

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİSELLİ ORTAMLARDA
Cu(II) ÜÇLÜ KOMPLEKSİ SENTEZİ

Senem ÇOLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN

Prof. Dr. Sölin TAŞCIOĞLU

İSTANBUL 2009

T. C.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİSELLİ ORTAMLARDA
Cu(II) ÜÇLÜ KOMPLEKSİ SENTEZİ**

Senem ÇOLAK

(141100220020049)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN

Prof. Dr. Sölin TAŞCIOĞLU

İSTANBUL 2009

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde, Kimya Ana Bilim Dalı-Anorganik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmamın yönetimini kabul eden ve bu zaman içerisinde aktarmış olduğu birikimler, gerek tez gerek tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Slin TAŞCIOĞLU'na ve bu tezin denel çalışmalarındaki yardımlarından ve gösterdiği ilgiden dolayı Yrd. Doç. Dr. Esra Hacer KAKI'ya ve ayrıca,

Tüm eēitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük desteklerinden dolayı annem, babam, dayım ve kardeşime;

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Mayıs,2009

Senem ÇOLAK

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
SEMBOLLER.....	VIII
KISALTMALAR	IX
ŞEKİLLER.....	X
TABLolar.....	XI
BÖLÜM I.GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
I.1. GİRİŞ.....	1
I.2. AMAÇ.....	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	2
II.1 GENEL BİLGİLER	2
II.1.1 Misel Yapısı ve Oluşumları.....	2
II.1.1.1 Ara Yüzey ve Yüzey Gerilimi	2
II.1.1.2 Yüzey Aktif Maddelerin Genel Özellikleri.....	3
II.1.1.3 Yüzey Aktif Maddelerin Yapısal Özellikleri.....	4
II.1.1.4 Elektriksel Çift Tabaka.....	5
II.1.1.5 Elektriksel Çift Tabaka ve Misellerin Yapısı.....	6
II.1.1.6 Miseller ve Oluşumları.....	8
II.1.1.7 Misellerin Gelişme ve Parçalanma Hızı.....	10
II.1.1.8 Yüzey Aktif Madde ve Misel Sistemleri.....	10
II.1.1.9 Kümeleşme Şekilleri.....	11
II.1.1.10 Misel Çeşitleri.....	12
II.1.2. Substrat Çözünürlüğü.....	14
II.1.2.1 Miseldeki Çözünürlük Yerleri.....	15
II.1.3 Yüzey Aktif Madde ve Misel Sistemlerinin Kullanımı Alanları.....	16

II.1.4 Kullanılan Spektroskopik Yöntemler.....	16
II.1.4.1. Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi.....	16
II.1.4.2 Kırmızı Ötesi Spektroskopi (IR).....	18
II.1.5 Yüzey Gerilimi Tayin Yöntemleri.....	18
II.1.5.1 Statik Yüzey Gerilimi.....	18
II.1.5.2 Dinamik Yüzey Gerilimi.....	20
II.1.6 Yapı Aydınlatmada Kullanılan Yöntemler.....	21
BÖLÜM III.ÇALIŞMALAR.....	24
III.1 ARAŞTIRMA ARAÇLARI.....	24
III.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
III.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	28
III.2 DENEYSEL ÇALIŞMA.....	29
III.2.1 Kritik Misel Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	29
III.2.1.1 Çözeltilerin Hazırlanması.....	29
III.2.1.2 KMK Hesaplanması.....	29
III.2.2 Çalışmada Kullanılan Maddelerin Grafikleri.....	35
III.2.3 Kompleks Oluşumları İçin Geçerli Molar Oranlarının Hesabı	39
III.2.4 Ortamda En Etkin YAM'nin Belirlenmesi.....	46
III.2.5 Ortamın pH Etkisinin İncelenmesi.....	49
III.2.6 Kullanılan İki Metal İyonunun Aynı Ortamdan Tayini.....	50
III.2.7 Diğer Metal İyonları Yanında Cu(II) ve Mo(VI).....	52
III.2.8 Çöktürme.....	55
BÖLÜM IV. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	58
BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR.....	63
EKLER.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	72

ÖZET

MİSELLİ ORTAMLARDA Cu(II) ve Mo(VI) ÜÇLÜ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Bu çalışmada; anyonik, katyonik ve noniyonik özellikli yüzey aktif maddelerle oluşturulan miselli ortamlarda ve farklı iki pH'da çalışılarak Cu^{2+} ve Mo^{6+} iyonlarının Gallik Asit ve Salisilik Asit ile üçlü kompleks oluşturabilme yeteneklerine miselli ortamın etkisi spektrofotometrik olarak incelendi.

Öncelikle YAM'lerin kritik misel konsantrasyonları hesaplanarak, kompleks oluşumları için uygun madde ve tayin edilebilir en düşük Bakır ve Molibden konsantrasyonları belirlendi. Çözelti pH 'ının etkisi incelendi.

Sonuç olarak $\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$ üçlü kompleksi oluşumunda her iki pH'da da anyonik karakterli *Sodyumdodesilsülfat(SDS)* daha etkin olduğu görüldü. $\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$ üçlü kompleksi oluşumunda ise pH=4.5'de anyonik karakterli *Sodyumdodesilsülfat(SDS)* etkin iken pH=6'da katyonik karakterli *Setiltrimetilamonyumbromür'ün(CTAB)* daha etkin olduğu görüldü.

ABSTRACT

DETERMINATION Cu(II) AND Mo(VI) TERNARY COMPLEX IN MICELLER MEDIA

In this study, by studying in two different pH in micellar media that has been formulated by anionic, cationic and nonionic surfactants, the effect of micellar media on ternary complex formulation ability of Cu^{2+} and Mo^{6+} ions with Gallic Acid(GA) and Salisilik Acid(SA) has been spectrofotometricly determined.

First, critical micelle concentrations of surfactants have been calculated, then suitable ligand and minimum Copper and Molibden ion concentrations for complex formulation in our micellar media have been determined.

As a result, it has been observed that anionic *sodyumdodecylsulfate*(SDS) was more effective on Cu^{2+} +GA+SA ternary complex formulation at both of the pH values. Anionic *sodyumdodecylsulfate*(SDS) was more effective at pH=4.5 while cationic *N-cetyl-N-N-N-trimethyl-ammoniumbromid*(CTAB) is more effective at pH=6 for Mo^{6+} +GA+SA ternary complex formulation.

SEMBOLLER

γ :Yüzey Gerilimi

K_s : Substratın Misel Oluşturduğu Reaksiyon Sabiti

KISALTMALAR

KMK : Kritik Misel Konsantrasyonu

CTAB :Setiltrimetilamonyumbromür

SDS : Sodyum Dodesil Sülfat

TX-100 : Triton-X 100

Cu²⁺ : Bakır(II) asetatmonohidrat

Mo⁶⁺ : Amonyum heptamolibdattetrahidrat

YAM : Yüzey Aktif Madde

GA : Gallik Asit

SA : Salisilik asit

ŞEKİLLER

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1: Misel Yapısı.....	4
Şekil II.2: Elektriksel Çift Tabaka.....	5
Şekil II.3: Elektriksel Çift Tabaka ve Misel Yapısı.....	7
Şekil II.4 : Tipik iyonik misel sistemi.....	8
Şekil II.5: Kümeleşme Şekillerine Göre Miseller.....	12
Şekil II.6: Normal Misellerin Gösterimi.....	13
Şekil II.7: Reverse Misellerin Gösterimi.....	14
Şekil II.8: Halka Yöntem ile Yüzey Gerilimi Tayini.....	19
Şekil II.9: Levha Yöntemi ile Yüzey Gerilimi Tayini.....	19
Şekil II.10: Damla Hacim Yöntemi ile Yüzey Gerilimi Tayini.....	21
Şekil II.11: Sürekli Değişim Eğrisi.....	22
Şekil III.1 Çalışmada Kullanılan Maddelerin Grafikleri.....	35
Şekil III.2 Kompleks Oluşumları İçin Geçerli Molar Oranlarının Hesaplanması....	40
Şekil III.3 PH=4.5'de Cu^{2+} Kompleksi için YAM Karşılaştırması.....	47
Şekil III.4 pH=6'da Cu^{2+} Kompleksi için YAM Karşılaştırması	47
Şekil III.5 pH=4.5'da Mo^{6+} Kompleksi için YAM Karşılaştırması	48
Şekil III.6 pH=6'da Mo^{6+} Kompleksi için YAM Karşılaştırması	48
Şekil III.7 Cu(II) için pH=4.5 ve pH=6 Karşılaştırması	49
Şekil III.8 Mo(VI) için pH=4.5 ve pH=6 Karşılaştırması Şematik Gösterimi	49
Şekil III.9 Çalışmada Kullanılan İki Metal İyonunun Aynı Ortamdan Tayini.....	50
Şekil III.10 pH=4.5 YAM'ler Varlığında ve Farklı Metal İyonları Yanında Cu(II) Tayini.....	53
Şekil III.11 pH=6'da YAM'ler Varlığında ve Farklı Metal İyonları Yanında Cu^{2+} Tayini.....	53
Şekil III.12 pH=4.5 YAM'ler Varlığında ve Farklı Metal İyonları Yanında Mo^{6+} Tayini.....	54
Şekil III.13 pH=6 YAM'ler Varlığında ve Farklı Metal İyonları Yanında Mo^{6+} Tayini.....	54

Şekil III.14 Çöktürme.....	55
-----------------------------------	----

TABLÖLAR

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo II.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	11
Tablo III.1 CTAB için Yüzey Gerilim Değerleri.....	30
Tablo III.2 SDS için Yüzey Gerilim Değerleri.....	31
Tablo III.3 TX-100 için Yüzey Gerilim Değerleri.....	33

BÖLÜM I.

GİRİŞ ve AMAÇ

I.1 GİRİŞ

Anorganik kimyada karşılaşılabilecek problemlerin üstesinden gelebilmek için birçok tür çözücü sisteminin kullanımına başvurulmuştur.

Belli bir konsantrasyonun üzerinde yüzey aktif madde(YAM) molekülleri *misel* adı verilen kolloidal kümeleri oluştururlar. Miseller polidisperstirler. Merkezinin çapı yaklaşık olarak amfifilin açık zincir uzunluğu kadardır. Miseller küçük hacimlerine reaktanları konsantre edebilir ve substratları/ara ürünleri/ürünleri daha kararlı kılabilirler. Misel içinde çözündürülmüş maddeler polarite ve akışkanlık bakımından çözücü kalitesinden çok farklı bir mikro çevreye sahip olurlar. Dielektrik sabiti miselin iç fazında kütle fazındakinden oldukça düşüktür. Bu nedenle çözünen maddelerin çözünürlük, asitlik sabiti, denge sabiti, fotofiziksel özellikleri, reaksiyon hızları, stereokimyası gibi özelliklerinde önemli değişiklikler oluşur. Miselli ortam çalışmalarının, çok sayıda araştırmada, reaksiyon hızını $5-10^6$ kez artırdığı belirtilmektedir. Hız artışındaki ana faktör reaktanların hidrofobik/hidrofilik ve elektrostatik etkileşimlerle küçük bir hacimde konsantre edilmeleridir.

I.2 AMAÇ

Anyonik, katyonik ve non-iyonik miselli ortamlarda Cu(II) ve Mo(VI) bileşiklerinin üçlü karma ligand oluşum koşullarının incelenmesidir.

BÖLÜM II.

GENEL BİLGİLER

II.1 GENEL BİLGİLER

II.1.1 Misel Yapısı ve Oluşumları

II.1.1.1 Ara Yüzey ve Yüzey Gerilimi

Faz sınırı ya da arayüzey, herhangi iki faz arasındaki temas alanıdır. Bu geçiş bölgesi oldukça incedir($\text{\AA}$) Fakat sistemlerin, özellikle kolloidal sistemlerin dayanışmalarını ve fiziksel özelliklerini saptamada önemli rol oynarlar. Herhangi bir heterojen sistemde arayüzeyler sistemin bütününe karakterlerini yansıtır. Örneğin adezyon olayı emülsiyonlaşma, ıslatma, yayılma, köpükleme, deterjan etkisi vs iki faz arasındaki ara yüzlerde oluşan olaylara bağlı olarak oluşur. Üç ya da daha fazla sayıda faz birbirleriyle temas etmekte iseler aralarındaki sınır bir arayüzey değildir. Fazların ortak noktalarının geometrik yeri yalnızca bir çizgi oluşturur. Ara yüzeyler katı, sıvı, gaz çiftleri arasında oluşan beş farklı faz çifti arasında oluşabilir. İncelemelerde üç temel olay göz önüne alınır:

1) Bir fazdan diğerine geçiş sınır kalınlığı bir iki molekül büyüklüğünden fazla olmadığı halde oda sıcaklığında moleküllerin faz sınırında geçişleri çok fazladır.

2) Ara yüzeyde her fazın birim alanının teması ile oluşan arayüzeyin her bir alanı ile bağlı olan belirli bir miktar serbest enerji vardır; cm^2 başına erg olarak tanımlanan (erg/cm^2) bu enerjiye arayüzey enerjisi denir. Bu enerji din/cm değerindeki arayüzey gerilimine eşdeğerdir. Yüzey gerilim terimi sıvı, gaz arayüzey durumunda kullanılır ve kendi buharı ile dengede olan bir yüzeydeki gerilimi tanımlar. Bir sıvı yüzeydeki yönelmeler moleküller arası kuvvetlere bağlı olduğundan yüzey gerilim atomlar ve moleküller arasında ki çekme kuvvetlerinin yüzeyindeki geometrik dengesizliğinin ve asimetrisinin bir sonucudur. Düşük arayüzey gerilimi fazlar arasındaki güçlü adezyon (yapışma) ile bağlantılı olduğundan düşük değerli bir arayüzey enerjisi nispeten kolay oluşan ve birbirinden

pek kolay ayrılmayacak bir faz çiftini karakterize eder arayüzey gerilim yüksek ise fazlar arasında zayıf bir adezyon vardır. Örneğin su ile temiz bir cam arasında arayüzey gerilimi düşüktür. Su camdan silinmedikçe ya da buharlaştırılmadıkça ayrılmaz. Oysa cıva ile temiz cam arasındaki arayüzey gerilimi yüksek adezyon ise zayıf olduğundan cıva yuvarlanarak ayrılır. Aynı şekilde su ile hava arasında yüzey gerilim yüksek olduğundan köpük oluşumu olmaz. Ancak seyreltik bir sabun çözeltisi ile hava arasında nispeten düşük bir yüzey gerilim olduğundan köpük şeklinde geniş bir arayüzey oluşabilmektedir.

3) Bir faz diğerine göre yüklüdür. Yani fazlar arasında bir elektriksel potansiyel farkı vardır. Fazlardan birinin çok ince dağıldığı çok geniş bir arayüzey alanını oluşturduğu süspansiyon ve emülsiyonlarda bu durum en çok görülür. Elektroforez yani yüklü taneciklerin elektrik akımında zıt yüklü elektroda göçü örneğin kauçuğun anodik birikmesi özellikle biyolojik sistemlerin incelenmesinde kullanılmaktadır.[1]

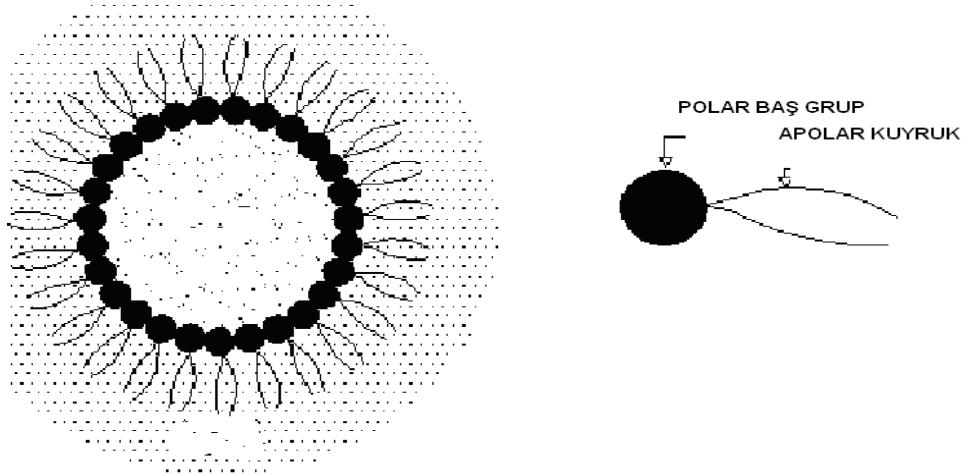
II.1.1.2 Yüzey Aktif Maddelerin Genel Özellikleri

Bazı çözünen maddeler çok düşük konsantrasyonlarda bile olsalar çözücülerinin yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde değiştirirler, çoğunlukla düşürürler. Çözündükleri ortamın yüzey veya ara yüzey gerilimini düşüren maddelere yüzey aktif madde (YAM) denir.

YAM moleküllerinin uzunluğu genişliğinden fazladır. Doğrusal yapıdaki moleküllerin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir radikal, diğer tarafında ise uygun olmayan bir radikal vardır. Genel olarak, zayıf değerlik kuvvetleri ile karakterize olan hidrofobik yapıda bir hidrokarbon grubu iken, diğer uç güçlü değerlik kuvvetler olan hidrofilik bir yapıdır. Liyofil (sıvı-sever), Liyofob (sıvı-iten, sıvı-sevmez) ve Lipofil (yağ-seven) terimleri bir yüzeyin veya fonksiyonel bir grubun, ıslanma veya solvatize olma eğilimini tanımlama da kullanılır. Liyofil yüzeyler liyofob yapılabilir. YAM'ın molekülleri hem hidrofıl hem de lipofil gruplar içerdiğinden, ara yüzeyler üzerinde etkileri büyüktür. Kısa zincirli yağ asitleri ve alkoller gibi maddeler hem suda parafin hidrokarbonlar gibi yağlarda çözünürler. Molekülün hidrokarbon kısmı, yağda çözünmesini sağlar. (-COOH) ve (-OH) gruplarının da, polar olmayan kısa hidrokarbon zincirini sulu çözeltiye birlikte

ekebilmeye yetecek kadar suya ilgisi vardır. Bu moleküller, su-hava veya su-yağ ara yüzeylerinde yer aldıkları zaman, hidrofil u su fazına doğru yönelerek lipofil hidrokarbon zincirinin buhar veya yağ fazında kalmasını sağlar. Yukarıda da bahsedildiği gibi, böyle maddelerin yüzey ya da ara yüzeyde yönlenmiş bir ya da birkaç molekülü tabaka(ya da tek tabaka) biçimindeki güçlü adsorbsiyonuna yüzey aktiflik denir. Yüzey aktivitesi, bir yüzeyin ya da ara yüzeyin son hali adsorblanma yönündeki bir eğilimle, moleküllerin termal hareketleri nedeniyle oluşan karışma arasındaki dengeye varışı gösterdiğinden dinamik bir olaydır.

Sabun, bilinen en eski yüzey aktif maddedir. Yüzey aktivitesi en ayrıntılı olarak sulu sistemlerde incelenmiştir. Bu nedenle en çok bilinen YAM'ler suda  z nenlerdir. Buna karşılık yüzey aktivitesi susuz sistemlerde de görünen bir özelliktir.



şekil II.1: Misel Yapısı

YAM'ler polar baş grubun yapısına göre farklı kategorilere ayrılabilirler. İlerleyen bölümlerde ayrıntılı bilgiye yer verilecektir.[1,2]

II.1.1.3 Yüzey Aktif Maddelerin Yapısal  zellikleri

Araştırmalarda binlerce tür YAM karışımları hazırlanmaktadır. Bu karışımlar 35 farklı ana grubun yer almasıyla yüzlerce farklı maddeden oluşmaktadır.

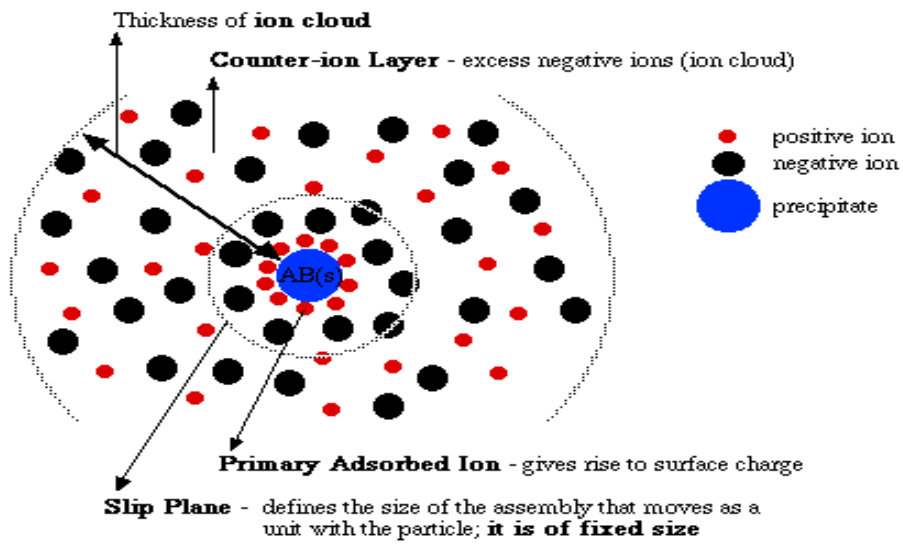
YAM'lerin karakteristik yapısı ve yüzey aktiflikleri belirli prensiplere bağlıdır;

*YAM bir veya daha fazla lipofilik ve hidrofilik gruptan oluşur.

*Bir YAM'nin yüzey aktivitesi lipofilik ve hidrofilik gruplar arasındaki bağın yapısına ve grupların konumuna bağlıdır.

*Hidrofobik gruplar elektrik yükü içerebilirler ve polar yapıları yüksüz hale getirebilirler. Lipofilik grup tamamen alifatik, alifatik-aromatik ve aromatik yapılardan oluşabilir.[2]

II.1.1.4 Elektriksel Çift Tabaka Hakkında Genel Bilgi



Şekil II.2: Elektriksel Çift Tabaka

Coulomb Kanunu'na göre mineral yüzey ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Böylece çözelti içerisindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyinde artar, bazılarınınki azalır. Bu zıt yüklü iyonlar difüz iyon bulutundaki kil minerallerinin çevresinde toplanırlar. Minerallerin yüzeyinin zıt yüklü iyonların difüz tabakası ile kaplanması sonucu meydana gelen tabakaya *elektriksel çift tabaka* (*Electrical Double Layer*) adı verilir. Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözelti ile temasta olan koloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir.

Elektriksel çift tabaka teorisine göre, negatif yüklü partiküllerin etrafında iki ayrı bölge bulunur, Bunlardan biri Stern Layer olarak bilinir ve partikül yüzeyine çok yakın bir şekilde sınırlanmış yüksek konsantrasyonda zıt (pozitif) iyonlardan oluşur. Diğeri ise Gouy-Chapman bölgesi olarak bilinir Stern Layer's göre daha az potansiyele sahiptir.

Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması,potansiyel tayin edilen iyonlar dolayısı ile meydana gelmektedir.Yüzeyle zıt işaretli iyonlar yüzey yakınında toplanarak yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır.Yüzey yakınında,yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) adı verilir.

Dengeleyici iyonların yüzey civarında artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir.Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzeyi potansiyeli (ψ_0) yüzeyden uzaklaştıkça azalır.Kimyasal dengeye erişildiğinde,katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır.Yani mineral yüzeyi potansiyeli (ψ_0) sıfıra inecektir.

Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidrasyon kütlelerinin müsaade edeceği kadar yaklaşabilir.Yüzeye komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem,Stern düzlemi olarak tanımlanır.

Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar. Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olup buna yaygın olarak Gouy tabakası denilmekle beraber Difüz Gouy-Chapman veya Shear tabakası da denilmektedir. Gouy tabakasında potansiyel azalma doğrusal değildir.Daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir._

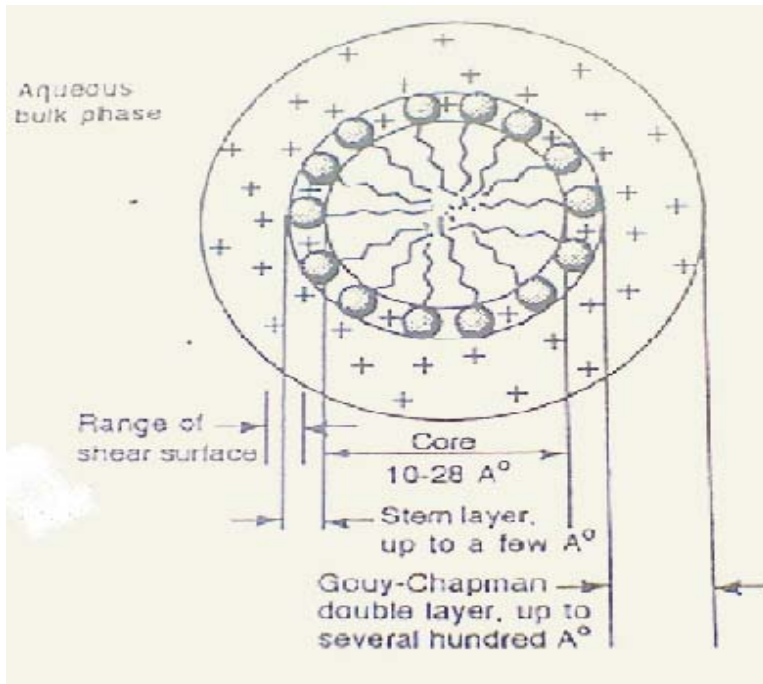
Çoğu zaman iyonlar kolloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri ile adsorplanırlar.Bu ilk adsorpsiyon tabakası yüzeyde bir yüzey yükünün ya da yüzey potansiyelinin oluşmasını sağlar.Oluşan bu yüzey yükü:

- Birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına

- Dengeleyici iyonların kolloidal tanecik tarafından çekilmesine neden olabilir.

Böylece kolloidal tanecikten belli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu çözeltinin iç kısımlarına doğru genişler. Kolloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın ya da iyon bulutunun kalınlığı, adsorplanan iyonun çözelti konsantrasyonuna ve değerliğine bağlı olarak değişebilir. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun koloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça ,dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır. İyon konsantrasyonunun azalması (örneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. İyonların konsantrasyonundaki değerliklerindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar **çift tabaka sıkışması** olarak tanımlanır. [3,4]

II.1.1.5 Elektriksel Çift Tabaka ve Misellerin Yapısı



Şekil II.3: Elektriksel Çift Tabaka ve Misel Yapısı

Su gibi polar çözücülerde monomerler misel oluşturmak için toplanırlar. Bunu yaparken hidrokarbon zinciri miselin çekirdeğinde bir araya gelerek sıkışır. Ayrıca

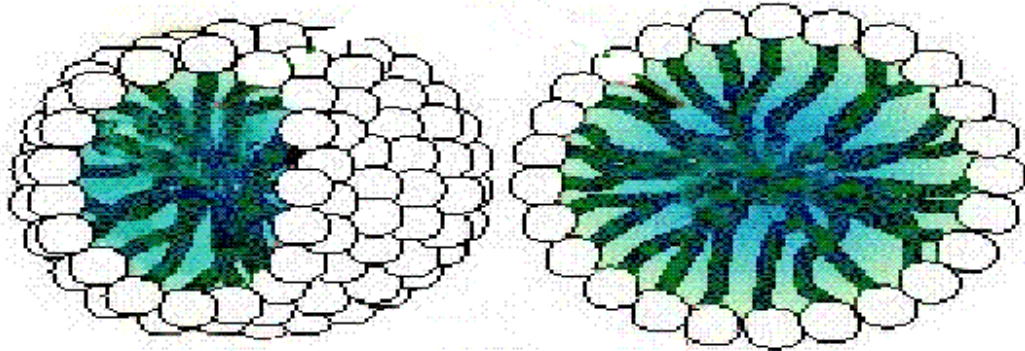
baştaki polar grup, dışarıdaki polar hacimli çözeltiliye doğru çıkıntı oluşturur ve misel su yüzeyinde bir yer oluşturur (Stern Tabakası). Böylece hidrofobik zincir sudan korunmuş olur.

Misellerin elektrik yükü, zıt iyonları çevreleyen elektrikli çift tabaka ile nötralize edilir. İlk tabakaya Stern Tabakası denir ve yüzeye çok yakındır. Bu tabakada zıt iyonlar çok güçlü bir şekilde absorblanır ki ısısal hiç bir değişme olmaz ve kolloidal misellerle beraber elektrik alanı içine göç ederler.

En yaygın kabul edilen modele göre; YAM molekülünün baştaki grubu bu tabakaya yerleşir. İyonlar termal hareketlerinin bir sonucu olarak hacmi artan bir çözeltiliye doğru yayılırlar. Çift tabakalardan diğeri ise diffuze olmuş(yayılmış) Gouy-Chapman tabakasıdır.

KMK konsantrasyonlarına yakın değerlerde küçük ve küreseldirler. YAM'nin konsantrasyonu arttıkça miseller büyürler ve belirli bir konsantrasyondan sonra boşlukta uzanırlar. Rodlike şekline dönüşürler.[5,6]

II.1.1.6 Miseller ve Oluşumları



Şekil II.4 : Tipik iyonik misel sistemi

Belirli bir konsantrasyonun üzerinde YAM molekülleri kümeleşerek *misel* adı verilen polar ve polar olmayan kısımlarını içeren, yüzey molekülleri tarafından oluşturulan dinamik yani hareketli kolloidal kümeleri oluştururlar. Tüm kimyasal sistemlerin minimum serbest enerjili hale geçme eğilimleri vardır ve yalın

moleküllerin kümeleşip misel oluşturmaları serbest enerjide bir azalmaya neden olur. Bu nedenle YAM 'ler misel oluşturma eğilimindedir.

Misel moleküllerinde hidrofilik ve hidrofobik bölgeler vardır. Uzun hidrokarbon zincirine sahiptirler. Amfifiller; iyonik (anyonik ya da katyonik), zwitter-iyonik (artı ve eksi yük bir arada içeren) ya da noniyonik olabilirler.

Sulu çözeltilerde amfifil molekülleri ortamda tek bir faz olarak bulunur ve bu çözeltilerin ideal fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Amfifil konsantrasyonu artıkça, bu özellikler kademe kademe ideallikten sapmaktadır ve monomerlerin kümeleşerek miselleri oluşturduğu konsantrasyonda ani bir değişiklik gözlenmektedir. YAM moleküllerinin kümeleşerek misel haline dönüştükleri YAM konsantrasyonuna kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir. YAM kritik misel konsantrasyonunun altında veya üstünde dikkat çekici şekilde değişen fizikokimyasal özelliklere sahiptir.

KMK değeri neredeyse tüm petrol endüstrisindeki YAM uygulamaları ve daha birçok kimyasal madde oluşumları için önemlidir.

KMK değeri, moleküldeki lipofilik kütlenin artışı, düşük sıcaklık, ortama elektrolit eklenmesi gibi ya da genel bir anlatımla sıcaklık, zıt iyonların yapısı, tuzun veya organik katkıların ortamda yer alması gibi bir çok değişkenden etkilenir. Bu durumlar için amfifillerin karakteristik KMK konsantrasyonları vardır.

Yaygın olarak kullanılan KMK hesaplama yöntemleri şunlardır:[5-14]

UV/VIS

IR Spektroskopisi

Floresans

Nükleer manyetik Rezonans Spektroskopisi

Kalorimetri

Yüzey Gerilimi

Voltametri

II.1.1.7 Misellerin Gelişme ve Parçalanma Hızı

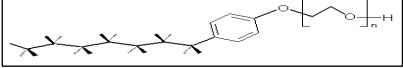
Misellerin oluştuktan sonra aynı şekilde kalmayacağı ve parçalanabilir oldukları düşünülmüştür. Dodesilpridinyum iyodür çözeltilerinin değişimi spektrofotometrik veya kondüktometrik olarak izlenerek, misellerin parçalanma hızı üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Saf anyon ve katyon aktif maddelerde misellerin parçalanma yarı ömrü yaklaşık 10 milisaniyedir. Misellerin parçalanması sıcaklık arttıkça daha hızlı olur. Miseller katı küçük küreler veya çubuk şeklinde yapılar olarak değil hızlı parçalanabilen ve hızlı oluşabilen yapılar olarak düşünülmelidir.[14]

II.1.1.8 Yüzey Aktif Madde ve Misel Sistemleri

Yapıdaki polar baş gruba bağlı olarak (elektrokimyasal davranışlarına göre) YAM ve misel sistemleri dört şekilde sınıflandırılır. Bunlar;[15]

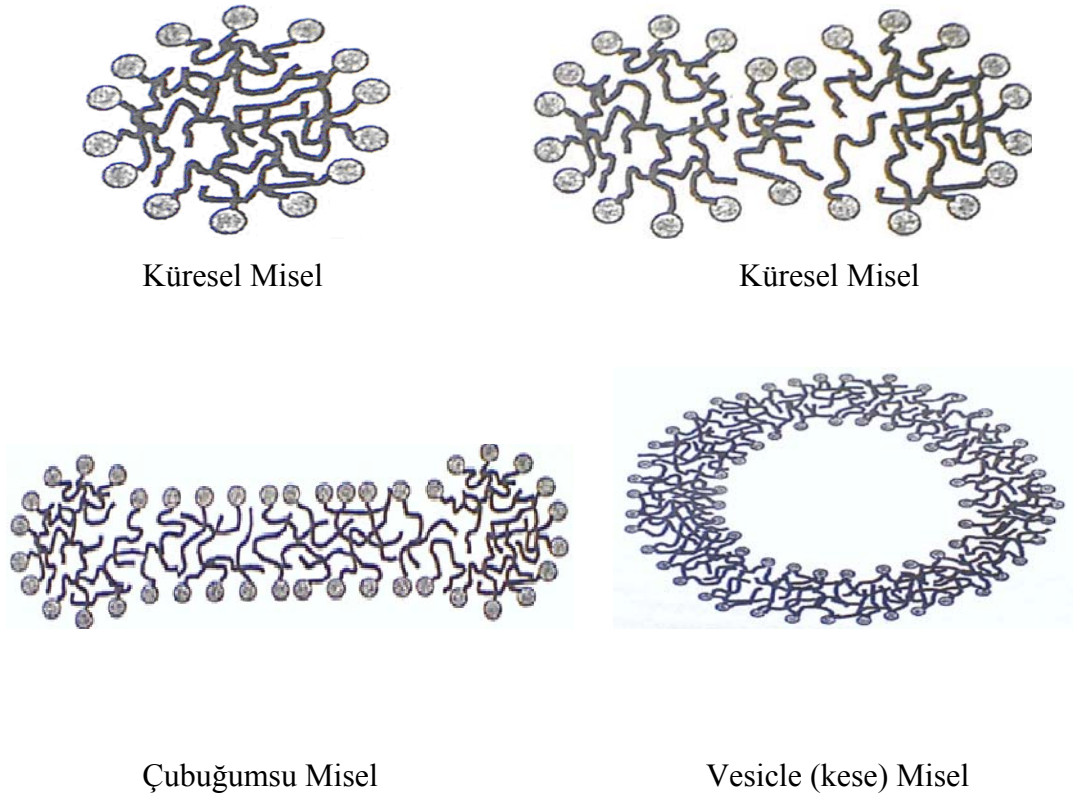
1. Anyonik YAM'ler
2. Katyonik YAM'ler
3. Non-iyonik YAM'ler
4. Zwitter-iyonik YAM'ler

Tablo II.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

SINIF	ÖRNEK	YAPI
ANYONİK	Na sterat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$
	Na dodesil sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
	Na dodesilbenzensülfonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
KATYONİK	Setil trimetil amonyum bromid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Trimetil dodesil amonyum klorid	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
NON-İYONİK	Polioksietilen alkol	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$
	Triton-X 100	
ZWİTTER-İYONİK	Dodesil betain	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
	Lauramidpropilbetain	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

II.1.1.9 Kümeleşme Şekilleri

Şekil II.3'de gösterildiği gibi YAM'ler sulu çözeltelerde kümeleşme şekillerine göre farklı şekillerde bulunabilirler. Küçük miseller küresel(spherical) yapıdadır. Büyük çubuğumsu (rodlike) miseller ise silindir şeklinde orta bölümü küreye benzer bir kuyruk kısma sahiptir. Silindirik orta kısım ve küresel kuyruk bu miselin farklı çaplarda olmasını sağlar. Miseller çubuğumsu misel oluşumu için gerekli değere ulaşmadığında, daha küçük yapıda ve küresel yapıda olmayan globular kümeleşme oluşur. Çeşitli küresel olmayan yapıların belirli molekül oluşturma koşullarının incelenmesinden sonra, globular yapının küreden roda geçiş bölgesindeki kümeleşme için tümüyle yeni elipsler aracılığıyla üretildiği belirtilmiştir. Bazı YAM'ler etrafı sulu boşluk ile çevrili vesicle (küre) olarak da adlandırılan küresel çift tabakalı yapıya dönüşür.[15-18]

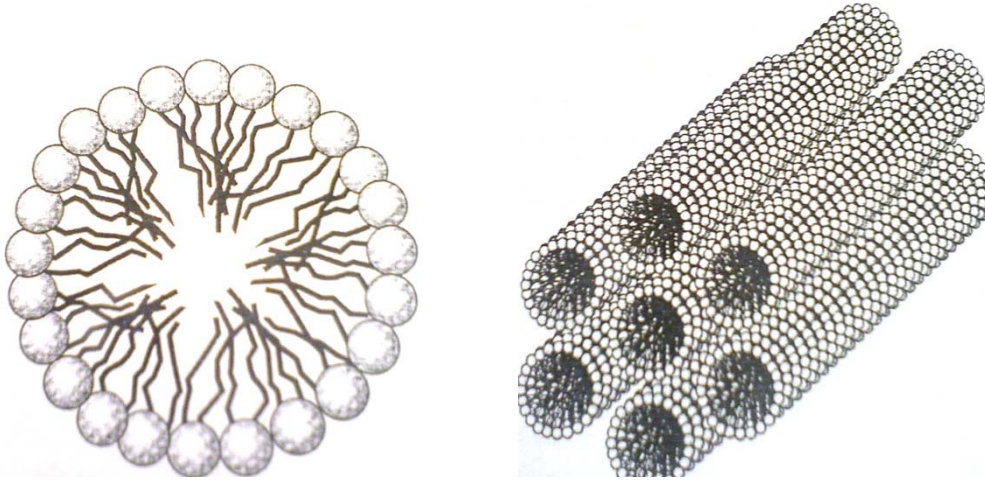


Şekil II.5: Kümeleşme Şekillerine Göre Miseller

II.1.1.10 Misel Çeşitleri

YAM'ler kimyasal yapılarına, ortamın yapısına, yapıdaki organize oluş şekillerine göre farklı hidrofobik ve hidrofilik gruplar içeren; normal, revers (ters) miseller, mikroemulsiyonlar, monolayerlar, bilayerlar (çifttabakalı) ve vesicle (kese) lar olarak adlandırılmaktadır. En çok karşılaşılan tür miseller normal ve ters olanlardır.

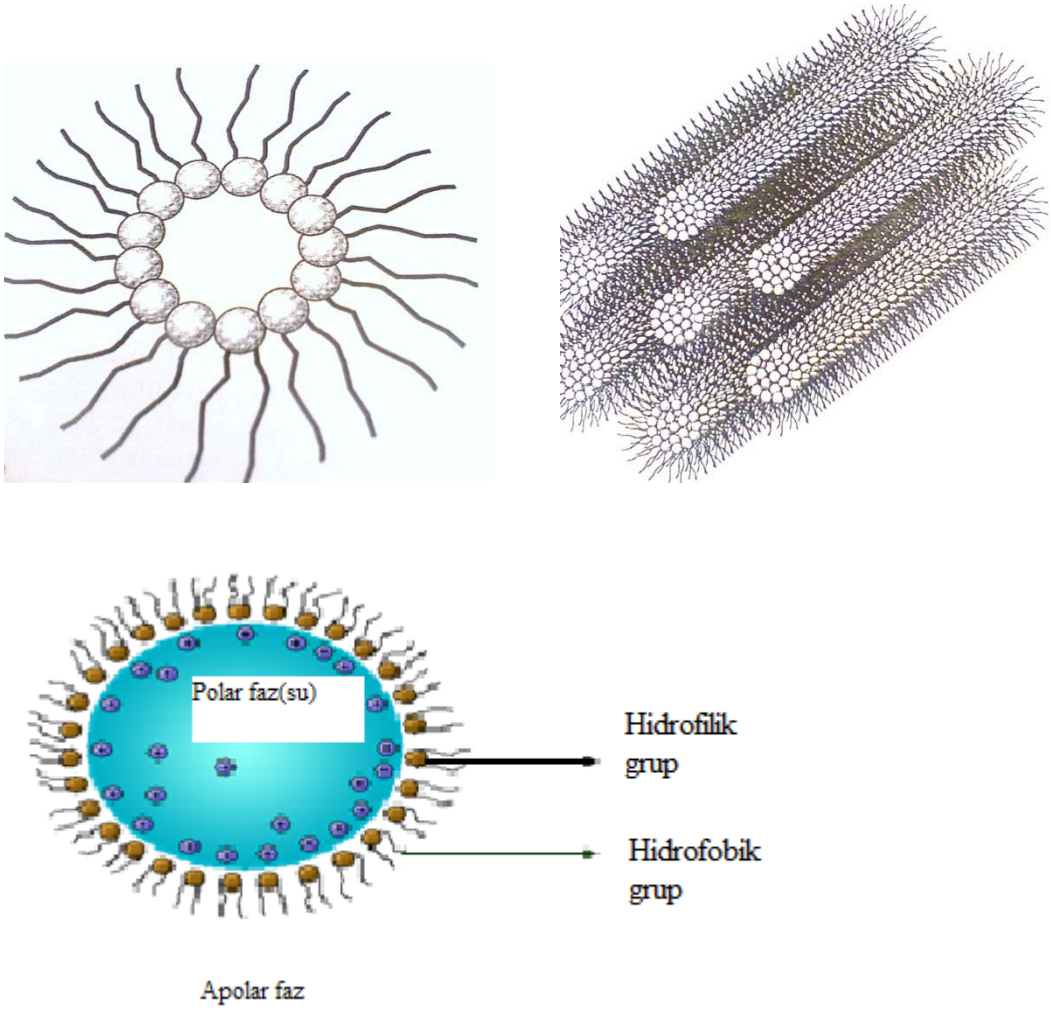
Normal Miseller : Bu terim sulu ortamda YAM ve moleküllerinin kümeleşmesi durumunda kullanılır. Kümeleşmeler apolar çözücülerde de meydana gelebilir. YAM'deki hidrofobik bölüm sulu evreden ara yüzey ayırımı yaratmasıyla yakından ilişkilidir. Bu gibi durumlarda, YAM molekülünün baştaki grubu iç tarafa polar bir çekirdek oluşturmak üzere yerleşir. Bu tür misellere normal miseller denir.



Şekil II.6: Normal misellerin gösterimi

Reverse (Inverse) Miseller: Sulu çözeltiden farklı, birleşen kolloidlerin oluşumu, YAM'lerin kümeleştiği non-polar çözücülerde de meydana gelebilir. Bu misellere *reverse* miseller denir. Reverse misel sistemlerinde; amfifillerin polar baş grupları kümelerin iç kısmında konsantre olurlar ve böylece merkezi bir hidrofilik çekirdek oluşur. Hidrofilik hidrokarbon kısımları hacimli apolar çözeltiliye doğru etkileşmek için yönelirler.

Eğer ortamda su varsa buna çekirdek tarafından engel olunur. Reverse misellere aynı zamanda mikroemilsiyonlar da denir. Mikroemilsiyonlar, çekirdeklerinde oldukça büyük miktarda suyu çözebilirler ve bu da apolar çözücüdeki suda çözünen maddeleri çözmek için kolaylık sağlar.[5,18,19]



Şekil II.7: Reverse misellerin gösterimi

II.1.2. Substrat Çözünürlüğü

Miselin iç kısmındaki substrat çözünürlüğü, reaksiyondaki misel sistemi için çok önemlidir. Suda çözünmeyen maddeleri suda çözmek ya da az çözünenlerin sulu çözeltilerindeki çözünürlüğü arttırmak mümkündür.

Misel çekirdekleri organik bir faz gibi davranırlar ve çözünme işlemi üzerinde hidrofobik etkileşimlerin büyük rolü vardır. Misellerin ve çözücünün yapısına bağlı olarak; reverse misellerin değişik bölgelerinde polar maddeler çözünebilir.

Miselli ortamdaki madde çözünürlüğü, çözücüdeki misel ve hacimli faz arasındaki dinamik dengeyi yönetir. Çözücü, miselin iç kısmındaki hidrasyon subtrat su ile hidrojen bağları oluşturan kadar miselle birleşir ve ardından miselin iç kısmında su etkileşir.

Genel olarak, çözücü varlığı miselin boyutunda artışa neden olur. Ayrıca miselin şeklinin küreden elipse ve balıksırtı şekline yönelmesini sağlar.[6]

II.1.2.1 Miseldeki Çözünürlük Yerleri

Misel sistemlerinde reaksiyonların hızları ve mekanizmaları; çözünmüş türlerin miseldeki yerine bağlıdır. Deneysel sonuçlar, çözülmüş moleküllerin miselin baş polar grubu ile etkileşerek miselin merkezine doğru yöneldiğini gösterir. Çözünmüş moleküller, iç ve dış çekirdekte, palisade tabakasında ya da polar baş gruplar arasında kendilerine bir yer edinirler.

Çözücünün misele bağlandığı noktanın belirlenmesinde, elektrostatik veya hidrofobik faktörler rol oynar. Bundan dolayı, amfifil ve çözücünün yapılarının çözücünün misel içine girmesinde ve miselin içerisinde çözünmesinde büyük önemi vardır.

Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler; En önemli faktör YAM'lerin hidrofobikliği ve maddenin yapısıdır. K_s (substratın misel oluşturduğu reaksiyon sabiti) YAM yapısına bağlıdır. Alkali grubun uzunluğu arttıkça K_s 'de azalır. Hidrofobiklik arttıkça K_s değeri artar. K_s ayrıca çözünenin molekül kütlesine, amfifilin zincir uzunluğuna ve baştaki grubun yapısına, sıcaklığa, ortama ilave edilen tuzların ve organik maddelerin varlığına bağlıdır. Çözünen bileşiğin konsantrasyonu ve hacimli fazın pH'ı da çözünebilme miktarını etkiler.[14,18]

II.1.3 Yüzey Aktif Madde ve Misel Sistemlerinin Kullanımı Alanları

YAM'lerin endüstri ve evde birçok alanda kullanımı vardır. Deterjan ve yıkama tozlarının içinde yer alan aktif malzemelerindendir. Suda ki dağılmayı artırdığı az bilinen özelliklerinden olmasına rağmen, sabun içerisinde yer alan aktif maddelerden olduğu herkes tarafından bilinir. Bunun yanı sıra kararlı süspansiyon ve emülsiyon oluşumuna yardımcı olur. YAM'ler mineral yağ ayrılmasındaki verimi arttıran, kozmetik emülsiyonu kararlı kılan, yıkanmış kumaşlara yumuşaklık hissi veren, yüzme havuzlarını dezenfekte etmekte kullanılan ve doğum kontrolü hapları düzeneğinin aktif maddeleridir.[2]

II.1.4 Kullanılan Spektroskopik Yöntemler

II.1.4.1. Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi

Mor ötesi ışıması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır ve elektromanyetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesinde uzak morötesi görünür bölgedir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Uzak morötesi bölgesinde hava da soğurma yaptığından (içindeki oksijen, azot ve karbondioksitten dolayı) uzak morötesi ışınlamasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir bunun için uzak morötesi bölgesine vakum bölgesi de denir. Diğer tarafta 300 nm'nin altında cam da soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreleri kullanılır ve 200-300 nm bölgesine kuvars bölgesi de denir.

Bütün organik bileşikler mor ötesi ışımasını soğururlar, bununla beraber bir kısım çok kısa dalga boylarında ışıma yaptıklarında sadece 200 nm'den yukarı soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır. Mor ötesi spektrofotometreleri, kırmızı ötesi NMR ve kütle spektrofotometrelerinden önce geliştirilip kullanılmıştır; fakat günümüzde daha çok bu yeni tekniklerin kullanılmasından dolayı mor ötesi analizlerinden yapı aydınlatılmasında yararlanılması oldukça kısıtlıdır. Örneğin, karbonil grupların varlığı kırmızı ötesi analizi ile kolayca bulunur ve benzende substitusyonun türü hakkında NMR analizi daha çok bilgi verir.

Elektronik spektroskopi, organik molekülde özellikle konjugasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Mor ötesi analizi ile konjuge dienler izole dienlerden ayrılabilirdiği gibi çift bağların sayısı da bulunabilir. α β konjuge karbonil bileşikleri α , γ - konjuge karbonil bileşiklerden ayrılabilir. Çok halkalı bileşiklerde aromatik konjugasyonun derecesi de yine mor ötesi analizi ile anlaşılabilir.

Mor ötesi spektroskopisinden elde edilen bilgi organik yapı hakkında, kırmızı ötesi ve NMR spektroskopilerden elde edilen bilgi kadar belirtici ve güvenilir olmamakla beraber tamamlayıcıdır.

Anorganik kimya içerisinde UV-görülebilir spektroskopi ile en fazla ilişkili araştırma alanı, renkli geçiş metal kompleksleridir. Belirli oksidasyon durumlarındaki belli geçiş metallerinin kompleksleri bilindiği gibi benzer renktedir. Örneğin, çoğu Cu(III) komplekslerinin mavi ve pek çok demir(II) ve nikel(III) komplekslerinin yeşil olması, renklerin metalden ortaya çıktığını göstermektedir. Ancak gözlemlenen renk metalin oksidasyon durumundaki değişimle çarpıcı bir şekilde değişebilir, örneğin, yeşil renkli demir (II) kompleksleri benzer demir(III) kompleksleri turuncu/kahverengi hale gelir. Bunun sebebi, rengin yer aldığı metale ve onun sahibi olduğu d-elektronlarının sayısına bağlı olması, yani onun oksidasyon durumu ile ilgili olmasıdır. Ancak, bazı ana grup bileşikleri e,d-elektron içermeyen geçiş metal kompleksleri de renklidir. Aslında çok yoğun olarak diğer valans elektronlarını içeren bu renk elektronik geçişlerinden de meydana gelir..valans elektronlarının farklı düzenlemeleri arasındaki geçişler ile ilgili enerjiler elektromanyetik spektrumun ultraviyole(UV) ve görülebilir bölümüne düşer. En popüler vibrasyonel spektroskopi formunun genellikle meydana geldiği bölge ile anılması gibi kızıl ötesi en popüler elektronik spektroskopi formu da genellikle UV-görülebilir spektroskopi formu da genellikle UV-görülebilir spektroskopi olarak adlandırılır ve özünce, değerlik elektronlarının yeniden düzenlemelerinde yer alan geçişlerin incelenmesi yer alır.

UV-Visible Spektrometrede Misel Sistemlerinin Kullanımı; Metallokromik indikatörlerle metal iyonlarının UV-visible spektrofotometrik tayini için YAM'lerin kullanımı oldukça iyi bir buluştur. Üçlü kompleksler içeren YAM moleküllerin, ikili kompleks içerenleriyle karşılaştırıldığında molar absorptivitede ve absorpsiyon maksimumunun batokromik kaymasında genellikle bir artış gözlenir. Misellerin

diğer önemli bir etkisi ise suda çok çözünmeyen metal komplekslerini çözebilme kapasitesidir.

II.1.4.2 Kırmızı Ötesi Spektroskopi (IR)

Kırmızı ötesi ışıması elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur ve dalgaboyu 0.8-500 μm (dalga sayısı 12500-20 cm^{-1})olan ışımadır. 0.8-2.5 μm (12500-4000 cm^{-1}) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2.5 μm -25 μm (4000-400 cm^{-1}) bölgesine kırmızı ötesi ve 25-500 μm (400-20 cm^{-1})bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışımanın sınırı 2.5-15 (4000-666 cm^{-1}) olarak verilir. Kırmızı ötesi spektrumları her iki sınır içinde de kaydedilebilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgelere organik yapı analizinde pek yararlı değildir.

Kırmızı ötesi spektrumları ikin türlü bilgi verir: (i)organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. (ii)iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. (i)için bilenmeyen maddenin kırmızı ötesi spektrumunu değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına (veya yokluğuna) karar vermek gerekir. (ii) için bilinmeyen maddenin, bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üst üste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. (iki maddenin aynılığı için gerekli diğer iki koşul, gaz (veya sıvı) kromatografisi alıkonma zamanlarının aynı olması ve NMR spektrumlarının üst üste çakışabilir olmasıdır. Kırmızı spektroskopisi, organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden birisidir.[20,21]

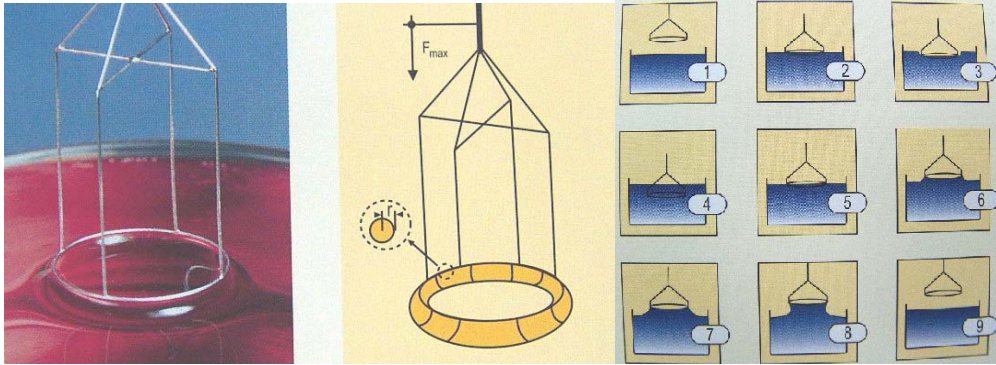
II.1.5 Yüzey Gerilimi Tayin Yöntemleri

II.1.5.1 Statik Yüzey Gerilimi

Bu yöntemde sıvının durgun olması önemlidir. YAM'lerin sıvı/gaz ara yüzeyine toplanması ya da göç etmesi için zamana ihtiyacı vardır. Dolayısıyla ölçüm alabilmek için sıvının dengede olması önkoşuldur. Statik yüzey gerilimini ölçmek için iki metot kullanılmaktadır.

Halka Yöntemi: Yüzey gerilimi ölçme yöntemlerinden ilk bulunan yöntem halka yöntemidir. Bu nedenle birçok literatürde halka yöntemine yer verilmiştir.

Bu yöntemde halka sıvının içerisine girene kadar sıvı yükseltilmeye devam edilir. Yavaşça ve en büyük gerilim kuvvetine ulaşınca kadar yukarı çekilir. Maksimum kuvvete erişmesinin hemen ardından sıvıyla halka birbirinden ayrılır. İşte bu kopma noktasında kuvvet ölçülür.

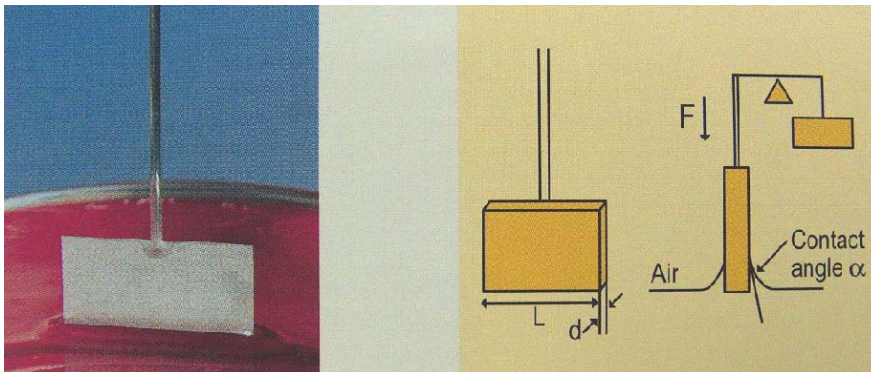


Şekil II.8: Halka Yöntem ile Yüzey Gerilimi Tayini

$$\text{Yüzey gerilimi } (\gamma) = F_{\max} / (4\pi R f_{\text{corr}})$$

f_{corr} = halka doğrulama faktörü(halkanın geometrisine ve yoğunluğuna göre değişir.)

Levha Yöntemi: Bu yöntemde ince platin levha ile sıvı temas edene kadar sıvı yükseltilir. Bu yöntemde ince bir levha sıvının yüzeyine doğru alçaltılır. Levha sıvı yüzeyine değdiği anda sabitlenir ve sıvıyla arasında oluşan menisküsün ağırlığı ölçülür. Yüzey gerilimi ölçülen değer kullanılarak hesaplanır. Aslında burada temel prensip meniskusun aşağı doğru yarattığı kuvvetin ölçülmesidir.



Şekil II.9: Levha Yöntemi ile Yüzey Gerilimi Tayini

$$\gamma = F / 2 (L+d)$$

Burada dikkat edilmesi gereken bir kaç önemli nokta vardır. Birincisi; ölçüm almadan önce sıvıyla levha arasındaki değme açısının sıfır olduğuna emin olmamız gerekir. Bunu sağlayamazsak metodun geçerliliği ortadan kalkar. Levhanın temiz olması açının sıfıra yakınlığını etkiler. İkinci olarak; levhanın pozisyonunun iyi ayarlanmış olması şarttır. Plakanın en alt kısmının sıvının yüzeyiyle aynı hizada olması gerekmektedir. Eğer sıvının içine daldırılmış durumda olursa yüzerlilik etkisinin de ayrıca hesaplanması gerekebilir.

Genelde bu yöntem; saf sıvıların, polar ve apolar sıvıların, düşük konsantrasyonda YAM içeren sıvıların ölçülmesi için kullanılır.[22-24]

İki Yöntemin Karşılaştırılması

*Birçok literatürde yüzey gerilimi halka yöntemine göre ölçülmüştür. Bu nedenle karşılaştırmanın kolay olması nedeniyle halka yöntemi daha çok tercih edilir.

*Levhanın uzunluğu gereğinden fazla olabilir. Bu durum denge üzerinde büyük etkiye sahiptir ve yöntem daha çok dikkat gerektirir. Levhanın uzunluğu yüzey gerilim ölçümünün sonucunu etkilemez fakat küçük ara yüzeylerin gerilimi ölçülürken halka yöntemi uygulanabilir.

*Bazı katyonik YAM'ler gibi ürünler platinyumda zayıf ıslaklık özelliği gösterir. Böyle maddelerde halka yöntemi daha kullanışlıdır.

*Levha yönteminde ölçümü yapılan sıvının yoğunluğunun bilinmesine gerek olmamasına rağmen halka yönteminde bu değer bilinmelidir.[25]

II.1.5.2 Dinamik Yüzey Gerilimi

Damla Hacim Yöntemi: Damlalar uygun bir cihaz kullanılarak oluşturulur.

Şekildeki gibi kılcal borunun ucunda oluşan damlayı tutan kuvvetler damlanın ağırlığından fazla olduğu surece damlanın hacmi büyür. Ağırlık onu tutan kuvvete eşit olduğu anda damlacık düşer. Tam bu sırada düşen damlanın hacmi ölçülür. Bu hacim kullanılarak da yüzey gerilimi hesaplanır.

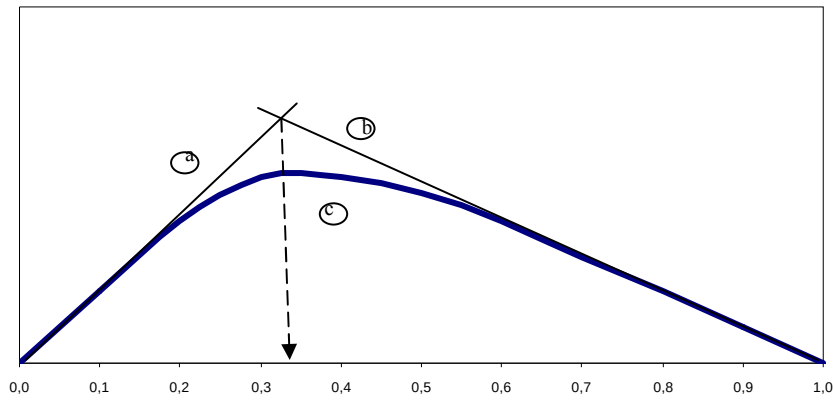
$$\text{Yüzey gerilimi } (\gamma) = g PV / 2\pi r f_{HB}$$

Şekil II.10: Damla Hacim Yöntemi ile Yüzey Gerilimi Tayini

Hızlı Kabarcık Yöntemi: Daha öncede belirttiğimiz gibi bir sıvının yüzeyinin şeklini ve büyüklüğünü sıvı moleküllerinin hareketi, moleküllerin birbiri arasındaki çekim kuvvetleri(kohezyon) ve moleküllerin diğer moleküllerle olan çekim kuvvetleri(adezyon) belirler.[21-24]



çözeltinin absorbansının çözeltinin bileşimine karşı değişimini gösteren grafik kelat formülüne karşılık olan bileşimde bir maksimum yapar. Eğer ortamda bulunan maddeler kelat ile aynı alanda absorbsiyon yapıyorsa ölçülen absobansta gerekli düzenleme yapıldıktan sonra sürekli değişim eğrisi çizilmelidir. Uygulamada metal ve ligand konsantrasyonları toplamı sabit kalacak biçimde hazırlanan çözeltiler uygun bir pH değerine getirilerek maksimum absorbsiyonlar ölçülür. Çözeltilerin birleşimi apsise ve absorbanslarda ordinata konularak çizilen eğrinin maksimum noktasının apsisi kelatın bileşimini gösterir.



Şekil II.11: Sürekli Değişim Eğrisi

Eğer çözeltideki ligand konsantrasyonu sabit tutulup metal iyonu konsantrasyonu artırılırsa (a) doğrusu, metal iyonu konsantrasyonu sabit tutulup ligand konsantrasyonun arttırılırsa(b) doğrusu ele geçer. Fakat biri artarken öteki azalırsa (c) sürekli değişim eğrisi elde edilir.

Bu yöntemin uygulanabilmesi için Beer yasasına uyması gereklidir. Sürekli değişim eğrisinin tepe bölgesinin keskinliği kompleksin disosiyasyonunun azlığı oranında artar ve ideal durum olan üçgene yaklaşır.

Mol Oranı Yöntemi; Kompleksin bileşimlerinin ve disosiyasyon (veya oluşum) sabitlerinin bulunmasında mol oranı yöntemide kullanılabilir. Bu yöntemde eşit konsantrasyonda metal iyonu fakat farklı konsantrasyonlarda ligand içeren bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltideki konsantrasyon oranları 0,1'den 10 veya 20'ye kadar değiştirilir. Çözeltilerin ölçülen absorbansı oluşan kompleksin denge konsantrasyonu ile orantılıdır. Absorbansın metal ligand mol oranına karşı grafiği çizilir elde edilen eğrinin dönüm noksanın yuvarlağı kompleksin disosiyasyon derecesine bağlıdır. Kompleksin sitokiyometrik formülü ekstrapolasyon yoluyla bulunur.[26]

III. BÖLÜM

ÇALIŞMALAR

III.1 ARAŞTIRMA ARAÇLARI

III.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Triton-X100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$)

Sodyum Dodesil Sülfat $C_{12}H_{25}O_4SNa$

Setiltrimetilamonyumbromür $C_{19}H_{42}BrN$

Gallik asit $C_7H_6O_5 \cdot H_2O$

Salisilik asit $C_7H_6O_3$

Bakır(II)asetatmonohidrat $C_4H_6Cu_4O_4 \cdot H_2O$

Amonyum heptamolibdat tetrahidrat $H_{24}Mo_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$

Sodyumasetat-asetik asit tamponu (pH=4,5 ve pH=6)

Kadmiyum(II)asetatdihidrat $Cd(Ac)_2 \cdot 2H_2O$,

Çinko(II)asetatdihidrat $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$,

Kobalt(II)asetattetrahidrat $Co(Ac)_2 \cdot 4H_2O$,

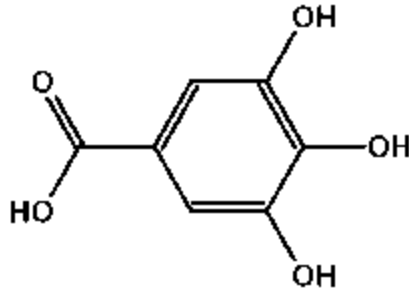
Nikel(II)asetattetrahidrat $Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$,

Kurşun(II)nitrat $Pb(NO_3)_2$,

Krom(III)nitratnonahidrat $CrN_3O_9 \cdot 9H_2O$

A) LİGAND OLARAK KULLANILAN KİMYASALLAR

1- GALLİK ASİT



3,4,5-trihidroksibenzoikasıit, (pK_a: 4.26, 8.7, 11.45, >14)

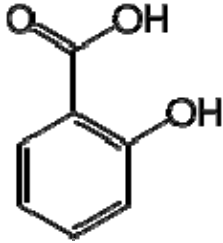
Gallik asit, renksiz, beyaz veya uçuk sarımsı-beyaz renkli kristalin bir maddedir. Keçiboynuzu, sumak ve çay yaprakları, meşe kabuğu, şerbetçi otu, üzüm ,nar kabuğu, böğürtlen, yaban mersini ve birçok bitki türlerinde selbest yada meşe türü bazı ağaçlarda parazitik böcekler tarafından oluşturulan mazıda glukozla oluşturduğu esterleri şeklinde gallotanen (tanen, tannin) olarak bulunmaktadır.Molekül yapısında hidroksil grupları ve bir karboksilli asit grubu içerdiğinden iki molekül gallik asitin birbirini esterleştirmesiyle digallik asit oluşur.

Tanenler (tannik asit veya gallotannik asit) digallik asid esterleridir. Gallik asit gallotannik asitin sülfürik asitle hidrolizinden elde edilir. Tanninin hidrolizi önce digallik asit, daha sonra gallik asit verir. Tannin dibağlamada kullanılan önemli bir maddedir. Çözeltiden proteinleri çöktürür.

Gallik asit 220°C ın üzerine ısıtıldığında, azo boyalarının üretiminde ve laboratuvarlarda oksijen absorbsiyonunda kullanılan pirogallol'a (1, 2, 3-trihidroksi benzen) dönüşmek üzere CO₂ kaybeder. Gallik asidin tuzlarına ve esterlerine gallat denilir. Gallik asit ve çeşitli türevleri anti-fungal, anti-viral ve anti-oksidan özelliklere sahiptir. Ayrıca, sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanser hücrelerine karşı sitotoksik olması gibi, tıpta çeşitli amaçlarla kullanılan gallik asit, bazı

merhemlerin içeriğinde de (sedef vb. cilt hastalıkları için) vardır. Gallik asit ve tannik asit suda çözünen renksiz Fe(II) tuzları verir.

2- SALİSİLİK ASİT



<u>Kimyasal Adı</u>	2-Hidroksibenzoik asit
<u>Kimyasal formül</u>	C ₇ H ₆ O ₃
<u>Molekül ağırlığı</u>	138.123 g/mol
<u>CAS numarası</u>	[69-72-7]
<u>Yoğunluk</u>	1.44 g/cm ³ (20 °C'de)
<u>E.N</u>	159 °C
<u>K.N</u>	211 °C (2666 Pa)

Salisilik asit, C₆H₄(OH)CO₂H kimyasal formüllü bir beta hidroksi asittir (BHA). Salisilik asit erime derecesi 159°C olan renksiz, kristalimsi bir organik asittir. Formülü C₇H₆O₃ olan ortohidroksibenzoik asidin yaygın ismi olan Salisilik asit, soğuk suda az, sıcak suda ve alkolde çok çözünen beyaz bir katıdır. Tabiatla birçok bitkide serbest olarak veya metil esteri şeklinde bulunur. Sentetik olarak ilk defâ 1838'de Piria tarafından salisil aldehitin yükseltgenmesiyle elde edilmiştir. Salisin metabolizmasının bir ürünüdür. Renksiz organik bir kristal olan salisilik asit organik sentez ve fonksiyonlarda bitki hormonu olarak çalışır ve daha çok aspirinin etken maddesi olarak bilinir. Aspirin olarak adlandırılan asetil salisilik asitle benzer kimyasal özellikler taşır, idantik değildir. Söğüt ağacı kabuğundan elde edilen salisilik asidin adı Salix'ten(Söğüt ağacı) köken almaktadır.

En çok bilinen salisilatlar; Aspirin (asetilsalisilik asit), Aloksiprin, Benorilat, Diflunisal, Etenzamid, Magnezyum salisilat Salisin, Salisilamid, Sodyum salisilat, Metil salisilat, Fenil salisilat

Salisilik asit, özellikle ilaç sanayiinde, parfümeri ve boyarmadde sanayiinde ara madde olarak kullanılır. Salisilik asidin metalik tuzları veya alkil esterleri **salisilat** olarak bilinir ve önemli kimyasal ürünlerdir. *Sodyum salisilat* tıpta, romatizma

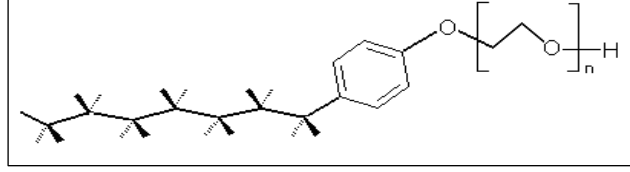
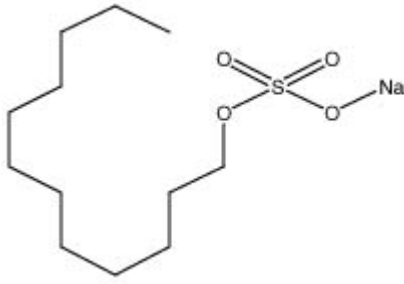
tedâvisinde, ağrı kesici ve antiseptik olarak; sanâyide boya üretiminde ve koruyucu (çürümeyi önleyici) olarak kullanılır. *Metil salisilat* keklik üzümü yağında çok bulunan bir bileşik olup ilâç ve tatlandırıcı olarak kullanılır. *Fenil salisilat* (salol) yine bir salisik asit türevi olup güneş yağı kremlerinde ve bağırsakta çözünen hapların üretiminde kullanılır

Meyve ve sebzeler salisilik asidin doğal kaynaklarıdır, meyveler çok miktarda salisilata sahiptirler, özellikle çilek, kiraz gibi meyveler. Bazı ot ve baharatlar oldukça yüksek miktarda salisilata sahiptir, ve et, kümes hayvanları, balık, yumurta ve süt ürünlerde az veya hiç yoktur. Baklagiller, tohumlar, kabuklu yemişler ve tahıllardan sadece badem, kestane ve yer fıstığında belirgin miktarda salisilat bulunur.

Tıbbi ve Kozmetik Kullanımı

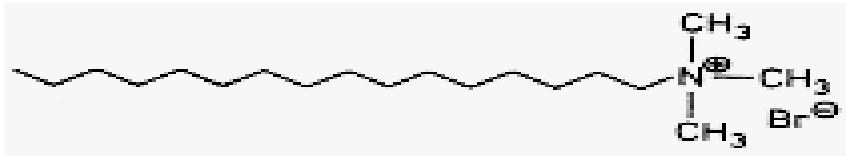
2- hidroksibenzoik asit olarak da bilinen salisilik asit birkaç beta hidroksi asitten biridir ve akne (sivilce), psoriasis (sedef), nasır, keratosis pilaris ve siğil gibi birçok hastalığın tedavisinde kullanılır. Sivilceleri derideki ölü hücrelerin kolayca atılımını sağlayarak ve deri gözeneklerinin tıkanmasını engelleyerek tedavi eder. Deri hücrelerindeki bu etkisi yüzünden salisilik asit birçok kepek şampuanında tedavi edici olarak bulunur. Özellikle cilt tipi IV, V, VI olan esmer kişilerde salisilik asit saf olarak kullanılırsa cilt rengine koyulaşmaya neden olabilir. Salisilik asit siğil ve nasırları tedavi etmek için kullanılan kremlerde de bulunur. Salisilatların özellikle ateş düşürücü özellikleri antik çağlardan beri bilinmektedir.. Salisilik asitli pamuklar kimyasal olarak deriyi soymak için kullanılır. Bugüne kadar birçok faydası olduğu bilinen salisilik asitin, kolon kanserini önlediği de bilinen özelliklerindendir.[28-36]

B) KULLANILAN YAM'ler



Sodyumdodesilsülfat($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$) ;

TritonX-100($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$)



Setiltrimetilamonyumbromür($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{BrN}$)

III.1.2 Kullanılan Cihazlar

UV;Shimadzu UV_1601

pH Metre;WTW inolab pH 720 pHmetresi

Yüzey Gerilim Cihazı; KRÜSS K11 yüzey gerilim cihazı

IR; Perkin Elmer Spectrum100 FT-IR Spectrofotometer

III.2 DENEYSEL ÇALIŞMA

III.2.1 Kritik Misel Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Bu çalışma;

*Çözeltilerin hazırlanması,

*Kritik misel konsantrasyonunun hesaplanması, olmak üzere iki ayrı aşamada gerçekleştirildi.

III.2.1.1 Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışmada KMK değeri, KMK hesaplama yöntemlerinden; yüzey gerilimi tayin yöntemlerinden halka yöntemi kullanılarak hesaplandı. Ölçüm için çözeltiler hazırlanırken ; 3×10^{-4} M GA, 3×10^{-4} M SA 1×10^{-5} M Cu^{2+} veya 1×10^{-5} M Mo^{6+} , asetik asit-sodyum asetat tamponu ve değişen konsantrasyonlarda YAM kullanıldı. Örnek olarak CTAB için çözelti hazırlanırken; farklı konsantrasyonlarda CTAB halka yöntemine göre, 1 mL GA, 1ml SA, 1mL Cu^{2+} veya 1mL Mo^{6+} alınarak üzeri pH=4.5 için pH=4.5 tamponuyla 50 mL'ye pH=6 için pH=6 tamponuyla 50 mL'ye tamamlandı. CTAB'ün diğer konsatrasyonları ve diğer YAM'ler için aynı şekilde çözeltiler hazırlandı.

III.2.1.2 KMK Hesaplanması;

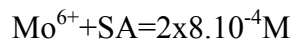
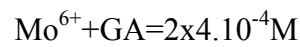
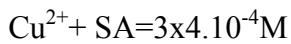
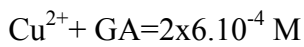
Hazırlanan çözeltilerin yüzey gerilim cihazında yüzey gerilimi yöntemine göre ölçümleri yapılarak sonuçlar kaydedildi. Bu sonuçlara göre yüzey gerilimine karşı molarite grafikleri çizildi. (EK III.1 - EK III.12) Elde edilen grafiklerin kesişim noktası o maddenin KMK değerine eşittir. YAM'nin misel oluşturduğu konsantrasyon KMK değerinin üzerindeki değerler olduğu için her bir YAM için kullandığımız değerler elde ettiğimiz KMK değerlerinin üzerinde değerler olarak alındı.

Tablo III.1 CTAB için Yüzey Gerilim Değerleri

CTAB $\times 10^{-4}$ M	L+M	γ mN/m pH=4.5	γ mN/m pH=6	L+M	γ mN/m pH=4.5	γ mN/m pH=6	γ CTAB Saf pH=4.5	γ CTAB Saf pH=6
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	49	41.1	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	43.1	42.2	49.4	46.7
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	47.6	42.6	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	45.3	43.2		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	49.8	43.4	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	46.5	44.1		
2.5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	43.9	40.4	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.7	41.6	44	46.1
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	42.6	41.8	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	42.1	42.5		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	42.5	40.9	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	41.3	43		
5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	41.1	39.9	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.3	40.8	41.8	45.3
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	39.3	41.1	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41.2	41.8		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	40.9	39.8	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	41.6	42		
7.5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	40.8	40	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.8	41	41.5	45.1
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	38.9	41.4	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41.4	41.6		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	41.1	39.2	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	41.4	41.9		
10	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	40.6	39.8	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.8	40.5	41.2	44.5
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	38.7	41	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41.3	41		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	40.4	39.3	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	41	41.3		
12.5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	40	39.8	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.7	40.5	41	44.4
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	39.2	40.6	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41.3	40.9		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	41.6	39.1	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	40.6	41.2		
15	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	40.1	39.6	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.6	40.3	40.7	44.3
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	38.3	40.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41.2	40.9		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	40.2	38.9	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	40.2	40.9		
17.5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	38.3	39.7	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.5	40.4	40.6	44.3
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	38.2	40.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41.1	40.8		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	40.1	39	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	39.9	40.7		
20	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	39.3	39.7	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.5	40.4	40.3	44.3
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	38.2	40.4	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41.3	40.7		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	39.4	39	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	39.6	40.5		
22.5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	39.1	39.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39.4	40.4	39.7	44.0
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	38.6	40.2	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41	40.7		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	39.4	38.8	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	39.4	40.3		
25	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	38.8	39.6	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	39	40.2	39.1	44.0
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	37.9	40.2	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	41.1	40.6		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	39.3	38.9	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	39.2	40.3		

EK III.1, EK III.2, EK III.3, EK III.4'deki grafiklerde CTAB için elde edilen değerler;

pH=4.5 :



Saf CTAB=3x10⁻⁴M

pH=6;

Cu²⁺+ GA=3x8.10⁻⁴M

Mo⁶⁺+GA=5x6.10⁻⁴M

Cu²⁺+ SA=4x2.10⁻⁴M

Mo⁶⁺+SA=22x8.10⁻⁴M

Cu²⁺+ GA+SA=3x8.10⁻⁴M

Mo⁶⁺+GA+SA=3x9.10⁻⁴M

Saf CTAB=7x2.10⁻⁴M

CTAB için, bu değerlerden daha yüksek bir değer olan 3x10⁻² M konsantrasyonunda çalışılmaya karar verildi.

Tablo III.2 SDS için Yüzey Gerilim Değerleri

SDS x10 ⁻⁴ M	L+M	γ mN/m pH=4.5	γ mN/m pH=6	L+M	γ mN/m pH=4,5	γ mN/m pH=6	γ SDS Saf pH=4.5	γ SDS Saf pH=6
20	Cu ²⁺ + GA	28.4	29	Mo ⁶⁺ +GA	29.2	29.2	28.6	30
	Cu ²⁺ + SA	28.6	29.3	Mo ⁶⁺ +SA	27.5	28.8		
	Cu ²⁺ + GA+SA	28.1	28.4	Mo ⁶⁺ +GA+SA	25.5	27.8		
40	Cu ²⁺ + GA	30.6	30.3	Mo ⁶⁺ +GA	32.7	32.2	33.4	31.1
	Cu ²⁺ + SA	30.9	30.4	Mo ⁶⁺ +SA	31.8	30.7		
	Cu ²⁺ + GA+SA	31.9	29.3	Mo ⁶⁺ +GA+SA	30.9	30.6		
60	Cu ²⁺ + GA	32.2	30.7	Mo ⁶⁺ +GA	34	33.3	34	31.8
	Cu ²⁺ + SA	32.1	30.9	Mo ⁶⁺ +SA	32.9	31.7		
	Cu ²⁺ + GA+SA	33	29.6	Mo ⁶⁺ +GA+SA	32.1	30.9		
80	Cu ²⁺ + GA	32.7	30.4	Mo ⁶⁺ +GA	34.3	33.8	34.3	32.4
	Cu ²⁺ + SA	32.5	30.8	Mo ⁶⁺ +SA	33.1	32.1		
	Cu ²⁺ + GA+SA	33.2	29.5	Mo ⁶⁺ +GA+SA	32.9	30.8		
100	Cu ²⁺ + GA	32.6	30.6	Mo ⁶⁺ +GA	34.5	33.8	34.2	32.4
	Cu ²⁺ + SA	32.9	30.8	Mo ⁶⁺ +SA	33.9	32.3		
	Cu ²⁺ + GA+SA	33.6	29.5	Mo ⁶⁺ +GA+SA	32.9	30.7		
150	Cu ²⁺ + GA	32.6	30.6	Mo ⁶⁺ +GA	34.5	33.9	34	32.6
	Cu ²⁺ + SA	32.7	30.8	Mo ⁶⁺ +SA	34.6	32.5		
	Cu ²⁺ + GA+SA	33.4	29.8	Mo ⁶⁺ +GA+SA	32.7	30.6		
200	Cu ²⁺ + GA	32.8	30.5	Mo ⁶⁺ +GA	34.8	33.8	34.1	32.5
	Cu ²⁺ + SA	32.7	31	Mo ⁶⁺ +SA	33.9	32.2		
	Cu ²⁺ + GA+SA	33.4	29.6	Mo ⁶⁺ +GA+SA	33	30.5		
250	Cu ²⁺ + GA	32.7	30.6	Mo ⁶⁺ +GA	35.1	34	34.1	32.5
	Cu ²⁺ + SA	32.8	30.9	Mo ⁶⁺ +SA	33.8	32.2		
	Cu ²⁺ + GA+SA	34.6	29.7	Mo ⁶⁺ +GA+SA	33	30.6		
300	Cu ²⁺ + GA	33	30.6	Mo ⁶⁺ +GA	37.1	33.7	33.8	32.4
	Cu ²⁺ + SA	32.7	30.9	Mo ⁶⁺ +SA	33.8	32.1		
	Cu ²⁺ + GA+SA	34.4	29.7	Mo ⁶⁺ +GA+SA	33.1	30.3		
500	Cu ²⁺ + GA	32.6	30.6	Mo ⁶⁺ +GA	35.3	33.5	33.9	32.2
	Cu ²⁺ + SA	32.8	30.6	Mo ⁶⁺ +SA	33.5	32.1		
	Cu ²⁺ + GA+SA	33.5	29.8	Mo ⁶⁺ +GA+SA	32.2	30.2		
700	Cu ²⁺ + GA	32.6	30.5	Mo ⁶⁺ +GA	34.8	33.6	34	32.3
	Cu ²⁺ + SA	32.7	31	Mo ⁶⁺ +SA	32.9	31.8		
	Cu ²⁺ + GA+SA	33.6	29.7	Mo ⁶⁺ +GA+SA	33.1	30.2		

EK III.5, EK III.6. EK III.7, EK III.8'deki grafiklerde SDS için elde edilen değerler;

pH=4.5 :

$$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} = 68 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} = 58 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{SA} = 50 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{SA} = 49 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA} = 58 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA} = 50 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{SAF SDS} = 42 \times 10^{-4} \text{ M}$$

pH=6:

$$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} = 50 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} = 50 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{SA} = 50 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{SA} = 50 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA} = 48 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA} = 49 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Saf SDS} = 40 \times 10^{-4} \text{ M}$$

SDS için, bu değerlerden daha yüksek bir değer olan 0.5 M konsantrasyonunda çalışılmaya karar verildi.

Tablo III.3 TX-100 için Yüzey Gerilim Değerleri

TX-100 $\times 10^{-4}$ M	L+M	γ mN/m pH=4.5	γ mN/m pH=6	L+M	γ mN/m pH=4.5	γ mN/m pH=6	γ TX-100 Saf pH=4.5	γ TX-100 Saf pH=6
0.25	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	43.4	45.2	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	46.1	42.7	44.3	45.2
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	44.5	45.4	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	46.1	43.8		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	46.9	47.3	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	47.3	46.8		
0.5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	41.1	41.2	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	44.1	39	42.4	43.1
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	40.6	40.7	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	42.5	40.9		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	41.9	36.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	43.2	41.7		
0.75	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	39.7	36.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	40.3	36.9	40.7	39.9
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	36.1	37.3	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	39.1	38.7		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	35.5	33.3	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	39.9	37.4		
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	35.5	34.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	37.8	34.8	38.6	39.0
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	33.4	35.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	37.2	36.5		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	32.5	30.4	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	38.3	36.1		
1.5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	34.4	31	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	35.4	31.3	35.4	36.7
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	30	31.7	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	34	34		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	27.1	27.3	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	36.1	32.3		
2	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	31.7	30.1	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	32.9	30.6	32.9	34.4
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	29.3	30.3	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	31.9	33.2		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	25.9	26.1	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	34	30.9		
2.5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	30.6	29.9	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	31.3	31	31.3	32.3
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	29	30.3	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	30.6	33.2		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	25.3	26	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	33	31.7		
3	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	30.6	30.2	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	31.1	30.8	31	31
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	29.1	30.6	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	30.7	33.3		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	25.9	26.2	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	33.1	31.2		
4	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	30.9	30.6	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	29.5	31	29.6	30.4
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	28.7	30.8	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	30.9	34		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	23.7	26.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	33.3	31.1		
5	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	30.4	30.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	31	30.9	29.8	30.1
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	28.8	29.5	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	31.1	33.4		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	25.8	26.7	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	33.5	31.2		
6	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA}$	30.3	30.6	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA}$	29.8	30.7	29.8	29.8
	$\text{Cu}^{2+} + \text{SA}$	29	31	$\text{Mo}^{6+} + \text{SA}$	31.2	33.5		
	$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	23.4	26.7	$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	33.5	31.2		

EK III.9, EK III.10, EK III.11, EK III. 12'deki grafiklerde TX100 için elde edilen değerler;

pH=4.5 ;

$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} = 1.42 \times 10^{-4} \text{M}$

$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} = 1.49 \times 10^{-4} \text{M}$

$\text{Cu}^{2+} + \text{SA} = 1.11 \times 10^{-4} \text{M}$

$\text{Mo}^{6+} + \text{SA} = 1.3 \times 10^{-4} \text{M}$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA} = 1.18 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA} = 1.1 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{Saf TX-100} = 2.2 \times 10^{-4} \text{M}$$

pH=6:

$$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} = 1.1 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} = 1.1 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{SA} = 1.13 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{Mo}^{6+} + \text{SA} = 1.1 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA} = 0.77 \times 10^{-4} \text{M}$$

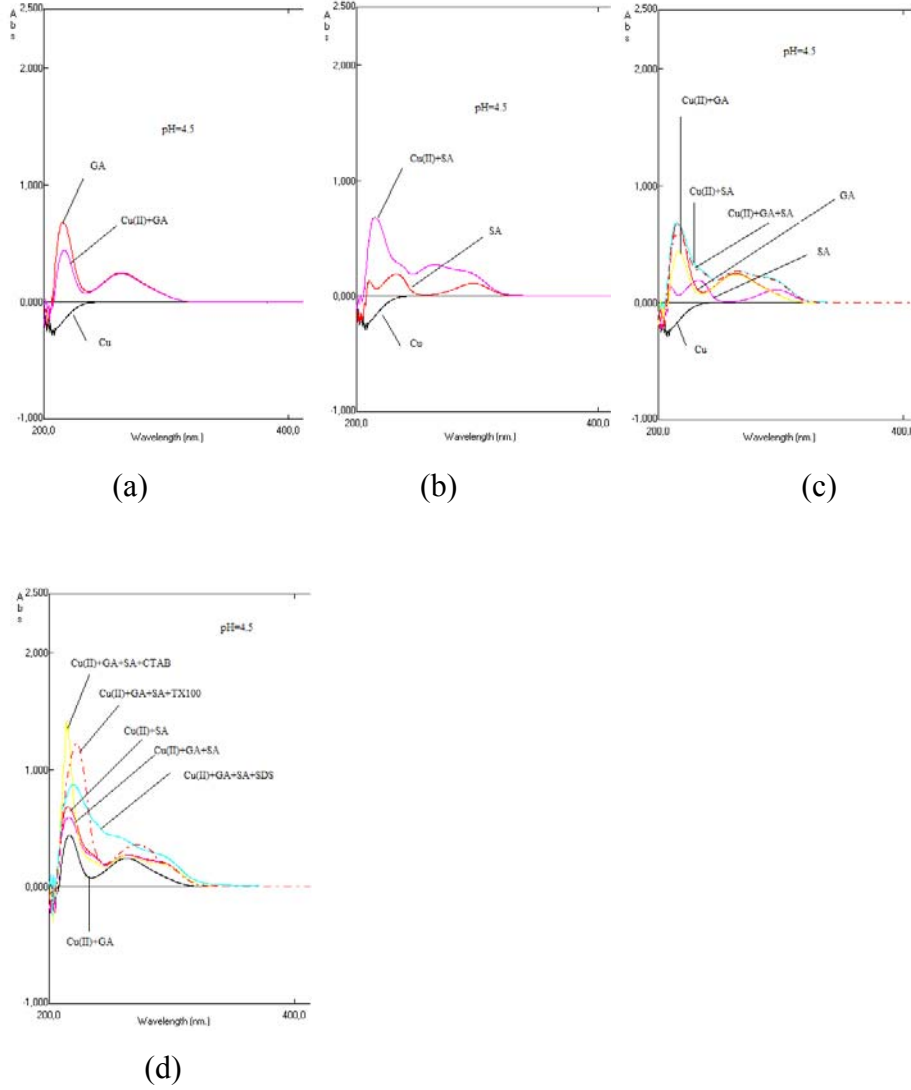
$$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA} = 1.1 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{Saf TX-100} = 1.95 \times 10^{-4} \text{M}$$

TX-100 için, bu değerlerden daha yüksek bir değer olan $6 \times 10^{-4} \text{M}$ konsantrasyonunda çalışılmaya karar verildi.

III.2.2 Çalışmada Kullanılan Maddelerin Grafikleri

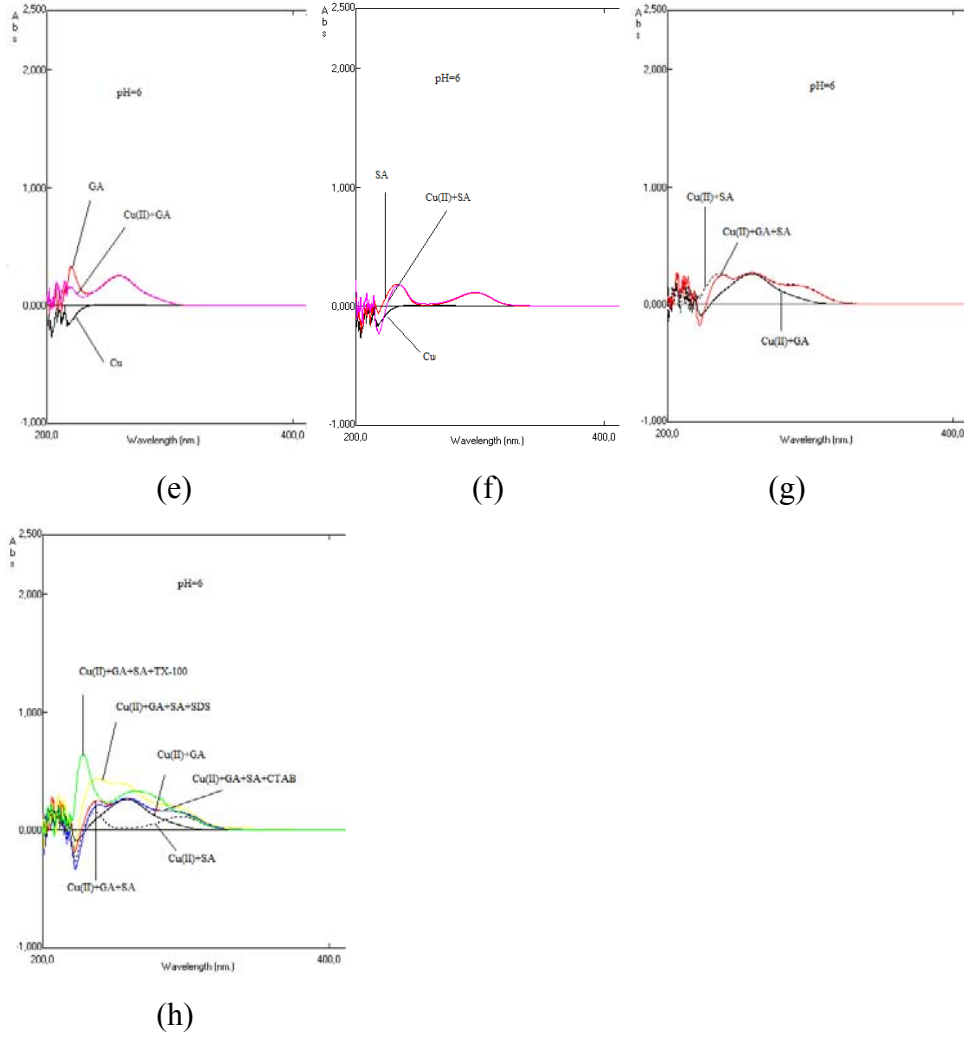
pH=4.5 Cu(II):



Şekil III.1

- (a) $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+}$
 (b) $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+}$
 (c) $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + GA (3 \times 10^{-4} M)$, $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+}$
 (d) $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + CTAB$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + TX-100$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + SDS$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M)$

pH=6 Cu(II):

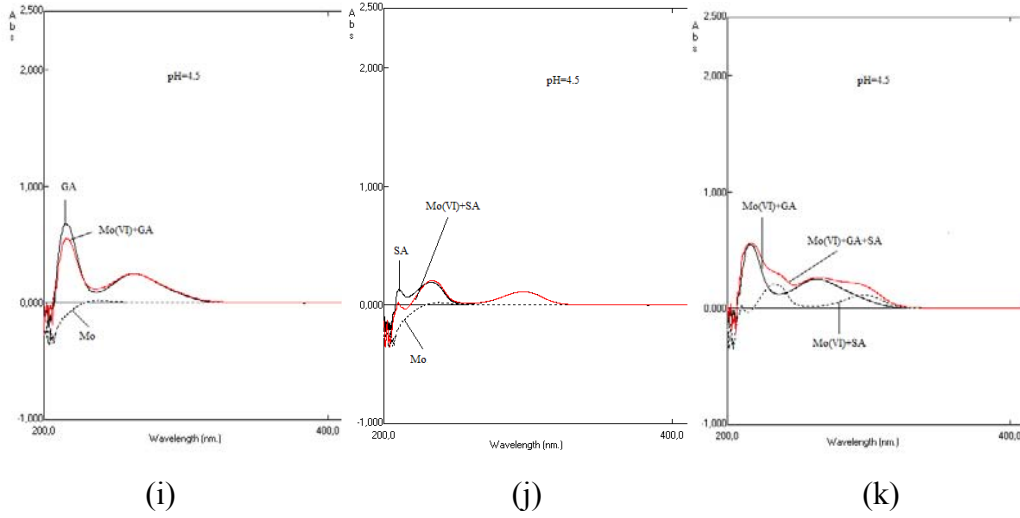


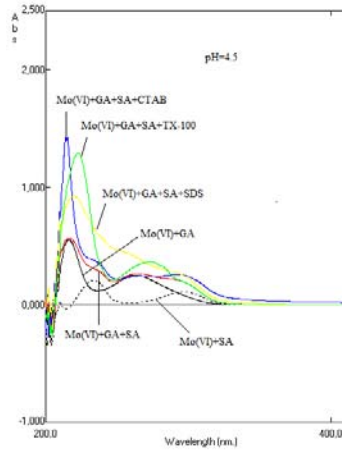
Şekil III.1

- (e) $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+}$, $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+}$
- (f) $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+}$
- (g) $1.10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3.10^{-4} M)$, $1.10^{-5} M Cu^{2+} + SA (3.10^{-4} M)$, $1.10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3.10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+}$
- (h) $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + CTAB$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + TX-100$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + SDS$, $1 \times 10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3 \times 10^{-4} M)$

Cu^{2+} elde edilen spektrumlar YAM'lerin varlığında ve yokluğundaki durumların karşılaştırılabilmesi için karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Cu^{2+} iyonunun kompleks oluşturmada pH değişikliğinin miselli ortam özelliklerine etkisi pek fazla olmadığından her iki pH'da da aynı YAM'nin etkili olabileceği düşünülmektedir. İleriki çalışmalarda bu konu ayrıca incelenecektir.

pH=4.5 Mo(VI)





(l)

Şekil III.1

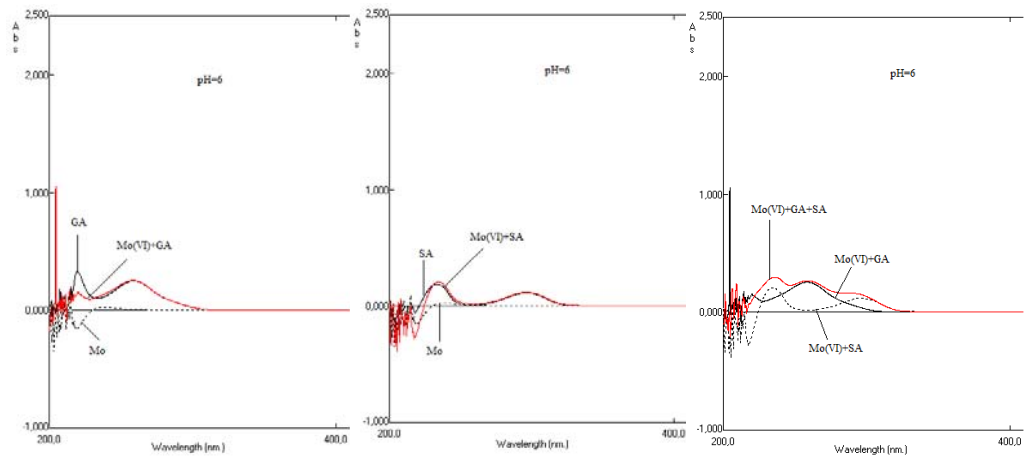
(i) $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$,

(j) $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$

(k) $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $GA (3 \times 10^{-4} M)$ + $SA (3 \times 10^{-4} M)$, + $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$

(l) $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $GA (3 \times 10^{-4} M)$ + $SA (3 \times 10^{-4} M)$ + CTAB, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $GA (3 \times 10^{-4} M)$ + $SA (3 \times 10^{-4} M)$ + TX-100, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $GA (3 \times 10^{-4} M)$ + $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $GA (3 \times 10^{-4} M)$ + $SA (3 \times 10^{-4} M)$ + SDS, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$ + $GA (3 \times 10^{-4} M)$

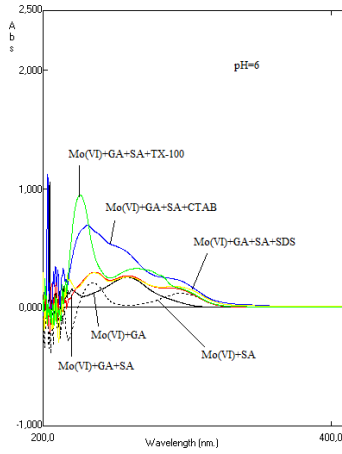
pH=6 Mo(VI)



(m)

(n)

(o)



(p)

Şekil III.1

- (m) $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$,
 (n) $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$
 (o) $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $GA (3 \times 10^{-4} M)$, $SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+}$
 (p) $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + CTAB$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + TX-100$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M)$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3 \times 10^{-4} M) + SA (3 \times 10^{-4} M) + SDS$, $1 \times 10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3 \times 10^{-4} M)$

III.2.3 Kompleks Oluşumları İçin Geçerli Molar Oranlarının Hesaplanması

Gallik asit ve salisilik asit ligantlarının $Cu(II)$ üçlü kompleksleri hakkında yapılan çalışmalar incelendiğinde, M.S Abu-Bakr, H.M.Rageh, E.Y.Hashem ve M.H.Moustafa'nın yapmış oldukları “bakırın gallik asit, piridin karboksilik asit ve onların benzo türevleri ile karışık ligand kompleksleri” başlıklı yayında pH=6 için tayin edilen min $Cu(II)$ miktarı $0.63-1.74 \mu g/ml$ olduğu görüldü.[37-39]

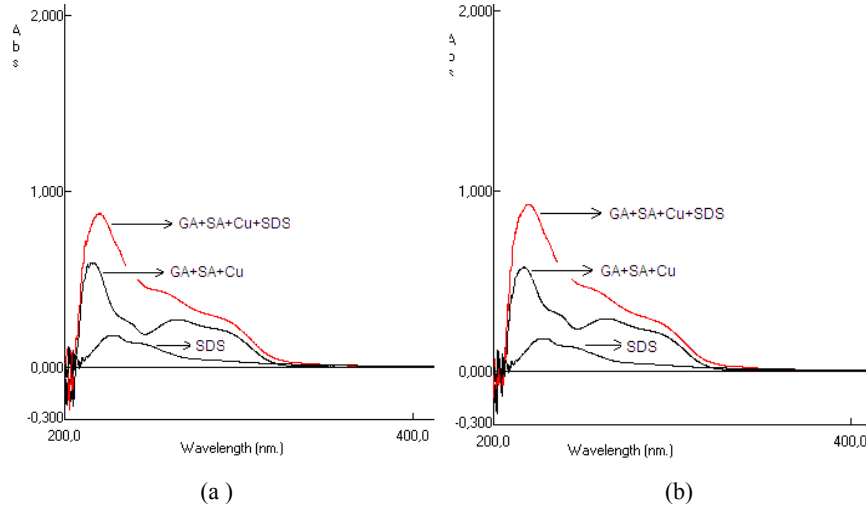
Buna ek olarak tayin edilebilir minimum $Mo(VI)$ konsantrasyonunun tayini için çalışıldı. $Mo(VI)$ 'nın miselli ortamda tayini ile ilgili önceki çalışmalar incelendiğinde, Senay Taşcıoğlu, Olcay Şendil ve Şivekar Beyreli'nin yapmış oldukları “ Molibdat iyonlarının polioksa anyon yapısına kanıt oluşturan GA kompleksinin oluşumuna dayanan spektrofotometrik $Mo(VI)$ tayini duyarlılığına misel etkisi” başlıklı yayında $Mo(VI)$ ve GA ikili kompleksi için pH=4.5'da

TX-100'ün herhangi bir etkide bulunmadığı ve SDS'nin inhibitör etkisi gösterdiği bulunmuştur. Bunun yanı sıra CTAB yokluğunda ve varlığında literatürde önerilen metodun tayin limiti 5.2×10^{-5} 'den 4.6×10^{-6} 'ya ve 5.7×10^{-7} M ye düşürülmüştür.[40]

Yapmış olduğumuz çalışmada bu değerden daha düşük konsantrasyonlarda Cu^{2+} ve Mo^{6+} tayini amaçlı çalışıldı.

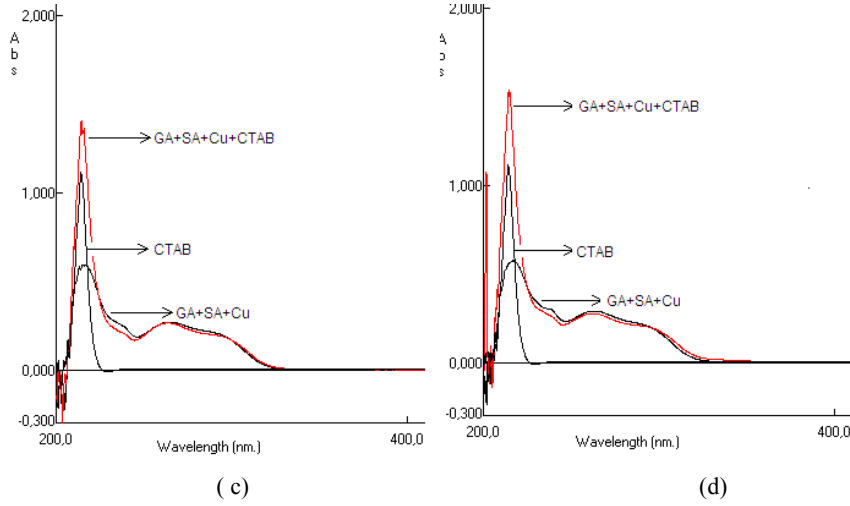
1×10^{-5} M ve 3×10^{-4} M olmak üzere iki farklı konsantrasyon için Cu^{2+} ve Mo^{6+} komplekslerinin oluşumu UV spektrofotometrik ölçümler yapılarak izlendi. Metal konsantrasyonları değişirken ölçümde $[\text{SA}]$ ve $[\text{GA}] = 3 \times 10^{-4}$ M ve 6×10^{-4} M TX-100, 3×10^{-2} M CTAB, 0.5 M SDS kullanıldı. Aynı uygulama her iki pH'da pH=4,5 ve pH=6 olmak üzere tekrarlandı.

pH=4,5 için;



Şekil III.2

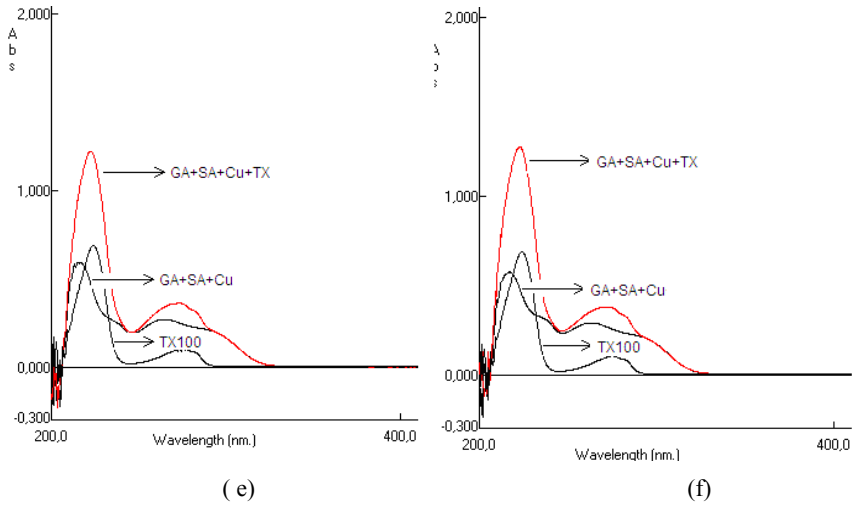
- a) 1×10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + SDS(0.5M)
- b) 3×10^{-4} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M) + SDS(0.5M)



Şekil III.2

c) 1×10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + CTAB (3×10^{-2} M)

d) 3×10^{-4} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + CTAB (3×10^{-2} M)

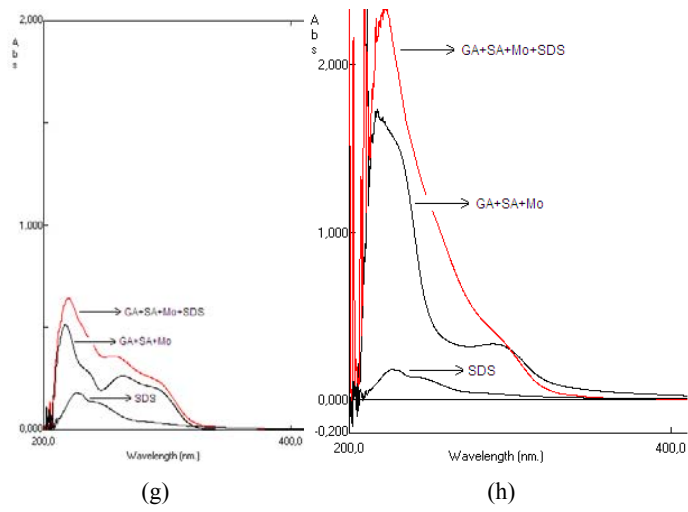


Şekil III.2

e) 1×10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + TX-100 (6×10^{-4} M)

f) 3×10^{-4} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + TX-100 (6×10^{-4} M)

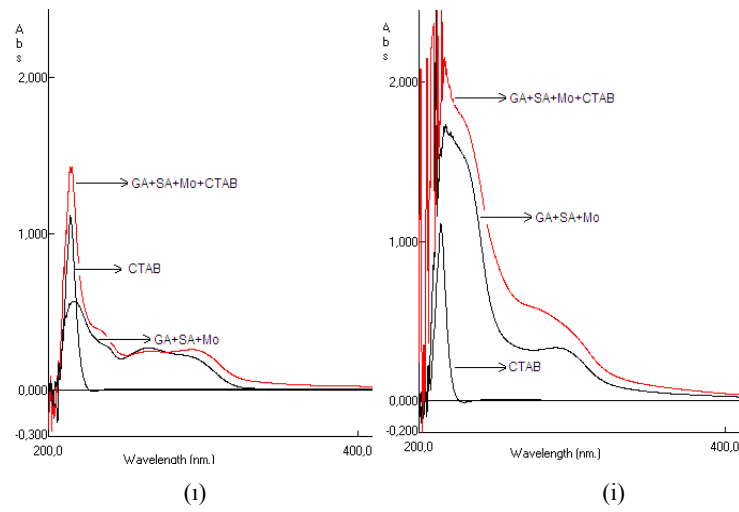
Çalıştığımız pH=4,5 için iki ayrı konsantrasyonda YAM varlığında Cu(II) tayini yapılabileceği görüldü. 1×10^{-5} M Cu^{2+} , 3×10^{-4} M Cu^{2+} konsantrasyonları arasında farklı konsantrasyonlarda denemeler gerçekleştirildi. Ancak değerler birbirine çok yakın olduğu için kaydedilmedi. Bu nedenle kaydedilen değerlerin grafiklerine yer verilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar da hedefimize uygun olarak Cu^{2+} için tayin edilebilir minimum konsantrasyon olan $1 \cdot 10^{-5}$ M'da çalışmaya karar verildi. Aynı uygulama Mo^{6+} için tekrarlandı ;



Şekil III.2

g) 1×10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + SDS(0.5M)

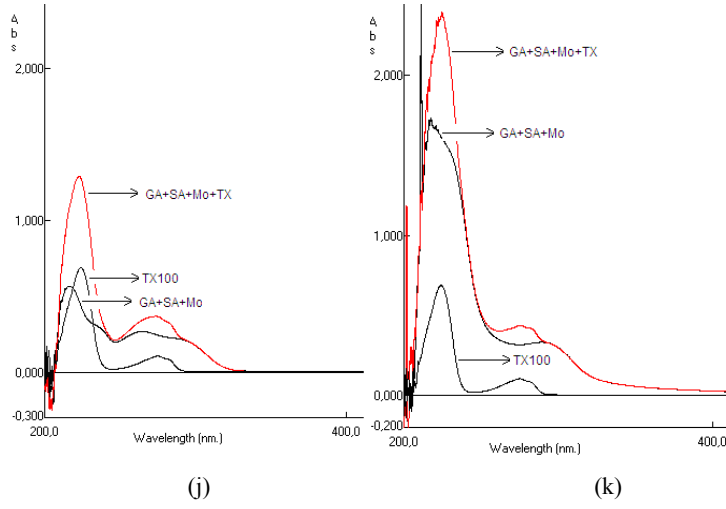
h) 3×10^{-4} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M) + SDS(0.5M)



Şekil III.2

i) 1×10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M)+ CTAB (3×10^{-2} M)

ii) 3×10^{-4} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M) + CTAB (3×10^{-2} M)



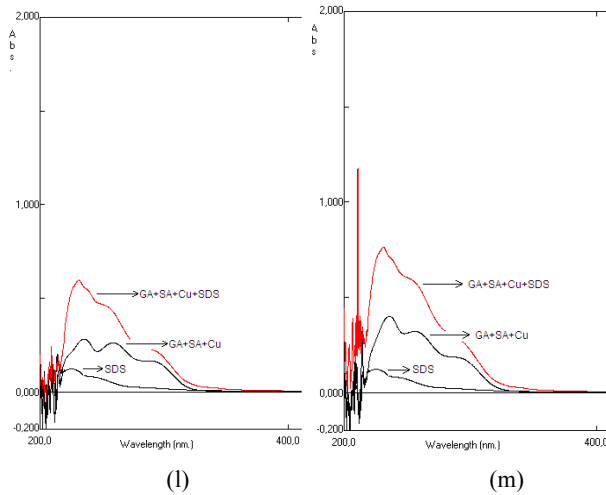
Şekil III.2

j) 1×10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + TX-100(6×10^{-4})

k) 3×10^{-4} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M) + TX-100(6×10^{-4})

Yukarıda ki grafiklerden de anlaşılacağı gibi konsantrasyona bağlı olarak şiddetin arttığı görülmekle beraber, 1×10^{-5} M Mo^{6+} konsantrasyonunda Mo^{6+} tayini yapılabileceği sonucuna ulaşıldı.

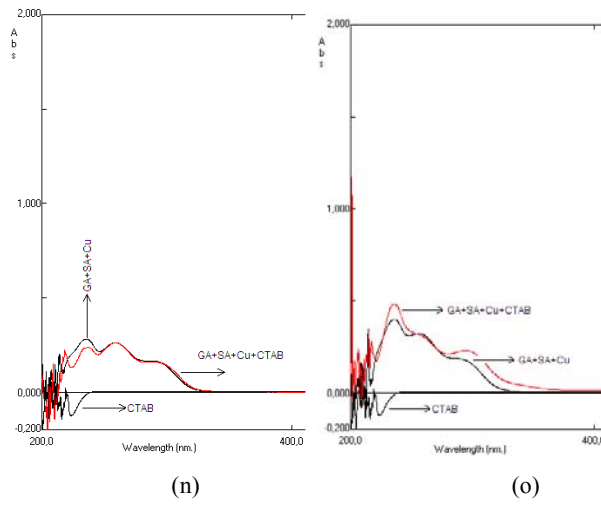
pH=6 için Cu(II);



Şekil III.2

l) 1×10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + SDS(0.5M)

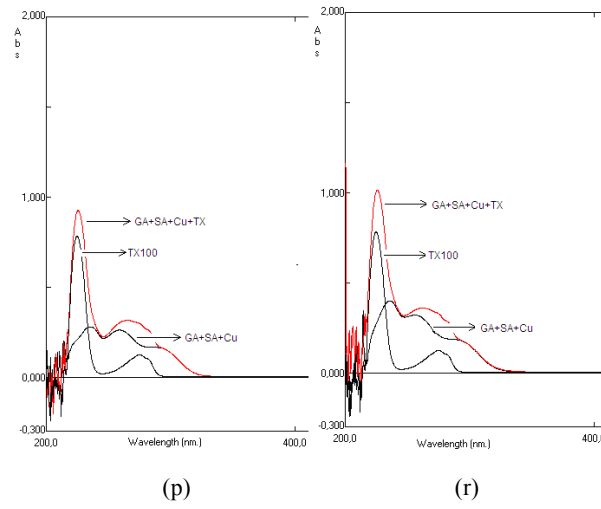
m) 3×10^{-4} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M) + SDS(0.5M)



Şekil III.2

n) 1×10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + CTAB (3×10^{-2} M)

o) 3×10^{-4} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + CTAB (3×10^{-2} M)



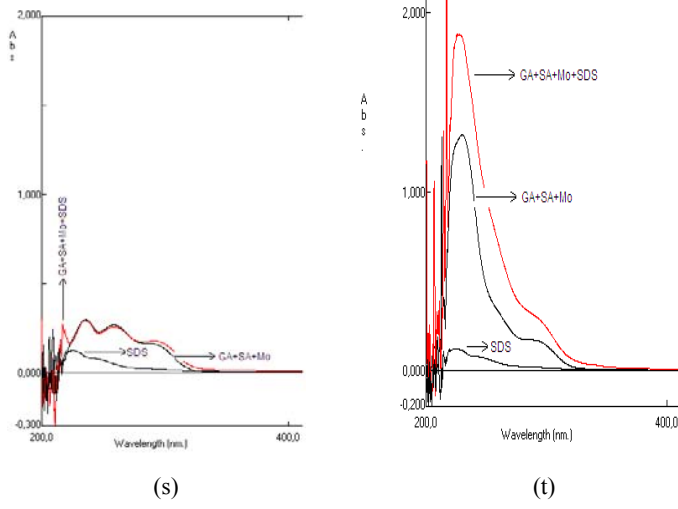
Şekil III.2

p) 1×10^{-5} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + TX-100 (6×10^{-4} M)

r) 3×10^{-4} M Cu^{2+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + TX-100 (6×10^{-4} M)

Görüldüğü gibi pH=6 da ve $[\text{Cu}^{2+}]$ için 1×10^{-5} M çözelti ile çalışılabileceği görülmüştür.

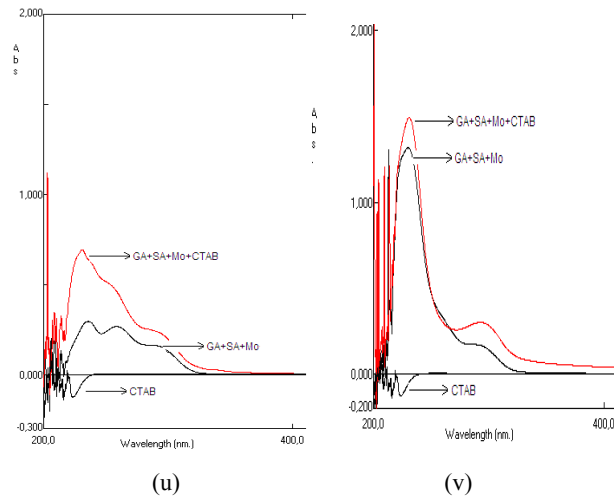
pH=6 için Mo (VI);



Şekil III.2

s) 1×10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + SDS(0.5M)

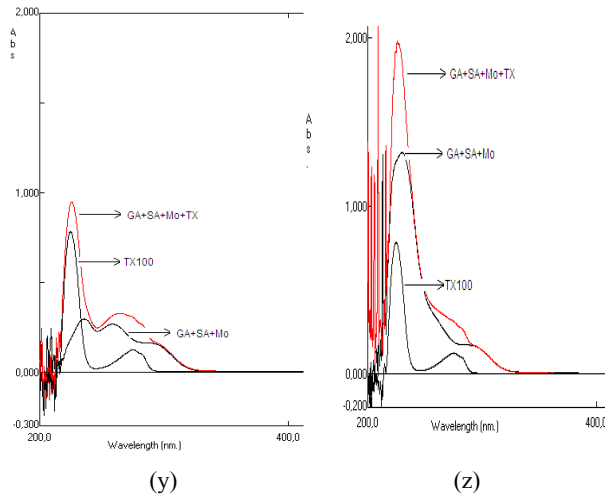
t) 3×10^{-4} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M) + SDS(0.5M)



Şekil III.2

u) 1×10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + CTAB (3×10^{-2} M)

v) 3×10^{-4} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M) + CTAB (3×10^{-2} M)



Şekil III.2

y) 1×10^{-5} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA (3×10^{-4} M) + TX-100(6×10^{-4})

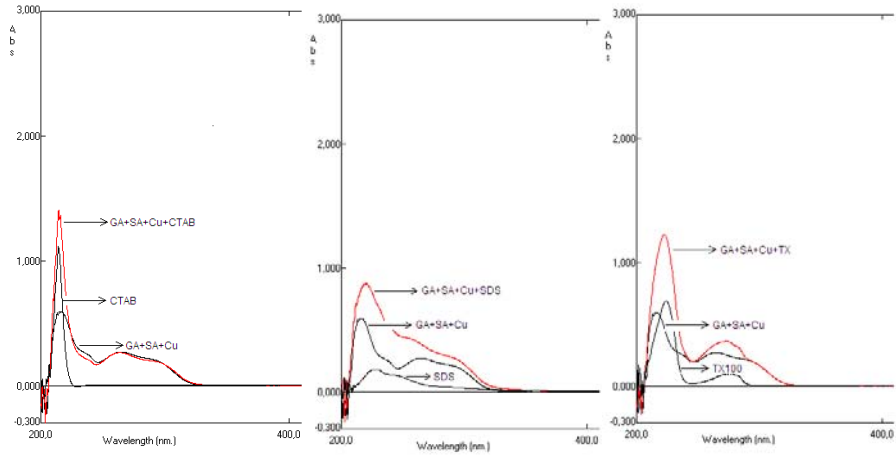
z) 3×10^{-4} M Mo^{6+} + GA (3×10^{-4} M) + SA(3×10^{-4} M) + TX-100(6×10^{-4})

Sonuç olarak; amacımız minimum konsantrasyonlarda madde tayinini sağlamak olduğu için 1×10^{-5} M Cu^{2+} ve 1×10^{-5} M Mo^{6+} konsantrasyonlarında çalışılmasına karar verildi.

III.2.4 Ortamda En Etkin YAM'nin Belirlenmesi

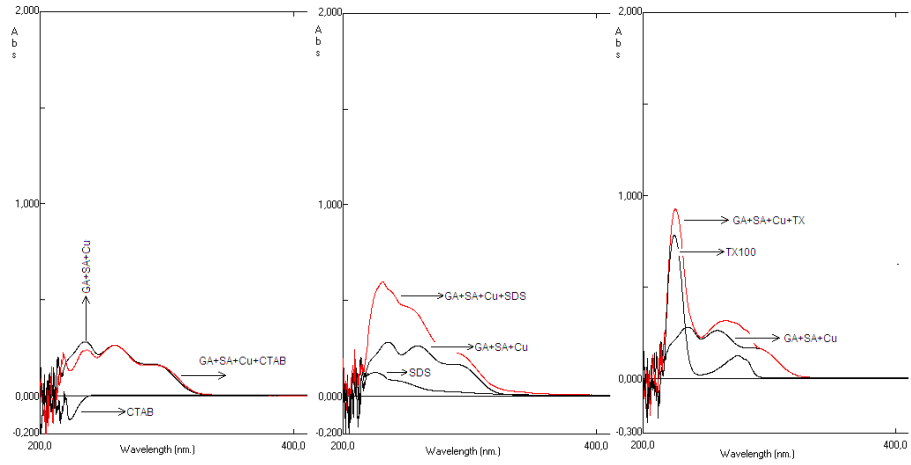
Yapılan çalışma, ortama YAM eklenmesi daha düşük konsantrasyonlarda madde tayini yapılabileceğini göstermiştir. Üç ayrı YAM'den hangisinin daha etkin olduğunu belirleyebilmek için farklı YAM'ler 6×10^{-4} M TX-100, 3×10^{-2} M CTAB, 0.5 M SDS kullanılarak, her iki metal için ölçümde [SA] ve [GA]= 3×10^{-4} M kullanıldı. Cu(II) ve Mo(VI) üçlü komplekslerinin oluşumu UV spektrofotometrik ölçümler yapılarak izlendi. Aynı uygulama her iki pH'da pH=4,5 ve pH=6 olmak üzere tekrarlandı. Çekilen bu spektrumların karşılaştırılması sonucu ortamda en etkin YAM'nin hangisi olduğuna karar verildi.

pH=4.5 Cu(II) kompleksi



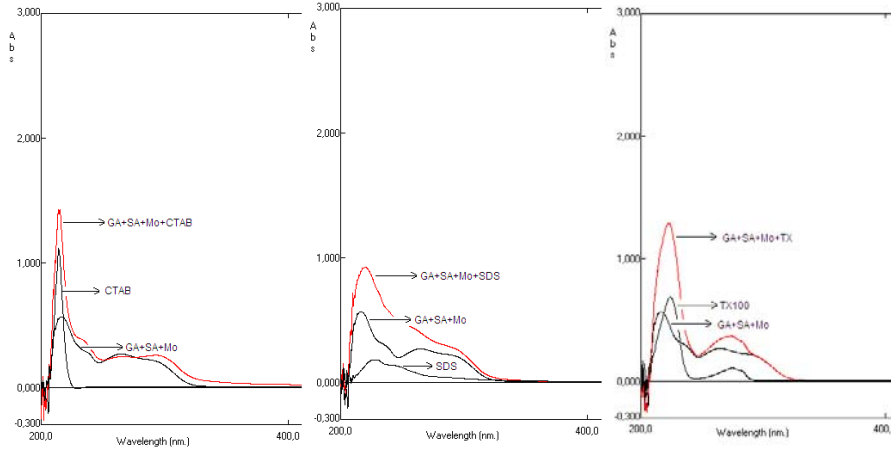
Şekil III.3 pH=4.5'da Cu(II) üçlü kompleksi için YAM Karşılaştırması

pH=6 Cu(II) kompleksi



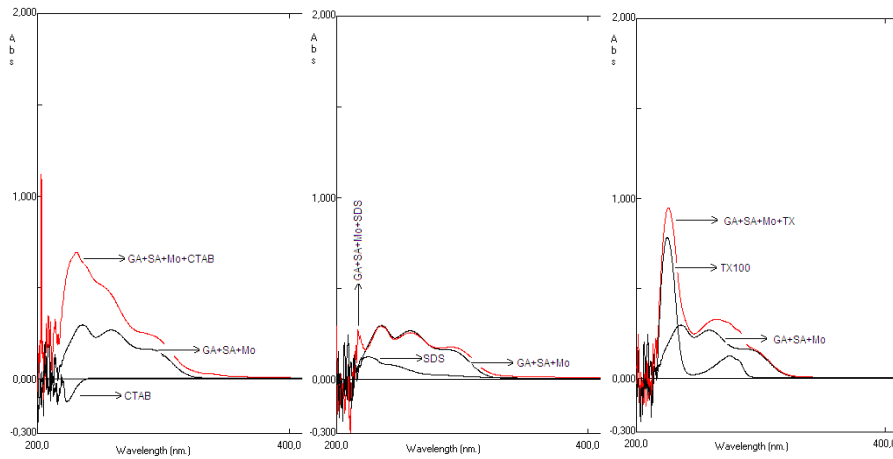
Şekil III.4 pH=6'da Cu(II) üçlü kompleksi için YAM Karşılaştırması

pH=4.5 Mo(VI) kompleksi



Şekil III.5 pH=4.5’da Mo(VI) üçlü kompleksi için YAM Karşılaştırması

pH=6 Mo(VI) kompleksi



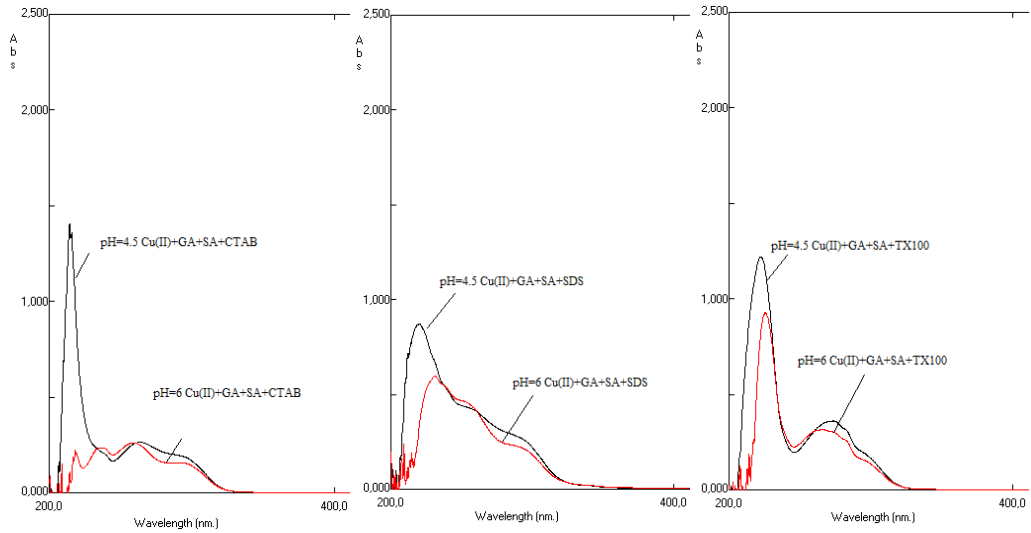
Şekil III.6 pH=6’da Mo(VI) üçlü kompleksi için YAM Karşılaştırması

Bu çalışmanın sonunda pH=4.5 ve pH=6 her ikisi için $\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$ üçlü kompleksi üzerinde YAM’lerden anyonik SDS’nin, $\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$ üçlü kompleksi üzerinde YAM’lerden CTAB/SDS, absorbanslar ve oluşan yeni alanların karşılaştırılması sonucu daha etkin oldukları gözlenmektedir. Cu(II) kompleksinin pH=4.5 ve pH=6’da SDS içeren miselli ortamda ; Mo(VI) kompleksinin oluşumu

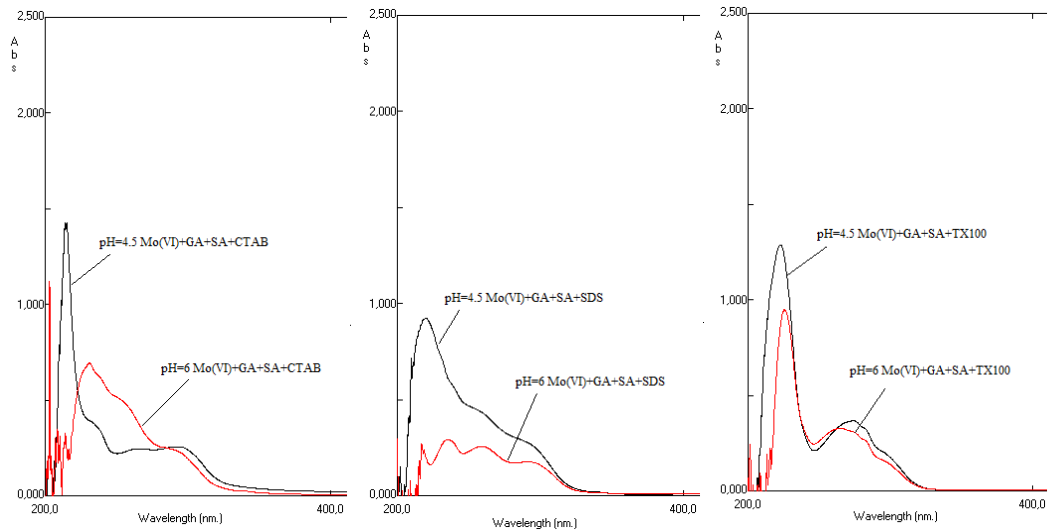
nun ise pH=4.5'de SDS, pH=6'da ise CTAB içeren miselli ortamda daha belirgin olacağı anlaşılmaktadır.

III.2.5 Ortamın pH Etkisinin İncelenmesi

Bu çalışmada her iki pH'da 1'er ml 3×10^{-4} M GA, 3×10^{-4} M SA 1×10^{-5} M Cu^{2+} veya 1×10^{-5} M Mo^{6+} ve 1 ml YAM (3×10^{-2} M CTAB, 0.5M SDS, 6×10^{-4} M TX100) alınarak üzerleri ilgili pH'daki tamponla 10 ml balon jofede tamamlanarak UV/vis spektrofotometrik ölçümü yapıldı. Elde edilen grafiklerin karşılaştırılması ile ortamın pH'nın etkisi incelendi. Kompleks oluşumlarının pH=6.0 dan daha asidik bir ortamda (pH=4.5) daha belirgin bir şekilde gerçekleştiği görüldü.



Şekil III.7 Cu^{2+} için pH=4.5 ve pH=6 Karşılaştırması

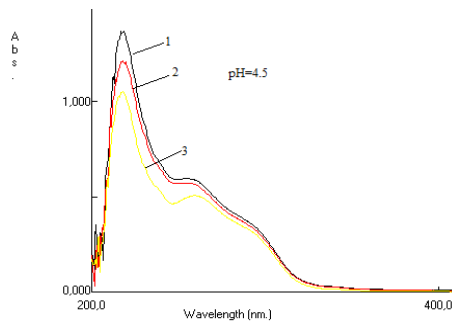


Şekil III.8 Mo^{6+} için pH=4.5 ve pH=6 Karşılaştırması

Elde edilen bu grafiklerin çakıştırılması sonucu maksimum alan genişlemesinden yola çıkarak elde edilen sonuçlara göre, daha önce elde edilen sonuçlara benzer olarak $\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$ l kompleksi üzerinde $\text{pH}=4.5$ ve $\text{pH}=6$ 'da YAM'lerden SDS'nin etkili olduğu görüldü. $\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$ l kompleksi üzerinde de yine diğer sonuçlara benzer olarak $\text{pH}=4.5$ ve $\text{pH}=6$ 'da etkili YAM'nin farklı olduğu sonucuna ulaşıldı. Buna göre, $\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$ l kompleksi üzerine $\text{pH}=4.5$ 'da SDS daha etkin iken, $\text{pH}=6$ 'da CTAB'ın daha etkin olduğu sonucuna ulaşıldı.

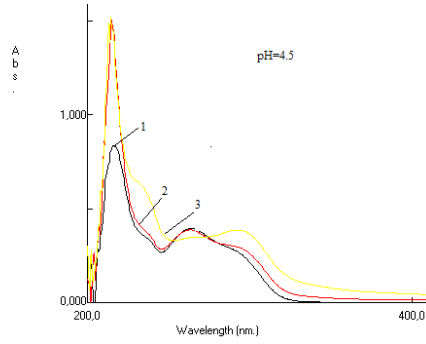
III.2.6 Kullanılan İki Metal İyonunun Aynı Ortamdan Tayini

Yapılan bu çalışmada her iki pH için öncelikle Cu^{2+} konsantrasyonu sabit tutularak Mo^{6+} konsantrasyonu 5×10^{-6} , 6×10^{-6} , 7×10^{-6} , 8×10^{-6} , 9×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} olmak üzere farklı konsantrasyonlarda alınarak Cu^{2+} 'nin UV spektrofotometrik ölçümünde daha iyi tayini yapılan YAM'lerden SDS varlığında UV spektrofotometrik ölçümleri yapıldı. Yalnızca 5×10^{-6} , 2×10^{-5} konsantrasyonlarında farklı pikler elde edildiği için bu değerler için elde edilen grafikler aşağıda yer almaktadır . Diğer konsantrasyonlarda 1×10^{-5} Cu^{2+} 'için elde edilen spektrum ile eşdeğer spektrumlar elde edildi.



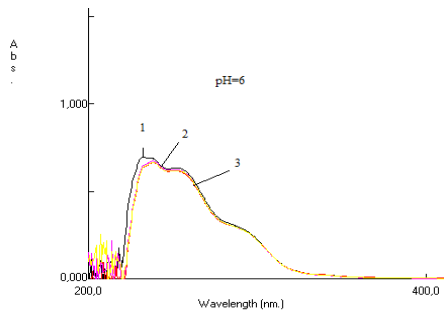
şekil III.9

- 1) $1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SDS} (0.5 \text{ M})$
- 2) $5 \times 10^{-6} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SDS} (0.5 \text{ M})$
- 3) $2 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SDS} (0.5 \text{ M})$



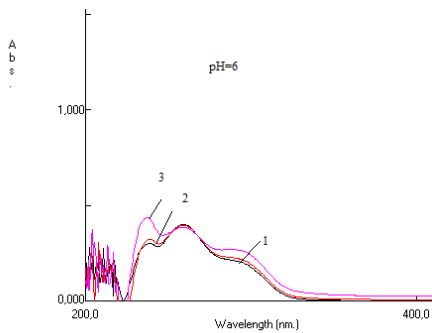
Şekil III.9

- 1) $1 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (3 \times 10^{-2} \text{ M})$
- 2) $5 \times 10^{-6} \text{ M Mo}^{6+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (3 \times 10^{-2} \text{ M})$
- 3) $2 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (3 \times 10^{-2} \text{ M})$



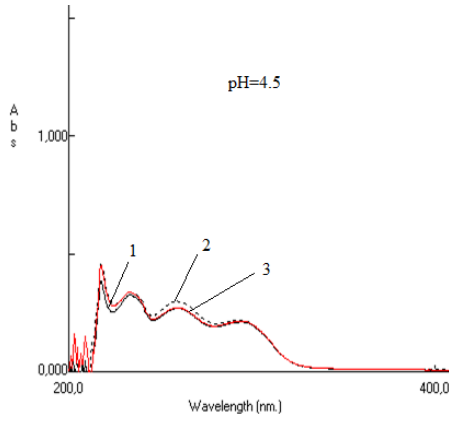
Şekil III.9

- 1) $1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SDS} (0.5 \text{ M})$
- 2) $5 \times 10^{-6} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SDS} (0.5 \text{ M})$
- 3) $2 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SDS} (0.5 \text{ M})$



Şekil III.9

- 1) $1 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (3 \times 10^{-2} \text{ M})$
- 2) $5 \times 10^{-6} \text{ M Mo}^{6+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (3 \times 10^{-2} \text{ M})$
- 3) $2 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (3 \times 10^{-2} \text{ M})$



Şekil III.9

- 1) $1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (3 \times 10^{-2} \text{ M})$
- 2) $9 \times 10^{-6} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (3 \times 10^{-2} \text{ M})$
- 3) $2 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-5} \text{ M Mo}^{6+} + \text{GA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{SA} (3 \times 10^{-4} \text{ M}) + \text{CTAB} (1 \times 10^{-2} \text{ M})$

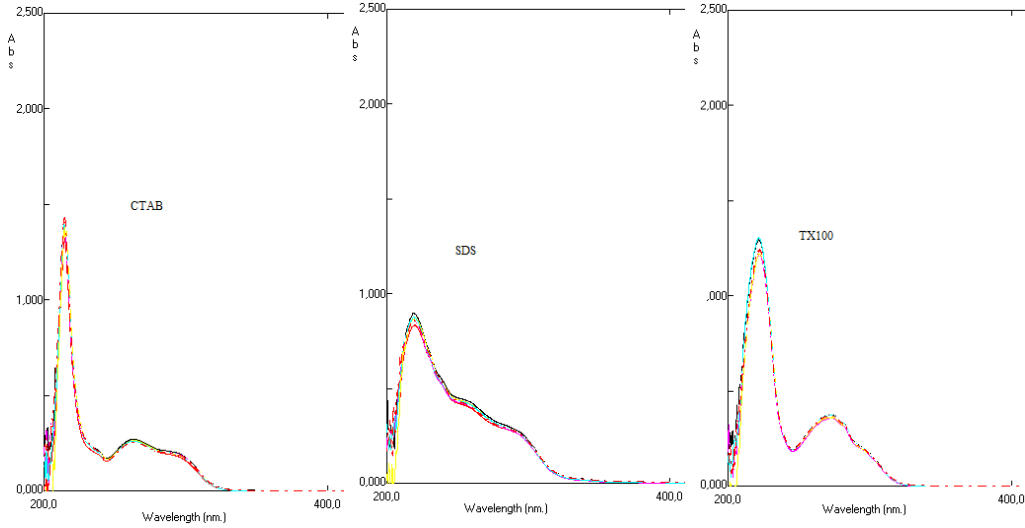
Cu^{2+} sabit tutularak CTAB varlığında Mo^{6+} (5×10^{-6} , 6×10^{-6} , 7×10^{-6} , 8×10^{-6} , 9×10^{-6} , 1×10^{-5} , $2 \times 10^{-5} \text{ M}$) için değişen konsantrasyonlarda pH=4.5’da yapılabilirken pH=6’da tayininin 2×10^{-5} ’den sonraki konsantrasyonlarda yapılabilceği sonucuna ulaşıldı.

Mo^{6+} sabit tutularak SDS varlığında Cu^{2+} (5×10^{-6} , 6×10^{-6} , 7×10^{-6} , 8×10^{-6} , 9×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5}) için değişen konsantrasyonlarda pH=4.5’da tayin yapılabilirken pH=6’da yapılamayacağı sonucuna ulaşıldı.

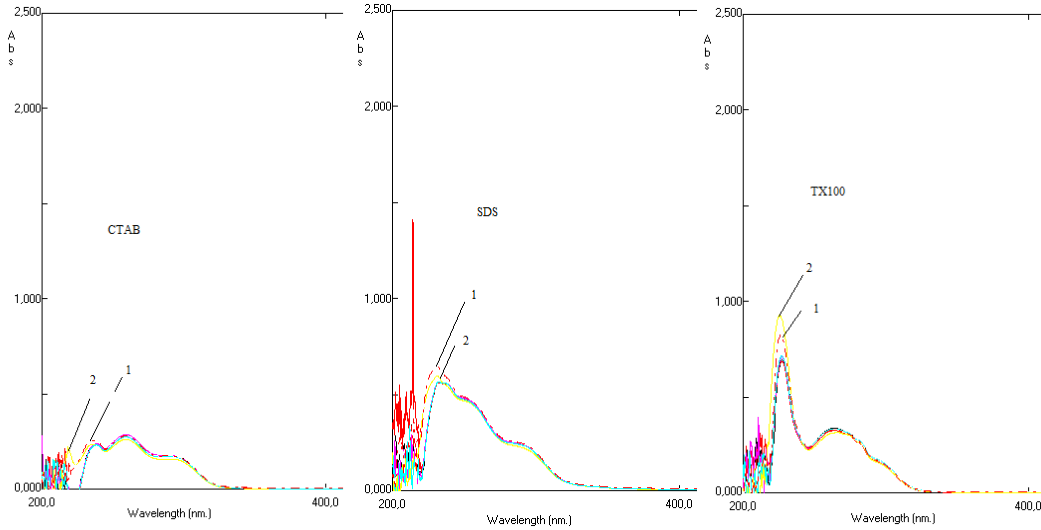
III.2.7 Diğer Metal İyonları Yanında Cu(II) ve Mo(VI) Tayini

Bu çalışmada Cu(II) ve Mo(VI) konsantrasyonu ile aynı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, diğer metal iyonları yanında Cu(II) ve Mo(VI) tayininin yapılıp yapılamayacağı araştırıldı.

Çalışmada; $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ maddelerinden $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ çözeltiler hazırlanarak ayrı ayrı her biri için $3 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{GA}]$ ve $[\text{SA}]$ yanında YAM varlığında UV spektrofotometrik ölçümleri yapılarak, $1 \times 10^{-5} \text{ M Cu}^{2+}$ ve Mo^{6+} ’ın spektrumları ile karşılaştırıldı. Bu metal iyonlarının varlığında Cu^{2+} ve Mo^{6+} tayini araştırıldı.



Şekil III.10 pH=4.5 YAM'ler Varlığında ve Farklı Metal İyonları Yanında Cu²⁺ Tayini



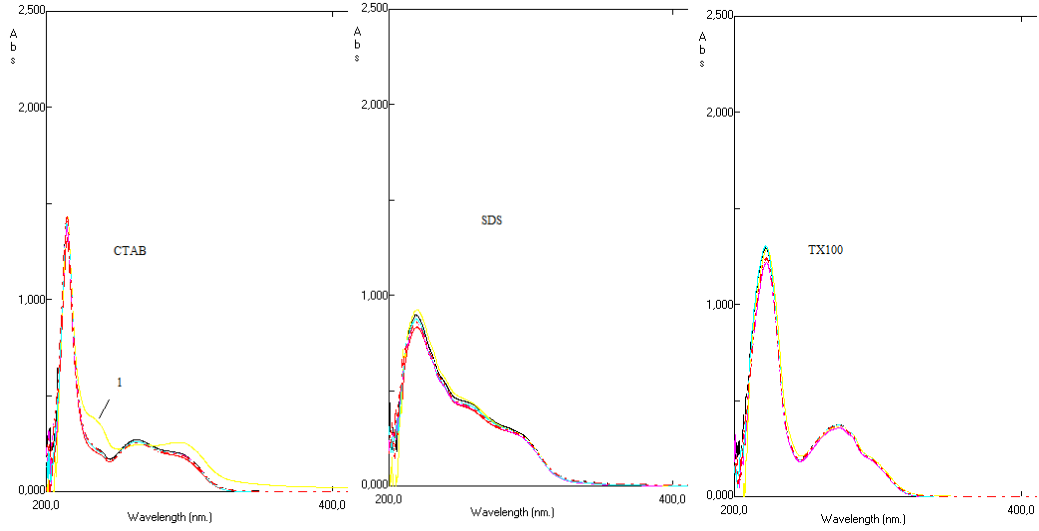
Şekil III.11 pH=6'da YAM'ler Varlığında ve Farklı Metal İyonları Yanında Cu²⁺ Tayini

- 1) 1×10^{-5} M Co(Ac)₂·4H₂O + 3×10^{-4} M GA ve SA+YAM
- 2) 1×10^{-5} M Cu²⁺ + 3×10^{-4} M GA ve SA+YAM

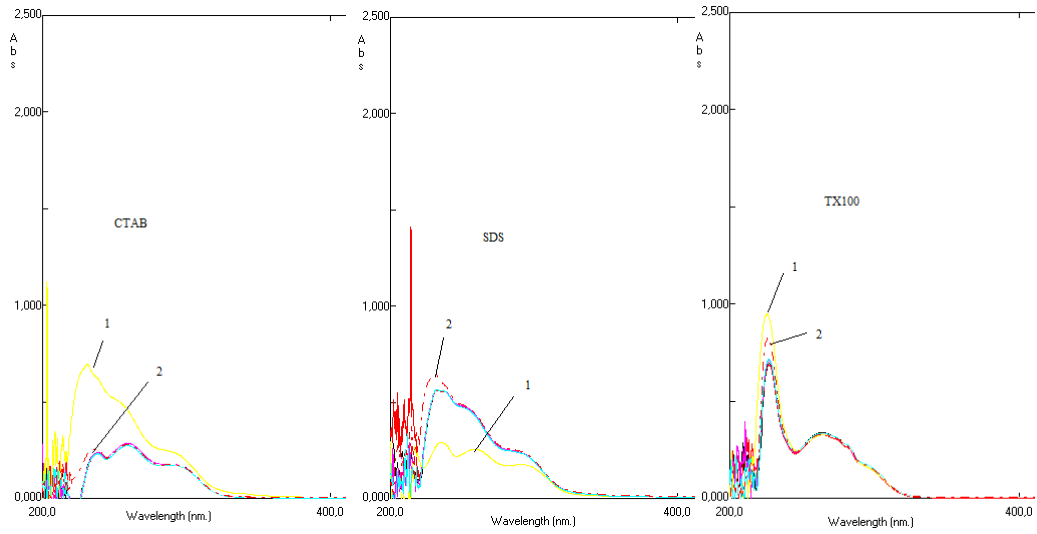
Yukarıdaki şekilde tüm metal iyonlarının 3×10^{-4} M =GA ve SA ve YAM'ler varlığında ayrı ayrı UV spektrofotometrik ölçümleri yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırma amacıyla aynı grafik üzerinde çakıştırılmıştır. Görüldüğü gibi absorbansların aynı dalga boylarında olması nedeniyle, çalışmış olduğumuz metal iyonları varlığında pH=4.5'te CTAB, SDS ve TX100 varlığında Cu(II) tayini yapılamayacağı sonucu elde edildi.

pH=4.5'daki dalga boylarından farklı olarak, pH=6'da Co(Ac)₂·4H₂O, Cu(II)'a ve diğer metal iyonlarına göre farklı dalgaboyu değerlerinde olduğu görüldü. Buna rağmen, aradaki farkın tayin için yeterli değerlerde olmaması, pH=6'da diğer metal

iyonları yanında Cu(II) tayini yapılamayacağı sonucunun elde edilmesine neden oldu.



Şekil III.12 pH=4.5 YAM'ler Varlığında ve Farklı Metal İyonları Yanında Mo⁶⁺ Tayini
1- 1×10^{-5} M Mo⁶⁺ + 3×10^{-4} M GA ve SA+YAM



Şekil III.13 pH=6 YAM'ler Varlığında ve Farklı Metal İyonları Yanında Mo⁶⁺ Tayini
1- 1×10^{-5} M Mo⁶⁺ + 3×10^{-4} M GA ve SA+YAM
2- 1×10^{-5} M Pb(NO₃)₂ + 3×10^{-4} M GA ve SA+YAM

pH=4.5 için; Mo(VI)'de Cu(II)'de olduğu gibi diğer metal iyonları varlığında tayini yapılamayacağı sonucuna ulaşılmasına rağmen, pH=6 için elde edilen spektrumlarda Mo⁶⁺'in Cd(Ac)₂·2H₂O, Zn(Ac)₂·H₂O, Co(Ac)₂·4H₂O,

$\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ varlığında tayini yapılabileceği sonucuna ulaşıldı.

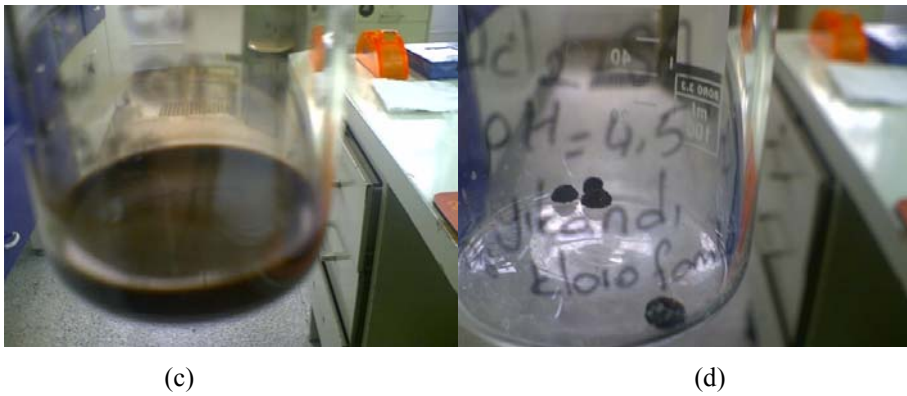
III.2.8 Çöktürme

Laboratuvar koşullarında ve miselli ortam çalışmalarında kullanılan konsantrasyon değerlerinden yüksek konsantrasyonlarda yapmış olduğumuz çalışmalar sonucunda Cu^{2+} , Mo^{6+} , GA, SA konsantrasyonları $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ alınarak çöktürmeler yapılmıştır. Seçilen bazı örneklerin fotoğrafları aşağıda gösterilmiştir.

pH=4.5



Şekil III.14 (a) $1 \times 10^{-3} \text{ M SA}$ (b) $1 \times 10^{-3} \text{ M GA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M SA}$



Şekil III.14 (c) $1 \times 10^{-3} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-3} \text{ M GA}$ (d) $1 \times 10^{-3} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-3} \text{ M SA}$



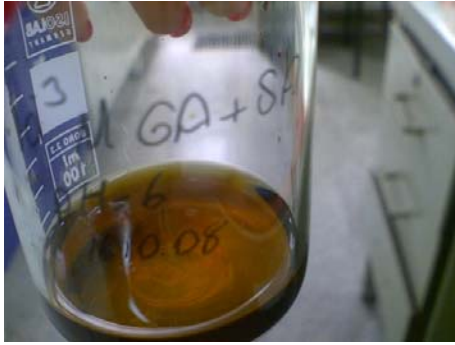
(e)



(f)

Şekil III.14 (e) 1×10^{-3} M $\text{Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-3}$ M GA + 1×10^{-3} M SA (f) 1×10^{-3} M $\text{Mo}^{6+} + 1 \times 10^{-3}$ M

pH=6



(g)



(h)

Şekil III.14 (g) 1×10^{-3} M GA + 1×10^{-3} M SA (h) 1×10^{-3} M $\text{Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-3}$ M GA

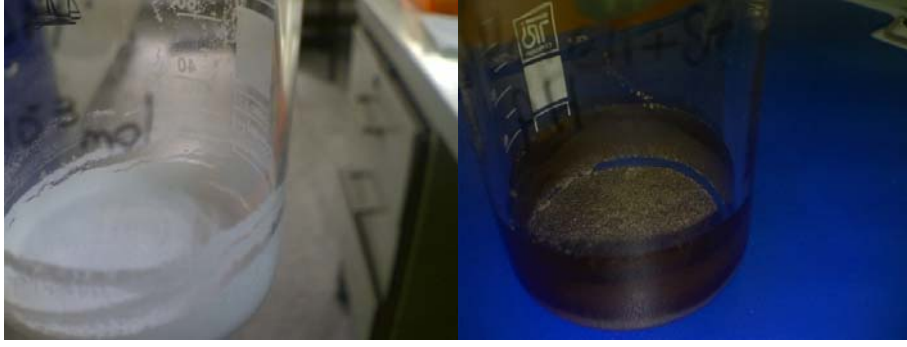


(i)



(i)

Şekil III.14 (i) 1×10^{-3} M $\text{Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-3}$ M SA (i) 1×10^{-3} M $\text{Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-3}$ M GA + 1×10^{-3} M SA

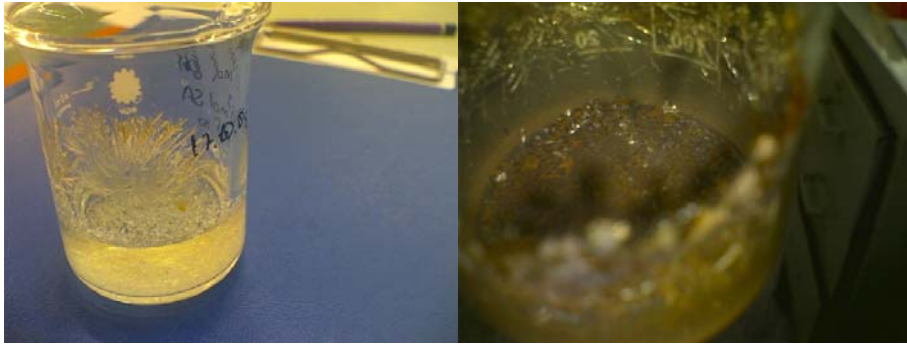


(j)

(k)

Şekil III.14 (j) $1 \times 10^{-3} \text{ M Mo}^{6+} + \text{SA}$ (k) $1 \times 10^{-3} \text{ M Mo}^{6+} + 1 \times 10^{-3} \text{ MGA} + 1 \times 10^{-3} \text{ MSA}$

SAF SUDA;



l)

(m)

Şekil III.14 (l) $1 \times 10^{-3} \text{ MGA} + 1 \times 10^{-3} \text{ MSA}$ (m) $1 \times 10^{-3} \text{ M Cu}^{2+} + 1 \times 10^{-3} \text{ MGA} + 1 \times 10^{-3} \text{ MSA}$

BÖLÜM IV

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak YAM'lerin misel oluşturduğu konsantrasyonların hesaplanabilmesi için yüzey gerilimi tayin yöntemlerinden halka yöntemi kullanılarak her bir YAM için KMK değeri belirlendi. Elde edilen değerlere göre çalışmada kullanılacak YAM konsantrasyonuna karar verildi.

1-[SDS],[CTAB] ve [TX-100] için KMK değerinin hesaplandı. $[GA]=3 \times 10^{-4}$ M, $[SA]=3 \times 10^{-4}$ M, $[Cu^{2+}]=1 \times 10^{-5}$ M veya $[Mo^{6+}]=1 \times 10^{-5}$ M, asetik asit-sodyum asetat tamponu ve değişen konsantrasyonlarda YAM kullanıldı. Örnek olarak CTAB için çözelti hazırlanırken; farklı konsantrasyonlarda CTAB, 1 mL GA, 1 mL SA, 1 mL Cu^{2+} veya 1 mL Mo^{6+} alınarak üzeri pH=4.5 için pH=4.5 tamponuyla 50 mL'ye pH=6 için pH=6 tamponuyla 50 mL'ye tamamlandı. CTAB'ün diğer konsantrasyonları ve diğer YAM'ler için aynı şekilde bir seri çözelti hazırlandı. Elde edilen çözeltilerin grafiğe geçirilmesiyle her bir YAM için KMK değeri hesaplandı. Bu değerlere göre çalışmada kullanılacak YAM konsantrasyonları;

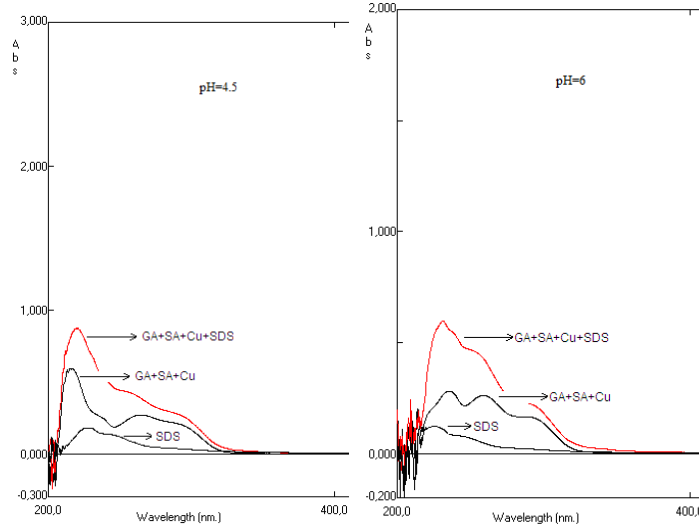
$[CTAB]=3 \times 10^{-2}$ M , $[SDS]=0.5$ M , $[TX-100]=6 \times 10^{-4}$ M olarak bulundu.

2-Üçlü kompleks oluşumu için geçerli molar oranları hesaplandı. 1×10^{-5} M ve 3×10^{-4} M olmak üzere iki farklı konsantrasyon için Cu^{2+} ve Mo^{6+} üçlü komplekslerinin oluşumu UV spektrofotometrik ölçümler yapılarak izlendi. Metal konsantrasyonları değişirken ölçümde $[SA]$ ve $[GA]=3 \times 10^{-4}$ M ve $[TX-100]=6 \times 10^{-4}$ M, $[CTAB]=3 \times 10^{-2}$ M, $[SDS]=0.5$ M kullanıldı. Aynı uygulama her iki pH'da pH=4,5 ve pH=6 olmak üzere tekrarlandı. Elde edilen grafiklere göre tayin edilebilir eser madde konsantrasyonları;

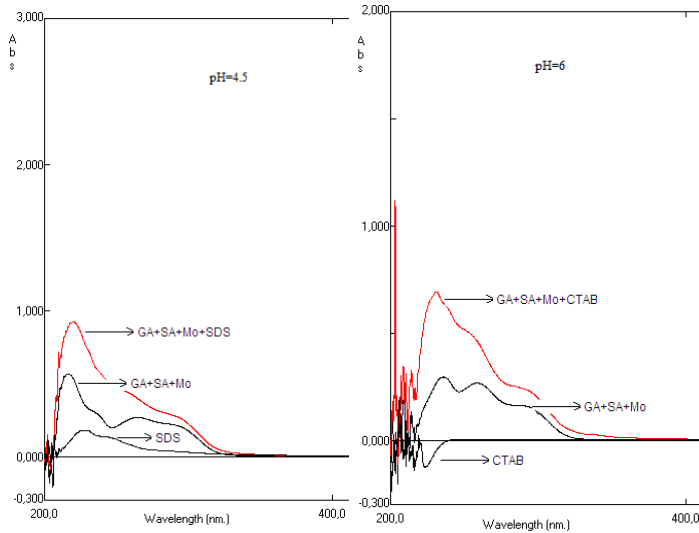
$[Cu^{2+}]=1 \times 10^{-5}$ M $[Mo^{6+}]=1 \times 10^{-5}$ M olarak bulundu.

3- Ortamdaki en etkin YAM belirlendi. YAM'ler $[TX-100]=6 \times 10^{-4}$ M, $[CTAB]=1 \times 10^{-2}$ M, $[SDS]=0.5$ M kullanılarak, her iki metal için ölçümde $[SA]$ ve

[GA]= 3×10^{-4} M kullanıldı. Cu^{2+} ve Mo^{6+} üçlü komplekslerinin oluşumu UV spektrofotometrik ölçümler yapılarak izlendi. Aynı uygulama her iki pH'da pH=4,5 ve pH=6 olmak üzere tekrarlandı. Çekilen bu spektrumların karşılaştırılması sonucu ortamda en etkin YAM'nin hangisi olduğuna karar verildi. Buna göre Cu^{2+} kompleksinin pH=4.5 ve pH=6'da SDS içeren miselli ortamda daha iyi tayin edilebileceği görüldü.



Mo^{6+} kompleksinin oluşumunun ise pH=4.5'de SDS, pH=6'da ise CTAB içeren miselli ortamda iyi tayin edilebileceği görüldü.



4-Ortamın pH etkisi incelendi. Bu çalışmada her iki pH'da 1'er mL [GA], [SA], Cu^{2+} veya Mo^{6+} ve 1 mL YAM alınarak üzerleri ilgili pH'daki tamponla 10 mL'ye balon jode tamamlanarak UV/vis spektrofotometrik ölçümü yapıldı. Elde edilen grafiklerin karşılaştırılması ile ortamın pH'ının etkisi incelendi. Kompleks oluşumlarının pH=6 dan daha asidik bir ortamda (pH=4.5) daha belirgin bir şekilde

gerçekleştiği görüldü. $\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$ pH=4.5 ve pH=6'da YAM'lerden CTAB'ın etkili olduğu görüldü. $\text{Mo}^{6+}/\text{GA}/\text{SA}$ üçlü kompleksi üzerinde de yine diğer sonuçlara benzer olarak pH=4.5 ve pH=6'da etkili YAM'nin farklı olduğu sonucuna ulaşıldı. Buna göre, $\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$ üçlü kompleksi üzerine pH=4.5'da SDS daha etkin iken, pH=6'da CTAB'ın daha etkin olduğu sonucuna ulaşıldı.

Sonuç olarak;

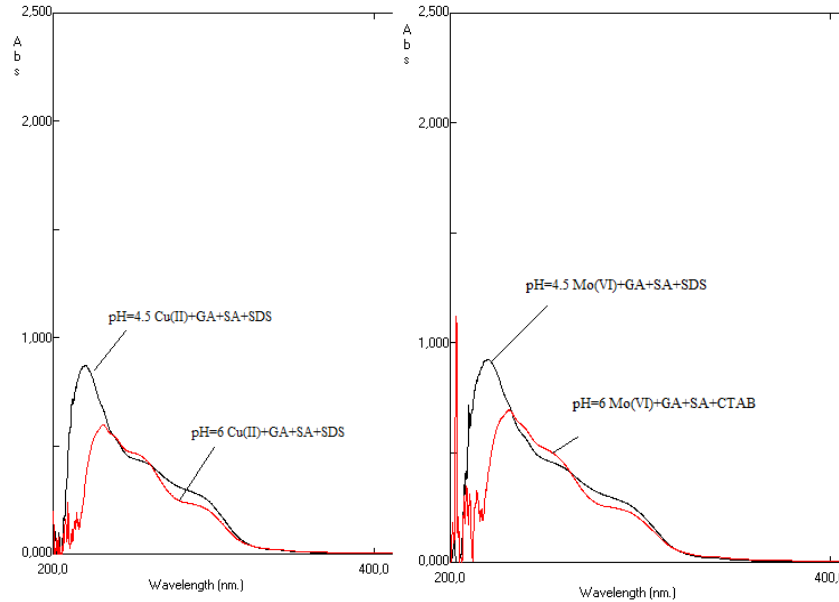
$$[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Mo}^{6+}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{GA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SA}] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SDS}] = 0.5 \text{ M}, [\text{CTAB}] = 3 \times 10^{-2} \text{ M}, [\text{TX-100}] = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$$



Bulunan en iyi koşulların grafiksel karşılaştırılması.

	Uygun YAM		Kompleks oluşumu için uygun pH
	pH=4.5	pH=6	
$\text{Cu}^{2+} + \text{GA} + \text{SA}$	SDS	SDS	pH=4.5
$\text{Mo}^{6+} + \text{GA} + \text{SA}$	SDS	CTAB	pH=4.5

5- Çalışmada kullanılan Cu^{2+} ve Mo^{6+} iyonlarının aynı ortamdan tayini incelendi. Cu^{2+} konsantrasyonu sabit tutularak Mo^{6+} konsantrasyonu 5×10^{-6} ,

6×10^{-6} , 7×10^{-6} , 8×10^{-6} , 9×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} M olmak üzere farklı konsantrasyonlarda alınarak Cu^{2+} 'nin UV spektrofotometrik ölçümünde daha etkin olduğu bulunan YAM'lerden SDS varlığında UV spektrofotometrik ölçümleri yapıldı.

a) Cu^{2+} sabit tutularak CTAB varlığında Mo^{6+} (5×10^{-6} , 6×10^{-6} , 7×10^{-6} , 8×10^{-6} , 9×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} M) için değişen konsantrasyonlarda pH=4.5'da yapılabilirken pH=6'da tayininin 2×10^{-5} 'den sonraki konsantrasyonlarda yapılabilceği sonucuna ulaşıldı.

b) Mo^{6+} sabit tutularak SDS varlığında Cu^{2+} (5×10^{-6} , 6×10^{-6} , 7×10^{-6} , 8×10^{-6} , 9×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2×10^{-5} M) için değişen konsantrasyonlarda pH=4.5'da yapılabilirken pH=6'da tayininin yapılamayacağı sonucuna ulaşıldı.

6- Cu^{2+} ve Mo^{6+} (farklı metal iyonları varlığında) tayini incelendi.
 $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ maddelerinden 1×10^{-5} M çözeltiler hazırlanarak ayrı ayrı her biri için [GA]ve [SA]= 3×10^{-4} M yanında YAM varlığında UV spektrofotometrik ölçümleri yapılarak, 1×10^{-5} M Cu^{2+} ve Mo^{6+} içeren çözeltilerin spektrumları ile karşılaştırıldı. Sonuç olarak elde edilen absorbanların çok yakın çıkması nedeniyle çalıştığımız metal iyonları yanında Cu^{2+} ve Mo^{6+} tayini yapılamayacağı sonucuna ulaşıldı.

7-Çöktürme yapılarak maddelerin yapısı incelenmeye çalışıldı.

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Mo}^{6+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{GA}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{SA}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Yukarıdaki konsantrasyonlarda maddelerden 10'ar mL alınarak refrüks yapıldı. Buna göre pH=4.5'de GA ve SA karışımının ve pH=6 ve pH=4.5'de Cu^{2+} ve SA karışımının kristale benzer yapılar oluşturduğu gözlemlendi.

Metal komplekslerini daha kararlı kılmaları ve kompleks oluşum reaksiyon hızını arttırmaları nedeniyle miselli ortam reaksiyonları eser madde tayinine olanak sağlamaktadır. Elde edilen konsantrasyonlardan daha düşük konsantrasyonlar ve farklı metal iyonları için de uygun ortamlar araştırılarak benzer çalışmalar gerçekleştirilebilir. Bu nedenle misel sistemlerinden; anorganik, fiziko ve analitik kimyanın teorik ve uygulamalı alanlarında yararlanılabilir.

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz çalışmada 1×10^{-5} M Cu^{2+} ve Mo^{6+} iyonları ile çalışılarak pH=4.5 ve pH=6 için SDS , TX-100 ve CTAB ile oluşturulan miselli ortamlarda kompleks oluşum koşulları araştırılmıştır. Çalışma analitik alana taşınarak araştırma farklı tür yüzey aktif maddeler varlığında derinleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Taşcıoğlu,S.; “Anorganik Kimya I Ders Notları” Marmara Üniversitesi
- [2] Hummel,D.O.; “Handbook Of Surfactant Analysis”John Wiley and Sons Ltd,England(2002)1
- [3] Toscalı,E.; Eren,M. H.” Mikrodalga, Uv Ve Hot Plate İle Bozundurulmuş Sirke Örneklerinde Kadmiyum, Kurşun Ve Bakır İçeriğinin Potansiyometrik Sıyırma Analizi İle İncelenmesi”, Ege Üniversitesi,Fen fakültesi,Kimya bölümü
- [4] <http://w3.balikesir.edu.tr/~ozkan/ads/adsorpsiyon04.pps>
- [5] Taşcıoğlu,S.; “Micellar Solutions as Reaction Media” Chemistry Department Faculty of Arts and Science,Gazi University,Ankara,Turkey.11114.
- [6] Pamuk, S.: “Miselli Ortamlarda Bakır(II) İyonunun Spektrofotometrik Yöntemle Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul, Türkiye (2005)2
- [7] <http://en.wikipedia.org/wiki/Micelle>
- [8] <http://dic.academic.ru/dic.nsf/enwiki/189351>
- [9] <http://www.ceps.com.tw/cepsdo/10006818-200307-19-7-675-680-a.pdf> 2003
- [10] Xuebao,W,X “Acta Phys.-Chim.Sin.”2003,19(7):675-680
- [11] <http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/1998/j.kevelam/c1.pdf>
- [12] <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/558micelle.html>
- [13] http://www.mpikg-golm.mpg.de/kc/scripts/Micelles_and_Emulsions_Tauer_WS_2005_06/Micelles.pdf
- [14] Baykut, S.; Biran,M “Yüzey Aktif Maddeler ve Fizikokimyası” Fatih Yayınevi Matbaası,İstanbul,Türkiye,(1996)63
- [15] Schramm,L.L.; “Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry”,Cambridge University Press(2000)1.
- [16] Esumi,K.: Ueno,M.; “Structure-Performance Relationships in Surfactants” Tokyo

- University of Science, Tokyo, Japan(2003)3.
- [17] Tadros, Th.F.; “Surfactants” ICI plc Protection Division Jealott’s Hill Rerearch Station Bracknell, England(1983)10.
- [18] Lange, K.R.; “Surfactants” Hanser Publishers, Munich(1999)26.
- [19] <http://chem.eng.ankara.edu.tr/yenitek/ders8.ppt#301,30>, Süperkritik 2006
- [20] <http://kimya2007.inonu.edu.tr/kongre/analitik/analitiksozlu/ANL003S.pdf> 2007
- [21] Erdik, E.; “Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler” Gazi Büro Kitabevi, Ankara(1993)10
- [22] Baykut, F.; Apak, R.; Tor, İ.; “Analitik Kimyada Kavramlar ve Problemler”, İstanbul Üniversitesi yayınları(1987)272
- [23] http://w3.balikesir.edu.tr/~ruhan/html/kimya/yuzey_gerilimi.doc
- [24] Gerilakan, A.; “Flekso ve Gravür Baskıda Kullanılan Likit Mürekkeplerin Yüzey Gerilimi ve Yüzey Gerilimini Etkileyen Faktörler” DYO Sanayi Mürekkepleri San. Ve Tic. A.Ş., İzmir, Türkiye
- [25] KRÜSS K11 yüzey gerilim cihazı
- [26] Dölen, E.; “Analitik Kimyaya Giriş” Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye,(1991)666
- [27] Dölen, E.; Kişisel Görüşme, (Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi)(2008)
- [28] <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch26/ch26-1-2.html>
- [29] http://tr.wikipedia.org/wiki/Salisilik_asit
- [30] <http://www.food-info.net/tr/qa/qa-fi27.htm>
- [31] http://www.dermadolin.com.tr/turkce/icerik/salisilik_asit.asp
- [32] <http://arsiv.ntvmsnbc.com/news/475892.asp>
- [33] <http://www.saglikbilgisi.com/kelime/Salisilik+Asit>
- [34] <http://www.dermaneturk.com/okd/sayi2/kongre2.asp>
- [35] <http://www.bibilgi.com/SAL%C4%B0S%C4%B0L%C4%B0K-AS%C4%B0T>
- [36] <http://arsiv.mmo.org.tr/pdf/10017.pdf>
- [37] Abu-Bakr, M.S.; Rageh, H.M.; Moustafa, M.H.; “Studies on the Mixed-Ligand Complexes of Copper(II) with Gallic Acid and Pyridine Carboxylic Acids and Their Benzoogues” Monatshefte für Chemie., 125,(1994)1197
- [38] Sillen, L.G.; Martell, A.E.; “Stability Constants Of Metal-Ion Complexes” The Chemical Society, Burlington House, London(1964)536
- [39] M. Kompany-Zareh.; A. Massoumi.; and H. Tavallali; “Simultaneous Spectrophotometric Determination of Copper(II) and

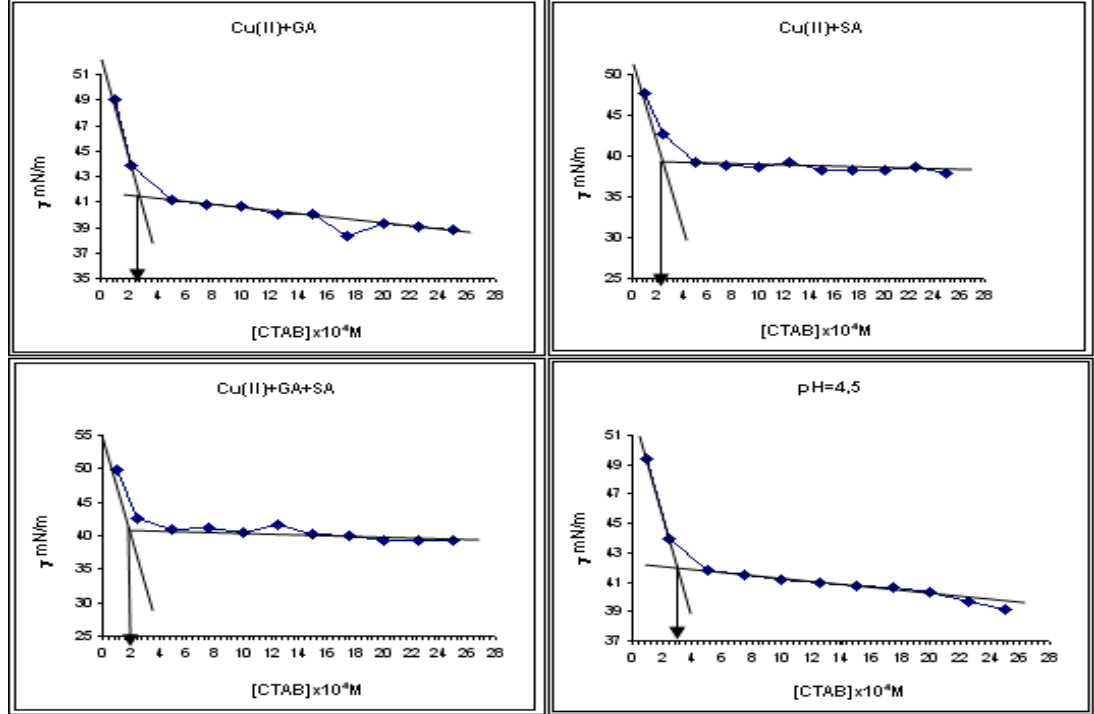
Nickel(II) as Complexes with Sodium Diethyldithiocarbamate in an Anionic Micellar Medium Using Partial Least-Squares Regression”
Department of Chemistry, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran **19839**,
Iran Accepted June 14, 1999 Microchemical Journal **63, 257–265 (1999)**

Article ID mchj.1999.1789, available online at <http://www.idealibrary.com> on

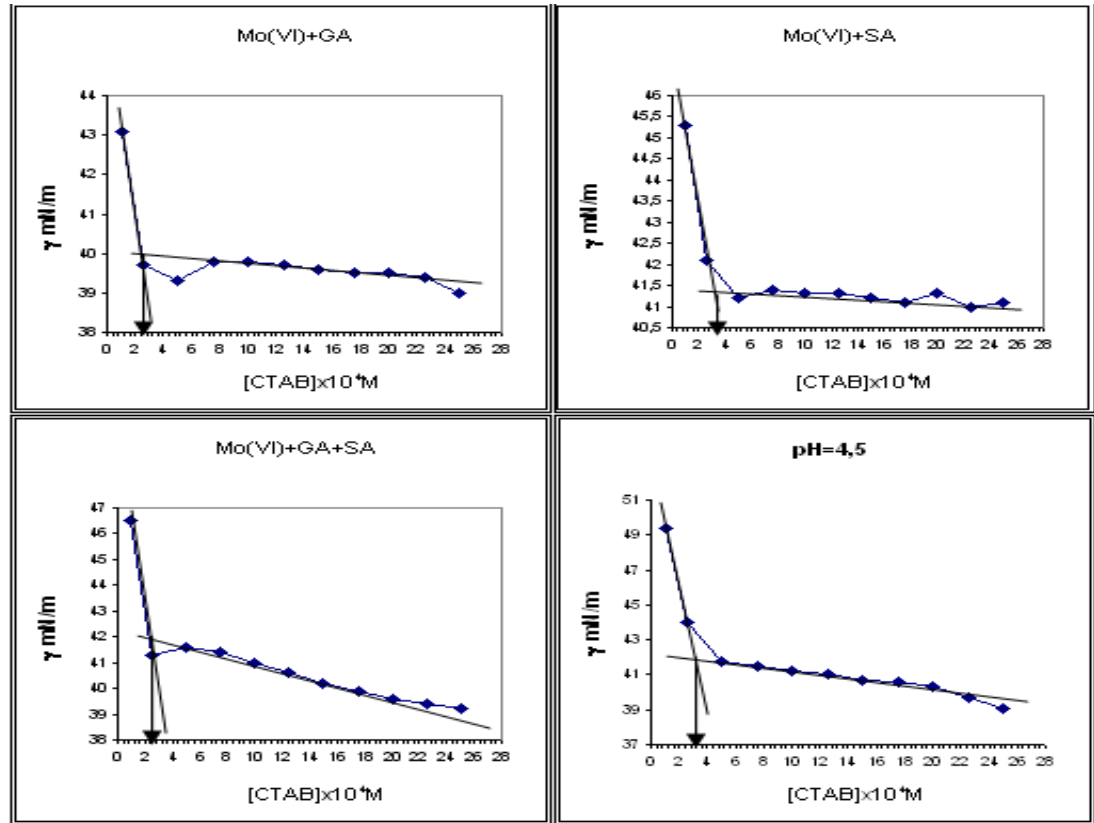
[40] Du Juan.:Meng Xiangguang.:Hu Wai.: Zeng Xiancheng;“Miselli çözeltide dinükleer zinc(II) ve bakır(II) maktoklik komplekslerinin fosfat monoestere dönüşümü(cleavage)” Faculty of Chemistry,Sichuan University, Chengdu,P.R. China

[41] Taşcıoğlu,S.: Şendil,O.:Beyreli,Ş.; “Miceller effect on Sensitivity of Spectrophotometric Mo(VI) Determination Based on the Formation of Gallic Asid Complex Providing Evidence for the Polyoxoanion Structure of Molybdate Ions”Alalytica Chimica Acta.,**590(2007)217-223**

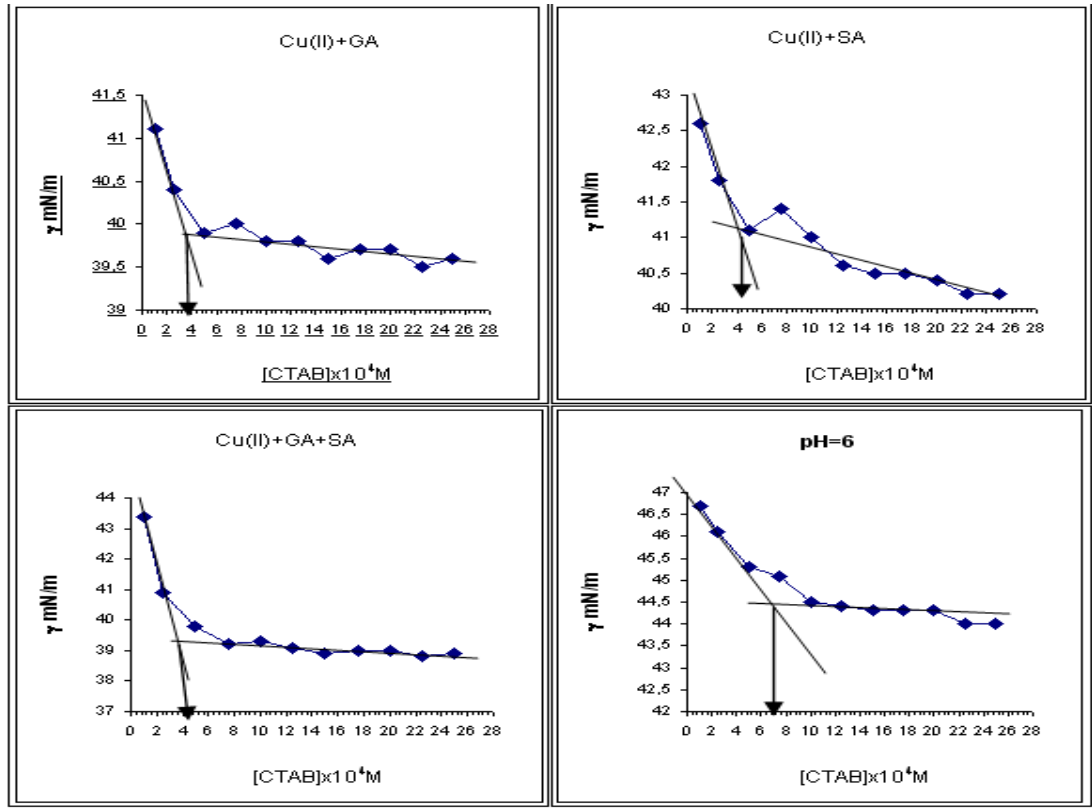
EKLER



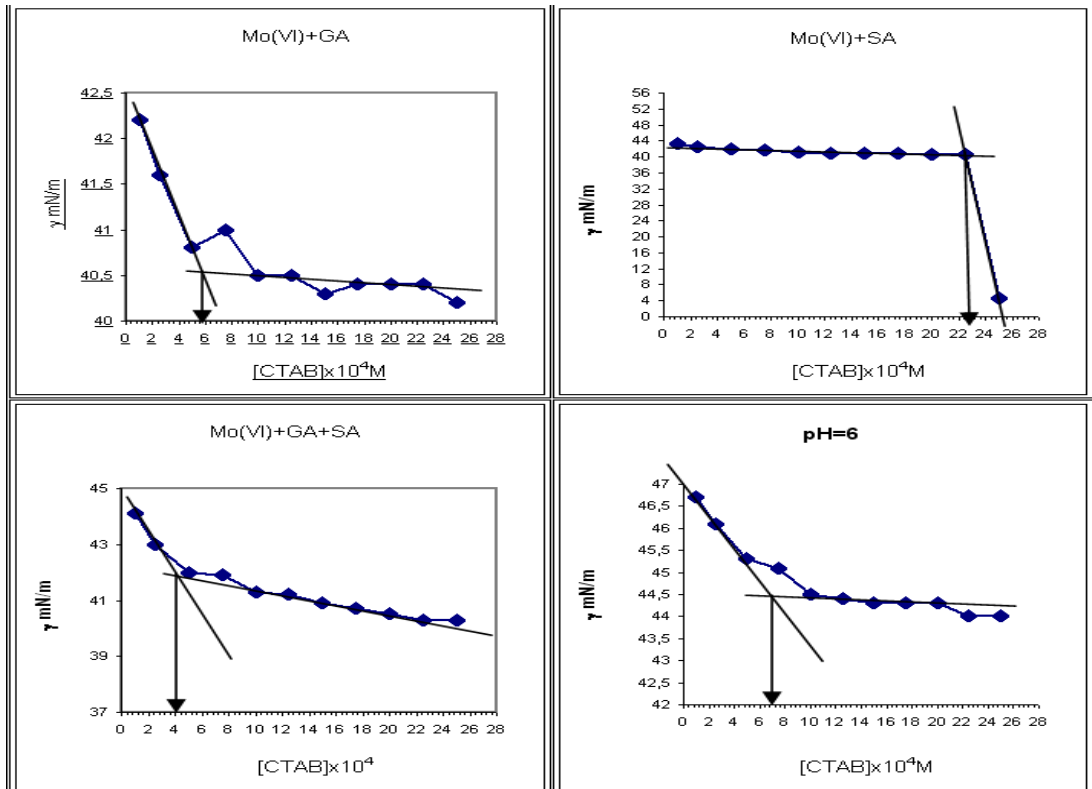
EkIII.1 pH=4.5 Cu(II) Varlığında CTAB KMK Değerinin Hesaplanması



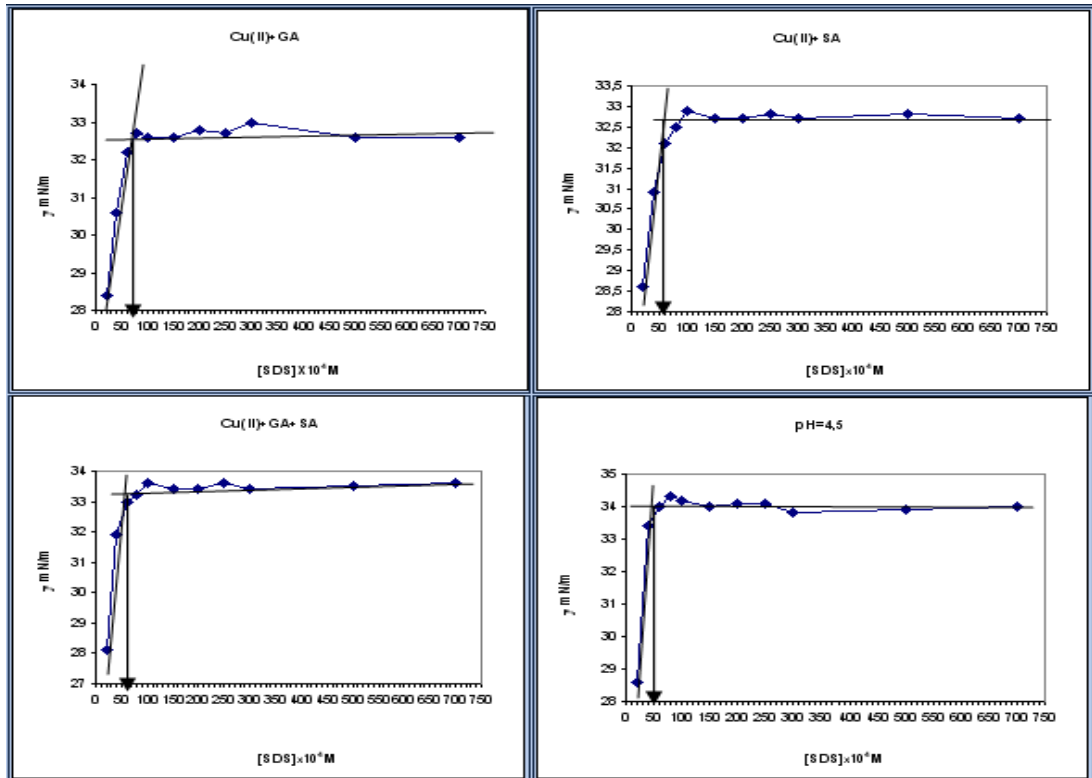
Ek III.2 pH=4.5 Mo(VI) Varlığında CTAB KMK Değerinin Hesaplanması



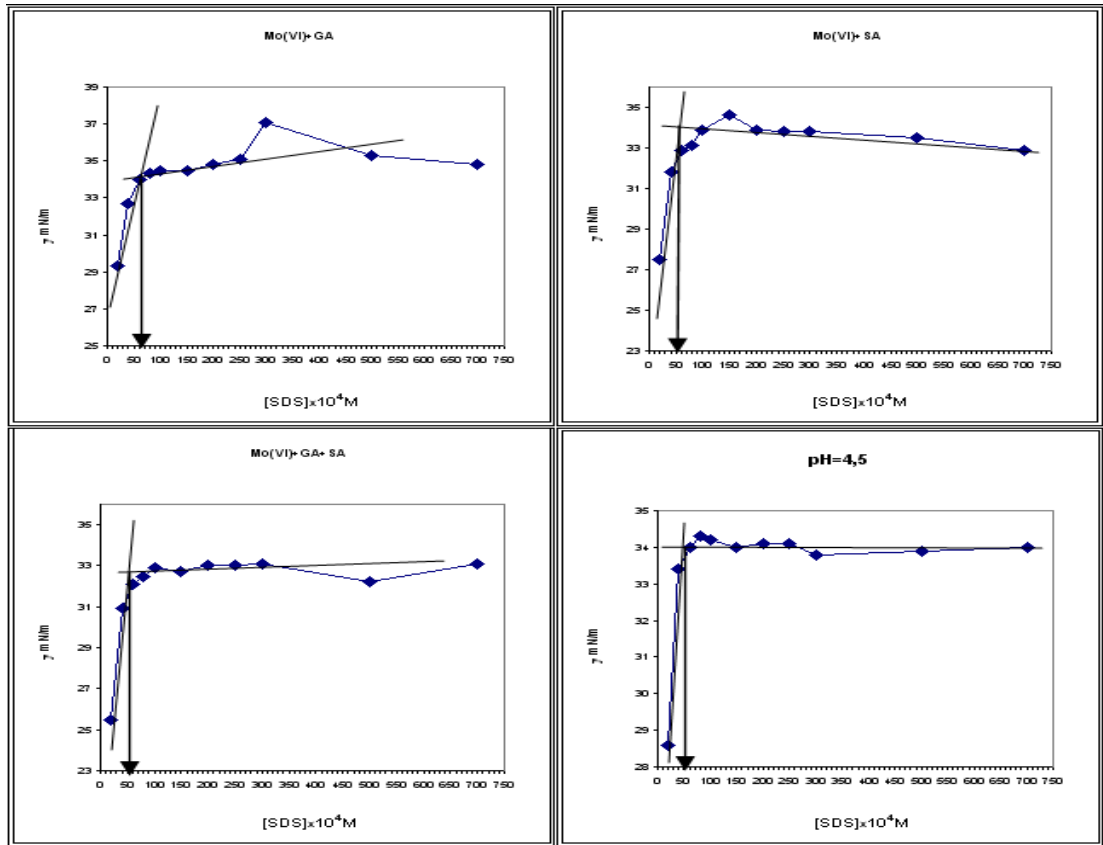
Ek III.3 pH=6 Cu(II) Varlığında CTAB KMK Değerinin Hesaplanması



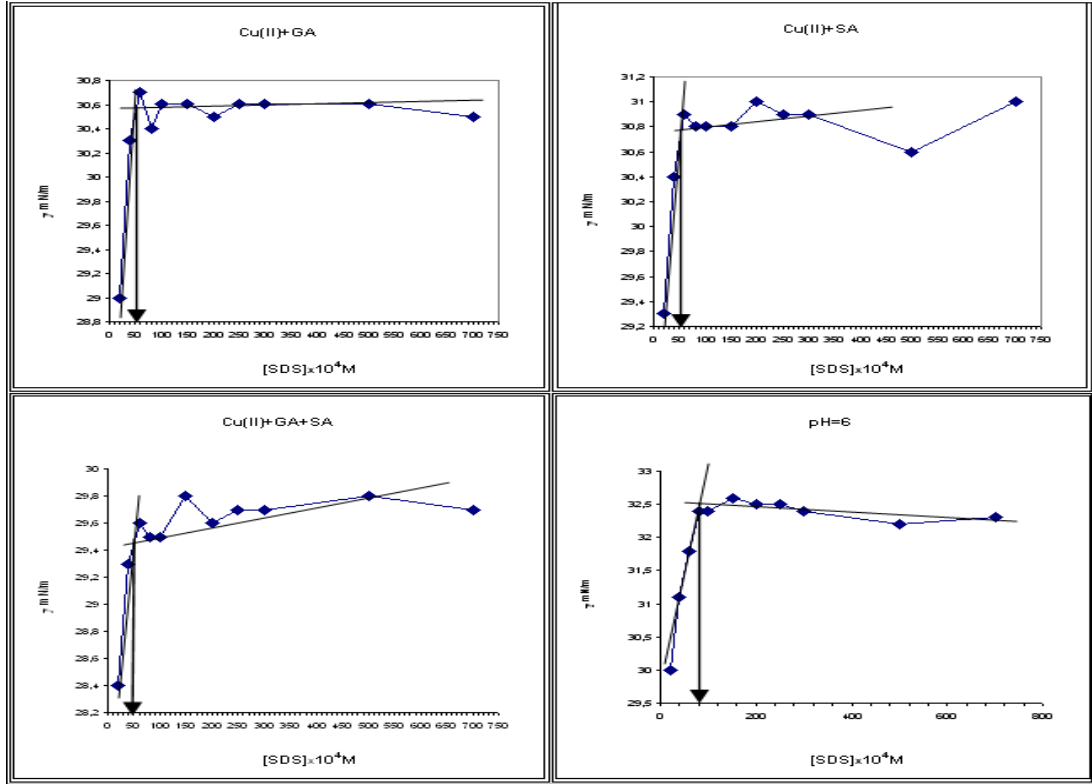
Ek III.4 pH=6 Mo(VI) Varlığında CTAB KMK Değerinin Hesaplanması



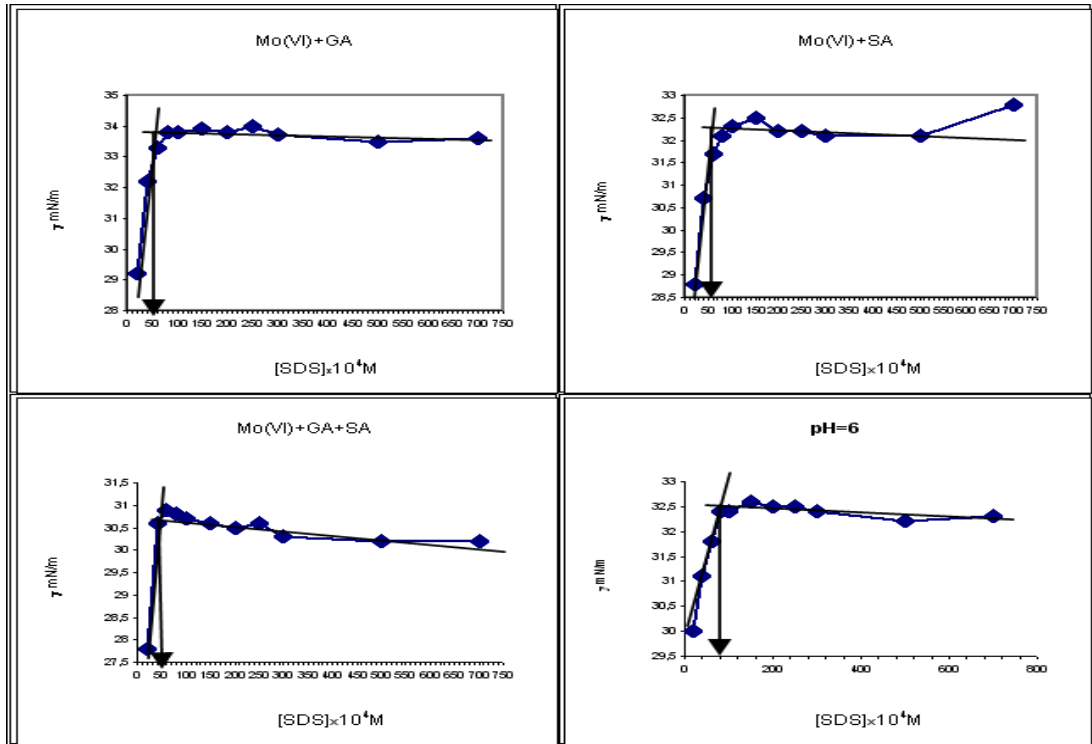
Ek III.5 pH=4.5 Cu(II) Varlığında SDS KMK Değerinin Hesaplanması



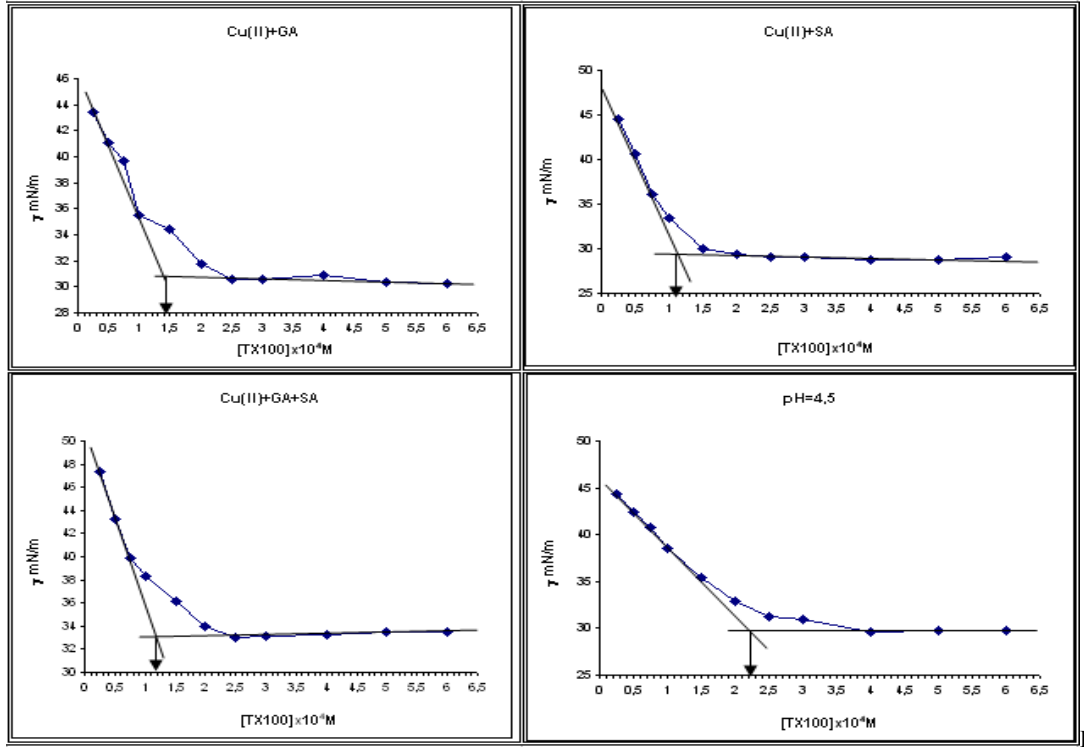
Ek III.6 pH=4.5 Mo(VI) Varlığında SDS KMK Değerinin Hesaplanması



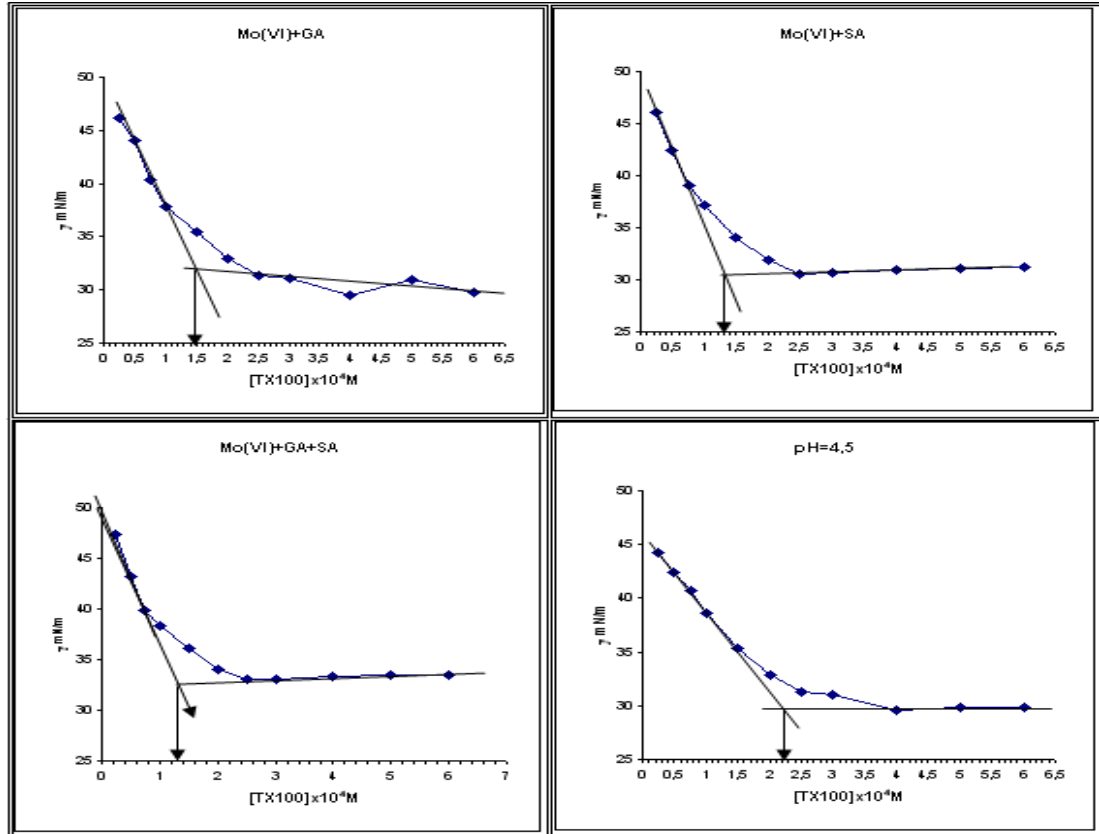
Ek III.7 pH=6 Cu(II) Varlığında SDS KMK Değerinin Hesaplanması



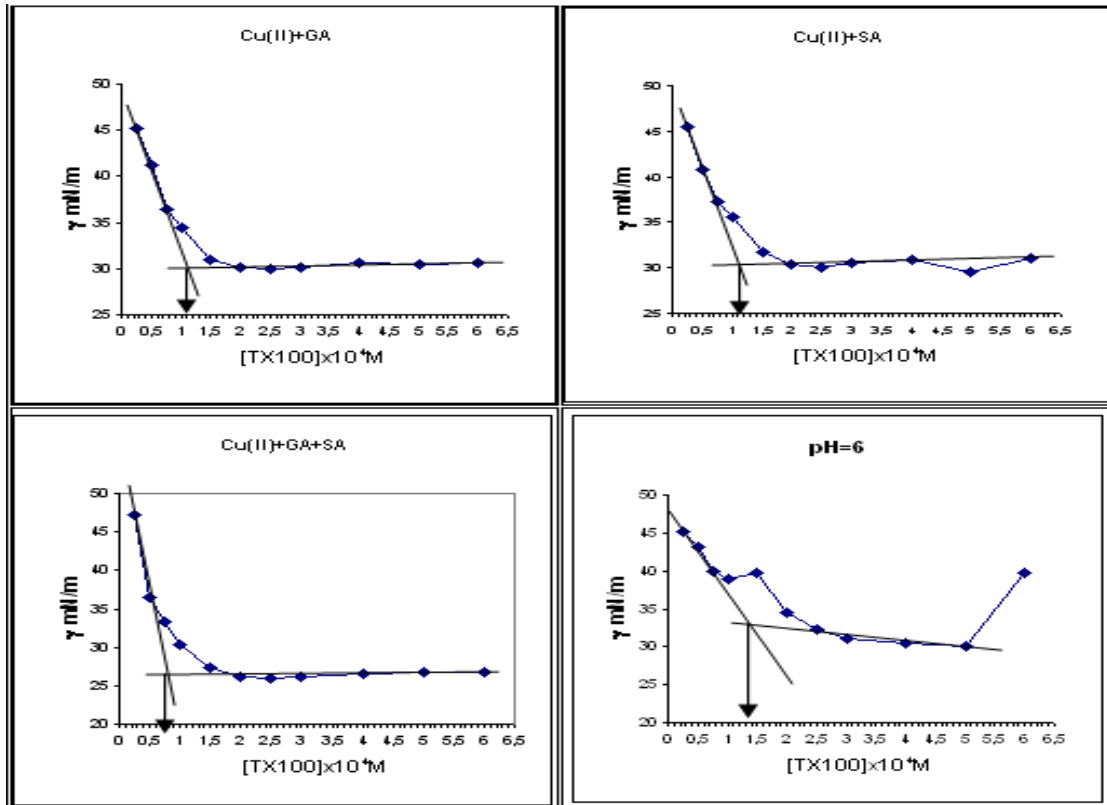
Ek III.8 pH=6 Mo(VI) Varlığında SDS KMK Değerinin Hesaplanması



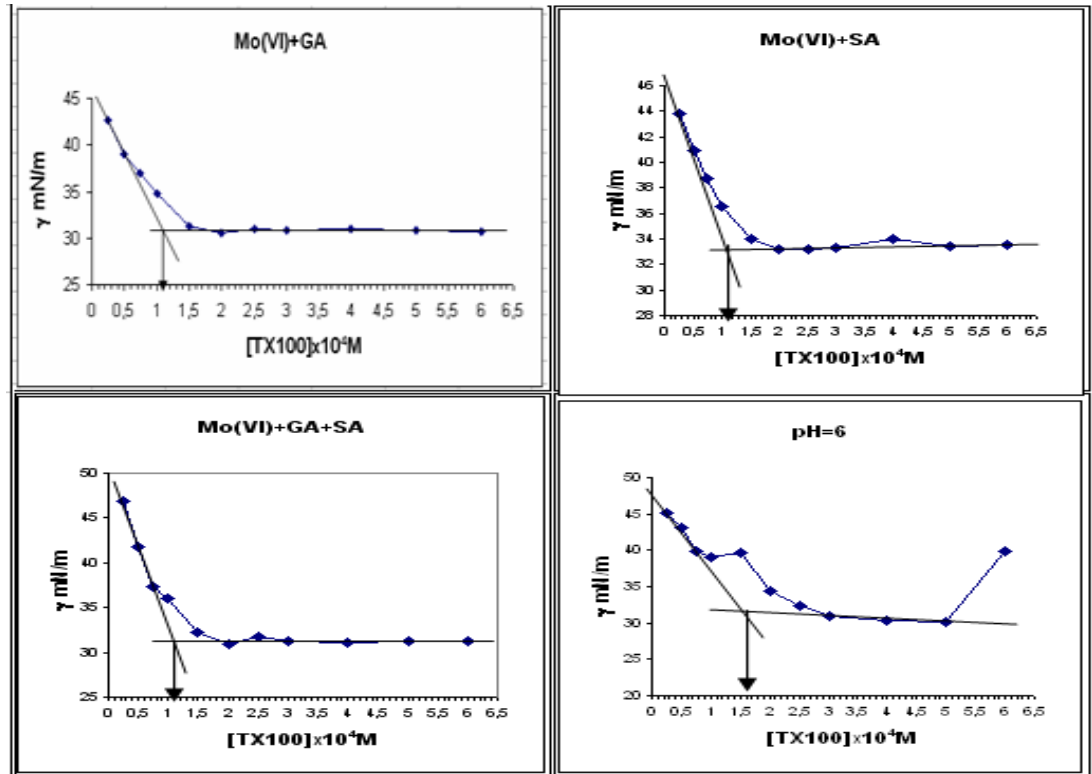
k III.9 pH=4.5 Cu(II) Varlığında TX-100 KMK Değerinin Hesaplanması



Ek III.10 pH=4.5 Mo(VI) Varlığında TX-100 KMK Değerinin Hesaplanması



Ek III.11 pH=6 Cu(II) Varlığında TX-100 KMK Değerinin Hesaplanması



Ek III.12 pH=6 Mo(VI) Varlığında TX-100 KMK Değerinin Hesaplanması

ÖZGEÇMİŞ

15/01/1983’de İstanbul’da doğdum. Orta öğrenimimi Hadımköy İbrahim Özaydın Çok Programlı Lisesi’nin Süper Lise Bölümü’nde ve Lisans eğitimimi de 2006’da İnönü Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nde tamamladım.