

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**HERBİSİT GRUBUNA AİT BAZI KİRLETİCİLERİN
POLİMERİK MEMBRANLAR İLE TAŞINIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURBEN ALKAN

DENİZLİ, AĞUSTOS- 2022

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**HERBİSİT GRUBUNA AİT BAZI KİRLETİCİLERİN
POLİMERİK MEMBRANLAR İLE TAŞINIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NURBEN ALKAN

DENİZLİ, AĞUSTOS- 2022

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

NURBEN ALKAN

ÖZET

**HERBİSİT GRUBUNA AİT BAZI KİRLETİCİLERİN POLİMERİK
MEMBRANLAR İLE TAŞINIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
NURBEN ALKAN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HAMZA KORKMAZ ALPOĞUZ)**

DENİZLİ, AĞUSTOS- 2022

Bu çalışmada herbisit grubuna ait asetoklorun transportu sentezlemiş olduğumuz polimer içerikli sıvı membran ile gerçekleştirilmiştir. Membran yapısında taşıyıcı olarak aliyat 366 ve destek maddesi olarak selülaz triasetat (CTA) kullanılmıştır. Herbisit grubuna ait asetoklorun 0,1 M HCl içeren asidik donör fazdan saf su içeren akseptör faza transportu boyunca alınan numuneler Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi (LCMS/MS) cihazı ile tayin edilmiştir. Transport işlemleri sonucunda geçirgenlik katsayısı(P), hız sabiti(k) ve madde akış hızı (J) değerleri hesaplanmıştır.

Optimum şartlar altında polimerik sıvı membran ile gerçekleştirilen deneylerde 240 dakika süren taşınım süresi sonunda %RF değeri 91,12 olarak elde edilmiştir. Saptanan sonuçlara göre incelenen parametrelerin PIM ile asetoklorun transportu üzerinde çok etkin oldukları görülmüştür

ANAHTAR KELİMELEER: Herbisit, asetoklor, polimer içerikli sıvı Membran

ABSTRACT

TRANSPORT OF SOME POLUTANTS OF HERBICIDE GROUP WITH POLYMERIC MEMBRANES

MSC THESIS

NURBEN ALKAN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. HAMZA KORKMAZ ALPOĞUZ)

DENİZLİ, AUGUST- 2022

In this study, the transport of acetochlor belonging to the herbicide group was carried out with the polymer-containing liquid membrane we synthesized. Aliquat 366 was used as carrier and cellulase triacetate (CTA) was used as support material in the membrane structure. The samples taken along the transport of the acetochlor of the herbicide group from the acidic donor phase containing 0.1 M HCl to the acceptor phase containing pure water were determined by Liquid Chromatography-Mass Spectrometer (LCMS/MS) device. As a result of the transport processes, the permeability coefficient (P), rate constant (k) and material flow rate (J) values were calculated.

In the experiments carried out with the polymeric liquid membrane under optimum conditions, the %RF value was obtained as 91.12 at the end of the transport period lasting 240 minutes. According to the determined results, it was observed that the parameters examined were very effective on the transport of acetochlor with PIM.

KEYWORDS: Herbicide, acetochlor and polymer-containing liquid membrane

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Araştırması	2
2. MEMBRANLAR	5
2.1 Sıvı Membranlar	5
2.1 Sıvı membranların sınıflandırılması	6
2.1.1 Emülsiyon sıvı membranlar (ELM)	6
2.1.2 Yığın sıvı membranlar (BLM).....	7
2.1.3 Destekli sıvı membranlar (SLM)	8
2.2 Polimer içerikli membranlar (PIM).....	9
2.2.1 Temel bileşenler.....	9
2.2.1.1 Taşıyıcılar.....	9
2.2.1.2 Kullanılan temel polimerler	11
2.2.1.3 Plastikleştiriciler.....	11
3. PESTİSİTLER.....	12
3.1 Tanımı ve Tarihçesi	12
3.2 Etkiledikleri türlere göre sınıflandırılması	13
3.2.1 Herbisitler	14
3.2.2 Çalışmada kullanılan herbisit.....	15
4. KROMATOĞRAFI.....	17
4.1 Kromatografinin sınıflandırmaları	18
4.1.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	18
4.1.2 Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi (LCMS/MS)	20
4.1.2.1 LC-MS/MS Kullanım Alanları	20
5. YÖNTEM.....	22
5.1 Kullanılan kimyasallar	22
5.2 Kullanılan Cihazlar.....	23
5.3 Kullanılan ligand (Aliquat 336 Taşıyıcısı)	23
5.4 PIM' in Hazırlanması	24
5.5 Deney Düzeneği	24
5.6 AkseptörFaz Çözeltilerinin Hazırlanması	25
5.7 Donör Faz çözeltilerinin hazırlanması	25
5.8 Mobil Faz Çözeltilerinin Hazırlanması	26
5.9 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	26

5.10	Asetoklorun Kantitatif Tayini	26
5.11	Membran optimizasyonu	30
6.	BULGULAR	33
6.1	Asetoklor derişimi	33
6.2	Donör faz asit etkisi.....	34
6.3	Akseptör faz pH etkisi	35
6.4	Taşıyıcı miktarı.....	37
6.5	Karıştırma hızı etkisi	38
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER	40
8.	KAYNAKLAR.....	41
9.	ÖZGEÇMİŞ	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Sıvı mebranın şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2 : Emülsiyon sıvı mebran.....	7
Şekil 2.3 : Yığın sıvı mebranlar.....	7
Şekil 2.4 : U tüpü (a) , Eş merkezli halka(b).....	8
Şekil 2.5 : Destekli sıvı membran sisteminin şematik gösterimi.....	8
Şekil 3.1: Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Özet Tarihsel Süreç.....	13
Şekil 3.2 : Asetoklor ‘ un molekül yapısı.....	15
Şekil 4.1 : Asetoklorun tayini için kullanılan LC-MS/MS.....	21
Şekil 5.1 : Kullanılan taşıyıcının (Aliquat 336) açık yapısı.....	23
Şekil 5.2 : Hazırlanan polimer içerikli Membran.....	24
Şekil 5.3 : kullanılan cam düzenek.....	25
Şekil 5.4 : Asetoklorun LC kromatogramı.....	28
Şekil 5.5 : Asetoklorun MS Spektrumu.....	28
Şekil 5.6: Asetoklorun kalibrasyon grafiği.....	29
Şekil 5.7: Optimum şartlarda $\ln(C / Co) - t$ grafiği.....	31
Şekil 6.1: Farklı asetoklor konsantrasyonlarındaki $\ln C/C_0 - t$ grafiği.....	33
Şekil 6.2: Donör fazdaki asit türleri için $k-P-J$ grafiği.....	35
Şekil 6.3: Akseptör faz pH etkisi $k-P-J$ grafiği.....	36
Şekil 6.4: Aliquat 336(taşıyıcı) miktarı – Kinetik veri($k;P;J$) Grafiği.....	37
Şekil 6.5: Karıştırma hızı- k grafiği.....	38

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Fonksiyonel gruplarına göre polimerik membran taşıyıcıları.....	10
Tablo 2.2: En çok kullanılan polimerlerin fiziksel özellikleri.....	11
Tablo 3.1: Asetoklorun temel özellikleri.....	16
Tablo 4.1: Kromatografi çeşitlerinin sınıflandırılması.....	18
Tablo 4.2: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi.....	20
Tablo 5.1: PIM çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri.....	22
Tablo 5.2: Optimum şartlarda $\ln(C / C_0)$ değerleri.....	31
Tablo 5.3: Optimum şartlarda elde edilen kinetik veriler.....	32
Tablo 6.1: Farklı asetoklor konsantrasyonundaki kinetik veriler.....	34
Tablo 6.2: Donör fazdaki farklı asit türlerinin kinetik verileri.....	34
Tablo 6.3: Akseptör faz pH etkisi kinetik verileri.....	36
Tablo 6.4: Taşıyıcı derişimi kinetik verileri.....	37
Tablo 6.5: Karıştırma hızı etkisi kinetik verileri k-P-J.....	38

SEMBOL LİSTESİ

μL	:	Mikro litre
a	:	Akseptör faz
A	:	Membran yüzey alanı
C	:	Maddenin t andaki konsantrasyonu
C_0	:	Maddenin başlangıç konsantrasyonu
d	:	Donör faz
J	:	Başlangıç akış hızı
k	:	Boltzmann sabitini
RF	:	Geri dönüşüm faktörü
RT	:	Alıkonma zamanı
ppm	:	Milyonda bir
ppb	:	Milyarda bir
T	:	Mutfak sıcaklık
T_e	:	Erime sıcaklığı
T_g	:	Camsı geçiş sıcaklığı
V	:	Donör faz hacmi

KISALTMALAR LİSTESİ

2-NPOE	:	2-Nitrofenil oktil eter
BLM	:	Yığın(bulk) sıvı membranlar
CTA	:	Selüloz triasetat
CTB	:	Selüloz tribütrat
DDT	:	Dikloradifenil trikloroetan
ELM	:	Emülsiyon sıvı membranlar
EME	:	Elektromembran ekstraksiyonu
FAO	:	Gıda ve tarım örgütü
HF	:	Hollow fiber
HPLC	:	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LC	:	Sıvı kromatografisi
LC50	:	Öldürücü konsantrasyon
LD50	:	Öldürücü doz
LM	:	Sıvı membran
Ms	:	Kütle kromatografisi
PCB	:	Poliklorlu bifenil
PIM	:	Polimer içerikli membran
PVC	:	Polivinil klorür
PVDF	:	Polivinil florit
RID	:	Kırılma indisi dedektörü
rpm	:	Karıştırma hızı (Dakikadaki devir sayısı)
SLM	:	Destekli sıvı membran

TBEP : Tri bütoksi etil fosfat

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince belimle olan yardımını ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Canan ONAÇ' a sonsuz sabrından ve emeğinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Ahmet KAYA' ya ve tez çalışmalarım süresince sağlamış olduğu esnek çalışma saatlerinden dolayı Betakim Boya Kimya Tekstil San. ve Tic. Ltd. Şti. Genel Müdürü Sayın Özgür ALEV'e teşekkürlerimi sunarım.

Beni her konuda destekleyen, hep yanımda olan canım annem Gülbahar ALKAN ve canım ablam Gülnur ALKAN' a teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Dünyadaki nüfus artışıyla birlikte tarım için kullanılacak topraklarının kısıtlı olması sonucunda, birim alandan en yüksek verimin alınması koşul olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan FAO verilerine göre mevcut dünya nüfusunun %40'ı yeterli miktarlarda beslenememekte, bu sebeple de açlık ve yokluktan dolayı her yıl binlerce kişi hayatını kaybetmektedir. Tarım ilaçlarının kullanımı bir yandan tarımsal üretimi artırırken diğer yandan bilinçsiz ve hatalı kullanım sonucu direkt ya da dolaylı yollardan insan ve çevre sağlığı sorunlarını da beraberinde getirirler. Pestisitler önerilen doz seviyelerinin üzerinde kullanıldıklarında, olması gerekenden fazla sayıda ilaçlama yapıldığında, gerek olmadığı halde birden fazla ilaç bir araya getirilerek kullanıldığında ve ya son ilaçlama ile hasat dönemi arasında bırakılması gereken zamana uyulmadığı durumlarda gıda maddelerinde yüksek miktarda kalıntı bırakabilirler. Fazla dozda pestisit kalıntısı ve atığı içeren besinlerle beslenen insanlarda ve ortamda ki diğer canlılarda akut ve ya kronik zehirlenmelere neden olduğu saptanmıştır (Açar 2015).

Tarımda üretimi yükseltmek amacıyla kullanılan kimyasal gübreler, böceklerle savaşmakta kullanılan bir takım kimyasal zehirler yağmur suları ile toprak altına sızarak yer altı sularının kirlenmesine sebep olabilir. Akıntılarla akarsulara karışan bu kimyasal maddeler akarsularda bulunan canlıların hayatının sona ermesine sebep olabilir. Civa, kurşun ve diğer ağır metalleri ihtiva eden birçok insektisit bulunmaktadır. Başlangıçta az miktarda alınan kimyasal maddeler canlıların vücudunda ve belirli dokularda birikerek çok yüksek dozlara ulaşabilmektedir. DDT gibi ilaçlar ve bazı civalı bileşikler, radyoaktif bazı maddeler buna örnek gösterilebilir (Güler ve Çobanoğlu 1994).

İşte bu durumda zaman ilerledikçe yenilenen ve ileri arıtım sistemleri olarak değerlendirilen membran proseslerinin kullanımı önem kazanmaktadır. Çeşitli endüstriyel proseslerde yaygın ölçekte başarılı bir şekilde kullanılan membran prosesleri başlıca kaynakların geri kazanımı, ayrıştırılması, konsantre edilmesi ve atıksu sistemleri için geçerli uygulamalardır (Cassano ve diğ. 2003).

1.1 Tezin Amacı

Başlı başına bir ayırma yöntemi olan polimer içerikli membran (PIM) tekniği kullanılarak, plastikleştirici içermeyen PIM ile herbisit grubuna ait asetoklorun ekstraksiyonu amaçlanmıştır. Farklı parametreler (Asetoklor derişimi, Donör faz asit türü etkisi, Akseptör faz pH etkisi, Taşıyıcı derişimi, Karıştırma hızı etkisi) incelenerek, asetoklor ekstraksiyonu üzerine birbirleri ile kıyaslama yapılması hedeflenmiştir.

Yüksek toksisiteye sahip asetoklor herbisitinin bulunduğu sulu fazdan polimerik sıvı membran ile Aliquat 336 kullanılarak taşınımı ve yüksek transport verimi için gerekli optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır.

Membran prosesleri dünyada ilgi çekmekte olup endüstride kullanım alanları fazlaşmaktadır (Kutlu 2012). Herbisitlerin membran teknolojisi ile transportu ekonomik olup, hem seçimli hem de yüksek verime sahip olmasından dolayı yapılan bu çalışmayı önemli kılmaktadır.

1.2 Literatür Araştırması

Başaran (2019), çalışmasında hazırladığı polimer içerikli sıvı membran ile pestisitlerin transportunu ve geri kazanımını amaçlamıştır. Pestisit bulduğu besleme faz türlerinin, membrandaki plastikleştirici türlerinin, alıcı faz pH'larının türü ve yüzey morfolojilerinin etkisi incelenmek üzere taşıma denemeleri yapmıştır. Taşıma için herbisit grubuna ait olan atrazin ($C_8H_{14}ClN_5$) bileşimini seçmiştir. Taşınım için farklı plastikleştirici türleri (TBEP, 2-NPOE, TEHP) ile, polimer destek maddesi selüloz triasetat (CTA), taşıyıcı madde olarak Aliquat 336 bileşimini kullanmıştır. Besleme faz çözeltisi, çeşitli çözücülerde (HCl, CH_3COOH , NaOH, H_2O) belirli konsantrasyon da hazırlanmış atrazin ($C_8H_{14}ClN_5$) çözeltileridir. Alıcı faz çözeltileri, belirli pH'larda hazırlanan tampon çözeltilerdir. Atrazin taşıma verimliliğini, donör faz: 2,5 mg/L atrazin-saf su, Akseptör faz: pH 5,5 tamponu, PIM: 0,0200 g CTA+ 0,030 mL Aliquat 336 + 0,030 mL 2-NPOE olacak şekilde %67,6 olarak tespit etmiştir.

Çalık ve diğ. (2021), Cr (VI) iyonlarının taşınmasını, destekli bir sıvı membran (SLM) kullanılarak elektro-membran ekstraksiyonu (EME) adı verilen elektroanalitik yaklaşımla incelemişlerdir. Aliquat 336 ve Celgrad 2500 sırasıyla taşıyıcı ve destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Krom (VI) iyonlarını, düşük potansiyel değerlerinde (10-50 V) ve farklı akım değerlerinde (0,1-0,4 A) hedef analit içeren numune çözeltisinden sıyırma çözeltisine aktarmışlardır. Taşıyıcı değişimi, taşıyıcı konsantrasyonu etkileri, çözücü değişim etkisi gibi parametreleri araştırmışlar ve optimum koşullarda 100 dakikada %54,73 geri kazanım ile Cr(VI) taşınımı sağlanmışlardır. EME-SLM sürecinde, incelenen her parametre için kinetik veriler olan, hız sabiti, akı, geçirgenlik ve geri kazanımın hesaplanmasında Danesi kütle transfer modeli kullanmışlardır.

Kozłowski ve Walkowiak (2004), Bazik iyon taşıyıcıları piridin N-oksit ve tri-n-oktilamin ile PIM yoluyla asidik klorür sulu çözeltilerinden Cr(VI), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılmasının incelenmesini yapmışlardır. PIM ile galvanik atık sularda Cr(VI)'nın taşınımını %99 oranında gerçekleştirdiğini hesaplamışlardır.

Rosly ve diğ. (2020), bu çalışmada, anyonik (reaktif) boyaların ve katyonik boyaların emülsiyon sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu ve geri kazanımı incelemişlerdir. Aliquat 336 ve sinerjik taşıyıcı olarak kerosen içinde Di-(2-etilheksil) fosforik asit, değiştirici olarak oktanol ve salisilik asitten oluşan yeni bir emülsiyon sıvı membran formülasyonunu bir protonat ajanı olarak araştırmışlardır. Katyonik boyaların ekstraksiyon verimi düşük olurken, anyonik boyaların %90'ından fazlasını ekstrakte etmişlerdir.

Lovafy ve diğ. (2022), bu çalışmada, metil kolat ve kolik asit içeren iki afinite polimer membran geliştirmişler ve membranın performanslarını ölçmek için deneysel kinetik çalışmalar yapmışlardır. Benzer şekilde, laktik asit substratının membran fazı boyunca difüzyonuna ilişkin birleşme sabitini ve difüzyon görünür katsayısını belirlemişler. Aktivasyon enerjisi ve termodinamik parametrelerini hesaplamışlardır. Tüm parametreler, substratın membran fazı boyunca hareket doğasını aydınlatmaya ve kinetik olanı belirlemeye izin vermiştir. Süreç mekanizmasını kontrol eden yöntem ve sonuçlar, aynı deneysel koşullar altında , iki

mebrandaki farklı mekanizmalar nedeniyle SLM'nin laktik asit için PIM zarından daha geçirgen olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, PIM membranının yüksek stabilitesi, SLM membranının kararsızlığına faydalı bir alternatif olabileceğini ifade etmişlerdir.

Nghiem ve diğ. (2006), gerçekleştirmiş oldukları polimerik içerikli membranların (PIM) diğer sıvı membranlara göre stabilitesi, metal iyonlarının yanı sıra çok sayıda organik çözünen maddenin seçici olarak ayrılması ve geri kazanılması için taşıyıcı ile taşınması son zamanlarda canlanmasının nedenleri arasında gösterilmiştir. Son yıllarda literatür çalışmalarında PIM rapor edilmektedir. Diğer membran türlerine göre PIM'lerin özellikle membran ömrü açısından diğer sıvı membran türlerine kıyasla üstün performansı göz önüne aldıklarında, PIM'lerin pratik endüstriyel uygulamalarının yakın gelecekte gerçekleştirileceğini tahmin etmektedirler. Bu derlemede, çeşitli metal iyonlarının ve küçük organik çözünen maddelerin ekstraksiyonu ve taşınması için PIM'lerle ilgili bilgilerin kapsamlı bir özetini sunmaktadırlar.

2. MEMBRANLAR

Membranlar, yürütücü kuvvet uygulandığında fiziksel ve kimyasal özelliklerin bir işlevi olarak çözelti içindeki bazı türlerin ayırılmasını sağlayan ince bir film tabakasıdır (Onaç 2013).

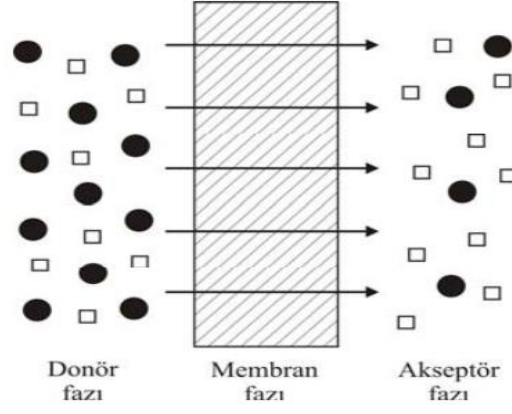
Membranlar genel olarak,

- Katı membranlar
- Sıvı Membranlar
- Gaz Membranlar olarak sınıflandırılmaktadır.

2.1 Sıvı Membranlar

Sıvı membran prosesi; birbiri içerisinde homojen şekilde karışabilen iki sıvının, farklı üçüncü sıvı ile ayrılması esasına dayanır. Bu nc sıvı diğer iki sıvı ile karışmayan, içerisinde çözünmeyen sıvı olduğundan membranı oluşturur (Kutlu 2012).

Bir maddenin pH ve konsantrasyonu belli olan sıvı donör faz çözeltisinden, kompleksleştirici bileşiğin olduğu faza ekstraksiyonu ve sonra farklı pH'daki akseptör sıvı faza taşınarak aktarılması olayı taşıyıcı mekanizmalı membran taşıma işlemi olarak adlandırılmaktadır. Uygun organik çözücü içerisinde çözünmüş herhangi bir bileşikten oluşan çözelti membran faz olarak bilinir. Membran faz içerisindeki bileşik ise taşıyıcı olarak adlandırılır. Genellikle taşıyıcı olarak makromoleküler bileşikler kullanılmaktadır (Kaya 2008).



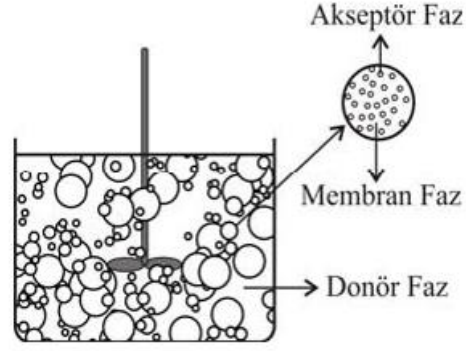
Şekil 2.1: Sıvı membranın şematik gösterimi

Şekil 2.1’de görülen sıvı membranın başlıca avantajları şunlardır: Yüksek seçicilik, Yüksek zenginleştirme, Ölçeklendirme kolaylığı, Düşük işletme maliyeti, katı membranlara göre yüksek kütle alanı içermesidir (Yılmaz 2011).

2.1 Sıvı Membranların Mınlandırılması

2.1.1 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

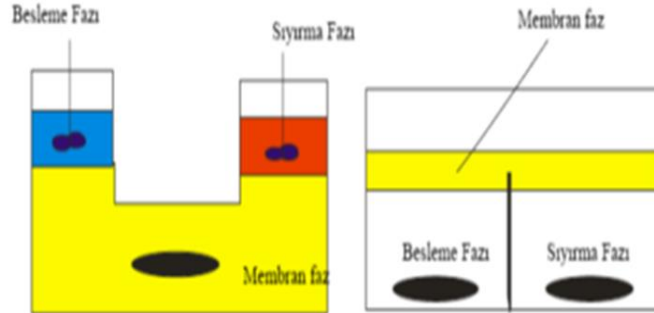
Dış faz, membran ve iç faz olmak üzere üç fazdan oluşan sistemlerdir (Onaç 2013). Yağ-su-yağ ve su-yağ-su şeklinde dizayn edilmiş membran çeşitleridir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi yağ-su-yağ sisteminde su membran fazdır. Su kürelerinin içerisine alınmış yağ diğer yağ fazında sürekli gezinirken. su-yağ-su sisteminde membran faz yağdır. İçerisinde su bulunan bu yağ küreleri suyun içerisnde serbest olarak gezinmektedir (Lizon ve Ortiz 2000).



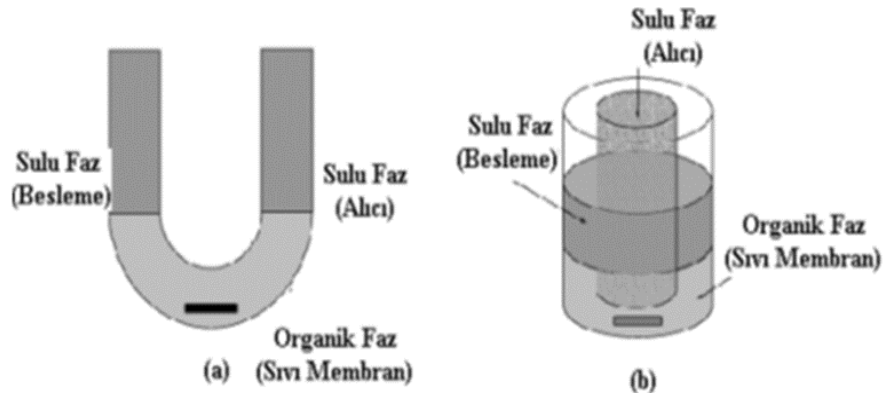
Şekil 2.2 : Emülsiyon sıvı membran (Onaç 2013)

2.1.2 Yığın sıvı membranlar (BLM)

Bu sistemlerde membran fazını barındıran bölüm ve sıvıların karışmasını önleyen bir bariyerle birbirinden ayrılmış besleyici ve akseptör faz çözeltileri bulunmaktadır. Şekil 2.3 ve şekil 2.4’te gösterilmektedir. Membran fazı iki sıvıyla temas halindedir ve bunların arasındaki taşınımı sağlar. Sistemde besleme ve akseptör fazların karışmasını engelleyecek bir hızda bütün fazlar karıştırılır (Usanmaz 2007).



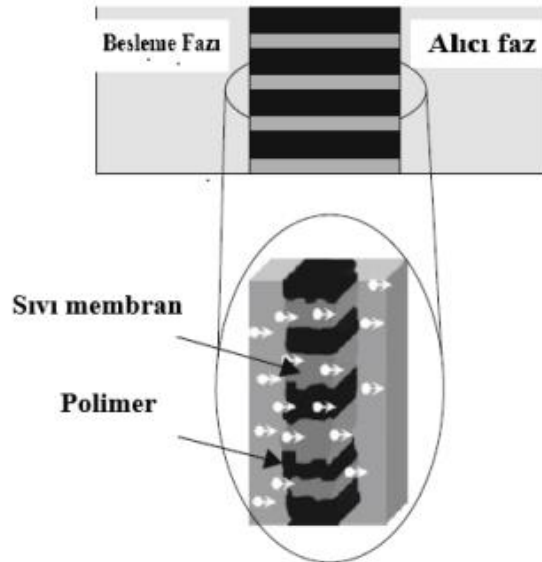
Şekil 2.3: Yığın sıvı mebranlar



Şekil 2.4: U tüpü (a) , Eş merkezli halka (b)

2.1.3 Destekli Sıvı Membranlar (SLM)

Genel olarak katı formdaki membranların gözeneklerine membran sıvısının emdirilmesi şeklindedir. İki tarafı gözenekli katı engeller ile desteklenmiş membran olarak ifade edilebilir. Taşınacak madde ya da maddeler besleme fazından orta kısımda organik çözücü içeren desteğe geçer. Daha sonra da alıcı faza ekstrakte olurlar. Taşınma olayındaki kuvvet iki faz arasındaki derişim farkıdır (Yılmaz 2017).



Şekil 2.5: Destekli sıvı membran sisteminin şematik gösterimi

2.2 Polimer İçerikli Membranlar (PIM)

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda daha seçici ve etkin membran yöntemleri geliştirmek amaçlanmıştır. Polimer içerikli membranlar yüksek seçiciliğinin ve kararlılığının yanında kolay kurulumu sayesinde diğer ayırma yöntemlerinden fazla önem kazanmıştır. Polimer içerikli sıvı mebranlarda yürütücü kuvvet etkisi ile bazı türler ayrıştırılmaktadır. Bunun için plastikleştirici, taşıyıcı ve temel polimer karışım halinde hazırlanarak kalıba dökülür. Üzücü uzaklaşıncaya kadar beklenir ve süre sonunda ince film seklinde membran kaptan alınır. Bu aşamada taşıyıcının temel destek polimerine sabitlenmesi ve eklenmesi sağlanmış olur (Uğur 2015).

Farklı olarak jelleşmiş sıvı, üzücü polimerik membran, polimer sıvı ve polimerik plastik gibi isimlerle de tanımlanmaktadır (Nghiem ve diğ. 2006, Uğur 2015, Onaç 2013).

2.2.1 Temel Bileşenler

2.2.1.1 Taşıyıcılar

Taşıyıcılar membranın seçiciliğini belirleyen en önemli etkenlerdir. İyon değiştirici ve kompleks yapıcı özellikleri sayesinde taşımada ilgili türlerin birleşip bağlanmasını sağlarlar (Nghiem ve diğ. 2006).

Taşıyıcıların sahip olması gereken başlıca özellikleri şunlardır:

- Fiziksel zelliklerinin uygun olması (yüzey gerilimi, yoğunluk, viskozite vb.).
- Taşınacak türlere karşı yüksek seçimlilik.
- Kararlı olması.
- Yan reaksiyonlar vermemesi.
- Sulu fazlarda düşük znrlğe sahip olması.
- Suda kompleksleşmemesi.
- Düşük toksisite ve korozyona sahip olması.

- Taşıyıcının yüksek ekstraksiyon, dağılma ve ayrılma sabitine sahip olması.
- Endüstriyel uygulamalar için makul fiyatlarda olması.

Taşıyıcılar taşıdıkları fonksiyonel guruba göre dört grupta incelenir (Uğur 2015).

Tablo 2.1: Fonksiyonel gruplarına göre polimerik membran taşıyıcıları

Taşıyıcı Türü	Örnekler	Hedef Çözelti
Nöral		
Fosforik asit esterleri	TBP	U(VI)
Fosfonik asit esterleri	DBBP	As(v)
Bazik		
Kuarternler aminler	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), laktik asitler, küçük sakkaritler, amino asitler
Tersiyer aminler	TOA, Tri- alkil aminler	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Piridin ve türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Asidik		
Hidroksiokzimler	LIX 84-1	Cu(II)
Hidroksiknolin	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
B-Diketonlar	Benzolaseton, dibenzolaseton, benzotrifloraseton	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
Alkil fosforik asitler	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Korboksilik asitler	Laurik asit, Lasalosit A	
Makrosiklik ve makromoleküler		
Krowneter ve kalikserenler	DC18C6, BuDC18C6	Na,K, Li, Cs, Ba(II), Sr(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), pikrat
Diğerleri	Bathphenanthroline	Lanthanidler

2.2.1.2 Kullanılan Temel Polimerler

Membranın mekanik olarak sağlam olmasında önemli etkendirler. Şimdiye kadar pek çok polimer kullanılmasına rağmen en fazla tercih edilen PVC ve CTA'dır. Bu polimerler termoplastiktir. Doğrusal zincir şeklinde olup zincirler arasında çapraz bağ içermezler. Membranın esnek olmasında moleküller arası kuvvetler ve membran liflerinin difüzyonu belirleyicidir. Kararlı filmlerde kovalent bağ olmasa bile yapının bozunumu uzun zaman diliminde olur (Onaç 2013, Xu ve diğ. 2004).

Tablo 2.2 : En çok kullanılan polimerlerin fiziksel özellikleri

Polimer	PIM' de kullanılan molekül ağırlığı (kDa) (MW)	Kritik Molekül Ağırlığı (MWc)	T _g (C°)	T _e (C°)
Poli(vinilklorit) PVC	90-180	12,7	80	–
Selüloz triasetat (CTA)	72-74	17,3	–	302
selüloz tribütrat (CTB)	120	47,4	–	207

PIM'de kullanılan selüloz bazlı polimerler ısıya karşı oldukça yüksek dayanımlıdır. Polimerler camsı geçiş sıcaklık değerlerinin altında camsı ve katıdır. Bu da transport işlemini olumsuz etkileyebilir. Hem daha esnek hem de T_g değerini düşürmek için membranlara plastikleştirici ilave edilir. Kullanılan taşıyıcı da plastikleştirici görevi üstlenebilir (Onaç 2013).

2.2.1.3 Plastikleştiriciler

Membranlarda plastikleştiricilerin görevi; polimer moleküllerine nüfuz ederek moleküller arası kuvvetlerin etkilerini azaltmaktır. Kullanılan plastikleştiriciler düşük uçulukta ve düşük viskozitede olmalıdır. Ayrıca polimer ile uyumlu, az toksik, düşük fiyat ve yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdırlar. Bazı taşıyıcılar (Kuaterner amonyum tuzları ve fosforik asit esterleri gibi) plastikleştirici özellik taşıyabilirler. Bu durumlarda plastikleştirici kullanılmayabilir (Onaç 2013).

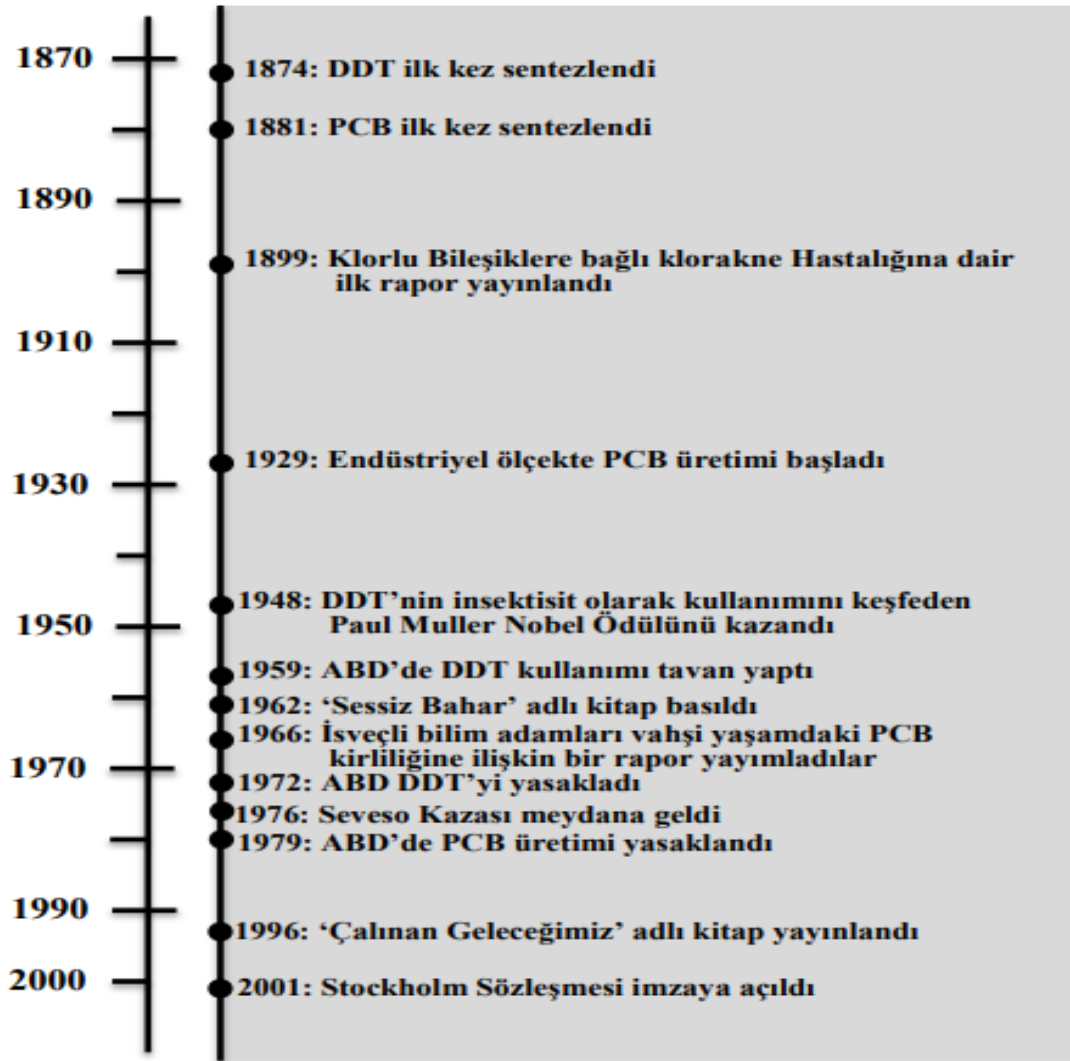
3. PESTİSİTLER

3.1 Tanımı ve Tarihçesi

Gıda maddelerinin üretimi, tüketimi, depolanmaları esnasında gıdalara zarar veren mikroorganizma ve zararlıları uzaklaştırmak veya yok etmek, bunlara ilave olarak bitkilerin büyümesini düzenlemek amacıyla da kullanılabilen, gıdalara veya doğrudan insan ve hayvanlara hastalık etmeni taşıyan halk sağlığı zararlılarını kontrol etmek amacıyla kullanılan, kimyasal ya da biyolojik ürünlerin tümüne pestisit adı verilmektedir (Acar 2015).

Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür. Daha sonra botanik kökenli maddeler, söz gelimi nikotin kullanılmaya başlanmıştır. Nikotin 16. yy'da kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra pyrethrum 19. yy'dan başlanarak kullanılmaya başlanmıştır. Colorado patates böceğine karşı ABD' de bakır arsenik bileşikleri kullanılmıştır. Bu kullanım 1860'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Daha sonra civa ve kurşun metal bileşikleri de kullanıma sokulmuştur. II. Dünya savaşına kadar kimyasal kontrolde sınırlı birkaç madde kullanılmıştır. Bunlar büyük oranda bakır ve civa tuzları, ve kükürdün fungusit olarak kullanılması, böceklere karşı ise arsenik, siyanür gibi genel zehirlerden yararlanılması biçimindeydi. Böceklere karşı savaşta pestisitler 1940'lı yılların ortalarında kullanılmaya başlamıştır. 1939 yılında İsviçreli kimyacı Paul Mueller, diklorodifenil trikloroetan'ın yani DDT'nin pestisit özelliklerini belirledi. 1942 yılında piyasaya çıkan DDT hızla kullanıma girmiş ve aynı zamanda İtalya'da askeri birliklerdeki bir tifüs salgınında DDT kullanımı, salgını kısa sürede ortadan kaldırmıştır. 1940 yılında benzen heksaklorür İngiltere'de ve Fransa'da insektisit olarak kabul edilmiştir (Acar 2015).

İkinci Dünya Savaşında yeni bir sinir gazı üzerinde çalışan Alman bilim adamları organik fosforlu bir insektisit olan parathion'u bulmuşlar ve parathion 1943 yılında pazara sunulmuştur. ABD'de ve diğer ülkelerde organik kimyasallara yönelinmiştir. İlk pestisit yasası ABD'de 1947'de çıkartılmış ve EPA (Environmental Protection Agency) 1970'de kurulmuştur (Acar 2015).



Şekil 3.1: Kalıcı organik kirleticilere ilişkin özet tarihsel süreç (Öztürk 2016).

3.2 Etkiledikleri Türlere Göre Sınıflandırılması

İnsektisitler: Böcekleri öldürenler

Rodendisitler: Kemiricileri öldürenler

Fungusitler: Mantarları öldürenler

Bakterisitler: Bakterileri öldürenler

Mitisitler: Keneleri öldürenler

Larvasitler: Larvaları öldürenler

Nematositler: Solucanları öldürenler

Akarisitler: Örümcekleri öldürenler

Mollusitler: Salyangozları öldürenler

Herbisitler: Yabancı otları öldürenler

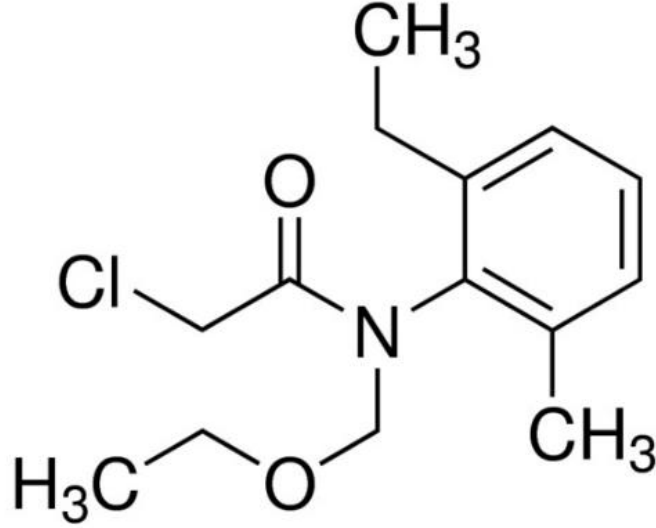
3.2.1 Herbisitler

Yabancı otların öldürülmesinde kullanılan kimyasallar olarak tanımlanabilirler (Sağlam 2008). Herbisit uygulamaları, insanların tarım alanlarında yetiştirmekte olduğu bitkilerde, verimin yükselmesine engel olan yabancı otlara karşı yaptığı uygulamalardır. İçerdiği bileşikler sebebiyle bazı herbisitler çok etkili iken bazı herbisitler az etki gösterebilir. Bu sorun bitkilerde fitotoksite olarak açıklanır. Fitotoksite; kullanılan herbisitinin korunmak istenen ürün üzerinde meydana getirdiği zehirli etkilerdir. Bu etkiler bitki yapısının gelişmemesi, verim kaybı, toprağa uygulandığında bir sonraki ürüne zarar vermesi, kalıntı ve çevre kirliliği olarak açıklanabilir. Uygulama sırasında alanın dışına çıkılması, kullanılan ekipmanın doğru seçilmemesi, aletlerin kalibrasyonunun yapılmaması, yanlış herbisit kullanımı, önerilen dönemde kullanılmaması ve çevre koşullarının uygunsuzluğu, olumsuz etkilerin temel sebeplerinden sayılabilir (Torun ve Uygur 2012).

Su kaynaklarına işlem sırasında direkt olarak ve ya buharlaşmayla, toprağa geçmiş olan herbisit, yağmurlarla yer altı ve akarsulara taşınarak kontaminasyonu gerçekleştirir. Herbisitlerin çözünürlüğü sudaki hareketlerini belirler (Yılmaz 2011).

3.2.2 Çalışmada Kullanılan Herbisit

Bu çalışmada şekil 3.2’de gösterilen herbisit olarak asetoklor kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Asetoklorun molekül yapısı (Tekiner 2022)

Formülü : $C_{14}H_{20}ClNO_2$

Molekül ağırlığı : 269,77 g/mol ‘ dür

Asetoklor ağız, deri yoluyla ve solunumla absorbe edilebilmektedir. Asetoklorun LC50 Solunması halinde - 4 h - 11 mg/L (Akut toksisite tahmini) LD50 Dermal - Sıçan - erkek ve dişi - 4.166 mg/kg uzun süreli veya tekrarlı maruz kalma sonucu organlarda hasara yol açabilir (Tekiner 2022). Asetoklorun toprakta yarılanma ömrü yaklaşık olarak 10 ile 15 hafta iken sudaki yarılanma ömrü 40–120 gün olarak ifade edilmektedir (Akbulut 2008).

Tablo 3.1: Asetoklorun temel özellikleri

Fiziksel hali	Sıvı
Renk	Açık sarı
Başlangıç kaynama noktası ve kaynama aralığı	134 °C'nin 0,5 hPa
Yoğunluk	1,135 g/cm ³
Su içinde çözünürlüğü (20 °C' de)	0,2 g/L'nin

4. KROMATOĞRAĞI

İlk kez Rus botanikçi Mikhail Tsvett (1903) tarafından geliştirilen bir yöntemdir. Tsvett bu yöntemi çözeltilerini ince bölünmüş kalsiyum karbonatla dolu cam kolonlardan geçirerek bitki pigmentlerinin renkli bileşenlerini ayırmakta kullanmıştır. Kullandığı kolonda renkli bantlar olduğundan bu ayırma yöntemine kromatografi adını vermiştir (Ali ve diğ. 2010). Kromatografi, çeşitli maddelerin, hareketli faz yardımıyla, sabit bir faz üzerinde değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır. Kromatografi yardımıyla başka metotlarla birbirinden ayrılmaları çok zor ve hatta imkansız olan maddeleri, saf olarak ayırmak mümkündür (Gündüz 1993).

Mobil faz: Numuneyi, kolon boyunca taşıyan, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çözeltilerdir.

Sabit faz: Mobil faz içerisinde gelen numuneye ait bileşenlerin etkileşime girdikleri ve belirli ölçüde alıkonuldukları fazdır.

Alıkonma: Hareketli faz içerisinde gelen numuneye ait bileşenlerin sabit faz ile etkileşime girerek, belirli ölçüde tutulması, yavaşlatılması ve böylece daha geç olarak sabit fazı terk etmesi olayıdır. Belirli sabit analitik koşullar altında, her madde için parmak izi niteliği taşıyan alıkonma zamanı (RT) tanımı belirlenmiştir.

Sabit faz, mobil faz ve numunede yer alan maddeler arasındaki etkileşimin türü, “adsorpsiyon” ile “çözünürlük” gibi kavramlar kromatografinin temelini oluştururlar (Eser ve Sepici 2018).

4.1 Kromatografinin Sınıflandırmaları

Tablo 4.1: Kromatografi Çeşitlerinin Sınıflandırılması

Ayrılma Mekanizmalarına Göre Kromatografiler	Uygulama Biçimine Göre Kromatografiler	Faz tipine Göre Kromatografiler
Adsorpsiyon Kromatografisi	Düzlemsel Kromatografi	Sıvı Kromatografisi
Partisyon Kromatografisi	–Kağıt kromatografisi	Sıvı–Katı Kromatografisi
iyon değişirme Kromatografisi	–İnce tabaka kromatografisi(TLC)	Sıvı–Sıvı Kromatografisi
Jel filtrasyon (moleküler eleme) Kromatografisi	Kolon Kromatografisi – Gaz kromatografisi –Yüksek performanslı sıvı kromatografisi	Gaz Kromatografisi

4.1.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

HPLC cihazının bileşenleri; mobil faz, pompa, kolon ve kolon fırını, degazör, otoörnekleyici ve enjektör, dedektör şeklinde sıralanabilir. Mobil faz; çözücüü içeren hareketli fazdır. Pompa; mobil fazı örnekle birlikte kolona ve dedektöre taşıyan sistemdir. Kolon; ayrılma işleminin gerçekleştiği asıl yerdir ve seçimi bu yüzden çok önemlidir. Sistemde kolon fırını varsa sıcaklığı kontrol edilmelidir. Çünkü bu çalışma hassasiyetini yükseltecektir. Degazör; mobil fazın kolona gelene kadar sistemde oluşabilecek hava kabarcıklarının atılması sağlar. Oto örnekleyici ve enjektörler; örnekten istenilen miktarda çekilerek mobil fazla birlikte kolona verilmesini sağlar. Dedektörler; örnekteki analitleri ölçülebilir sinyallere çevirerek kantitatif analize imkan sağlar. Absorbans dedektör, floresans dedektör, kırılma indisi dedektörü, elektrokimyasal dedektör ve iletkenlik dedektörü gibi çeşitleri vardır. Hatta son zamanlarda HPLC'ye kütle dedektörü (MS) bile eşzamanlı olarak bütünleştirilebilmektedir. Böylece analiz süresi kısalmakta ve harcanan mobil faz miktarı da azalmaktadır. Ayrıca numune enjeksiyon hacim miktarı da az olacağından miktarı az olan numuneler için avantaj sağlamaktadır (Bengü 2021).

Kullanımı fen bilimleri ve sağlık alanında çok yaygındır. Çeşitli proteinler, protein yapıdaki hormonlar, amino asitler ve türevleri, vitaminler, kısa zincirli yağ asitleri, gıdalara katılan tatlandırıcı ve koruyucular, organik asitler, antibiyotik ve

pestisitlerin bir kısmı analizi yapılan bileşiklere örnek olarak verilebilir (Bengü 2021)

Sıvı kromatografisine kütle (MS) dedektörü entegre edildiğinde. Cihaz Sıvı kromatografisi -Kütle spektrometresi (LCMS/MS) olarak adlandırılır. Sistem, sıvı kromatografisi ve üçlü quadropolden oluşmaktadır.

4.1.2 Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)

Sıvı kromatografi esasına dayanan bir yöntem ve cihazdır. Kütle dedektörünün sağlamış olduğu çalışma kolaylığı, keskinlik gibi etkenler nedeniyle ekstra önem kazanmıştır. Çalışmalarda metot yazarken HPLC-UV, HPLC-FLD, HPLC-MS şeklinde ifadelere rastlanabilir. Kütle spektrometreleri manyetik bir alanda hareket eden yüklü tanecikleri kütle/yük (m/z) oranlarına göre diğer yüklü taneciklerden ayırt ederek ölçme esasına göre çalışan cihazlardır. 3 kısımdan oluşurlar (Eser ve Sepici 2018).

Tablo 4.2: Sıvı Kromatografi-Kütle spektrometresi

İyon Kaynağı	Numuneyi iyonlaştırarak cihaza gönderir
Kütle analizörü	İyon kaynağından gelen iyonlar, kuadropoller sayesinde değişen elektromanyetik bir alana tabi tutularak m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayrılırlar.
MS İyon Dedektör Sistemi	MS dedektörü yüksek duyarlılığa sahip, pozitif ve negatif iyon modlarında çalışabilen iyonları kütle ve yüklerine göre analiz edebilen bir sistemdir.

LC-MS/MS çok düşük derişimlerde bile maddenin miktar tayininin yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. MS/MS, kantitatif uygulamalar için yüksek bir duyarlılık ve kesinlik sağlar (Eser ve Sepici 2018).

4.1.2.1 LC-MS/MS Kullanım Alanları

Biyoteknoloji: Protein ve peptit

Adli Tıp, Toksikoloji: Narkotikler ve zehirler

Çevre, gıda analizleri: Gıda numunelerinde pestisit, aflatoksin mikotoksin analizleri vb. (Eser ve Sepici 2018).



Şekil 4.1: Asetoklor tayini için kullanılan LC-MS/MS

5. YÖNTEM

5.1 Kullanılan kimyasallar

Kullanılan Aliquat 336, sülfürik asit ve CTA (selüloztriasetat) Fluka'dan, metil alkol Isolab' tan, formik asit, hidroklorik asit, nitrik asit ve amonyum format Merck' den, amonyum asetat, asetik asit, sodyum hidroksit, diklormetan ve asetoklor gibi kimyasal maddeler Sigma Aldrich' ten temin edilmiştir. Safsu (0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$) Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinden tedarik edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar ve formülleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: PIM çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

Kimyasal madde	Formül
Sodyum hidroksit	NaOH
Amonyum format	NH_4HCO_2
Selüloz triasetat	-
Formik asit	CH_2O_2
Nitrik asit	HNO_3
Asetik asit	CH_3COOH
Sülfürik asit	H_2SO_4
Hidroklorik asit	HCl
Diklormetan	CH_2Cl_2
Aliquat 336	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{ClN}$
Asetoklor	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$

5.2 Kullanılan Cihazlar

Hassas terazi (RADWAG AS 220/C/2)

pH metre (HI 221)

Isıticılı manyetik karıştırıcı (Yellow Line MST basic, PHOENIX)

Ultrasonik banyo (DETROX)

Vorteks cihazı (DAIHAN)

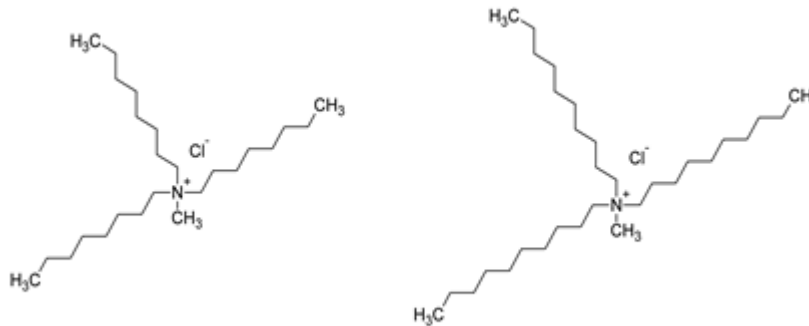
Otomatik pipet (DRAGONLAB, ISOLAB)

Cihazlar Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunmaktadır.

LC-MS/MS ise Pamukkale Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma merkezinde bulunmaktadır.

5.3 Kullanılan ligand (Aliquat 336 Taşıyıcısı)

Taşıyıcı olarak kullandığımız Şekil 5.1’görülen Aliquat 336 literatürde en çok kullanılan amonyum quarterner tuzudur (Wang ve diğ. 2000, Sarangi ve diğ. 2006).



Şekil 5.1: Kullanılan taşıyıcının (Aliquat 336) açık yapısı.

10 ve 8 karbonlu olarak değişen alkil zincir uzunluğuna sahip taşıma amacıyla kullanılan amonyum quaterner tuzudur. Aynı zamanda çalışmamızda plastikleştirici görevini üstlenmiş, ayrı bir plasikleştiriciye gerek duyulmamıştır.

5.4 PIM' in Hazırlanması

Bir karıştırma kabına 2,5 mL diklormetan ve 0,0200 g CTA (selüloz triasetat) alınarak manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırmaya bırakılır. Daha sonrasında farklı bir karıştırma kabına 1,5 mL diklormetan ve 30 μ L Aliquat 336 alınarak 3 saat karıştırmaya bırakılır. Süre sonunda iki çözelti birleştirilerek 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilir. Bu süre de tamamlandığında karışım petri kabına hava kabarcığı olmayacak bir şekilde dökülür. özücüsünün uzaklaşması için 1 gün bu şekilde bekletilir. Elde edile membranın petri kabından kolayca alınması için üzerine bir miktar saf su eklenerek membran petri kabından alınır. Elde edilen membran şekil 5.2 ' de gösterilmiştir.



şekil 5.2: Hazırlanan polimer içerikli membran

5.5 Deney Düzeneği

Transport düzeneği akseptör ve donör fazlar için ayrı iki bölmeye sahip cam sistemdir. Her birinin kapasitesi 45 mL'dir. Film serit halinde alınan membran

hücrelerin arasına konulmadan önce altına ve üstüne plastik halka yerleştirilerek iki hücre arasına alınır. Metal kelepçe ile sabitlenir. Burada amaç sızıntıyı önlemektir. Cam sistem şekil 5.3'te gösterilmektedir.



Şekil 5.3: Kullanılan cam düzenek

5.6 Akseptör Faz Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmamda akseptör faz olarak 0,1 M NaOH, 0,01 M NaOH, pH'sı (4;5;6) olacak şekilde hazırlanmış asetik asit/ amonyum asetat tampon çözeltileri ve saf su kullanılmıştır.

5.7 Donör Faz Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmamda gerekli hesaplamalar sonucu belirli miktarlar alınarak, 0,1 M HCl +1 ppm asetoklor, 0,1 M H₂SO₄ +1 ppm asetoklor, 0,1 M HNO₃ + 1 ppm asetoklor çözeltileri hazırlanmış ve donör faz olarak kullanılmıştır.

5.8 Mobil Faz Çözeltilerinin Hazırlanması

Hesaplamalar sonucu gerekli miktarlar alınarak;

Mobil Faz: H₂O'da 4 mM Amonyum Format(%0,1 Formik asitli)

Mobil Faz: MeOH 'de 4 mM Amonyum Format(%0,1 Formik asitli)

olacak şekilde mobil faz çözeltileri hazırlanmıştır.

5.9 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Stok çözeltilisinden hesaplamalar sonucu gerekli miktarlar alınarak, 50;100;250;500;1000 ppb'lik çözeltiler 1,5 mL'lik cam viallere metanol ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

5.10 Asetoklorun Kantitatif Tayini

Asetoklor tayini için LC MS/MS kullanılmıştır. Cihazda asetoklor için metot oluşturulmuş, belirtilen LC/MS şartlarında hazırlanan kalibrasyon çözeltileri cihaza yerleştirilip analiz gerçekleştirilmiştir.

LC koşulları:

Akış hızı: 0,350 mL/dk

Mobil Faz: H₂O' da 4 mM Amonyum Format(%0,1 Formik asitli)

Mobil Faz: MeOH ' de 4 mM Amonyum Format(%0,1 Formik asitli)

Analiz süresi : 8 dk

Enjeksiyon hacmi: 10 µL

Kolon : Accucore aQ Dim. (mm) 100x2.1 particule size 2,6

MS koşulları:

İyon transfer tüpü sıcaklığı(°C): 300

Buharlaştırıcı sıcaklığı (°C): 300

Pozitif iyon(V): 3500

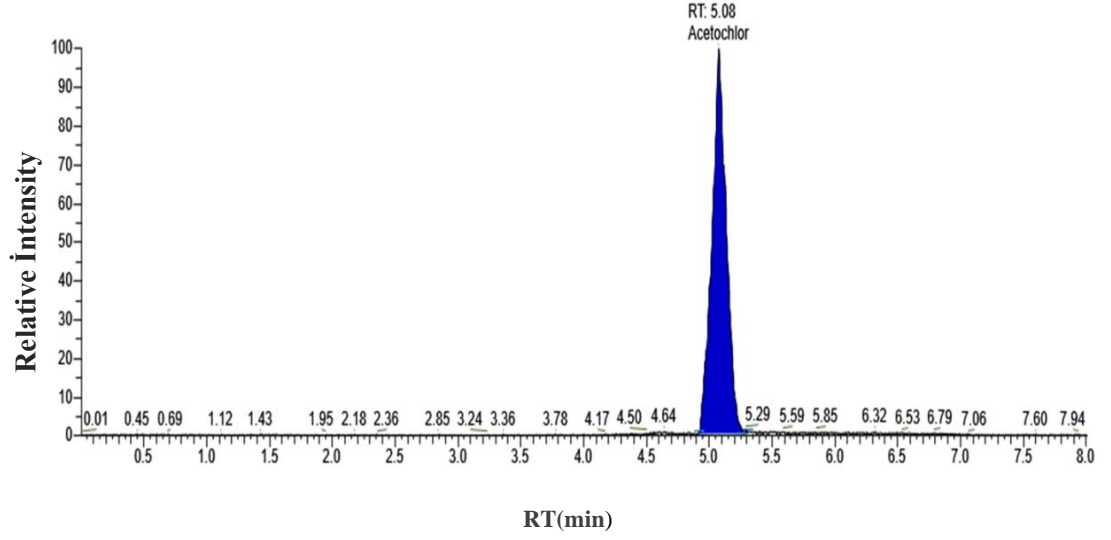
Negatif iyon(V): 2500

Sheath gas(Arb):50

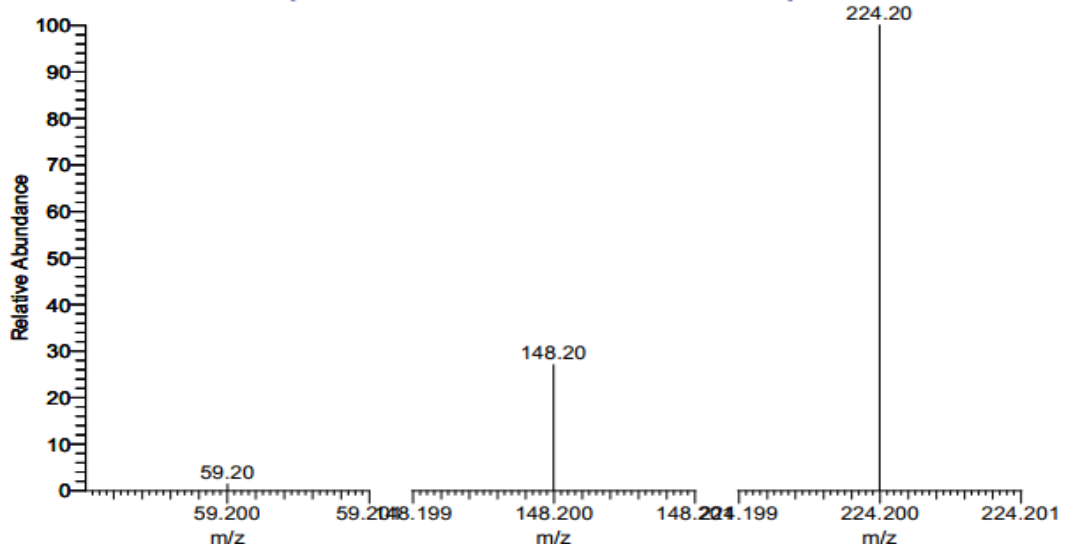
Aux gas(Arb):10

Sweep gas(Arb):1

Kromatografik olarak Asetoklorun 0,350 mL/dk akış hızında 1-3 dk %95 faz A, 3-5,1 dk %95 faz B, 5,1-8 dk %95 A faz içeren hareketli fazda Accucore aQ Dim. (mm) 100x2.1 particule size 2,6 kolonda alıkonma zamanı tayin edilmiştir. LC' den alınan alıkonma spektrumu (şekil: 5.4) ve MS 'ten elde edilen kütle spektrumu bilgileri (şekil: 5.5) ile pikin asetoklora ait olduğu ayrıca, asetoklor derişimi arttırılarak kütle spektroskopisinden alınan spektrumlardaki pik alanlarının artması piklerin asetoklora ait olduğunu desteklemiştir.

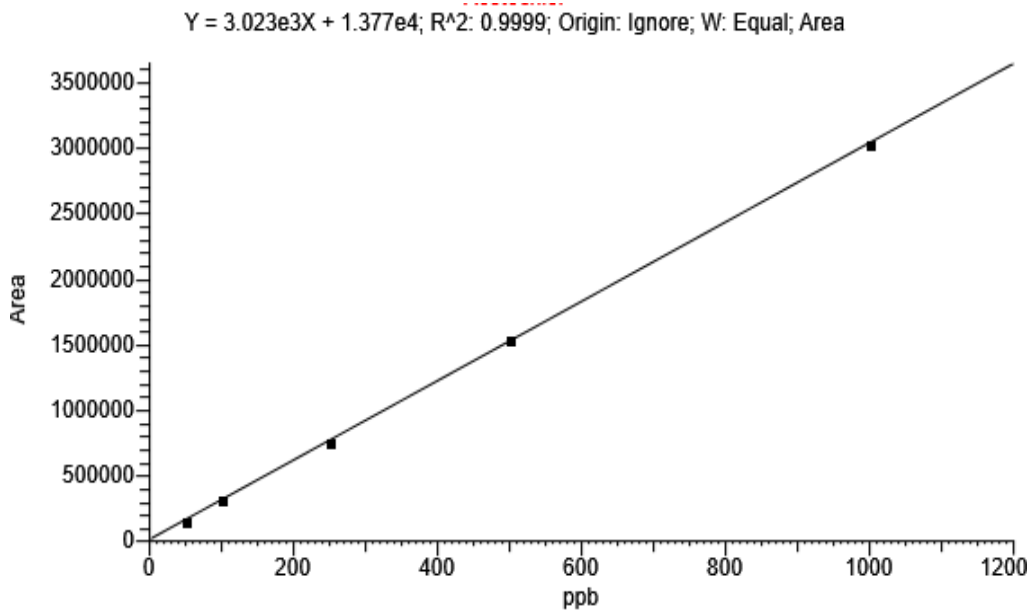


Şekil 5.4: Asetoklorun LC kromatogramı



Şekil 5.5: Asetoklorun MS Spektrumu

Asetoklorun kantitatif tayini için farklı derişimlerde hazırlanan standart çözeltiler (50;100;250;500;1000 ppb) LC-MS/MS cihazına verilerek analiz edilmiştir. Alıkonma zaman piki alanlarından yararlanılarak Şekil: 5.6'da gösterilen asetoklorun kalibrasyon grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.6: Asetoklorun kalibrasyon grafiği

5.11 Membran Optimizasyonu

PIM deneyleri süresince asetoklor derişim tayini kromatografik yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Asetoklorun PIM' de transport kinetiği 1. Mertebeden reaksiyon kinetiği ile tanımlanmaktadır (Onaç 2017).

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (5.1)$$

C, t anında donör fazdaki asetoklor konsantrasyonu, C₀ donör fazdaki başlangıç derişimi, k hız sabiti (s⁻¹) ve t ise transport süresidir. ln(C/C₀)'a karşı t grafiği çizilip eğimden k hız sabiti hesaplanır. Optimum değerler üzerinden hesaplama yapılmıştır ve sonuçlar doğrultusunda grafik eğiminden bulunan k değeri, P (geçirgenlik katsayısı) değerinin bulunmasında kullanılmıştır.

$$P = - \frac{V}{A} k \quad (5.2)$$

V: Donör faz hacmi

A: Membran yüzey alanı

$$J = P \cdot C_0 \quad (5.3)$$

J: Başlangıç akış hızı

$$J(\text{mol/cm}^2 \text{ s}) = \frac{V}{A} \times \frac{dC}{dt} \quad (5.4)$$

Eşitlik (5.4) ; Eşitlik (5.2)'nin eşitlik (5.3)' te yerine konulmasıyla bulunur.

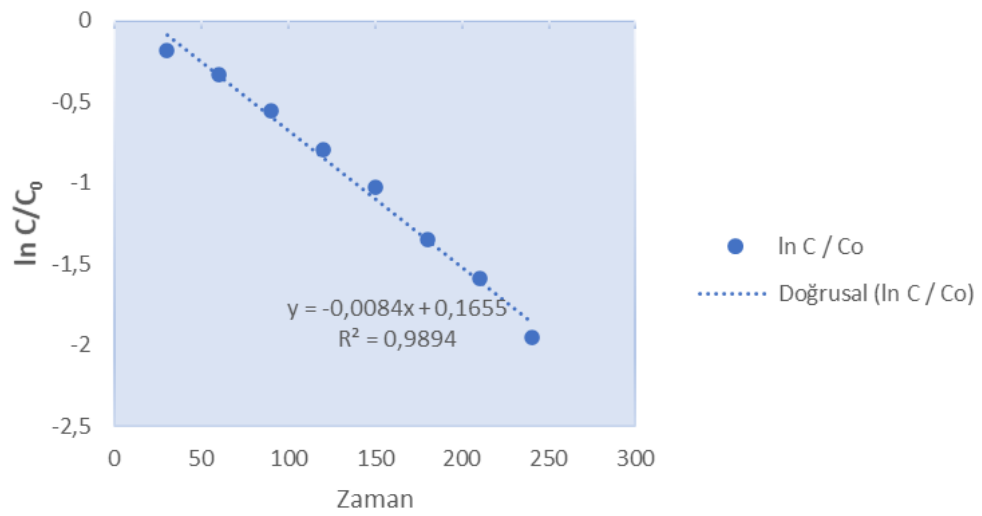
$$RF = \frac{C - C_0}{C_0} \cdot 100 \quad (5.5)$$

RF: Geri dönüşüm faktörü

Tablo 5.2: Optimum şartlarda $\ln(C/C_0)$ değerleri

Zaman(dk)	$\ln C/C_0$
30	-0,1863
60	-0,3354
90	-0,5554
120	-0,7906
150	-0,0253
180	-1,3475
210	-1,5916
240	-1,9520

Donör faz: 0,1M HCl'de 1 ppm asetoklor, membran bileşimi 0,0200 g CTA, 30 μ l taşıyıcı, akseptör faz: saf su, karıştırma hızı 100 rpm, Sıcaklık 25°C Transport süresi 240 dakika.



Şekil 5.7: Optimum şartlarda $\ln(C/C_0) - t$ grafiği

Optimum şartlar için (Donör faz: 0,1 M HCl'de 1 ppm asetoklor, membran bileşimi 0,0200 g CTA, 30 µL Aliquat-336, akseptör faz: saf su, karıştırma hızı 100 rpm, Sıcaklık 25 °C Transport süresi 240 dakika.) Yukarıdaki grafik eğiminden k hız sabiti bulunup, Eşitlik (5.1), (5.2), (5.3), (5.4) kullanılarak Tablo 5.3'te görülen kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Tablo 5.3: Optimum şartlarda elde edilen kinetik veriler.

Optimum şartlar	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ ($mol/m^2 s$)	RF (%)
30 µL Aliquat-336/ 0.0200 g CTA	1,4056	6,9660	1,3932	91,1253

6. BULGULAR

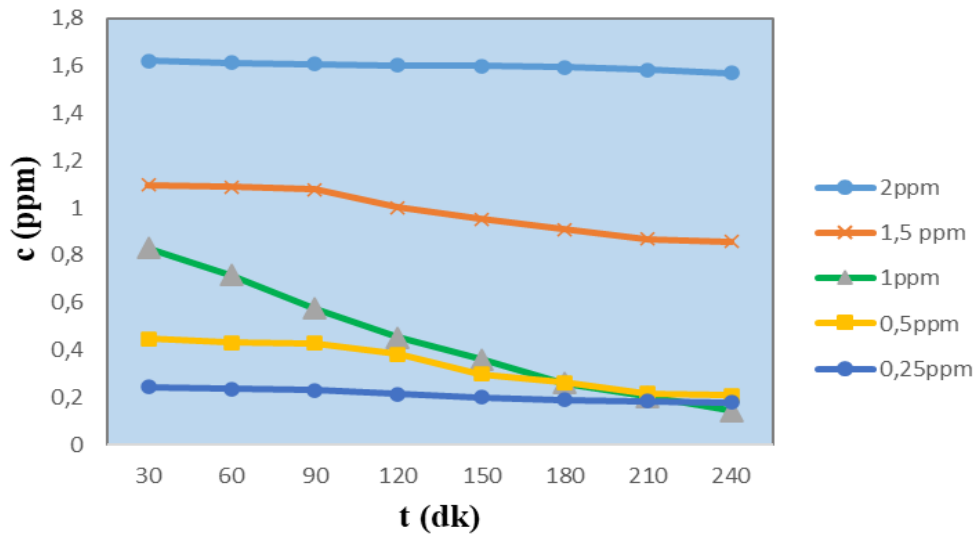
Yapılan bu çalışmada asetoklorun PIM ile taşınımında farklı parametreler incelenmiştir.

İncelenen parametreler:

- ◆ Asetoklor derişimi
- ◆ Donör faz asit etkisi
- ◆ Akseptör faz pH etkisi
- ◆ Taşıyıcı miktarı
- ◆ Karıştırma hızı etkisi

6.1 Asetoklor Derişiminin Etkisi

Donör fazda farklı derişimlerde (2;1,5;1;0,5;0,25 ppm) bulunan asetoklorun transportu incelenmiştir. Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Ortam şartları (Donör faz: 0,1 M HCl’de 2;1,5;1;0,5;0,25 ppm asetoklor, membran bileşimi 0,0200 g CTA, 30 µL taşıyıcı, akseptör faz: saf su, karıştırma hızı 100 rpm, Sıcaklık 25°C Transport süresi 240 dakika).



Şekil 6.1: Farklı asetoklor konsantrasyonlarındaki C-t grafiği

Tablo 6.1: Farklı asetoklor konsantrasyonundaki kinetik veriler.

Asetoklor derişimi	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ ($mol/m^2 s$)
2 ppm	0,0235	0,1163	0,0232
1,5 ppm	0,2260	1,1200	0,2240
1 ppm	1,4056	6,9660	1,3932
0,5 ppm	1,0166	5,0382	1,0076
0,25 ppm	0,9168	4,5436	0,9087

Donör faz: 0,1 M HCl'de, membran bileşimi 0,0200 g CTA, 30 µl taşıyıcı, akseptör faz: saf su, karıştırma hızı 100 rpm, Sıcaklık 25 °C Transport süresi 240 dakika.

Tablo 6.1'de görüldüğü gibi 2ppm'den 1 ppm'e doğru kinetik veriler artmakta olup, 1 ppm'den 0,25 ppm'e düşerken ise azalmaktadır. Bu nedenle ilerleyen çalışmalarımızda optimum asetoklor konsantrasyonu 1 ppm olarak alınmıştır.

6.2 Donör Faz Asit Türü Etkisi

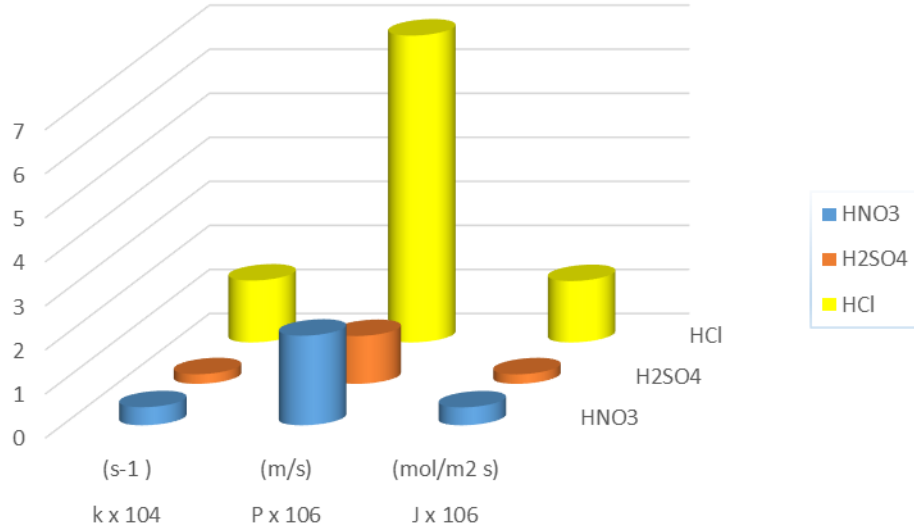
Asetoklorun transport işlemi sırasında asit türünün etkisi çok önemlidir. Donör faz asitliği için 0,1 M derişimlerde HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ kullanılmıştır. Diğer deneysel Şartlarda bir değişiklik yapılmamıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 6.2 de verilmiştir.

Tablo 6.2: Donör fazdaki farklı asit türlerinin kinetik verileri

Donör faz asit etkisi	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ ($mol/m^2 s$)
HNO ₃	0,4104	2,0341	0,4068
H ₂ SO ₄	0,2192	1,0862	0,2172
HCl	1,4056	6,9660	1,3932

Membran bileşimi 0,0200 g CTA, 30 µL taşıyıcı, akseptör faz: saf su, karıştırma hızı 100 rpm, Sıcaklık 25 °C Transport süresi 240 dakika.

Tablo 6.2’de görüldüğü gibi en yüksek kinetik veriler donör fazda 0.1 M HCl kullanıldığında alınmıştır. Bu sebeple optimum şartlarda donör faz asit türü çözeltisi olarak 0,1 M HCl belirlenmiştir.



Şekil 6.2: Donör fazdaki asit türleri için k-P-J grafiği

Donör fazdaki asetoklorun en iyi transport verimine HCl kullanıldığında ulaşılmasının sebebi bu asitlerin anyon yarıçaplarındaki farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Anyon yarıçapı büyük olan NO_3^- ve SO_4^{2-} iyonlarından dolayı asetoklor için bu asitler kullanıldığında düşük transport verimine ulaşılmıştır. HCl ile kompleks oluşturması asetoklorun yüksek transport verimliliğine ulaşmasındaki en büyük sonuçtur.

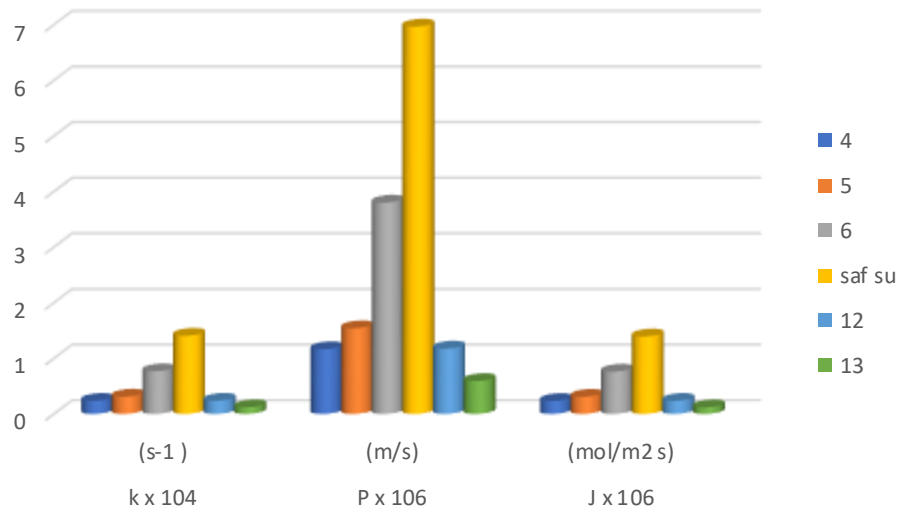
6.3 Akseptör Faz pH Etkisi

pH 'ı 4;5;6 olan akseptör faz çözeltileri tampon asit çözeltileri ile hazırlanmıştır. Saf su, pH 12;13 için ise NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Diğer deneysel Şartlarda bir değişiklik yapılmamıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3: Akseptör faz pH etkisi kinetik verileri

pH	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ ($mol/m^2 s$)
4	0,2348	1,1635	0,2327
5	0,3107	1,5395	0,3079
6	0,7667	3,7999	0,7600
Saf su	1,4056	6,9660	1,3932
12	0,2372	1,1754	0,2351
13	0,1193	0,5911	0,1182

Donör faz: 0,1 M HCl'de, membran bileşimi 0,0200 g CTA, 30 μ L taşıyıcı, , karıştırma hızı 100 rpm, Sıcaklık 25°C Transport süresi 240 dakika.



Şekil 6.3: Akseptör faz pH etkisi k-P-J grafiği

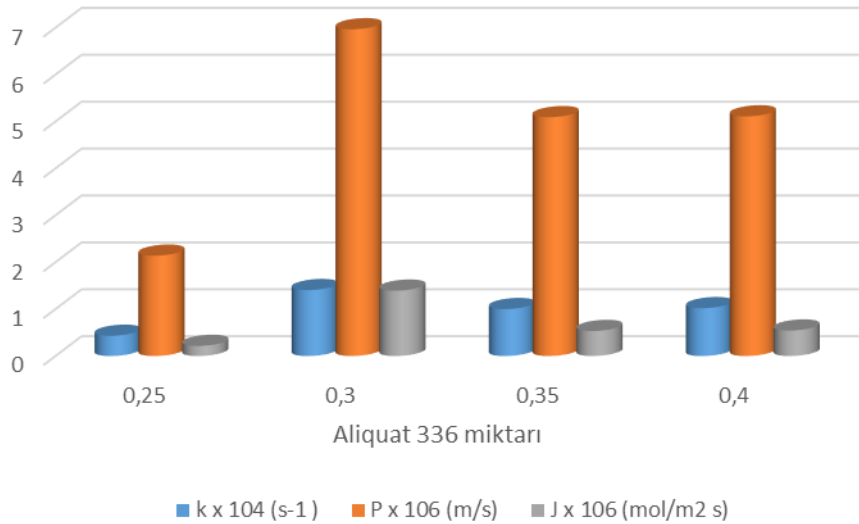
Tablo 6.3'te görüldüğü gibi en yüksek kinetik veriler akseptör faz saf su olduğunda alınmıştır. Bu sebeple optimum şartlarda akseptör faz saf su olarak belirlenmiştir. Akseptör ortamı asidikten nötrale yaklaştıkça transport verimliliği artarken, ortamın bazikliği arttıkça transport verimi oldukça düşmektedir. Bu nedenle esetoklor transportu için en uygun pH nötral aralıktadır.

6.4 Taşıyıcı Miktarı

Bu çalışmada Membran bileşimindeki optimum taşıyıcı miktarını belirlemek amacıyla farklı miktarlar (0,25;0,30;0,35;0,40 μL Aliquat 336) içeren membran hazırlanmıştır. Diğer şartlar aynı olacak şekilde analiz gerçekleştirilmiştir (Donör faz: 0,1 M HCl'de, membran bileşimi 0,0200 g CTA, karıştırma hızı 100 rpm, Sıcaklık 25°C Transport süresi 240 dakika). Deney sonucu alınan değerler ile kinetik veriler hesaplanmıştır. Kinetik veriler Tablo 6.4' te verilmiştir

Tablo 6.4: Taşıyıcı derişimi kinetik verileri

Aliquat 336 (μL)	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$)
0,25	0,4311	2,1394	0,2157
0,30	1,4056	6,9660	1,3932
0,35	1,0005	5,0912	0,5334
0,40	1,0203	5,1094	0,5428



Şekil 6.4: Aliquat 336(taşıyıcı) miktarı – Kinetik veri(k;P;J) Grafiği

Kinetik verilere bakılarak optimum taşıyıcı miktarı 0,30 μL Aliquat 336 olarak belirlenmiştir. Tablo 6.4'deki veriler incelendiğinde taşıyıcı miktarı belirli bir miktara kadar arttığında transport verimi artmakta doygunluğa ulaştıktan sonra ise azalmaktadır. Taşıyıcı veriminin maksimum doygunluğa ulaştığı konsantrasyon

değeri 0,30 μL olarak görülmektedir. Bu nedenle biz çalışmalarımızda taşıyıcı olarak kullanılan Aliquat-336 miktarını 0,30 μL olarak aldık.

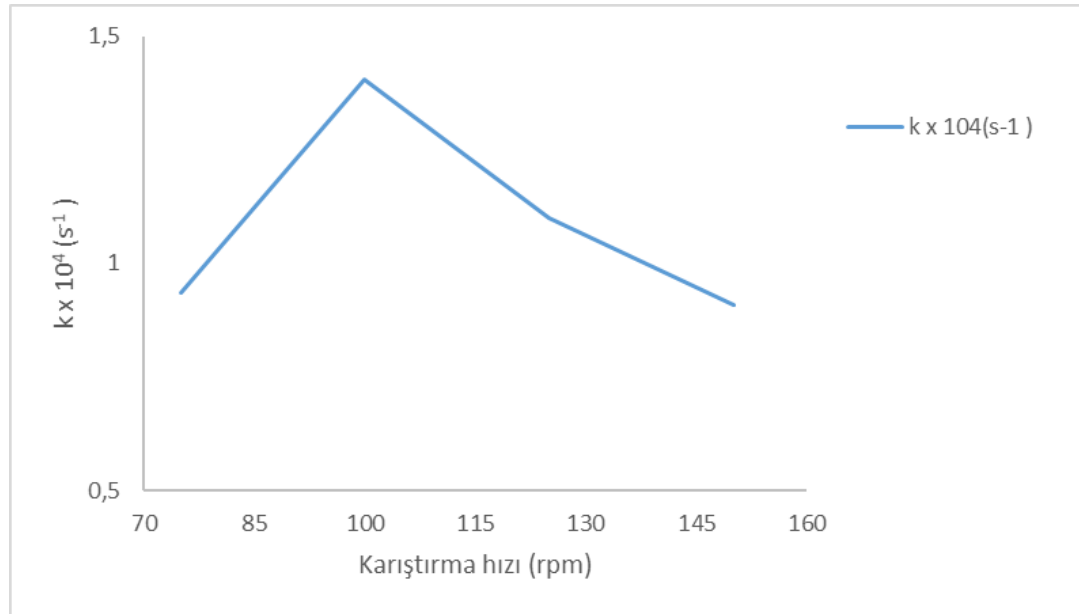
6.5 Karıştırma Hızı Etkisi

PIM transport işleminde 4 farklı karıştırma hızında analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen kinetik verilere karşı karıştırma hızlarının etkileri incelenmiştir.

Tablo 6.5: Karıştırma hızı etkisine ait kinetik veriler

Karıştırma hızı rpm	$k \times 10^4 (\text{s}^{-1})$	$P \times 10^6 (\text{m/s})$	$J \times 10^6 (\text{mol/m}^2 \text{s})$
75	0,9357	4,5752	0,9150
100	1,4056	6,9660	1,3932
125	1,1004	5,5095	1,0806
150	0,9091	4,4952	0,8817

Donör faz: 0,1M HCl'de 1 ppm asetoklor, membran bileşimi 0,0200 g CTA, 30 μL taşıyıcı, akseptör faz: saf su, Sıcaklık 25 °C Transport süresi 240 dakika.



Şekil 6.5: Karıştırma hızı- k grafiği

Tablo 6.5'ten de görüldüğü gibi karıştırma hızının artmasıyla asetoklor ile taşıyıcı Aliquat 336 arasındaki donör/membran (d/m) ve membran/akseptör (m/a) ara yüzelerindeki sınır tabakasının kalınlığı azalmakta ve bu nedenle transport hızı artmaktadır. Bu durum 100 rpm'de asetoklor ile Aliquat 336 arasında gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. 100 rpm karıştırma hızının üzerine çıkıldığında difüzyon tabakasının kararlılığı bozulmakta ve bir takım düzensizliklerin olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışmalarımızda optimum karıştırma hızı 100 rpm olarak seçilmiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada asetoklor herbisitinin PIM ile transportu hedeflenmiş ve gerçekleştirilmiştir. Farklı miktarlarda asetoklor içeren donör faz (2, 1.5, 1, 0.5 ve 0,25 ppm), farklı akseptör faz pH'ı (4,5,6,7,12,13), farklı karıştırma hızları (75,100,125 ve 150 rpm), farklı Aliquat 336 (taşıyıcı) miktarları, farklı donör faz asit etkisi (HCl, H₂SO₄ ve HNO₃) gibi parametreler incelenip optimum transport koşulları belirlenmiştir. İncelenen her bir parametrenin transport olayında çok etkili olduğu görülmüştür.

Belirlenen optimum transport koşulları: Donör faz: 0,1 M HCl'de 1 ppm asetoklor, membran bileşimi 0,0200 g CTA, 30 µL taşıyıcı, akseptör faz: saf su, karıştırma hızı 100 rpm, Sıcaklık 25°C Transport süresi 240 dakikadır.

İncelenen parametreler sonucunda geçirgenlik katsayısı(P), hız sabiti(k) ve madde akış hızı (J) değerleri hesaplanmıştır. Optimum şartlar sonucu %91,12 geri kazanım elde edilmiştir.

Herbisitlerin canlı sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla seçimli olarak ayrıştırılması çok önemlidir. Tezimizde PIM ile asetoklor herbisitinin verimli bir şekilde ayrıştırılmasının literatüre büyük katkı yaratacağı düşüncesindeyiz.

8. KAYNAKLAR

Açar,Ö,Ç.,“Pestisit analizleri”,<https://gidalab.tarimorman.gov.tr/gidareferans/Belgeler/Bölümler/Pestisit-Egitim-Notu2015.pdf>, (2015).

Akbulut, G.B., “Atrazin ve asetoklor herbisitlerinin Zea mays L. (mısır) ve Pisum sativum L. (bezelye) bitkilerinde biyokimyasal ve fizyolojik parametrele üzerine etkileri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Malatya, (2008).

Ali, İ., Aboul-Enein, H.Y. and Cazes, J., “A Journey From Mikhail Tswett To Nano-Liquid Chromatography”, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33(5), (2010).

Başaran, F., “Yeni nesil polimer içerikli membranlar ile pestisit türevlerinin taşınımı ve geri kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2019).

Bengü, A,Ş., “HPLC Technique and Usage Areas”, *Bingöl Universtiy Health Journal*, 2(1), 64-69, (2021).

Cassano, A., Adzet, J., Molinari, R., Buonomenna, M. G., Roig, J. and Drioli, E., “Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry”, *Water Res.*, 37, 2426-2434, (2003).

Çalık, G., Kaya, A., Onaç, C., Aytaç, A. and Alpoğuz, H,K., “ Kinetic analysis of Cr(VI) transport with electromembrane processes”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 622-677, (2021).

Eser, B. and Sepici, A. D., “Introduction to Chromatography, Basic Working Tips for High Performance Liquid Chromatography”, *Journal of Health Services and Education*, 2(2), 51-57, (2018).

Guo L, Liu Y, Zhang C and Chen J., “Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL carrier for Cr(VI) transport”, *J Membr Sci* 372, 314-321, (2011).

Güler, Ç. Çobanoğlu, Z., *Su kirliliği*,12, Ankara: 18-20, (1994).

Gündüz, T., *İnstrümental Analiz* Ankara: Bilge Yayıncılık ve Dağıtım, 536-537, (1993).

Kaya, A., “Sıvı membran Teknolojisi Kullanılarak Bazı Metal Katyonlarının Transport Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2008).

Kozłowski, C. A. and Walkowiak, W., “Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine”, *Sep. Sci. Technol.*, 39(13), 3127–314, (2004)

Kutlu, T., “Polimerik Membranlar Kullanılarak Bazı Metallerin Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Tekniği İle Ayrılması”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2012).

Lizon, T.G. and Ortiz, E.S.P., “Drop Sizes in Liquid Membrane Dispersions”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 5020-5028, (2000).

Lovafy, R., Benelyamani, A., Tovaj, K., Lebrun, L., Hlaibi, M., “Quantification and controls of oriented processes through affinity polymer membranes for the extraction and purification of lactic acid compound”, *Reactive and Functional Polymers*, 177, (2022).

Nghiem, D, L., Mornane, P., Potter, D, L., Perera, J, M., Cattrall, W, R., Kolev, K, D., “Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs) ”, *Journal of Membrane Science*, 281, 7-41, (2006).

Onac, C. “Polimer İçerikli Membranlar İle Bazı Metal Katyonlarının Yük Taşıyıcılı Ekstraksiyonu” Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2017).

Onaç, C., “Polimer İçerikli Membranlar Kullanılarak Cr (VI) Metal Katyonunun Taşınımı”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2013).

Öztürk, E., “Tehlikeli Kimyasalların Yönetimine İlişkin Uluslararası Uygulamaların Türkiye’ye yansımaları”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Sosyal Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Ankara, (2016).

Rosly, M.B., Jusoh, N., Othman, N., Rahman, H.A., Noah, N.E.M., Süleyman, R.N.R., “Synergism of Aliquat336-D2EHPA as carrier on the selectivity of organic compound dyes extraction via emulsion liquid membrane process”, *Separation and Purification Technology*, (239), (2020).

Sağlam, H., “Melen Havzasında Pestisit Uygulamaları Ve Pestisitlerin Biyolojik Bozunma, Yüzeysel Akış Ve Sızma Yüzdelerinin Tahmini”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2008).

Sarangi,K., Padhan,E., Sarma,P., Park,K.H.,Das,R.P., “Removal/recovery of hydrochloric acid using Alamine 336, Aliquat 336, TBP and Cyanex 923”, *Hydrometallurgy*, 84(3-49), 125-129, (2006).

Tekiner,S.,“Güvenlik Bilgi Formu [online]”, (12 Haziran 2022), <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en>, (2022).

Torun, H., Uygur, S., “Damages Caused by Different Doses of Herbicide Application on Some Crops”, *Tukish Journal Of Weed Science*, 15(1-2), 1-12, (2012).

Uğur, A., “Polimer İçerikli Membranlarda Makrosiklik Taşıyıcılar Kullanılarak Bazı Metal Katyonlarının Taşınım Özelliklerinin incelenmesi” , Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2015).

Usanmaz E.,“p-tert-bütil kaliks[4]aren türevi ile sıvı membranda bazı metal iyonların transport kinetiğinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 69, (2007).

Wang,L., Paimin,R., Cattrall,R.W., Shen,W.,Kolev,K.D., “The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane”, *Journal of Membrane Science*, 176(1), 105-111, (2000).

Wolchik, S. A., West, S. G., Sandler, I. N., Tein, J., Coatsworth, D., Lengua, L., et al., “An experimental evaluation of theory-based mother and mother-child programs for children of divorce”, *Journal of Consulting and Clinical Psychology*, 68, 843-856, (2000).

Xu, J. Y., Wang, L. J., Shen, W., Paimin, P. and Wang, X. G., “The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior”, *Sep. Sci. Technol.*, 39(15), 3527–3539, (2004).

Yılmaz, A., “Dietilditiyokarbamet İle Membran Hazırlama ve Metal Taşıma İçin Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Konya, (2011).

Yılmaz, A., “Polimer İçerikli Membranlar Kullanılarak Gerçek Numunelerden Bazı Flavonoid Türevlerinin Taşınımı Ve Geri Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2017).