T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ

"ÇEVRE ÖRNEKLERİNDEKİ ESER DÜZEYDEKİ VANADYUM(V)'İN SPEKTROMETRİK TAYİNİ."

PROJE NO: EUBAP FBA-05-18

Proje Yöneticisi: Doç. Dr. Uğur ŞAHİN

Eylül 2010
KAYSERİ

ONAY

Bu projenin kabulü Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunun …… tarih ve …….. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..... /…… / …….

EÜBAP Komisyonu Başkanı

Mühür ve İmza

Teşekkür

Bu çalışmanın yürütülmesindeki maddi desteklerinden dolayı Erciyes Üniversitesi "**Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu**"na teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada çeşitli çevre örneklerinde bulunan eser düzeydeki V^{4+}'nın spektrofotometrik ve FAAS tayinin için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Öncelikle V-brenzkatechin kompleksinin oluşum şartları ve diğer analitik parametreler optimize edildi. Girişim yapan türlerin etkisi incelendi ve yöntemde Fe^{3+} iyonları haricinde girişim yapan bir türün bulunmadığı tespit edildi. Fe^{3+} girişimi ise askorbik asit ile engellendi; ayrıca V^{5+}'yı V^{4+}'ya indirgemek için aynı reaktif kullanıldı. Geliştirilen yöntem ile FAAS'de analiz yapıldı. Ön ayırma ve zenginleştirme amaçlı anyon değiştirici kolonlu HPLC kullanıldı. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans maddelerle kontrol edildi. Elde edilen değerler sertifikalı değerlerle uyum içindedir. Geliştirilen yöntem sentetik deniz suyu, sentetik baca gazı yıkama çözeltisi ve sentetik toprak matriksine uygulandı. Ekleme geri kazanma çalışmalarında kantitatif sonuçlar elde edildi. Bundan sonra yöntem gerçek örneklere uygulandı. Vanadyum için bağıl standart sapma %3, gözlenebilme sınırı 3s/b kriterine göre 0.03 µg/mL'dir.

Anahtar kelimeler: Vanadyum, Spektrofotometri, FAAS, Brenzkatechin, Sentetik Baca Gazı Yıkama Çözeltisi.

ABSTRACT

In this study a new method was developed for spectrophotometric and FAAS determination of trace of V^{4+} in various environmental samples. Firstly the formation conditions of V-pyrocatechol complex and the other analytical parameters were optimized. The effect of interference was investigated and the method was free from interference except for Fe^{3+}. The interference effect of Fe^{3+} was prevented with ascorbic acid otherwise the same reactive was used for reduction of V^{5+} to V^{4+}. The developed method was applied to FAAS. An HPLC has a column with anion exchance resin was used so as to preconcentration and seperation. The accuracy of the method was tested with certified reference materials. The obtained results were in good agreement with certified values. The method was applied to artificial sea water, artificial funnel washing solution and artificial soil solution. The quantitative results were obtained in addition and recovery works. After this method was applied to real samples. The standard deviation of the method was 3% and detection limit was 0.03 µg/mL for 3s/b criterion.

Keywords: Vanadium, Spectrophotometry, FAAS, Pyrocatechol, Artificial Funnel Washing Solution.

İçindekiler **Sayfa**

Kapak **i**
Onay **ii**
Teşekkür **iii**
Özet **iv**
Abstract **v**
İçindekiler **vi**
1. Giriş **1**
2. Materyal ve Metot **2**
2.1. Cihazlar **2**
2.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler **2**
3. Denel Bölüm **2**
3.1. Örnek Hazırlama **2**
4. Yöntemin Optimizasyonu **3**
4.1. pH etkisi **3**
4.2. Kompleks Oluşum Süresinin Etkisi **3**
4.3. Ligand Miktarının Etkisi **4**
4.4. Matriks Etkisi **5**
4.5. Yöntemin Sentetik Örnek Ortamlarına Uygulanması **7**
4.6. Geliştirilen Yöntemin Sertifikalı Standart Maddelere Uygulanması **8**
4.7. Geliştirilen Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulanması **8**
5. Sonuçların Tartışılması **9**
6. Kaynaklar **10**

1.GİRİŞ

Son yıllarda çevre örneklerinde özellikle vanadyum bileşikleri içerisinde vanadyum(V) toksik olduğundan önem arz etmektedir. Vanadyum genelde maden cevherlerinde, kökenleri farklı olmakla birlikte çeşitli petrol ürünlerinde, killi topraklarda yan ürün olarak bulunur. Vanadyum başlıca çelik endüstrisinde, katalitik amaçlı olarak kimya endüstrisinde özellikle sülfürik asidin, ftalikasitanhidridi ve perboratların hazırlanmasında kullanılır. Vanadyumdan gelen tehlike kaynakları başlıca kömür cüruflarının işlenmesinde, petrol ürünleri ile çalışan brülörler, baca ve tribünlerinin temizlenmesinde, petrol ürünlerinin yanmış isleridir. Bunların büyük çoğunluğu toz V_2O_5 şeklindedir. Vanadyum ve bileşikleri nefes yoluyla alınır, mide ve bağırsak kanalında kalır, etkisi nefes borusu ve gözlerde tahrişle başlar ve cilt hastalığına neden olur[1,2].
Genellikle vanadyum tayini spektroskopik metotlarla yapılır. Bu konuda yapılan çalışmalardan bazıları şöyledir:
U. Priyadarshini ve S. G. Tandon, Vanadyum (V)'in su ortamında spektrometrik tayini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada oluşan Vanadyum-N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine kompleksi kloroform ortamına ekstrakte edilmiş ve böylece birçok girişim yapan türün etkisi bertaraf edilmiştir[3].

C. Ekinci ve Ü Köklü ETAAS kullanarak İstanbul Boğazı'ndan alınan deniz suyu örneklerinde Vanadyum, Mangan, Gümüş ve Kurşun iyonlarının analizini yapmışlardır. Analiz öncesi ayırma ve zenginleştirme basamağı olarak 3-aminopropyltriethoxysilane ile modifiye edilmiş silikajel kullanmışlardır[4].

K. Hirayama, S. Kageyama ve N. Unohara Etilendimin ve Etilendiamintriasetat ile modifiye edilmiş silikajel üzerinde V(IV) ve V(V) zenginleştirdikten sonra toplam Vanadyum'u ICP-OES ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen metot deniz suyu örneklerine uygulanmıştır[5].

G. M. Wuilloud ve arkadaşları çeşitli fizyolojik sıvılarda Vanadyum tayini için akışa enjeksiyonlu ICP-OES kullanmışlardır. Öncesinde Vanadium-2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol [V-(5-Br-PADAP)] kompleksi bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirilmiştir. Oluşan apolar faz akışa enjeksiyon sisteminde loop içinde toplanmış ve plazmaya gönderilmiştir. Yöntem oldukça seçici ve girişimlerden uzaktır[6].

R. G. Wuilloud ve arkadaşları içme sularında V(V) tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde akışa enjeksiyonlu sisteme düğümlü reaktör ekleyerek ayırma ve zenginleştirme basamağı için bir durgun faz elde etmişlerdir. Bu faz üzerinde V(V)-5-Br-PADAP kompleksinin tutunması sağlanmış ardından zenginleştirme basamağı tamamlandıktan sonra %30 luk HNO_3 ile elüe edilip doğrudan sisleştiriciye pompalanmıştır. Elde edilen sinyaller tatmin edici olup doğruluk ve kesinlik çalışmaları başarılıdır[7].

M. J. Ahmed ve S. Banoo yaptıkları çalışmada V(V) tayini için 1,5-diphenylcarbazide ligandı kullanarak spektrofotometrik bir yöntem geliştirmişler ve yöntemi çeşitli su örnekleri, çelik ve alaşım örnekleri, biyolojik (kan serumu, idrar) ve toprak örneklerine uygulamışlardır[8].

Bu çalışmada çeşitli çevre örneklerinde bulunan vanadyum (IV)'ün tayini gerçekleştirilmiştir. V(IV)' ün derişimini artırmak için HPLC kullanılmıştır. Katı faz olarak Dowex 21K anyon değiştiriçi reçine, sürükleyici çözelti olarak ise 1 mL dk^{-1} akış hızında pH 4 tamponu kullanılmıştır. Tayin basamağında ise Alevli AAS tercih edilmiştir. Metodun tüm şartları optimize edilmiş ve metot baca tozu toprak ve içme suyu gibi gerçek çevre örneklerine uygulanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1.Cihazlar:

Bu çalışmada V^{4+}- brenzkatechin kompleksinin tayini için Hitachi 150-20 Spektrofotometre kullanılmıştır. Yöntemin HPLC-FAAS kısmında ise Cecil 1100 marka yüksek performanslı sıvı kromatografı (HPLC) ve Perkin Elmer Analyst A800 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. pH ölçümleri için Metler Delta 320 model pHmetre kullanılmıştır.

2.2. Kimyasal Maddeler ve Stok Çözeltiler

Çalışmada kullanılan stok çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler ve deiyonize su kullanıldı. 1000 ppm V^{4+} NH_4VO_3 tuzundan hazırlanarak 100mL stok çözelti için 10 mL doygun askorbik asitle indirgendi. Brenzkatechin çözeltisi %5 lik olacak şekilde deiyonize su ile hazırlandı. pH 6 için CH_3COOH / NH_4CH_3COO tamponu kullanıldı. HPLC-AAS sisteminde V^{4+} yı diger V türlerinden ayırmak için Dowex 21K Cl^- reçinesi kullanıldı. Elüent çözeltisi olarak 1 $molL^{-1}$ NH_4OH ve 1 $molL^{-1}NH_4NO_3$ çözeltilerinin 1:1 karışımı kullanıldı.

3. Denel Bölüm

3.1. Örnek Hazırlama

Toprak örnekleri Kırklareli Çorlu Organize Sanayi Bölgesi'nden alınmış, kurutulup elendikten sonra 1.00 g tartılmış ve iki kez 40 mL kral suyu ile çözülmüştür. Karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzülüp 100 mL' ye tamamlanmıştır.

Baca gazı yıkama çözeltisi ise üniversite kazan dairesinden temin edilmiştir.

İçme suyu Analitik Araştırma II Laboratuarı'ndan alınmıştır.

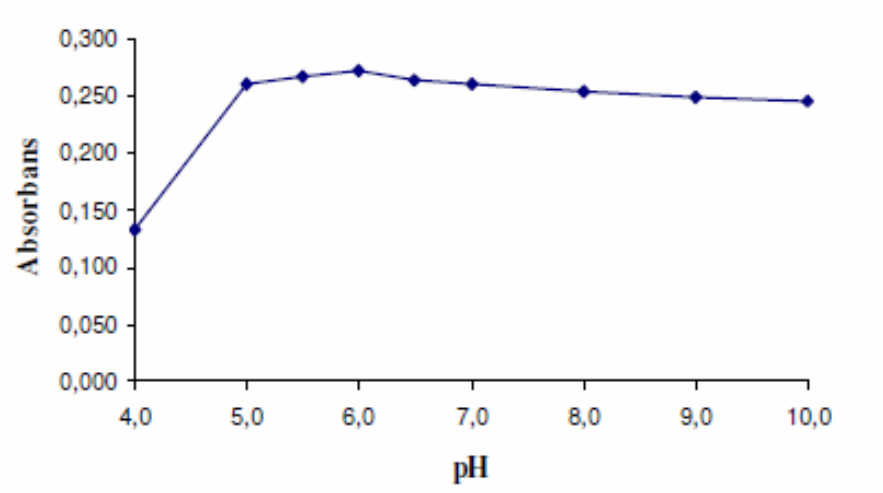
TMDA-64 ve TMDA-70 göl suyu SRM örnekleri ve CWW-TM-D atık su SRM örneği asidik ortamda +4 °C soğutucuda saklanmıştır.

4.Yöntemin Optimizasyonu

4.1. pH Etkisi

Vanadyum ile brenzkatechin arasındaki kompleksin hangi pH değerinde daha kararlı olduğunu anlamak için çeşitli pH değerlerinde tampon çözeltiler ile örnekler hazırlandı. Vanadyum - brenzkatechin kompleksinin bu pH değerlerinde absorbansları ölçülerek grafiğe geçirildi.

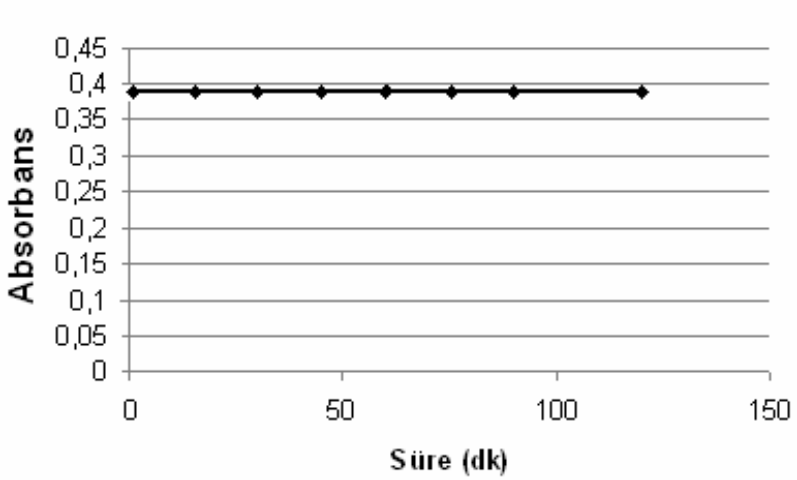
2 ppm V^{4+} derişimi ve 0,25 M ligand derişimi ve 10 mL son örnek hacmi olacak şekilde en az 3 paralel ve 2 kez olmak üzere çalışma yapıldı. Ölçümler sonucu pH 6'da en yüksek absorbans değerleri elde edilmiştir. pH 6'nın altında ve üstünde örneğin absorbansı çok fazla değişmemekle birlikte en yüksek absorbans değeri pH 6 olduğu için çalışma pH'sı olarak belirlendi. Sonuçlar Şekil 4.1. de görülmektedir.



Şekil 4.1. Kompleks oluşumu üzerine pH'nın etkisi

4.2. Kompleks Oluşum Süresinin Etkisi

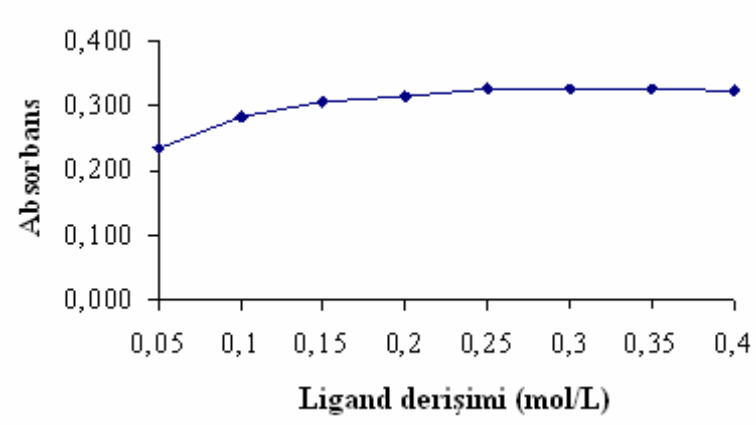
Oluşan kompleksin zamanla absorbansının ne ölçüde değiştiğini anlamak için pH 6'da örnekler hazırlanarak zaman karşı absorbans değerlerinin değişimi grafiğe geçirildi. Yapılan çalışmada kompleks oluşturulduktan hemen sonra absorbansı ölçülmeye başlandı. Bir saat süre ile absorbanstaki değişim incelendi. 2 saat içerisinde yapılacak bir ölçümdeki fark en fazla %2 olacağı için, bu fark analitik açıdan çok önemli değildir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2. de verilmiştir.



Şekil 4.2. Kompleks oluşum süresinin sinyallere etkisi

4.3. Ligand Miktarının Etkisi

Bu çalışmada oluşan kompleksin absorbans değerinin eklenen ligand miktarı ile nasıl değiştiği incelenerek elde edilen verilere göre sonuç artan ligand derişimi ile absorbansın 0,25 mol/L'ye kadar arttığı daha sonrasında ise sabit kaldığı görülmektedir. Kullanılan ligandın stok derişimi 0,5M'dır. Her çalışmadan önce ligand taze olarak hazırlandı. Çalışmada örnekler 3 paralel olarak ve her farklı ligand miktarında farklı kör çözeltiler hazırlanarak ölçümler yapıldı.



Şekil 4.3. Eklenen ligand miktarının sinyallere etkisi

4.4. Matriks Etkisi

Matriks etkisinin incelenmesi amacıyla çeşitli iyonlar analiz ortamına eklenerek örneğin absorbansına olan etkisi incelendi. Bunun için Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} iyonları ile ağır metal iyonlarından Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} ve Pb^{2+}'nın çeşitli derişimlerinin kompleksin sinyali üzerine etki edip etmediği araştırıldı.

Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} iyonları değişen miktarlarda eklenerek örneğin absorbansı ölçüldü.

Yapılan çalışmalarda Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^3 gibi iyonların hiç birinin analit sinyali üzerinde bozucu bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

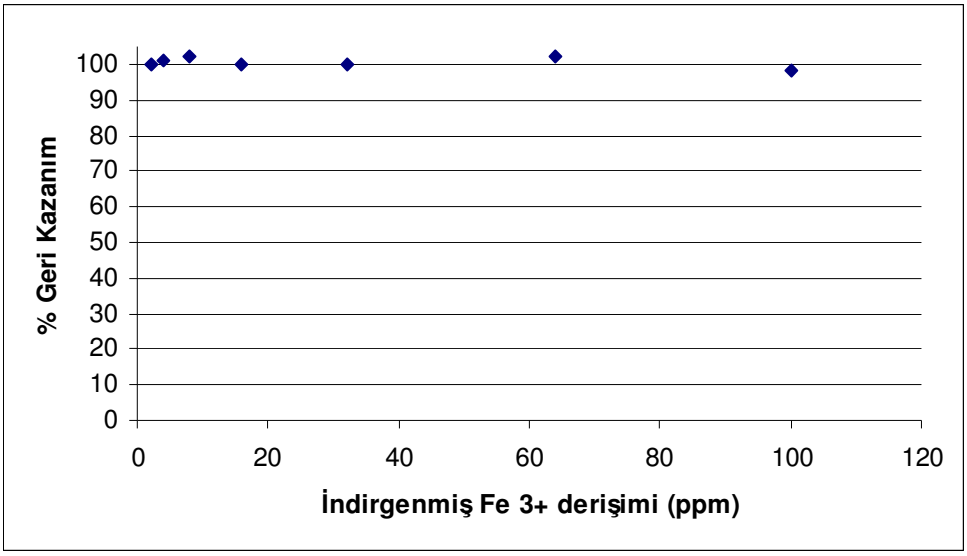
Ağır metal iyonlarının (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) analit sinyali üzerine etkisinin incelenmesi için değişik derişimlerdeki matriks iyonları analit içeren ortama ilave edilmiş ve örnek absorbansları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar % geri kazanım değerleri halinde tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1: Ağır metal iyonlarının V^{4+}'ün geri kazanma değerlerine etkisi

µg/mL	Cu	Fe	Ni	Co	Cd	Cr	Pb	Zn	Mn
1	99±2	115±8	98±1	100±0	104±4	95±0	101±1	99±0	101±1
2	101±3	144±4	99±0	101±1	105±2	97±2	99±1	99±1	101±1
4	100±2	195±12	100±2	100±2	104±1	100±5	99±0	96±2	102±1
6	100±0	---	99±2	99±2	103±1	97±3	99±1	98±1	101±2
8	101±1	---	97±3	100±1	105±2	97±2	98±0	100±2	100±2
10	99±1	---	100±1	99±1	103±2	98±2	99±2	100±2	101±1
20	98±2	---	99±0	99±1	103±2	100±3	104±3	101±2	101±2
40	99±2	---	100±0	101±1	103±2	100±6	100±2	101±0	102±1
100	102±3	---	98±1	98±0	102±0	111±2	97±0	100±2	102±2
200	101±2	---	88±2	99±0	102±1	118±3	97±0	101±1	100±3

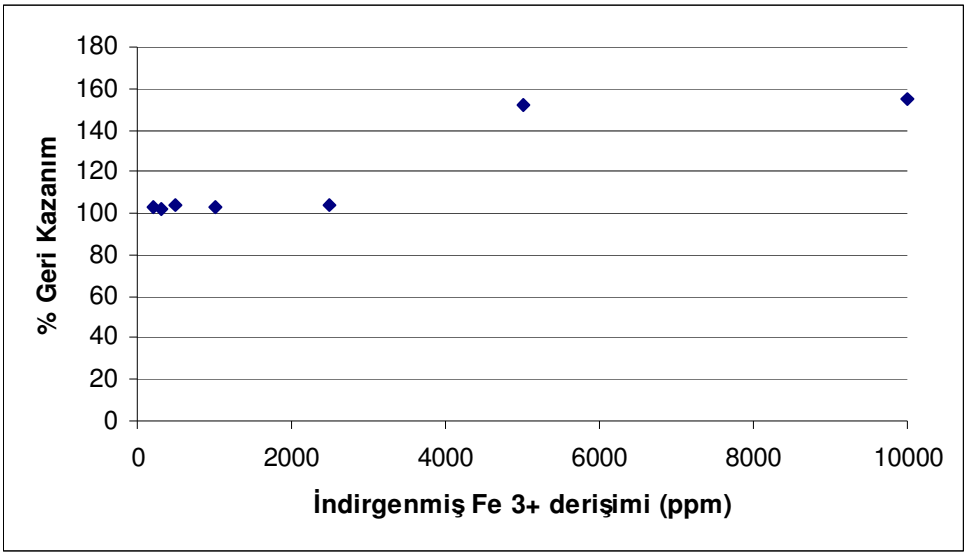
Yukarıdaki tablodan da anlaşılacağı gibi ağır metal iyonlarından Cu^{2+}, Co^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} analit sinyali üzerinde bozucu bir etki göstermemektedir. Cr^{3+} 100 ppm'den sonra girişim yaparak analitin geri kazanma değerini arttırdığı görülmektedir. Ni^{2+} ise 200 ppm'den sonra analit sinyaline negatif bir etki göstererek geri kazanma değerlerini düşürmektedir. Fe^{3+} ise 1 ppm'de dahi girişim yaparak sinyali arttırmakta ve geri kazanma değerlerinin %100'ün çok üstünde çıkmasını sağlamaktadır. Bunun için Fe^{3+} bulunan bir örnek ortamında V^{4+}'ün sağlıklı bir şekilde tayin edilebilmesi uygun bir maskeleyici yardımıyla Fe^{3+}'ün etkisinin giderilebilmesi olacaktır.

Bunun için öncelikli olarak çeşitli reaktifler denendi. Bunlardan potasyum siyanür, potasyum tiyosiyanür, soyum florür, amonyum florür, oksalik asit, sodyum potasyum tartarat, sitrik asit, EDTA, 8-hidroksikinolin ve dimetil gloksim pH 6'da demirin bozucu etkisini gideremedi. Yalnızca sodyum florür ve amonyum florür 50 ppm demiri maskeleyebildi. Diğer çalışılan reaktiflerle demir pH 6'da hidroksitleri halinde çöktü. Bunun için Fe^{3+} doygun askorbik asit çözeltisi ile indirgenerek Fe^{2+}'ye dönüştürüldü ve pH 6'da girişim yapıp yapmadığı incelendi. İlk önce 2 ppm ile 100 ppm Fe^{3+} eklenerek geri kazanım değerleri elde edildi. Elde edilen sonuçlar aşağıda grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.4. İndirgenmiş Fe^{3+} miktarının örnek sinyali üzerine etkisi

100 ppm Fe^{3+}'nin girişim yapmamasından dolayı 10000 ppm Fe^{3+} miktarına kadar tarama yapıldı. Elde edilen sonuçlar grafik halinde aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.5. İndirgenmiş Fe^{3+} miktarının örnek sinyali üzerine etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi 2500 ppm demir içeriği maskelenmektedir.

4.5. Yöntemin Sentetik Örnek Ortamlarına Uygulanması

Yöntemin analitik parametreleri tarandıktan sonra örnek ortamı olarak düşünülen toprak ortamı (15000 mg/L Fe^{3+}, 80 mg/L Ni^{2+}, 150 mg/L Cu^{2+}, 20 mg/L Co^{2+}, 400 mg/L Pb^{2+}, 400 mg/L Mn^{2+}, 20 mg/L Cd^{2+}, 400 mg/L Zn^{2+}, 100 mg/L Cr^{3+}, 15000 mg/L Ca^{2+} ve 20000 mg/L Na^{+}) ve baca gazı ortamı (2500 mg/L Fe^{3+}, 40 mg/L Ni^{2+}, 50 mg/L Cu^{2+}, 10 mg/L Co^{2}+, 100 mg/L Pb^{2+}, 100 mg/L Mn^{2+}, 10 mg/L Cd^{2+}, 100 mg/L Zn^{2+}, 25 mg/L Cr^{3+}, 5000 mg/L Ca^{2+} ve 20000 mg/L Na^{+}) hazırlanarak V(IV) derişimi 1 mg/L olacak şekilde V(IV) eklenerek okuma yapılmıştır.Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Sentetik örnek ortamında V(IV)'ün % geri kazanma değerleri (n=3).

Örnek	İlave edilen V (µg)	Bulunan V (µg)	% Geri Kazanma
Sentetik Toprak	5	5.2	104 ± 3
Sentetik Baca Gazı	15	15.1	101 ± 1

4.6. Geliştirilen Yöntemin Sertifikalı Standart Maddelere Uygulanması

V(IV) tayini için geliştirilen yöntem sertifikalı standart maddelerden TMDA 64, TMDA 70 (doğal göl suları) ve CWW-TM-D (yapay atık su)'ye uygulanmış ve sonuçlar aşağıda Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Vanadyumun Sertifikalı Referans Maddelerdeki % geri kazanma değerleri (n=3).

	Sertifikalı Değer (µg/L)	Bulunana Değer (µg/L)	%Geri Kazanma
TMDA-64	272 ± 3	274 ± 5	101 ± 2
TMDA-70	312 ± 3	300 ± 8	96 ± 3
CWW-TM-D	1000	1030 ± 40	103 ± 4

4.7. Geliştirilen Yöntemin Gerçek Örneklere Uygulanması

HPLC/FAAS sistemi ile vanadyum tayini için toprak örneği, baca tozu ve içme suyu örnekleri alınmış ve yöntem uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4 Vanadyumun çeşitli örneklerde HPLC/FAAS ile tayini ve % geri kazanma değerleri (n=3).

	Toprak Örneği		Baca Gazı Örneği		Çeşme Suyu	
Eklenen V (mg/L)	-	3.0	-	10	-	3
Bulunan V(mg/L)	0.2	3.1	5	14.9	GSA	3
% Geri Kazanma	-	97± 3	-	99 ± 2	-	100 ± 1

5. Sonuçların Tartışılması

Ayırma ve zenginleştirme yöntemlerinin temel amacı, ortamda çok düşük derişimde bulunan analiti tayin edilebilir düzeye getirme ve ölçüm esnasında zorluk çıkaran ve birçok dezavantaja sahip ortamın major bileşenlerinden analiti kurtarmaktır. Bu amaçla kullanılan değişik ayırma ve zenginleştirme yöntemleri vardır. Katı faz ekstraksiyonu bunlardan biridir.

Bu çalışmada çeşitli örneklerde bulunana V(IV) iyonlarının spektrofotometrik tayinleri gerçekleştirilmiş ve ardından geliştirilen yöntem HPLC/FAAS sistemine uygulanarak çalışma tamamlanmıştır.

İlk aşamada Vanadyum ile brenzkatechin arasındaki kompleksin hangi pH değerinde daha kararlı olduğunu anlamak için çeşitli pH değerlerinde tampon çözeltiler ile örnekler hazırlandı. Elde edilen kompleksler spektrofotometrede okunarak sonuçlar grafiğe geçirildi. Grafikten optimum pH değerinin 6 olduğu anlaşıldı.

Bundan sonra kompleks oluşum süresi tarandı. Elde edilen verilere göre kompleks 2 saatin üzerinde kararlılığını korumaktadır.

Optimum ligand miktarının tespit edilmesi için yapılan çalışmada ortama artan derişimde ligand eklenerek elde edilen absorbanslar kaydedilmiştir. Sonuçlara göre ortamda 0.25 M ligandın bulunması yeterli görülmüştür.

Oluşan kompleksin ortamdaki bileşenlerden ne düzeyde etkilendiğinin tespit edilmesi için yapılan çalışmada örnek ortamına çeşme suyu, toprak ve baca gazı matriksinde bulunan kimyasallar eklendi. Elde edilen verilerden Fe^{3+} haricindeki türlerin hiçbirinin girişim yapmadığı tespit edilmiştir. Demir girişimi ise ortama eklenen askorbik asit ile engellenmiştir.

Tüm bu optimizasyon çalışmalarından sonra yöntem sertifikalı referans maddelere ve gerçek örnek olarak çeşme suyu, toprak örneği ve baca gazı yıkama çözeltilerine uygulanmış ve kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1]. Erkrankungen durch vanadium oder seiner verbindungen BMA,Universitat Rostock-Medizinische fakultat Institut für arbeitsmedizin, v.14.6.1962.

[2]. http// www.arbeitsunfall.de/berufskrankheiten

[3]. Priyadarshini, U., Tandon, S. G., Spectrophotometric Determination of Vanadium(V) with N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine, Analytical Chemistry, 33, 3, 1961, 435-438.

[4]. Ekinci, E., Köklü, Ü., Determination of Vanadium, Manganese, Silver and Lead by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration on Silica-gel Modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane, Spectrochimica Acta Part B, 55, 2000, 1491-1495.

[5]. Hirayama, K., Kageyama, S., Unohara, N., Mutual Separation and Preconcentration of Vanadium(V) and Vanadium(IV) in Natural Waters with Chelating Functional Group Immobilized Silicagels Followed by Determination of Vanadium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Analyst, 117, 1992, 13-17.

[6]. Wuilloud, G. M. et al., Cloud Point Extraction of Vanadium in Parenteral Solutions Using a Nonionic Surfactant (PONPE 5.0) and Determination by Flow -Injection-Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Talanta, 58, 2002, 619-627.

[7]. Wuilloud, R. G. et al., Determination of Vanadium (V) in Drinking Water by Flow Injection and Pre-concentration in a Knotted Reactor by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Ultrasonic Nebulization, Spectrochim. Acta Part B, 55, 2000, 671-680.

[8]. Ahmed, M. J., Banoo, S. Spectrophotometric Method for Determination of Vanadium and Its Application to Industrial, Environmental, Biological and Soil Samples, Talanta, 48, 1999, 1085–1094.