma için silikajel ve C₁₈ tabakalar ile çeşitli çözücü sistemleri kullanılarak normal faz ve ters faz ayırmalar gerçekleştirildi. Lekelerin belirlenmesi için Dregendorf's, 2',7'-diklorofloressein ve pinakriptol sarısı belirteçleri kullanıldı. Bu çalışmalar sonunda noniyonik ve anyonik maddelerin ayrılması mümkün olmadı. Buna karşın iki katyonik yüzey aktif madde özellikle ters faz sistemde iyi ayrıldı.

Lineer alkil benzen sülfonat ve benzalkonyum klorür alkil zincir dağılımının saptanması için ters faz sıvı kromatografisi denendi. Farklı alkil zincirleri taşıyan maddelerin ayrılması mümkün oldu ama standartlar mevcut olmadığı için tanınmaları yapılamadı.

Alkil fenol türü noniyonik maddelerin alkil zincir uzunluğu ve etoksilasyon sayısının saptanması için ince tabaka kromatografisi ve sıvı kromatografisi ile çalışmalar yapıldı. Her iki teknikte de ters faz kromatografisi ile alkil zincir uzunluğunun farklılandırılması mümkün oldu, normal faz kromatografisi ile ise etoksilasyon sayısına göre ayrılma gerçekleşti.

Farklı etoksilasyon sayısına sahip olan nonil fenoller ile oktil fenol 20-etoksilatın kütle spektrumlarının incelenmesi sonunda gerek alkil zincir uzunluğu gerekse etoksilasyon sayısının kütle spektrumu ile farklılandırılabil-diği görüldü.

Bu çalışmaların sonunda ticari ürünlerin genellikle saf olmadığı gözönüne alınarak yüzey aktif maddelerin tanınmasında kromatografik tekniklerin (özellikle HPLC) spektroskopik yöntemlere üstün olduğu ifade edilebilir.

SUMMARY

Surfactants are widely used in chemical industry. UV, visible and IR spectrophotometric, thin layer, gas and high pressure liquid chromatographic procedures and GC/MS, LC/MS combinations have been used for both identification and quantitative analysis of surfactants.

Identification of surfactants were investigated with 2 cationic, 3 anionic, 11 non-ionic and one amphoteric species which are used in our country.

In the first part of the this work, FTIR spectra of the surfactants were recorded and the peaks on the spectra were discussed. Since, standard compounds or spectra for these surfactants are not available, obtained spectra couldn't be compared with standard ones.

For thin layer chromatographic identifications, normal phase and reversed phase separations were carried out using silica gel and C₁₈ plates and various solvent mixtures. Dragendorff's, 2',7'-dichlorofluorescein and pinakriptol yellow reagents were used for the visual ration of the spots. Non-ionic and anionic species couldn't be separated by TLC methods, whereas two cationic surfactants were well separated with reversed phase system.

For the determination of alkyl chain distribution of lineer alkyl benzen sulphonate and benzalkonium chloride reversed phase liquid chromatographic studies were performed.

The species containing different alkyl chains could be separated but these species couldn't be identified because of the lack of standards.

The investigations about the determination of alkyl chain length and ethoxylation number of alkyl phenol based non-ionic surfactants were carried out by thin-layer and high performance liquid chromatographic experiments. Reversed phase chromatography allowed the differentiation of alkyl chain lengths, whereas in normal phase chromatography the species were separated according to their ethoxylation number. The investigation of the mass spectra of nonyl phenol ethoxylates having different ethoxylation number and oktyl phenol 20 ethoxylate showed that both alkyl chain length and ethoxylation number could be differentiated with the oil of mass spectra.

As a result of above studies it can be stated that ; for the identification of surfactants chromatographic techniques (especially HPLC) are advantageous to spectroscopic methods. Since commercial surfactants usually not pure products.

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Yüzey aktif maddeler kimya sektöründe gerek hammadde gerekse yardımcı madde olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Ülkemizde bu maddeler yaygın olarak kullanılmakla birlikte tanınma ve miktar tayini yöntemleri pek bilinmemekte yada en azından kullanılmamaktadır.

Bu tezde öncelikle yüzey aktif maddelerin tanınma ve miktar tayinine ilişkin yöntemler hakkında literatür incelenmesi yapılarak mevcut bilgiler derlendikten sonra laboratuvar olanaklarımızın elverdiği ölçüde bu teknikleri ülkemizde kullanılan yüzey aktif maddelere uygulamak ve elde edilen bulgular ışığında bir değerlendirme yapmak amaçlanmıştır.

Böylelikle bu maddeleri üreten veya kullanan meslekdaşlarımız için yararlı olabilecek bir çalışmanın ortaya konması umulmaktadır.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. Yüzey Aktif Maddeler Hakkında Genel Bilgi

2.1.1. Tanımı ve Özellikleri (Baykut, 1986)

Yüzey aktif maddeler çok düşük konsantrasyonda bile olsalar içinde buldukları çözücülerin yüzey gerilimini birdenbire ve büyük ölçüde değiştirirler, çoğunlukla düşürürler.

Bu maddeler; hem hidrofil hem de hidrofob grupları birarada bulundururlar. Hidrofob grup uzun karbon zinciridir. Bu karbon zinciri alifatik, aromatik veya alisiklik yapıda olabilir. İkisinin veya üçünün birarada bulunduğu hidrofob gruplar da vardır. Hidrofil grup ise polar yapıda çeşitli fonksiyonel gruplar olabilir.

Özellikleri; yüzey aktif maddelerin ıslatma, yayılma, dağılma, emisyonlaşma, köpürme, dezenfektan ve çözüdürücü özellikleri vardır. Bir yüzey aktif maddenin bu özelliklerinden hangisi yada hangilerini göstereceği HLD sayısına bağlıdır. HLD sayısı Hidrofil-Lipofil dengesini ifade eden bir sayıdır ve maddelerin yapısına bağlı olarak hesaplanır.

Yüzey aktif maddelerin çözünürlüğü belli bir sıcaklığın üstünde ani bir artış gösterir. Bu sıcaklığa kraft noktası denir. Homolog serilerde karbon sayısı arttıkça kraft noktasına ulaşmak için gerekli sıcaklık artar.

2.1.2. Kullanım Alanı ve Görevi

Yüzey aktif maddeler kimya sektörünün hemen hemen her alanında kullanılırlar. Kullanıldığı sektörlere göre yüzey aktif maddeler şu şekilde sınıflandırılabilir.

1. Tekstil yardımcı maddeleri
2. Kozmetik yardımcı maddeleri
3. Yıkama aracı
4. Yapı malzemesi
5. Korrozyon koruyucu madde
6. İlaç maddeleri

Yüzey aktif maddelerin bu sektörde hangi görevi üstlendiği HLD sayısına bağlıdır. Cetvel 2.1 'de yüzey aktif maddelerin HLD sayılarına bağlı olarak hangi görevleri üstlendiği verilmiştir.

Cetvel 2.1. Yüzey Aktif Maddelerin HLD Sayısına Bağlı Görev Dağılımı

Sudaki Davranışı	HLD Sayısı	Görevi
Dağılma	0	S/Y Emisyon yapıcı
	2	
	4	
Zayıf dağılma	6	Islatma maddesi
Süt gibi dağılma, kararsız	8	
Süt gibi dağılma, kararlı	10	Deterjan Y/S emisyon yapıcı
Yarı saydam Berrak çözelti	12	
Saydam çözelti	14	Deterjan Çözündürücü Y/S emisyon yapıcı
	16	Çözündürücü
	18	Y/S emisyon yapıcı

2.1.3. Sınıflandırılması (Schwartz, 1951)

Yüzey aktif maddeler hidrofil grubun yapısına bağlı olarak, anyonik, katyonik, noniyonik ve anfoterik olmak üzere 4 ana gruba ayrılır.

2.1.3.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik karakterde fonksiyonel grup içeren yüzey aktif maddelerdir. Günümüzde kullanılan yüzey aktif maddelerin % 65-70 'i anyonik karakterdedir. Fonksiyonel grup hidrofob gruba direkt bağlı yada ara bağ ile bağlı olabilir. Ara bağ genellikle eter, ester veya amid gruplarından biridir. Fonksiyonel grubun, yapısına ve hidrofob gruba bağlanışına göre şu şekilde sınıflandırılır;

Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

A) Karboksilli asid grubu içerenler;

Hidrofob gruba direkt bağlı	RCOO^-
ara bağ ile bağlı	R-X-COO^-

B) Sülfirik ester grubu içerenler;

Hidrofob gruba direkt bağlı	ROSO_3^-
ara bağ ile bağlı	R-X-OSO_3^-

C) Sülfonat grubu içerenler;

III) Alkan sülfonat

Hidrofob gruba direkt bağlı	RSO_3^-
ara bağ ile bağlı	R-X-SO_3^-

II) Alkil aromatik sülfonat

Hidrofob gruba direkt bağlı	$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$
ara bağ ile bağlı	$\text{R-X-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$

D) Fosfat ve fosforik asid içerenler;



2.1.3.1. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yapıda fonksiyonel grup içeren yüzey aktif maddelerdir. Günümüzde kullanılan yüzey aktif maddelerin % 5 'ini oluştururlar. Fonksiyonel grup hidrofob gruba direkt bağlı yada ara bağ ile bağlı olabilir. Ara bağ eter, ester ve karbamid gruplarıdır.

Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

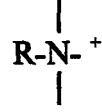
A) Amin Tuzları



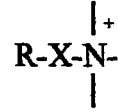
B) Kuaterner Amonyum Bileşikleri

II) Alifatik

Hidrofob gruba direkt bağlı

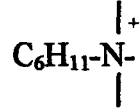


ara bağ ile bağlı

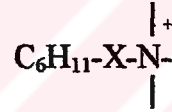


II) Alisiklik

Hidrofob gruba direkt bağlı

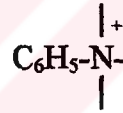


ara bağ ile bağlı

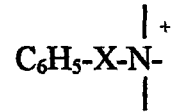


III) Aromatik

Hidrofob gruba direkt bağlı



ara bağ ile bağlı



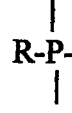
C) Tersiyer Oksonyum Bileşikleri



D) Tersiyer Sulfonyum Bileşikleri



E) Kuaterner Fosfor Bileşikleri



2.1.3.3. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

Noniyonik fonksiyonel grup bulundurlar. Yüzey aktif maddelerin % 65-70 'ini oluştururlar. 3 temel gruba ayrılırlar.

Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

A) Etoksilat Ürünleri

I) Alkol etoksilat



II) Alkil fenol etoksilat



III) Yağ asidi etoksilat



IV) Yağ asidi alkolamid etoksilat



A) Alkol karışımlarının yağ asid esterleri

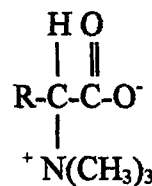
B) Yağ asidi alkanol amidler

2.1.3.4. Amfoter Yüzey Aktif Maddeler

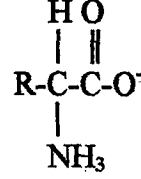
Hem anyonik hem de katyonik fonksiyonel grupları birarada bulundurlar. Günümüzde kullanılan yüzey aktif maddelerin % 1-2 'si amfoterik karakterdedir. Amfoterik yüzey aktif maddeler iki ana gruptan oluşur.

Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

A) Betain Türevleri



B) Aminoasit



2.1.4. Bir Karışım İçinde Yüzey Aktif Madde Varlığının Saptanması (Baykut, 1986)

Bir çözeltinin yüzey aktif madde içerip içermediğini saptamak için çeşitli yöntemler vardır.

Yüzey aktif madde genellikle çözeltisindeki köpürme, ıslatma, düşük yüzey gerilim, emisyon oluşturma veya sabitleştirme ve deterjanlık gibi belirli fiziksel özelliklerinin gözlenmesiyle farkedilir. Fakat bu yöntem yeterince güvenli değildir. Çünkü emisyonlar ve köpükler karışımdaki diğer maddeler, özellikle koloidal maddeler tarafından da oluşturulmuş olabilir. Bu yüzden daha özel bir tanıma yapmak gerekir. Bunun için yüzey aktif maddelerin suda çözünmeyen boyaları çözme özelliğinden yararlanılır. Çözünen madde miktarı yüzey aktif maddenin yapısına, konsantrasyonuna ve çözünen boyanın yapısına bağlıdır. Yüzey aktif maddenin konsantrasyonu ve alkil zincir uzunluğu arttıkça çözünen madde miktarı da artar. Buna karşın boyanın ve yüzey aktif maddenin içerdiği fonksiyonel grup sayısı arttıkça çözünürlük azalır. Bu çalışmalarda trans-azobenzen, benzenazo, benzenazo- β -naftol, fenilazo- β -naftol, 1-o-tolilazo- β -naftol, dimetilamino-azobenzen, fenilazo- β -naftilamin gibi boyalar kullanılmaktadır. Bu yöntemin terside mümkündür. Yani suda çözünebilen polar boyalar yüzey aktif madde varlığında heptan, benzen, toluen gibi organik bileşiklerde çözünebilir. Bu durum çözücünün yüzey aktif maddeyi çözebilirliği ile sınırlıdır.

2.1.5. Yüzey Aktif Maddenin Bir Karışım İçinden Ayrılması (Baykut, 1986)

Yüzey aktif maddelerin diğer maddelerle çok çeşitli birleşme olanakları vardır. Bu nedenle yüzey aktif maddeyi bir karışım içinden ayırmak oldukça güçtür. Fakat bunun

yanısıra sulu veya susuz tüm alkollerde ve bazı polar çözücülerde çözünebilmesi ekstraksiyon yöntemiyle ayrıştırma imkanı sağlar. Bu yöntemle yüzey aktif maddeyi anorganik tuzlardan, çözücüde çözünmeyen diğer maddelerden, su ile karışmayan organik yağlardan ayırmak mümkündür.

Günümüzde ise yüzey aktif maddeler genellikle seçimli adsorpsiyon ve kromatografi yöntemiyle ayrıştırılır.

2.1.6. Türünün Belirlenmesi

Yüzey aktif maddenin türünün belirlenmesinde pek çok yöntemden yararlanılır (Baykut, 1986 ; Hummel, 1962).

2.1.6.1. Yüzey Aktif Maddelerle Etkileşiminden Yararlanma

Anyon aktif maddeler katyon aktif madde ile katyon aktif maddeler anyon aktif madde ile çökelti oluştururlar. Noniyonik yüzey aktif maddeler ise ne katyon aktif ne de anyon aktif madde ile çökelti oluştururlar. Amfoter yüzey aktif maddeler nötral ortamda çökelti oluşturmazken asidik ortamda katyon aktif madde gibi davranıp anyonik madde ile, bazik ortamda ise anyon aktif madde gibi davranıp katyonik yüzey aktif madde ile çökelti oluştururlar. Bu etkileşimden yararlanılarak yüzey aktif maddenin türü belirlenebilir.

2.1.6.2. Boyar Maddelerle Etkileşiminden Yararlanma

İyonik yüzey aktif maddeler kendisiyle zıt yüklü boyar maddelerin rengini değiştirir. Örneğin; anyon aktif madde rodamin 6G 'nin rengini portakaldan donuk kırmızıya dönüştürürken katyon aktif madde gök mavisi FF 'in rengini maviden kırmızımsı maviye dönüştürür. Yüzey aktif maddelerin türünün belirlenmesinde kullanılan boyar maddeler aşağıda verilmiştir.

Anyon aktif maddelerin belirlenmesinde; akrinin portakal rengi (F), akrinin sarısı (F), akriflavin (F), kinaldin kırmızısı, nötral mavi, nötral kırmızısı, nil mavisi A. Katyon aktif maddelerin belirlenmesinde; eosin, fluoressin, diklorofluoressin, 2,6-dikloroindofenol, primulin, bromkresol moru.

Yüzey aktif maddelerin türünün belirlenmesinde iyon çiftlerinden de yararlanılır. Burada öncelikle bir anyon aktif ve katyon aktif boya seçilir. Seçilen bu iki boya bir iyon çifti oluşturur. Daha sonra ortama katılan yüzey aktif madde mevcut iyon çiftini bozarak kendisiyle zat yüklü boya ile yeni bir iyon çifti oluşturur. Kendisiyle aynı yükteki boya ise açıkta kalır. Açığ çıkan boyarmaddenin renginden yararlanılarak yüzey aktif maddenin türü belirlenir. Bu yöntemde seçilen anyon aktif ve katyon aktif boya ile ortamın pH değeri büyük önem taşımaktadır. Çünkü seçilen anyon aktif ve katyon aktif boya birbiriyle iyon çifti oluşturabilmeli ve türü belirlenecek yüzey aktif madde bu iyon çiftini bozabilmelidir. Bunun için ortamın pH 'sı boyarmaddeler arasındaki iyon çiftinin en kararsız olduğu değerde olmalıdır.

2.1.7. Tanınma Yöntemleri

1988 ve 1991 yıllarında Hellmann, 1990 yılında ise Rasanen yüzey aktif maddelerin tanınmasında Infrared Spektroskopisi yönteminden yararlanmışlardır.

Yüzey aktif maddelerin ince tabaka kromatografisi (ITK) yöntemiyle tanınmasına ilişkin bir çok çalışma yapılmıştır. Yüzey aktif maddenin türüne bağlı olarak çalışılan kromatografik koşullar Cetvel 2.2 'de verilmiştir. Aiken 1992 yılında daha iyi bir ayırma sağlamak için yüksek performanslı ince tabaka kromatografisi (HPTLC) yöntemiyle çalışmıştır. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile yapılan çalışmalarda ultra viyole (UV) alanda absorpsiyon yapabilen maddeler UV dedektörle saptanabilir.

1987 'de Hofman, 1990 'da Mori lineer alkil benzen sülfonatin, 1994 'te Anghel alkil fenol etoksilatın tanınmasında UV dedektör kullanmışlardır. UV alanda absorpsiyon yapamayan iyonik yüzey aktif maddeler kendileriyle zıt yüklü boyarmaddelerle

Cetvel 2.2. Yüzey Aktif Maddelerin (Y.A.M.) İTK Yöntemiyle Tanınmasında Kullanılan Kromatografik Koşullar

Analiz Edilen Y.A.M. Türü	Analiz Örneği	Plak	Çözücü Sistemi	Püskürtme Belirteci	Kaynak
Anyonik	Şampuan	Siilikajel 60	Aseton/Tetrahidrofuran (9:1)	Pinakriptol sarısı	Matissek (1980)
	Deterjan	Siilikajel	Su/Fenol (50:50)	Dregendorfs belirteci	Zhang (1992)
	---	Siilikajel	Diklorometan/Metanol (80/20)		Hellman (1988)
	Ticari Ürünlerde	Siilikajel 6F ₂₅₄	n-Propanol/Kloroform/Metanol/ 10 N Amonyak (10:10:5:2)	%0.2 Diklorofloressein %0.05 Pinakriptol sarısı	Konig (1971)
Katyonik	---	Siilikajel	Diklorometan/Metanol/Fenol (8:1:0.75)		Hellman (1988)
Amfoter	---	Siilikajel 6F ₂₅₄ + %10 amonyum sülfat	n-Propanol/Kloroform/Metanol/ 10 N Amonyak (10:10:5:2)	Diklorofloressein	Konig (1970)
		Siilikajel 6F ₂₅₄	Kloroform/Metanol (80:20)	Pinakriptol sarısı	
Noniyonik		C ₁₈	Etanal/ % 2 Sodyum tetrafenilborat		
		Selluoz	Etanal/Hidrojen klorür/Su (65:20:15)	Dregendorfs belirteci	
			n-Heptan/Asetik asit/Butanol (65:20:15)	BaCl ₂ / 0.1 N I ₂	
		Alüminyum oksit	Etil asetat/Pridin (40:60)	Pinakriptol sarısı	Konig (1970)
		Siilikajel 6F ₂₅₄ + 0.1N oksalik asit	Kloroform/Metanol (90:10)	Dregendorf belirteci	
		Siilikajel 6F ₂₅₄	Kloroform/Metanol (80:20)		

oluşturdukları iyon çiftlerinden yararlanılarak fotometrik dedektörle saptanabilirler. İyon çifti oluşturmak amacıyla Kanosato ve arkadaşları 1987 yılında yaptıkları çalışmada anyonikler için metilen mavisi katyonikler için oranj II kullanmışlardır. Schoesterve Kloster katyonik yüzey aktif maddelerin tanınması amacıyla 1993 yılında yaptıkları çalışmada iyon çifti oluşturmak için 9,10-dimetoksiantrasin-2-sülfonat kullanırken, 1989 'da Pietrzyk alkil sülfonatlar için demir-(1,10-fenantrolin) tuzu kullanmışlardır.

Kadono 1987 yılında noniyonik yüzey aktif maddeleri kırılma indisi (RI) dedektörle saptarken, Desbene 1989 'da elektrokimyasal dedektörle saptamıştır.

Yüzey aktif maddelerin tanınması amacıyla 1988 'de Bossali, 1991 ve 1993 'de Schroeder Gaz kromatografisi-Kütle spektrometrisi (GC/MS) kombinasyonunu kullanmışlardır. Aynı amaçla 1991 'de Schroeder, 1987 'de Ott Likit kromatografisi-Kütle spektrometrisi (LC/MS) yönteminden yararlanmışlardır.

Kütle spektroskopisi ile yapılan tanınmalarda genellikle iyonlaştırma işlemi hızlı atom bombardımanı (FAB) ile yapılmıştır. 1987 ve 1990 yıllarında Rivera, 1988 'de Simms, 1989 'da Facino, 1992 'de Ventura bu tekniği kullanmışlardır. 1987 'de Rivera ve 1992 'de Barcelo yaptıkları çalışmada kimyasal iyonlaştırma tekniğinden yararlanmışlardır. Cody 1990 yılında Fouer transform mass spektrometresi yöntemi ile çalışmıştır.

Maeda 1993 yılında amperometrik, Tamoi 1992 'de kronoamperometrik yöntemi yüzey aktif maddelerin tanınması amacıyla denemişlerdir.

2.1.8. Alkil Zincir Dağılımının Saptanması

Yüzey aktif maddelerin bazılarının kimyasal formülü tam olarak belli değildir. Bu maddeler farklı alkil zincirlerinin karışımından meydana gelmiştir. Bu tip yüzey aktif maddelerin en iyi örnekleri lineer alkil benzen sülfonat ve benzalkonyum klorürdür. Bu maddelerin hangi alkil gruplarından hangi oranda meydana geldiğini saptamak

mümkündür. Bu amaçla HPLC ve GC yöntemlerinden yararlanılmıştır.

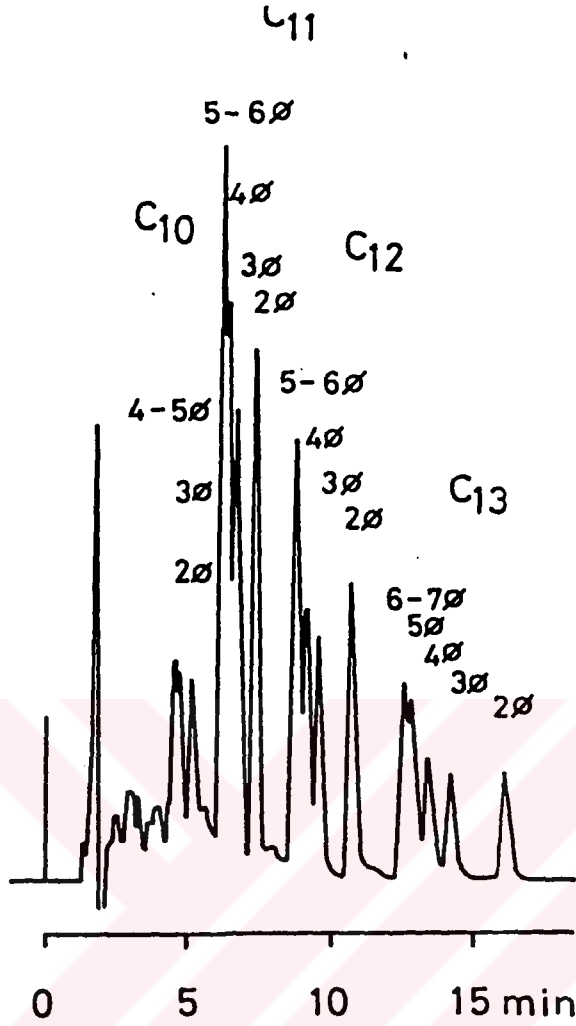
2.1.8.1. Lineer Alkil Benzen Sülfonatın Alkil Zincir Dağılımının Saptanması

Lineer alkil benzen sülfonatın hangi alkil grubundan hangi oranda meydana geldiğini saptamak amacıyla HPLC yöntemiyle yapılan çalışmalarda hem isokritik hemde gradient elusyondan yararlanılmıştır. Marcomini ve arkadaşlarının 1987 yılında gradient elusyondan yararlanarak yaptıkları çalışmada C₈ kolon kullanmışlardır. Hareketli faz 5:40:55 izopropanol / su / asetonytril-su 'dan (45:55) 5:80:15 izopropanol / asetonytril-su (45:55) / asetonytril 'e dönüştürmüşlerdir. Mobil faza iyon çifti oluşturmak amacıyla 0,02 M sodyum perklorat katılmıştır. İsokritik HPLC yöntemiyle yapılan çalışmalarda kullanılan kromatografik koşullar Cetvel 2.3 'de verilmiştir. İzokrotik çalışmalarda da iyon çifti kromatografisin-den yararlanılmıştır.

Cetvel 2.3. Lineer Alkil Benzen Sülfonatın Alkil Zincir Dağılımının HPLC Yöntemiyle Saptanmasında Çalışılan Kromatografik Koşullar

Kolon	Hareketli faz	İyon çifti oluşturmak için kullanılan madde	Kaynak
C ₁₈	(87.5:12.5) Metanol/Su pH = 5.4 ve pH = 2.3	Setil trimetilamonyum hidroksit	Taylor (1979)
C ₁₈	(45: 55) Asetonytril/Su	0.1 M sodyum perklorat	Nakae (1981) Markomini (1987)
C ₁₈	(80:20) Metanol/Su	0.1 M sodyum perklorat	Nakae (1980)

Şekil 2.1 'de lineer alkil benzen sülfonatın Nakae ve arkadaşlarının 1981 yılında yaptıkları çalışmada elde ettikleri kromatogramı görülmektedir.

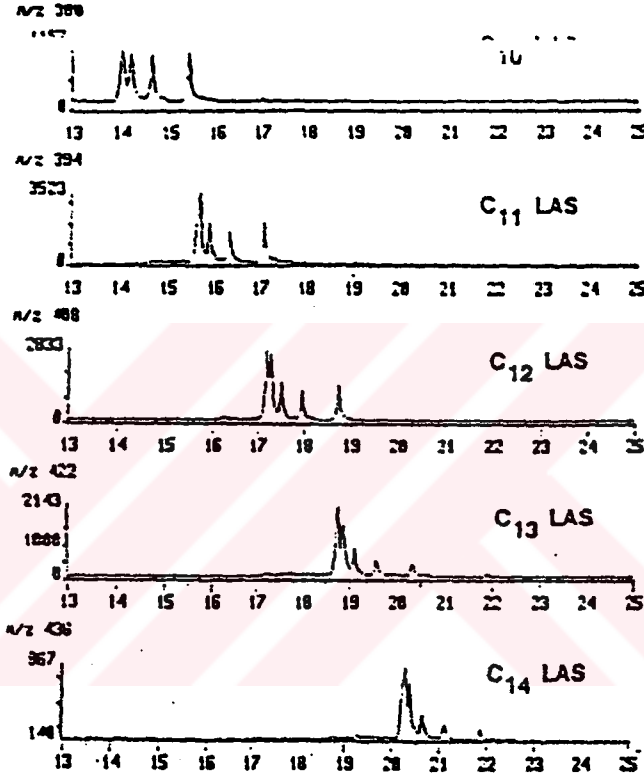


Şekil 2.1. Lineer Alkil Benzen Sülfonat Kromatogramı (Nakae, 1981)

Şekil 2.1 'de görüldüğü gibi HPLC yöntemiyle hem alkil gruplarını hem de fenil grubunun hangi alkil grubuna bağlı olduğunu saptamak mümkündür. Alkil zincir uzunluğu arttıkça maddenin apolarlık özelliği artar. Bu da apolar kolonda daha fazla tutunmasına sebep olur. Bu nedenle alkil zinciri uzun olan maddenin alıkonma zamanında uzun olur. Ayrıca fenil grubunun bağlı olduğu karbon sayısı azaldıkça da alıkonma zamanı azalır.

Trehyl 1990 yılında yaptıkları çalışmada GC/MS yöntemiyle lineer alkil benzen sülfonatın

alkil zincir dağılımını saptamışlardır. Önce lineer alkil benzen sülfonat triflorosülfonat haline dönüştürülmüştür. Gaz kromatografisi ile her bir alkil grubu birbirinden ayrıştırılmıştır. Daha sonra kimyasal iyonizasyon tekniği kullanılarak kütle spektrumları çekilmiştir. Şekil 2.2 'de bu spektrumlar verilmiştir.



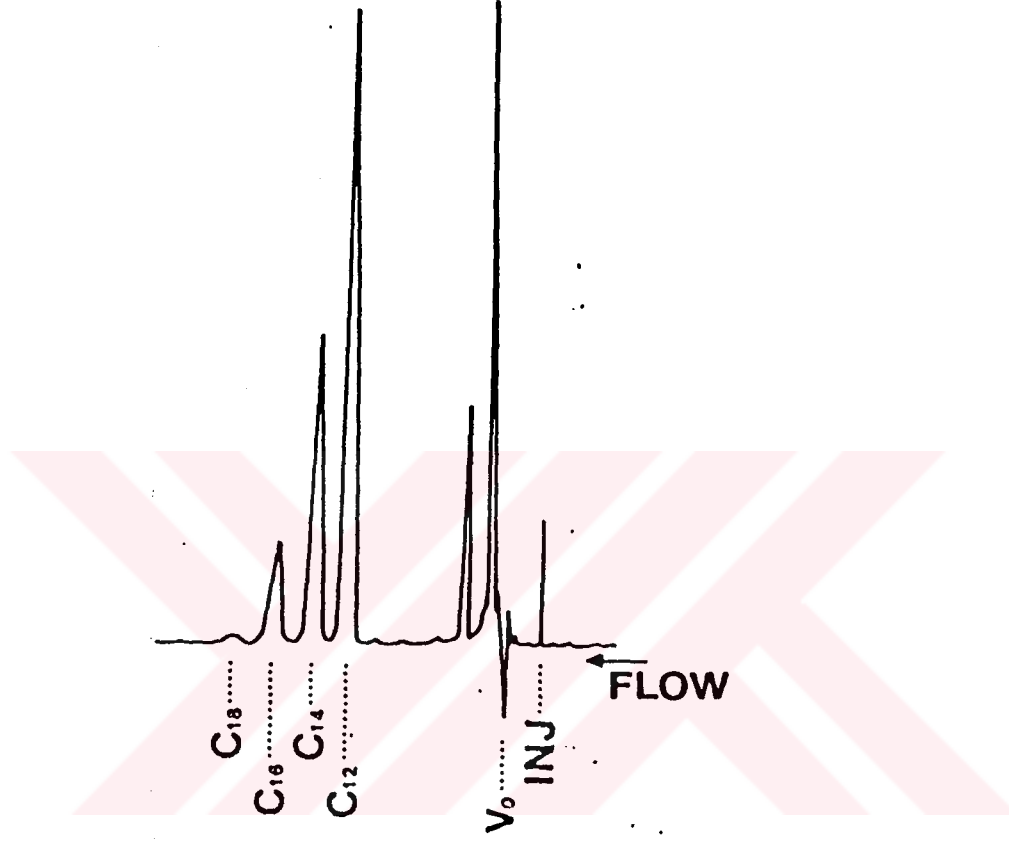
Şekil 2.2. Lineer Alkil Benzenin Alkil Gruplarının Kütle Spektrumları (Trehyl, 1990)

Şekil 2.2 'de görüldüğü gibi alkil zincir uzunluğu arttıkça dedektörde saptanma süreside uzamaktadır.

2.1.8.2. Benzalkolyum Klorürün Alkil Zincir Dağılımının Saptanması

Meyer 1980 yılında alkil zincir dağılımını saptamak için HPLC yönteminden yararlanmıştır. 60:40 oranındaki asetonitril / pH = 5 asetat tamponunu 2 ml/dk akış hızıyla sistemden geçirerek yaptığı çalışmada mikrosiyanakolon kullanmıştır. Maddeleri

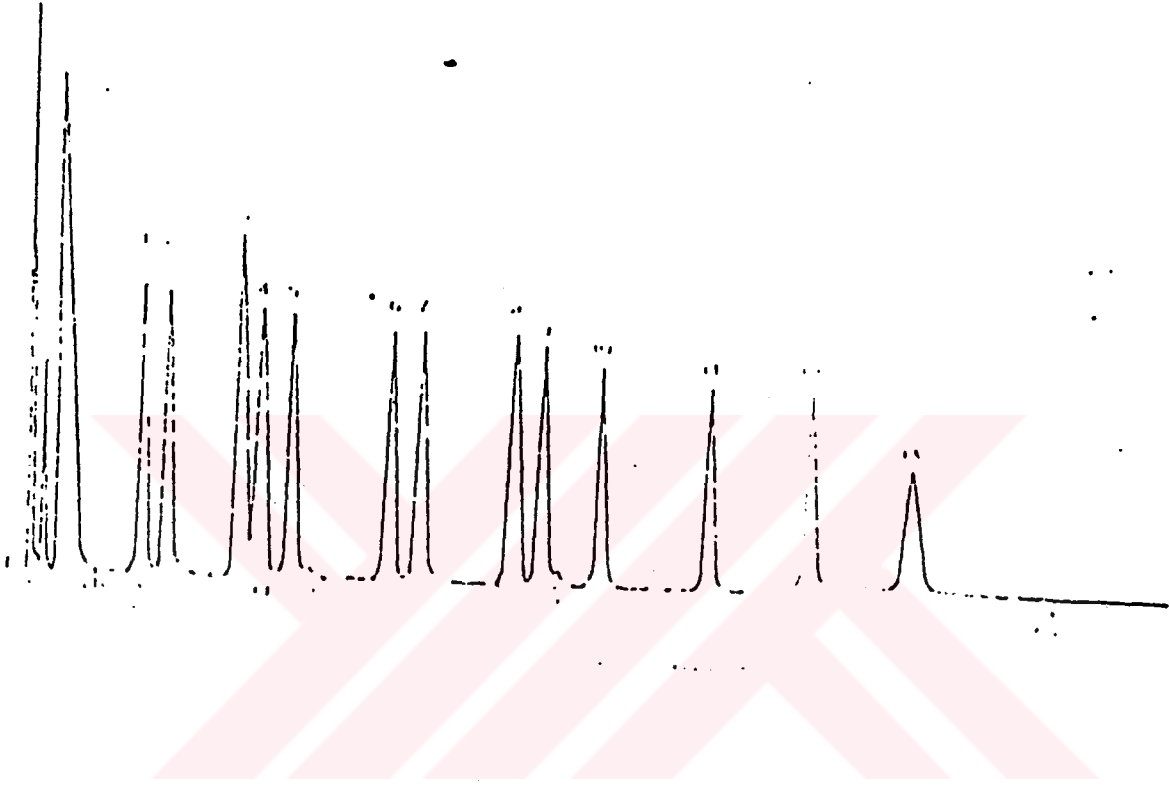
UV dedektör yardımı ile saptamıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen kromatogram Şekil 2.3 'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Benzalkonyum Klorür HPLC Kromatogramı (Mayer, 1980)

Şekil 2.3 'de görüldüğü gibi bu yöntemle benzalkonyum klorürün alkil zincir dağılımı saptanabilmektedir.

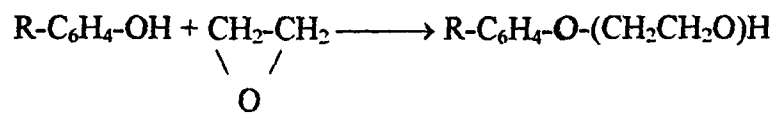
Jennigs 1965 'de aynı amaçla gaz kromatografisi yönteminden yararlanmıştır. Bu yöntemi kullanabilmek için benzalkonyum klorürü Hoffmann degradasyonu ile alkil dimetil amine dönüştürmüştür. Elde edilen kromatogram Şekil 2.4 'de verilmiştir. Çalışma sırasında kolon sıcaklığı 100 °C 'den 240 °C 'ye çıkarılmıştır. Maddelerin saptanmasında FID dedektör kullanılmıştır.



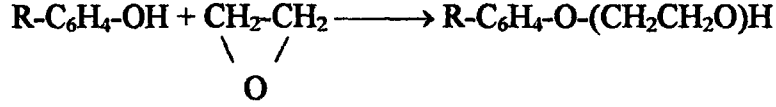
Şekil 2.4. Benzalkonyum Klorürün Gaz Kromatogramı (Jennigs, 1967)

2.1.9. Alkil Fenol Etoksilatın Alkil Zincir Uzunluğunun ve Etoksilasyon Sayısının Saptanması

Noniyonik yüzey aktif maddelerin büyük bir çoğunluğunu alkil fenol etoksilatlar oluşturmaktadır. Bunlar alkil fenolün etilendioksit ile reaksiyonu sonucunda meydana gelir.



Alkil fenolün etoksilasyon derecesi reaksiyona giren etilendioksidin mol sayısına bağlıdır.



Alkil fenol etoksilatın alkil zincir uzunluğu ve etoksilat sayısı değiştikçe HLD sayısında değişir. Buda Bölüm 2.1.2 'de söz edildiği gibi bileşiğin kullanım amacını değiştirir.

Alkil fenol etoksilatın alkil zincir uzunluğunun saptanmasında ters faz HPLC metodundan yararlanılmıştır.

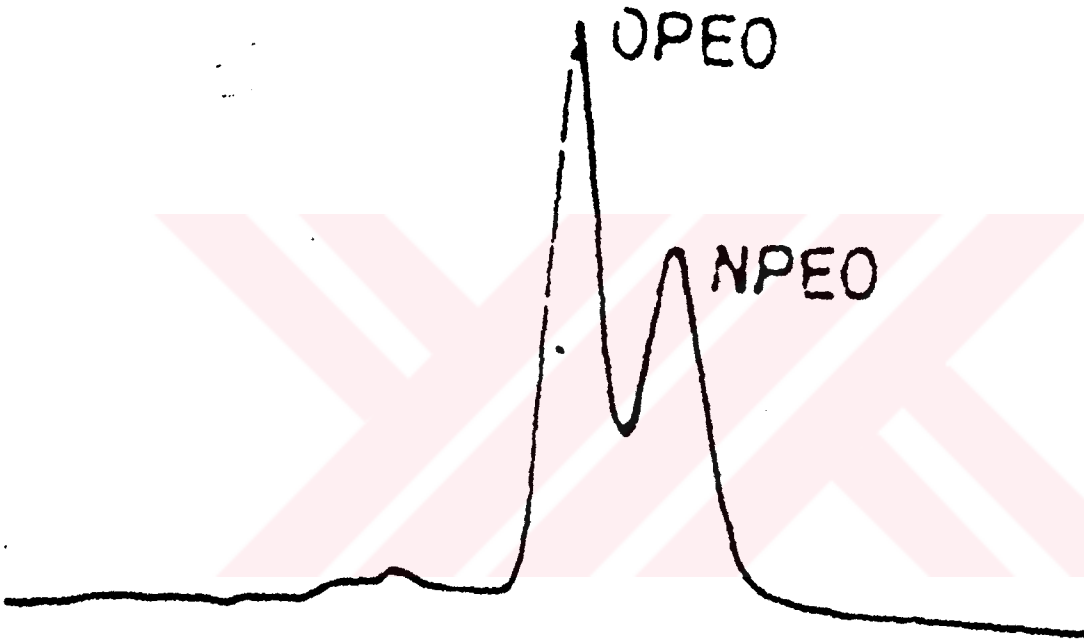
Alkil zincir uzunluğu değiştikçe maddenin polarlığı değişeceğinden apolar kolondaki davranışı farklı olur. Bu nedenle farklı uzunlukta alkil zincirine sahip fenol etoksilatların alıkonma zamanı farklıdır.

Ahel 1985 yılında C₈ kolonda 80:20 Metanol/Su mobil fazıyla yaptığı çalışmada oktil fenol ve nonil fenolü birbirinden ayırmıştır. Şekil 2.5 'de bu çalışmada elde edilen kromatogram verilmiştir.

Şekil 2.5 'de görüldüğü gibi alkil fenolün alkil zincir uzunluğu arttıkça alıkonma zamanı da artar. Bunun nedeni, alkil zincir uzunluğu arttıkça apolarlık özelliğinin artması ve buna bağlı olarak apolar kolonda daha fazla tutunmasıdır.

Alkil fenol etoksilatın etoksilat sayısının saptanmasında başvurulan en basit yöntem bulanma noktalarının karşılaştırılmasıdır. Bulanma noktası etoksile bileşiklere ait bir değerdir. Bölüm 2.1 'de söz edildiği gibi yüzey aktif maddelerin belli bir sıcaklıktan sonra çözünürlüğü artmaktadır. Etoksile bileşiklerde de bu durum geçerlidir. Yani çözünürlük sıcaklıkla artar. Fakat sıcaklık öyle bir değere gelir ki etoksile bileşik yeniden çözünmeme eğilimi gösterir. İşte bu değere bulanma noktası denir. Bulanma noktası etoksilasyon sayısına bağlı olarak değişir. Bu nedenle alkil fenol etoksilatın bulanma noktası

saptanarak etoksilasyon sayısı bulunabilir. Fakat bulanma noktası her zaman keskin değildir. Bu nedenle günümüzde etoksilat sayısının belirlenmesinde daha modern yöntemlerden yararlanılmaktadır (Baykut, 1985).



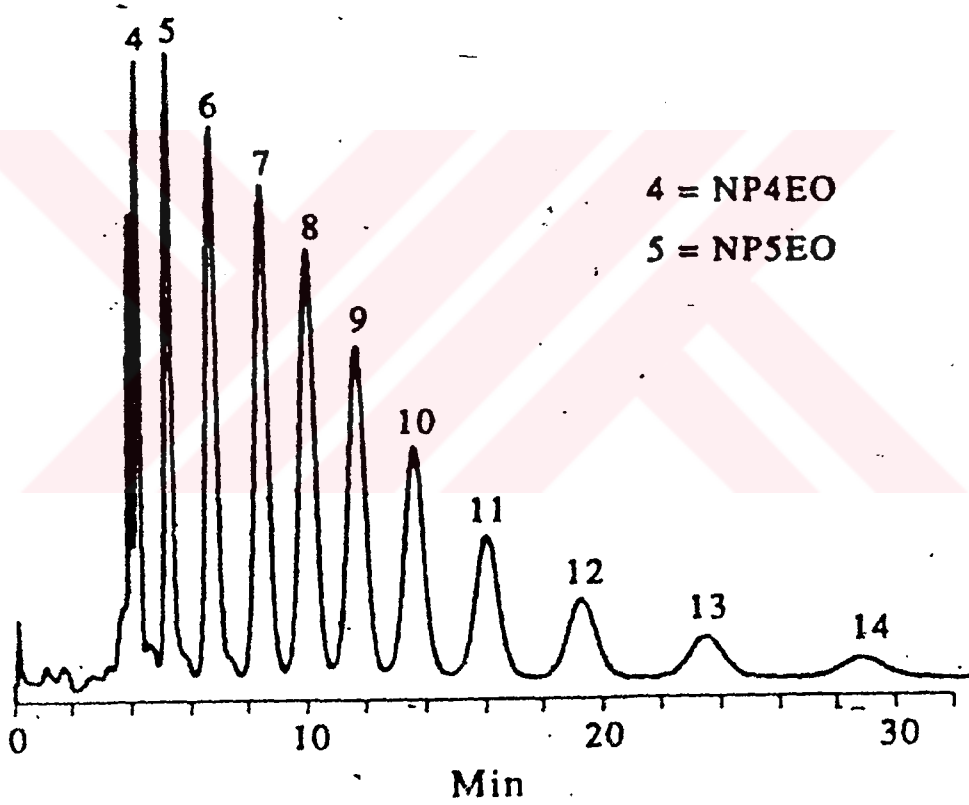
Şekil 2.5. Oktil fenol-Nonil fenol Karışımının HPLC Kromatogramı

HPLC yöntemiyle etoksilasyon sayısının saptanmasında normal faz yönteminden yararlanır.

Etilendioksidin oksijeni ile silikajelin silanol grupları arasında zayıf hidrojen bağları kurulur. Etoksilasyon sayısı değiştikçe kurulan hidrojen bağı sayısı farklı olacağından

silikajel kolonda davranışı da farklı olur. Bu da alıkonma zamanının değişik olmasına sebep olur. Cetvel 2.4 'de bu prensipten yararlanılarak yapılan ayırmada kullanılan kromatografik koşullar verilmiştir. Cetvel 2.4 'deki ilk 4 çalışma izokrotik diğerleri ise gradient elusyon kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 2.6 'da nonil fenolün farklı etoksilatlarından oluşmuş karışımın Scarlet tarafından yapılmış çalışmada elde edilmiş kromatogramı görülmektedir.



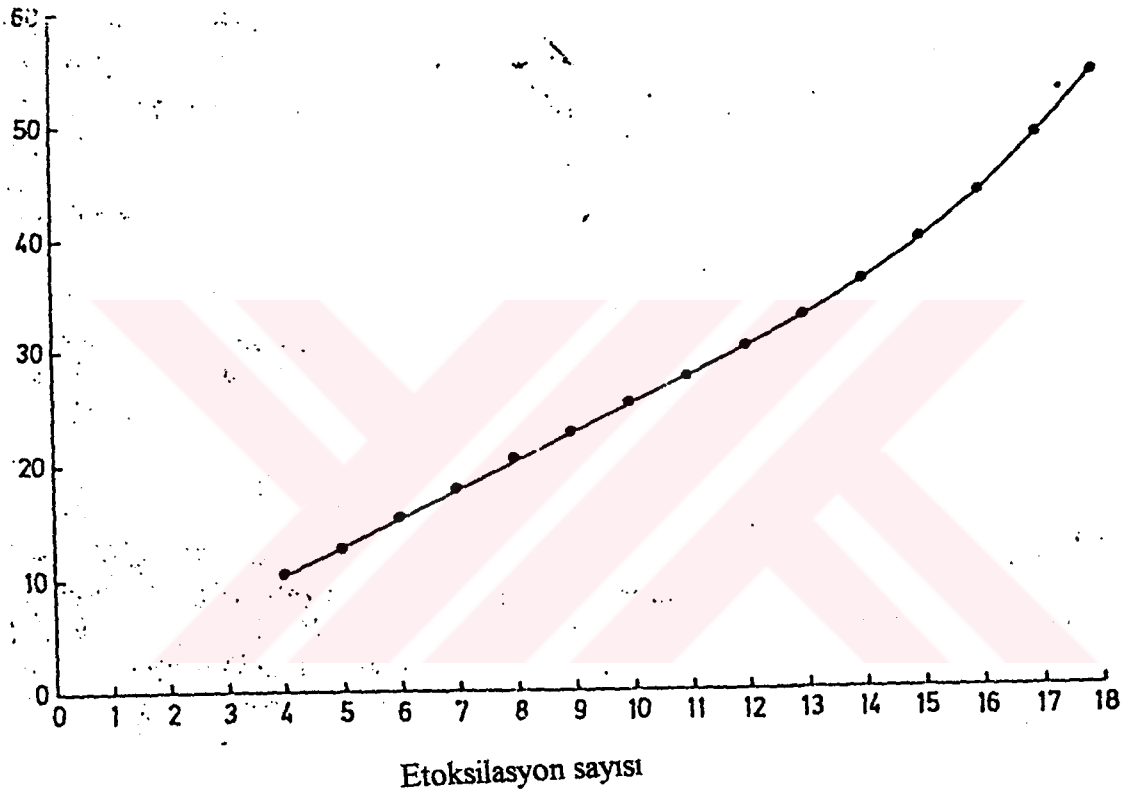
Şekil 2.6. Nonyl Fenol Etoksilatın HPLC Kromatogramı (Scarlett, 1994)

Şekil 2.6 'da da görüldüğü gibi normal faz HPLC metoduyla nonil fenolün farklı etoksilatları birbirinden rahatlıkla ayırt edilebilmektedir.

Cetvel 2.4. Alkil Fenol Etoksilatın Etoksilasyon Sayısının Saptanması İçin Çalışılan Kromatografik Koşullar

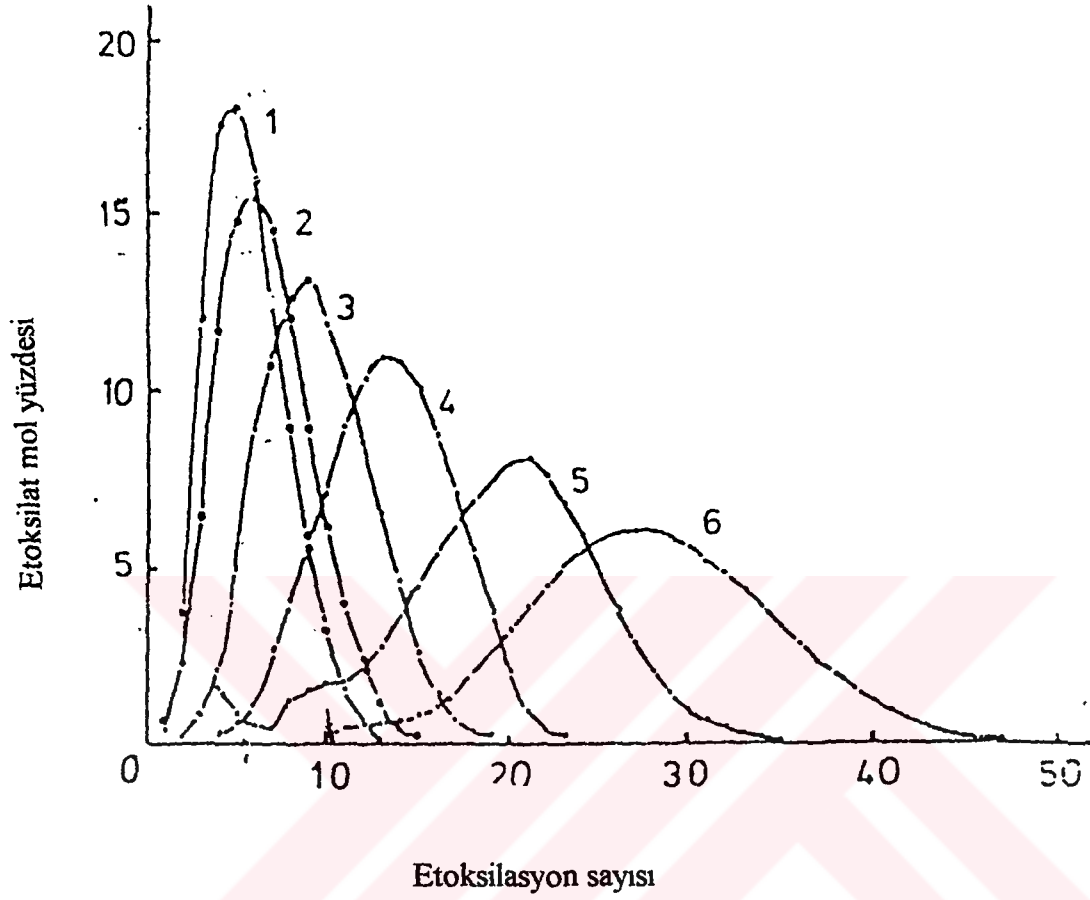
Kolon	Hareketli Faz	Kaynak
Siyano Silikajel	Asetonitril/Su (95:5)	Scarlet (1994)
Amino Silikajel	Hekzan/İzopropanol (95:5)	Ahel (1985)
	İzopropanol/Hekzan (20:80)	Zhav (1990)
Siyano Silikajel	Tetrahidrofuran/Etanol/Su (94:5:1)	Escott (1983)
	$A \rightarrow B \quad \longrightarrow \quad A \rightarrow B$ $(70 + 30) \quad \quad \quad (40 + 60)$ <p>A = Hekzan/Diklorometan (95:5) B = Hekzan/Diklorometan/İzopropanol (50:40:10)</p>	Ahel (1985)
Amino Silikajel	$A \rightarrow B \quad \longrightarrow \quad A \rightarrow B$ $(98 + 2) \quad \quad \quad (30 + 70)$ <p>A = Hekzan B = Hekzan/İzopropanol</p>	Ahel (1985)
	$\% 100 A \quad \longrightarrow \quad \% 100 B$ <p>A = Hekzan B = Etanol</p>	Escott (1983)
Amino Silikajel	$\% 100 A \quad \longrightarrow \quad \% 100 B$ <p>A = Metil tersiyer butil eter + % 0.1 asetik asit B = Asetonitril/Metanol (95:5) + % 0.1 asetik asit</p>	Holt (1986)
Preparatif Kolon	$\% 95 A \quad \longrightarrow \quad \% 95 B$ <p>A = Hekzan/Dietil eter (80:20) B = Hekzan / Dietil eter / Dioksan / İzopropanol /Su/ Asetik asit (20:30:40:10:1:0.5)</p>	Anghel (1994)
	$\% 90 A \quad \longrightarrow \quad \% 95 B$ <p>A = Hekzan/İzopropanol (40:60) B = Etanol/Su (80:20)</p>	

Etoksile bileşiklerde etoksilasyon sayısı arttıkça silikajel kolonda daha fazla tutulduğundan alıkonma zamanı da artmaktadır. Escott 1983 'de alkil fenol etoksilatın etoksilasyon sayısı ile alıkonma zamanı arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafik hazırlamışlardır. Bu grafik Şekil 2.7 'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Alkil Fenol Etoksilatın Etoksilasyon Sayısı ile Alıkonma Zamanı Arasındaki İlişki (Escott, 1983)

Teknik bir üründe alkol yada alkil fenolün tek bir etoksilasyonu bulunmaz. Ürünün içerdiği farklı etoksilasyonların en yüksek mol sayısına sahip olan değeri o maddenin etoksilasyon sayısı olarak ifade edilir. Şekil 2.8 'de nonil fenol etoksilatın etoksilasyon sayısı ile içerdiği etoksilatların mol yüzdeleri arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 2.8. Nonyl Fenol Etoksilatın Etoksilasyon Sayısı ile İçerdiği Etoksilatların Mol Yüzdeleri Arasındaki İlişki (Anghel, 1994)

(1) nonil fenol 4 Etoksilat

(2) nonil fenol 8 Etoksilat

(3) nonil fenol 10 Etoksilat

(4) nonil fenol 15 Etoksilat

(5) nonil fenol 20 Etoksilat

(6) nonil fenol 30 Etoksilat

2.1.10. Miktar Tayin Yöntemleri

2.1.10.1. Titrimetrik Yöntemler

İyonik karakterdeki yüzey aktif maddelerin titrimetrik miktar tayini çift faz kullanılarak yapılır. Organik çözücü olarak kloroform kullanılır. Titrasyonda titrant olarak analiz

edilecek yüzey aktif maddeyle zıt karakterdeki yüzey aktif madde kullanılır. İndikatör olarak anyonik veya katyonik yüzey aktif boyalar kullanılır. Cetvel 2.5 'de çift fazlı titrasyon yönteminde analiz edilen yüzey aktif maddenin türüne bağlı olarak kullanılan titrant ve indikatör çözeltileri verilmiştir.

Cetvel 2.5. Çift Fazlı Titrasyon Yönteminde Kullanılan Titrant ve İndikatör Çözeltiler

Analiz Edilen Y.A.M. Türü	Titrant	İndikatör Çözelti	Kaynak
Anyonik	Lauril dimetilbenzilamonyum klorür	Bongol pembesi	Borrmeister (1967)
		Timolftalein	
	Setil metilamonyumklorür	Timolftalein	
	Setil piridinyumbromür	Metilen mavisi	Pyatkova (1975)
	Septonex	Dimetil sarısı	Eppert (1978)
	Karbetopensidinyumbromür		Blazek (1979)
	Benzil dimetil n-hekzadesil amonyum klorür	Metilen mavisi	Kunt (1992)
Katyonik	Sodyum lauril sülfat	Eosin	Borrmeister (1967)
		Metilen mavisi	

Dimiyyum bromür ve disülfin mavisi indikatör karışımı kullanılarak hem anyonik hem katyonik yüzey aktif maddelerin miktar tayinini yapmak mümkündür. Katyonik yüzey aktif maddeler için titrant olarak sodyum dodesil sülfat kullanılır. Titrasyona kloroform fazı maviden pembeye dönünceye kadar devam edilir. Anyonik yüzey aktif maddeler için titrant olarak benzalkonyumklorür kullanılır. Titrasyona kloroform fazı pembeden maviye dönünceye kadar devam edilir (Longmann, 1975).

2.1.10.2. Spektroskopik Yöntemler

UV alanda absorpsiyon yapabilen yüzey aktif maddelerin miktar tayini spektrofotometrik yöntemle direkt olarak yapılabilir. Hellmann 1989 ve 1991 yıllarında lineer alkil benzen sülfonatın spektrofotometrik miktar tayinini yapmıştır. Bu özelliğe sahip olmayan yüzey aktif maddelerin miktar tayini yapılırken, iyonik karakterde olanların kendisiyle, zıt yüklü boyarmaddelerle oluşturdukları iyon çiftlerinden, noniyonik karakterde olanların da oluşturdukları renkli komplekslerden yararlanılır. Çevre örneklerindeki yüzey aktif madde miktarını saptarken ekstraksiyon işlemi uygulanır. İyonik karakterdeki yüzey aktif maddelerin Cetvel 2.6 'da spektrofotometrik, Cetvel 2.7 'de fluorimetrik, Cetvel 2.8 'de ise noniyonik yüzey aktif maddelerin spektrofotometrik yöntemle miktar tayininde kullanılan çözücü ve maddeler verilmiştir.

Martinez 1987 'de tetrasiyano bakır (II) ve 1988 'de tetrasiyano kobalt (II) ile iyon çifti oluşturup katyonik yüzey aktif maddelerin miktar tayinini indirekt olarak atomik absorpsiyon spektroskopisiyle (AAS) yapmıştır. Sokolova 1984 'de atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle noniyonik yüzey aktif maddeleri tayin etmiştir. Atomik emisyon spektrometresiyle Pressougre 1989 'da anyonik yüzey aktif maddelerin miktar tayinini yapmıştır.

Yüzey aktif maddelerin miktar tayininde 1986 'da Iengyel radyometrik, 1991 'de Noda, 1986 'da Lin türbidimetrik yöntemlerden yararlanmışlardır.

2.1.10.3. Kromatografik Yöntemler

Yüzey aktif maddelerin ince tabaka kromatografisi yöntemiyle miktar tayini yapılırken püskürtme belirteci olarak Dregendorfs belirteci kullanılmıştır. Yüzey aktif maddenin türüne bağlı olarak İTK yönteminde çalışılan kromatografik koşullar Cetvel 2.9 'da verilmiştir. Lekeler belirlendikten sonra kazınıp tartılarak veya denstiyometrik yöntemle miktar tayini yapılmıştır.

Cetvel 2.6. İyonik Karakterdeki Yüzey Aktif Maddelerin Spektrofotometrik Yöntemle Miktar Tayininde Kullanılan Çözücü ve

Boyarmaddeler

Analiz Edilen Y.A.M. Türü	Analiz Örneği	Ekstraksiyom için Kullanılan Çözücü	İyon Çifti Oluşturmak İçin Kullanılan Madde	Kaynak
Anyonik	Saf madde		Malahit yeşili	Pilipenko (1990)
			Metilen mavisi-Azur I	Lepinskii (1990)
			Tiyosemikarbazid,bakır asetat,asetik asit	Kostareva (1985)
	Atık su	Kloroform	Metilen mavisi	Motomizu (1992)
			Etil viyole	
			4,4-Dimetilaminofenilazo-2-metilkinolin	
	Çevre örnekleri	1,2-Diklorobenzen	1,2,4,6-Tetrafenilpridin	Ortuno (1990)
			Metilen mavisi	Rubio (1988)
	Dere suyu	Kloroform	Metilen yeşili	Motomizu (1988)
			İyot yeşili	Shaupu (1990)
	Doğal su	Kloroform	Metil-4,4-diaminofenilazopridinyum	Motomizu (1987)
			Azur I	Kalinichenko (1987)
	Deniz suyu	Toluen	Etil viyole	Shavoeva (1989)
			p-Ksilen	Yamamoto (1987)
	İçme suyu	Toluen	Etil viyole	Ho (1993)
p-Ksilen			Adam (1988)	

Analiz Edilen Y.A.M. Türü	Analiz Örneği	Ekstraksiyon için Kullanılan Çözücü	İyon Çifti Oluşturmak İçin Kullanılan Madde	Kaynak
Anyonik	Doğal su		Bakır bis etilen diamin-Azur I	Boeva (1989)
	Atıksu	Kloroform	Metilen mavisi	Kravchenko(1989)
Sülfonat	Su	Hekzan	Metil timol mavisi-Setil piridinyum bromür	Pilipenko (1990)
	Saf madde		Metilen mavisi	Rychkova (1989)
			1-4(Bromometilbenzil)-4-(4-dietilaminofenilazo)piridinyum bromür	Miyata (1986)
			Metil yeşili	Shty (1985)
			3,8-Diamino-5-metil-6-fenilfenantridinyum bromür	Orthgiess (1990)
			Oranj I	Takano (1989)
			Metilen mavisi	Perov (1989)
			Bakır (II)-pridilazoresolinol	Tananaiko (1984)
			Victoria mavisi	Liu (1988)
			Gece mavisi	Liu (1989)
Alkil benzen sülfonat/Alkan Sülfonat	Çevre örnekleri		Metil violet	*
	Saf madde		Etil violet	
Katyon Aktif	Su		Brom fenol mavisi	Pilipenko (1990)
			Borik asit-I ₂ karışımı	Lashkova (1990)
			2,4,5,7-Tetrabromo-3,6-diklorofloressein	Zhebentyaev(1989)
			Krom Azurol S	Jarosz (1988)
			Eriokromsironin	
	İlaç maddeleri	Kloroform	Brom kresol pembesi	Luk 'yan (1989)
	Su		Disülfın mavisi	Nakamura (1990)
	Meyva ve sebze	Kloroform	Metil oranj	Bonilla (1990)
	Çevre örnekleri	Kloroform	Dregendofs belirteci	Hellmann (1989)
			Karbontetraklorür	

* Nakamuro (1993), Oshima (1992), Yamamoto (1987), Hirai (1985), Pilipenko (1990), Gorenç (1991)

Analiz Edilen Y.A.M. Türü	Analiz Örneği	Ekstraksiyon İçin Kullanılan Özücü	İyon Çifti Oluşturmak İçin Kullanılan Madde	Kaynak
Anyonik	Çevre Örnekleri	Benzen	Rodamin B	Rubio (1988)
	Atık su	Kloroform	Sofram T	Gao (1991)
Sodyumdodesilsülfat		Benzen	Rodamin G	Masadome (1992)
Katyonik		Diklorobenzen	Akridin oranj-10-dodesilbromür	Pilipenko (1986)
	Saf madde		Setil piridinyumbromür	Vasilchuk (1985)
	İlaç maddeleri		Setil piridinyumklorür	

Cetvel 2.8. Nonyonik Yüzey Aktif Maddelerin Spektrofotometrik Miktar Tayininde Kullanılan Çözücü ve Boyarmaddeler

Analiz Edilen Y.A.M. Türü	Analiz Örneği	Ekstraksiyon İçin Kullanılan Özücü	Kompleks Oluşturmak İçin Kullanılan Madde	Kaynak
Nonyonik	Süt	1,2-Dikloroetan	Demir tiyosiyonat	Murai (1984)
	Su		Potasyum pikrat	Leon (1989)
	Su		Baryum (II) pikrat	Qian (1987)
	Atık su		Sodyum pikrat	Saito (1984)
	Deterjan	Benzen	Krom Azurol S-Demir (III)	Shyt (1985)
			Amonyumtetrasiyano kobalt (II)	Miura (1989)
			Krom Azurol S-Aluminyum (II)	Perov (1988)

Cetvel 2.9. Yüzey Aktif Maddelerin ITK Yöntemiyle Miktar Tayininde Kullanılan Kromatografik Koşullar

Analiz Edilen Y.A.M. Türü	Analiz Örneği	Plak	Çözücü Sistemi	Kaynak
Anyonik	Atık su	Silikajel	Diklorometan/Silikajel (8:1)	Armstrong (1985)
Katyonik	Atık su	Silikajel	Butanol/Dimetilformamid/Fenol (10:9:0.2)	Kuzina (1984)
	Saf madde		Diklorometan/Metanol/Fenol (8:1:0.75)	Armstrong (1985)
Noniyonik	Dere suyu ve kan	Silikajel	Kloroform/Metanol (25:1)	Tanaka (1984)
	Su		Etil asetat/Metanol/Amonyum (30:60:15)	Janeva (1980)
	İlaç maddeleri		Kloroform/Aseton (1.5:1)	Kuleshova (1984)
	Saf madde	C ₁₈	Etanol/%0.2 Sodyumborat (8:2)	Armstrong (1985)

Yüzey aktif maddelerin HPLC yöntemiyle miktar tayininde en çok adsorpsiyon kromatografisinden yararlanılmıştır. Anyonik karakterdeki yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon kromatografisiyle miktar tayini yapılırken kationik madde ile oluşturduğu iyon çiftlerinden yararlanır. Katyonik madde ters faz HPLC 'de hareketli faza normal faz HPLC 'de duran faza eklenir. UV alanda absorpsiyon özelliği gösteren yüzey aktif maddeler UV dedektörle saptanır. UV dedektörle saptanan yüzey aktif maddelerin miktar tayininde kullanılan kromatografik koşullar Cetvel 2.10 'da verilmiştir.

UV alanda absorpsiyon özelliği göstermeyen yüzey aktif maddeleri İso 1993 'de kırılma indisi dedektörle, Gerike 1994 'de kondüktometrik dedektörle saptamışlardır. İyonik

Cetvel 2.10. Yüzey Aktif Maddelerin HPLC Yöntemiyle Miktar İyininde Çalışın Aromatografik Koşunları

Analiz Edilen	Analiz Örneği	Kolon	Hareketli Faz	Kaynak
Y.A.M. Türü				
Aromatik sülfonat	Saf madde	C ₁₈	Metanol/Su + Tetraalkilamonyumfosfat* Asetonitril/Su + Tetraalkilamonyumfosfat*	Gutierrez (1993)
Linear Alkil Benzen	Ticari ürün	C ₁₈	Asetonitril/Su + Sodyum perklorat*	Marcomini (1989)
Sülfonat	Atık Su	C ₈	Asetonitril/Su + Tetraetilamonyum hidroksit* İzopropanol/Su/Asetonitril-Su + Sodyum perklorat*	Moore (1983) Marcomini (1989)
Benzalkonyum klorür	İlaç maddesi	C ₁₈	Metanol/Su (80:20) Metanol/Su + Sodyum perklorat*	Zhov (1986) Nakae (1980)
Kokoamidopropil betain	kozmetik ve deterjan	Siyano kolon	Asetonitril/pH = 5 asetat tamponu	Mayer (1980)
Sülfobetain	ticari ürünler	C ₈	Asetonitril/Su (75:25)	Wilkes (1994)
Alkil fenol etoksilat	Atık su	C ₁₈	Metanol/Su (80:20) Asetonitril/Su (60:40)	Parris (1977) Marcomini (1989) Murai (1991)
Nonil fenol etoksilat		C ₁₈	Metanol/Su (90:10)	Scarlett (1994) Ahel (1985)
		Siyano silikajel	Asetonitril/Su (98:2)	Scarlett (1994)
		C ₈	İzopropanol/Su/Asetonitril-Su	Marcomini (1987)

* İyon çifti oluşturmak için kullanılan madde

karakterdeki yüzey aktif madde kendisiyle zıt yüklü boyarmaddelerle oluşturdukları iyon çiftlerinden yararlanılarak fotometrik dedektörle de saptanabilir. Parris 1980 yılında yaptığı çalışmada katyonikler için p-toluen sulfonik asit ve 2-naftalen sulfonik asidi, anyonikler için benzalkonyum klorürü iyon çifti oluşturmak amacıyla kullanmıştır. Aynı amaçla Denkert 1981 'de yaptıkları çalışmada katyonikler için naftalen-2-sulfonat, anyonikler için 1-fenetil-2-pikoliniumu kullanmışlardır.

Yüzey aktif maddelerin gaz kromatografisi ile miktar tayini yapılabilmesi için önce türevlendirme yapmak gerekir. Okazaki 1989 yılında lineer alkil benzen sulfonatu dibutil sulfonamidle reaksiyona sokarak amid türevine dönüştürmüştür. Maddeleri saptamak için alev iyonizasyon dedektör kullanılmıştır.

1986 'da Stephanov, 1990 'da Trehyl, 1991 'de Clark yüzey aktif miktar tayininde GC/MS kombinasyonundan yararlanmışlardır. Ayrıca Clark 1991 'de yaptığı çalışmada LC/MS kombinasyonunu aynı amaçla denemiştir.

2.1.10.4. Elektroanalitik Yöntemler

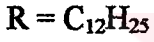
İyon seçici elektrod kullanarak yüzey aktif madde miktarı saptanabilir. Anyoniklerin; 1986 'da Fruhner, 1987 ve 1988 'de Campenella, katyoniklerin; 1985 'de Ivanov, 1986 'da Fruhner, 1993 'de Kasoi, noniyoniklerin; 1985 'de Ivanov, 1987 'de Qian miktar tayinini iyon seçici elektrod kullanarak yapmıştır.

Potansiyometrik titrasyonla miktar tayini yapılırken noniyonikler için Qian 1985 'de, Deng ve Chernova 1989 'da titrant olarak tetrafenilboratı kullanırken Schramm 1984 'de yaptığı çalışmada anyonikler için setil trimetilamonyumbromürden yararlanmıştır. İyonik karakterdeki yüzey aktifler için indikatör elektrod olarak iyon seçici elektrodla çalışılmıştır. Bu elektrodla Ionescu 1985, Ivanov 1986, Dowle ve Mel'nik 1987, Lowy 1991 yılında anyonik, Khalil ve Ivanov 1986, Dowle 1987, Garrison 1989, Lowy 1991, Sequaris 1993, Baillarge 1994 'de katyonik yüzey aktif madde miktarını saptamıştır.

1985 'de Cosovic, 1987 'de Bednarkiewicz, 1988 'de Toropova, 1989 'da Sawamoto yüzey aktif maddelerin polarografik miktar tayinini yapmıştır. Adamova ve Bojdasarov 1986 yılında miktar tayini için alternatif akım polarografisinden yararlanırken Shen 1991 'de osilopolarografik yöntem kullanmıştır. Berdysheva 1987 yılında yaptığı çalışmada kondüktometri yöntemi ile yüzey aktif madde miktarını saptamıştır.

2.2. İncelenen Yüzey Aktif Maddeler Hakkında Genel Bilgi

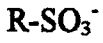
2.2.1. Sodyum Lauril Eter Sülfat



Türü : Anyonik

Kullanım Amacı : Şampuanlarda yağ çözücü olarak kullanılır.

2.2.2. Alkan Sülfonat



R = Tek sayılı alkil karışımıdır.

Türü : Anyonik

Kullanım Amacı : Tekstil sanayiinde kumaşları ıslatmak amacı ile kullanılır.

2.2.3. Lineer Alkil Benzen Sülfonat



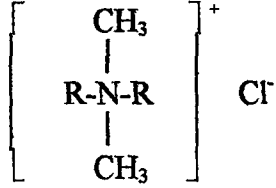
R = Çift ve tek sayılı alkil karışımıdır.

Türü : Anyonik

Kullanım Amacı : Deterjanlarda yağ çözücü olarak kullanılır.

UV Spektrumu : 222 nm 'de pik vermektedir.

2.2.4. Dialkil Dimetil Amonyum Klorür

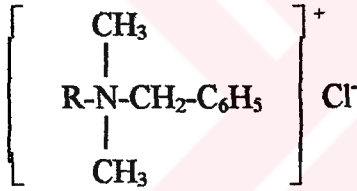


R = Herhangi bir alkil grubu

Türü : Katyonik

Kullanım Amacı : Deterjan sanayiinde yumuşatıcı olarak kullanılır.

2.2.5. Alkil Dimetil Benzil Amonyum Klorür (Benzalkonyum Klorür)



R = Herhangi bir alkil grubu

Türü : Katyonik

Kullanım Amacı : Çeşitli sektörlerde dezenfektan olarak kullanılır.

UV Spektrumu : 254 nm 'de pik vermektedir.

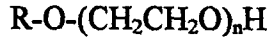
2.2.6. Koko Yağı Asidi PEG 400 Esteri



R = C₁₂H₂₅ ve C₁₄H₂₉ alkil karışımı n = 400

Türü : Noniyonik

2.2.7. Alkol Etoksilat



<u>R</u>	<u>n</u>
C ₁₆ H ₃₃ - C ₁₈ H ₃₅	35
C ₁₈ H ₃₃ - C ₁₈ H ₃₇	35
C ₁₃ H ₂₇	5
C ₁₃ H ₂₇	8

Türü : Noniyonik

Kullanım Amacı : Emülgatör, yıkama aracı, dispersiyon maddesi olarak kullanılır. Hangi amaçla kullanıldığı alkil zincir uzunluğuna ve etoksilasyon sayısına bağlıdır.

2.2.8. Alkil Fenol Etoksilat



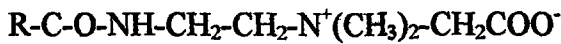
<u>R</u>	<u>n</u>
C ₉ H ₁₉	10,20,30,40,50
C ₈ H ₁₇	20

Türü : Noniyonik

Kullanım Amacı : Bölüm 2.2.7 'de söz edildiği gibidir.

UV Spektrumu : 225 nm 'de pik vermektedir.

2.2.9. Koko Amido Propil Betain



R = C₁₂H₂₅ - C₁₄H₂₉ alkil karışımı

Türü : Amfoter

Kullanım Amacı : Kozmetik sanayiinde özellikle de şampuanlarda kullanılır.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kullanılan Maddeler

Yüzey aktif maddeler; Lineer alkil benzen sülfonat, alkan sülfonat, sodyum lauril eter sülfat, dialkil dimetil amonyum klorür, Koko yağ asidi PEG 400 esteri, alkol etoksilat [C_{18} - C_{16} n = 35, C_{18} - C_{18} n = 35, C_{13} n = 5, C_{13} n = 8] (Nokim Kimya Sanayii ve Ticaret A.Ş.), benzalkonyum klorür (İlsan İlaç Fabrikası), alkil fenol etoksilat [C_9H_{17} n = 20, C_9H_{19} n = 10, 20, 30, 40, 50] (Henkel), Koko amido propil betain (Elida Kozmetik)

Çözücüler; Asetonitril, n-propanol, tetrahidrofuran, hekzan, dikloroetan, kloroform, metanol (Merck), eter.

İndikatörler; 2',7'-Diklorofloressein, pinakriptol sarısı (Fluka), metilen mavisi (Hoechst), timol mavisi.

Diğer kimyasal maddeler; Asetik asit, tetrametil amonyum hidroksit, potasyum iyodür, bizmut nitrat, baryum klorür, iyot, kalsiyum iyodür, silikajel F₂₅₄.

3.2. Çözeltiler

Yüzey aktif madde çözeltileri; Tür belirlenmesinde % 0.01 'lik ITK çalışmalarında % 0.05 'lik çözeltiler etanol-su karışımında hazırlandı. HPLC çalışmalarında her seferinde gereken konsantrasyonda mobil faz içinde çözelti hazırlandı.

Timol mavisi-metilen mavisi indikatör karışımı :

0.25 g Timol mavisi 10 ml etanol ile çözüldü. Aynı Şekilde metilen mavisinin 0.025 g 'ı 10 ml destile su ile çözüldü. İki çözelti birleştirildi ve 100 ml 'ye tamamlandı.

2',7'-Diklorofloressein :

0.2 g 2',7'-Diklorofloressein etanolde çözülerek 100 ml 'ye tamamlandı (König, 1970).

Pinakriptol sarısı :

0.5 g Pinakriptol sarısı etanolla çözülüp 100 ml 'ye tamamlandı (König, 1970).

İyot çözeltisi :

2.54 g İyot % 10 'luk KI çözeltisi içinde çözülerek 100 ml 'ye tamamlandı.

Baryum klorür çözeltisi :

2.5 g Baryum klorür suda çözüldü ve 50 ml 'ye tamamlandı. HCl ile pH = 2 'ye ayarlandı.

Dregendorfs belirteci :

0.17 g Bizmut nitrat 2 ml asetik asit içinde çözüldü ve su ile 10 ml 'ye tamamlandı. Buna 4 g kalsiyum iyodürün 10 ml suda hazırlanmış olan çözeltisi katıldı. Üzerine 20 ml asetik asit eklendi. Çözelti destile su ile 100 ml 'ye tamamlandı. Bu çözelti % 20 'lik baryum klorür çözeltisinin 50 ml 'si ile birleştirildi (Hummel, 1962).

% 20 'lik BaCl₂ çözeltisi :

10 g Baryum klorür suda çözülüp 50 ml 'ye tamamlandı.

3.3. Araç ve Gereçler

- 1- Spektrofotometre (Unicam UV2-100 UV-Visible)
- 2- 1 cm 'lik kuvarz küvetler (Hellma, 10x10x45 mm)

- 3- Analitik terazi (sartorius analytic. A 200B, 0.1 mg 'a kadar duyarlı)
- 4- Vakum pompası (Edwards high vacuum pump E2M)
- 5- Ultrasonik banyo (Azaklı)
- 6- 3.9 μm çapında 30 cm boyunda, 10 μm Bondapak C_{18} ters faz kolon, 510 model yüksek basınç pompası, 481 model değişken dalga boylu spektrofotometre, U6K üniversal enjektör, bilgisayar ile yazıcıdan oluşan sıvı kromatografi cihazı (Waters)
- 7- Hamilton enjektör (10 μm 'lik)
- 8- Mobil faz ve örnek çözeltilerinin süzülmesi için, HA (0.45 μm), HV (0.45 μm), FH (0.5 μm) tiplerinde milipor filtreler
- 9- Santrifüj (MSE Mistral 2000)
- 10- FTIR spektrometre (Unicam Mattson 1000)
- 11- İnce tabaka dökme aleti
- 12- 20x20 cam plak
- 13- 10x10 C_{18} plak

3.4. Yöntemler

3.4.1. Tür Belirlenmesi

3.4.1.1. Yüzey Aktif Maddelerle Etkileşimden Yararlanma

Yüzey aktif maddelerin birbiriyle etkileşiminden yararlanılarak türünün saptanmasında, her bir yüzey aktif madde için 4 ayrı tüp hazırlandı. Bu tüplerin her birine o yüzey aktif maddenin suda hazırlanmış % 0.01 'lik çözeltisinden 1 ml kondu. Daha sonra birinci tüpe lineer alkil benzen sülfonat, ikinci tüpe alkan sülfonat, üçüncü tüpe benzalkonyumklorür, dördüncü tüpe dialkil dimetil amonyum klorür maddelerinin sudaki % 0.1 'lik çözeltisinden 1 ml katıldı. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Bölüm 4.1.1 'de verilmiştir.

3.4.1.2. Boyar Maddelerle Etkileşiminden Yararlanma

Yüzey aktif maddelerin türünün belirlenmesi amacı ile kırmızı renkli timol mavisi ile mavi renkli metilen mavisi çözeltileri karıştırılarak yeşil renkli iyon çifti oluşturuldu. Diğer yandan tüplere maddenin sudaki % 0.1 'lik çözeltisinden 5 ml kondu. Üzerine 5 ml eter ve 5 ml % 0.05 'lik yeşil renkli timol mavisi-metilen mavisi indikatör karışımı eklendi. Aynı çalışma eter yerine kloroform konarak da tekrarlandı. Ortamın pH değeri sodyum hidroksit ve hidroklorik asit ile 5-6 'ya ayarlandı. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Bölüm 4.1.2 'de verilmiştir.

3.4.2. Tanınma Yöntemleri

3.4.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Yüzey aktif maddelerin tanınması amacıyla FTIR spektrumları çekildi. Katı halde olanlar, potasyum bromür ile tablet haline getirildi. Sıvı halde olanlar iki sodyum klorür plaka arasına damlatıldı ve spektrumları çekildi. Spektrumlar Bölüm 4.2.1 'de verilmiştir.

3.4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Yüzey aktif maddelerin tanınmasında hem normal faz hemde ters faz İTK yönteminden yararlanıldı. Ters faz İTK yöntemi ile yapılan çalışmada yüzey aktif maddenin su-etanol karışımında hazırlanmış % 0.05 çözeltisinden 5 µl enjektör yardımıyla C₁₈ plağa uygulandı. Yüzey aktif maddenin türüne bağlı olarak farklı çözücü sistemleri denendi. Denenen çözücü sistemleri ve lekeleri belirlemek amacıyla kullanılan püskürtme belirteçleri Cetvel 3.1 'de verilmiştir. Bu denemeler sonucunda saptanan en uygun kromatografik koşul ve bu koşulda elde edilen kromatogram Bölüm 4.2.2 'de verilmiştir.

Cetvel 3.1. Normal Faz ITK Yönteminde Denenen Kromatografik Koşullar

Y.A.M. Türü	Çözücü Sistemi	Püskürtme Belirteci
Anyonik	Dikloroetan-Metanol (8:1) ve (8:3)	Pinakriptol sarısı ve 2',7'-Dikloro-floressein
	n-Propanol/Kloroform/Metanol/10 N Amonyak (10:10:5:2)	
	n-Propanol/n-Hekzan/Metanol/10 N Amonyak (10:10:5:2)	
	n-Propanol/Dikloroetan/Metanol/10 N Amonyak (10:10:5:2)	
	n-Propanol/Tetrahidrofuran/Metanol/10 N Amonyak (10:10:5:2)	
	n-Propanol/Metanol/10 N Amonyak (20:5:2) Kloroform/Metanol/10 N Amonyak (20:5:2)	
Noniyonik	Kloroform/Metanol (80:20) ve (90:10)	Dregendorf belirteci BaCl ₂ /0.1 N I ₂
Katyonik	Dikloroetan/Metanol/Kresol (8:1:0.75) ve (8:2:0.75)	Dregendorf belirteci
Amfoter	n-Propanol/Kloroform/Metanol/10 N Amonyak (10:10:5:2)	I ₂

Normal faz ITK ile yapılan çalışmada cam plaklar silikajel F₂₅₄ ile 0.5 mm kalınlıkta kaplandı. Bu plaklara yüzey aktif maddenin etanol-su karışımında hazırlanmış % 0.05 'lik çözeltisinden 5 µl enjekte edildi. Uygun çözücü sistemini saptamak amacıyla bir seri denemeler yapıldı. Denenen çözücü sistemleri ve lekeleri belirlemek için kullanılan püskürtme belirteçleri Cetvel 3.2 'de verilmiştir.

Cetvel 3.2 Ters Faz ITK 'da Denenen Kromatografik Koşullar

Y.A.M. Türü	Çözücü Sistemi	Püskürtme Belirteci
Anyonik	Su/Asetonitril/Terametil amonyum hidroksit (pH=9) (25:70:5)	2',7'-Dikloro-floressin
		Pinakriptol sarısı
Noniyonik	Metanol/Su (95:5) (80:20)	Dregendorfs belirteci
	Asetonitril/Su (95:5)	BaCl ₂ / 0.1 N I ₂
	Metanol	
	Asetonitril	
Katyonik	Asetonitril/Su (90:10) (80:20)	Dregendorfs belirteci
	Asetonitril/pH = 5 asetat tamponu	

3.4.3. Alkil Zincir Dağılımının Saptanması

Lineer alkil benzen sülfonat (LAB) ve benzalkonyum klorür alkil zincir dağılımının saptanmasında ters faz HPLC yöntemi için C₁₈ kolonde yapılan çalışmalarda farklı kromatografik şartlar denenmiştir. Cetvel 3.3 'de lineer alkil benzen sülfonat Cetvel 3.4 'de benzalkonyum klorür için denenen kromatografik koşullar verilmiştir. Bu çalışma sırasında UV dedektör kullanılmıştır. Lineer alkil benzen sülfonat için dedektör 222 nm 'ye ayarlanırken, benzalkonyum klorür için 254 nm 'ye ayarlanmıştır. Her iki maddenin de farklı konsantrasyonlarından 10 µl enjekte edilmiştir. Bu denemeler sonucunda saptanan en uygun koşullar elde edilen kromatogramlar Bölüm 4.3 'de verilmiştir.

Cetvel 3.3. Lineer Alkil Benzen Sülfonatin Alkil Zincir Dağılımının Saptanması için Koşullar

Hareketli Faz	Akış Hızı
Su/Asetonitril/Tetrametil amonyum hidroksit (50:45:5)	1 ml/dk
Su/Asetonitril/Tetrametil amonyum hidroksit (25:70:5)	1 ml/dk
	1.5 ml/dk
Su/Asetonitril/Tetrametil amonyum hidroksit (35:60:5)	1 ml/dk
	0.8 ml/dk
	0.6 ml/dk

Cetvel 3.4. Benzalkonyum klorürün Alkil Zincir Dağılımının Saptanması için Ters Faz HPLC’de Denenen Koşullar

Y.A.M. Konsantrasyonu	Hareketli Faz	Akış Hızı
250 µg/ml	Asetonitril/pH = 5 Asetat tamponu (80:20)	1 ml/dk
1000 µg/ml	Asetonitril/pH = 5 Asetat tamponu (80:20) (60:40)	1 ml/dk
3000 µg/ml	Asetonitril/pH = 5 Asetat tamponu (60:40)	1 ml/dk

3.4.4. Alkil Fenol Etoksilatın Alkil Zincir Uzunluğunun ve Etoksilat Sayısının Saptanması

3.4.4.1. FTIR Spektroskopisi

Oktil fenol 20, nonil fenol 10, 20, 30, 40, 50 etoksilatları potasyum bromür ile tablet haline getirildikten sonra FTIR spektrumları çekildi. Spektrumlar ve varılan sonuç Bölüm 4.4.1 ‘de verilmiştir.

3.4.4.2. İnce Tabaka Kromatografisi Yöntemiyle Saptama

Alkil fenol etoksilatın alkil zincir uzunluğunun ve etoksilasyon sayısının saptanmasında hem normal faz hem de ters faz ITK yöntemi kullanılmıştır. Normal fazda cam plak 0.5 mm kalınlıkta silikajel F₂₅₄ ile kaplandı. Oktil fenol 20 ve nonil fenol 10, 20, 30, 40, 50 etoksilatlarının su-etanol karışımında hazırlanmış % 0.05 'lik çözeltilerinden 5 µl cam plaklara uygulandı. Plak kloroform/metanol (90:10) çözücü sistemine kondu. Lekelerin belirlenmesi için dregendorfs belirteci kullanıldı. Ters faz ITK yöntemiyle yapılan çalışmada C₁₈ plak kullanıldı. Normal fazda kullanılan çözeltiler aynı miktarda bu plağa uygulandı. Plak metanol içine kondu. Lekelerin belirlenmesinde yine dregendorfs belirteci kullanıldı. Her iki çalışmada elde edilen kromatogramlar ve varılan sonuçlar Bölüm 4.4.2 'de verilmiştir.

3.4.4.3. Ters Faz HPLC

Ters faz HPLC yöntemiyle yapılan çalışmada C₁₈ kolon kullanıldı. En uygun hareketli fazın seçilmesi için bir seri denemeler yapıldı. Denenen kromatografik koşullar Cetvel 3.5 'de verilmiştir. Oktil fenol 20, nonil fenol 10, 20, 30, 40, 50 etoksilatlarının ve oktil fenol 20-nonil fenol 20 etoksilatlarının karışımının 100 µg/ml 'lik çözeltilerinin 10 µl 'si sisteme enjekte edildi. Maddeleri saptamak amacıyla UV dedektör kullanıldı. Dedektörüm dalga boyu 225 nm 'ye ayarlandı. Çalışmalar sonucunda elde edilen kromatogramlar ve varılan sonuçlar Bölüm 4.4.3 'de verilmiştir.

Cetvel 3.5. Alkil Zincir Uzunluğu ve Etoksilasyon Sayısının Ters Faz HPLC Yöntemiyle Saptanmasında Denenen Kromatografik Koşullar

Hareketli Faz	Basınç
Metanol/Su (90:10) (80:20)	900 PSI
Asetonitril/Su (75/25)	900 PSI
Asetonitril/Su (70:30)	600 PSI
Asetonitril/Su (60:40)	500 PSI

3.4.4.4. Kütle Spektrometrisi

Hızlı atom bombardımanı tekniği kullanılarak nonil fenol 10, 20, 30 ve 40 etoksilatları ile oktil fenol 20 etoksilatının kütle spektrumları çekilmiştir. Elde edilen spektrumlar Bölüm 4.4.4 'de verilmiştir.



4. SONUÇLAR

4.1. Tür Belirleme

4.1.1. Yüzey Aktif Maddelerle Etkileşiminden Yararlanma

Bölüm 3.4.1.1 'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar Cetvel 4.1 'de verilmiştir.

Cetvel 4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Birbirleriyle Etkileşiminden Yararlanılarak Tür Belirlenmesi

Türü Belirlenecek Y.A.M.	Reaksiyona Giren Yüzey Aktif Madde				Sonuç
	LAB	Alkan Sülfonat	Benzalkonyum klorür	D.D.A. klorür	
Lineer alkil benzen sülfonat	-	-	+	+	Anyonaktif
Alkan sülfonat	-	-	+	+	
Sodyum lauril eter sülfat	-	-	+	+	
Benzalkonyum klorür	+	+	-	-	Kasyonaktif
Dialkil dimetil amonyum kl.	+	+	-	-	
Koko yağı asidi PEG 400	-	-	-	-	Noniyonik
Setil-steorilalkol 35etoksilat	-	-	-	-	
Setil-oleil alkol 35 etoksilat	-	-	-	-	
Nonil fenol 10 etoksilat	-	-	-	-	
Oktil fenol 10 etoksilat	-	-	-	-	Amfoterik
Kokoamidopropil betain	nötr:- asid:+	nötr:- asidik:+	nötr:- bazik:+	nötr:- bazik:+	

Not: (+) çökelti oluştuğunu (-) reaksiyon olmadığını ifade eder.

Bu sonuçlara ulaşılırken Bölüm 2.1.7.1 'de sözü edilen temel prensipten yararlanılmıştır.

4.1.2. Boyar Maddelerle Etkileşiminden Yararlanma

Bölüm 3.4.1.2 'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar Cetvel 4.2 'de verilmiştir.

Cetvel 4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Boyarmaddelerle Etkileşiminden Yararlanılarak Tür Belirlenmesi

Türü Belirlenecek Yüzey Aktif Madde	Renk			Sonuç
	Sulu Faz	Sınır	Organik Faz	
Lineer alkil benzen sülfonat	Sarı	Mavi	Renksiz	Anyonik
Alkan sülfonat	Sarı	Mavi	Renksiz	
Sodyum lauril eter sülfat	Sarı	Mavi	Renksiz	
Benzalkonyum klorür	Mavi	Kırmızı	Renksiz	Katyonik
Dialkil dimetil amonyum klorür	Mavi	Kırmızı	Renksiz	
Koko yağ asid PEG 400 esteri	Yeşil	Renksiz	Renksiz	Noniyonik
Setil-steoril alkol 35 etoksilat	Yeşil	Renksiz	Renksiz	
Setil-oleil alkol 35 etoksilat	Yeşil	Renksiz	Renksiz	
nonil fenol 10 etoksilat	Yeşil	Renksiz	Renksiz	
oktil fenol 10 etoksilat	Yeşil	Renksiz	Renksiz	

Bu sonuçlara ulaşılırken Bölüm 2.1.7.2 'de sözü edilen temel prensipten yararlanılmıştır.

Başlangıçta organik fazın rengi timol mavisi-metilen mavisi iyon çiftinden dolayı yeşil, sulu faz ise renksizdir. Ortama türü belirlenecek yüzey aktif madde katıldığında her iki fazda da renk değişimi görülmüştür.

Türü belirlenecek madde anyonaktif olduğunda metilen mavisi ile iyon çifti oluşturmuş ve timol mavisi açıkta kalmıştır. Sulu faza geçen timol mavisi bu fazın rengini nötral ortamdaki rengi olan sarıya dönüştürürken oluşan yeni iyon çifti sınır yüzeyde kalmış bu ve bölgenin rengini maviye dönüştürmüştür.

Türü belirlenecek madde katyonaktif olduğunda timol mavisi ile iyon çifti oluşturmuş ve metilen mavisi açıkta kalmıştır. Sulu faza geçen metilen mavisi bu fazın rengini nötral ortamdaki rengi olan maviye dönüştürürken oluşan yeni iyon çifti sınır yüzeyde kalmış ve bu bölgenin rengini kırmızıya dönüştürmüştür.

Türü belirlenecek madde noniyonik olduğunda mevcut iyon çifti bozulmadığından fazlarda herhangi bir renk değişimi olmamıştır.

4.2. Tanıma Yöntemleri

4.2.1. FTIR Spektroskopisi

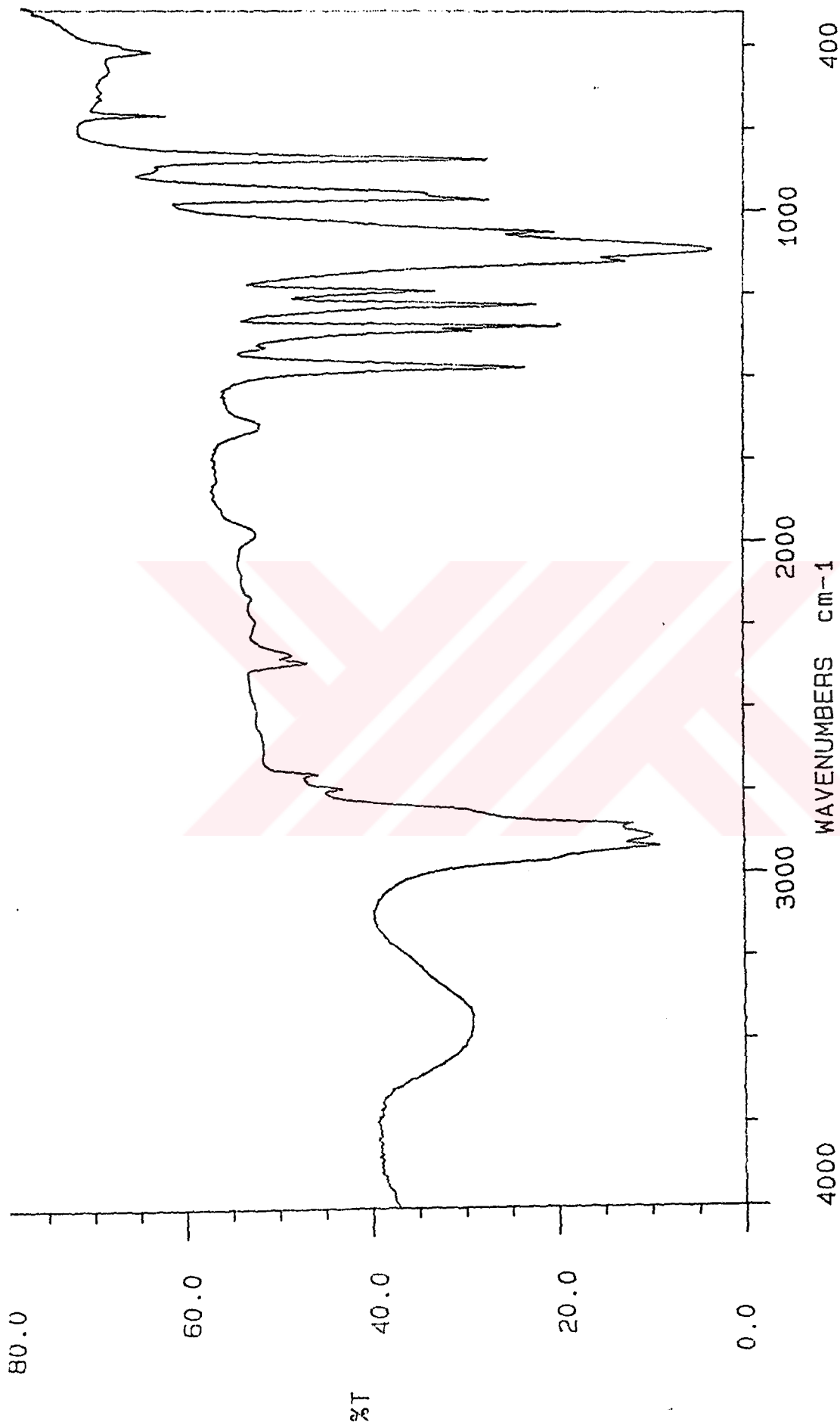
Bölüm 3.4.2.1 'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 4.1 - 4.8 'de verilmiştir. Bu spektrumlarda bulunan pikler ile maddelerde ödevli gruplar arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde yorumlanmıştır :

Setil-Stearil alkol 35 etoksilatın spektrumu

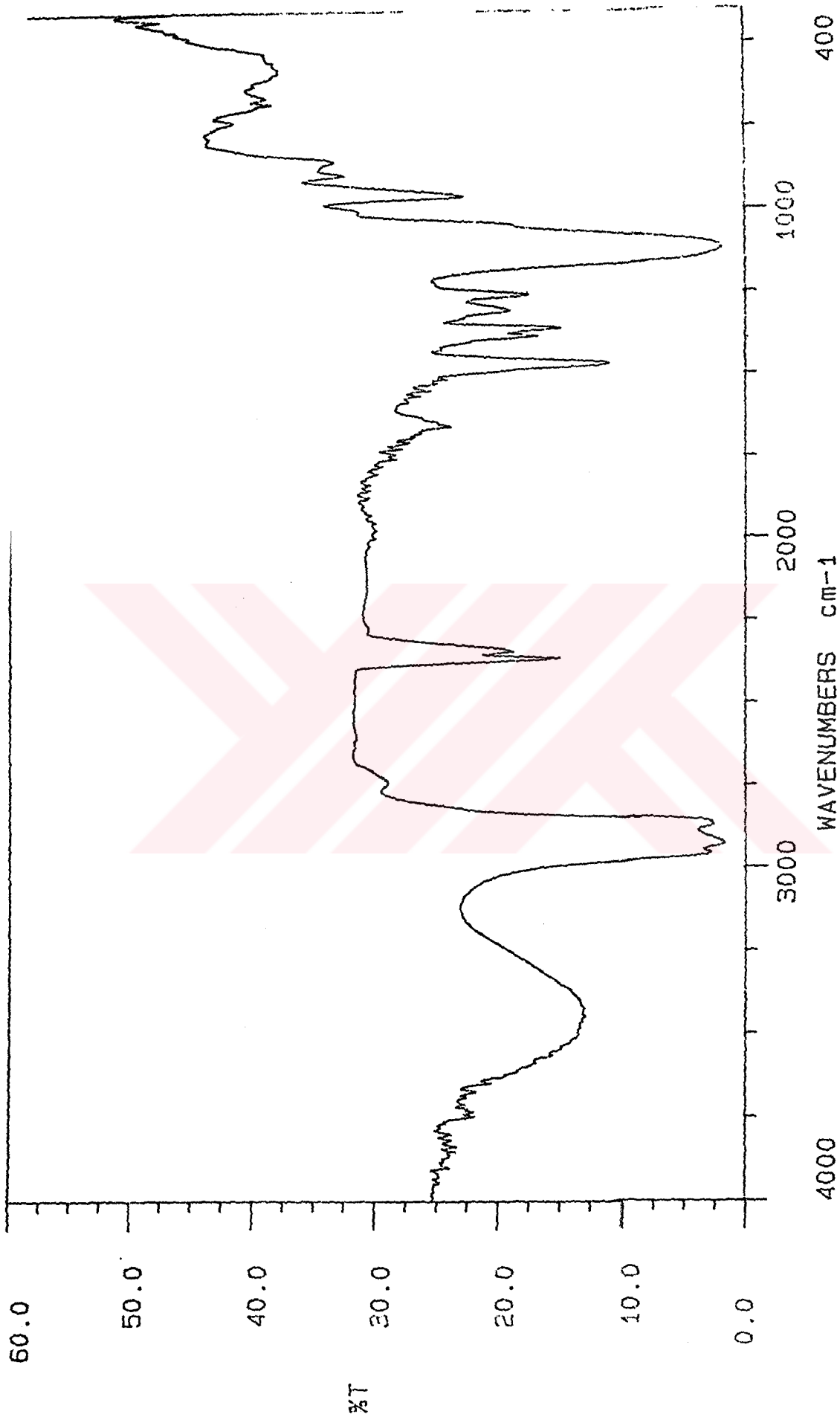
3400-3600 cm^{-1} 'de kova şeklindeki pik -OH bandına aittir. 2965-2930-2840 cm^{-1} 'deki üçlü pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ grubuna ait -CH gerilme, 1480 cm^{-1} 'deki pik -CH eğilme bandıdır. 1380 cm^{-1} 'deki pik $\text{CH}_3\text{-}$ grubuna ait -CH eğilme bandıdır. 1250 cm^{-1} 'deki bant ise C-C bağına ait eğilme bandıdır. 1090-1100-1110 cm^{-1} 'deki üçlü pik etoksilat grubunun C-O bağına aittir.

Tridesil alkol 5 etoksilat spektrumu

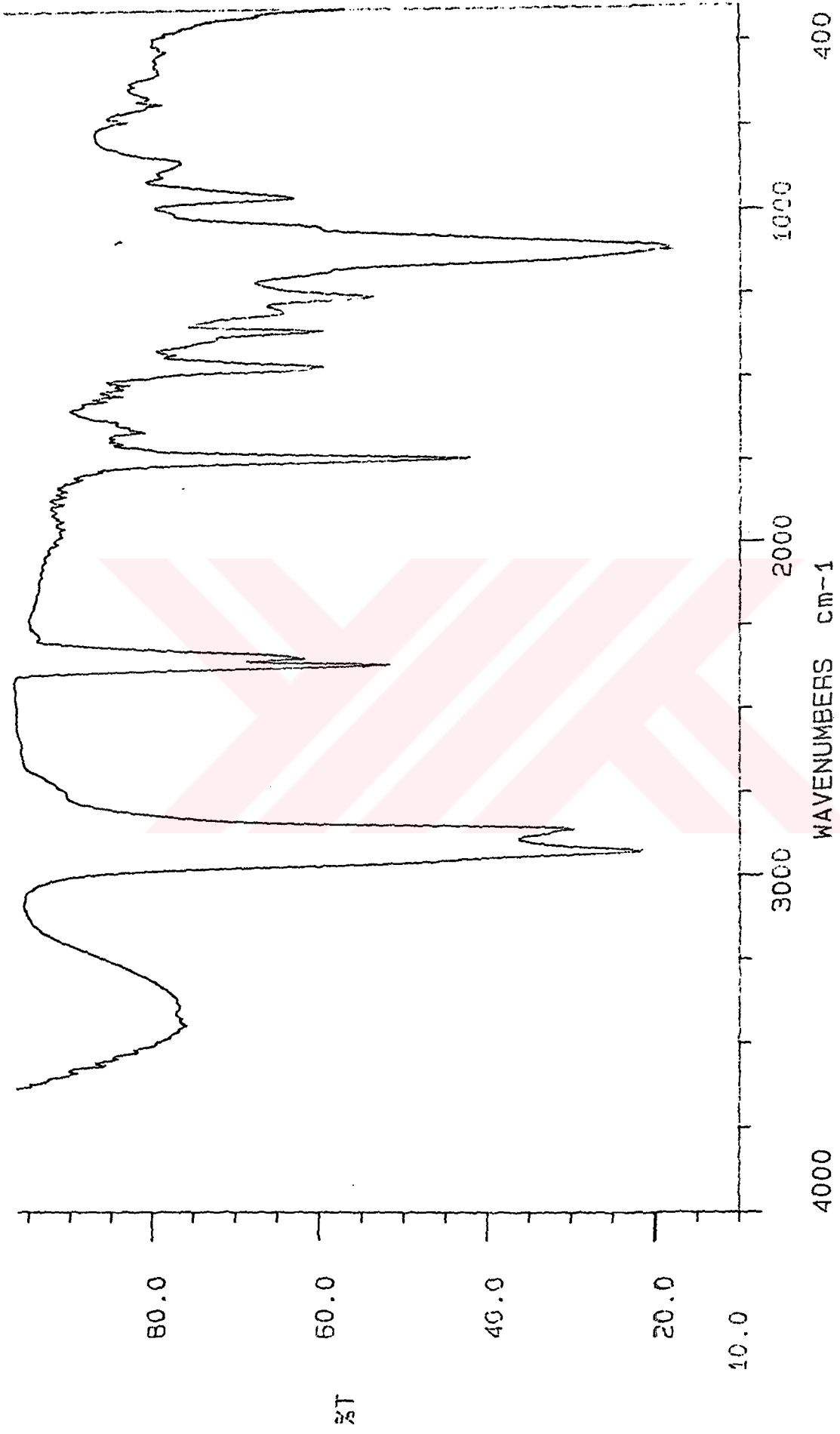
3400-3600 cm^{-1} 'de kova şeklinde gözlenen pik -OH bandına ait olmalıdır. 2965-2930-2840 cm^{-1} 'deki üçlü pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ grubuna ait -CH gerilme, 1460 cm^{-1} 'deki pik -CH eğilme bandıdır. 1370-1380 cm^{-1} 'deki ikili pik $\text{CH}_3\text{-}$ grubuna ait -CH eğilme bandıdır. 1250-1270 cm^{-1} 'deki bant ise C-C bağına ait eğilme bandıdır. 1100 cm^{-1} 'deki pik etoksilat grubuna ait C-O bağının bandıdır.



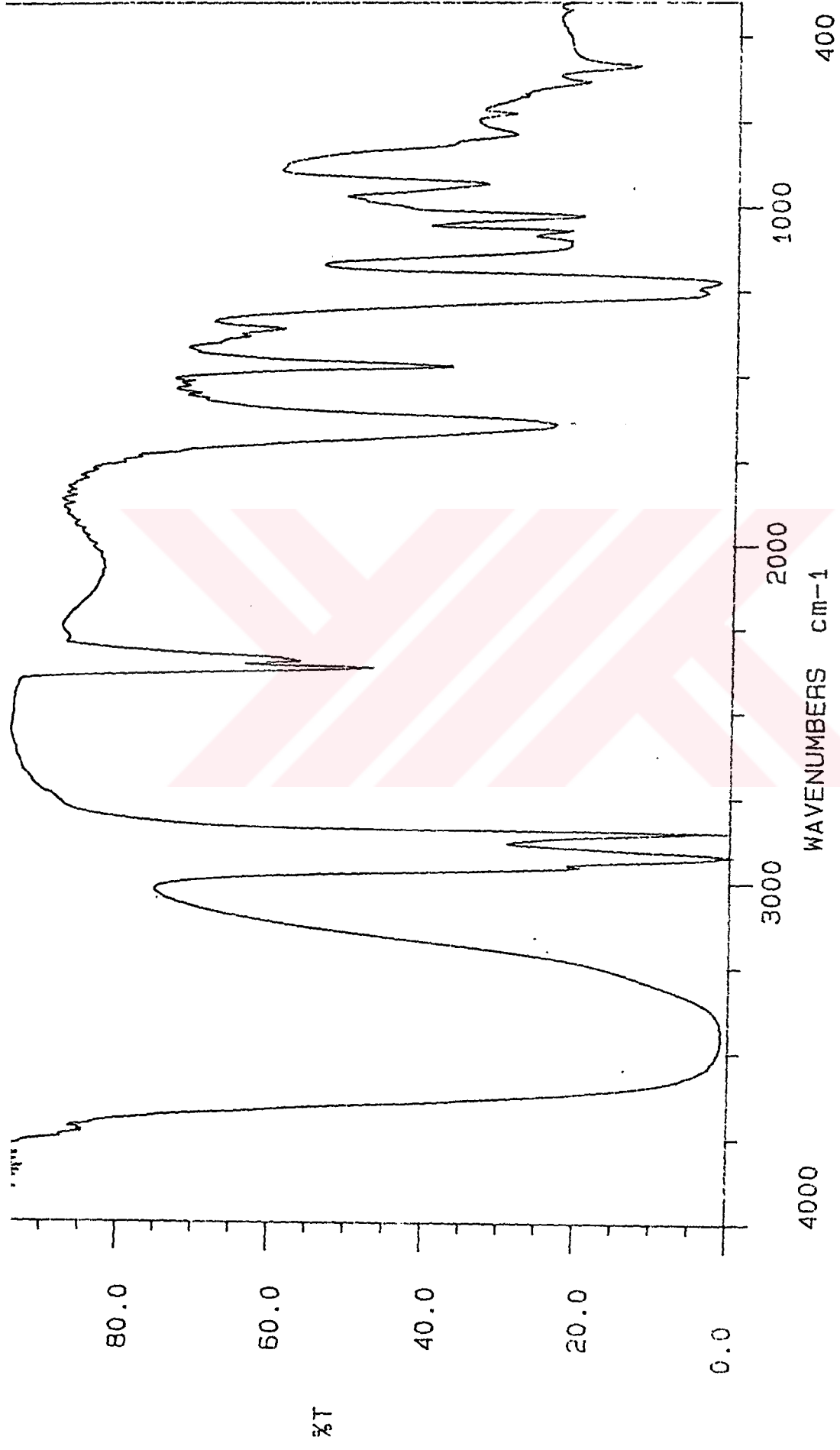
Şekil 4.1. Cetil-Stearyl Alkohol 35 Etoksilat Spektrumu



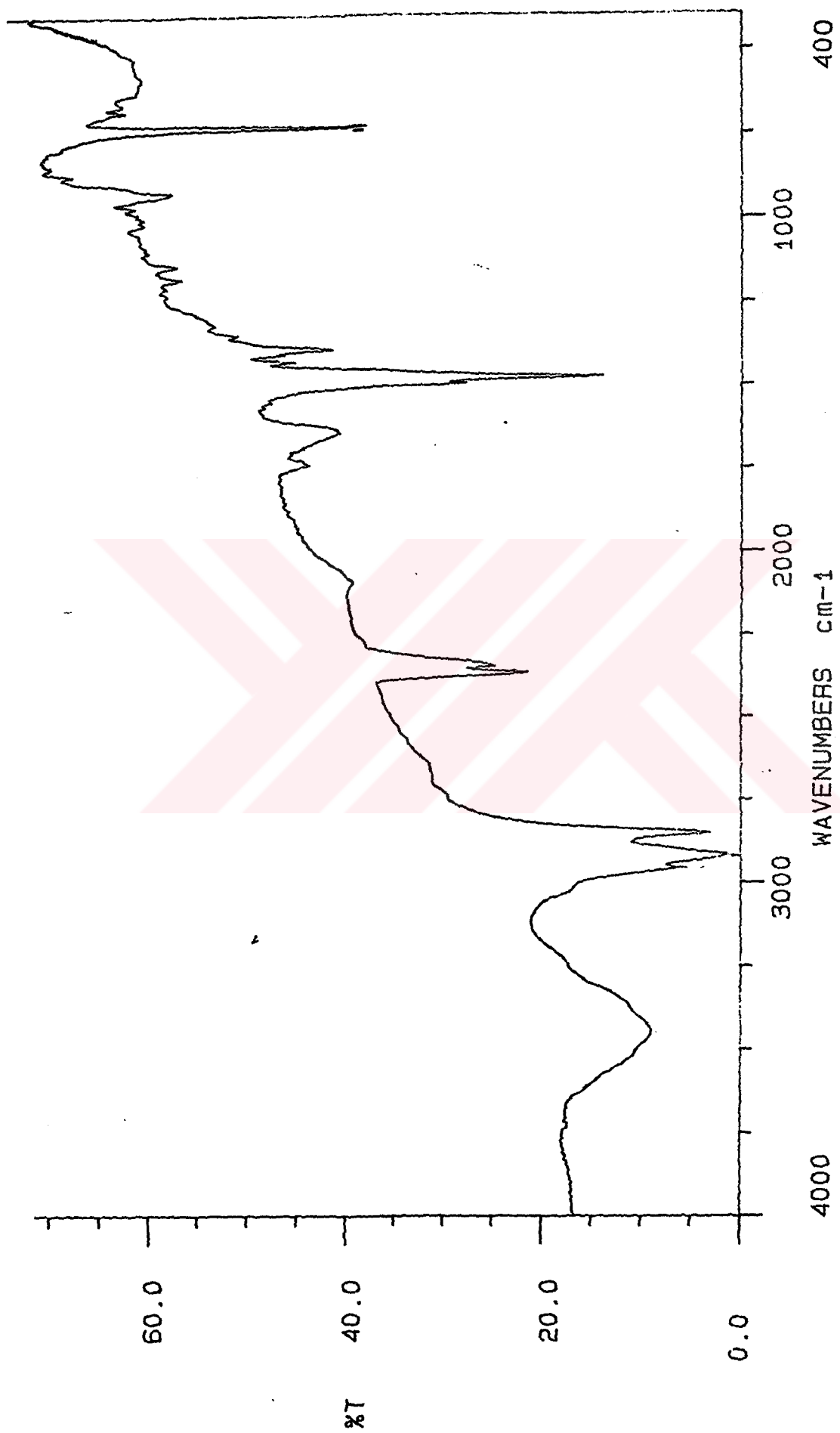
gambar 4.2. Spektrum IR 5 Etoksilat



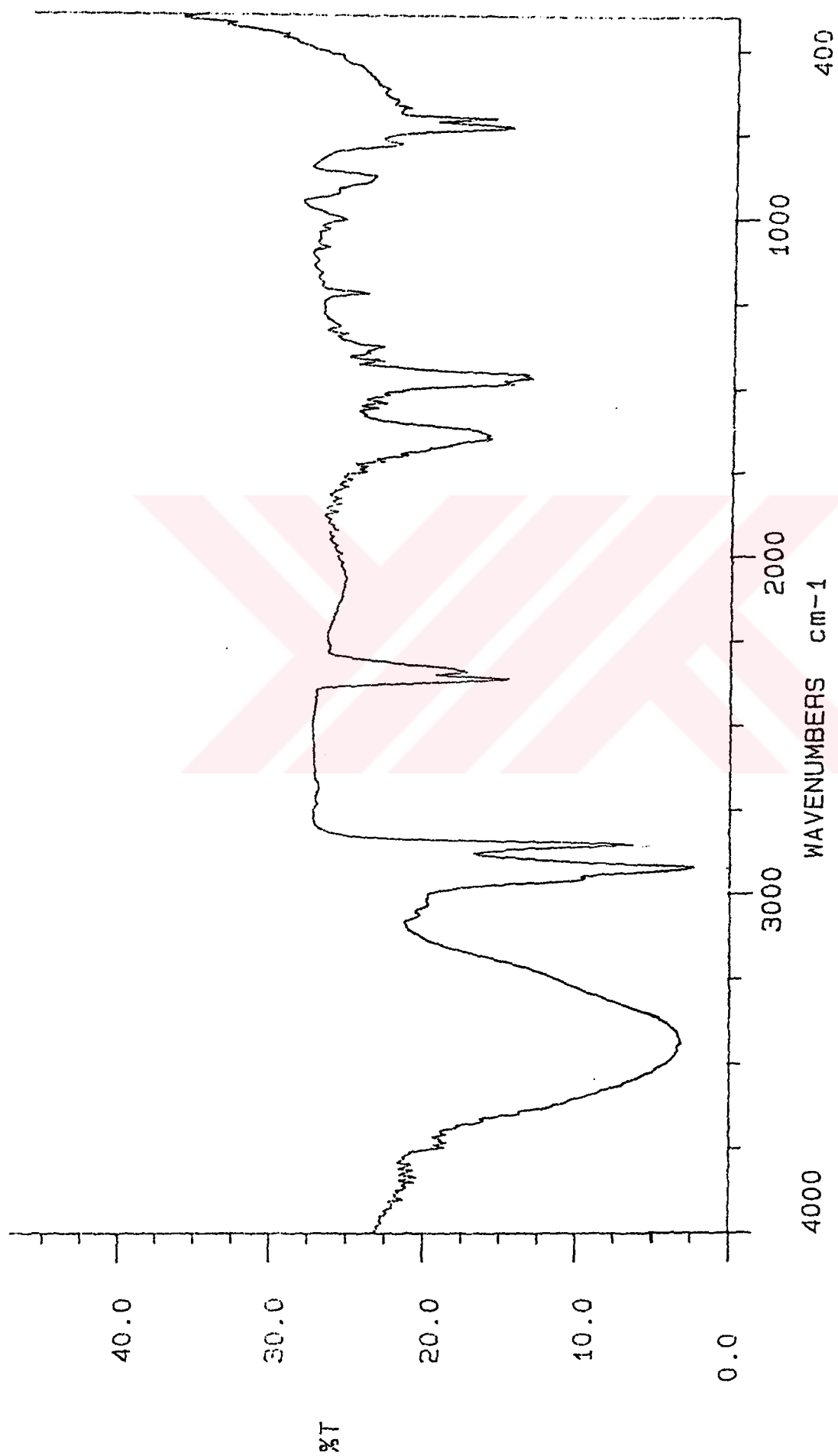
Gambar 4.3. Kokoyagarsidi pra 400 Esteri Spektrogram



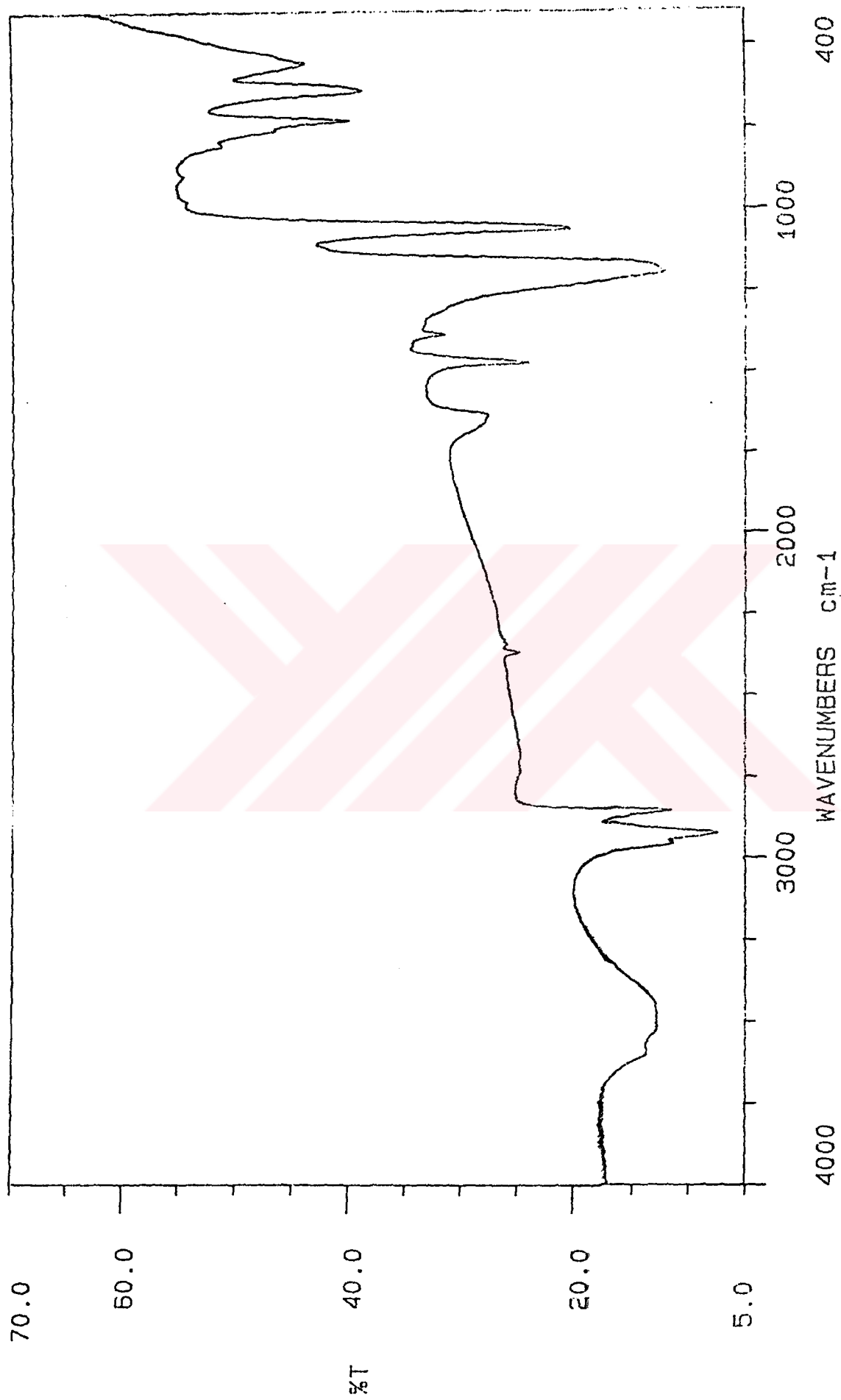
Spektral 4.4 Sodium Levulinate Ester Sulfat Spektrogram



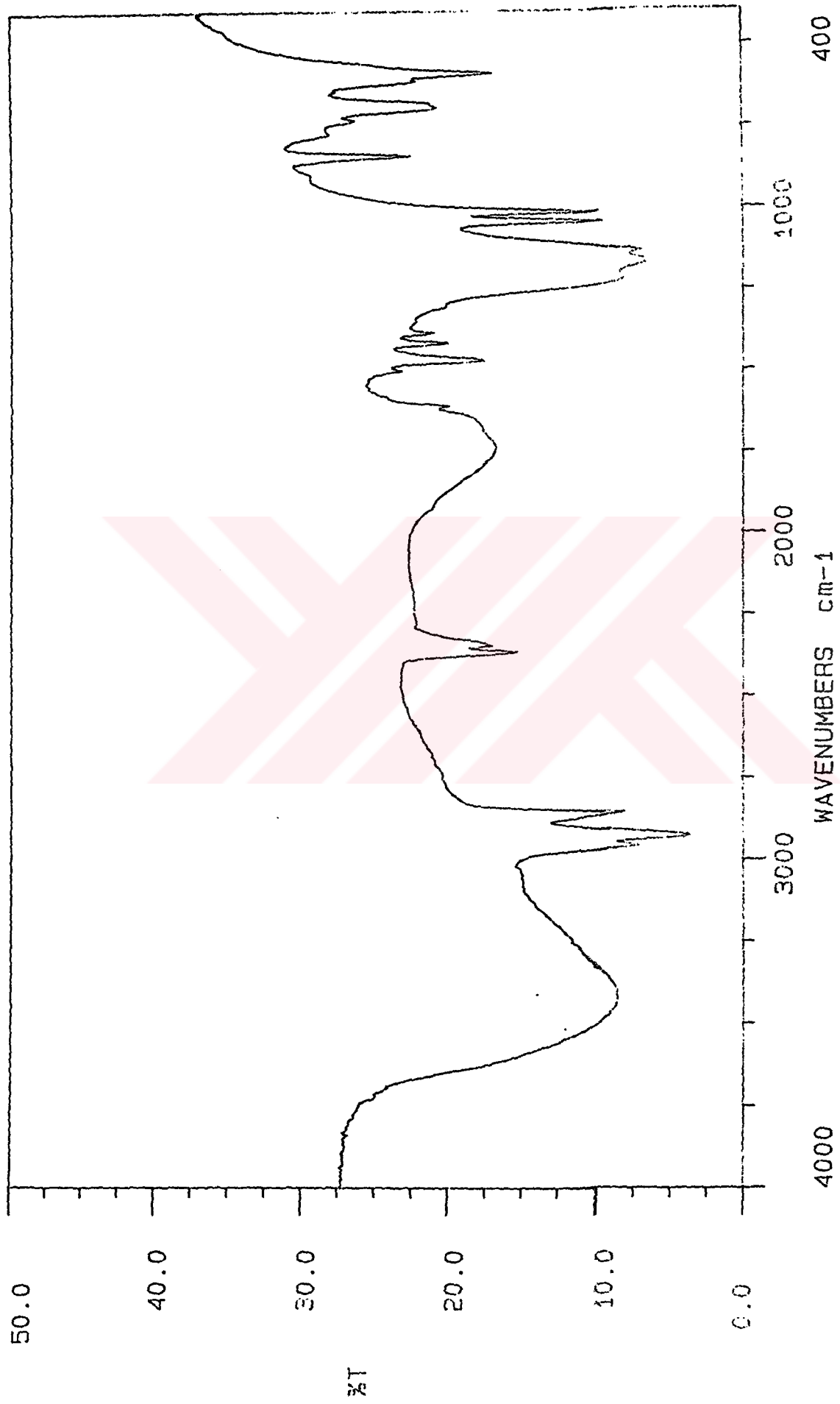
Şekil 4.5 Dialkil Di Metil Amonyum Klorid Spektrumu



Gambar 4.6 Alkil Di Metil Benzil Amonium Klorid Spektrogram



Gambar 4.7 Alkan sulfanat Spektrenya



gambar 4.8 Trinitro Alkali Benzene Sulfonate Spektrogram

Koko yağ asidi PEG 400 esteri spektrumu

3400-3600 cm^{-1} 'de kova şeklindeki pik -OH bandına aittir. 2930-2840 cm^{-1} 'deki ikili pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ grubuna ait -CH gerilme, 1480 cm^{-1} 'deki pik -CH eğilme bandıdır. 1360 cm^{-1} 'deki pik $\text{CH}_3\text{-}$ grubuna ait -CH eğilme bandıdır. 1270 cm^{-1} 'deki pik ise C-C bağına ait eğilme bandıdır. 1090 cm^{-1} 'deki pik polietilenglikole ait C-O bağının bandıdır.

Sodyum louril eter sülfat spektrumu

2930-2840 cm^{-1} 'deki ikili pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ grubuna ait -CH gerilme, 1480 cm^{-1} 'deki pik -CH eğilme bandıdır. 1380 cm^{-1} 'deki pik $\text{CH}_3\text{-}$ grubuna ait -CH eğilme bandıdır. 1080-1050 cm^{-1} 'deki ikili ve 1010 cm^{-1} 'deki tekli pikler etere ait C-O bağının veya sülfat grubunun bandı olabileceği gibi ikisinin birleşmesiyle meydana gelmiş olabilir.

Dialkil dimetil amonyum klorür spektrumu

2960-2930-2860 cm^{-1} 'deki üçlü pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ grubuna ait -CH gerilme, 1480 cm^{-1} 'deki pik -CH eğilme bandıdır. 700 cm^{-1} 'deki pik C-Cl bandıdır.

Alkil dimetil benzil amonyum klorür spektrumu

2960-2930-2860 cm^{-1} 'deki üçlü pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ grubunun -CH gerilme, 1480 cm^{-1} 'deki pik -CH eğilme bandıdır. 1700 cm^{-1} 'deki pik benzil grubuna aittir. 680-690 cm^{-1} 'deki ikili pik C-Cl bağına aittir.

Alkan sülfonat

2965-2930-2840 cm^{-1} 'deki üçlü pik -CH gerilme, 1480 cm^{-1} 'deki pik -CH eğilme bandıdır. 3510-1200 ve 1070 cm^{-1} 'deki pikler sülfonat grubuna aittir.

Lineer alkil benzen sülfonat

2965-2930-2840 cm^{-1} 'deki üçlü pik $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ grubuna ait -CH gerilme, 1490 cm^{-1} 'deki pik -CH eğilme bandıdır. 3450 cm^{-1} 'deki tekli 1190-1180-1170 cm^{-1} 'deki üçlü pik ve 1010-1030 cm^{-1} 'deki ikili pik sülfonat grubuna aittir.

Tüm maddelerde 3400-3600 cm^{-1} arasında geniş pik gözlemlenmiştir. Bu pikler -OH grubuna ait olmalıdır. Bu pik maddelerin yeterince iyi kurutulmamış olmasından dolayı içerdiği su molekülüne ait olabilir.

4.2.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Normal faz ITK yöntemiyle yapılan çalışmalarda literatürlerdeki kromatografik koşullar göz önüne alınmış, çözücü sistemlerinin oranında veya çözücülerde bazı değişiklikler yapılmıştır. Literatürlerde ters faz ITK yöntemi ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bu nedenle bu yöntemle yapılan çalışmalarda HPLC 'de kullanılan kromatografik koşullardan yararlanılmıştır. Bu çalışmalar sırasında da çözücü sistemlerinin oranında veya çözücülerde bazı değişiklikler yapılmıştır.

Bölüm 3.4.2.2 'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmalar sonucunda yüzey aktif maddelerin tanınması için kullanılacak en uygun kromatografik koşullar saptanmıştır. Bu koşullar Cetvel 4.3 'de verilmiştir.

Cetvel 4.3. ITK Yöntemiyle Tanınmada En Uygun Kromatografik Koşullar

Y.A.M. Türü	Ters Faz Çözücü Sistemi	Normal Faz Çözücü Sistemi	Püskürtme Belirteci	Lekelerin Rengi
Anyonik	Su/Asetonitril/ TMAH (25:70:5)	n-Propanol/Kloroform/ Metanol/10 N Amonyak (10:10:5:2)	Pinakriptol sarısı 2',7'-dikloro-floressein	Floresan sarı
Katyonik	Asetonitril/Su (90:10)	Dikloroetan/Kloroform/ Kresol (8:1:0.75)	Dregendorfs belirteci	Portakal
Noniyonik	Metanol	Kloroform/Metanol (90:10)	Dregendorfs belirteci	Portakal
Amfoter		n-Propanol/Kloroform/ Metanol/10 N Amonyak (10:10:5:2)	I ₂	Açık kahve

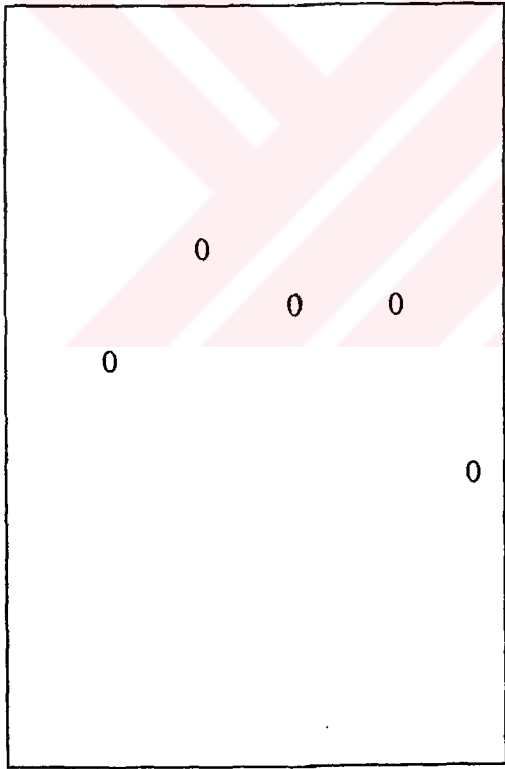
Normal faz ve ters faz yöntemi ile yapılan çalışmalarda yüzey aktif maddenin türüne göre elde edilen kromatogramlar Şekil 4.9-4.16 'da R_f değerleride Cetvel 4.4-4.7 'de

verilmiştir.

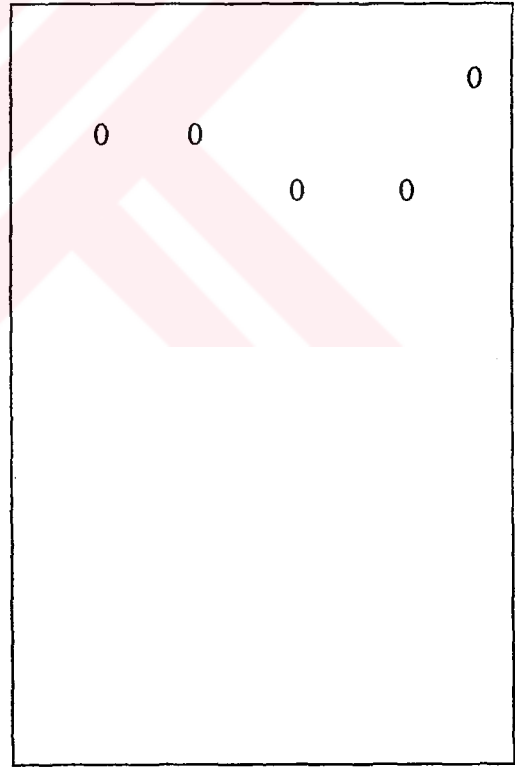
Cetvel 4.4. Noniyonik Yüzey Aktif Maddelerin R_f değerleri

Maddeler	Kromatogram No	R_{fn}	R_{ft}
Tridesil alkol 5 etoksilat	1	0.50	0.80
Tridesil alkol 8 etoksilat	2	0.60	0.80
Setil-oleil alkol 35 etoksilat	3	0.53	0.70
Setil-Steoril alkol 35 etoksilat	4	0.56	0.67
Koko yağı asidi PEG 400 esterleri	5	0.34	0.90

NOT : n = normal faz, t = ters faz



Şekil 4.9. Noniyonik Yüzey Aktif Maddelerin Normal Faz TLC Kromatogramı



Şekil 4.10. Noniyonik Yüzey Aktif Maddelerin Ters Faz TLC Kromatogramı

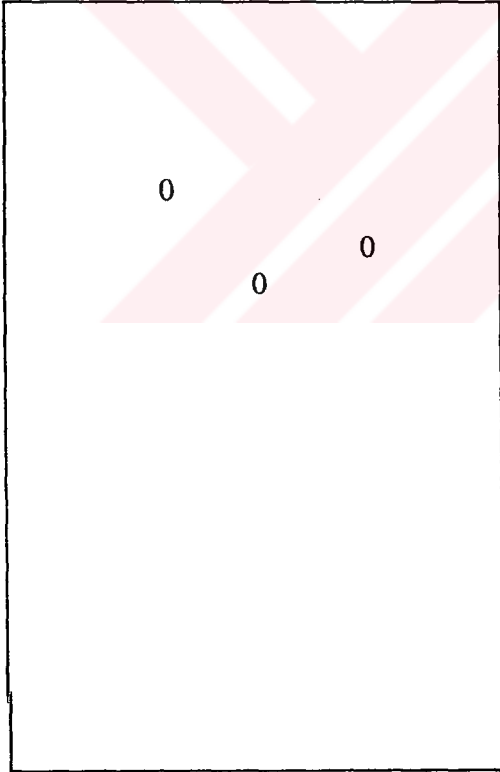
Görüldüğü gibi hem normal faz hem ters fazda yapılan çalışmalarda sadece 5 numaralı maddenin R_f değeri diğerlerinden farklı çıkmıştır. Diğer 4 maddenin R_f değerleri birbirine

çok yakındır. Bunun sebebi bu 4 maddenin yapılarının birbirine benzemesidir. Yapı olarak farklı olan 5. madde diğer 4 maddeden ayrılmıştır.

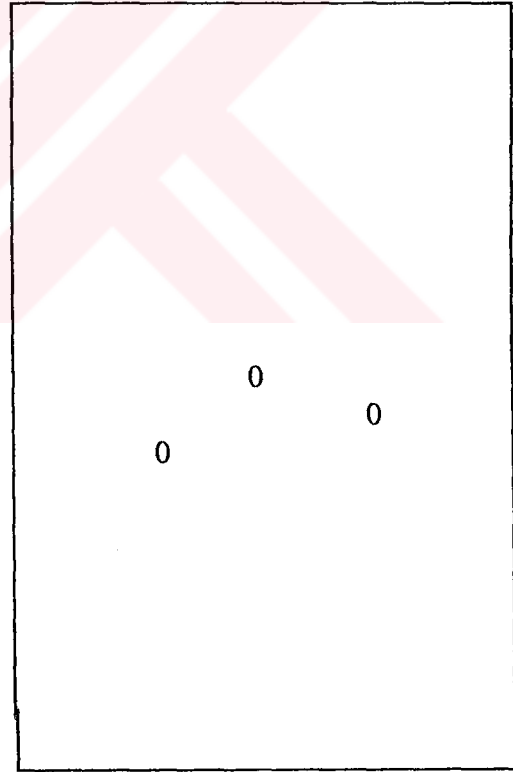
Cetvel 4.5. Anyonik Yüzey Aktif Maddelerin R_f Değerleri

Maddeler	Kromatogram No	R_{fn}	R_{ft}
Sodyum lauril eter sülfat	1	0.70	0.40
Lineer alkil benzen sülfonat	2	0.66	0.50
Alkil sülfonat	3	0.68	0.45
Kokoamidopropil betain	4	0.85	

NOT : n = normal faz, t = ters faz



Şekil 4.10. Anyonik Yüzey Aktif Maddelerin Normal Faz TLC Kromatogramı



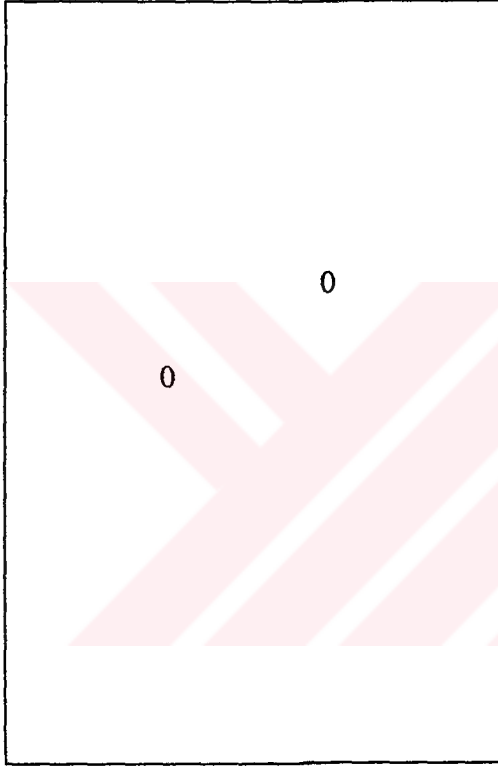
Şekil 4.11. Anyonik Yüzey Aktif Maddelerin Ters Faz TLC Kromatogramı

Görüldüğü gibi anyonik yüzey aktif maddeler gerek normal faz gerekse ters faz uygulanarak yapılan çalışmalarda birbirinden ayrılmamıştır.

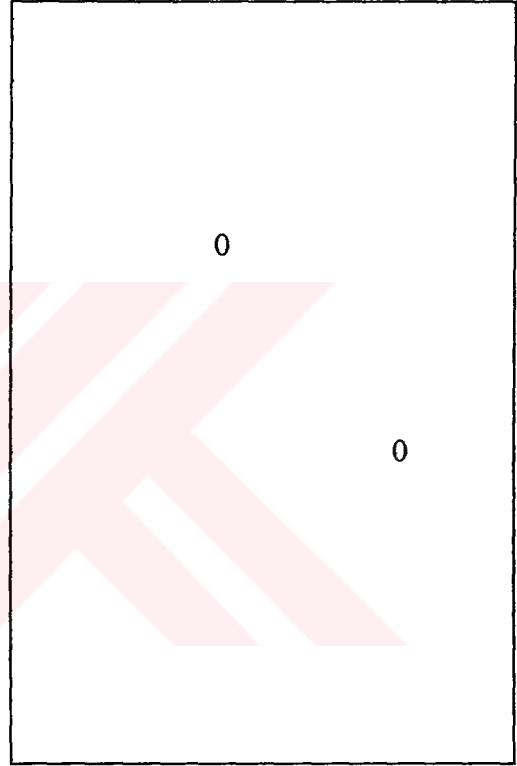
Cetvel 4.6. Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin R_f Değerleri

Maddeler	Kromatogram No	R_{fn}	R_{ft}
Alkil dimetil benzil amonyum klorür	1	0.50	0.70
Dialkil dimetil amonyum klorür	2	0.60	0.40

NOT : n = normal faz, t = ters faz



Şekil 4.13. Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Normal Faz TLC Kromatogramı



Şekil 4.11. Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Ters Faz TLC Kromatogramı

Görüldüğü gibi her iki yöntemle de katyonik maddeler birbirinden ayrılabilmiştir. Ters fazdaki ayrılma çok daha belirgindir.

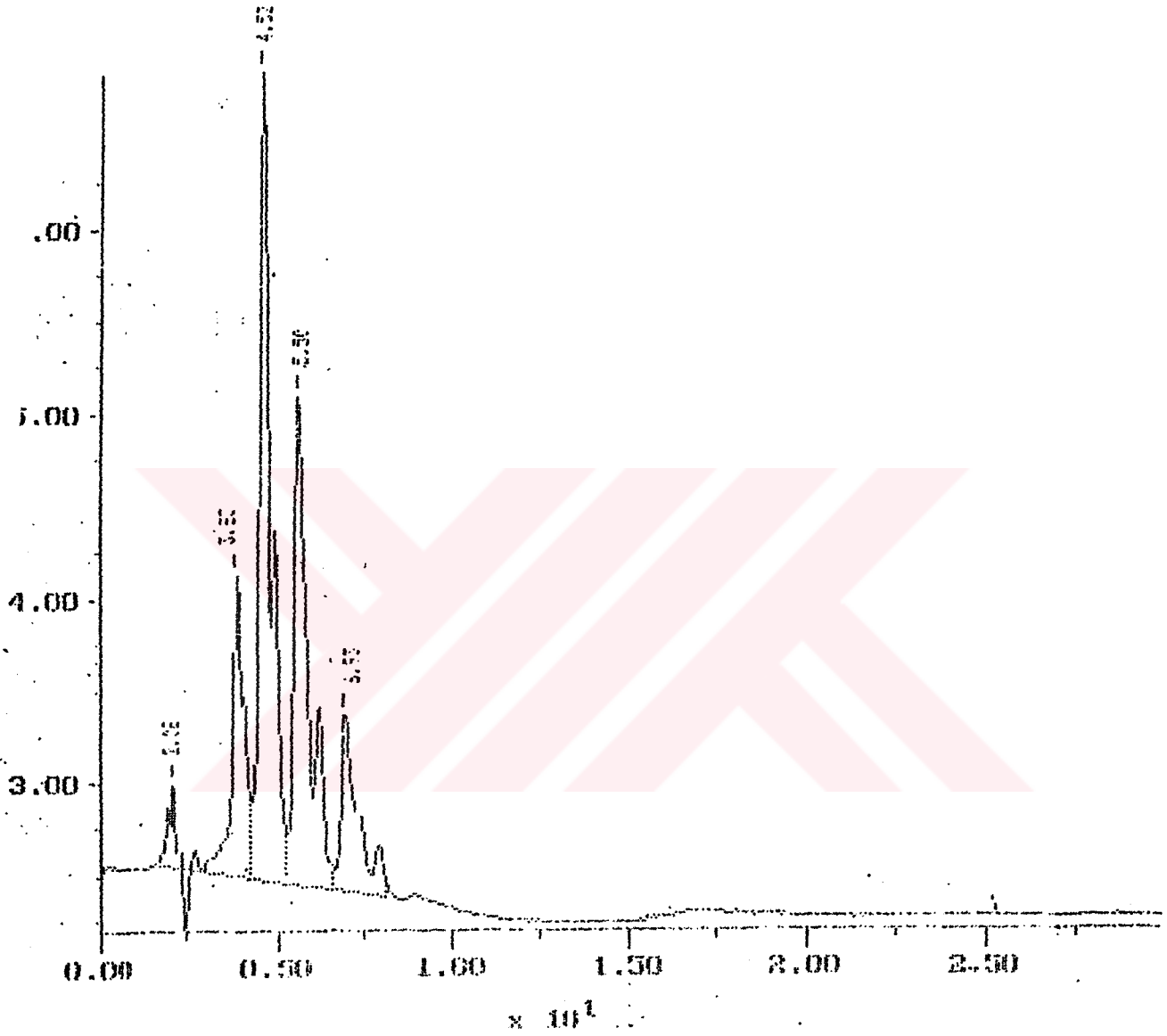
4.3. Alkil Zincir Dağılımının Saptanması

Lineer alkil benzen sülfonat ve benzalkonyum klorürün alkil zincir dağılımının saptanması amacıyla yurt dışında HPLC yöntemiyle yapılan çalışmalarda kullanılan kromatografik koşullar gözönünde bulundurularak Bölüm 3.4.3 'de anlatıldığı gibi çalışmalar yapıldı. Lineer alkil benzen sülfonat ve benzalkonyum klorür için en uygun kromatografik koşullar belirlendi. Lineer alkil benzen sülfonat için sistemden 1 ml/dk akış hızıyla 35:60:5 oranında su/asetonitril/tetrametil amonyum hidroksit içeren hareketli faz geçirilmiştir. 100 µg/ml konsantrasyondaki lineer alkil benzen sülfonatin kromatogramı Şekil 4.15 'de verilmiştir.

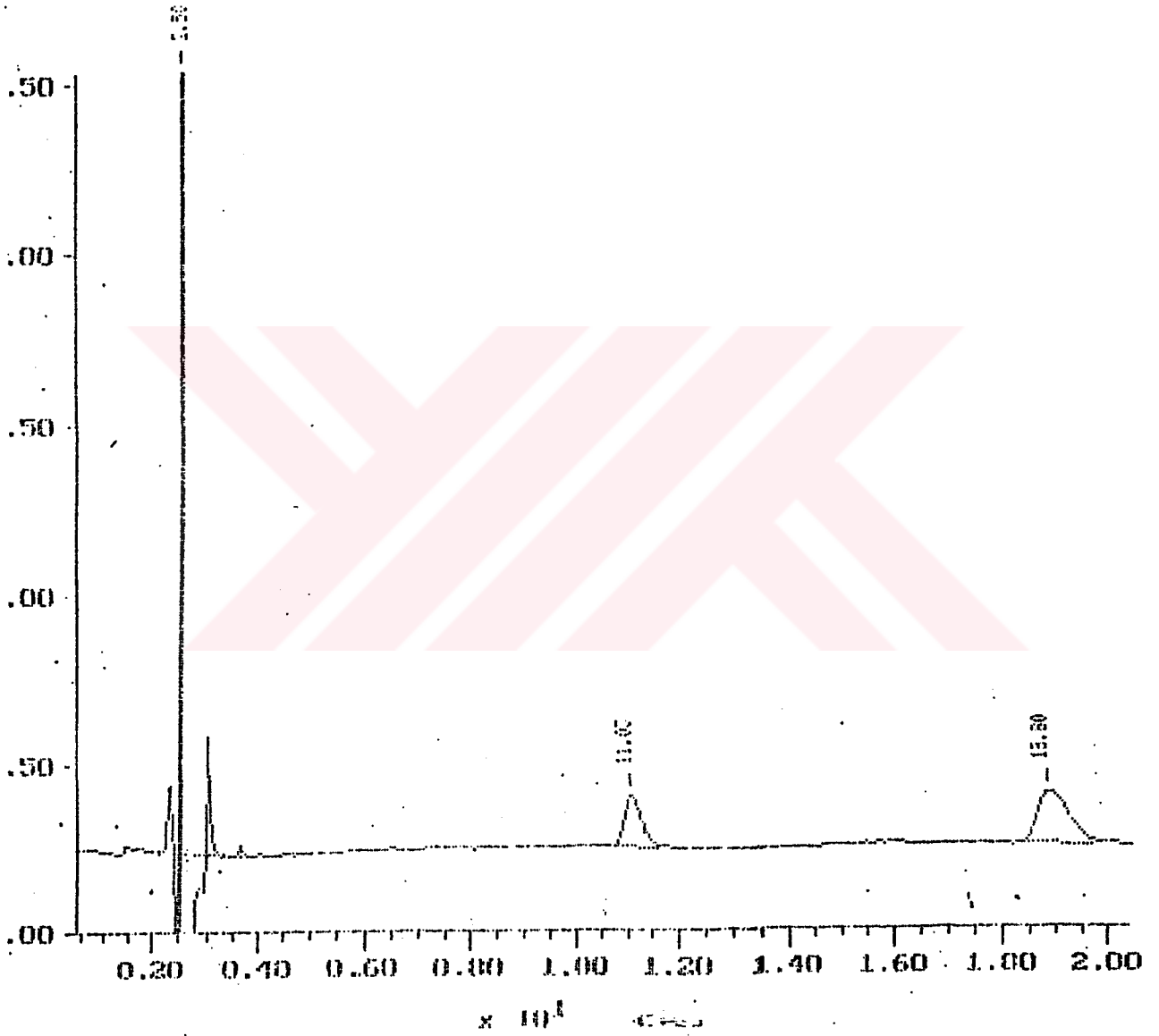
Benzalkonyum klorür için sistemden 1 ml/dk akış hızıyla 60:40 asetonitril/pH:5 asetat tamponu içeren karışım geçirilmiştir. 3000 µg/ml konsantrasyondaki benzalkonyum klorürün kromatogramı Şekil 4.16 'da verilmiştir.

Kromatogramlardan görüldüğü gibi her iki maddenin farklı alkil gruplarını HPLC metoduyla birbirinden ayırt etmek mümkündür. Piklerin herbirinin hangi alkil grubuna ait olduğunu bulmak için alkil gruplarının standartlarından yararlanılır. Standartlardan yararlanma iki şekilde olur. Birincisi karşılaştırma yöntemidir. Bu yöntemde, maddenin analiz edildiği koşullarda standartlarında kromatogramları alınır ve standartla maddenin piklerinin alıkonma zamanları karşılaştırılır. Her bir pik kendisiyle aynı alıkonma zamanına sahip standarta aittir. İkincisi ise şişirme metodudur. Bu yöntemde standart ve madde aynı anda sisteme enjekte edilir. Büyüme gösteren pik standartla aynı alkil grubuna sahip demektir.

Alkil gruplarının standartları bulunamadığı için bu pikleri yorumlamamız mümkün olmamıştır.



Şekil 4.15 Lineer Alkil Benzen Sulfanatin HPLC Kromotogramı



Şekil 4.16 Benzalkenyum Klorürün HPLC Kromatogramı

4.4. Alkol Fenol Etoksilatın Alkil Zincir Uzunluğunun ve Etoksilat Sayısının Saptanması

4.4.1. FTIR Spektroskopisi

Bölüm 3.4.4.1 'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmalar sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 4.17-4.21 'de verilmiştir. Spektrumlar çekilirken transmittansın 0-60 arasında olmasına dikkat edildi.

Nonil fenolün incelenen tüm etoksilatlarının spektrumlarında piklerin aynı frekansta olduğu görülmüştür. Bununla birlikte bazı piklerin şiddetinde değişim gözlenmiştir. 3350 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik etoksilat sayısı arttıkça küçülmüştür. Ayrıca etoksilat sayısı arttıkça 1480 cm^{-1} 'deki pik küçülürken 1460 cm^{-1} 'deki pik büyümüştür.

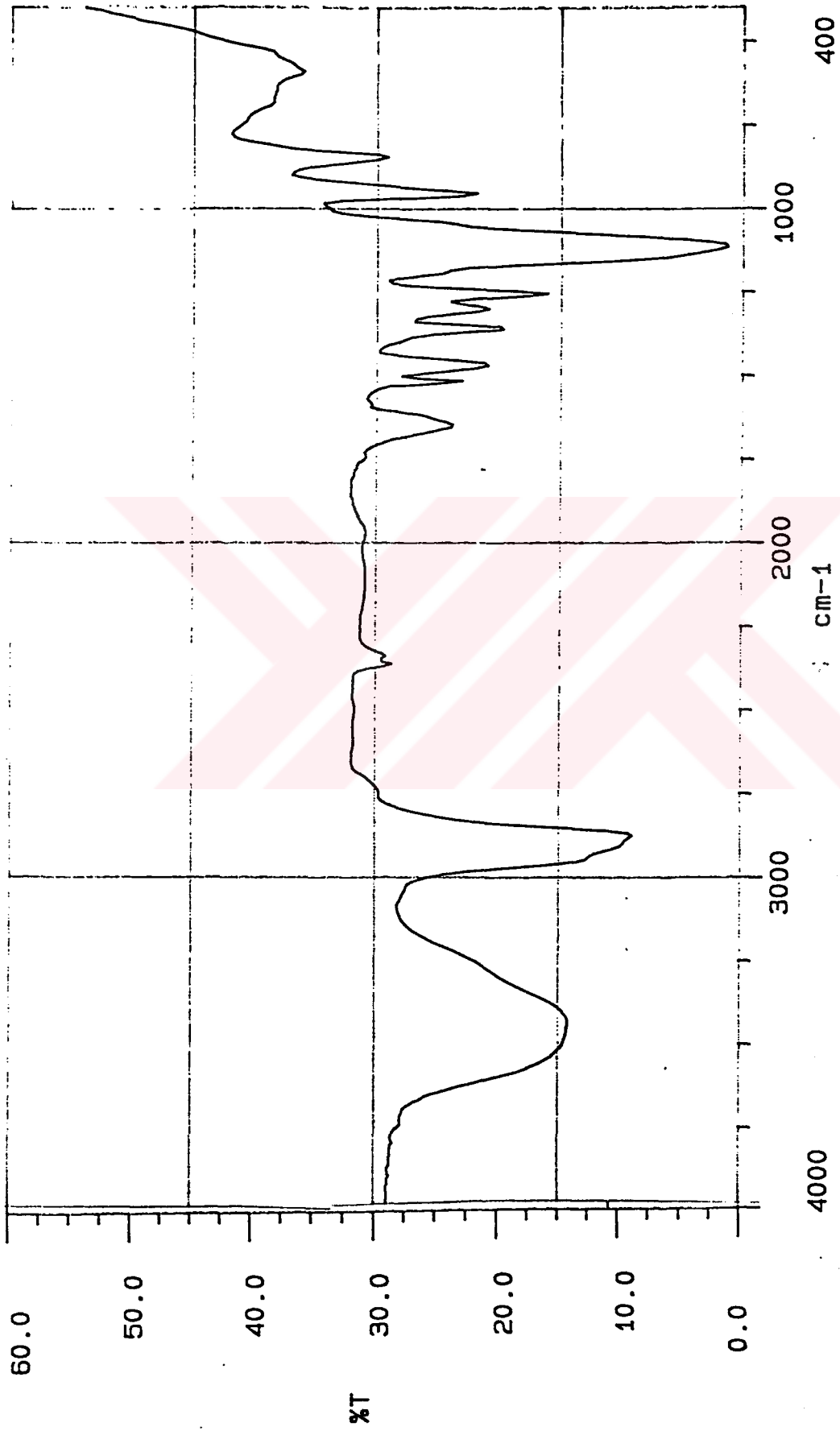
4.4.2. İnce Tabaka Kromatografisi

Bölüm 3.4.4.2 'de anlatıldığı gibi çalışmalar yapıldı. Yapılan çalışmalar sonucunda Cetvel 4.7 'deki R_f değerleri ve Şekil 4.22 ve 4.23 'deki kromatogramlar elde edildi.

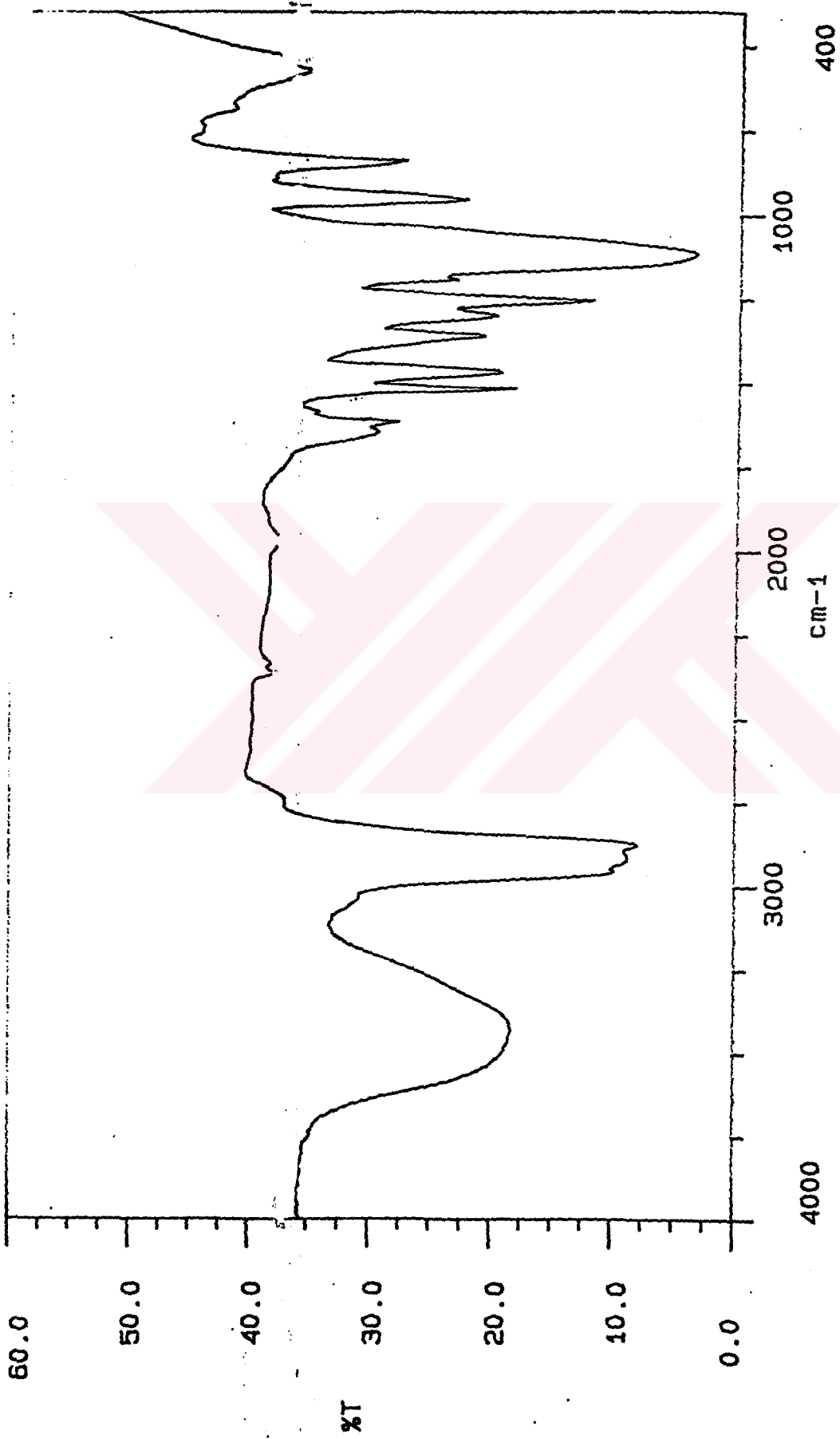
Cetvel 4.7. Çeşitli Alkil Fenol Etoksilatların R_f Değerleri

Maddeler	Kromatogram No	R_{fn}	R_{ft}
Nonil fenol 10 etoksilat	1	0.75	0.60
Nonil fenol 20 etoksilat	2	0.62	0.59
Nonil fenol 30 etoksilat	3	0.53	0.58
Nonil fenol 40 etoksilat	4	0.47	0.58
Nonil fenol 50 etoksilat	5	0.44	0.58
Oktil fenol 20 etoksilat	6	0.60	0.70

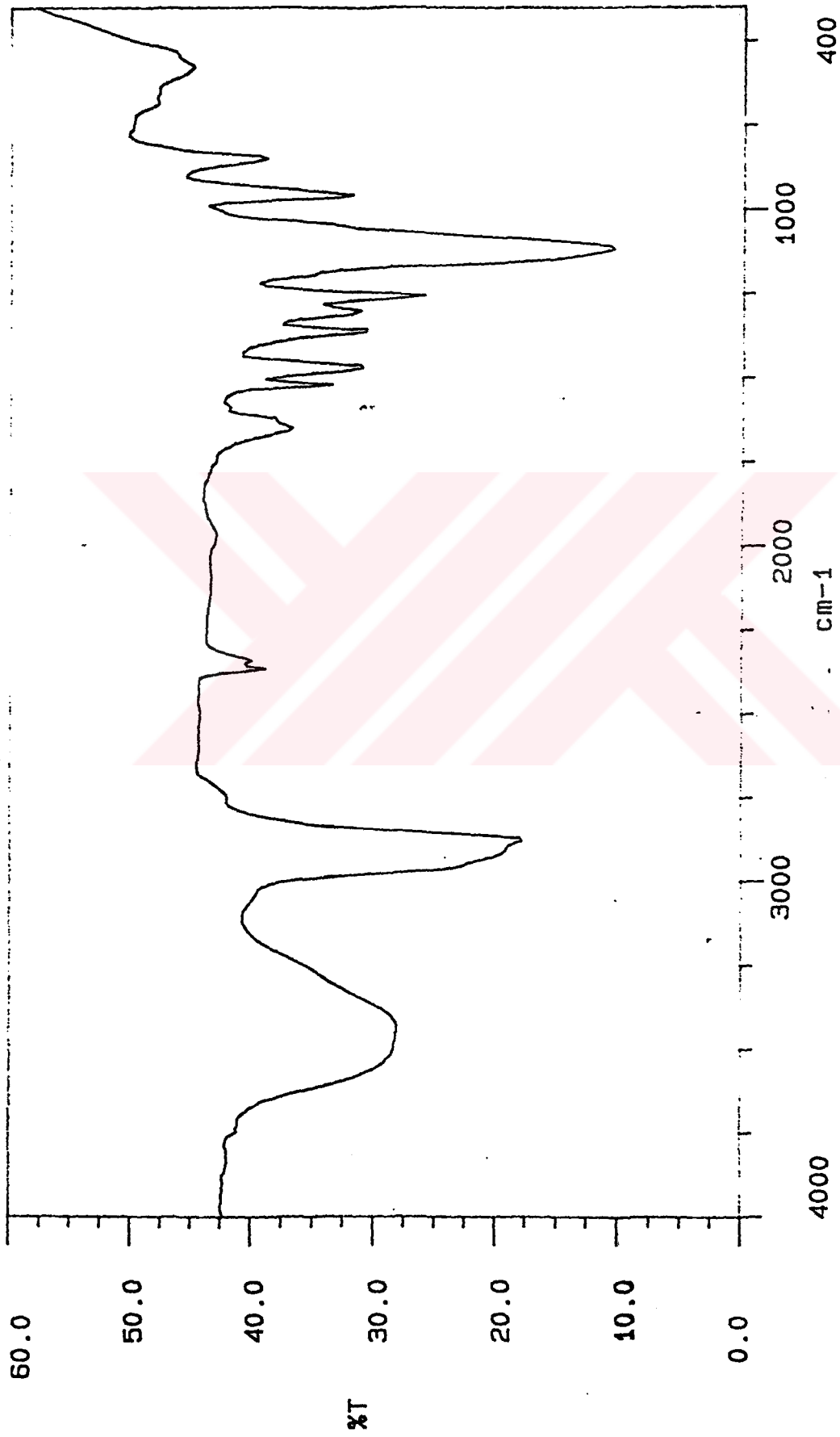
NOT : n = normal faz, t = ters faz



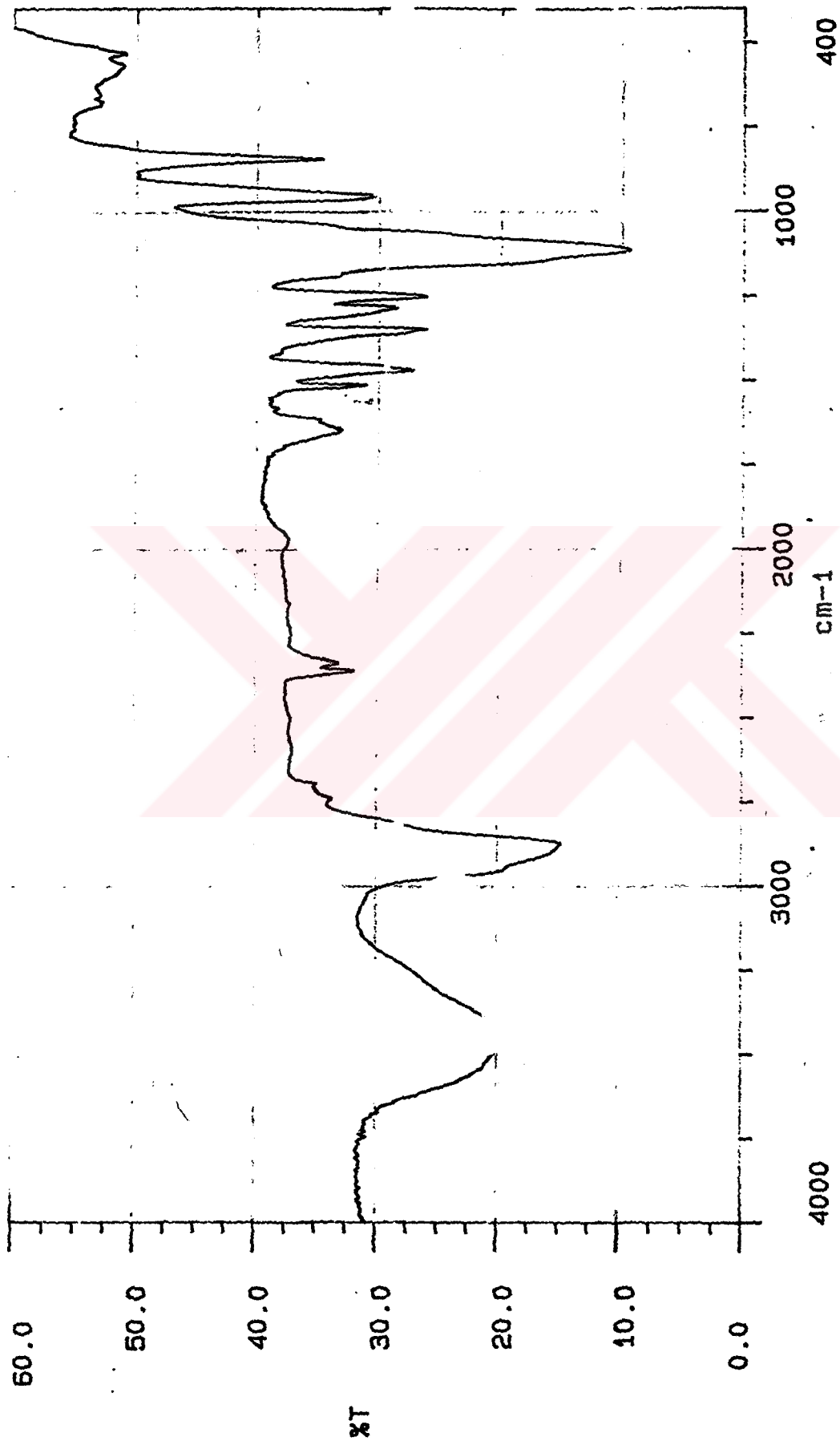
Şekil 4.17 Oktil Fenol 20 Etoksilat Spektrogramu



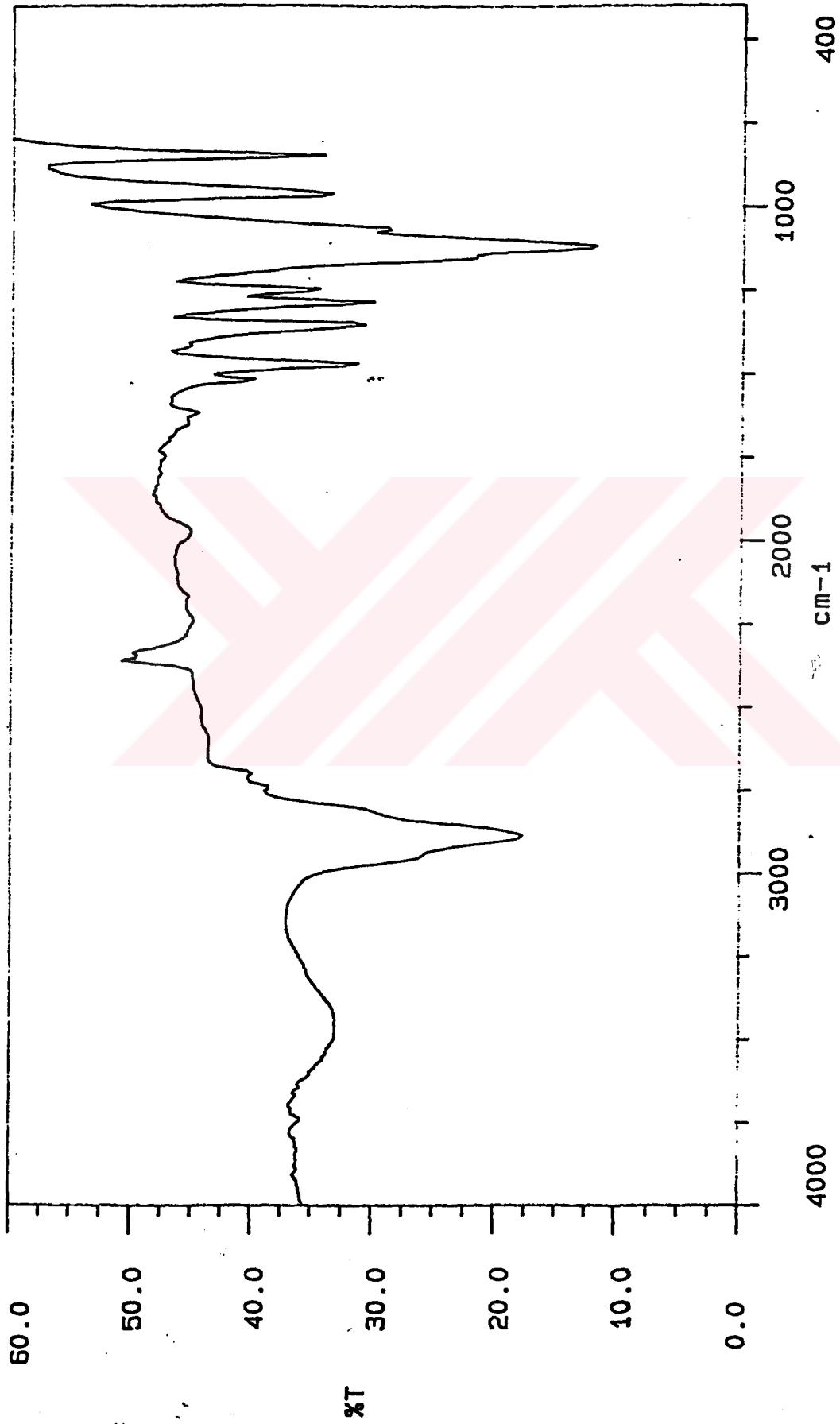
Şekil 4.18 Nonil Fenol 10 Etoksilat Spekturumu



Gambar 4.19 Nonilanol 20 Etoksilat Spekturum



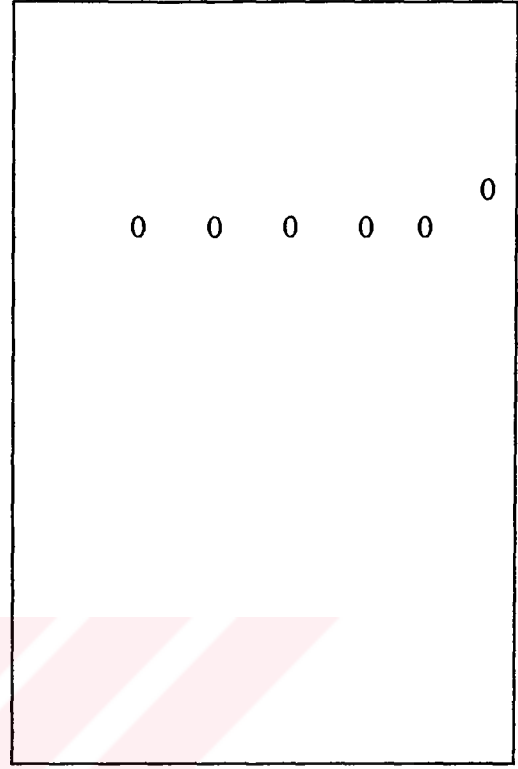
Şekil 4.26 Nonyl Fenol 30 Etoksilat Spektrumu



Şekil 4.21 Nonil Fenol 40 Etoksilat Spektrumu



Şekil 4.23. Çeşitli Alkil Fenol Etoksilatların Normal Faz TLC Kromatogramı



Şekil 4.24. Çeşitli Alkil Fenol Etoksilatların Ters Faz TLC Kromatogramı

Cetvel 4.7 'de görüldüğü gibi normal faz ITK yöntemi kullanılarak yapılan çalışmada etoksilasyon derecesine bağlı olarak R_f değeri de değişmektedir. Bunun sebebi, silikajelin silanol grupları ile etilendioksidin oksijeni arasında oluşan zayıf hidrojen bağı sayısının etoksilasyon sayısına bağlı olmasıdır. Nonil fenolün etoksilat sayısı arttıkça silikajel plaka daha fazla etkileşeceği için R_f değeri azalır.

Buna karşın alkil zincir uzunluğundaki farklılık R_f değerini değiştirmemiştir. Nonil fenol 20 etoksilat ve oktil fenol 20 etoksilatın R_f değerleri birbirine çok yakındır.

Normal faz ITK yöntemi ile yapılan çalışmalarda aynı alkol yada fenolün etoksilat sayısı saptanabilirken, alkil zincir uzunluğu saptanamaz.

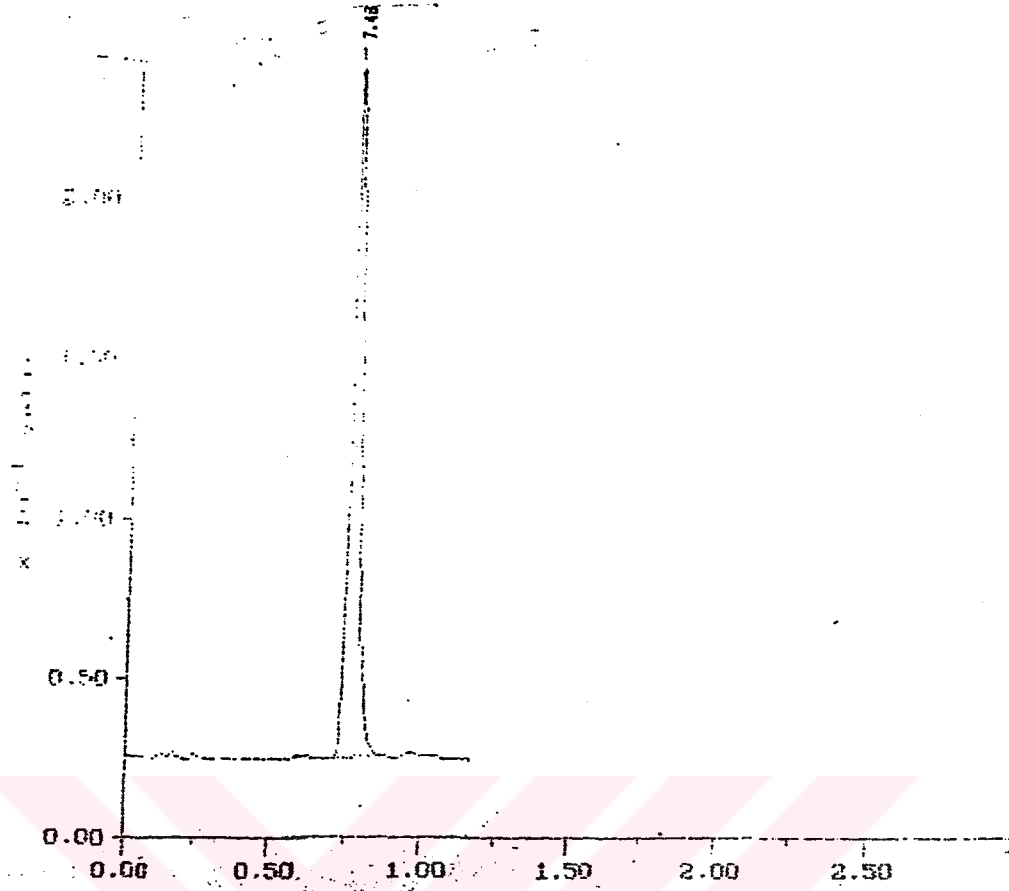
Ters faz ITK yöntemi ile yapılan çalışmalarda normal faz ITK yöntemiyle yapılan çalışmaların tam tersi sonuçlar elde edilmiştir. Cetvel 4.7 'de de görüldüğü gibi etoksilat sayısındaki değişim R_f değerini değiştirmemiştir. Oysa oktil fenol 20 ve nonil fenol 20 etoksilatların R_f değerleri birbirinden farklıdır. Bunun nedeni apolar yapıdaki C_{18} plaktaki davranışın maddenin polaritesine bağlı olmasıdır. Nonil fenol oktil fenole göre daha apolar yapıda olduğu için C_{18} plakla daha fazla etkileştiğinden R_f değeri daha düşüktür. Ters faz ITK yöntemi ile alkil fenol etoksilatın alkil zincir uzunluğu saptanabilirken etoksilat sayısı saptanamaz.

4.4.3. Ters Faz HPLC

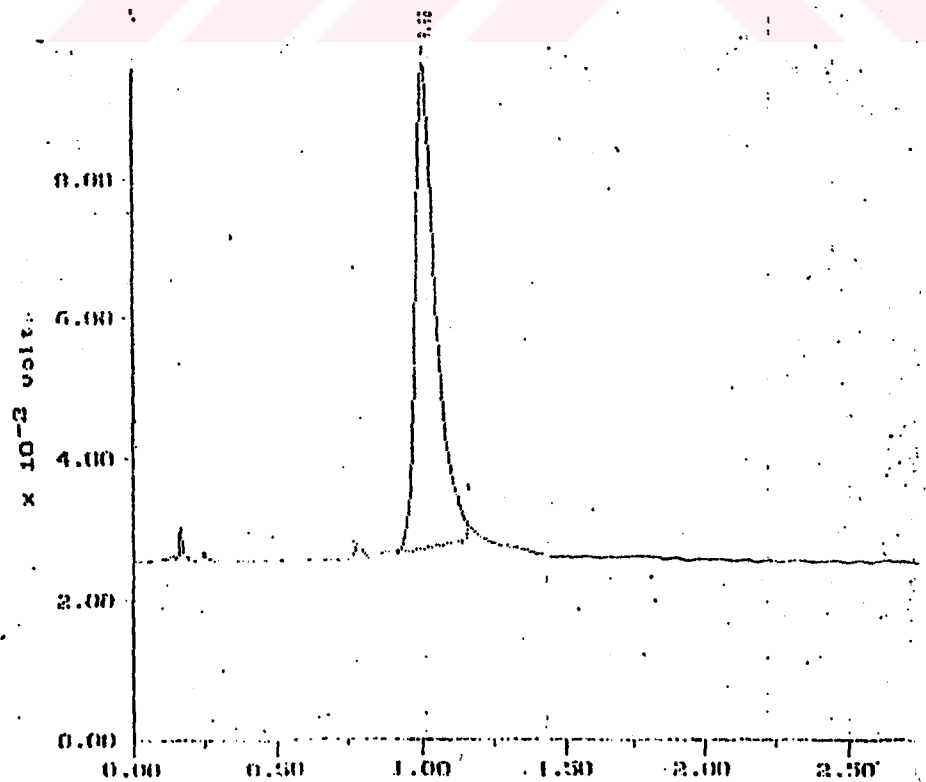
Alkil fenol etoksilatın, alkil zincir uzunluğu ve etoksilasyon sayısının saptanması amacıyla yurt dışında ters faz HPLC yöntemiyle yapılmış çalışmalar gözönünde bulundurularak Bölüm 3.4.4.3 'de anlatıldığı gibi bir seri denemeler yapıldı. Bu denemeler sonucunda en uygun hareketli fazın 70:30 oranında asetonitril-su karışımı olduğu saptandı. 500 PSI basınçta yapılan çalışmalarda elde edilen kromatogramlar Şekil 4.24 - 4.29 'da verilmiştir.

Kromatogramlardanda görüldüğü gibi etoksilat sayısındaki değişim alıkonma zamanını fazla etkilememiştir. Buna karşın oktil fenol 20 ve nonil fenol 20 etoksilatın alıkonma zamanı birbirinden farklıdır. Nonil fenol 20 etoksilat, oktil fenol 20 etoksilata göre daha apolar olduğu için apolar kolonda daha çok tutulmuş bu da alıkonma zamanının daha uzun olmasına sebep olmuştur. Şekil 4.30 'da görüldüğü gibi nonil fenol ve oktil fenol ters faz HPLC metoduyla kolaylıkla birbirinden ayrılmıştır.

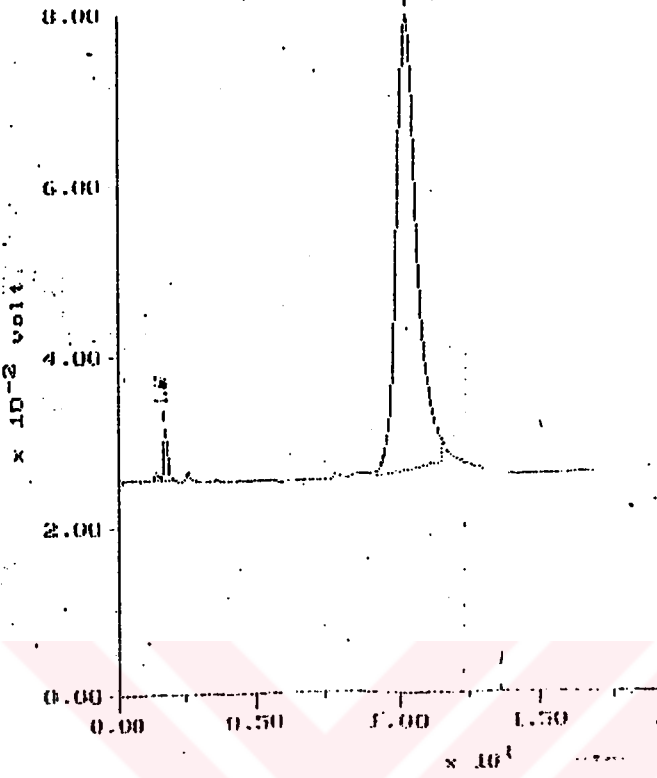
Bu yöntemle alkil fenol etoksilatın alkil zincir uzunluğunu saptamak mümkündür, ancak etoksilat sayısını saptamak mümkün değildir.



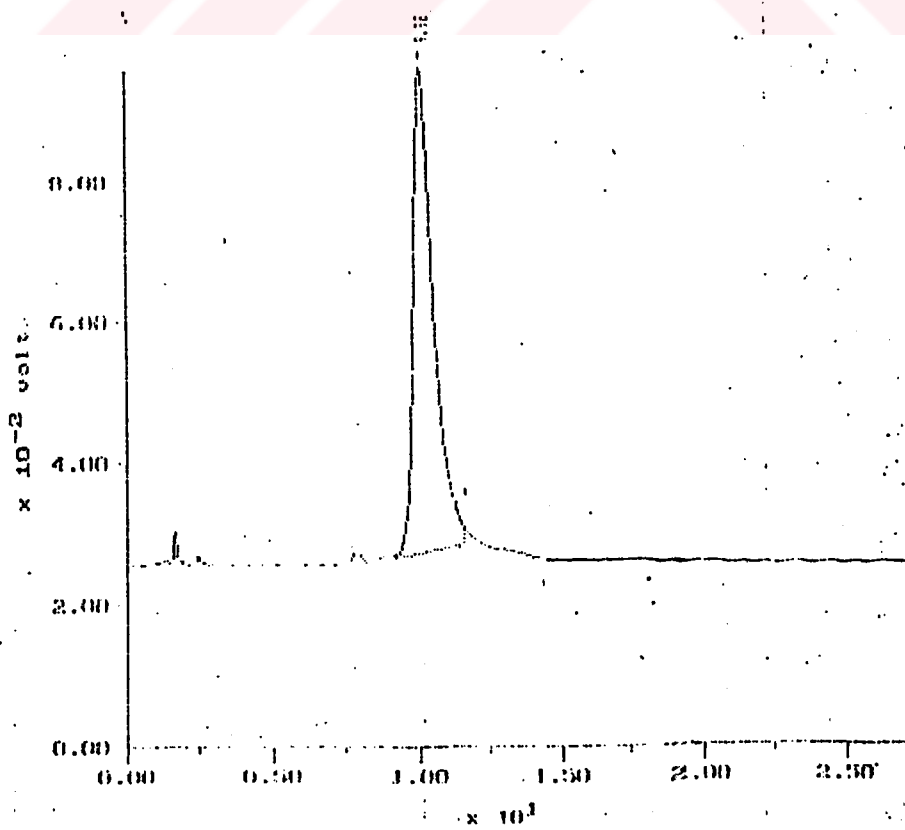
Şekil 4.24 Oktil Fenol 20 Etoksilat HPLC Kromatogramı

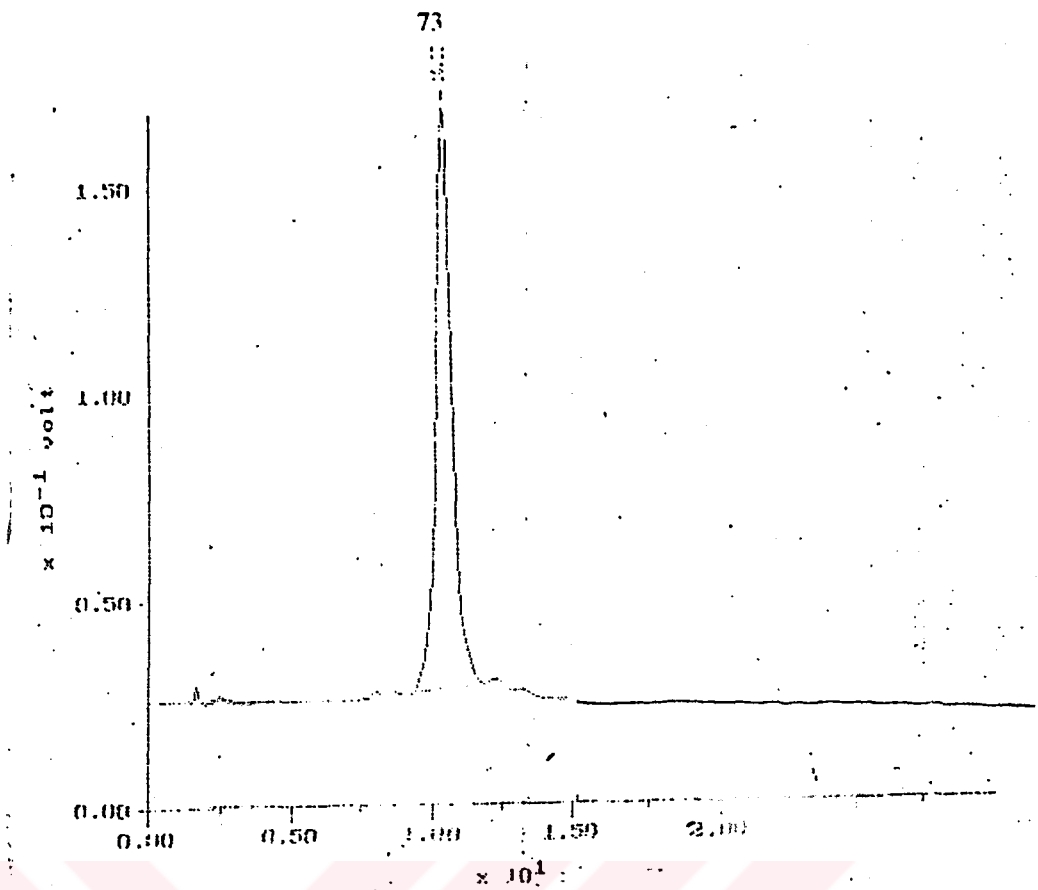


Şekil 4.25 Nonil Fenol 10 Etoksilat HPLC Kromatogramı

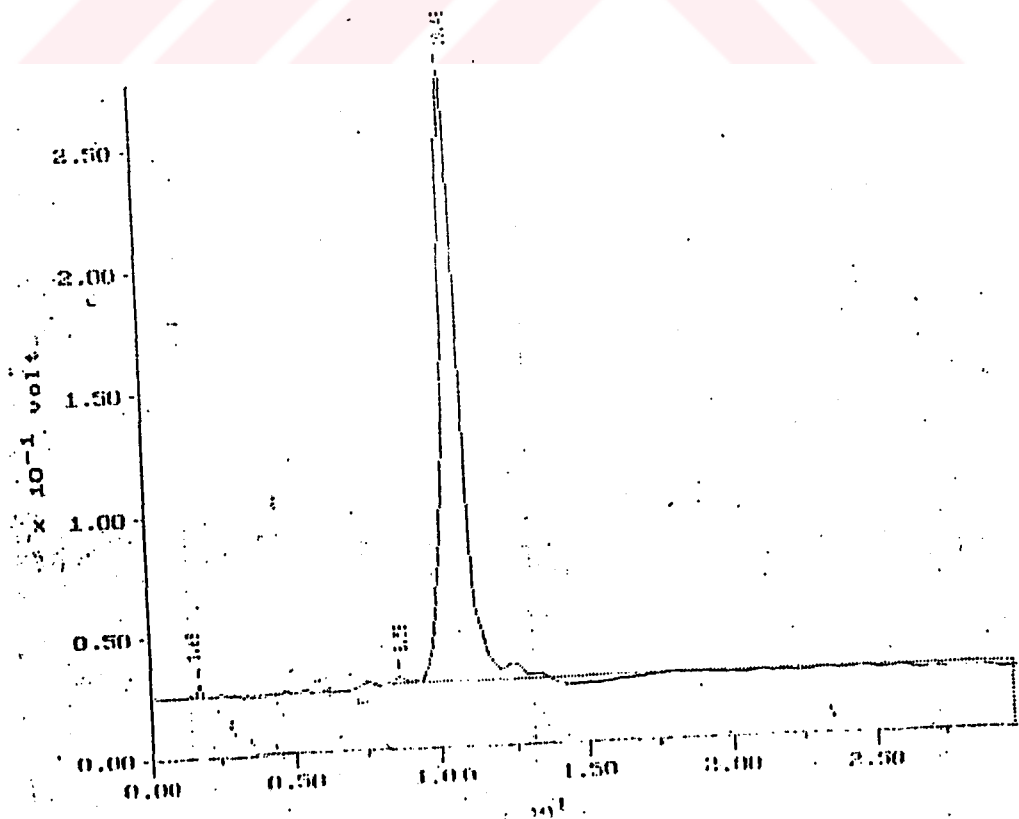


şekil 4.27 Nonil Fenol 30 Etoksilat HPIC Kromotogramı

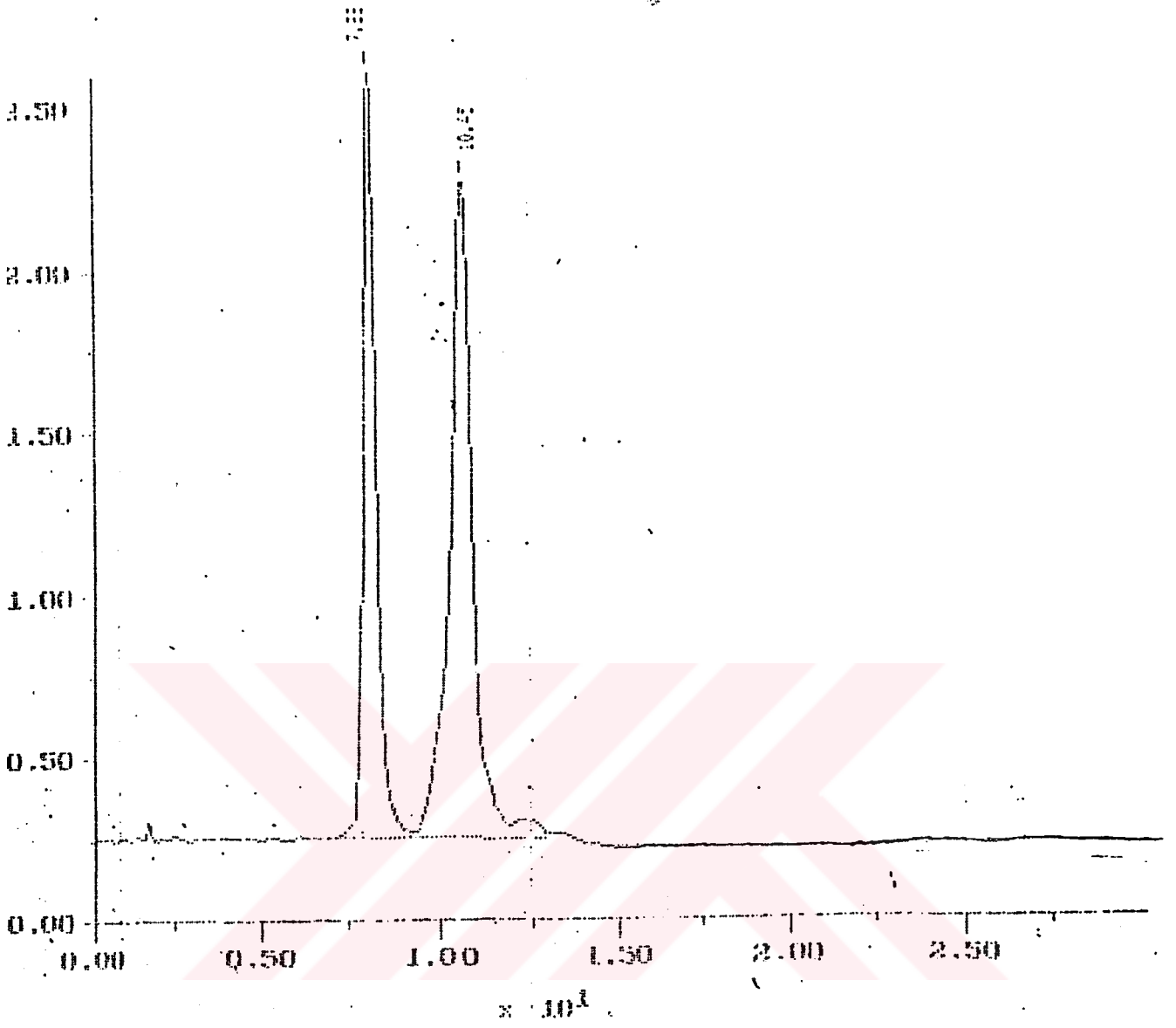




Sekil 4.26 Nonil Fenol 20 Etoksilat HPLC Kromatogramı



Sekil 4.29 Nonil Fenol 50 Etoksilat HPLC Kromatogramı



Şekil 4.30 Oktil Fenol 20 -Nonil Fenol 20. Etoksilat Karışımı
HPLC Spektrumu

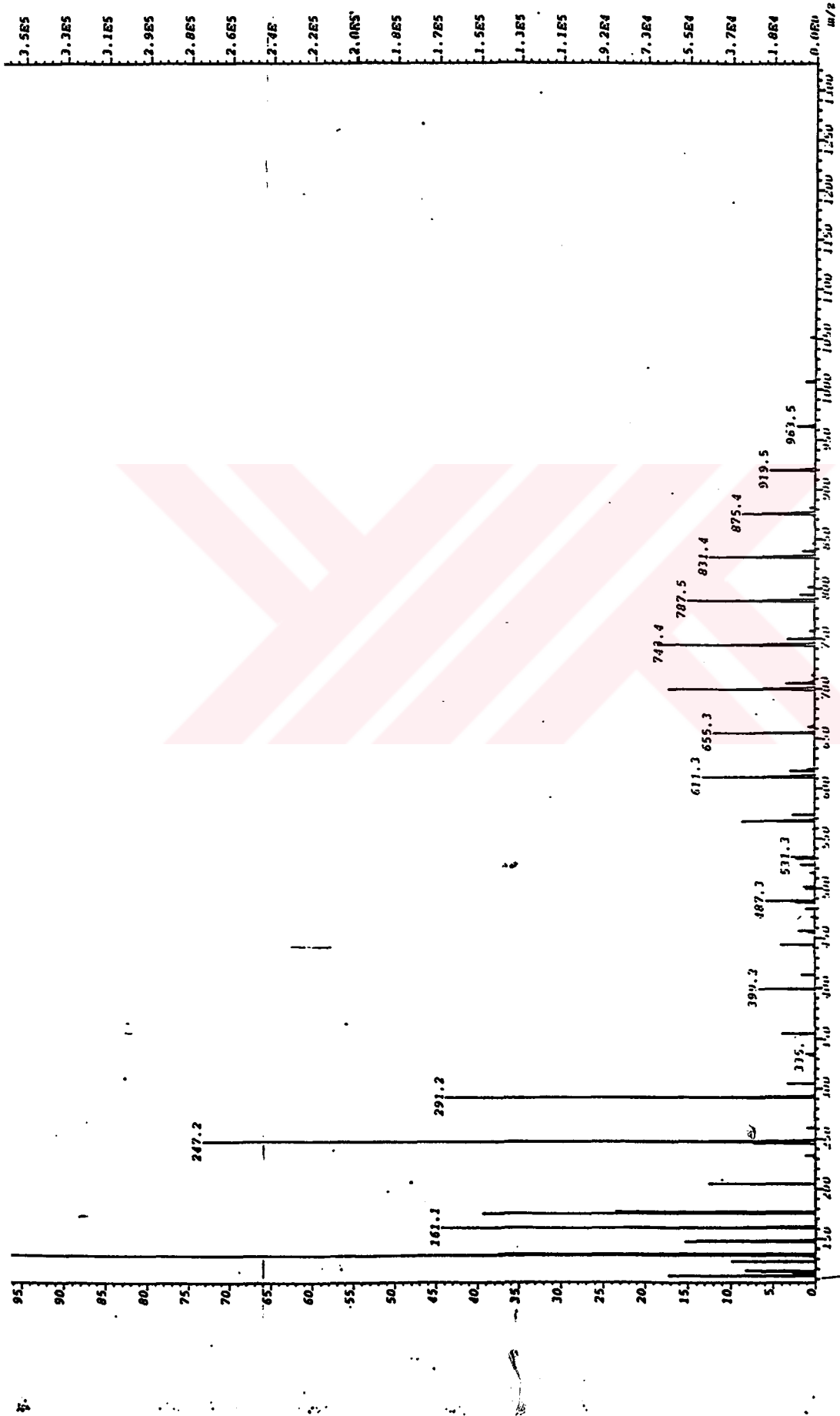
4.4.4. KütLe Spektrometrisi Yöntemi ile Saptama

Bölüm 3.4.4.4 'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen kütle spektrumları 4.31 - 4.35 'de verilmiştir. Nonil fenolün incelenen farklı etoksilatlarının hepsinde en şiddetli piklerin 247.2 ve 291.2 m/e oranına sahip olduğu görülmüştür. Bu piklerden birincisi nonil fenolün bir etoksilatından ikincisi iki etoksilatından bir hidroksil grubunun kopmasıyla meydana gelen ürüne aittir. Spektrumlarda görülen diğer piklerin herbiri bir önceki pikten 44 birim fazladır. Bu da etoksilatın moleküler ağırlığına eşdeğerdir. Nonil fenol etoksilatın etoksilat sayısı arttıkça piklerin şiddetinde azalma olmuştur. Buna karşın etoksilat sayısı arttıkça molekül ağırlığı arttığı için daha yüksek m/e değerlerinde pikler görülmüştür.

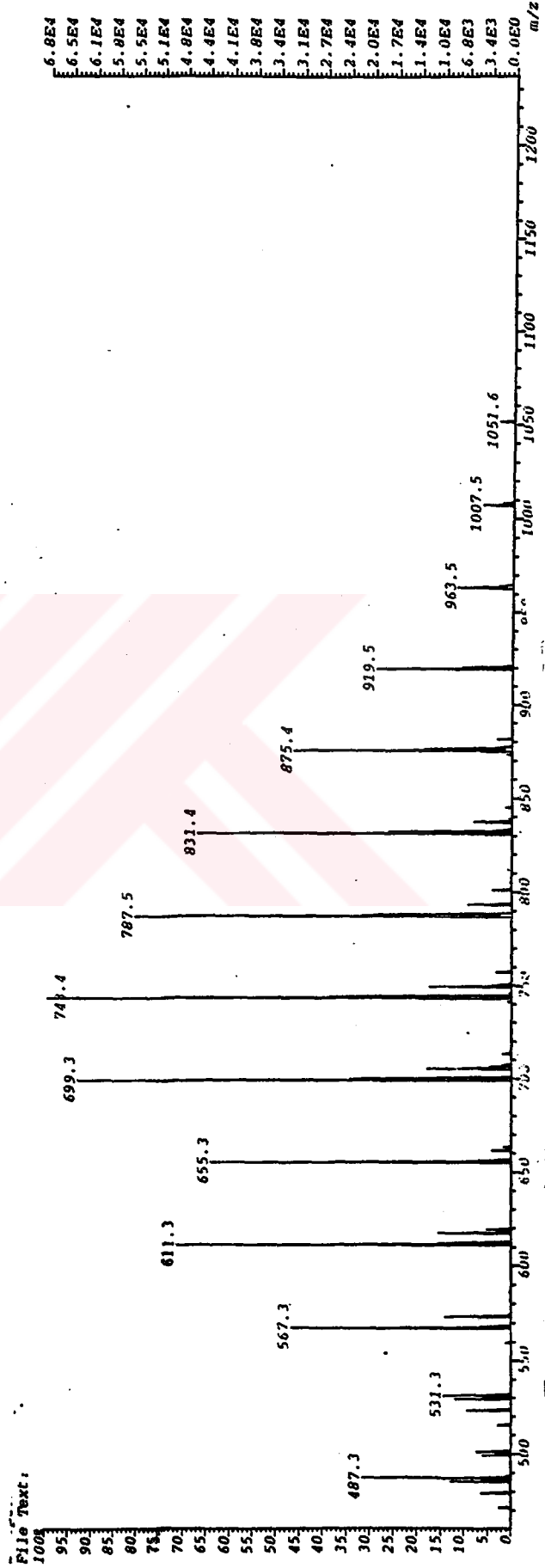
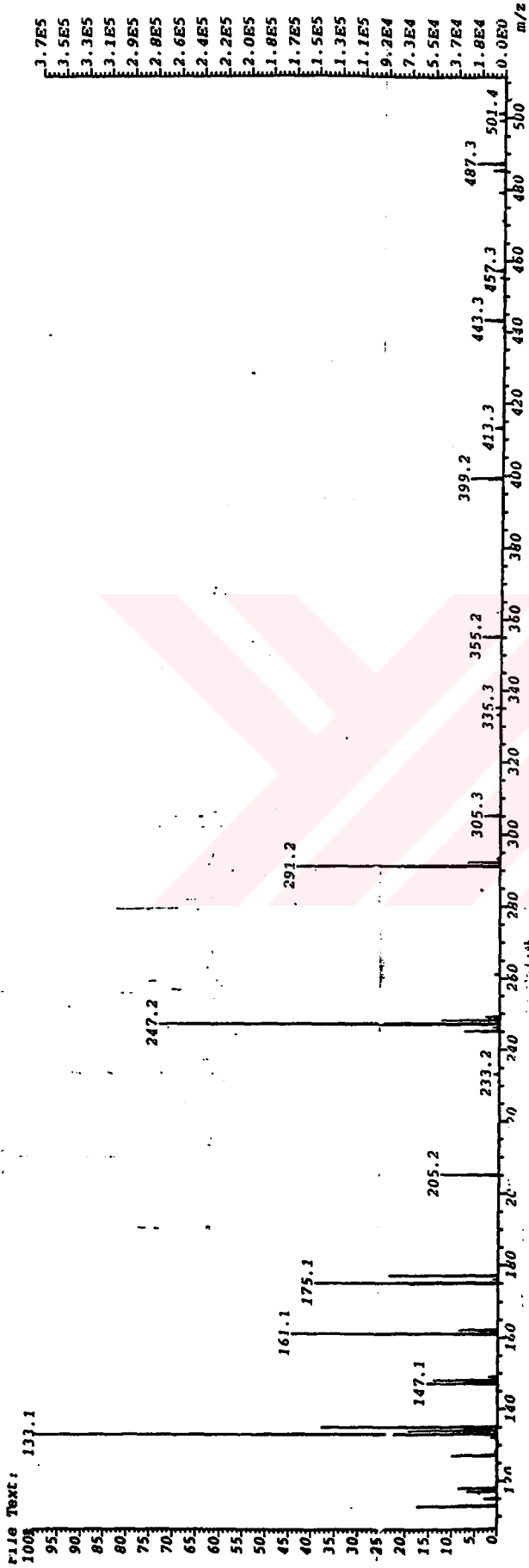
Oktil fenol 20 etoksilatın en şiddetli pikleri 233.2 ve 277.2 m/e oranına sahiptir. Bu piklerle nonil fenol etoksilatların en şiddetli pikleri arasında 14 birim fark vardır. Bu da CH₂ grubunun molekül ağırlığına eşdeğerdir. Oktil fenol 20 etoksilatın kütle spektrumundaki pikler arasındaki fark nonil fenol 20 etoksilatda olduğu gibi bir etoksilatın molekül ağırlığına eşdeğerdir.

Kütle spektrometrisi yöntemiyle yapılan çalışmalar sonucunda nonil fenol etoksilatın tek bir etoksilat içermediği farklı etoksilatların karışımı olduğu ortaya çıkmıştır.

Alkil fenol etoksilatın alkil zincir uzunluğu veya etoksilat sayısı değiştikçe kütle spektrumları değişmektedir. Bu sayede alkil fenol etoksilatın gerek alkil zincir uzunluğu gerekse etoksilat sayısı bu yöntemle saptanabilir.



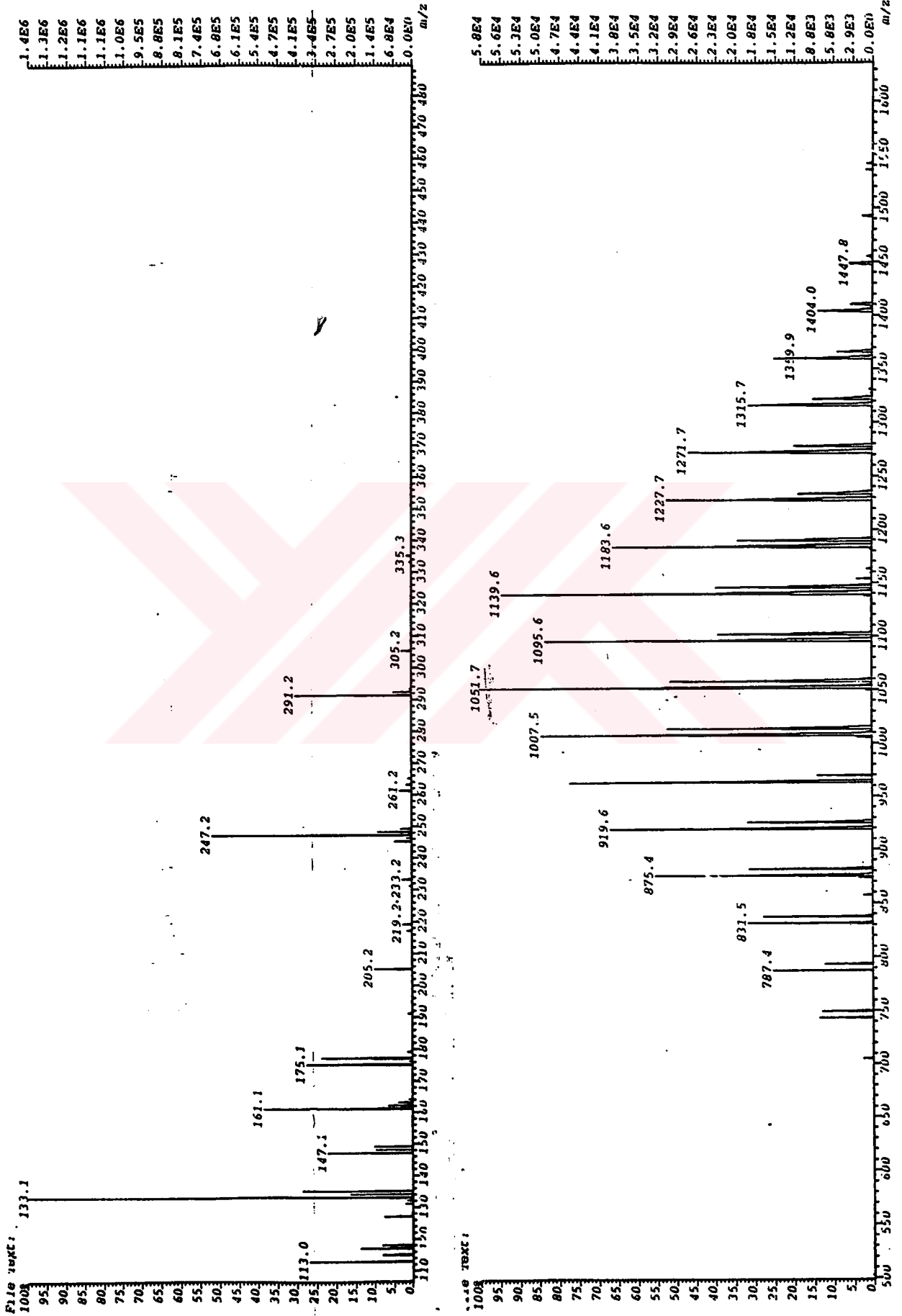
Şekil 4.32 Nonil Fenol 10 Eteksilat Kütle Spektrumu



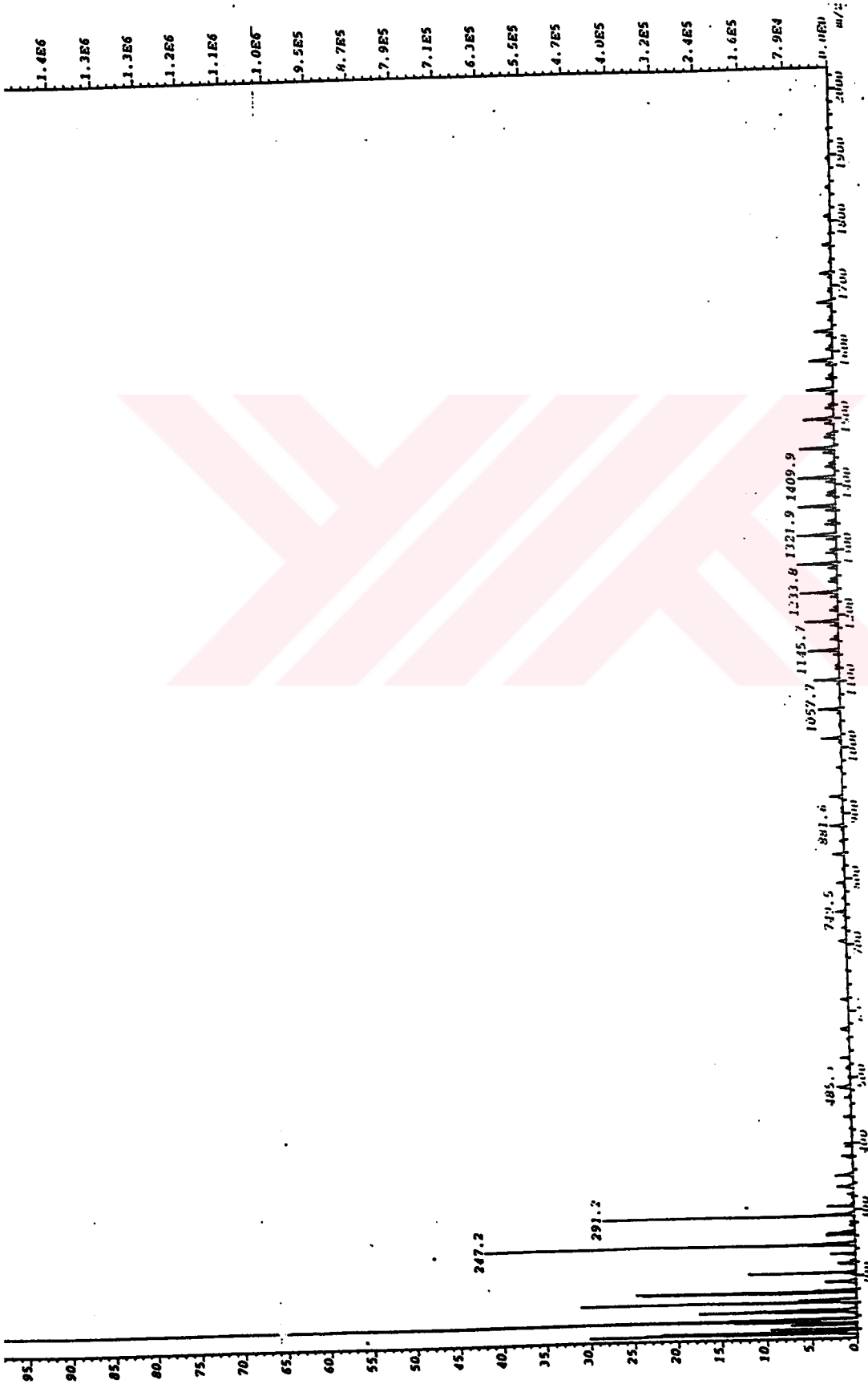
Şekil 4.32.1. Nonil Fenol 10 Etoksilat Büyütülmüş Kütle Spektrogramı



Şekil 4.33 Nonil Fenol 20 Etoksilak Kütle Spektrumu



Şekil 4.33.1 Nonil Fenol 20 Etoksilat Rüyütülmüş Kitle Spektrogramı



Şekil 4.34 Nonil Fenol 30 Etoksilat Kütle Spektrumu

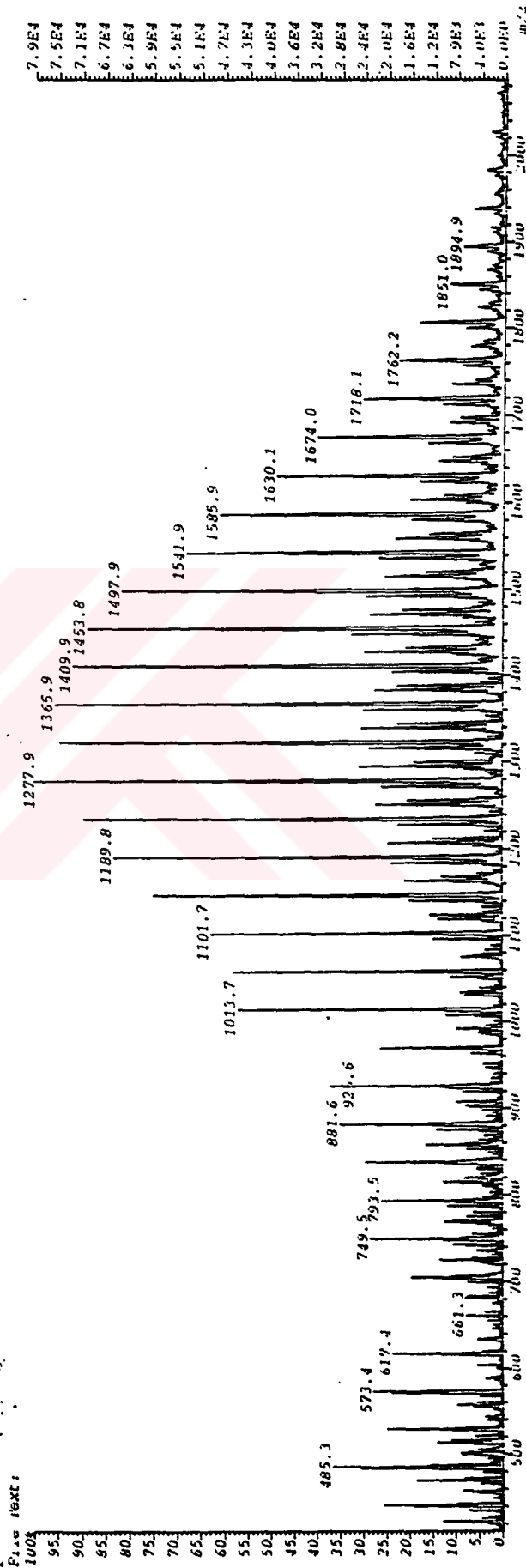
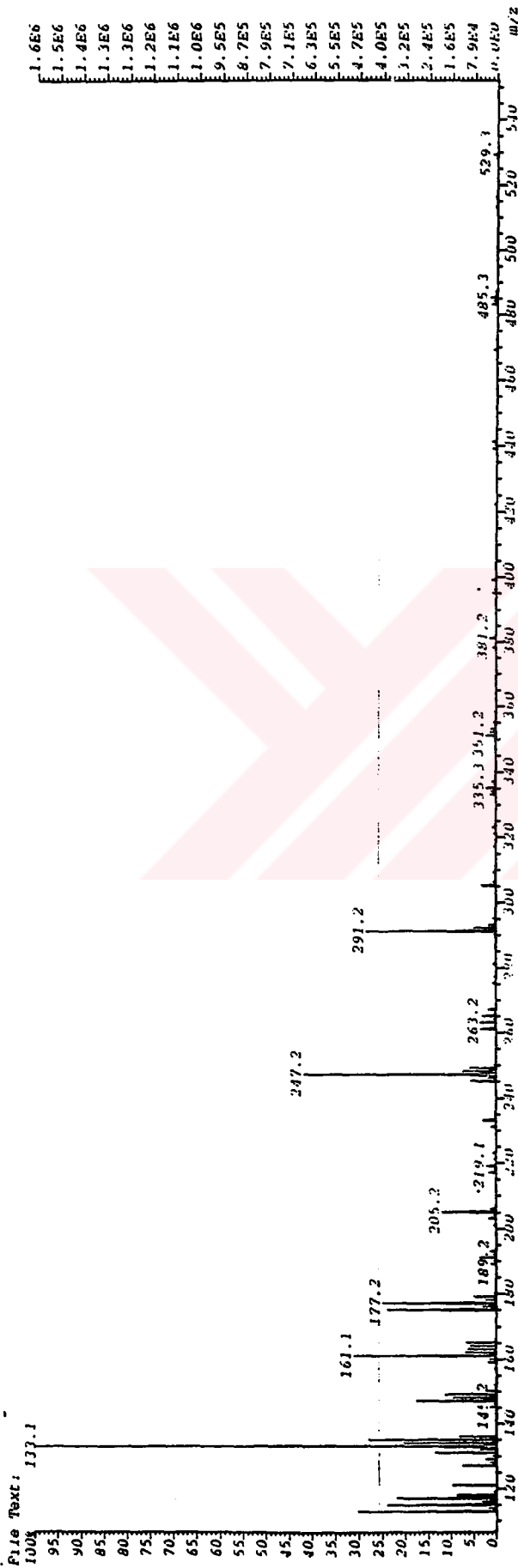
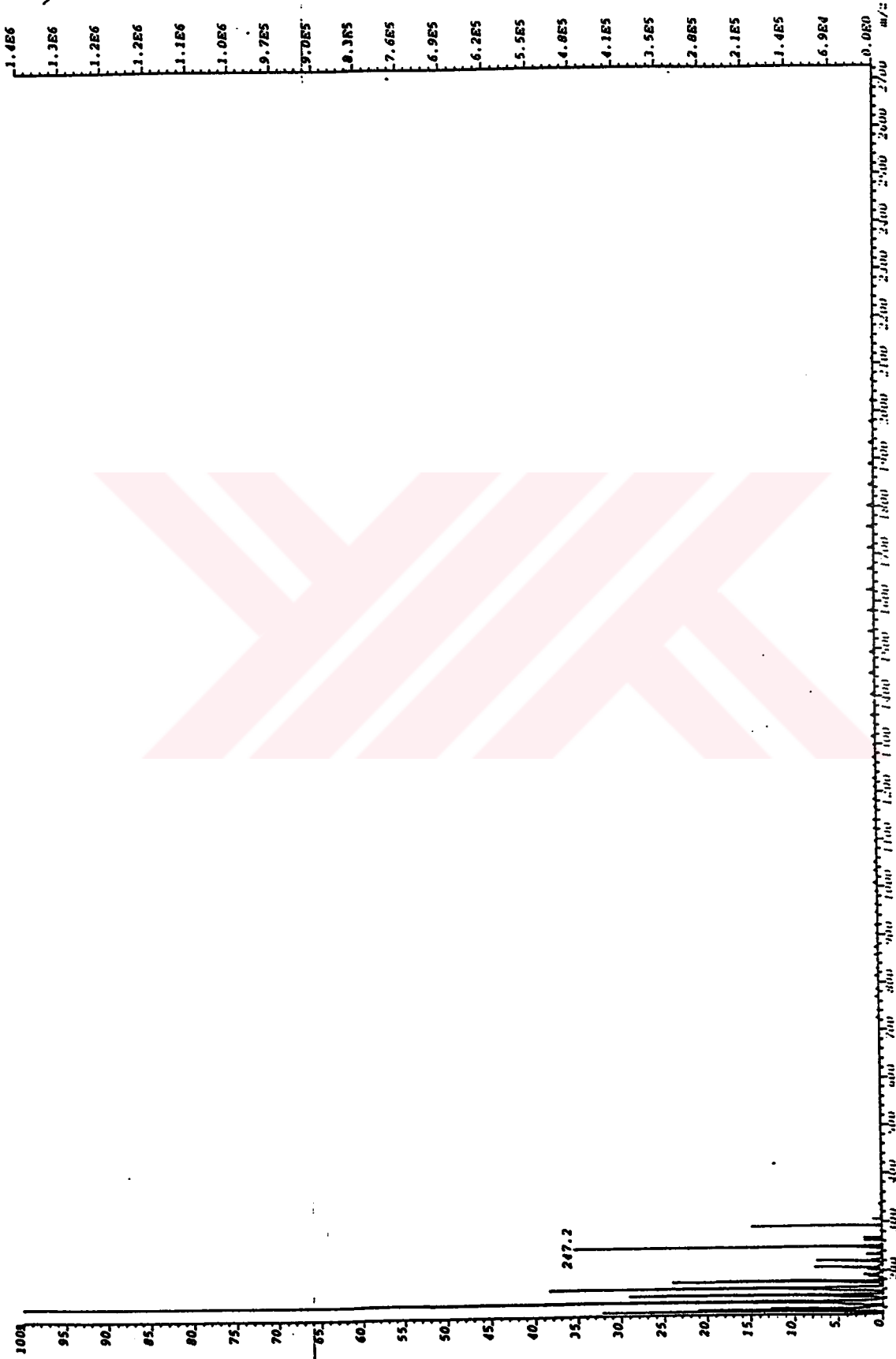
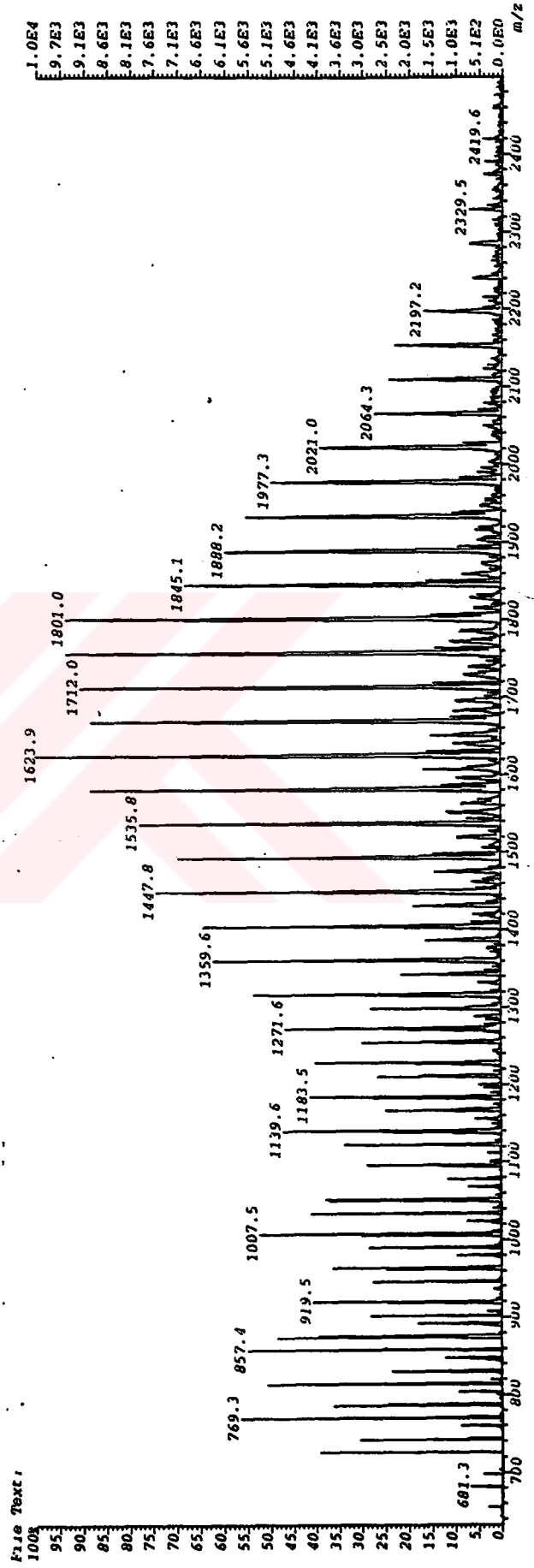
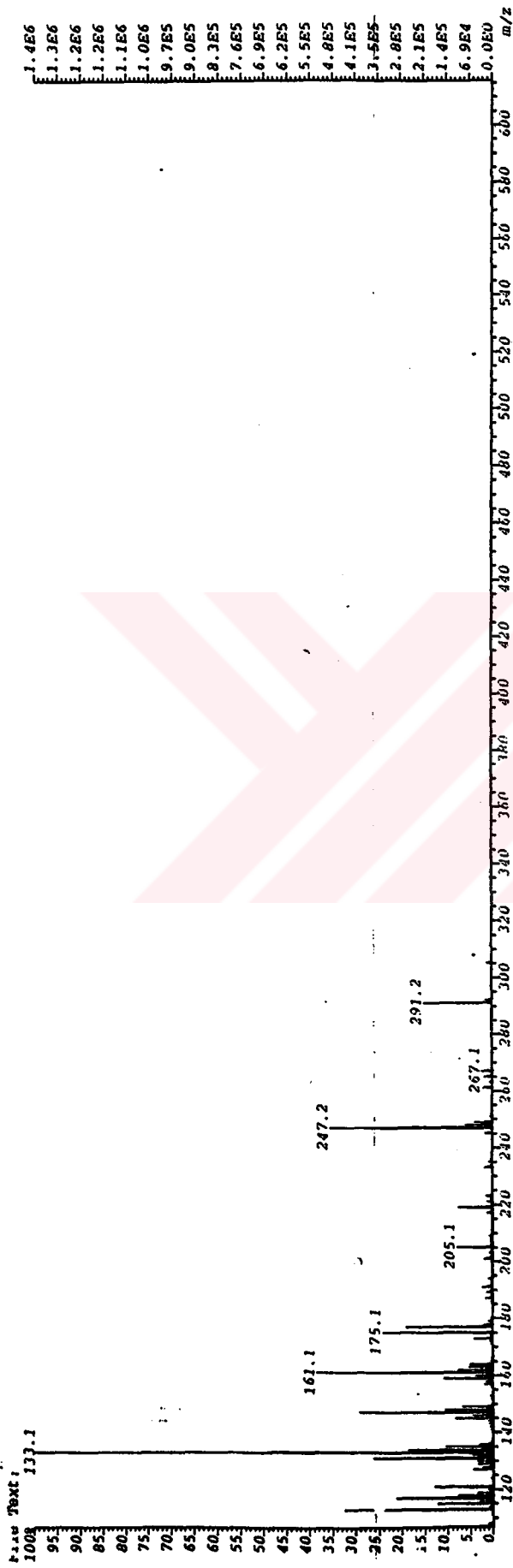


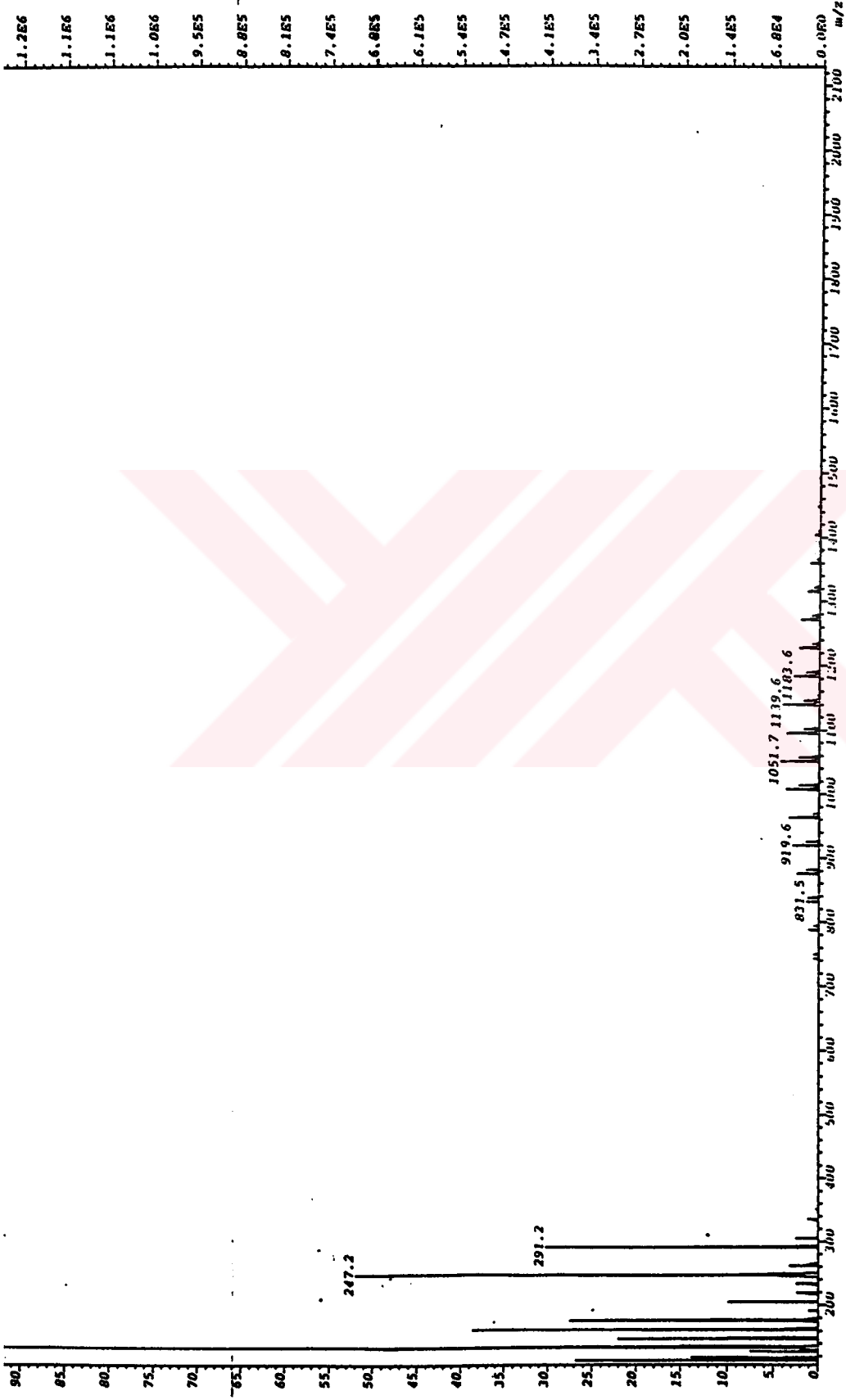
Figure 4.34.1 Monil vanil 30 peksilat pilyütümlüg kütle spektrumu



Şekil 4.35 Nonil Fenol 40 Etoksilat Kütle Spektrumu



Şekil 4.35.1 Nonil Fenol 40 Etoksilat Büyütülmüş Kütle Spektrumu



Şekil 4.31 Oktil Fenol 20 Etoksilat Kütle Spektrumu

5. TARTIŞMA

Yüzey aktif maddelerin gerek kalitatif gerekse kantitatif analizine ilişkin olarak yapılan literatür incelemesi sonunda bu maddelerin türünün belirlenmesi için anyon yada katyon aktif yüzey maddelerle etkileşim veya boyarmaddelerle iyon çiftlerinin oluşumuna dayanan renk değişimleri gibi kolay testlerin kullanıldığı görülmüştür.

Yüzey aktif maddelerin tanınmasında infrared spektroskopik yöntem yanında ince tabaka kromatografisi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi kromatografik teknikler ve ayrıca gaz kromatografisi - kütle spektroskopisi ve sıvı kromatografisi - kütle spektroskopisi kombinasyonlar kullanılmıştır.

Yüzey aktif maddelerin alkil zincir dağılımının saptanmasında da hem HPLC hem de gaz kromatografisinden (GC) yararlanıldığı görülmektedir.

Alkil fenol etoksilatların alkil zincir uzunluğu ve etoksilat sayısının saptanmasında HPLC yönteminden yararlanılmıştır.

Yüzey aktif maddelerin kantitatif analizinde ise iki fazlı titrasyon, ultraviyole spektroskopisi (UV), renkli iyon çifti veya komplekslerin oluşturulmasından sonra görünür bölge spektrofotometrisi, ince tabaka kromatografisi, HPLC, GC, GC/MS, LC/MS, potansiyometri, polarografi, kondüktometri teknikleri kullanılmıştır.

DeneySEL çalışmalar için 3 adet anyonik, 2 adet katyonik, 11 adet noniyonik, 1 adet amfoterik olmak üzere 17 adet yüzey aktif madde temin edilebilmiştir.

Farklı türde yüzey aktif maddelerin birbirleriyle etkileşimine ve timol mavisi - metilen mavisi boyarmaddeleri kullanılarak iyon çiftleri oluşumuna dayanan tür belirleme testlerinin sonunda olumlu sonuç alınmıştır. Daha sonra tanınma yöntemleri ile ilgili çalışmalar yapıldı. Çalışılan yüzey aktif maddelerin FTIR spektrumlarındaki bandlar yorumlanmış ancak standart madde yada onlara ait spektrumlar temin edilemediğinden karşılaştırma yapmak mümkün olmamıştır. Ayrıca analiz edilen maddelerin saflığı konusunda kesin bilgi bulunamadığından bu çalışmalar tatmin edici olmamıştır. Spektroskopik yöntemle tanınma yapılabilmesi için maddenin saflığından emin olmak gerekir.

İnce tabaka kromatografisi ile yapılan denemelerde silikajel kullanılarak normal faz, C₁₈ kullanılarak ters faz sistemleri denendi. Çeşitli püskürtme belirteçlerinin kullanıldığı bu çalışmalar sonunda noniyonik yüzey aktif maddelerden sadece bir tanesi için farklı R_f değeri elde edilebilmiştir. Anyonik yüzey aktif maddelerinde gerek normal gerekse ters faz İTK 'da ayrılması mümkün olmamıştır. Bu durum literatürdeki sonuçlarla da uyum göstermektedir. König 1970 'de yaptığı çalışmada da aynı fonksiyonel gruba sahip anyonik ve noniyonik maddeleri birbirinden ayırt edememiştir. İncelenen iki adet katyonik madde için özellikle ters fazda farklı R_f değerleri elde edilebilmiştir.

Bölümümüzde HPLC cihazında sadece absorban dedektörü bulunması ve incelediğimiz yüzey aktif maddelerin sadece üçünün UV absorpsiyon özelliğine sahip olması sebebiyle HPLC tekniğiyle tanınma çalışmaları gerçekleştirilmedi.

Lineer alkil benzen sülfonat ve benzalkonyumklorür örneklerinin alkil zincir dağılımının saptanması ile ilgili çalışmalarda HPLC tekniği kullanılmış ve farklı alkil grupları saptanmıştır. Ancak alkil gruplarına ait standartlar bulunmadığından gruplar belirlenememiştir. Gaz kromatografik yöntemle yapılan analizlerde kromatografi işleminden önce uçucu türev oluşturmak üzere bir kimyasal reaksiyon gerekmektedir. Ayrıca literatürlerde de gaz kromatografisi ile yapılan çalışmaların HPLC 'ye oranla çok az

olduğu görülmüştür. Bu nedenle gaz kromatografik çalışmalar yapılmamıştır. Alkil fenol etoksilatlarında alkil zincir uzunluğunun ve etoksilat sayısının saptanması için yapılan çalışmalarda nonil fenol ile oktil fenolün 20 etoksilatları ve nonil fenolün 20, 30, 40, 50 etoksilatları karşılaştırılmıştır. FTIR spektrumlarında yapılan incelemede nonil fenolün etoksilat sayısının artmasına paralel olarak bazı piklerin büyüklüğünde düzgün bir değişme gözlenmiştir.

Bu maddelerin İTK kromatogramları incelendiğinde alkil zincir uzunluğunun değişmesinin ters fazdaki, etoksilat sayısının değişmesinin ise normal fazdaki R_f değerlerinde düzgün bir değişme meydana getirdiği görülmüştür. Bunun sebebi alkil zincir uzunluğunun artması ile maddenin apolar karakterinin artması ve dolayısıyla ancak apolar kolonda ayrılabilmesi, buna karşın etoksilat sayısının büyümesiyle silikajelin silanol grupları ile oluşan hidrojen bağlarının sayısının artması sonunda kolonda daha fazla alıkonmasıdır.

Aynı durum HPLC içinde geçerlidir. Mevcut ayırma sistemi ters faz olduğu için nonil fenolün farklı etoksilatlarının alıkonma zamanı değişmezken nonil fenol ve oktil fenolün 20 etoksilatlarının ayrı koşullardaki alıkonma zamanları birbirinden farklıdır. Farklı etoksilatları ayırmak ancak silikajel yada siyano kolonda apolar hareketli fazda mümkün olabilir.

Etoksilat sayısının kütle spektrumlarına etkisini incelemek amacıyla bu maddelerin kütle spektrumları çekildi. Yapılan incelemeler sonunda homolog serilerin en yüksek piklerinde içerdiği alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak değişme olduğu ve diğer piklerin birbirinden 44 birim farklı olduğu görüldü. Bu durum örneklerde farklı etoksilatların karışımının bulunduğunu, ürünün etoksilat sayısının değişmesiyle dağılımın tepe noktasının kütesinin arttığını ifade etmektedir. Bu sonuç literatürdeki bilgilerle de uyum göstermektedir. Anghel ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alkil fenol etoksilatların farklı sayıda etoksilat içeren alkil fenollerin karışımı olduğunu saptamışlardır. İncelenen yüzey aktif maddelerin saf standartları bulunamadığından kantitatif analizi yapılamamıştır. Bu

standartlar kimyasal madde üreten firmaların kataloglarında da bulunamamıştır. Literatürde bulunan çalışmalarda standartların araştırmacılar tarafından sentez edildiği ve bazıları tarafından da preparatif HPLC ile saflaştırma yapıldığı görölmüştür.

Bu çalışmaların sonunda şöyle bir değerlendirme yapmak mümkündür.

Gerek kalitatif gerekse kantitatif analiz için standartların sağlanması gereklidir. Ülkemizde bu olanak mevcut değildir. Bu durumda ancak belirli bir ürünün üretilmesinde kullanılan hammadde standart olarak kabul edilerek ürünün bu hammaddede ne kadar bulunduğu saptanabilir.

Alkil zincir uzunluğu ve etoksilat sayılarının tayininde de durum farklı değerdir. Yine tek bir homolog içeren standart mevcut olursa güvenilir bir saptama yapılabilir.

Genel olarak spektroskopik ve kromatografik yöntemleri karşılaştıracak olursak kimya sektöründe kullanılan yüzey aktif maddelerin büyük bir oranda saf olmayan ürünler olduğu gözönüne alınarak kromatografik yöntemlerin daha üstün olduğu düşünülebilir. Bunun içinde normal ve ters faz HPLC tekniklerinin, kırılma indisi ve absorbands dedektörleri ile birlikte kullanıldığından en yararlı ve kullanışlı teknikler olduğu görölmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Adam, B., Gorenc, B., Gorenc, D., 1988, Vestn. Slov. Kem. Drug, 35 (4), 339-50, Ref. C.A. 110, 198815 a (1989).
- Adamova, N. A., Sister, Y. D., Yataman, I.I., 1986, Izv. Akad. Nauk. Mold SSR, ser Biol. Khim. Nauk, (1), 73-6, Ref. C.A. 104, 226718 t (1986)
- Ahel, M., Giger, W., 1985, Anal. Chem., 57, 2584-2590.
- Ahel, M., Giger, W., 1985, Anal. Chem., 57, 1577-1583.
- Aiken, J. H., Huike, C. W., 1992, J. Planar Chromatogr. Mod. TLC, 5 (2), 87-91, Ref. C.A. 117, 103270 b (1992).
- Anghel, D. F., Balcan, M., Voicu, A., Elian, M., 1994, J. Chromatogr. A, 668, 375-383.
- Arisue, J., Inoue, T., Konishi, K., 1985, Hokksiko Kogoi Boshi Kenkyuhoho (12), 52-4, Ref. C.A. 106, 55532 n (1987).
- Armstrong, D. W., Stine, G. Y., 1982, Thin Layer Chromatogr., 379-87, Ref. C.A. 102, 205757 y (1985).
- Baillanger, C., Mayaffre, A., Turmine, M., Letellier, P., Sugnet, H., 1994, Electrochim Acta, 39 (6), 813-16, Ref. C.A. 121, 60232 d (1994).
- Barcelo, D., 1992, Anal. Chim. Acta, 263 (1-2), 1-19, Ref. C.A. 117, 82648 p (1992).
- Bassoli, A., Di Gregoria, G., Nali, M., Rindore, B., Tollari, S., Chiocarg F., Balice, V., 1988, Acqua Aria, (8), 1011-18, Ref. C.A. 110, 120834 m (1989).
- Baykut, S., Biran, M., 1986, Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası
- Blazek, J., Dymes, A., Travnickova, M., 1978, Cesk. Farm., 27 (9), 379-83, Ref. C.A. 91, 96666 z (1979).
- Berdysheva, S.V., Gneeva, V. I., Sofranov, A., 1987, Otkytiyo Izobret, (30), 200, Ref. C.A. 107, 228141 k (1987).
- Basdasarov, K. N., Lonkshina, G. A., Sadimenko, L., Sokolov, V. P., 1986, Zh. Anal.

- Khim., 41 (1), 171-5, Ref. C.A. 104, 151283 m (1986).
- BednarKiewicz, E., Kublik, Z., 1987, J. Electrochem. Interfacial Elektrochem., 218 (1-2), 93-106, Ref. C.A. 106, 104135 e (1987).
 - Boeva, L. V., Vinnikov, Y. Y., Drazova, I. N., 1989, *Gidrokhim. Mater* 105, 83-91, Ref. C.A. 112, 124769 h (1990).
 - Boeva, L. V., Vinnikov, Y. Y., 1991, *Gidrokhim. Mater*, 100, 163-7, Ref. C.A. 118, 109237 p (1993).
 - Bonilla, S., Maria, M., De Elvira, C. A., Polo, D. L. M., 1990, *Analyst* 115 (3), 337-9, Ref. C.A. 112, 156853 x (1990).
 - Borrmester, B., Schiffner, R., 1967, *Deut. Textiltech.* 17 (5), 303-7, Ref. C.A. 67, 34086 f (1967).
 - Campanella, L., Mazzei, F., Tomassetti, M., Sbrilli, R., 1988, *Analyst* 113 (2), 325-8, Ref. C.A. 108, 160443 y (1988).
 - Campanella, L., Mazzei, F., Tomassetti, M., 1987, *Inquinamenta*, 29 (6), 44-6, Ref. C.A. 107, 183162 z (1987).
 - Chernova, R. K., Kulapina, E. G., Materova, E. A., 1989, *Zh. Anal. Khim.*, 44 (3), 408-12, Ref. C.A. 111, 136466 z (1989).
 - Clark, L. B., Rosen, R. T., Hartman, T. G., Alaimo, L. H., Louis, J. B., Hertz, C., Ho, C. T., Rosen, J. D., 1991, *Res. J. Water Pollut. Control Fed.* 63 (2), 104-13, Ref. C.A. 114, 214007 d (1991).
 - Cody, R. B., Bjarnason, A., Weil, D. A., 1990, *Oxford Ser.*, 316-39, Ref. C.A. 115, 137081 q (1991).
 - Cosovic, B., Vojvodic, V., 1987, *Mar. Chem.*, 22 (2-4), 363-73, Ref. C.A. 108, 100948 g (1988).
 - Danika, G., Branko, A., Bogomil, G., 1991, *Microchim Acta*, 1 (5-6), 311-15, Ref. 115, 84583 w (1991).
 - Deng, B., 1989, *Riyong Huaxue Gongye*, (4), 192-6, Ref. C.A. 112, 201136 d (1990).
 - Denkert, M., Hackzell, L., Schill, G., Sögren, E., 1981, *J. Chromatogr.*, 218, 31-43, Ref. C. A. 108, 100910 p (1988).

- Desbene, P. L., Desmazieres, B., Basselier, J. J., 1989, *J. Chromatogr.*, 465, 69-74.
- Dowle, C. J., Cooksey, B. G., Ottaway, J. M., Campbell, W. C., 1987, *Analyst*, 112 (9), 1299-1302.
- Eppert, G., Liebscher, G., 1978, *Z. Chem.*, 18 (5), 188-9, Ref. C. A. 89, 61357 f (1978).
- Escott, R. E. A., Brinkworth, S. J., Steedman, T. A., 1983, *J. Chromatogr.* 202, 655-661.
- Facino, R., Maffei, C. M., Minghetti, P., Moneti, G., Arlandini, E., Melis, S., 1989, *Biomed Environ. Mass Spectrom.*, 18 (9), 673-89, Ref. C. A. 112, 9022 x (1990).
- Fruhner, H., Lerche, K. H., Moeglich, M., 1986, *East DD*, 240, 265, Ref. C.A. 107, 168056 z (1987).
- Gao, J., Yu, F., 1991, *Fenxi Fisaxue*, 19 (12), 1395-7, Ref. C.A. 117, 221148 v (1992).
- Garrison, R. A., Phillippi, M. A., 1989, U. S. US 4.810.331, Ref. C.A. 110, 136478 e (1989).
- Gerike, P., Klotz, H., Kooijman, J. G. A., Matthigs, E., Waters, J., 1994, *Wat. Res.*, 28, 147-154.
- Gorenc, B., Gorenc, D., Keber, I., Pihlar, B., 1986, *Vestn. Slov. Kem. Drug*, 33 (1), 11-23, Ref. C. A. 105, 66083 x (1986).
- Gutierrez, M., Gago, N., Crespi, M., 1993, *Tenside Surfactants, Detergents*, 30 (1), 15-17, Ref. C.A. 118, 149851 r (1993).
- Hellmann, H., 1988, *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, 332 (5), 433-40, Ref. C.A. 110, 146865 x (1989).
- Hellmann, H., 1989, *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, 335 (3), 265-71, Ref. C.A. 112, 145241 v (1989).
- Hellmann, H., 1988, *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, 331 (8), 797-803, Ref. C.A. 109, 215675 d (1988).
- Hellmann, H., 1989, *Z. Wasser Abwasser Forsch*, 22 (3), 131-7, Ref. C.A. 111, 83768 r (1989).
- Hellmann, H., 1991, *Z. Wasser Abwasser Forsch*, 24 (4), 178, 180-7, Ref. C.A. 115,

- 214376 u (1991).
- Hellmann, H., 1991, *Tenside, Surfactants, Deterg.*, 28 (2), 111, Ref. C.A. 114, 234770 a (1991).
 - Hirai, Y., Tomokuni, K., 1985, *Anal. Chim. Acta*, 167, 409-12, Ref. C. A. 102, 172326 b (1985).
 - Hofman, Y. L., Angstadt, H. P., 1987, *Chromatographia*, 24, 666-70.
 - Holt, M. S., Mc Kerrel, E. H., Perry, J., Watkinson, R. J., 1986, *J. Chromatogr.*, 362, 419-24.
 - Ho, W. H., Lin., B. J., 1993, *J. Chin Chem. Soc.*, 40 (1), 29-32, Ref. C. A. 118, 219338 e (1993).
 - Hummel, D., 1962, *Analyse de Tensid.*
 - Ionescu, M., Angelescu, A., Ponoran, I., Badoiu, L., Gusatu, N., Anghel, D. F., 1985, *Rev. Chim.*, 36 (8), 747-50, Ref. C.A. 104, 20964 m (1986).
 - Iso, S., Nakamura, T., Uchihara, H., Ikeda, M., 1993, *Kankyo Kagaku*, 3 (2), 231-7, Ref. C.A. 119, 124664 q (1993).
 - Ivanov, V. N., Pravshin, Y. S., Stognushko, D. P., Shuster, Y. A., 1986, *Zavod. Lab.*, 52 (3), 12-3, Ref. C.A. 105, 8343 w (1986).
 - Ivanov, V. N., Pravshin, Y. S., 1985, *Zavod. Lab.*, 51 (5), 6-8, Ref. C.A. 103, 72880 e (1985).
 - Janeva, S., Jordanova, J., 1980, *Z. Gesamte Hyg. Ihre Grenzgeb*, 26 (5), 346-9, Ref. C.A. 95, 12446 z (1981).
 - Jarosz, M., Swietlow, A., 1988, *Microchem. J.*, 37 (3), 322-5, Ref. C.A. 110, 50314 r (1989).
 - Jennings, E. C., Mitchner, H., 1967, *J. Pharmaceutical Sciences*, 56, 1590-94.
 - Kadano, K., Kitagawa, Y., Kohno, T., 1987, *J. SCCJ*, 21 (1), 5-15, Ref. C.A. 107, 223032 r (1987).
 - Kalinichenko, K. P., 1987, *Gidrobiol*, 23 (5), 107-10, Ref. C.A. 108, 1657 e (1988).
 - Kanesato, M., Nakamuro, K., Nakato, O., Morikawa, Y., 1987, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64 (3), 434-8, Ref. C.A. 106, 178485 q (1987).

- Kasai, Y., Yamanaka, S., 1993, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP, 05, 273, 174, Ref. C.A. 121, 37207 r (1994).
- Khalil, M. M., Anghel, D. F., Luca, C., Anal. Lett., 19 (7-8), 807-24, Ref. C.A. 105, 116075 u (1986).
- Kloster, G., Schoester, M., Schwuger, M., 1993, Comun. J. Com. Esp. Deterg. 24, Ref. C.A. 119, 76643 u (1993).
- König, H., 1971, Z. Anal. Chem., 254, 337-45.
- König, H., 1970, Z. Anal. Chem., 251, 167-71.
- König, H., 1970, Z. Anal. Chem., 251, 351-68.
- Kravchenko, L. Kh., Sen, N. I., Trotsenko, Z. P., Fetisov, G. N., 1989, From Otkrytiya Izobret, 33, 206, Ref. C.A. 112, 58806 q (1990).
- Kuleshova, I. M., Manevich, Zh. I., 1984, From Otkrytiya Izobret 111, 149, Ref. C.A. 101, 9121 b (1984).
- Kunt, G., Bakoğlu, M., Çetin, G., Koyuncu, İ., Kocaoba, S., 1992, Endüstriyel Analiz Kimyası Lab. Deneyleri.
- Kuzina, Zh. I., Kuleshova, I. M., 1984, Madochn Prom-st, (8), 22-4, Ref. C.A. 102, 22912 a (1985).
- Lashkova, M. L., Napadailo, I. N., Rasoykheava, N. V., 1990, from Otkrytiya, Izobret (44), 209, Ref. C.A. 115, 21346 a (1991).
- Lengyel, J., Krtıl, J., 1986, J. Radional Nucl. Chem., 103 (1), 51-61, Ref. C.A. 104, 131993 q (1986).
- Leplinskii, Y. I., Kekisheva, N. V., 1990, Khim Prom-st, (6), 337-8, Ref. C.A. 113, 103086 p (1990).
- Leon, G. M. E., Merino, T. M. L., Santos, D. M. J., Polo-Diez, L. M., 1989, An. Quim. Ser. B, 85 (2), 135-9, Ref. C.A. 112, 137669 a (1990).
- Lin, J. T., Cornell, D. G., 1986, Anal. Chem., 58 (4), 830-3.
- Lin, S., Ji, F., Huang, Z., 1989, Fenxi Huaxue, 17 (11), 1018-21, Ref. C.A. 113, 45990 r (1990).
- Lin, S., Ji, F., Huang, Z., 1988, Huanjing Huaxue, 7 (5), 75-81, Ref. C.A. 110,

160074 v (1989).

- Longman, G. F., 1975, *The Analysis of Detergents and Detergents Products*.
- Lowy, D., Patrut, A., Anghel, F. D., Ovari, F., Walter, M., 1991, *Magy. Kem. Foly*, 97 (11), 460-5, Ref. C.A. 116 143100 g (1992).
- Luk'yanchikova, G. L., Dukkardt, L. N., 1989, *Farmatsiya*, 38 (6), 60-2, Ref. C.A., 112, 84310 t (1990).
- Maeda, H., Kawguchi, T., Yamauchi, Y., Ohmori, H., 1993, *Proc. Electrochem. Soc.*, 93-7, Ref. C.A. 121, 38066 f (1994).
- Marcomini, A., Giger, W., 1987, *J. Chromatogr.*, 403, 243-52.
- Marcomini, A., Stelluto, S., Pavoni, B., 1989, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 35 (4), 207-18, Ref. C.A. 112, 111242 f (1990).
- Martinez-Jimenez, P., Gallego, M., Valcarcel, M., 1988, *Anal. Chim Acta*, 215 (1-2), 233-40, Ref. C.A. 110, 195162 z (1989).
- Martinez, G. P., Camara, R. C., Polo, D. D., 1987, *J. Anal. At. Spectrom*, 2 (8), 809-11, Ref. C.A. 108, 36384 r (1988).
- Masadome, T., Ohura, H., Ishibashi, N., 1992, *Ariake Kogyo Koto Senmon Gakko Kiyu*, 28, 117-23, Ref. C.A. 117, 92654 g (1992).
- Matissek, R., Hicke, E., Baltés, W., 1980, *Fresenius'z Anal. Chem.*, 300 (5), 403-6, Ref. C.A. 93, 53758 c (1980).
- Matsuzaki, M., Ishii, K., Yoshimuro, H., Haohimoto, S., 1993, *J. SCCJ*, 27 (3), 494-7, Ref. C.A. 120, 307031 w (1994).
- Melnik, O.N., Pochinok, A. V., Tulyapa, F. M., 1987, *Khim Tekhnol. Vody*, 9 (3), 243-5, Ref. C.A. 107, 78861 d (1987).
- Meyer, R. C., 1980, *J. Pharmaceutical Sciences*, (69), 1148-50.
- Miura, Y., Suzuki, H., Koh, T., 1989, *Bunseki Kagaku*, 38 (2), T15-T20, ref. C.A. 110, 233650 s (1989).
- Miyata, H., Shimoishi, Y., 1986, *bunseki Kagaku*, 35 (1), 47-9, Ref. C.A. 104, 188722 e (1986).
- Mori, Y., Yamamoto, K., Taniuchi, Y., Nehira, S., Katuyama, K., Koyama, T., Tanaka, T., Sakamoto, T., 1990, *Wakayama-ken Eisei Kogoi Kenkyu Senta Nenpo*,

- 36, 85-9, Ref. C.A. 115, 15143 r (1991).
- Motomizu, S., Hazaki, Y., Oshima, M., Toei, K., 1987, *Anal. Sci.*, 3 (3), 265-9, Ref. C.A. 107, 161176 c (1987).
 - Motomizu, S., Oshima, M., Kuroda, T., 1988, *Analyst*, 113 (5), 747-53.
 - Motomizu, S., Kobayashi, M., 1992, *Anal. Chim. Acta*, 261 (1-2), 471-5, Ref. C.A. 117, 82700 z (1992).
 - Moore, B. L., Noertker, L. J., Hensley, C. A., 1983, *J. Chromatogr.*, 265, 121-25.
 - Murai, S., 1984, *Kenkyu Hokoku-Kanagawa-Kenkogyo Shikensho* (54), 65-6, Ref. C.A. 104, 70703 w (1986).
 - Murai, S., Mizunuma, T., Imagyo, T., 1991, *Kenkyu Hokoku-Kanagawa-Kenkogyo Shikensho* (62), 82-3, Ref. C.A. 116, 241347 n (1992).
 - Nakae, A., Tsuji, K., Yamanaka, M., 1981, *Anal. Chem.*, 53, 1818-21.
 - Nakae, A., Tsuji, K., Yamanaka, M., 1980, *Anal. Chem.*, 52, 2275-77.
 - Nakamura, E., Tsuyuzaki, N., Namiki, H., 1993, *Kogyo Yosui*, 421, 21-5, Ref. C.A. 120, 252835 d (1994).
 - Nakamura, E., Ishiwata, K., Namiki, H., 1990, *Bunseki Kagaku*, 39 (12), 845-7, Ref. C.A. 114, 108571 y (1991).
 - Noda, Y., Tatsumi, H., Shimado, N., Nishijima, M., Ishihara, K., Hotta, K., Inoue, T., Eguchi, T., 1991, *Nippon Kaimen Igakkai Zasshi*, 22 (1-2), 52-8, Ref. C.A. 116, 147238 f (1992).
 - Okazaki, T., Kataoka, H., Muroi, N., Makita, M., 1989, *Bunseki Kagaku*, 38(7), 312-15, Ref. C.A. 111, 156477 q (1989).
 - Orthgiess, E., Dobias, B., 1990, *Tensid, Surfactants, Detergents*, 27(4), 226-8, Ref. C. A. 114, 8568 j (1991).
 - Ortuna, J.A., Sanchez-Padreno, C., Torrecillas, M. C., 1990, *Quim. Anal.*, 9 (3), 255-68, Ref. C.A. 115, 258709 j (1991).
 - Oshima, M., Motomizu, S., Doi, H., 1992, *Analyst*, 117 (10), 1643-6.
 - Ott, K. H., Wagner-Redcker, W., Winkle, W., 1987, *Fett Wiss Technol*, 89 (5), 208-13, Ref. C.A. 107, 117364 r (1987).

- Parris, N., Linfield, W. N., Barford, R. A., 1977, *Anal. Chem.* (49), 2228-31.
- Parris, N., 1980, *J. Liq. Chromatogr.*, 3 (11), 1743-51.
- Perov, P. A., Markova, E. I., Ivanova, E. K., Germasheva, I. I., Barbalat, Y. A., 1988, *Zh. Anal. Khim.*, 43 (2), 261-4, Ref. C.A. 108, 215615 p (1988).
- Perov, P. A., Glukhova, L. Y., Germasheva, I. I., Rudoi, A. P., Shuldais, E. Y., 1989, *Zavod Lab.*, 55 (4), 3-6, Ref. C.A. 111, 159835 h (1989).
- Pietrzyk, D. Y., Kigas, R. G., Yuan, D., 1989, *J. Chromatogr. Sci.*, 27 (8), 485-90, Ref. C.A. 112, 111233 d (1990).
- Pilipenko, A.T., Kulichenko, S. A., Dolenko, S. A., 1990, *Khim. Tekhnol Vody*, 12 (7), 623, Ref. C.A. 114, 26192 m (1991).
- Pilipenko, A. T., Dolenko, S. A., Kulichenko, S. A., Rybchuk, A., Bolelyi, V. F., 1990, *From Otkrytiya Izobret.* (38), 176, Ref. C.A. 114, 166802 k (1991).
- Pilipenko, A. T., Kulichenko, S. A., Dolenko, S. A., 1990, *From Otkrytiya Izobret.* (15), 215, Ref. C.A. 113, 70437 y (1990).
- Pilipenko, A. T., Savranskii, L. I., Kulichenko, S. A., 1987, *Zh. Anal. Khim.*, 42(8), 1493-501, Ref. C.A. 108, 40104 s (1988).
- Pilipenko, A. T., Kulichenko, S. A., Maksimyuk, E. G., 1990, *From Otkrytiya Izobret.* (18), 205, Ref. C.A. 113, 125838 n (1990).
- Pilipenko, A. T., Sheychenko, T. L., Vokova, A. I., 1986, *Ukr. Khim. Zh.*, 52 (2), 163-7, Ref. C.A. 105, 14594 u (1986).
- Pressouyre, B., 1989, *Analysis*, 17 (6), 346-54, Ref. C.A. 111, 197302 q (1989).
- Pyatkova, V. E., Petrova, A. V., 1975, *Tekst. Prom-st.* (4), 59-60, Ref. C.A. 83, 81019 b (1975).
- Qian, Y., Hu, Z., 1985, *Fenxi Huaxue*, 13 (5), 383-5, Ref. C.A. 103, 125369 d (1985).
- Qian, Y., Hu, Z., 1987, *Huanjing Huaxue*, 6 (2), 65-8, Ref. C.A. 107, 102305 y (1987).
- Qian, Y., Wang, J., Hu, Z., 1987, *Fenxi Huaxue*, 15 (2), 97-100, Ref. C.A. 107, 16118 q (1987).

- Rasanen, J., 1990, Eur. Pat. Appl. EP, 382, 908, Ref. C.A. 114, 16924 n (1988).
- Rivera, J., Fraisse, D., 1987, Fresenius'z Anal. Chem., 577-82, Ref. C.A. 108, 81646 p (1988).
- Rivera, J., Ventura, F., Caixach, J., Romero, J., Fraisse, D., 1990, Org. Micropollut. Aqust. Environ., Proc. Eur. Symp. 6th, 344-9, Ref. C.A. 116, 158422 n (1992).
- Rivera, J., Caixach, J., Fiqueras, A., Fraisse, D., Ventura, F., 1987, Biomed, Environ. Mass Spectrom, 16 (1-12), 403-8, Ref. C.A. 110, 44611 u (1989).
- Rubio, B. S., Polo, D., Mario, L., Rodriguez, G. V., Gomez, R. M., 1988, An. Quim. Ser. B, 84 (3), 361-5, Ref. C.A. 110, 160109 k (1989).
- Rychkova, V. I., Biryukova, A. A., 1989, From Otkrytiya Izobret (11), 175, Ref. C.A. 110, 236922 t (1989).
- Safrina, L. N., Ivanova, N. V., 1989, Khim. Volokna, (1), 58, Ref. C.A. 111, 8794 t, (1989).
- Sakamoto, T., 1990, Jpn. J. Toxicol, 3 (3), 223-30, Ref. C.A. 114, 170622 u (1991).
- Saito, T., Shigeru, H., Yukio, M., Kazuyoshi, H., 1984, Mizu Suhori Gijutsu, 26 (7), 469-73, Ref. C.A. 102, 66958 z (1985).
- Sawamoto, H., Gamoh, K., 1991, Anal. Sci., 7, 1707-9, Ref. C.A. 116, 227373 m (1992).
- Scarlett, M. J., Fisher, J. A., Zhang, H., Ronan, M., 1994, Wat. Res., 28, 2109-16.
- Schwartz, A. W., Perny, J. W., Kazuyoshi, H., 1951, Surface Active Agents.
- Schramm, L. L., Smith, R. G., Stone, J. A., 1984, Colloids Surf., 11 (3-4), 247-63, Ref. C.A. 102, 27897 j (1985).
- Schoester, M., Kloster, G., 1991, Vom Wasser, 77, 13-20, Ref. C.A. 116, 237805 t (1992).
- Schoester, M., Kloster, G., 1993, Fresenius J. Anal. Chem., 345 (12), 767-72, Ref. C.A. 119, 119991 q (1993).
- Schroeder, H. F., 1993, J. Chromatogr., 643 (1-2), 145-61.
- Schroeder, H. F., 1991, Water Sci. Technol., 23 (1-3), 339-47, Ref. C.A. 115, 15116 j (1991).

- Schroeder, H. F., 1992, Vom Wasser, 79, 205-8, Ref. C.A. 118, 197631 r (1993).
- Scuaris, J. M., Kalabokas, P., 1993, Anal. Chim. Acta, 281 (2), 341-6, Ref. C.A. 119, 204489 b (1993).
- Shen, Y., Gong, H., 1991, Fenxi Huaxue, 19 (6), 680-3, Ref. C.A. 115, 282495 q (1991).
- Shty, S.N., Sumina, E. G., Chernova, R. K., Lemeshkina, N. V., 1985, Zh. Anal. Khim., 40 (5), 907-10, Ref. C.A. 103, 75985 d (1985).
- Simms, J. R., Keough, T., Ward, S. R., Moore, B. L., Bandurnaga, 1988, Anal. Chem., 60 (23), 2613-20.
- Sokolova, I. S., Geonqievskii, V. V., 1984, Aktual. Probl. Okeanol, M., 116-8, Ref. C.A. 104, 110268 y (1986).
- Stephanou, E., 1986, Comn. Eur. Communities, 155-61, Ref. C.A. 106, 38103 f (1987).
- Takano, S., Kuzukawa, M., 1989, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP, 0178, 135, Ref. C.A. 111, 176792 j (1989).
- Tananaiko, M. M., Vysotskaya, T. I., 1984, Zavod. Lab., 50 (12), 3-4, Ref. C.A. 102, 115540 t (1985).
- Tanaka, H., Kobayashi, K., Numata, H., 1984, Suishitsu Odaku Kenkyu, 7 (5), 294-300, Ref. C.A. 102, 50605 w (1985).
- Taylor, P. W., Nickless, G., 1979, J. Chromatogr., 178, 259-69.
- Tomai, I., Zutic, V., Suctlicic, V., 1992, Kem. Ind., 41 (7), 257-64, Ref. C.A. 117, 177945 x (1992).
- Toropava, V., Mouchan, N. I., Polyakov, Y. N., 1988, Izv. Vysoh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol., 31 (7), 37-40, Ref. C.A. 109, 233798 a (1988).
- Trehyl, M. L., Gledhill, W. E., Orthy, R. G., 1990, Anal. Chem., 62, 2581-6.
- Vasilchuk, T. A., Pilipenko, A. T., Volkova, A. I., 1985, Nkr. Khim, Zh, 51 (3), 278-83, Ref. C.A. 103, 27369 j (1985).
- Ventura, F., Caixach, J., Romero, J., Espadalar, I., Rivera, J., 1992, Water Sci. Technol., 25, 257-64, Ref. C.A. 118, 153955 v (1993).

- Voloshchenko, O. I., Golenkova, I. G., 1986, *Gig. Sanit*, (2), 68-9, Ref. C.A. 104, 103677 (1986).
- Yamamoto, K., Motomizu, S., 1987, *Bunseki Kagaku*, 36 (5), 335-8, Ref. C.A. 107, 102313 (1987).
- Yamamoto, K., Motomizu, S., 1987, *Analyst*, 112 (10), 1405-8.
- Zhang, P., You, L., 1992, *Riyong Huaxue Gongye*, (1), 42-6, Ref. C.A. 118, 24122 x (1993).
- Zhebentyaev, A., Talut, I. E., 1989, *Gig. Sanit*, (5), 56-7, Ref. C.A. 112, 30085 e (1990).
- Zhov, J., Wang, J., Zhang, W., 1986, *Huanjing Huaxue*, 5 (4), 58-62, Ref. C.A. 106, 242297 x (1987).
- Zhov, C., Bahr, A., Schwedt, G., 1990, *Analytica Chimica Acta*, 236, 273-80.

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Yeri : İstanbul
Doğum Tarihi : 12.07.1972
İlköğrenim : Emin Ali Yaşin, 1978 - 1983
Orta Öğrenimi : Çapa Ortaokulu, 1983 - 1986
Lise Öğrenimi : Şehremini Lisesi, 1986 - 1989
Yüksek Öğrenim : Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, 1990 - 1994
Yüksek Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya 1994 -