

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

**LABSA ATIĞINDAN ADSORBAN KULLANILARAK LİNEER ALKİL BENZEN
SÜLFONATIN METOD VALİDASYONU VE GERİ KAZANIM ÇALIŞMASI**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlgım ÖZDEMİR

TEMMUZ - 2021

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

**LABSA ATIĞINDAN ADSORBAN KULLANILARAK LİNEER ALKİL BENZEN
SÜLFONATIN METOD VALİDASYONU VE GERİ KAZANIM ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlgım ÖZDEMİR

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Temmuz-2021

“LABSA Atığından Adsorban Kullanılarak Lineer Alkil Benzen Sulfonatın Metod Validasyonu ve Geri Kazanım alışması ” adlı tez çalışması adlı tez alışması **Ilgım ÖZDEMİR** tarafından hazırlanmış olup aşağıdaki jüri tarafından **OY BİRLİĞİ** ile Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Cemile ÖZCAN
Kırklareli Üniversitesi

.....

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR
Kırklareli Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU
Trakya Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 14/07/2021

.....
Doç. Dr. Mustafa ARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Kırkırelı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez ve Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum bilgileri, verileri ve dokümanları, değişik sonuç verebilecek şekilde araştırma araç gereçleri kullanmadan, işlem veya kayıt sonuçlarını değiştirmeden akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ilgım ÖZDEMİR
12/07/2021

ÖZET

LABSA ATIĞINDAN ADSORBAN KULLANILARAK LİNEER ALKİL BENZEN SÜLFONATIN METOD VALİDASYONU VE GERİ KAZANIM ÇALIŞMASI

Ilgım ÖZDEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Kırklareli Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Doç.Dr. Cemile ÖZCAN

Temmuz 2021, 67 sayfa

LABS, temizlik ürünlerinde yüksek miktarda kullanılan anyonik yüzey aktif maddedir. Endüstrideki gelişmeler ve artan nüfus yoğunluğunun getirdiği etmenlerden olan atıkların her geçen gün artması ile birlikte kimyasal atıklar da artmaktadır. Bu nedenlerle LABS bileşeninin takibi-tayini ve arıtımı çalışması önemini artırmaktadır. LABS tayini için bu çalışmada HPLC-DAD, UV-Vis cihazları kullanılmış ve titrasyon işlemi yapılmıştır.

Çalışmada LABS geri kazanımı için farklı adsorbanlar (aktif karbon, reçine, silikajel ve XAD-7) kullanılarak önderiştirme işlemi yapılmış ve UV-vis ve HPLC’de alınan sonuçlar değerlendirilerek optimum koşullar tespit edilmiştir. Önderiştirme işleminde ekstraksiyonu etkileyen pH, adsorban miktarı, ekstraksiyon süresi, örnek çözelti hacmi gibi parametreler değerlendirilmiştir. HPLC’de metod validasyonu yapılarak optimum koşullar akış hızı 0,7 mL/dk, dalga boyu 210 nm, enjeksiyo hacmi 20 uL ve kolon sıcaklığı 25 °C olarak belirlenmiştir. LABS için optimum pH 7’de 30 dk ekstraksiyon süresi olarak belirlenmiş ve UV’de %90’dan HPLC’de %95’den fazla geri kazanım sağlanmıştır. LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 0,14 ppm ve 0,48 ppm, %RSD değeri de 10’den küçük bulunmuştur.

Sonuç olarak, fabrikalarda üretilen ve atık olarak görülen LABS bileşeninin geri kazanımı için adsorpsiyon çalışması yapılmış ve atık LABS’ın ürün olarak geri kazanımı sağlanmıştır. Kullanılan adsorbanlardan aktif karbonla geri kazanımda başarılı sonuçlar alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: LABS, Adsorban, Atık, Önderiştirme.

ABSTRACT

METHOD VALIDATION AND RECOVERY STUDY OF LINEAR ALKYL BENZENE SULFONATE USING ADSORBENT FROM LABSA WASTE

İlgin ÖZDEMİR

MSc Thesis

Kirklareli University

Graduate School Institute of Sciences

Supervisor: Ass.Prof. Cemile ÖZCAN

July 2021, 67 pages

LABS is a highly used anionic surfactant in cleaning products. With the increase of waste, which is one of the factors brought by the developments in the industry and increasing population density, chemical wastes are also increasing. For these reasons, the follow-up-determination and purification of the LABS component increase its importance. The LABS amount was determined by using HPLC-DAD, UV-Vis and titration.

In the study, preconcentration was performed using different adsorbents (activated carbon, resin, silica gel and XAD-7) for LABS recovery and optimum conditions were determined by evaluating the results obtained with UV-vis and HPLC. In the preconcentration process were evaluated parameters such as pH, amount of adsorbent, extraction time, sample solution volume. Optimum conditions obtained from method validation by HPLC were flow rate of 0.7 mL/min, wavelength of 210 nm, injection volume of 20 μ L and column temperature of 25 °C. The optimum extraction time for LABS was determined as 30 min at pH 7, and recovery (%) from 90 with UV to more than 95 with HPLC was achieved. LOD and LOQ values were found to be 0.14 ppm and 0.48 ppm, respectively, and the %RSD value was less than 10.

As a result, an adsorption study was carried out for the recovery of the LABS component produced in the factories and seen as waste, and the waste LABS was recovered as a product. Successful results were obtained in the recovery with activated carbon from the adsorbents used.

Keywords: LABS, Adsorbent, Waste, Pre-concentration.

TEŞEKKÜR

Bu alıőmada, değerli bilgilerini benimle paylaőan, kendisine ne zaman danıősam kıymetli zamanını ayırarak sabırla ve buyk bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden geleni yapan, her sorun yaőadıęımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve her zaman bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düőündüęüm danışman hocam Doç. Dr. Cemile ÖZCAN'a teőekkürü bir borç bilirim.

Çalışma boyunca desteğini kalbimde hissettiğim Sevsem RAMAZAN ve Derya EREN AKGÜN'e, teőviklerini esirgemeyen Kutluay KABADAYI'ya teşekkür ederim.

Son olarak aldığım tüm kararlarda yanımda olan, bana dürüstlük, sevgi ve saygıyı öğreten çok kıymetli aileme teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Deterjanlar ve Yüzey Aktif Maddeler	3
2.1.1. Anyonik yüzey aktif maddeler	4
2.1.2. Sülfonasyon prosesi	5
2.1.3. LABS'ın zenginleştirme tekniklerinden: adsorpsiyon.....	8
2.2 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC)	12
2.2.1. HLPC'de nitel analiz	13
2.2.2. HLPC'de nicel analiz	13
2.2.3. HPLC analizinde numune hazırlama	14
2.2.4. Örnek enjeksiyonu	14
2.2.5. Dedektör.....	14
2.3 Ultraviyole Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrometresi	14
2.4 Diode Array Dedektör (DAD).....	16
2.5 Titrimetrik Metot	17
2.6 Analitik Parametreler.....	18
2.6.1. Kesinlik ve doğruluk.....	18
2.6.2. Doğrusallık.....	18
2.6.3. Tespit ve tayin sınırı	19
2.7 Tez Konusu ile İlgili Literatür Çalışmaları.....	19
3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM	23
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	23

3.2. Kullanılan Kimyasal ve Sarf Malzemeler	23
3.3. UV-Vis İle Yapılan Çalışmalar	23
3.3.1. Metot validasyon çalışmaları	23
3.3.2. Standart ve numunelerin hazırlanması	25
3.4. HPLC Metot Validasyon Çalışmaları	28
3.4.1. Standartlar ve çözeltilerin hazırlanması	28
3.4.2. Dalga boyu taraması	28
3.4.3. Akış hızı taraması	29
3.4.4. Kolon sıcaklığı taraması	31
3.4.5. Enjeksiyon hacmi taraması	31
3.5. Titrasyon Çalışması	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Gerçek Örneklerle Uygulama	37
4.2. Geri Kazanım Çalışması	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	53

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Organik ve inorganik iyond eğiştiricilerin kalitatif karşılaştırması.....	10
Çizelge 2.2. Anyon-kasyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları	11
Çizelge 3.1. LABS giderimi için kullanılan farklı adsorbanların miktarsal taraması	28
Çizelge 3.2. HPLC DAD metot validasyon sonucu belirlenen optimum koşullar	32
Çizelge 3.3. Standart LABS, (n=6) kesinlik elde etmek için analitik veriler	33
Çizelge 3.4. LABS standardı için tespit sınırı ve miktar tayin limiti	33
Çizelge 3.5. LABS standardı için saf suda aktif karbon ile geri kazanımı (n=3).....	34
Çizelge 3.6. LABS titrasyon metodu sonuçları	35
Çizelge 4.1. LABS için belirlenen optimum koşullar	37
Çizelge 4.2. Deniz suyu metal içeriği (ICP-OES) ve LABS miktarı (UV-vis).....	39
Çizelge 4.3. Gerçek rnekler üzerinden ekstrakte edilen LABS miktarı	40

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Misel yapısı	4
Şekil 2.2. Lineer alkil benzen sülfonat yapısı.....	5
Şekil 2.3. Sülfonasyon prosesi.....	5
Şekil 2.4. Sülfonasyon reaksiyonu	6
Şekil 2.5. Film reaktör konfigürasyonu	6
Şekil 2.6. Multi tüp film reaktör	7
Şekil 2.7. Silanol grupları	9
Şekil 2.8. HPLC sisteminin blog diyagramı	13
Şekil 2.9. UV sabit dalga boyu dedektörü	15
Şekil 2.10. Çoklu dalga boylu dedektörü	16
Şekil 2.11. (A) tek dalga boyu dedektörü ve (B) çok dalga boyu dedektörü	17
Şekil 3.1. LABS metot validasyonu için kullanılan farklı adsorbanların taraması	24
Şekil 3.2. LABS geri kazanımında pH taraması.....	25
Şekil 3.3. LABS geri kazanımında ekstraksiyon süresi taraması	25
Şekil 3.4. Adsorpsiyonla zenginleştirmede işlem basamakları	26
Şekil 3.5. LABS bileşeninin farklı derişimlerde UV-vis absorbans-dalga boyu grafiği .27	
Şekil 3.6. LABS bileşeninin farklı derişimlerde UV-vis absorbans-derişim grafiği.....	27
Şekil 3.7. LABS bileşeninin HPLC-DAD ile alınan dalga boyu taraması kromatogramı.....	29
Şekil 3.8. HPLC-DAD ile LABS için alınan dalga boyu taraması alan grafiği	29
Şekil 3.9. HPLC-DAD ile alınmış LABS'ın akış hızı taraması kromatogramı.....	30
Şekil 3.10. Akış hızı taraması alan grafiği.....	30
Şekil 3.11. HPLC-DAD ile alınmış LABS'ın kolon sıcaklığı taraması kromatogramı ..	31
Şekil 3.12. HPLC-DAD ile alınmış LABS enjeksiyon hacmi taraması kromatogramı ..	32
Şekil 3.13. LABS için HPLC-DAD ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	32
Şekil 3.14. Atık LABS'dan aktif karbon ile geri kazanılan LABS kromatogram.....	34
Şekil 4.1. HPLC-DAD ile nehir suyu LABS tayini çalışması.....	38
Şekil 4.2. HPLC-DAD ile deniz suyu LABS tayini çalışması	39
Şekil 4.3. HPLC-DAD ile yağ çözücü LABS tayini çalışması	40
Şekil 4.4. HPLC-DAD ile geri kazanılan LABS kromatogramı	42

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim 3.1. LABS titrasyon metodu.....	35
Resim 4.1. Standart LABS ve atık LABS'ın görünümü	41
Resim 4.2. Elde bulaşık deterjanı görünümü.....	42
Resim 4.3. Geri kazanım LABS ve atık LABS görünümü.....	44



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
dk	Dakika
cm/s	Doğrusal hız
kJ/mol	Mol başına enerji
L	Litre
m	Metre
mm	Milimetre
m²/g	Metrekare gramaj yüzey alanı
mg/L	Miligram litre
mL/dk	Dakikada mL akış
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ng/μL	Nanogram mikrolitre
NTU	Bulanıklık birimi
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
μS	Mikro siemens
ppm	Milyonda bir birim
psi	İnç kareye düşen pound cinsinden basınç
rpm	Dönüş hızı
°C	Santigrat derece
Kısaltmalar	Açıklamalar
AC	Aktif karbon
ACN	Asetonitril
AE	Alkil etoksilat

APE	Alkil fenol etoksilat
BSTFA	O-bis (trimetilsilil) trifloro asetamid
CV	Varyasyon katsayısı
DAD	Diode array dedector
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
GBA	Güçlü baz anyon
GC	Gaz kromatografi
GC-MS	Gaz kromatografi kütle spektrometre
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografi
LAB	Lineer alkil benzen
LABSA	Lineer alkil benzen sülfonik asit
LABS	Lineer alkil benzen sülfonat
LAS	Lineer alkil sülfonat
LOD	Tespit limiti
LOQ	Miktar tayin limiti
MBAS	Metilen mavisi aktif madde yöntemi
MS	Kütle spektrometre
NMR	Nükleer manyetik rezonans
NTU	Bulanıklık ölçü birimi
RI	Kırılma indeksi
RSD	Relatif standart sapma
SD	Standart sapma
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfonat
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SLS	Sodyum lauril sülfat
SPE	Katı faz ekstraksiyon
SPME	Katı faz mikroekstraksiyonu
UV/Vis	Ultraviyole/visible spektrofotometre
UV	Ultraviyole
TOX	Toplam organik halojen
ZAK	Zayıf asit katyon reçine
ZBA	Zayıf baz anyon

1. GİRİŞ

Çeşitli deterjan formülasyonlarının yüzey aktif bir bileşeni olarak kullanılan lineer alkilbenzen sülfonat (LABS) yaygın olarak kullanılan sentetik anyonik yüzey aktif maddelerden biridir [1]. LABS herbiri C10-C14 lineer alkil zincirine bağlanmış ve paraposisyonunda sülfonlanmış aromatik halka içeren homologlar ve fenil konumundaki izomerlerinin bir karışımıdır. LABS'lar, lineer alkilbenzenlerin (LAB) H_2SO_4 ve SO_3 ile sülfonasyonu ile sentezlenir [2].

LABS'ların varlığında sülfonlanma olayı devam eder ve sülfonasyonun verimi genellikle yüksektir [3]. Sonuç olarak bu eksik sülfonasyondan arta kalan LABS'ların yan ürün olarak çevreye deşarj edilmesi ve atıksu-sediment örneklerinde birikerek toksisiteye neden olabilmektedir. LABS üretiminde kullanılan sülfonasyon prosesinde bazı koyu kahverengi renkli yan ürünler elde edilir. Bu ürünler LABS ile aynı karaktere sahip fakat pH'ı daha düşük ve rengi üretilen LABS'dan daha koyudur. Bu atık maddenin çeşitli yollarla toprağa ve suya karışması toksik etkiye neden olacağından bertaraf edilmesi gerekir.

Bu tezde LABS üretiminden çıkan LABSA atığının çeşitli adsorbanlar kullanılarak lineer alkil benzen sülfonatin metod validasyonu ve geri kazanım çalışması yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla aktif karbon, XAD-7, silikajel ve reçine gibi adsorbanlar kullanılmıştır. LABS için metod validasyonu yüksek performanslı sıvı kromatografisi-diode array dedektör (HPLC-DAD) cihazında yapılarak tayin edilmesi ve atık olarak bertaraf edilen aktif maddenin yeniden kullanıma kazandırılması planlanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

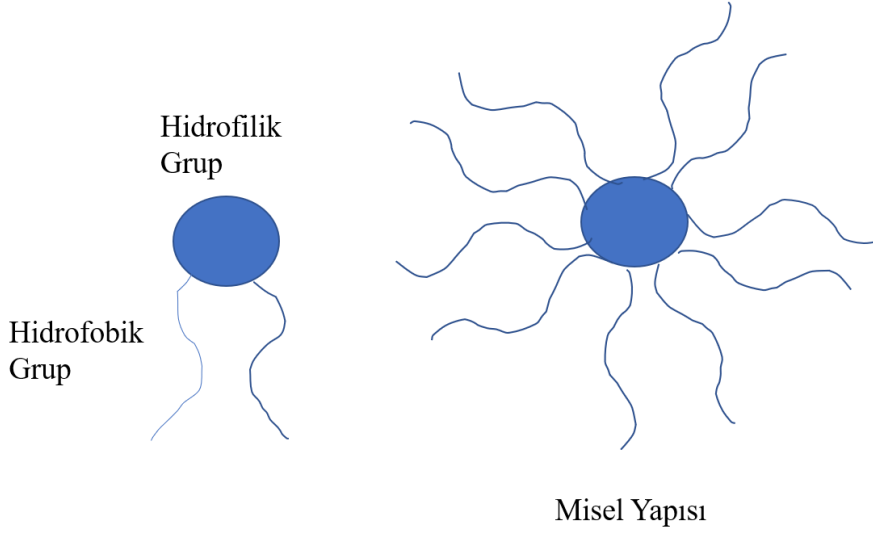
2.1. Deterjanlar ve Yüzey Aktif Maddeler

Deterjanlar anyonik aktif madde ve yardımcı maddelerden oluşan toz, granül veya sıvı formda bulunabilen organik bileşenlerdir. Temizlik sektörünün yanı sıra tekstil, kağıt, deri, fotoğrafçılık sektörü ve ayrıca fabrikalarda da yıkama işleminde kullanılmaktadır [4]. Deterjanlar sudaki çözeltilerinin iyon yüklerine göre anyonik, katyonik, noniyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılırlar. Ev temizliğinde çoğunlukla anyonik aktif madde içerikli deterjanlar kullanılır [5].

Yüzey aktif özellik gösteren deterjanlar sıvılar arasındaki yüzey gerilimini değiştirerek, çoğunlukla azaltacak yönde etki yaparlar ve böylece yüzey gerilimini azaltarak kiri uzaklaştırırlar. Su içerisinde yüzey geriliminin düşmesi için aktif maddenin hidrofobik kısmı, polar çevreyle temas ettiğinde ve çözücü yapısını bozmaya başladığında ortaya çıkar. Çözücü yapısı bozulurken sistemdeki serbest enerji artar ve bu enerjiyi azaltmak için hidrofobik parçalar su yüzeyine atılır. Böylece, iki faz birbirine çok benzediğinden dolayı yüzey gerilimini düşürerek ortamda karışan parçalar polar sıvıdan uzaklaştırılmış olur ve sıvının yüzeyi nonpolar molekülleri gibi polarlaşamaz [6].

Yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmı, yüzey aktif maddelerin kimyasal özelliklerini belirlese de, hidrofobik grup yüzey aktif maddelerin doğasını da etkiler. Molekülün karbon zinciri ne kadar uzun olursa, nonpolar olur ve suda daha az çözünür. Daha fazla nonpolar moleküller ayrıca yüzeylerde daha sıkı ve kolay misel oluşturur. Karbon zincirindeki dallanma, doymamışlık ve aromatik bir grup, molekülü suda daha fazla çözünür hale getirir ve yüzeyi gevşetir. Dallı ve aromatik moleküller de düz zincirli olanlardan daha fazla biyolojik olarak parçalanabilir özelliktedir [7].

Aktif maddeler, yüzey gerilimini düşürerek ıslatmayı artırır ve köpük yapma gibi özellikleri nedeniyle farklı sanayi alanlarında kullanılabilir [8]. Köpük yapıcı miseller, hidrofobik çekirdekli ve stern tabakası adı verilen hidrofilik kabuklu küresel yapılardır. Polar olmayan bir çözücü içinde misel (Şekil 2.1) oluşumu, hidrofilik çekirdekli ve hidrofobik kabuklu ters misellerdir [9].



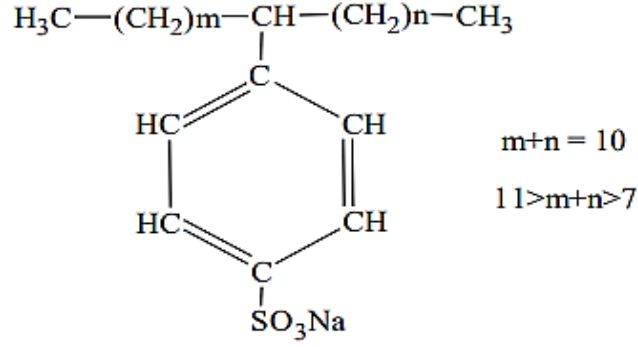
Şekil 2.1. Misel Yapısı

Yüze aktif maddeleri oluşturmak için kullanılan ana hammaddeler sentetik veya doğal kaynaklıdır. Sentetik yani petrokimyasal bazlı üretilen aktiflerden biri de LABS'dır. Lineer alkoller, lineer alkil benzenler veya alfa olefinler petrokimyasal kökenli, doğal aktif maddelere de yağ asitleri örnek olarak verilebilir [10].

2.1.1 Anyonik yüze aktif maddeler

Anyonik aktif maddeler İyi birer köpük yapıcı olduklarından deterjan sektöründe en çok kullanılan yüze aktifler maddelerden biridir. Örneğin, elde bulaşık deterjanları, şampuanlar, çamaşır deterjanlarında anyonik aktif maddeler vardır. Anyonik yüze aktifler maddeler kir çıkarma konusunda diğer aktiflere göre daha başarılıdır. Sprey dryer kurutma metoduna uygun olduğu için toz deterjanlarda da kullanılmaktadır [11].

Anyonik yüze aktifler hidrofobik bir R- grubu ve ona bağlı pozitif yüklü katyondan oluşur. R- grubuna bağlı kation çoğunlukla sodyumdur. Bu yüze aktifler çözündüklerinde suya negatif yüklü iyon yani kation verirler ($R-OSO_3^-$) [10]. LAS 8 – 14 karbon arasında değişen alkil zinciri ve sülfonattan oluşan fenil grubu bulundurur. LAS'ın biyolojik parçalanabilirliği ve maliyetinin ucuz olması dünya çapında en çok tercih edilen aktif madde olmasına sebep olmuştur [11]. Lineer alkil benzen sülfonat (LABS)'ın yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

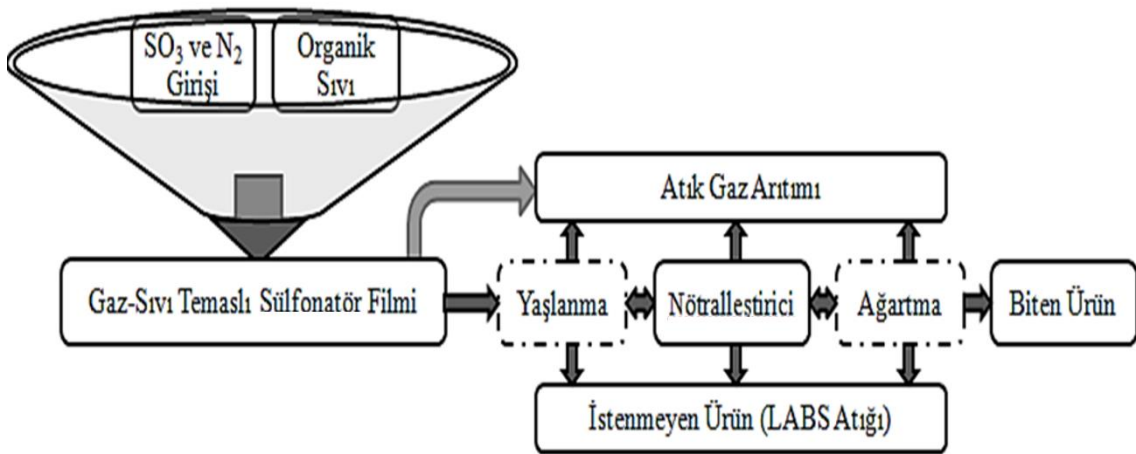


Şekil 2.2. Lineer alkil benzen sülfonat'ın yapısı [12]

Benzen alkil grubuna Friedel Craft reaksiyonu ile bağlanır. Bu duruma LAB adı verilir. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için çeşitli katalizörler (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , AlCl_3 , BF_3 gibi) kullanılır [12].

2.1.2 Sülfonasyon prosesi

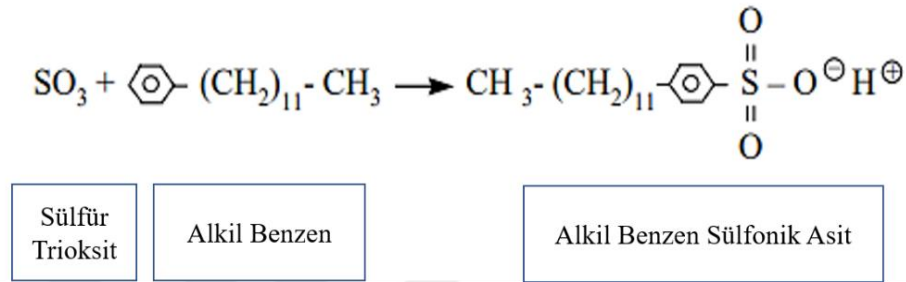
LABS oluşturabilmek için benzen halkasına sülfonlama işlemi yapılması gerekmektedir. Bu işlem Şekil 2.3'deki sülfonasyon prosesinde olduğu gibi uygulanır [12]. Proses sonunda LABS oluşturabilmek için LAB gereklidir. LAB üzerinde benzenin bağ yeri ve C_{10} - C_{13-14} zincirinin yapıdaki miktarı son ürünü etkileyen önemli kalite faktörlerinden biridir [13].



Şekil 2.3. Sülfonasyon prosesi

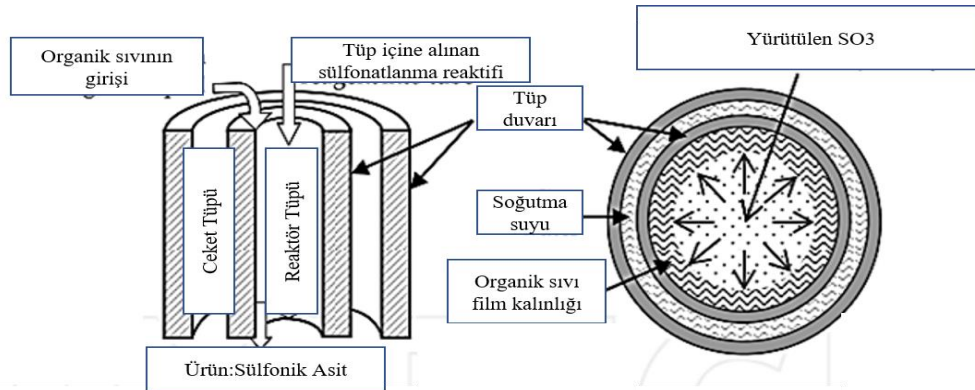
Sülfonatlar ve sülfatlar yapı olarak benzer olsalar da önemli farklılıklar vardır. Sülfonat sülfonik asitten oluşan, sülfat ise sülfürik asitten oluşan bir anyonik maddedir. Sülfonat $R-SO_3^-$ yapısına, sülfat (SO_4^{2-}) yapısına sahiptir.

Şekil 2.4, lineer alkil benzen sülfonat üretmek için sülfonasyon reaksiyonunu göstermektedir. Kükürt trioksit (SO_3) organik bir molekülle bu durumda bir alkil benzen reaksiyona girerek bir kükürt-karbon bağı oluşturur. Bu işlemin özelliklerinden biri, elde edilen alkil benzen sülfonik asidin kararlı bir molekül olmasıdır [14].



Şekil 2.4. Sülfonasyon Reaksiyonu [14]

Sülfonasyon film reaktöründe, SO_3^- , organik maddenin (sıvı) tüplerin duvarını ıslattığı boru şeklindeki reaktörlerde gerçekleştirilirken, sülfonatlayıcı reaktifi içeren bir gaz akışı, aşırı sülfonasyondan kaçınmak için organik madde ile eş-akımda akar. En basit film reaktör konfigürasyonu, dikey bir Şekil 2.5'te görüldüğü gibi düzenlenmiş iki eş merkezli tüp olarak tanımlanabilir [15].

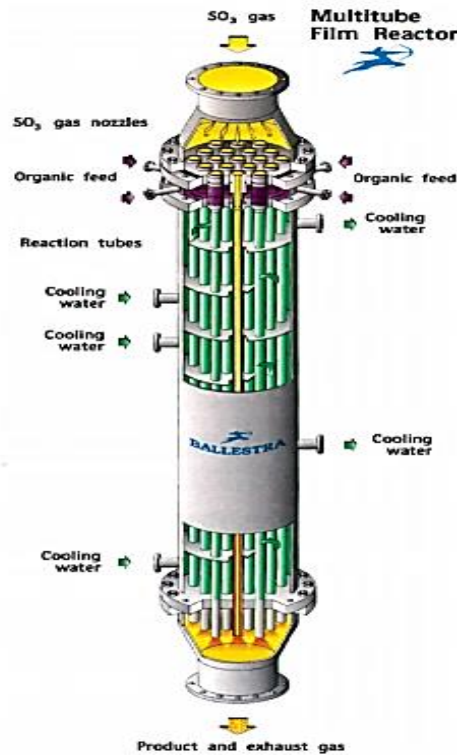


Şekil 2.5. Film reaktör konfigürasyonu [15]

Organik madde, iç tüpün iç duvarını kaplayan ince bir film oluşturur. Film, içinde türbülanslı rejimde bir gaz akımının aktığı bir halka oluşturan laminer akışta reaktörün tepesinden aşağı iner. İlk reaksiyon bölümünde, konsantre sülfonat reaktifi taze organik

maddeyle temasa geçer ve böylece reaksiyon hızı ve salınan ısı miktarı yükselir (150-170 kJ/mol). Bir soğutucu akışı, reaktant akışlarına paralel olarak iç borunun dış duvarından akar. Reaksiyon ilerledikçe sıvı fazın viskozitesi artar (başlangıç değerinin yaklaşık 100 katı kadar). Reaktiflerin tükenmesi reaksiyon hızını düşürür ve viskozitenin artması filmdeki kütle transfer sürecini yavaşlatır [16].

Filmin viskozitesi, bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak büyük ölçüde değişir, bu da reaktörün uzunluğu boyunca film kalınlığının değişmesine yol açar (tipik olarak reaktörün tepesinde 0,5 mm'den altta yaklaşık 2 mm'ye). Böyle bir reaktörün kapasitesi pilot tesisinin sayısına bağlıdır ve film reaktörde tek bir tüpe dayanırken, büyük bir ticari reaktör 144 tüpe kadar dayanabilir [17]. Şekil 2.6'da tipik bir multi tüp film reaktör gösterilmiştir. Burada, direkt olarak LAB, üzerine sprey olarak uygulanan sülfonik asitle muamele edilir ve oluşan ürün renk olarak açık kahverengiden–koyu kahverengiye doğru bir skala üzerinde değişkenlik gösterebilir. Ayrıca, LAB'da safsızlık bulunmaması reaksiyon için önemlidir. Çünkü, hidrokarbonlardaki safsızlık, yapıda okside olmaya ya da polimerik oluşumlara neden olur [12].



Şekil 2.6. Multi tüp film reaktör [17]

Bir film reaktöründeki sülfonasyon koşulları, besleme stoğunun iş hacmini değiştirerek (bu, sülfür trioksit çıkışında karşılık gelen bir değişiklik anlamına gelir), soğutucu sıcaklığını değiştirerek ve sülfür trioksitin besleme stoğuna molar oranını değiştirerek ayarlanabilir. Bu varyasyonları oluşturabilmek ve yüksek dönüşüm elde etme ihtiyacı yüzünden film reaktörde viskozitesi artan ve akmayan organikler sürekli sülfonlamaya maruz kalır. Bu da aşırı yan ürün ve renk oluşumuna neden olur [17].

2.1.3 LABS'ın zenginleştirme tekniklerinden: Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, herhangi bir kimyasal reaksiyon içermeyen organik bileşiklerin bir çıkarma yöntemidir, ancak ayırma, bir adsorban malzeme ile bir hedef analit arasındaki fiziksel etkileşimlerle gerçekleştirilir. Adsorbanlar genellikle yüksek gözenekliliğe ve geniş yüzey alanına sahip malzemelerdir. Atık su içeren yüzey aktif madde, adsorban gözeneklerden aktığında ve yüzeye yapıştığında giderilir. Adsorban ve sürfaktan arasındaki etkileşimler hidrofobik (sürfaktanların hidrokarbon kuyruğu ile) veya elektrostatik (sürfaktanın iyon yüklü tarafı ile) olabildiğinden dolayı suyun pH'ının kontrol edilmesi gerekir [18,19].

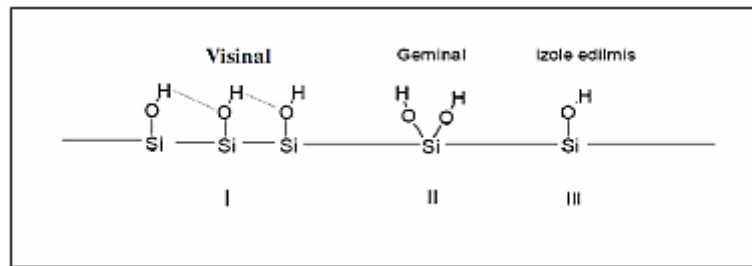
Aktif karbon, aktif alümina, silika jel, kauçuk granül, odun kömürü, granit kum, kitosan ve talaş gibi emici malzemeler yüzey aktif madde giderimi için test edilmiştir, aktif karbon ve alümina en çok kullanılan malzemelerdir. Aktif karbon, diğer malzemelere kıyasla üstün bir adsorban özelliğe sahiptir ve ayrıca toksikliğe karşı dirençlidir [20].

Ayrıca biyosorbent materyallere ve daha fazla yeşil giderme yöntemlerine olan ilgi artmaktadır. Soni ve arkadaşları sodyum dodesil sülfatın (SDS) *Pongamia pinnata* tohumları tarafından uzaklaştırılmasını incelemiş ve pH 3 civarında %80-96 uzaklaştırmayı başarmıştır [20]. Değiştirilmiş talaş anyonik boyaların giderilmesinde ve bira endüstrisi atık suyunun saflaştırılmasında test edilmiştir.

Keränen ve arkadaşları oldukça umut verici sonuçlar ile farklı ağaç türlerinin talaşından yapılan anyon değiştiriciler ve Paria ve arkadaşları selülozik yüzeyin anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif madde emilimini incelemiştir [21,22]. Bazı adsorbanlar ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

➤ *Silikajel*

Katı faz ekstraksiyon çalışmalarında genellikle silikajel kullanılmaktadır. Silikajel silisyum ve oksijenin hidratlaşmasıyla meydana gelir. Silisyumun oksijen ile hidratlaşmasıyla oluşturduğu hidroksil yapısı sayesinde fonksiyonel gruplar ile kolayca modifiye edilebilmektedir. Gözenekli yapısı sayesinde çeşitli sıcaklık ve basınç uygulamalarına dayanıklıdır [23]. Silikajel üzerinde nm^2 başına düşen $-\text{OH}$ sayısı dikkate alınarak üç tür silanol grubundan söz edilebilir. Şekil 2.7’de visinal, geminal ve izole edilmiş silanol grupları yer almaktadır [24].



Şekil 2.7. Silanol grupları [24]

Silikajeller çözücü içerisinde şişme ve bozulmaya karşı dirençli olup, mekanik dayanıklılığa sahiptir [25]. Arıtma, ağır metal giderimi gibi çalışmalarda hızlı adsorbsiyon özelliğinden yararlanır [26,27].

➤ *Reçine*

İyon değiştiriciler, kimyasal, inorganik veya organik kimyasalları tutmak için kullanılır. İyon değiştiriciler, çözelti içinde iyonik formda bulunan kimyasal, inorganik veya organik kimyasalları tutmak için kullanılır. İyon değişim reçineleri, kimyasal sentez ve iyon değişim dengesi ile modifiye edilmiştir. Bu reçineler, hidrokarbon yapısında hareketsiz hale getirilmiş analitik reaktifler içerir; bunlar, çözeltiden belirli iyonları seçici olarak tutacak kompleks oluşturucu gruplara sahiptir. Organik bileşikler, yapılarında iyonlaşabilir gruplara sahiplerse iyon değişimi ile tutulabilir veya adsorpsiyon kullanılarak ve reçinenin hidrokarbon omurgası ile organik bileşik arasında kurulan zayıf etkileşimlerle tutulabilir [28].

İyon değişim özelliğine sahip reçineler özelliklerine göre ortamda bulunan iyon ile tersinir olarak değişkenlik gösterirler. Kullanılan reçineler bulunduğu ortam

çözünmeyerek yalnızca iyon değişimine katkıda bulunurlar. İyon değiştirici reçineler anyonik veya katyonik karakterde bulunabilirler. İyon değiştirme yöntemi suyun deiyonize hale getirilmesi başta olmak üzere birçok alanda kullanılırlar [29].

Anyonik karaktere sahip bileşenlerin reçineler tarafından tercih edilme sırası aşağıdaki gibidir.



Değerlik olarak yüksek, çap olarak küçük ve atom ağırlığı büyük moleküller reçineler tarafından iyon değiştirmede ilk tercih edilenlerdir [30].

İyon değiştirme özellikleri gösteren bir dizi farklı doğal ve sentetik malzeme vardır. Günümüzde kullanılan baskın tip sentetik ve organik reçinelerdir çünkü özellikleri belirli uygulamalara göre uyarlanabilir. Çizelge 2.1'de organik ve inorganik iyon değiştiricilerin bir karşılaştırması sunulmaktadır.

Çizelge 2.1. Organik ve inorganik iyon değiştiricilerin kalitatif karşılaştırması

Organik ve inorganik iyon değiştiricilerin kalitatif karşılaştırması		
Özellik	Organik iyon değiştirici	İnorganik iyon değiştirici
Kimyasal Stabilite	İyi	Orta
Termal Dayanım	Orta	İyi
Mekanik Mukavemet	İyi	Değişken
Değişim Kapasitesi	Yüksek	Değişken
Rejenerasyon	İyi	Sınırlı rejenerasyon performansı
İmmobilizasyon	İyi	İyi
Maliyet	Orta - Yüksek	Düşük - Yüksek

Sahaya özgü çalışma koşulları bilinmeden hangi reçine yapısının "daha iyi" olduğu söylenemez. "Daha iyi" reçine, sahanın işletim parametreleriyle en iyi eşleşen işletim özelliklerine sahip olan, böylece işletim verimliliğini ve maliyet etkinliğini en üst düzeye çıkararak reçine olacaktır. Genel olarak reçineler, Çizelge 2.2'de olduğu gibi,

güçlü veya zayıf asit katyon değiştiriciler ve güçlü veya zayıf baz anyon değiştiriciler olarak tanımlanabilir.

Çizelge 2.2. Anyon–katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları

Tip	Fonksiyonel Grup
Katyon değişim malzemeleri; negatif yüklü gruplar	
Güçlü Asit	$-\text{SO}_3^-$
Zayıf Asit	$-\text{COOH}^-$ $-\text{PO}_3^{2-}$
Diğer	$-\text{HPO}_2^-$ $-\text{AsO}_3^-$ $-\text{SeO}_3^-$
Anyon değişim malzemeleri; pozitif yüklü gruplar	
Güçlü Baz	$-\text{[N(CH}_3\text{)}_3]^+$ $-\text{[N(CH}_3\text{)}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}]^+$
Zayıf Baz	$-\text{NH}_3^+$ $-\text{R}_1-\text{NH}_2^+-\text{R}_2$

Zayıf baz anyon reçineleri (ZBA) reçineleri ZAK reçineleri gibidir, çünkü iyonlaşma derecesi pH'dan güçlü bir şekilde etkilenir. Sonuç olarak, ZBA reçineleri, 7.0'a kadar olan pH aralığında maksimum değişim kapasitesini sergilemektedir. Güçlü asitleri neredeyse hiç adsorbe etmezler. Güçlü baz anyon reçineleri (GBA) oldukça iyonize edilir ve tüm pH aralığında kullanılabilir [31].

➤ *XAD-7*

Organik yapıya sahip reçine çeşitlerinden olan Amberlite sentetik esaslıdır. Amberlite reçineler iki farklı sınıfta konumlandırılabilir. Bu sınıflar iyon değişirme ve adsorblama özellikleri sunar. Amberlite reçineler içerisinde farklı isimlerle sınıflandırılırlar. İyon değiştirici grubunda olan reçineler Amberlite C6-400, IRA-900, IRC-718'dir. Adsorban grubunda bulunan reçineler ise Amberlite XAD-2,-4,-7,-8,-11,-16 ve -1180 vb. gibi polimer esaslı reçinelerdir [32]. XAD-7 ve XAD-8 reçineleri hidrofilik ve hidrofobik etkileşimleri gerçekleştirebildiğinden dolayı polar ve apolar yapıya sahip bileşikler için uygundur [33].

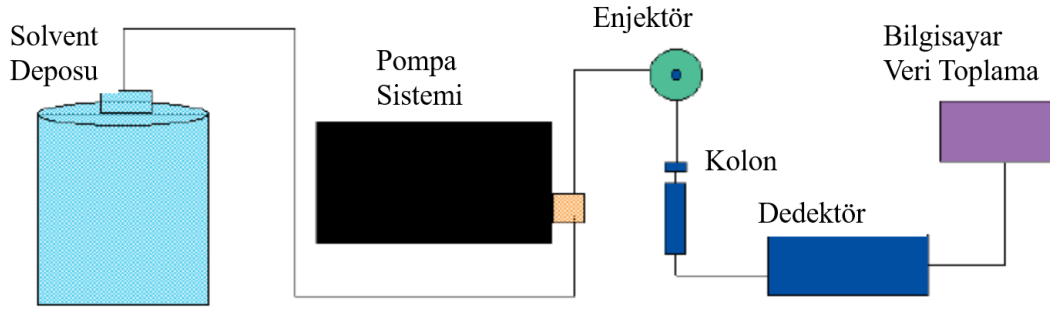
➤ *Aktif Karbon*

Endüstriyel alanda en çok kullanılan adsorban aktif karbondur [34]. Aktif karbon, farklı gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı ve iyi kimyasal kararlılığa sahip olduğu için, adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak tercih edilmektedir [35]. Aktif karbon, eşsiz, kullanışlı, üstün özellikli ve diğer sorbentler içerisinde büyük yüzey alanına sahip olduğu için tercih edilir. Yüksek yüzey alanı ise mikrogözenek yapıyla formda olmasının sonucudur. Aktif karbonların ideal yüzey alanları genellikle 250-1500 m²/g, gözenekliliği ise 0,2-1,0 cm³/g arasında farklılık gösterir. Yüzey alanı 1500 m²/g'den daha yüksek olan aktif karbonlar özel uygulama alanlarında kullanılır [36].

Aktif karbon mikrokristallerin rastgele dizilmesiyle oluşan iyi geliştirilmiş gözenekli bir yapıdır. Kristallerin birbiri arasında yapmış olduğu çapraz bağ, gözenek yapısını oluşturur [37]. Genellikle 0,18 mm (US. 45 mesh)'den daha küçük ölçülerde öğütülmüş aktif karbonlar gaz arıtma ve sıvı faz uygulamaları için idealdir. Çözelti halindeki adsorpsiyonlar için tercih edilir ve uygulaması çok kolaydır. Aktif karbon, çözelti içine eklenir ve adsorpsiyon için karıştırılır. Uygun adsorblama için bir süre temas ettirilir ve Santrifüjleme veya filtrasyonla ayırma işlemi yapılır [38,39,40].

2.2. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC)

Sıvı kromatografisinde, analit moleküllerinin ayrılması, karışmayan iki faz, yani durağan faz ve hareketli faz arasındaki diferansiyel bölünmelerine dayanır [41]. Modern bir HPLC sistemi Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmektedir. Ekipman, yüksek basınçlı bir solvent dağıtım sistemi, bir numune otomatik enjektörü, bir ayırma kolonu, bir dedektör (genellikle bir ultraviyole (UV) veya bir diode array dedektör (DAD)), sistemi kontrol etmek ve görüntülemek için bir bilgisayardan oluşur. Birçok sistem, kolonun sıcaklık kontrolü için bir fırın ve analitik kolonu koruyan bir ön kolon içerir. Gerçek ayırma, kimyasal olarak değiştirilmiş 3.5-10 µm (genellikle silika) partiküllerle dolu olan kolonda gerçekleşir. Yüksek basınçlı pompa ile kolondan hareketli bir faz pompalanır ve enjekte edilen numunedeki analitler, partiküllerle etkileşim derecelerine bağlı olarak ayrılır. İstenen bir ayırmaya ulaşmak için uygun bir sabit ve hareketli faz seçimi esastır [42].



Şekil 2.8. HPLC sisteminin blog diyagramı kaynak [42]

2.2.1. HPLC’de nitel analiz

Bir maddenin numunede var olup olmadığını tespit etmede kullanılabilir. Maddelerin saflaştırılması ya da safsızlığının tespiti için oldukça yararlı bir yöntemdir. Karışım şeklinde bulunan maddeler için alıkonma zamanları izlenerek maddesel tespit yapılabilir [43]. En basit nitel analiz, bilinmeyen bir bileşik içeren kromatografik bir tepe noktası ile birden fazla durağan faz kullanılarak referans numuneler için elde edilen tepe noktaları arasındaki tutma sürelerinin karşılaştırmasını içermektedir.

Çoğu zaman, mevcut referans bileşikleri olmadan bilinmeyenlerin yapısal olarak tanımlanmasına ihtiyaç vardır ve tanımlama, kromatografik ayırma ile bağlantılı olarak yapılabilir. UV ile birkaç dalga boyunda izleme ile ayırma tekniği olarak HPLC kullanarak ölçümler doğrudan yapılabilir ancak bu genellikle bileşiğin tanımlaması için yeterli değildir. Bir referans bileşiğinin yokluğunda, bazı bilinmeyen maddeler, örneğin istenen bileşiğin izomerleri, kesin tanımlamaları için nükleer manyetik rezonans spektrofotometresi (NMR) gerekebilir [42].

2.2.2 HPLC’de nicel analiz

Kantitatif analizde amaç, bir numunedeki analit moleküllerinin tam miktarını belirlemektir. Çoğu zaman, eşit konsantrasyona sahip iki farklı analit, kromatografide farklı dedektör yanıtları verir, bu nedenle dedektör yanıtları, her analitin bilinen konsantrasyonları için ölçülmelidir. Standart bir eğri oluşturmak için, analitin bilinen konsantrasyonlarını içeren standart çözeltiler hazırlanmalı ve kolona sabit bir hacim enjekte edilmelidir. Kromatogramdaki piklerin sonuçtaki alanları veya yükseklikleri ölçülür ve enjekte edilen miktara karşı çizilir. Bilinmeyen numuneler daha sonra hazırlanır, enjekte edilir ve tamamen aynı şekilde analiz edilir ve konsantrasyonları kalibrasyon grafiğinden belirlenir [42].

2.2.3 HPLC analizinde numune hazırlama

Hazırlanan numune, HPLC yöntemiyle uyumlu ve kolona zarar vermeyecek, etkileşimlerden nispeten arınmış bir kısım olmalıdır. Numune kromatografa ulaşmadan önce uygun olmayan bir hazırlama yöntemi kullanılmışsa tüm gelişmiş analitik süreç boşa gidebilir [42]. İstenilen çözücüde olmayan veya yeterince konsantre olmayan numuneler için iki basit prosedür kullanılabilir. Birincisi, numuneyi kuruyana kadar buharlaştırmak ve numuneyi hareketli faz veya daha uygun bir çözücü ile yeniden oluşturmaktır [44].

2.2.4 Örnek enjeksiyonu

HPLC'deki en eski enjeksiyon yöntemi, numuneyi kolonun tepesindeki enjeksiyon ünitesinde tutulan kendinden sızdırmaz bir kauçuk septum içinden enjekte etmek için bir mikrolitre şırınganın kullanıldığı tekniktir. Diğer bir yöntemde (durdurulmuş akış), kolon boyunca hareketli fazın akışı durdurulur ve kolon ortam basıncına ulaştığında kolonun üstünden numune enjekte edilir [44,45,46]. Cihazların çoğu 1000 psi'den çok daha yüksek basınçlarda çalıştırılmadığından, bir septum yoluyla mobil faz akışına şırınga enjeksiyonu uygun bir yöntemdir. HPLC'de şırınga enjeksiyonu basınçla sınırlıdır ve 1000-1500 psi'den daha yüksek çalışma basıncı üzerinde kullanışlı değildir [44].

2.2.5 Dedektör

HPLC'de kromatografik ayırmadan sonra analitleri tespit etmeye yarayan birkaç farklı dedektör bulunmaktadır. Bunlar: Ultraviyole (UV) dedektörleri, floresan dedektörleri, elektrokimyasal dedektörler, kırılma indeksi (RI) dedektörleri ve kütle spektrometresi (MS) dedektörleridir. Dedektör seçimi, numuneye ve analizin amacına bağlıdır [42].

2.3 Ultra Viyole-Görünür Bölge (UV-vis) Spektrometresi

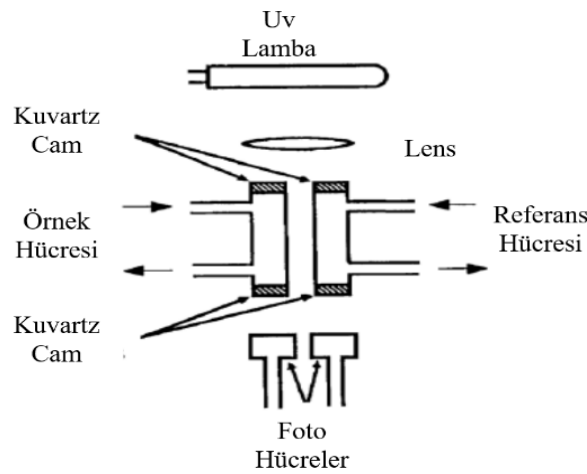
İyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeleri için yaklaşık toplam konsantrasyon veren spektrofotometrik teknikler, rutin izleme için uygun tespit yöntemleridir. Her ne kadar, kromatografik (HPLC ve GC) yöntemler kadar duyarlı olmasa da çevre sularından ve diğer örnek matrislerden farklı yüzey aktif maddelerin saptanması için çokça kullanılırlar [47, 48].

UV’de absorbans tespiti UV aktif kromoforlu yüzey aktif maddeler için kullanılabilir. Kromofor eksik analitler söz konusu olduğunda, spektrofotometrik analiz, analitin renkli iyon çifti kompleksinin ve karşı iyonunun oluşumunu içerir. Kompleks daha sonra organik çözücülerle özütlenir ve absorbans, uygun ultraviyole veya görünür ışık dalga boyu ile ölçülür [46]. UV absorbansı, basitliği, kolaylığı ve ucuzluğu nedeniyle, özellikle HPLC veya katı faz ekstraksiyon (SPE) ayırma teknikleri ile birleştiğinde sürfaktan tespiti için en çok tercih edilen yöntemdir. LABS yapılarında aromatik bir halkaya sahiptir ve doğrudan tespit edilebilir [49].

UV dedektörü mevcut olan en popüler ve en kullanışlı detektördür [50]. Bu dedektörlerin, özellikle UV kromoforuna sahip olmayan, polar olmayan bileşiklerin saptanmasıyla ilgili olarak belirli sınırlamaları olmasına rağmen, genel HPLC analizi için şimdiye kadar geliştirilmiş tüm dedektörler arasında en iyi hassasiyet, çok yönlülük ve güvenilirlik kombinasyonuna sahiptir [51].

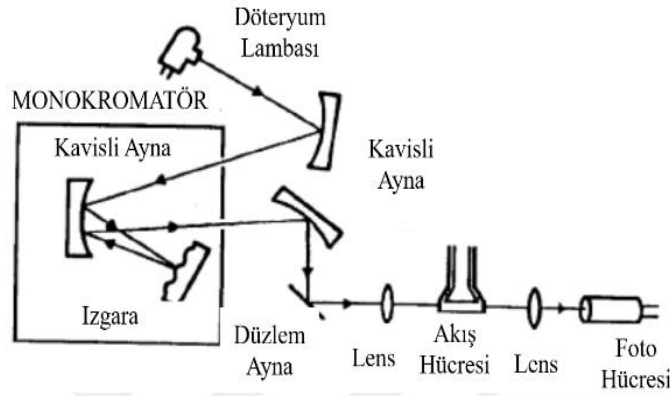
Bileşiklerin çoğu, bir veya daha fazla çift bağa sahip maddeler ve paylaşılmamış elektronlara sahip maddeler olup (olefinler, aromatikler gibi) 200–350 nm aralığında (CO, >CS, -N=O ve -N≡N- grupları) UV ışığında tespit edilebilir [51].

İki tip UV dedektörü vardır, sabit dalga boyu dedektörü ve çok dalga boyu dedektörü. Şekil 2.9 ve Şekil 2.10’da gösterilen sabit dalga boyu dedektöründe, tüm ışık belirli dalga boyunda yayıldığından, çok dalga boyulu dedektörden daha yüksek bir duyarlılığa sahiptir [45,46].



Şekil 2.9. UV sabit dalga boyu dedektörü [46]

Çoklu dalga boyu dedektörü, çözünen maddeyi tespit etmek için seçilen dalga boyunu değiştirebilir. İki tür çoklu dalga boyu dedektörü vardır, ayrıştırıcıyı yalnızca bir dalga boyunda izleyen dağılım dedektörü ve bir dizi dalga boyu üzerinde ayrıştırılmış çözünen maddeyi aynı anda izleyen diyot dizisi dedektörüdür [45,46].



Şekil 2.10. Çoklu dalga boyu dedektörü [46]

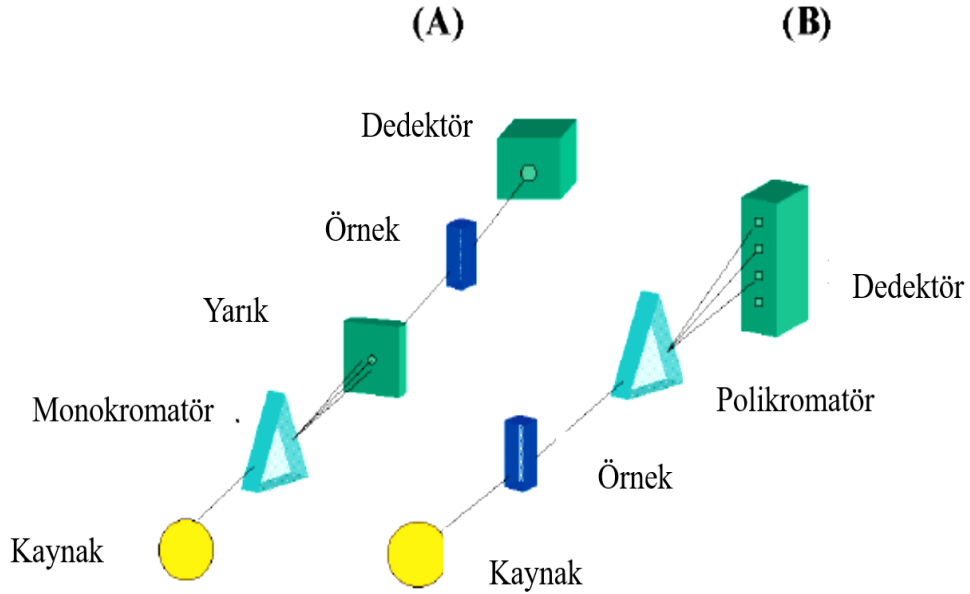
2.4 Diode Array Dedektör (DAD)

Dalga boyunu değiştirmek için monokromatör hareket ettirilmelidir, böylece ölçümlere mekanik tekrarlanamazlık sorunları dahil edilir. Bir diyot dizi dedektörü (DAD) aynı anda birkaç dalga boyunu ölçebilir ve dalga boyunu değiştirmek veya taramak için hiçbir parça hareket ettirilmediğinden, orada mekanik hata veya zamanla kaymaya neden olmaz.

Şekil 2.11’de, sıradan bir tek dalgaboyu detektörü ile bir çok dalgaboyu detektörü arasındaki işletim modundaki farkı gösterir.

Bir DAD ile yapılan bir kromatografik çalışmanın ardından, operatörün istenen herhangi bir dalga boyu (genellikle 190 ve 400 nm arasında) için bir kromatogram görüntülenmesini sağlar ve ek olarak her bir ayrıştırma pikinin UV spektrumu görüntülenebilir. Bu nedenle DAD'ler, numune bileşimi hakkında tek bir dalga boyu çalışması tarafından sağlanandan daha fazla bilgi sağlar. Tek dalgaboylu dedektörler kantitatif analiz için yaygın olarak kullanılırken, numunelerin hem kantitatif hem de

kalitatif bilgileri için bir DAD kullanılabilir. Bir kromatogramdaki pikler çözümlenirse, bir DAD yardımıyla her pik için UV spektrumları toplanabilir.[42]



Şekil 2.11. (A) tek dalga boyu dedektörü ve (B) çok dalga boyu dedektörü [42]

Modern DAD'ler çok sayıda farklı uygulama türü için uygundur DAD'ler, bilinmeyen safsızlıkların hızlı taranması ve tanımlanmasının gerekli olduğu ilaçların üretim kontrolünde sıklıkla kullanılır. Bunun nedeni, kütüphanelerdeki bilinen bileşenlere karşılık gelen spektrumlarla bilinmeyen bir yüksek çözünürlüklü UV spektrumunu eşleştirme olasılığıdır. DAD dedektörleri, tohumda bir steroidal glikozitin ön tanımlaması [52], peptit haritalaması [53], LABS tanımlanması [54] gibi çeşitli uygulamalar için önerilmiştir.

2.5. Titrimetrik Metot

Sümfaktanların hacimsel titrasyonu, özellikle kalite kontrolünde çok yararlı bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan yöntemler, katyonik yüzey aktif maddeleri ile anyoniklerin iki fazlı titrasyonu ve tek fazlı potansiyometrik titrasyondur. Titrimetrik teknikler basit, oldukça hızlı ve kolay bir işlemdir ve pahalı laboratuvar ekipmanı

gerektirmezler. Bununla birlikte, farklı yüzey aktif maddeleri birbirinden ayırt edemezler [11].

Anyonik yüzey aktif maddelerinin analizinde, birçok bazik madde orta derecede güçlü asitlerin tuzları olarak sınıflandırıldığı ve baz ile doğrudan titrasyonu mümkün olduğu için asit-baz titrasyonu uygulanabilir. Katyonik bir yüzey aktif madde ile iki fazlı titrasyon (su ve bir organik faz içerir), iyon çifti oluşumuna ve titrant katyonik bir boya ile yer değiştirdikçe organik fazın renk değişikliğine dayanır. İki fazlı titrasyon ve birçok modifikasyonu, konsantreler ve deterjan formülasyonlarında anyonik alkil aril sülfonatlar, alkil sülfatlar, sülfatlanmış Alkil fenil etoksilat (APE) ve alkil etoksilat (AE) açık isimleri yazılacak ve sülfosüksinatların belirlenmesi için kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan katyonik titrantlar, dezenfektan benzetonyum klorür (Hyamine® 1622) ve 1,3,-didecyl-2-metilimidazolium klorürdür (TEGO® trant A100) [11].

2.6 Analitik Parametreler

2.6.1 Kesinlik ve doğruluk

Bir analitik yöntemin kesinliği, prosedür tekrar tekrar uygulandığında bir analitin bir dizi bireysel ölçümünün yakınlığıdır [55]. Kesinlik, varyasyon katsayısı (CV), yani relatif standart sapma (% RSD) olarak hesaplanır. Ölçülen % RSD üç kategoride değerlendirilir: Tekrarlanabilirlik (gün içi kesinlik), ara kesinlik (günler arası kesinlik) ve tekrarlanabilirlik (laboratuvarlar arası kesinlik) [56].

2.6.2 Doğrusallık

Bir analitik yöntemin doğrusallığı, belirli bir aralıktaki bir numunedeki analitin konsantrasyonuyla orantılı olarak doğrudan veya iyi tanımlanmış bir matematiksel dönüşümle test sonuçlarını ortaya çıkarma yeteneğidir [56].

Doğrusallık, beklenen konsantrasyon aralığının %80-120'si konsantrasyon aralığında değerlendirilmelidir. Kalibrasyon standartları, amaçlanan çalışmadaki numunelerle aynı matriste hazırlanmalıdır [55]. Kör numune (dahili standart olmadan işlenmiş matris numunesi) ve sıfır numune (dahili standart ile işlenmiş matris numunesi) kalibrasyon eğrisinde kullanılmamalıdır. Bağımsız olarak hazırlanan standart numuneler standartların bir seri seyreltme ile hazırlanmasına kıyasla, numunelerin herhangi birinde bir hatanın bulunması daha kolaydır. Seri seyreltme daha iyi korelasyon katsayısı verir ancak en yüksek standart numunenin hazırlanmasında bir hata meydana gelirse yanlış

bir regresyon katsayısı verebilir. Doğrusal bir regresyon denkleminde kabul edilebilir bir standart eğrinin, sıfırdan önemli ölçüde farklı olmayan bir kesme noktası olmalıdır [42].

Bildingmeyer'e göre, iyi bir doğrusal korelasyon katsayısı tek başına doğrusal bir standart eğriyi göstermez, çünkü en düşük aralıktaki standartlar, r yüksek olmasına rağmen doğrusallıktan sapabilir. Bunun yerine, tepki/numune konsantrasyonu logaritmik numune konsantrasyonlarına karşı çizilen doğrusal katsayıya bir grafik eşlik etmeli ve y-eksenlerindeki sapma %5'i geçmemelidir [57].

Bir analitik yöntemin aralığı, yukarıda açıklandığı gibi doğruluk, kesinlik ve doğrusallığa dayalı konsantrasyon aralığıdır.

2.6.3 Tespit ve tayin sınırı

Tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ), arasında net bir ayırım yapılmalıdır. LOD, bir numunedeki tespit edilebilir ancak nicel olarak ölçülmesi gerekmeyen en düşük analitin konsantrasyonudur. LOQ, bir numunedeki kabul edilebilir doğruluk ve kesinlikle ölçülebilen analitin en düşük konsantrasyonudur. LOQ %80-120 doğruluğa ve maksimum %20 hassasiyete sahip olmalıdır [42].

2.7 Tez Konusu ile İlgili Literatür Çalışmaları

Onodera ve ark. Amberlite XAD reçinesi ve aktif karbon kolonları, klorlu suda organik kirleticileri konsantre etme yetenekleri açısından test etmiştir. Hem XAD-2 hem de XAD-7 reçine kolonları (20 mL), yaklaşık 100 mikrogram/L TOX içeren 20 L içme suyunda (pH 7) bulunan toplam organik halojenin (TOX) yaklaşık % 30'unu adsorbe edebilmiş, oysa TOX'un %90'ından fazla adsorbe edilmiş karbon kolon (10 mL). XAD-7 reçinenin adsorpsiyon kapasitesi XAD-2 ve karbon adsorbanları ile karşılaştırıldığında, çözelti pH'ına güçlü bir şekilde bağlı olduğu bulunmuştur. Soxhlet ve sonikasyon destekli ekstraksiyonları, TOX ölçümleri, kromatografiye tabi bileşikler ve elüentlerde mutajenite ölçümleriyle adsorbanlardan adsorbe edilmiş organikleri geri kazanma yetenekleri açısından da değerlendirilmiştir. Soxhlet ekstraksiyonu, yukarıdaki indekslerle ölçüldüğü üzere, sonikasyona göre daha yüksek geri kazanımlar sağlamıştır., İçme suyunun XAD-2 ve XAD-7 ekstraktı karbon ekstraktından yaklaşık 3-4 kat daha yüksek mutajenik aktivite göstermiştir [58].

Junior ve ark. Sudan LAS'ı uzaklaştırmak için Purolite reçineleri ve aktif karbon (AC) kullanmıştır. Adsorpsiyon özellikleri anyonik, katyonik ve karışık reçineler ve farklı boyutlardaki aktif karbon ile araştırılmıştır. Katı malzeme üzerine LAS adsorpsiyonu, düşük konsantrasyonlu (0.50 mg/L) bir çözelti içinde incelenmiştir. Karşılaştırma için, reçineler ve aktif karbon ile doldurulmuş bazı filtreler hazırlandı, karakterize edilmiştir. Bulanıklık ölçümleri için Poli Control'den (± 0.01 NTU veya ± 0.1 NTU) AP 2000 bulanıklık ölçer modeli kullanılmıştır. Filtrat iletkenlikleri, bir iletkenlik ölçer modeli CD 850 üzerinde μS (mikroSiemens/cm) cinsinden belirlendi. Sürfaktan konsantrasyonu, UV-Vis kullanılarak dolaylı olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorbe edilmiş LAS kütlesi, anyonik ve karışık reçinelere kıyasla benzerdir. Maksimum adsorbe edilen miktara (%87.2) altı saatlik filtrelemeden sonra ulaşılmıştır [59].

García-Delgado ve ark. İki anyonik yüzey aktif maddenin 10 ve 30°C'de Amberlite XAD-4 ve XAD-7 polimerik reçineler ile sulu çözelti içinde sodyum lauril sülfat (SLS) ve sodyum dodesilbenzen sülfonat (SDBS) karışımlarının denge adsorpsiyon izotermeleri elde edilmiş ve birkaç çok bileşenli adsorpsiyon modelinin verdiği tahminlerle karşılaştırılmıştır. Çözelti içindeki yüzey aktif maddelerin konsantrasyonunu belirlemek için spektrofotometrik prosedürler kullanılmıştır. SDBS, doğrudan 223 nm dalga boyunda UV-Vis absorpsiyonu ile belirlenmiştir. SDBS konsantrasyonu bilindiğinde, metilen mavisi aktif aadde yöntemi (MBAS) her yüzey aktif maddenin konsantrasyonuna karşı bir absorbans kalibrasyonundan SLS konsantrasyonunu belirlemek için kullanılmıştır. Sıcaklık azaldıkça her yüzey aktif madde artan bir şekilde adsorbe edilmiştir [60].

Ramcharan ve ark. çamaşır atık suyundaki lineer alkilbenzen sülfonatın analizi için HPLC-UV ve UV-Vis spektrofotometre cihazını kullanmışlar. Atık suda LABs değerini sırasıyla UV-Vis ve HPLC cihazında 11,1 mg/L ve 12,6 mg/L olarak tayin etmişler. LABs için UV-Vis ile %74-108 arasında, HPLC-UV ile %95-100 arasında geri kazanım sağlamışlar. Yapmış oldukları çalışmada relativ standart sapma (%RSD) değerini %5'in altında bulmuşlardır [61].

Yapılan bir araştırmada sulu çözeltilerde UV radyasyonu altında bir anyonik sürfaktanın (LABS) TiO_2 nanopartikülü ve $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ varlığında fotokatalitik bozunmasını çalışmışlar. UV ışığı ortamında 150 dk'da 20 mg/L LABS'ın %96.1'inin bozunduğunu belirlemişler [62].

Yürütülen başka bir çalışmada gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile kombine edilmiş-katı faz mikroekstraksiyon (SPME) sistemi ile deterjanlardaki LABS'ların tayini için GC'de belirli bir süre splitless enjeksiyon modunda çalışıldıktan sonra split programına geçiş yapılan yeni bir analitik yöntem önermişler. GC parametresi olarak; He taşıyıcı gaz, 1 mL/dk kolon akışında, 47.3 mL/dk toplam akış, doğrusal hız 32 cm/s, sıcaklık programı 155 den 210°C'ye 3°C/dk'da çıkacak şekilde ayarlamışlar [63].

Balbay ve ark. (2015) sulu çözeltilerden LABSA çıkarılması için bir adsorban olarak dip külü (bir fırında alt dereceli linyit kömürü yanmasının yanmaz kalıntısının bir kısmı) kullanılmıştır. LABSA, parti ölçümleri altında adsorbe edilmiş ve adsorpsiyon işlemi UV spektrofotometre kullanılarak izlenmiştir. Parametre olarak adsorban miktarı (0.1, 0.2 ve 0.3 g/100 mL), temas süresi (10-60 dakika), pH (3-11) ve sıcaklık (20, 30 ve 45°C) seçildi. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verileri, sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden modellere başarıyla uygulandı. Çalışma, dip külünün LABSA'nın endüstriyel atık sulardan, evsel ve sivil atık sulardan uzaklaştırılması için verimli ve düşük maliyetli adsorbanlar olduğunu göstermiştir [64].

Kentsel atıksu ve katı matrislerde kuaterner amonyum bileşikleri, betainler, alkilfenoller ve bunların etoksilatlı veya sülfatlanmış türevleri gibi çeşitli yüzey aktif madde sınıflarını tespit etmiş ve yenilikçi bir yöntem geliştiren Alexandre ve ark. (2016) çözünmüş matriks içindeki test edilen tüm bileşikler için % 83 ile % 120 arasında ve partikül matrisi için % 50 ile % 109 arasında geri kazanım elde etmiştir [65].

Akyüz ve Roberts (2002), doğrusal alkilbenzen sülfonatları ve biyolojik bozunma ara maddelerini RP-HPLC ile belirlemişler ve sediment örneklerinde %94-%98 geri kazanım elde etmişler [66].

Su ortamından anyonik yüzey aktif maddenin uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak atık aktif karbon performansını belirlemek için, Gupta ve arkadaşları (2003) farklı dalga boylarında (480 nm ve 530 nm) floresans spektrofotometre kullanmışlar. Atık aktif karbonun (suların arıtımında kullanılan kartuş) adsorban olarak % 77 düzeyinde yeniden kullanımını kanıtlamışlar [67].

Çin Halk Cumhuriyeti Guangdong Eyaleti'nden toplanan pH'ı 8 olan atık sular (sülfatların bol olarak bulunduğu sürfaktan içeren) için biyolojik havalandırılmalı sistem

kullanarak LABSA'larda sülfat giderilmesinde %94'ün üzerinde geri kazanım sağlamışlar [68].



3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Kullanılan Cihazlar

HPLC-DAD (Agilent 1260 Infinity), ultraviyole-görünür bölge spektrofotometre (Shimadzu UV2600), santifüj cihazı (Hettich Universal 320 R), ultrasonik banyo (Isolab 621.05.022), analitik terazi (Shimadzu AUX220), deiyonize su (Elga DV25), manyetik ısıtıcı-karıştırıcı (Heidolph), vortex (Wisemix, Vm-10, Wisd), HPLC kolon (Waters Spherisorb S5ODS2 HPLC (25 cm x 4,6 mm)) cihazları deneysel çalışmaların tamamında kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasal ve Sarf Malzemeler

Asetonitril (Sigma Aldrich), potasyum dihidrojen fosfat (Merck), NaOH 97% (Merck) HCl %99 (Merck), sitrik asit 99% (Sigma Aldrich), dodecylbenzenesulfonic acid $\geq 95\%$ (Sigma Aldrich) kimyasalları deneysel çalışmalar boyunca kullanılmıştır.

Silikajel (Merck 2-5 mm), reçine (Sigma Aldrich Dowex 50WX8 hydrogen form), Amberlite XAD-7 (Sigma Aldrich polimerik reçine) ve aktif karbon (Sigma Aldrich Powder) LABS geri kazanımında adsorban olarak kullanılmıştır.

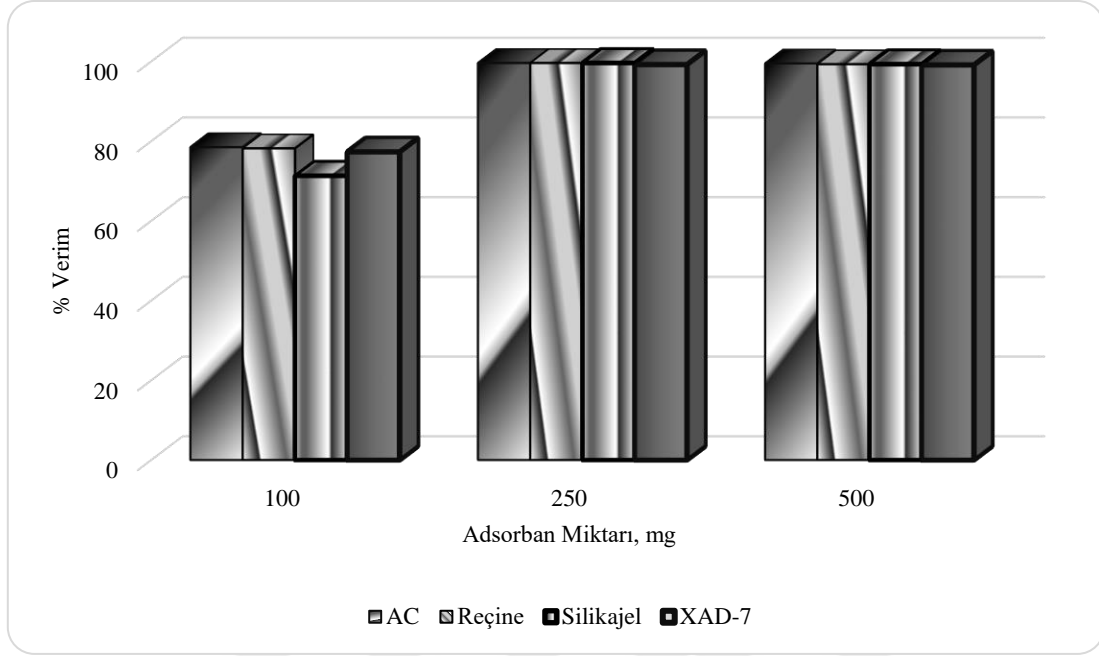
Değişik büyüklükte pipet, enjeksiyon filtresi (0.45 μm), beher, erlen, balon joje, mezür, enjektör, süzgeç kâğıdı, santrifüj tüpü, vs. gibi malzemeler kullanılmıştır.

3.3. UV-vis ile Yapılan Çalışmalar

3.3.1 Metot validasyon çalışmaları

Farklı adsorbanlar (silikajel, reçine, XAD-7, aktif karbon) kullanılarak atık LABS giderimi için çalışmalar yapılmış ve ölçümlerde UV-vis spektrofotometre kullanılmıştır. Cihazda okutulacak esas numuneleri hazırlamaya başlamadan önce adsorbanlar için optimum parametrelerin belirlenmesi adına ön çalışmalar yapılmıştır. Bunun için 0,5 mg/L LABS standardı 1000 mL saf su üzerine eklenmiştir. Farklı pH parametrelerinde, 100 mg, 250 mg ve 500 mg adsorban miktarları LABS içeren çözeltilerde eklenerek ultrasonik banyo cihazında ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte süresinin uzun tutulmasının nedenlerinden biri LABS atık çözeltisinin viskozitesinin yüksek olmasıdır. Adsorpsiyon

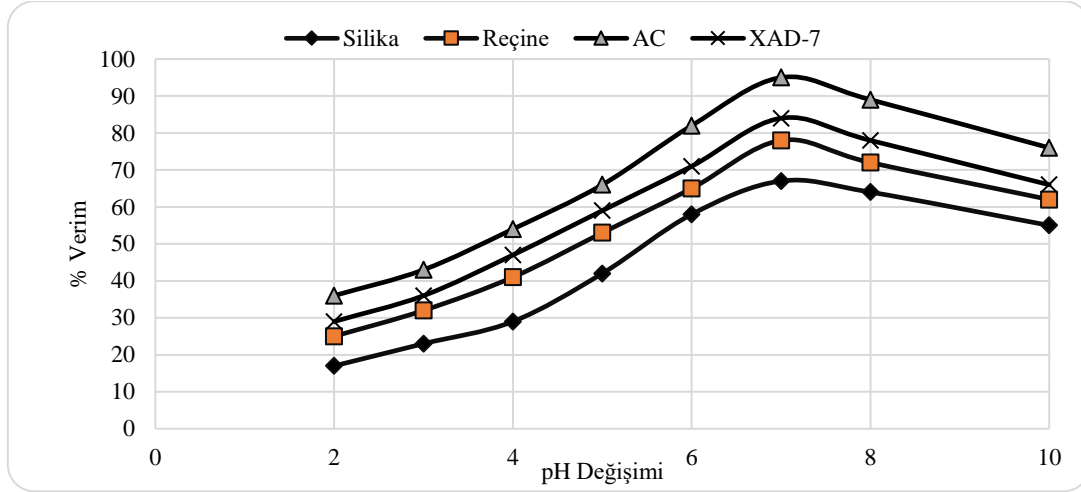
gerçekleşirken adsorplama hızı başlangıçta artar fakat sonra ya kısmen azalabilir veya sabit kalabilir, bu beklenen bir durumdur.



Şekil 3.1. LABS metot validasyonu için kullanılan farklı adsorbanların taraması

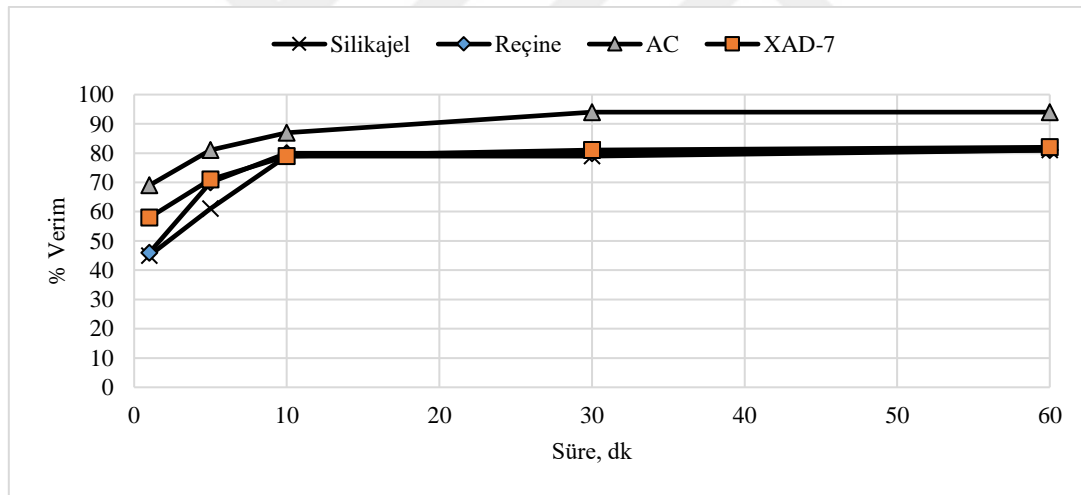
Şekil 3.1’de görüldüğü üzere 250 mg ve 500 mg adsorbandan elde edilen yüzde verim miktarı arasında büyük bir değişim olmadığı belirlenmiştir. 250 mg adsorban miktarı metot validasyon çalışması için seçilmiştir.

Farklı adsorbanlar (250 mg) kullanılarak yapılan LABS’ın geri kazanımına pH’ın etkisi incelendi. pH’ı 2-10 aralarında seçilen dokuz ayrı pH değerine ayarlanarak 60 dakika sonundaki adsorplanan LABS miktarının pH ile değişimi incelendi ve sonuçlar Şekil 3.2’de verildi. Uygun pH aralığının belirlenmesi için 0.5 mg/L LABS içeren model çözeltilerin üzerine adsorbanlar eklendi. Çözeltilerin pH’ları seyreltik NaOH ve seyreltik HCl ile istenilen değerlere ayarlandı. Şekilden de görüldüğü gibi LABS için aktif karbonda pH 7.00’de en iyi adsorpsiyon verimi alındı.



Şekil 3.2. LABS geri kazanımında pH taraması

pH ayarlaması ile birlikte farklı bekleme süreleri de çalışılmış olup optimum bekleme süresinin 30 dakika olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. LABS geri kazanımında ekstraksiyon süresi taraması

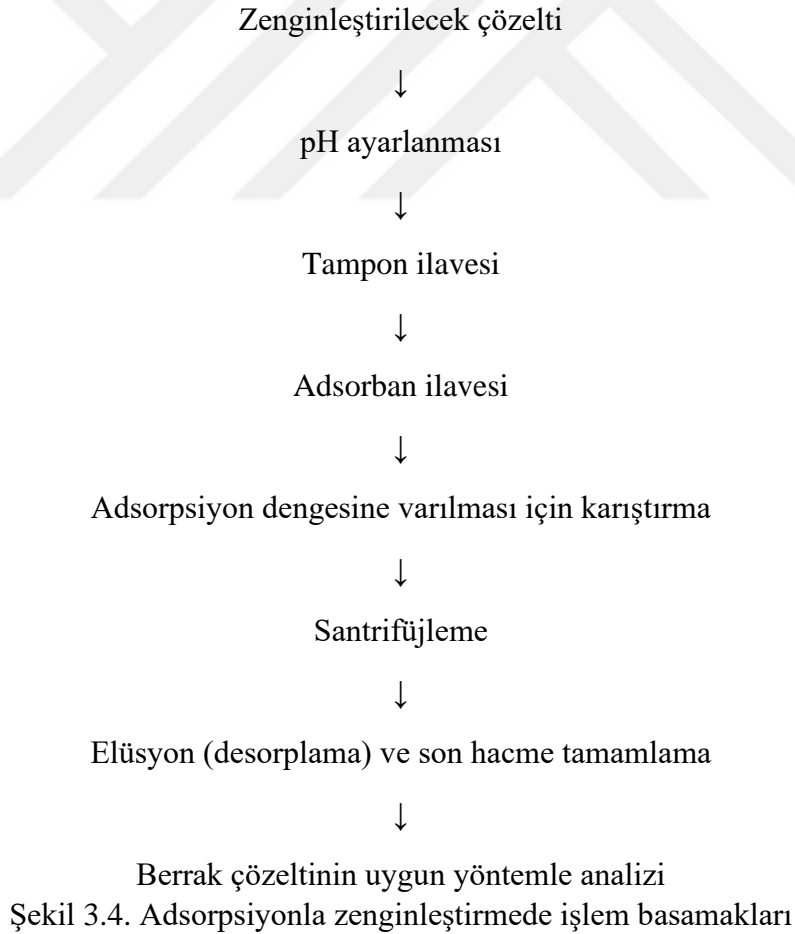
3.3.2 Standart ve numunelerin hazırlanması;

LABS standartları hazırlanırken dodecylbenzenesulfonic acid $\geq 95\%$ (SIGMA-ALDRICH,) standart çözeltisi stok olarak kullanılmıştır. Bu standarttan metanol içerisinde 1000 ppm ana stok çözeltisi hazırlanmış ve bu stoktan 100 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra ara stok çözeltilerden UV-vis için 10–50 mg/L aralığında (10; 12,5; 15; 20; 25; 35; 40; 50), metanol ile seyreltilerek standart çözeltiler

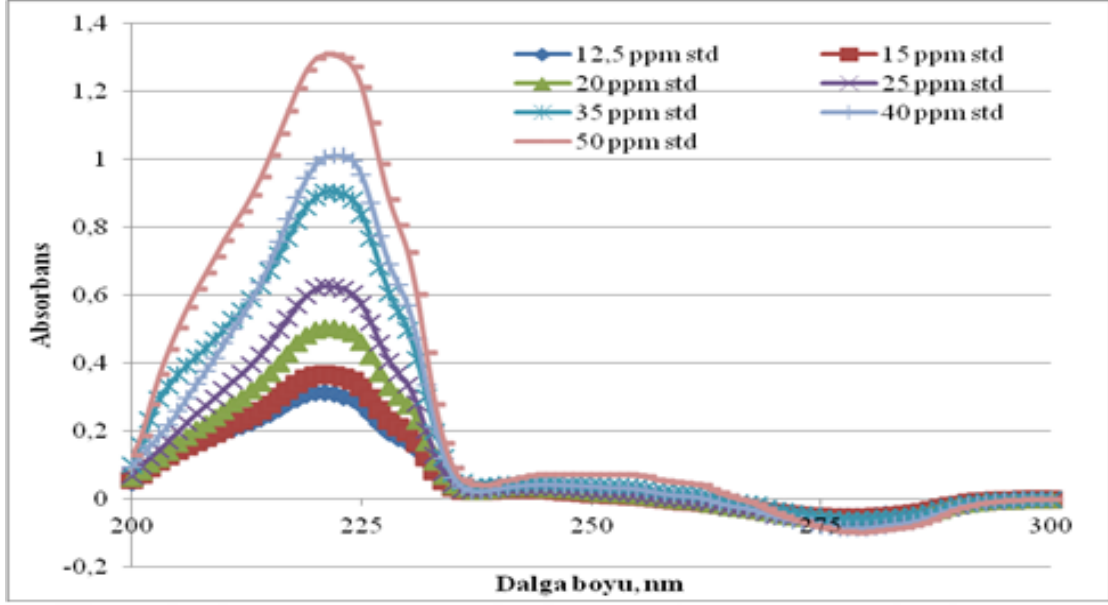
hazırlanmıştır. Bütün analizlerde önce standartların okuması yapıp sonra hazırlanan numunelerin okumaları yapılmıştır.

10; 12,5; 15; 20; 25; 35; 40 ve 50 ppm hazırlanan standart LABS çözeltilerinin pH'ı NaOH ile pH 7'ye ayarlanmıştır. Farklı ppm'lerde hazırlanan her bir çözeltiliye 250 mg silikajel, reçine, XAD-7 ve aktif karbon adsorban olarak eklenmiştir. Adsorbanlı LABS çözeltilisi 25°C'de ultrasonik banyo içerisinde 30 dakika ekstraksiyon işlemine tabii tutulmuştur.

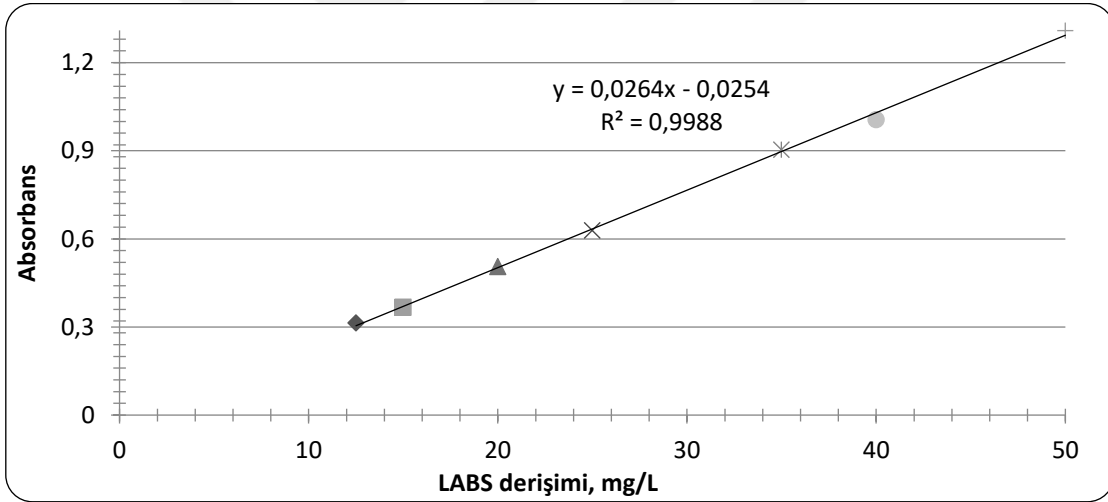
30 dakikanın sonunda adsorban ve numunelerin ayrılması için santrifüj cihazı kullanılmıştır. Adsorban+LABS çözeltilisi 4500 rpm'de 15 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonunda dipte toplanan adsorbanların dışında kalan çözeltili dekantasyonla ayrılmıştır. Santrifüj tüpünün dibinde kalan adsorbanlar 10 mL metanol ile elüe edilmiştir. Her bir numune için elüe edilen ve dekantasyonla ayrılan çözeltiler analiz için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.4. Adsorpsiyonla zenginleştirmede işlem basamakları



Şekil 3.5. LABS bileşeninin farklı derişimlerde UV-vis absorbans-dalga boyu grafiği



Şekil 3.6. LABS bileşeninin farklı derişimlerde UV-vis absorbans-derişim grafiği

Farklı adsorbanlar kullanıldığında UV-vis sonuçlarına göre en iyi verimi aktif karbon sağladığından (Çizelge 3.1) dolayı HPLC-DAD çalışmalarında adsorban olarak aktif karbonun kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 3.1. LABS giderimi için kullanılan farklı adsorbanların miktarsal taraması

Adsorban miktarı,mg	% Verim			
	AC	Reçine	Silikajel	XAD-7
100	77,5	78,5	72,3	77,6
250	99,6	99,5	99,5	99,1
500	99,5	99,3	99,4	99,1

3.4 HPLC Metot Validasyon Çalışmaları

3.4.1 Standartlar ve çözeltilerin hazırlanması

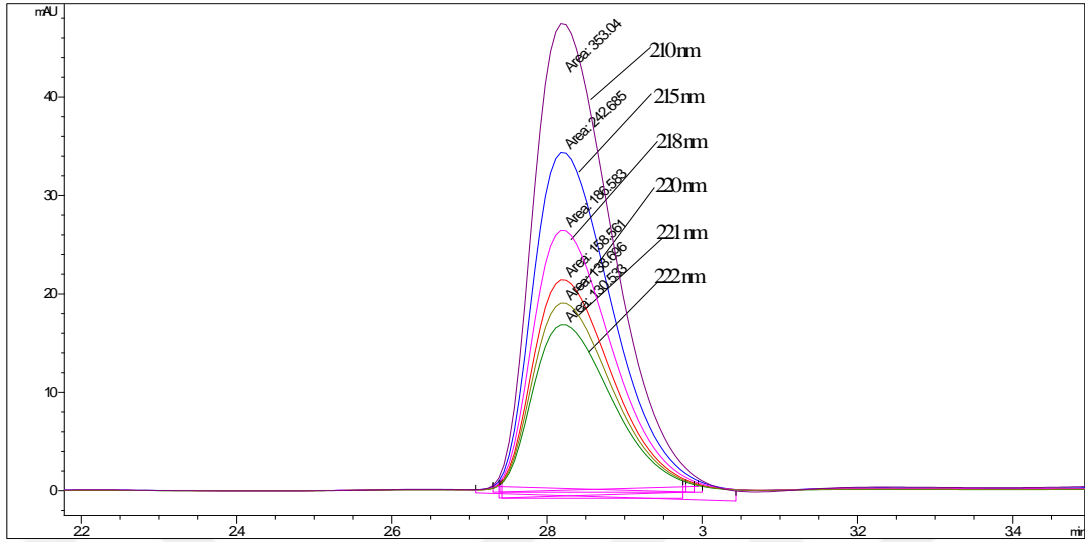
%95 saflıkta LABSA standardı için ultra saf su kullanılarak 1000 mg/L ana stok çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözelti üzerinden saf su ile 10 mg/L ara stok çözelti hazırlanarak HPLC-DAD optimizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Optimizasyon çalışması tamamlandıktan sonra 0,25-7,5 mg/L (0,25; 0,5; 1,25; 2,5; 5 ve 7,5) aralığı için kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

Tampon çözelti hazırlarken NaOH, KH₂PO₄ kimyasalları kullanılmıştır. pH'ı 6.0 ve 7.0 olan tampon çözelti hazırlamak için, 0.1 M KH₂PO₄/NaOH kullanılarak gerekli ayarlamalar yapılmıştır.

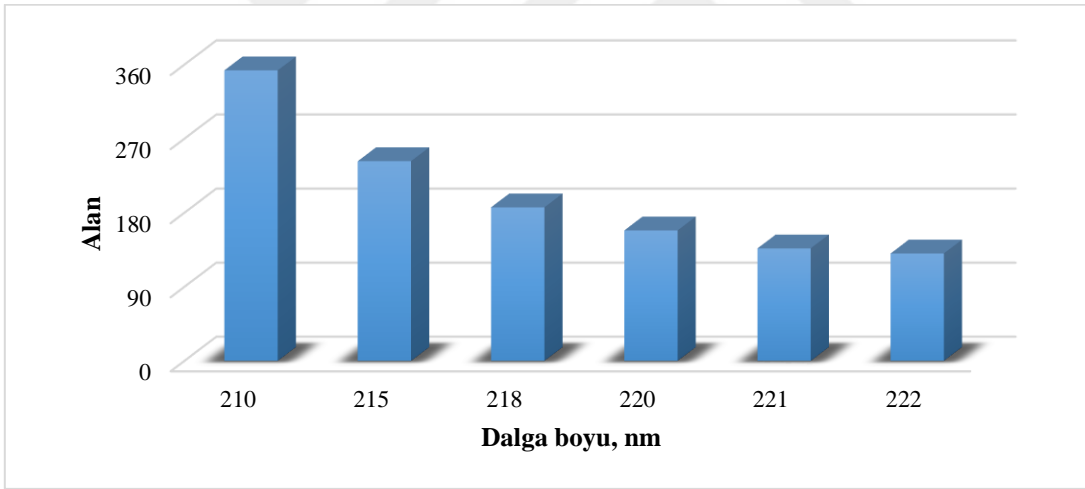
Hazırlanan 10 mg/L standart LABS için HPLC'de metot validasyon çalışması yapılmıştır. Validasyon çalışmasında dalga boyu, sıcaklık, akış hızı, enjeksiyon hacmi taraması gibi parametreler değerlendirilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

3.4.2 Dalga boyu taraması;

HPLC-DAD'da dalga boyu taraması standart optimizasyonu için en önemli parametrelerden biridir. Çünkü analizi yapılacak bileşenin maksimum absorbans vereceği dalga boyunun seçimi analizlerin doğruluğu ve kesinliği açısından önemlidir. Çalışmamızda UV-vis'de belirlenen 200-240 nm arasında standardın maksimum absorbans verdiği değerler dikkate alınarak HPLC'de en iyi dalga boyunu seçmek için 210; 215; 218; 220; 221 ve 222 nm'de tarama yapılmıştır. Şekil 3.7'de standart kromatogramı, Şekil 3.8'de ise alan değerlerinde karşılık çizilen dalga boyu grafiğinden de görüldüğü gibi en iyi absorbansın olduğu dalga boyu 210 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.7. LABS bileşeninin HPLC-DAD ile alınan dalga boyu taraması kromatogramı (Akış hızı 0,7 mL/min; kolon sıcaklığı 30 °C; enjeksiyon hacmi 20 µL; solvent ACN:su: KH₂PO₄)

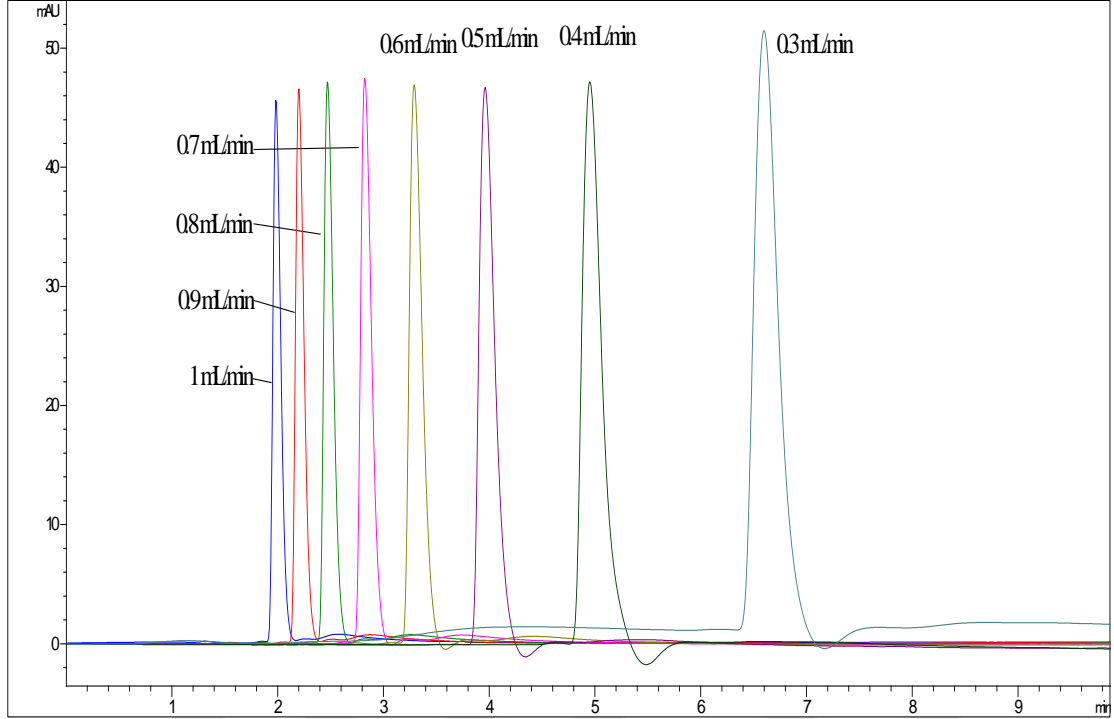


Şekil 3.8. HPLC-DAD ile LABS için alınan dalga boyu taraması alan grafiği

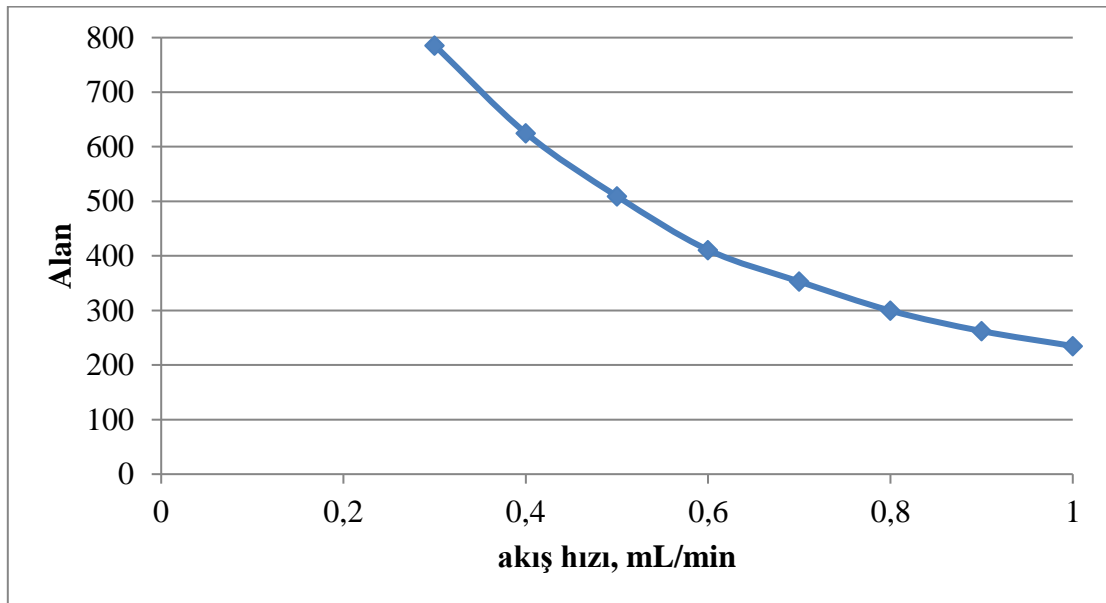
3.4.3 Akış hızı taraması;

Dalga boyu taramasında maksimum pik yüksekliği ve alan değerine göre seçilen 210 nm dalga boyu aralığı sabit tutularak akış hızı taraması (0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 ve 1 mL/dk) gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9'da HPLC-DAD ile alınan akış hızı taraması kromatografisi ve Şekil 3.10'da pik alanına karşılık akış hızı taraması grafiği verilmiştir. Akış hızı taramasında Şekil 3.9'da görülen kromatogramların alanları ve pik

yükseklikleri/piklerin simetrisi değerlendirilerek en iyi akış hızının 0,7 mL/dk olduğu belirlenmiştir.



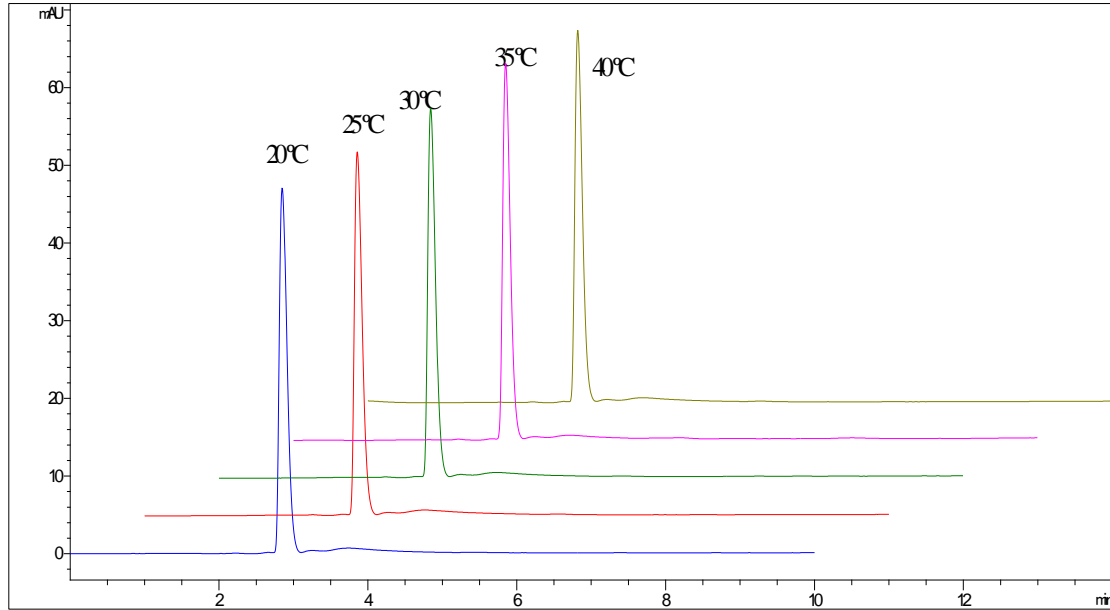
Şekil 3.9. HPLC-DAD ile alınmış LABS'ın akış hızı taraması kromatogramı (Dalgaboyu 210 nm; Kolon sıcaklığı 30°C; Enjeksiyon hacmi 20 µL; solvent ACN:su: KH₂PO₄)



Şekil 3.10. Akış hızı taraması alan grafiği

3.4.4 Kolon sıcaklığı taraması;

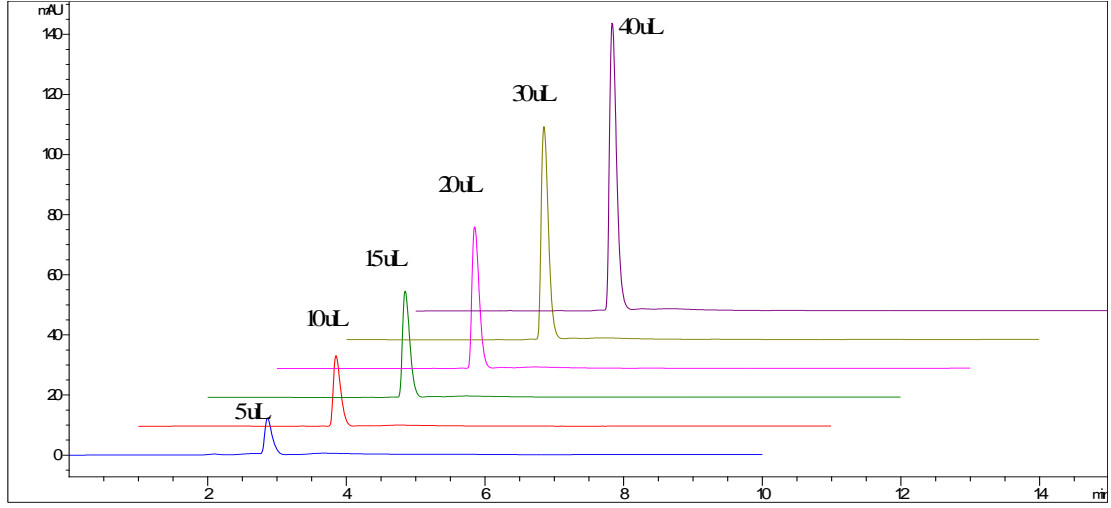
Kolon sıcaklığı taraması için 20; 25; 30; 35; 40 °C sıcaklıkları çalışılmıştır. (Akış hızı 0,7 mL/dk; enjeksiyon hacmi 20 µL; DAD 210 nm). Kolon sıcaklığı taramasında Şekil 3.11’de görüldüğü gibi, pik yükseklikleri ve simetrisi dikkate alındığında herhangi bir fark gözlenmediğinden oda sıcaklığı olan 25 °C seçilmiştir.



Şekil 3.11. HPLC-DAD ile alınmış LABS’in kolon sıcaklığı taraması kromatogramı
Dalga boyu 210 nm; Akış hızı 0,7 mL/dk; Enjeksiyon hacmi 20 µL;
solvent ACN:su: KH₂PO₄)

3.4.5 Enjeksiyon hacmi taraması;

Dalga boyu, akış hızı ve kolon sıcaklığı taramasında seçilen koşullar sabit tutularak 5; 10; 15; 20; 30; 40 µL enjeksiyon hacmi çalışılmıştır (Şekil 3.12). Enjeksiyon hacmi taramasında pik yükseklikleri ve simetrisi dikkate alındığında 20 µL’nin simetrik açıdan en düzgün pik verdiği tespit edilmiştir. 30 µL ve 40 µL enjeksiyon hacmi, pik simetrisindeki bozunmalar ve kolon kirliliğini önlemek adına tercih edilmemiştir.

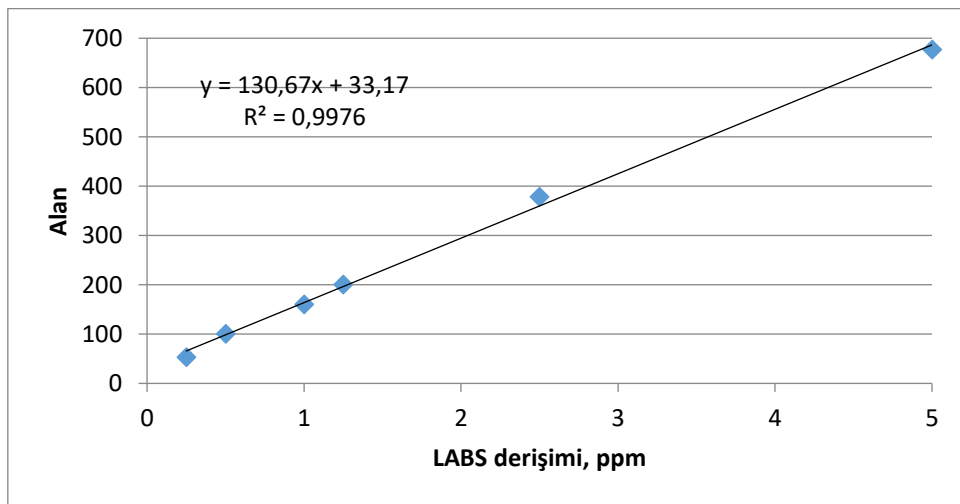


Şekil 3.12. HPLC-DAD ile alınmış LABS'ın enjeksiyon hacmi taraması kromatogramı (Dalga boyu 210 nm; Akış hızı 0,7 mL/dk; Sıcaklık 25°C; solvent ACN:su KH₂PO₄ (60:40 (v:v) + 0.5g KH₂PO₄)

Yapılan çalışmalar sonucunda HPLC-DAD için Çizelge 3.2'de optimum koşullar, Şekil 3.13'de ise kalibrasyon grafiği verilmiştir.

Çizelge 3.2. HPLC-DAD metot validasyon sonucu belirlenen optimum koşullar

Dalga Boyu	220 nm
Akış Hızı	0,7 mL/dk
Kolon Sıcaklığı	25°C
Enjeksiyon Hacmi	20 µL



Şekil 3.13. LABS için HPLC-DAD ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Keskinlik, varyasyon katsayısı için 5 ppm ve 0,25 ppm 6 enjeksiyon okutulmuş piklerin alıkonma süreleri ve alanlarıyla hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. Standart LABS, (n=6) keskinlik elde etmek için analitik veriler

Keskinlik denemesi	Alıkonma Süresi		Pik Alanı	
	LABS Konsantrasyonu (ppm)		LABS Konsantrasyonu (ppm)	
	0,25	5	0,25	5
1	2,840	2,841	53,59	679,06
2	2,799	2,842	48,11	680,19
3	2,888	2,800	52,8	675,37
4	2,837	2,890	54,1	685,11
5	2,841	2,848	57,2	666,23
6	2,845	2,851	49,9	659,92
Ortalama	2,8417	2,8453	52,62	674,31
Ortanca	2,8405	2,845	53,2	677,22
SD	0,028296	0,028703	3,22	9,46
% RSD	0,996	1,01	6,1	1,4

Validasyon çalışması sonrasında standart LABS için LOD ve LOQ değerleri tespit edilmiştir.

Çizelge 3.4. LABS standardı için HPLC’de tespit sınırı ve miktar tayin limiti

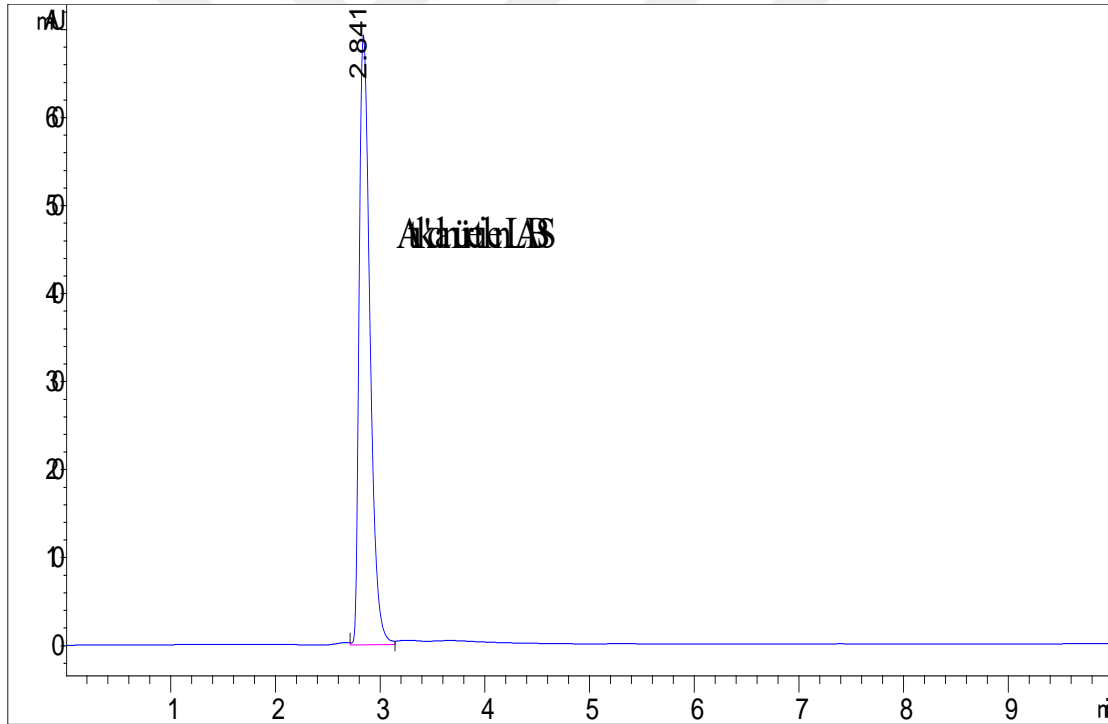
Yüzey aktif madde	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
LABS	0,14	0,48

LABS için en iyi sonucu veren aktif karbon adsorbanı kullanılarak HPLC ile geri kazanım çalışması yapılmış ve 1; 2,5 ve 5 ppm standart eklenerek elde edilen geri kazanım sonuçları Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. LABS standardı için saf suda aktif karbon ile geri kazanımı (n=3)

Eklenen LABS derişimi	Bulanan derişim, ppm	% Geri kazanım	% RSD
1	0,97 ± 0,03	97,0	3,9
2,5	2,47 ± 0,05	98,8	2,4
5	5.11 ± 0,09	102	1,8

5 ppm atık LABS için kullanılan aktif karbonun elüsyonu sonrası HPLC DAD ile optimize edilen koşullarda yapılan analizinde elde edilen kromatogram Şekil 3.14’de görülmektedir.

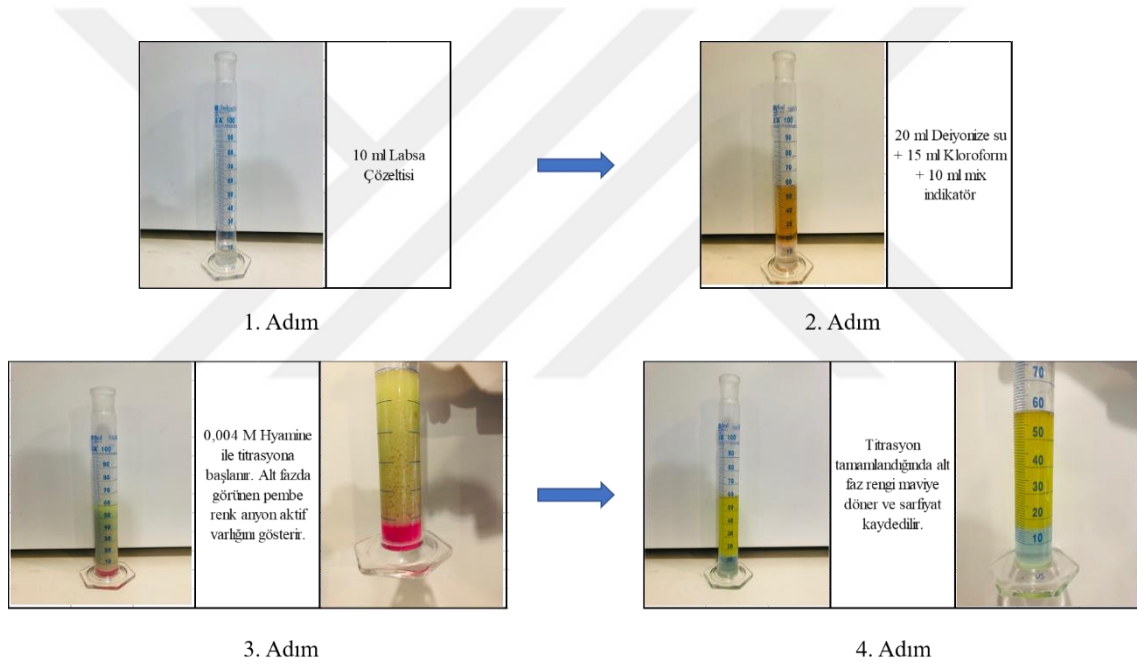


Şekil 3.14. Atık LABS’den aktif karbon ile geri kazanılan LABS kromatogram

3.5 Titrasyon Çalışması

Titrasyon metodu kullanılarak belirlenen anyonik aktif madde miktarı analizi sanayide yapılan ön analizler arasında yer almaktadır [11].

25 mL ürün 500 mL balon joje içerisinde deiyonize su ile hacme tamamlanmıştır. 10 mL pipetle çözelti içerisinde alınarak 100 mL'lik mezüre aktarılan ürün 20 mL deiyonize su, 15 mL kloroform ve 10 mL mix indikatör (Fisher marka dimidium bromide-disulfine blue indicator, Code: D/4140/05, Lot: 2042192) eklenerek çözelti titrasyona hazır hale getirilmiştir. Mix İndikatör eklenmesinin sebebi renk dönümünü daha iyi görmek amaçlıdır. Mezür içerisindeki çözelti 0,004 M Hyamine (anyonik aktif maddeyi bağlamak için kullanılır) ile çalkanarak titre edilmiştir. İki fazlı renk takibi yapılarak çözeltinin rengi mavi-gri tonunu aldığı an titrasyon sonlandırılmış ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca, kullanılan adsorbanların geri kazanıma etkisini tespit etmek amacıyla dekantasyon ve elüe edilen numunelere titrasyon metodu ile anyonik aktif madde analizi yapılmıştır.



Resim 3.1. LABS titrasyon metodu

Titrasyon metodunda yapılan ön işlemlerden sonra atık ürünün geri kazanımı için UV-vis'da ki ekstraksiyon şartlarındaki optimum koşullar kullanılarak adsorbanlar üzerine uygulama yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir

Çizelge 3.6. LABS titrasyon metodu sonuçları

Çözeltiler	Dekantasyon	Elüe
1 mL Labsa + 100 mL Deiyonize su + 25 mg Aktif Karbon	0	0,90
1 mL Labsa + 100 mL Deiyonize su + 25 mg XAD-7	0,7	0,21
1 mL Labsa + 100 mL Deiyonize su + 25 mg Silikajel	0	0,85
1 mL Labsa + 100 mL Deiyonize su + 25 mg Reçine	0,15	0,79
1 mL Labsa + 100 mL Deiyonize su (Adsorban Yok)	% 0,96	



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Gerçek Örneklerle Uygulama

UV-vis ile yapılan metot validasyon çalışmasında Çizelge 4.1’de yer alan optimum koşullar belirlenmiş ve HPLC-DAD çalışmalarında belirlenen optimum koşullar uygulanmıştır.

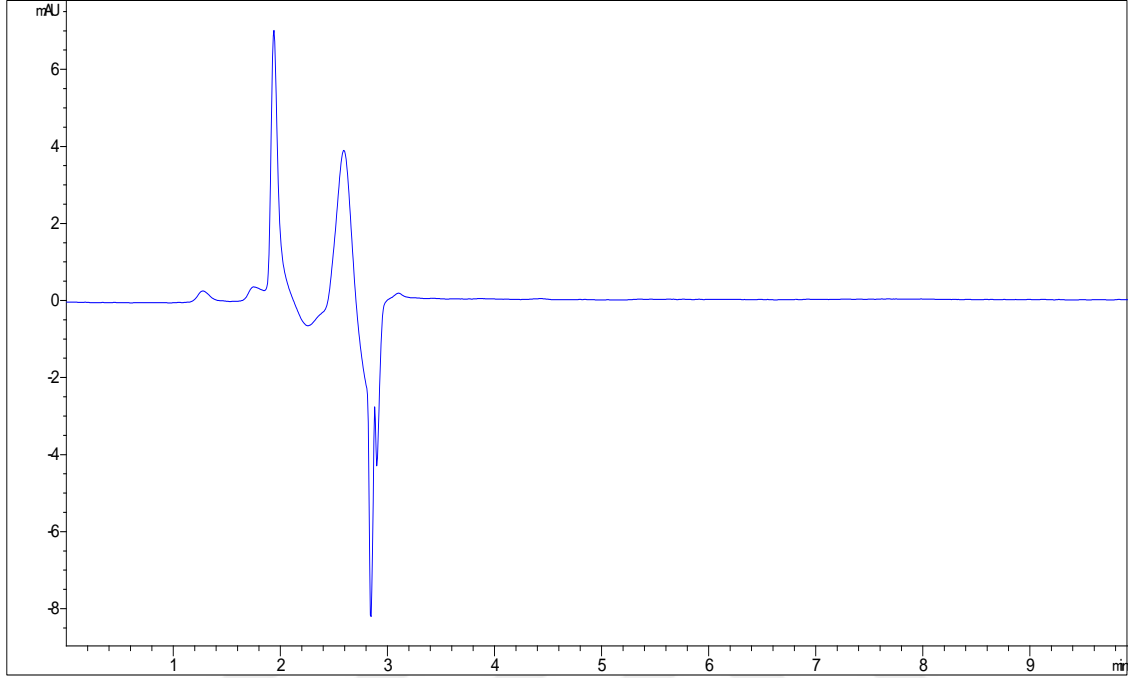
Çizelge 4.1. LABS için belirlenen optimum koşullar

Optimize edilen parametreler	LABS
pH	7.0
Ekstraksiyon Süresi, dk	30
Aktif Karbon Miktarı, mg	250
Sıcaklık, °C	25
Santrifüj süresi, dk	15
Santrifüj hızı, rpm	4500
Örnek Hacmi, mL	250
Son Hacim, mL	10
Zenginleştirme Faktörü, kat	25

Artan pH değeri ile aktif karbonun LABS adsorpsiyon oranını arttırdığı bulunmuştur. Bu, LABS’ın anyonik özelliği, elektrostatik etkileşim ve moleküler büyüklüğü ile açıklanabilir. Yüksek pH değerlerinde, LABS iyonlarının negatif yüklü yüzeyi ile adsorban arasında elektrostatik itme başlar. Moleküler büyüklük ve artan zincir uzunluğu ile LABS bileşeninin çözünürlüğünün azalması, van der Waals etkileşiminin artmasına ve böylece adsorpsiyonun artmasına neden olabilmektedir. Ayrıca hidrofobik kısmın fazla olması da bir etkendir.

HPLC-DAD ,metot validasyonu sonrası aktif karbon adsorban olarak kullanılarak gerçek örneklerle uygulamalar yapılmıştır.

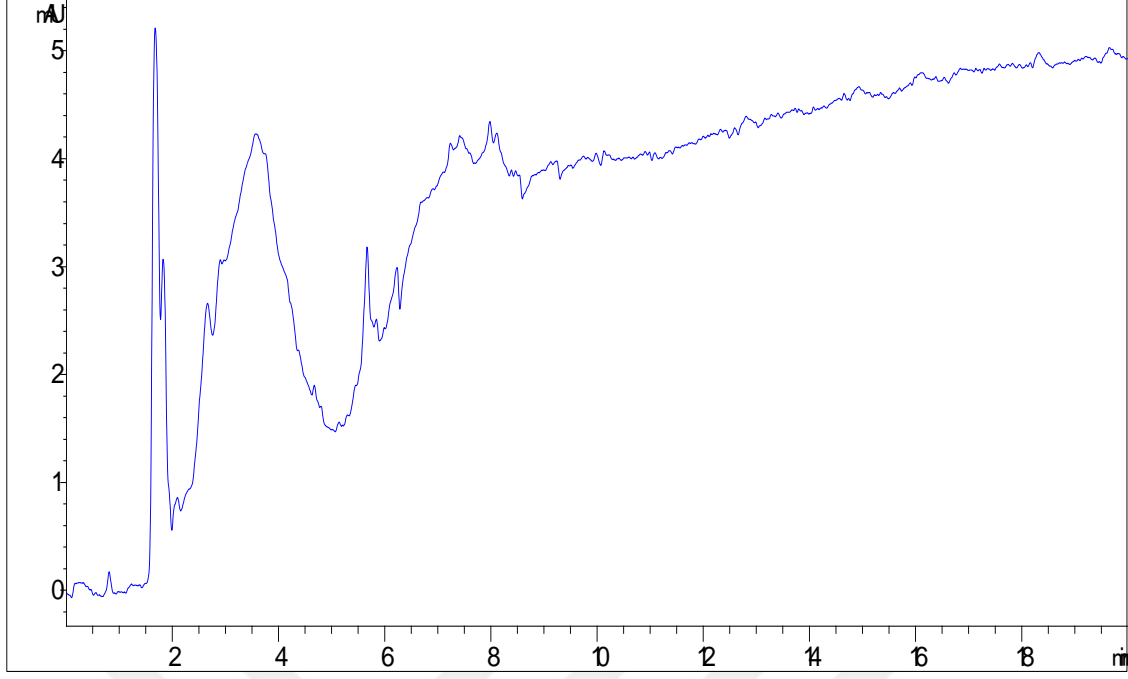
Uzunköprü Ergene mevkiinden alınan nehir suyu örneğinde HPLC-DAD optimize edilen koşullar uygulanarak LABS tayini çalışması yapılmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. HPLC-DAD ile nehir suyu LABS tayini çalışması

Standart LABS örneklerinden yola çıkılarak yapılan değerlendirmede nehir suyunda LABS saptanamamıştır.

Tekirdağ Yenice'den alınan deniz suyunda HPLC-DAD ile LABS analizi yapılmıştır ve Şekil 4.2'de elde edilen kromatogram verilmiştir.



Şekil 4.2. HPLC-DAD ile deniz suyu LABS tayini çalışması

Çalışmada kullanılan deniz suyu örneği için ICP-OES ile metal analizi yapılmıştır. Analiz sonuçları ve LABS sonucu Çizelge 4.2’de verilmiştir. LABS giderimi için kullanılan adsorbanların atık suda % 80’e yakın temizleme sağladığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Deniz suyu metal içeriği (ICP-OES) ve LABS miktarı (UV-vis)

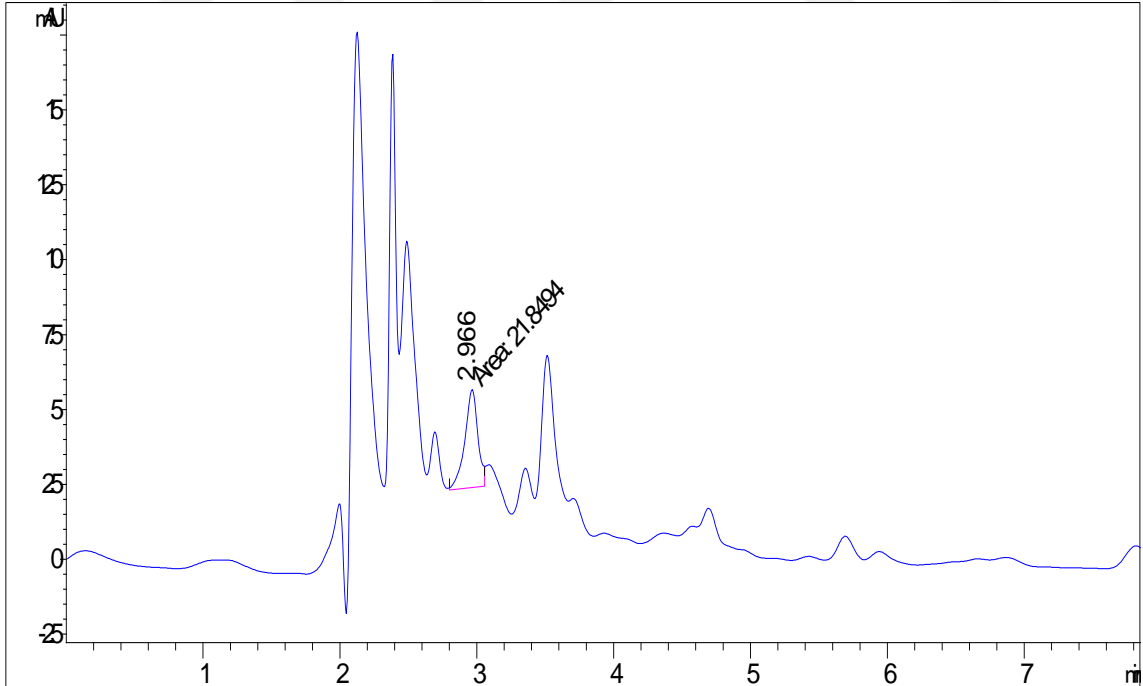
	mg/L	LABS miktarı, mg/L
Na	32912 ± 75	0,602 ± 0,031
Mg	161 ± 1	
K	2852 ± 19	
Ca	1519 ± 10	
Fe	0,494 ± 0,007	
Zn	0,549 ± 0,001	
Cu	64,0 ± 0,7	
Co	0,159 ± 0,001	
Ni	0,147 ± 0,005	
Cr	2,00 ± 0,01	
S	1950 ± 8	
B	3,91 ± 0,01	

Su örnekleri dışında muhtemel anyonik aktif madde bulundurduğu düşünülen yağ çözücüsü, yüzey temizleyicisi, bulaşık deterjanı ve şampuan ürünlerinde LABS tayini HPLC-DAD ile yapılmıştır. Yapılan ekstraksiyon çalışmasında aktif karbon adsorbantı için optimize edilen koşullar uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Gerçek örnekler üzerinden ekstrakte edilen LABS miktarı

Ürünler	Sonuçlar ppm
Yağ Çözücü	22,9 ± 0.6
Yüzey Temizleyici	34,5 ± 1.2
Bulaşık Deterjanı	19010 ± 82

Ekstraksiyon sonucunda yağ çözücü için elde edilen kromatogram Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

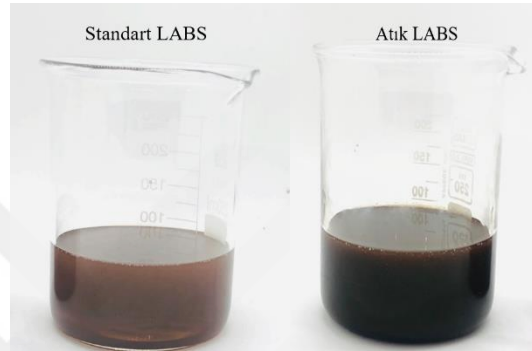


Şekil 4.3. HPLC-DAD ile yağ çözücü LABS tayini çalışması

Şekil 4.3’de görüldüğü üzere yağ çözücünde bulunan anyonik aktif madde içeriği LABS olarak tespit edilmiştir.

4.2 Geri Kazanım Çalışması

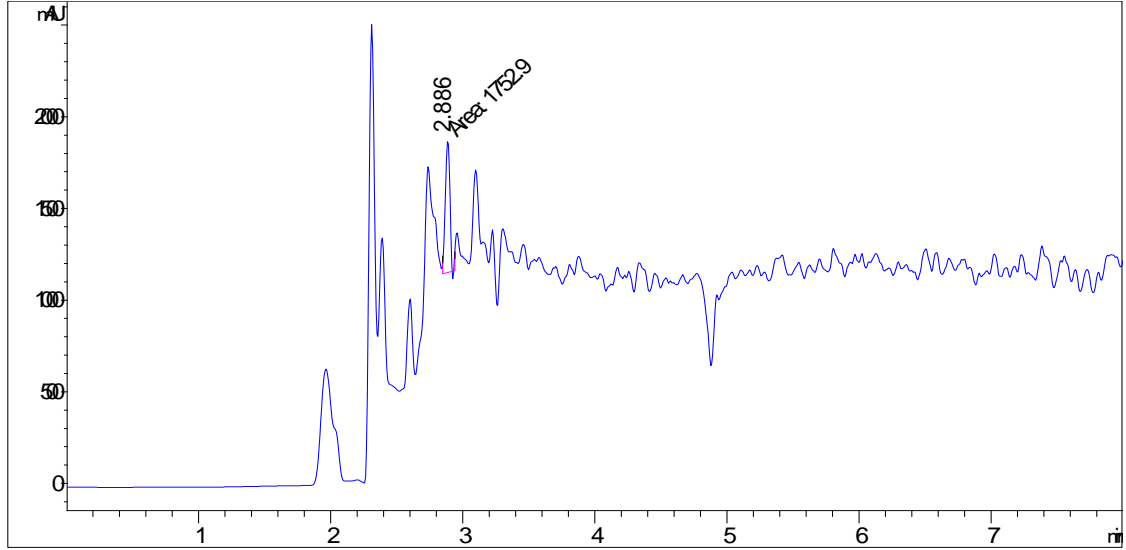
Proses çıkışından toplanan 25 mL atık LABS’ın pH’ı NaOH ile pH 7’ye ayarlanmıştır. Resim 4.1’de standart ve atık LABS verilmiştir. Çok aşırı viskoz olan atık LABS’a 1000 mL deiyonize su seyreltilmiştir.



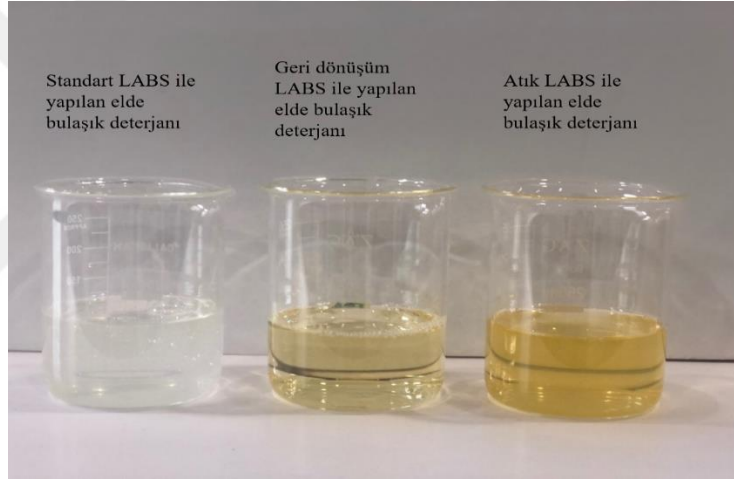
Resim 4.1. Standart LABS ve atık LABS’ın görünümü

Daha sonra UV-vis’da elde edilen optimum koşullar uygulanmış atık LABS geri kazanımı sağlanmıştır. Görselleri Resim 4.2’deki verilmiştir. Böylece, standart LABS, atık LABS ve geri dönüşüm LABS ile standart elde bulaşık deterjanı ürün çalışması yapılmıştır.

Sülfanasyon basamağından sonra atık olan üründen geri kazanım çalışması yapılmış olup Resim 4.2’de LABS’ın geri alımı sağlanmış ve HPLC-DAD ile optimize edilen şartlarda elde edilen atık LABS’ın kromatogramı alınarak Şekil 4.4’te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. HPLC-DAD ile alınmış geri kazanılan LABS kromatogramı



Resim 4.2. Elde bulaşık deterjanı görünümü

Standart LABS ile yapılan elde bulaşık deterjanı berrak bir görünüme sahip olmuştur. Atık LABS ile yapılan bulaşık deterjanında atığın rengi nedeniyle final üründe sararmalar gözlemlenmiştir. Geri dönüştürülen LABS, atık LABS'a göre daha açık sarı bir renk oluşturmuştur. Atık LABS ile yapılan elde bulaşık deterjanına titrasyon metodu ile anyonik aktif madde analizi yapılmış ve aktif oranı %18 olarak hesaplanmıştır. Atık LABS için titrasyon ile elde edilen değer HPLC'de bulunan değere yakın bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

LABS, temizlik ürünlerinde yüksek miktarda kullanımından dolayı 0,1-100 g/L (yosunlara karşı sudaki toksisite EC50 değeri) arasında değişen konsantrasyonlarda her yerde bulunabilen su kirlenici özelliği olan maddelerden biridir [65]. Artan nüfus yoğunluğu ve endüstrileşmedeki gelişmelerle birlikte, evsel atıkların her geçen gün artması ile birlikte LABS bileşeninin takibi-tayini ve artırım çalışması önemini artırmaktadır. LABS tayini için bu çalışmada HPLC-DAD ve UV-Vis cihazları kullanılmıştır. Bu çalışma, insanların temizlik amacıyla kullandığı LABS anyonik yüzey aktif maddesi aktif karbon, reçine, silikajel ve XAD-7 üzerinde önderiştirilmesini ve geri kazanımını kapsamaktadır.

Yapılan çalışmada UV-vis cihazı kullanılarak en iyi verimi sağlayan adsorban tespit edilmiştir. Ekstraksiyonu etkileyen pH, adsorban miktarı, ekstraksiyon süresi, örnek çözelti hacmi gibi parametreler değerlendirilmiştir. Literatür taramasında adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birinin, adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın pH'ı olduğu görülmektedir. pH parametresinin etkisi, ligandın cinsine, adsorplayıcının cinsine, çözeltilerdeki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre değişmektedir. LABS için pH 7.00'de % 90'dan fazla bir verim elde edilmiştir. Diğer parametreler optimum şartlarda tutulup, değişik sürelerde karıştırma işlemi uygulandığında 30 dakikadan daha fazla karıştırılması halinde verimin daha fazla artmadığı gözlenmiştir. Böylece diğer bütün çalışmalarda 30 dk'lık karıştırma süresi uygulanmıştır. Çalışmanın sulu çözelti ile yapılan kısmında, LABS giderimi üzerine adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık, çözeltinin başlangıç pH'sı ve çözeltinin başlangıç derişiminin etkisi incelenmiş ve metanol ile elüsyon işlemi yapılmıştır. En iyi LABS giderimi için belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre zenginleştirme faktörü 25 kat olarak belirlenmiştir. XAD-7, silikajel, reçine ve aktif karbon adsorban olarak değerlendirilmiş ve en iyi geri kazanımın aktif karbonla sağlandığı tespit edilmiştir.

HPLC-DAD ile yapılan metot validasyonunda UV-vis çalışmasında seçilen aktif karbon adsorban olarak kullanılmıştır. HPLC-DAD metot validasyonu için önemli bir kriter

olan dalga boyu taramasında Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de görüldüğü üzere en absorban 210 nm dalga boyunda tespit edilmiştir. Metot validasyonunda akış hızı, kolon sıcaklığı ve enjeksiyon hacmi taranmıştır ve elde edilen optimum koşullar gerçek örneklerle uygulanmıştır. HPLC ile elde edilen geri kazanım sonuçları %97-102 arasında, LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 0,14 ppm ve 0,48 ppm olarak bulunmuştur.

Sülfonasyon prosesi sonunda atık olarak ortaya çıkan LABS için UV-vis ve HPLC-DAD ile belirlenen optimum koşullar kullanılarak geri kazanım ve ürün çalışması yapılmıştır. Burada aktif karbon ile hem geri kazanım sağlanmış hem de atık LABS renginde açılma gözlemlenmiştir. Geri kazanımı yapılan LABS rengindeki açılma atığın ticari olarak kullanımına katkı sağlamış, atıkla yapılacak ürünün final rengini müşteri beklentisine uygun pazarlanabilir bir duruma getirmiştir. Geri kazanılan LABS’ın yardımcı aktif madde olarak kullanılarak, eklendiği formüllerde diğer maddelerle birlikte aktif madde miktarını arttırmaya yardımcı bir madde olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir. İleride geri dönüştürülen LABS çözeltisi peroksit ile muamele edilerek renk ayarı yapılabilir ve farklı sektörlerde kullanılabilir.

Titrasyon metodunda aktif karbon ve silikajel kullanılan çözeltilerin dekantasyon sonuçlarında LABS aktif madde miktarı tayin edilememiştir. Bunun sebebi çözelti içerisindeki anyon aktif miktarının tespit edilemeyecek kadar küçük olmasıdır. Ayrıca, titrasyon metodu da UV-vis’da da belirlenen en iyi adsorbanın aktif karbon olduğunu kanıtlamıştır.



Resim 4.3. Geri kazanım LABS ve atık LABS görünümü

Sonuç olarak, yapılmış olan deneysel çalışmalarda LABS maddesinin tek başına bulunması adsorpsiyon ile geri kazanımı incelenmiştir. Seçilen deneysel şartlarda LABS giderimi için yüksek verim elde edilmiştir. LABS'ın gerçek örneklerde bulunması durumunda, aktif karbon LABS gideriminde çevreye zarar vermeyen ucuz bir adsorban olarak kullanılabilceği önerilebilir.





KAYNAKLAR

- [1] **Abrahart, R. J. ve See, L.** (1998). Neural Network vs. ARMA Modelling: Constructing Benchmark Case Studies of River Flow Prediction. In GeoComputation 98. *Proceedings of the Third International Conference on GeoComputation*, University of Bristol, United Kingdom, 17–19 Eylül (CD-ROM).
- [2] **Turkes, E., Orak, S., Neşeli, S., Sahin, M., Selvi, S.** (2017). Modelling of Dynamic Cutting Force Coefficients and Chatter Stability Dependent on Shear Angle Oscillation, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 91, 679–686.
- [3] **Url-3** <<http://www.mohid.com>>, date retrieved 29.06.2006.
- [4] **Egemen, Ö.,** (2000). *Çevre ve Su Kirliliği (3. Baskı)*. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi. Yayın No:42, Bornova, İzmir, 106-116.
- [5] **Egemen, Ö.,** (2011). *Su Kalitesi. 7. Baskı*, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, YayınNo:14,Bornova–İzmir,150.
- [6] **J, Eastoe.** (2003). *Surfactant chemistry*. Bristol. UK, Chap 1, p 4.
- [7] **M. J. Rosen.** (2004). Surfactants and interfacial phenomena. 3rd edition, *Wiley & Sons*, New Jersey.
- [8] **Aboulhassan, M.A., Souabi, S., Yaacoubi, A. and Baudu, M.** (2006). Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 3(4), 327-332.
- [9] **Attwood, D. & Florence, A.T.** (2012). Physical Pharmacy. 2nd edition, *Pharmaceutical Press*, London, UK.
- [10] **Minareci, O.** (2007). *Gediz Nehrinde Deterjan Kirliliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi,Celal Bayar Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı Hidrobiyoloji, Manisa,
- [11] **Schmitt, T.M.** (2001). Analysis of surfactants. 2nd edition. New York. *Marcel Dekker, Inc.*
- [12] **Çetintürk, K.** (2003). *LAS (Lineer Alkil Benzen Sülfonat) 'ın deniz suyunda değişik metotlar ile tayini ve deniz suyu tuzluluğunun bu tayinlere olan etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Anabilim Dalı, İstanbul.
- [13] **Bektaş, A.** (1998). *Deniz suyunda LAS'ın nil mavisini, Azur I ve metilen mavisini ile tayini*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Deniz bilimleri ve işletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.
- [14] **Foster, N. C.** (1997). Sulfonation and sulfation processes.
- [15] **MacArthur, B. W., Brooks, B., Sheats W.B., & Foster, N. C.** (1999). In: Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress,

Emerging Technologies and Opportunities in the Next Millenium, pp. 229-250, ISBN 978-967-961-075-8, Kuala Lumpur, Malaysia

- [16] **Ortega, J.A.T.** (2012). Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture March. In book: *Advances in Chemical Engineering Universidad de La Salle*
- [17] **David W. Roberts** (2003). Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture Organic Process Research & Development, *Unilever Research and Development*, Wirral CH63 3JW, UK 7, 172–184.
- [18] **Khan, M.N. & Zareen, U.** (2006). Sand sorption process for the removal of Sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water. *Journal of Hazardous Materials.*, B133,269–275.
- [19] **Marsalek, R.** (2011). The Adsorption of SDS on Ferro-Precipitates. *World Academy of Science, Engineering and Technology.*, Vol. 5, 10-28.
- [20] **Soni, A., Rai, N. and Sar,S.K.** (2012). Removal of SDS from wastewater of by using natural biosorbent. *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, Vol. II/ Issue I. 76-79.
- [21] **Leiviskä, A. T., Gao, B-Y., Hormi, O. and J. Tanskanen.** (2013). Preparation of novel anion exchangers from pine sawdust and bark, spruce bark, birch bark and peat for the removal of nitrate. *Chemical Engineering Science.*,98,59–68.
- [22] **Paria, S., Manohar, C. and Khilar, K.C.** (2005). Adsorption of anionic and Nonionic surfactants on a cellulosic surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, Volume 252, Issues 2–3, Pages 221–229.
- [23] **Pazourek, J.,Gonzales. G.,Revilla, L. and Havel, J.** (2000).Separation of polyphenols in Canary Island wine by capillary zone electrophoresis without preconcentration, *J. Chromatogr. A*,874 (1), 111-119.
- [24] **Jal, P.K., Patel, S. ve Mishra, B.K.,** (2004). Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups fot Extractive Concentration of Metal Ions, *Talanta*, 62:1005-1028.
- [25] **Ralph, I. K.,** (1979). The chemistry of silica, *Wiley-Interscience* New York, 6, 622-642.
- [26] **Puanngam, M. and Unob, F.,** (2008).Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 578-587.
- [27] **Manu, V., Haresh, M. M., Hari, C. B. and Raksh, V. J.,** (2009). Adsorption of Cu_2^+ on amino functionalized silica gel with different loading, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 48, 8954-8960.
- [28] **Marin, M. N.,** (2019). *Classic and non-conventional ion exchangers with applications in environmental quality control methods*, University Of Bucharest Faculty Of Chemistry Doctoral School Of Chemistry Doctoral Thesis.

- [29] **Göde, F.**, (2002). *Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 1195, Konya.
- [30] **Demir A, Debik E, Günay A** (1993). *Evsel Atıksulardan Amonyak Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 70 S.
- [31] **Poulus, S.S.**, (2012). *Treatment Of The Industrial Water Using Ion Exchange*, College of Engineering of Alnahrain University in Partial Fulfillment of the Requirements, Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, December.
- [32] **Hassan, N.A.**, (2010). *Divinilbenzen kopolimerlerinin Cu(II) adsorpsiyonundaki etkinliği* Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [33] **Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.**, Principles of Instrumental Analysis, *Bilim Yayıncılık*, 1997, vol. 206-225, 498-505, 511-525, 528, 718-720.
- [34] **Erdem, H.** *Aktif Karbon Destekli Heterojen Katalitik Sistemlerde Sülfat Radikalleriyle Farmasötik Grubu Bazı Organik Kirleticilerin Kimyasal Oksidasyonu* Doktora Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Teknolojisi Bilim Dalı Ocak 2020.
- [35] **Rashidi, N. A., & Yusup, S.** (2017). A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical Engineering Journal*, 314, 277–290.
- [36] **Morgan, I. and Fink, C.E.**, (1997). Activated Carbon Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2, 219.
- [37] **Gregg, S.J. and Sing, K.S.W.**, (1982). Adsorption surface area and porosity. *Academic Press*, ISBN: 0-12-300956-1, 297 s.
- [38] **Küçükgül, E.Y.** (2004). *Production of the commercial activated carbon and determination of the properties*. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41-56.
- [39] **Türkyılmaz, A.** (2011). *Bazı bitkisel atıklardan aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri*. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- [40] **Akyıldız, H.** (2007). *H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul-Türkiye.
- [41] **Snyder, L.R., Kirkland, J.J. & Glajch, J.L.** (1997). Practical HPLC Method Development. Second Edition. New York, USA: *John Wiley & Sons, Inc.*
- [42] **Lindholm, J.**, Development and Validation of HPLC Methods for Analytical and Preparative Purposes. *Acta Universitatis Upsalensis* Uppsala 2004.
- [43] **Harold M. McNair , James M. Miller , Nicholas H. Snow.** Qualitative And Quantitative Analysis. (2019). *Basic Gas Chromatography*, 139–155.
- [44] **Lindsay, S., Kealey, D.** High Performance Liquid Chromatography, *John Wiley and Sons*, New York, (1987), 15.

- [45] **Runser, D.J.** Maintaining and troubleshooting HPLC system, *John Wiley and Sons*, New York, (1981), 1- 109.
- [46] **Scott, R.P.W.** Liquid Chromatography for the analyst, *Chromatographic Science series*, Volume 67, Marcel Dekker, (1994), 40–196.
- [47] **Schmitt, T.M.** (2000). Surfactants. Liquid Chromatography. *BASF Corporation*, Wyandotte,MI, USA.
- [48] **Traverso-Soto, J.M., González-Mazo,E. and Lara-Martín, P. A.** (2012). Analysis of Surfactants in Environmental Samples by Chromatographic Techniques. In book: *Chromatography-The Most Versatile Method of Chemical Analysis* edited by L.Calderon.
- [49] **Villar, M., Callejon, M., Jimenez, J.C., Alonso, E. and Guiraum, A.**(2007). Optimization and validation of a new method for analysis of linear alkylbenzene Sulfonates in sewage sludge by liquid chromatography after microwave-assisted extraction. *AnalyticaChimicaActa.*,599,92–97.
- [50] **Knox, J.H., Done, J.N., Fell, A.F., Gilbert, M.T** HLPC, Williamslow, Cheshire (1977), 1-90.
- [51] **Patonay, G.**, HPLC detection. *Newer methods*, Wiley-VCH, (1992), 1-176.
- [52] **Sarker, S. D., Lafont, R., Girault, J.P., Sik, V., Dinan, L.**, *Pharmaceutical Biol.* 36 (1998) 202.
- [53] **Sievert, P., Hancock, W. S.** (Editors), New methods in peptide mapping for the characterization of proteins, *CRC press*, Inc., New York, 1996.
- [54] **Bozetya, A., Bawab, A.A., Fayyad, M.K.** Method development for analysis of linear and branched alkyl benzene sulfonates. *Article in Fresenius Environmental Bulletin* January 2009.
- [55] **Shah, V. P.** Guidance for Industry: Bioanalytical Methods Validation. May 2001. <http://www.fda.gov/cder/guidance/index.html> (June 2001).
- [56] **The United States Pharmacopeia XXII:** Validation of compendial Methods, *USP Convention Inc.* Rockville, MD, (1982) 1995.
- [57] **Bidlingmeyer, B.**, *J. Chromatogr. Sci.* 31 (1993) 294.
- [58] **Onodera, S; Nagatsuka, A; Rokuhara, T; Asakura, T; Hirayama, N; Suzuki, S** (1993). Re-evaluation of solid-phase adsorption and desorption techniques for isolation of trace organic pollutants from chlorinated water.
- [59] **Júnior, M. R. F., Rocha, N. R. A., Pereira, F. W. A., Merlo, N. P.**, (2019). *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 51, Issue 3 (pp. 365 371).
- [60] **García-Delgado , R. A., Cotoruelo, L. M., Rodríguez, J. J.**, (1992). Adsorption of Anionic Surfactant Mixtures by Polymeric Resins, *Separation Science and Technology*, 27:8-9, 1065-1076.
- [61] **Ramcharan T., Bissessur A.** (2016). Analysis of Linear Alklybenzene Sufonate in Laundry Wastewater by HPLC-UV and UV-Vis Spectrophotometry, *J Surfact Detergent*, 19, 209-218.

- [62] **Bazkiaei Z.Y., Giahi M** (2016). Photocatalytic degradation of an anionic surfactant by TiO₂ nanoparticle under UV radiation in aqueous solutions, *J. Phys. Theor. Chem.*, 13, 1-8.
- [63] **Penteado J.C., Bruns R.E., de Carvalho L.R.F.** (2006). Factorial design optimization of solid phase microextraction conditons for gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) analysis of linear alkylbenzenes (LABs) in detergents, *Analytica Chimica Acta*, 562 (2), 152-157.
- [64] **Balbay S., Acikgoz C. And Akin Sahbaz D.** (2015). The Removal Of Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid (Labsa) From Aqueous Solution On Bottom Ash Obtained From Combustion Of Lower Rank Lignite Coal As Adsorbent Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece.
- [65] **Alexandre, B., Barbara, G., Laure, W., Bruno, D., Adriana, G.O., Emmanuelle, V.** (2016). Development of a multiple-class analytical method based on the use of synthetic matrices for the simultaneous determination of commonly used commercial surfactants in wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1450, 64–75.
- [66] **Akyüz, M., Roberts, D.J.** (2002). Determination of Linear Alkylbenzene Sulphonates and their Biodegradation Intermediates by Isocratic RP-HPLC, *Turk J Chem.* 26, 669-679.
- [67] **Gupta S., Pal A., Ghosh P.** (2003). Performance of waste activated carbon as a low cost adsorbent for the removal of anionic surfactant from aquatic environment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(2), 381-397.
- [68] **Wang, X.J., Song, Y., Mai, J.S.** (2008). Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 160(2–3), 344-348.