

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

**VANADYUMUN ÇAY ÖRNEKLERİNDE GRAFİT FIRIN
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ (GFAAS)
YÖNTEMİ İLE TAYİNİ**

**Hazırlayan
Yakup YILMAZ**

**Danışman
Prof. Dr. Şenol KARTAL**

Yüksek Lisans Tezi

**Ağustos 2014
KAYSERİ**

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

**VANADYUMUN ÇAY ÖRNEKLERİNDE GRAFİT FIRIN
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ (GFAAS)
YÖNTEMİ İLE TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Yakup YILMAZ**

**Danışman
Prof. Dr. Şenol KARTAL**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2014-5207 kod ile desteklenmiştir.**

**Ağustos 2014
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: Yakup YILMAZ

İmza: 

YÖNERGEYE UYGUNLUK

‘Vanadyumun Çay Örneklerinde Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometri (GFAAS) Yöntemi İle Tayini’ adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Yakup YILMAZ



Danışman

Prof. Dr. Şenol KARTAL



Kimya Bölümü ABD Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Şenol KARTAL danışmanlığında **Yakup YILMAZ** tarafından hazırlanan “**Vanadyumun Çay Örneklerinde Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometri (GFAAS) Yöntemi İle Tayini**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

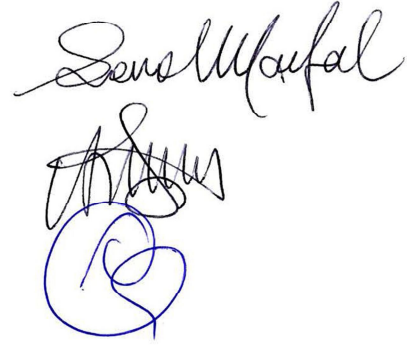
08/08 / 2014

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. Şenol KARTAL

Üye : Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN

Üye : Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 12/08/2014 tarih ve 2014/35-12 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Prof. Dr. Şenol KARTAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Doç. Dr. Şerife SAÇMACI'ya teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2014-5207) teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yakup YILMAZ

Kayseri, Ağustos 2014

VANADYUMUN ÇAY ÖRNEKLERİNDE GRAFİT FIRIN ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ (GFAAS) YÖNTEMİ İLE TAYİNİ

Yakup YILMAZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2014

Danışman: Prof. Dr. Şenol KARTAL

ÖZET

Yeni ve çevreci bir yöntem olan dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi, ultra eser miktardaki vanadyumun hızlı ve aynı anda zenginleştirilmesi ve ayrılması için geliştirildi. Analitlerin ekstraksiyonu için ligand olarak 8-hidroksi kinolin kullanıldı ve tayinler grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile yapıldı. Kloroform ve metanol sırasıyla ekstraksiyon ve dispersif çözücü olarak kullanıldı. Yöntemin optimizasyonu için geri kazanma verimi üzerine pH, ekstraksiyon çözücüsü miktarı, dispersif çözücü miktarı, ligand derişimi ve örnek hacmi gibi ekstraksiyonu ve kompleks oluşumunu etkileyen parametreler optimize edildi. Elde edilen optimum şartlar altında V^{5+} iyonunun 10 mL model çözeltisinden kantitatif geri kazanma gerçekleştirildi. Yöntemin gözlenebilme sınırı $0,015 \mu g L^{-1}$ ve zenginleştirme faktörü 160'tır. Yöntemin yüzde bağıl standart sapması (%RSD) %4,8 olarak bulundu. Yöntemin doğruluğu sertifikalı standart referans madde (INCT-TL-1) kullanılarak çalışıldı. Sonuç olarak çalışılan yöntem çay örneklerindeki V'un tayininde başarıyla uygulandı. Sonuçlar gösterdi ki geliştirilen yöntem çay örneklerinden V'un ayrılması, zenginleştirilmesi ve tayini için duyarlı, hızlı, basit ve güvenli bir yöntemdir.

Anahtar kelimeler: Vanadyum, Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu, 8-Hidroksi kinolin, Grafit Fırını Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi

**DETERMINATION OF VANADIUM IN TEA SAMPLES BY GRAPHITE
FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY**

Yakup YILMAZ

Erciyes University, Institute of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, August 2014

Supervisor: Prof.Dr. Şenol KARTAL

ABSTRACT

Dispersive liquid-liquid microextraction which is a new and environmentally friendly method, was developed for rapid and simultaneous separation/preconcentration of vanadium present at ultra trace level. 8-Hydroxyquinoline was used as ligand for the extraction of the analyte (V) and the determination was performed by graphite furnace atomic absorption spectrometer (GFAAS). Chloroform and methanol were used as extraction and dispersive solvents, respectively. For the optimization of the method some parameters such as pH, the volume of extraction and dispersive solvents, concentration of the ligand and volume of the sample, which affect the extraction efficiency, complex formation and the recovery, were optimized. With this optimized conditions obtained, the quantitative recovery of V^{5+} ions was performed from 10 mL of the model solution. The detection limit and preconcentration factor of the method were $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ and 160, respectively. The precision of the method as relative standard deviation (RSD%) was found to be 4,8%. The accuracy of the method was verified by using certified reference material (INCT-TL-1). Consequently, the developed method was applied successfully to the determination of V in tea samples. The results indicated that the developed method is sensitive, rapid, simple and reliable procedure for the separation, preconcentration and determination of vanadium from tea samples.

Keywords: Vanadium, Dispersive liquid-liquid microextraction, 8-Hydroxyquinoline, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

İÇİNDEKİLER

VANADYUMUN ÇAY ÖRNEKLERİNDE GRAFİT FIRIN ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRİ (GFAAS) YÖNTEMİ İLE TAYİNİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL ONAY.....	iv
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	6
1.2. Işın Kaynakları.....	7
1.2.1. Oyuk Katot Lambaları	7
1.2.2. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EBL)	9
1.2.3. Buhar Boşalım Lambaları (BBL)	10
1.3. Atomlaştırıcılar	10
1.3.1. Alevli Atomlaştırıcılar	11
1.3.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	13
1.4. Monokromatörler.....	17
1.4.1. Prizmalı Monokromatörler	17
1.5. Dedektörler	18

1.6. AAS’de Girişimler.....	18
1.6.1. Kimyasal Girişimler	18
1.6.2. İyonlaşma Girişimleri	19
1.6.3. Spektral Girişimler.....	19
1.6.4. Zemin Girişimi.....	20
1.7. Zemin Düzeltme Teknikleri	21
1.7.1. Sürekli Işık Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi.....	21
1.7.2. Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi.....	22
1.7.3. Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi	22
1.7.4. Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi	22
1.8. AAS’de Hat Genişlikleri.....	24
1.8.1. Doppler Etkisi	24
1.8.2. Basınç Etkisi.....	24
1.9. AAS’nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	25
1.9.1. Duyarlılık.....	25
1.9.2. Doğruluk.....	25
1.9.3. Kesinlik.....	25
1.9.4. Gözlenebilme Sınırı	25
1.9.5. Tayin Sınırı	25
1.9.6. Seçicilik.....	26
1.10. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini	26
1.10.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	26
1.10.2. Standart Ekleme Yöntemi	26
1.11. Alevli AAS’nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması.....	28

2. BÖLÜM

MİKRO EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

2.1. Mikro Ekstraksiyon	29
--------------------------------------	-----------

2.2. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyonu	31
2.3. DLLME'nin Prensipleri	31
2.4. GFAAS ile DLLME'nin Birleştirilmesi	35

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

3.1. Deneyde Kullanılan Aletler	36
3.1.1. Cihazlar	36
3.1.2. Mikropipet	36
3.1.3. Santrifüj	36
3.1.4. pH metre.....	36
3.1.5. Tüp.....	36
3.1.6. Süzgeç Kâğıdı.....	37
3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı.....	37
3.2.1. Bozucu Etki Taramasında Kullanılan Çözeltiler:	37
3.3. Grafit Fırın Programının Optimizasyonu	38
3.3.1. Kütleme Sıcaklığı.....	38
3.3.2. Atomlaşma Sıcaklığı.....	39
3.3.3. İndirgen Madde Taraması.....	40
3.3.4. Seyreltici Cinsi ve Derişimi.....	41
3.4. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) Yönteminin Optimizasyonu.....	42
3.4.1. pH Taraması	43
3.4.2. Pozitif Yüklü Yüzey Aktif Madde Cinsi ve Derişimi	44
3.4.3. Ligand Miktarı Taraması	46
3.4.4. Ekstraksiyon Çözücüsü ve Dispersif Çözücünün Hacminin Belirlenmesi.....	46
3.4.5. Santrifüj Hızı ve Süresinin Belirlenmesi	48
3.4.6. Örnek Hacmi Taraması	49

3.4.7. Matriks Taraması.....	50
3.4.8. Yöntemin Gözlenebilme Sınırı ve Bağlı Standart Sapması	52
3.4.9. Yöntemin Kalibrasyonu.....	53
3.4.10. Gerçek Örnek Analizi	53
3.5. Doğruluk Testi.....	55
3.5.1. Standart Referans Madde (SRM) Analizi.....	55
3.5.2. Eklemeli Çalışma	56
3.5.3. Standart Ekleme Yöntemi	57

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma-Sonuç ve Öneriler.....	59
--------------------------------------	----

KAYNAKLAR	61
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	64
---------------	----

KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
APDC	Amonyum Pirolidin Ditiyokarbamat
BBL	Buhar Boşalım Lambası
CPE	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu
DL	Tayin Sınırı
DLLME	Dispersif Sıvı - Sıvı Mikro Ekstraksiyon
EDL	Elektrotsuz Boşalım Lambaları
EDTA	Etilendiamintetraasetik Asit
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
GFAAS	Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
HCL	Oyuk Katot Lambası
HLLE	Homojen Sıvı - Sıvı Ekstraksiyonu
ICP-AES	İndüktif Eşleşmeli Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif Eşleşmeli Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmeli Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LPME	Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyon
MIBK	Metil İzobütil Keton
SDME	Tek Damla Mikro Ekstraksiyonu
SME	Çözücü Mikro Ekstraksiyonunu
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
SPME	Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu
STPF	Stabilized Temperature Platform Fırın
TS	Tayin Sınırı
ZF	Zenginleştirme Faktörü

ϵ	Molar Absorptivite Katsayısı
λ	Dalga Boyu

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Alev sıcaklıkları	12
Tablo 3.1. V analizi için belirlenen optimum grafit fırın programı	39
Tablo 3.2. İndirgen madde taraması	40
Tablo 3.3. Seyreltici türü taraması	42
Tablo 3.4. Yüzey aktif madde cinsi.....	45
Tablo 3.5. Matriks türü ve derişimine göre geri kazanma değerleri	51
Tablo 3.6. Deneyler sonunda elde edilen optimum parametreler.....	52
Tablo 3.7. Gerçek örnek analiz sonuçları.....	54
Tablo 3.8. Maskeleme için F ⁻ miktarı ve geri kazanımı	55
Tablo 3.9. INCT-TL-1 standart referans madde analizi sonuçları	56
Tablo 3.10. Gerçek örnekler üzerine eklemeli çalışma	56

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Temel ve uyarılmış düzeyler arası geçiş.....	5
Şekil 1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi blok diyagramı	6
Şekil 1.3 Oyuk katot lambası	8
Şekil 1.4. Elektrotsuz boşalım lambası (EBL).....	9
Şekil 1.5. Atomlaşma basamakları ve diğer işlemler.....	10
Şekil 1.6. Alevli AAS’de kullanılan sisleştirciler	11
Şekil 1.7. Ön karıştırılmalı atomlaştırıcılar	13
Şekil 1.8. Grafit fırın.....	15
Şekil 1.9. (a) Optik ağılı monokromatör, (b) Bunsen prizmalı monokromatör.....	17
Şekil 1.10. AAS’de görünen zemin girişimleri	20
Şekil 1.11. Sürekli ışık kaynağı kullanılarak yapılan zemin düzeltme yöntemi.....	21
Şekil 1.12. Zeeman yöntemi kullanılarak yapılan zemin düzeltme yöntemi	23
Şekil 1.13. Standart ekleme yöntemi	27
Şekil 2.1. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi.....	32
Şekil 3.1. Kütleme sıcaklığı taraması ($n = 3$)	38
Şekil 3.2. Atomlaşma sıcaklığının taraması ($n = 3$).....	39
Şekil 3.3. EDTA’nın derişim taraması ($n = 3$).....	41
Şekil 3.4. EDTA’nın miktar taraması ($n = 3$)	41
Şekil 3.5. Seyreltici derişimi taraması ($n = 3$)	42
Şekil 3.6. pH taraması ($n = 3$)	44
Şekil 3.7. Yüzey aktif madde taraması ($n = 3$)	45
Şekil 3.8. Ligand miktarı taraması ($n = 3$).....	46
Şekil 3.9. Metanol miktarının taranması ($n=3$).....	47
Şekil 3.10. Kloroform miktarının taranması ($n=3$)	47
Şekil 3.11. Santrifüj hızı taraması ($n = 3$).....	48
Şekil 3.12. Santrifüj süresi taraması ($n = 3$)	49

Şekil 3.13. Hacim taraması ($n = 3$)	50
Şekil 3.14. Yöntemin kalibrasyon grafiği ($n = 2$)	53
Şekil 3.15. Standart ekleme yöntemi grafiği	57

GİRİŞ

Bu çalışmada, vanadyumun grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometri (GFAAS) yöntemi kullanılarak çeşitli gıda ve çevre örneklerinde tayini amaçlanmıştır. Bu amaçla çeşitli gıda veya çevresel örnekler öncelikle analize hazırlandı ve dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) ayırma- zenginleştirme prosedürü uygulanarak GFAAS ile tayinleri gerçekleştirildi.

Çalışmanın hedefleri aşağıda sıralandığı gibi özetlenebilir:

a) Bu çalışma ile gıda ve çevre örneklerinde vanadyum elementinin grafit fırınlı AAS ile tayini amaçlanmıştır. Vanadyumun direkt tayini mümkün olmadığı zaman, yani çalışılan gerçek örneklerdeki derişimi tayin edilemeyecek kadar düşük olduğundan, uygun olan bir ayırma-zenginleştirme yöntemine başvuruldu. Bu ayırma-zenginleştirme yöntemi, dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) olarak seçildi. Bu yöntem son yıllarda analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılan bir zenginleştirme tekniğidir.

b) MIBK, DIBK, CCl₄, CHCl₃, ksilen vs. gibi değişik organik ve inorganik çözücüler ve çeşitli ligandlar kullanılarak vanadyumun gerek direkt ve gerekse zenginleştirme sonrası GFAAS ile tayinine yönelik iyileştirme çalışmaları yapılmıştır. Sonra gerçek örneklerde vanadyumun tayinine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

c) Sonuçta yöntem veya geliştirilecek olan yöntem istatistiksel olarak, doğruluk, tekrarlanabilirlik, gözlenebilme sınırı değerleri gibi analitik parametreler açısından değerlendirilmiştir. Bu bulgular yöntemin, gerçek örneklere uygulanabilirliği konusunda bilgiler vermiştir.

Vanadyumun Özellikleri ve Tayininin Önemi

Doğal vanadyum iki izotoptan oluşur, V-50 ve V-51, 6×10^{15} yıl yarı-ömrü olan birincisi hafif radyoaktiftir. Çok sayıdaki kompleks iyon ve koordinasyon bileşiklerinde vanadyum en dış elektronik konfigürasyonu -1, 0, +1, +2, +3, +4 ve +5 yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Suda üç yükseltgenme basamağı (+3, +4, +5) kararlı olabilir. Bu üç yükseltgenme basamağı biyolojik öneme sahip yegane formlarıdır. +3 yükseltgenme basamağı yalnızca bir grup deniz canlısında bulunurken, canlılarda +4 ve +5 en önemli yükseltgenme basamaklarıdır. Sulu çözeltilerde vanadyum, vanadatlar olarak bilinen farklı okso-iyonlarında +5 yükseltgenme basamağındadır. Çözeltilerde vanadat türlerinin gerçek yapısı pH ve derişime bağlıdır. Aynı zamanda, türler arasındaki denge yavaşça oluştuğundan, çözeltinin günlerce beklemesine müsaade edilmeden mevcut gerçek türler tayin edilemez. +4 basamağındaki vanadyum kimyası VO^{2+} iyonu çevresinde yoğunlaşır. Bu tür artan çözelti pH'sı ile birçok hidroliz reaksiyonu verir. Düşük pH'larda (<5.0), VO^{2+} ve $VOOH^+$ baskın iken, daha bazik pH'larda (>5.0) birçok form üstün gelir. Bazik bir ortamda, bu iyonik türler uygun şelat yapıcıların varlığında havanın yükseltgemesine de maruz kalırlar. Vanadyum hem +4 hem de +5 yükseltgenme basamaklarında keton, aldehit, katekol, amino bileşikleri ve fenoller gibi organik ve inorganik ligandlarla kararlı şelatlar oluşturmada dikkate değer bir eğilime sahiptir. Şelat oluşumu yükseltgenme basamağını +5'den +4'e değiştirebilir. Vanadyum doğal bir elementtir. Genellikle kristal halinde bulunan beyaz-gri bir metaldir. Özel bir kokusu yoktur. Çevrede genellikle oksijen, sodyum, kükürt ve klor bileşikleri halindedir. Atık alanlarında sıkça bulunan vanadyum bileşikleri iyi bilinmemektedir. Vanadyum oksit endüstride çoğunlukla çelik üretiminde kullanılmaktadır. Vanadyum oksit sarı-turuncu bir toz, koyu gri tabakalar veya sarı kristaller halinde bulunabilir. Çok daha az miktarlarda lastik, plastik, seramik ve bazı kimyasalların üretiminde kullanılır. Vanadyum karmaşık sulu jeokimyası olan bir geçiş elementidir. Vanadyum geçiş metallerinin birinci serisinin parlak beyaz bir metalik elementidir. Vanadyum, çoğu canlılarda tayin edilebilen derişimlerde olmak üzere, biyosferde her yerde bulunur. Fosil yakıtların yakılmasından dolayı, insan kaynaklı vanadyum emisyonlarındaki artış şimdi; kıtalararsı tozlar, deniz aerosolleri ve volkanik aktiviteler gibi doğal emisyonlara eşittir. Vanadyum çoğu zaman filizlerinde uranyumla

birlikte bulunur. Vanadyum üretiminin yaklaşık %80'i ferrovanadyum veya çelik katkısı olarak kullanılır[1].

Vanadyum birçok petrol ürününde bulunur. Vanadyum fuel-oil ve kömürlerde doğal olarak bulunur. Aynı zamanda petrol rafinasyonunun bir yan ürünüdür. Vanadyumun petrol kokundan ekstraksiyonu, elementin gelecekte muhtemel bir kaynağıdır [9].

Her ne kadar toksisiteleri değişken olsa da, vanadyum ve bileşikleri toksiktir. Toksisite değeriyle bağlıdır; artan değerlik ile artar, vanadyum(V) en toksik olandır. Ayrıca, hem kation hem de anyon olarak toksiktir. Çevrede küçük miktarlardaki vanadyum bitkiler için uyarıcıdır, fakat büyük miktarlarda toksiktir. En zararlı 14 ağır metalden biri olarak dikkate alınır. Vanadyumun toksisitesinin monoamin oksidaz, ATPaz, tirozinaz, kolin esteraz ve kolesterol sentetaz gibi enzim sistemlerini inhibe etme yeteneğine bağlı olduğu varsayılır. Vanadat (V^{5+}) birkaç Na-K ATPazın inhibitörü olarak bilinirken, bu enzimler büyük ölçüde vanadyumun indirgenmiş formundan (V^{4+}) etkilenmez. O nedenle, vanadyumun +5 formlarının +4 formlarına indirgenmesi vanadyumun canlı sistemler üzerindeki etkisini azaltmanın etkili bir aracı olarak görünmektedir. Araştırmalar vanadyumun +4 ve +5 iyonlarının bitki tarafından alınması ve taşınması arasında bir benzerlik olduğunu göstermiştir. Bu sonuç vanadyumun tüm bitkiler tarafından kökleri yoluyla alınması esnasında biyotransformasyona uğradığı hipotezini desteklemektedir. Her ne kadar indirgenmenin derecesi açık değilse de, bu proses genellikle vanadyumun +5'den +4'e indirgenmesini içermektedir. Hatta pH 7'de hücre duvarlarında ketonlar, aldehitler, vs. gibi şelat yapıcı reaktiflerin varlığı kök dokuları tarafından vanadyumun indirgenmeye hazır olma ihtimalini gösterebilir. Oluşan +4 kompleksleri son derece kararlı olabilir, bu yüzden fizyolojik olarak bulunmayan vanadyum için her hangi serbest hacmi mümkün kılar. Bu yüzden, canlıların genel organik bileşenleri ile vanadyumun etkileşmesi, halihazırda vanadatların bozucu potansiyelini kontrol eder görünmektedir. Her ne kadar vanadyum +5'in +4'e indirgenmesi kök dokularında vanadyumun immobilizasyonuna neden olduğunu var saysa da, bu dokularda vanadyumun +5 halinde de bulunması ihtimalini engellemez. Membran sisteminde Na-K ATPazların her yerde bulunabileceğini ve +5 halindeki vanadyumun (vanadat) Na-K ATPazları inhibe etme yeteneğini dikkate alırsak, tüm canlı sistemler üzerinde vanadatin etkileri felakete yol açabilir. İnsan kaynaklı

atmosferik vanadyum derişimindeki göze çarpan artışa bakarak, canlı sistemlerde vanadat iyonlarına serbestçe ulaşmaya müsaade eden şartlar oluşturulabilir [9].

Sağlıa Zararları

Çalışma ortamlarında ana maruz kalma yolu solunumdur. Gıda ve hava yoluyla genel nüfusun maruziyeti düşüktür. Vanadyum dumanları son derece toksiktir. Vanadyumun insanlarda toksik etkisi büyük ölçüde solunum yolları (bronşitler ve diğer hastalıklar) ile ilgilidir; yeşilimsi-siyahımsı bir dil endüstriyel olarak vanadyum pentaoksit tozlarına maruz kalmanın bir işaretidir. Vanadyum toksisitesinin derecesi büyük ölçüde vanadyumun aerosollerinin biyolojik ortamlarda çözünürlüğüne ve dağılmasına bağlıdır [1].

Biyolojik İhtiyaç

Vanadyum bazı yosun türleri için esas element olarak bilinse de, yüksek bitkiler ve canlıların metabolizmasında vanadyumun rolü üzerine çok tartışma vardır. Her ne kadar Na-K ATPazların inhibasyonunda vanadyumun rolü üzerindeki son bulgular meydan okusa da, vanadyumun hayvanlar ve insanlarda esas element olduğuna dair yalnızca ikinci dereceden kanıt vardır [1].

Ön bilgiler vanadyumun memeliler, kuşlar ve balıklar için biyolojik-birikme veya biyolojik-derişim potansiyelinin yavaş veya sınırlı olduğunu göstermektedir. Bu özellik yumuşakçalar, kabuklular ve düşük dereceli hayvanlar için çok yüksek iken, yüksek bitkiler, yosunlar, likenler ve algler için orta derecededir [2].

Vanadyum petrol ve yağlar için doğal bir affiniteye sahiptir. Vanadyum toprakta bulunur ve hava kirliliğinin bir sonucu olarak sularda birikir. Hava geçişi için en muhtemel yol fuel-oil yakılmasıdır. Bitkiler vanadyumu toprak, yeraltı suları, yüzey suları ve hava kirliliğinde alır. Hayvanlar vanadyumu kirlenmiş hava, kirlenmiş sular ve kirlenmiş gıdalar yoluyla alır [9].

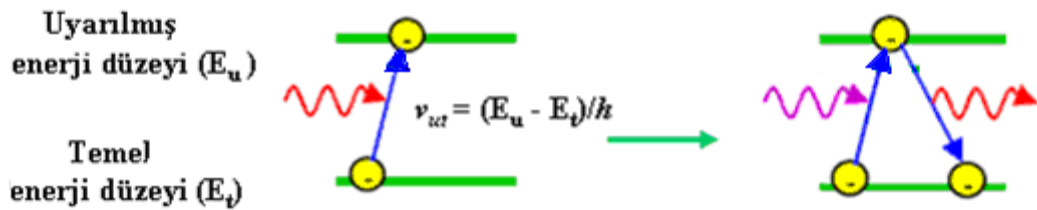
1. BÖLÜM

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir.

Son yıllarda atomik spektroskopi alanında ICP, lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS kullanımı popülerdir. Alevli teknikler ucuz, pratik ve kullanımı kolay olduğundan analitik uygulamalarda daha çok tercih edilmektedir.

Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları başka bir maddeninkinden farklı olduğundan, her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır. Absorbe edilen ışık miktarı ölçülerek, örnekte bulunan elementin konsantrasyonu tayin edilir.



Şekil 1.1. Temel ve uyarılmış düzeyler arası geçiş

Temel düzey ile uyarılmış düzey arasındaki geçişe “rezonans geçişi” denir. Rezonans hattı, temel seviye ile bir üst uyarılmış enerji seviyesi arasındaki en az enerji gerektiren geçişe karşılık gelen hattır. AAS’de genellikle kullanılan spektral hatlar rezonans hatlarıdır. Rezonans hattının tercih edilmesinin başlıca sebepleri, atoma ait en şiddetli

ve en keskin hat olması ve maksimum absorpsiyon göstermesidir. Temel hal ile uyarılmış hal arasındaki enerji farkı arttıkça elementin absorptivitesi artar. Işığı absorblayan atomlar, temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır

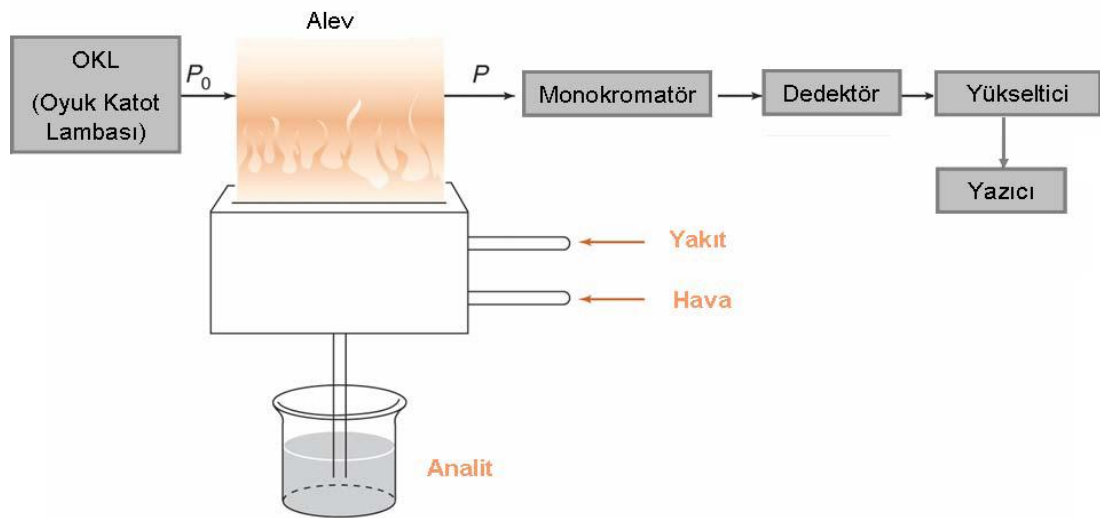
1.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometri, hem eser hem de yüksek derişimlerdeki metalik elementlerin tayini için yaygın olarak kullanılan evrensel bir analitik metottur. Bu metodun uygulandığı analitik cihazlara atomik absorpsiyon spektrometresi denir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ışık kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur.

AAS olayları iki ana prosese ayrılır:

1. Örnekten serbest atomların oluşturulması,
2. Dış kaynaktan gelen ışının oluşturulan serbest atomlar tarafından absorbe edilmesidir.

Atomik absorpsiyon spektrometrelerinin en önemli kısımları; analite özgü dalga boyunda ışık yayan bir ışık kaynağı (OKL), örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi blok diyagramı

AAS yönteminde ilk olarak, atomlaştırıcı ile örneğe ait serbest atomlar oluşturulur. Daha sonra oluşturulan bu serbest atomlar üzerine ışık kaynağından ışık gönderilerek, ışık kaynağından gelen ışının bu atomlar tarafından absorplanması sağlanır. Alevde, örneğin atomlaştırılabilmesi için ilk olarak örnek çözeltisinin aleve püskürtülmesi gerekir. Sıvı örnek, sisleştirci vasıtasıyla yüksek basınçlı bir gazla karıştırılıp ince damlacıklar şeklinde sise dönüştürüldükten sonra, aerosoller şeklinde aleve püskürtülür. Örnek, yakıt ile birlikte aerosoller halinde aleve girdikten sonra, çözücüsü buharlaştırılır. Çözücüsü uçurulduktan sonra geriye kalan katı madde buharlaştırılır ve atomlarına dönüştürülür.

Sistem üç bileşenden oluşmaktadır :

- a) Sıvıyı çok küçük damlacıklarına dönüştüren sisleştirci,
- b) Büyük damlacıkları sistemden uzaklaştıran ve sadece küçük damlacıkların aleve gitmesine izin veren aerosol modifiyeri,
- c) Analizlenecek maddeyi serbest atomlara dönüştüren atomlaştırıcılar.

1.2. Işın Kaynakları

Atomik absorpsiyon çizgilerinin doğal kalınlıkları 10^{-5} nm kadardır. Bazen bu genişlik, doppler ve basınç genişlemesi gibi faktörlerle genişleyebilir. Doppler genişlemesi, dedektöre yaklaşan ve dedektörden uzaklaşan atomların oluşturduğu ışımların, dedektör tarafından farklı frekanslarda algılanması sonucu ortaya çıkar. Basınç genişlemesi (Lorentz) ise, atomların birbirleriyle çarpışmaları sonucunda enerji düzeyleri arasında farklılıkların olması sonucu ortaya çıkar. Her iki olayda sıcaklık arttıkça artar ve hattın genişlemesine neden olur.

AAS’de dar hatlı ışın kaynakları kullanılmaktadır. Işın kaynakları olarak oyuk katot lambası (OKL), elektrotsuz boşalım lambaları (EBL) ve buhar boşalım lambalarıdır. En yaygın kullanılanı ise OKL lambalarıdır.

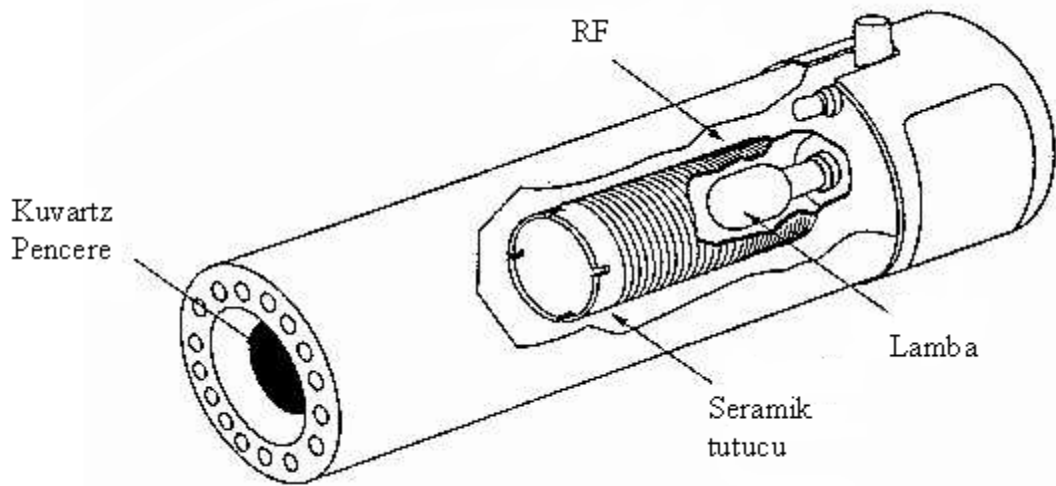
1.2.1. Oyuk Katot Lambaları

Oyuk katot lambaları, düşük basınçta neon ya da argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz edilecek metalden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Lambanın gövde kısmı pyreks, pencere kısmı kuartzdır. Lamba 30 mA akım (dc) ve 400 V

Bu lambalar daha çok As, Se ve Sb gibi uçucu ve küçük dalga boylarında absorbsiyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir.

1.2.2. Elektrotsuz Boşalım Lambası (EBL)

Elektrotsuz boşalım lambaları (EDL), atomik çizgi spektrumları için yararlı kaynaklardır ve oyuk katot lambalarından onlarca hatta yüzlerce kat daha büyük ısı şiddetleri oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ısının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar, uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar, spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambaları 15 veya daha fazla element (antimon, arsenik, bizmut, kadmiyum, sezyum, germanyum, kursun, civa, fosfor, potasyum, rubidyum, selenyum, tellür, kalay, çinko vs.) için ticari olarak mevcuttur. Performansları oyuk katot lambalarındaki kadar iyi değildir. EBL lambalarının ışın şiddetleri OKL lambalarına göre 50-100 kat daha fazla olsa da, OKL lambaları kadar kararlı ve güvenilir değildir.



Şekil 1.4. Elektrotsuz boşalım lambası (EBL)

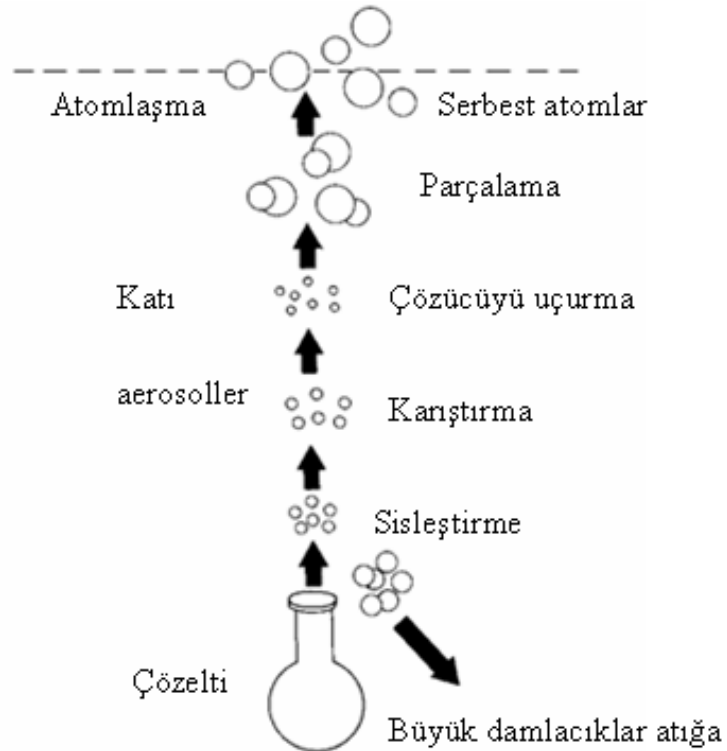
1.2.3. Buhar Boşalım Lambaları (BBL)

Buhar boşalım lambaları (BBL), lamba içinde buhar halinde bulunan analiz elementinden akım geçirilmesi ile emisyon yaparlar. Hg, Tl, Zn ve Cd gibi çok uçucu metaller buhar boşalım lambaları kullanılarak tayin edilebilirler. Uyarma, lambaya uygulanan elektrik akımı ile sağlanır. Uygulanan akım OKL lambasına uygulanandan fazladır. Bu tür lambalarda self absorbsiyon yüksektir. Bunu önlemek için uygulanan akım düşürülürse de, bu defa da lambanın kararlılığı bozulur. OKL lambalarının geliştirilmesi ile bu tür lambaların kullanımı önemini kaybetmiştir.

1.3. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

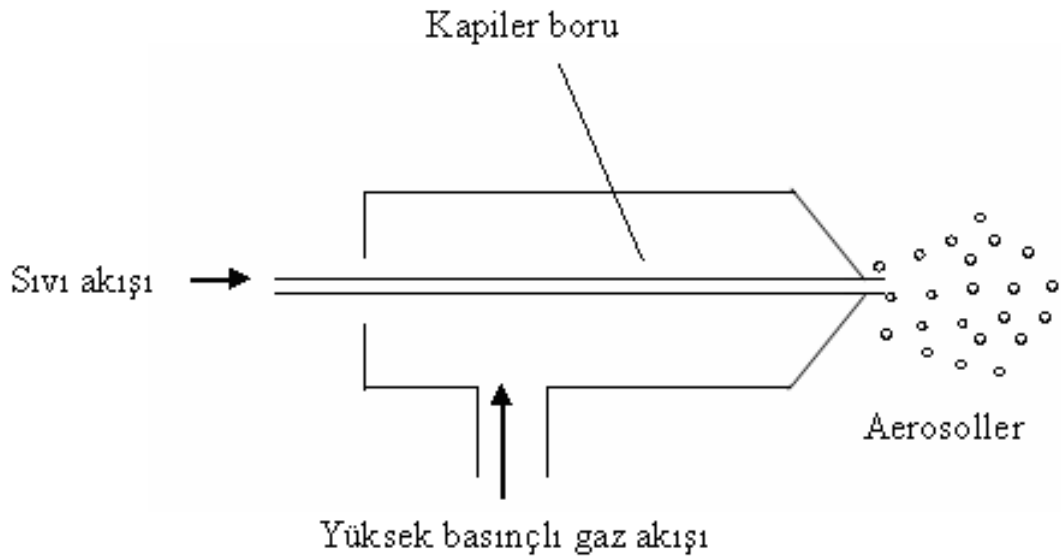
Sisteme çözelti halinde verilen örneğin atomik buhar haline dönüşüncüye kadar gerçekleşen işlemler Şekil 1.5’de verilmiştir.



Şekil 1.5. Atomlaşma basamakları ve diğer işlemler

Örnek çözeltisi, oksitleyici bir gaz ile beraber basınçlı bir şekilde sisleştiricilerden geçirilerek sisleştirilir. Püskürtücüden elde edilen aerosol damlacıklarının çapı küçük olanlar alevle gönderilirken, büyük olanlar atık şeklinde dışarı atılır. Şekil 1.6'da sisleştiricinin şekli görülmektedir.

Atomlaştırma, aerosol içindeki analiz olacak maddenin temel haldeki serbest atomlarına dönüştürülmesi işlemidir. Örneğin atomlaştırılması için alevli ve alevsiz atomlaştırıcılar kullanılmaktadır.



Şekil 1.6. Alevli AAS’de kullanılan sisleştiriciler

1.3.1. Alevli Atomlaştırıcılar

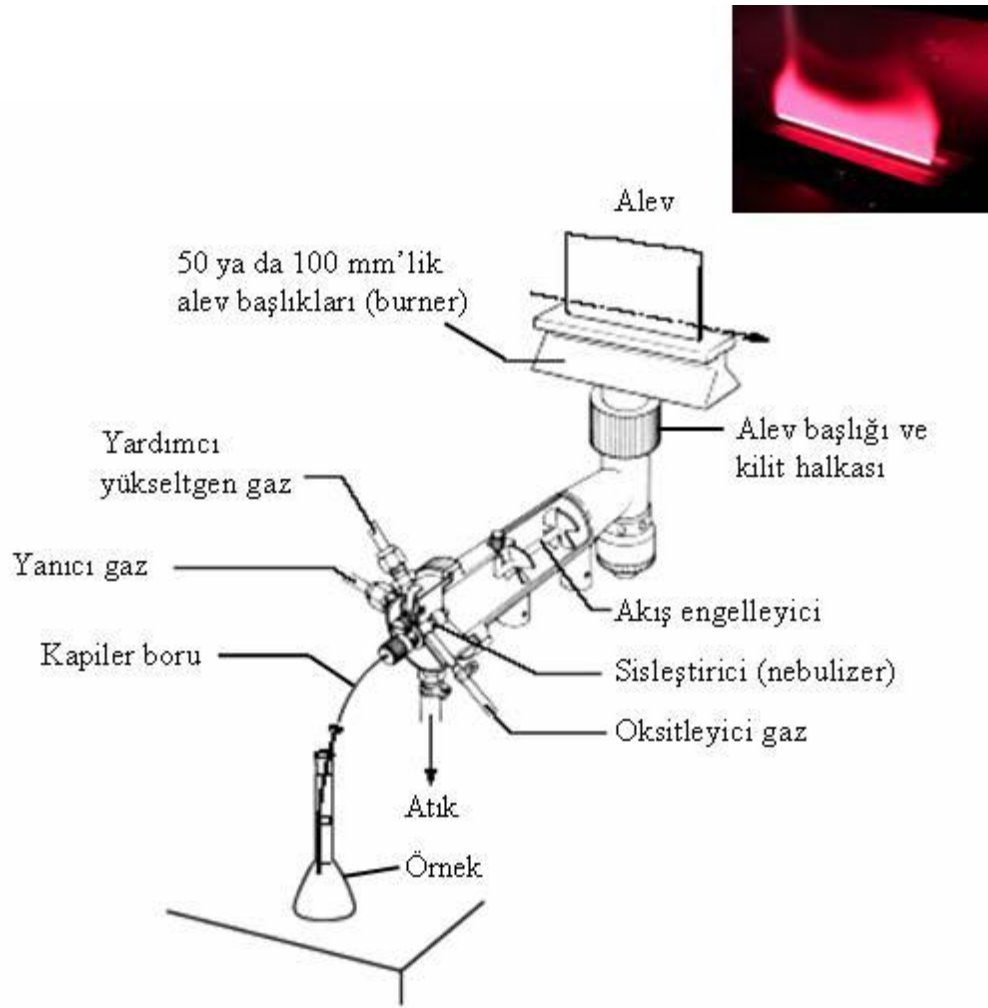
Alev içine püskürtülen örnek çözeltisinin önce çözücüsü buharlaştırılır ve geriye kalan katının gaz halinde atomlarına ayrılarak atomlaşması sağlanır. Bu atomlar AAS’de absorpsiyon yapan türlerdir. Alev sıcaklığı AAS’de önemlidir. Tam istenen sıcaklık yanıcı/yakıcı gaz oranına bağlıdır. Alevde atomlaşma verimi bu orana bağlı olarak değişir. Tablo 1.1’de yaygın olarak kullanılan bazı yanıcı ve yakıcı gaz tipleri ve maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde alevin oluşturulması için kullanılan yakıcılar ön karıştırmalı ve ön karıştırmasız olmak üzere iki türdür. Yaygın olarak kullanılanı ise ön karıştırmalı atomlaştırıcılarıdır. Ön karıştırmalı atomlaştırıcılar Şekil 1.7’de görüldüğü gibidir.

Tablo 1.1. Alev sıcaklıkları

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Sıcaklık (°C)
Asetilen	Hava	2400
Asetilen	Diazotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3140
Hidrojen	Hava	2045
Hidrojen	Diazotoksit	2690
Hidrojen	Oksijen	2660
Propan	Hava	1925
Doğal Gaz	Hava	1800

Her elementin atomlaşması için gerekli olan yanıcı ve yakıcı gaz türleri farklıdır. Alevli AAS’de bu gaz oranı ayarlanarak, temel düzeyde bulunabilecek serbest atomların sayısı yükseltilerek, emisyon ya da iyonlaşma gibi bozucu etkiler minimuma indirilebilir. AAS’de en yaygın olarak kullanılan alev hava/asetilen alevidir. Sağlanan sıcaklık birçok elementin atomlaşması için yeterlidir. Ancak alüminyum, bor, baryum, molibden, skandiyum, berilyum, silisyum, talyum, vanadyum, zirkonyum, lantanid ve aktinidler gibi alevde çok kararlı ve parçalanması güç oksitlerine dönüşen elementlerin atomlaşması için, hava/asetilen yerine daha yüksek sıcaklık sağlayan azotprotoksit/asetilen alevi kullanılır. Bu yanıcı-yakıcı gaz karışımları tayin edilecek elemente bağlı olarak belirlenir ve 50 ya da 100 mm uzunluğundaki burner (alev başlığı)’a gönderilerek, elementlerin gaz halindeki atomlarına dönüştürülmesi sağlanır.



Şekil 1.7. Ön karıştırmalı atomlaştırıcılar

1.3.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırınıdır. Grafit yüksek saflıktadır. Bu tip atomlaştırıcılar grafit fırınlı AAS olarak adlandırılır. Örnek 10– 50 µl arasında olarak mikropipet yardımı ile veya otomatik örnekleyici ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir.

Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Grafit tüp içinde bulunan platform grafitten yapılmıştır ve örnek giriş deliğinin altına yerleştirilir. Örnek de bu platform üzerine enjekte edilir. Örneğin buharlaştırılması sırasında tüp sıcaklığı hızla yükseldiğinde, atomlaşma doğrudan tüp duvarında değil, platform üzerinde olacağı için

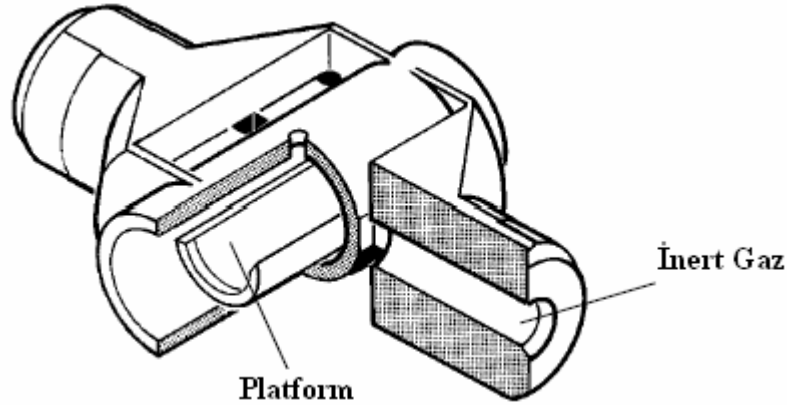
atomlaşma gecikir. Sonuç olarak atomlaşma sıcaklığın hızlı değişmediği bir çevre içinde olur ve tekrarlanabilir pikler elde edilir.

Grafit fırınlı atomlaştırıcılar ilk kez 1970 yılında piyasa çıkmıştır. Massman tipi olarak bilinen grafit fırın türlerinde örnek elektriksel olarak ısıtılan küçük, iki ucu açık bir grafit tüpte atomlaştırılır. Massman fırınlarında atomlaşma tam olarak uygun koşullarda gerçekleşmemektedir. Örnek başlangıçta tüpün soğuk duvarlarına enjekte edilmekte ve daha sonra hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Analit atomları termal denge halindeki bir ortamda olmadığından gaz fazında özellikle matriks parçalanma ürünleri ile çeşitli birleşme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu tür fırınlarda oluşan atomların %60'nın tüpün daha soğuk olan uç kısımlarına difüze olduğu ve buralarda yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Ayrıca tüpün orta ve uç kısımları arasında 800 °C ile 2500 °C arasında değişen sıcaklıklar ölçülmüştür.

Bu problemleri ortadan kaldırmak için L'vov ve arkadaşları örneğin direkt olarak grafit tüpün duvarlarına verilmesi yerine, tüpün içersine yerleştirilen bir platforma verilmesini önerdiler.

Grafit tüp atomlaşma basamağında hızlı bir şekilde ısıtıldığında önce tüp yüzeyi ohmik dirençle daha sonra yüzeyle temasta olan gaz fazı iletim ve konveksiyonla ve en son olarak platform yüksek sıcaklıkta ısıya yapan fırın duvarından yayılan radyasyonla ısınır. Bu durumda çok daha yavaş ısınan platform sıcaklığı tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklıklarının gerisinde kalır. Sonuç olarak örneğin platform üzerinden atomlaşması tüp yüzeyi ve gaz fazı sıcaklığını analit atomlaşma kararlı sıcaklığa gelene kadar geciktirilmiş olur. Örnek daha yüksek ve kararlı bir ortam içine atomlaştığından gaz fazı birleşme girişimlerinde azalma görülür.

Slavin ve arkadaşları L'vov platformun tek başına yeterli olmadığını belirterek Stabilized Temperature Platform Fırın (STPF) tekniğini geliştirdiler. Bu teknik atomlaşma basamağında hızlı ısıtma ve gaz akısının kesilmesi, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlendirme, pirolitik (kaplı) grafit platform ve tüp ve Zeeman etkili zemin düzeltme kullanımını içermektedir.



Şekil 1.8. Grafit fırın

Sıcaklık programı 4 basamaklıdır.

1. Kurutma: Bu basamakta çözücünün kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar fırın yavaşça ısıtılarak çözücü uzaklaştırılır. Sulu çözeltiler için (yaklaşık 30 s) 100-130 °C'ye kadar ısıtma yapılır. Sıçramaları önlemek için kurutma basamağında sıcaklık yeterince düşük olmalıdır.

2. Kül etme (piroliz): Piroliz basamağı analiz edilen maddenin buharlaştırılmadan uçucu matrikslerin uzaklaştırıldığı basamak olup örnek içindeki bütün uçucu bileşenleri uzaklaştırmaya yetecek kadar uzun olmalıdır. Tipik olarak bu basamaktaki sıcaklık 350-1500 °C arasında değişir. Ön atomlaşma basamağında organik ve uçucu inorganik bileşikler uzaklaşır ve örnekteki matriks bileşenleri parçalanır.

3. Atomlaşma: Bu basamakta ise sıcaklık tayin elementinin gaz atomlarının olduğu noktaya kadar yükseltilir. Genellikle bu sıcaklık (yaklaşık 5 s) 1800-3000 °C arasındadır. Tayin elementinin absorpsiyonu atomlaşma basamağı sürecince ölçülür. Bu basamakta genellikle atomlaştırıcıdan geçen gaz akısı kesilir veya bazı durumlarda azaltılır. Atomlaştırıcıdan, atomlar absorpsiyon sinyali oluşturarak hızlıca spesifik ısın yolunun dışına atılırlar. Bu sinyal çoğunlukla sivri bir pik şeklinde gözlenir. Çalışma eğrisini hazırlamak için hem pik alanı hem de pik yüksekliği kullanılabilir.

4. Temizleme: Tüp yüksek sıcaklıklara ısıtılarak kalıcı veya az uçucu matriksler ortamdan uzaklaştırılır. Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 50-100 °C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık aleve göre bir çok üstünlük sunarlar.

Bunlar;

1. Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır (5-50 µL).
2. Aleve de sisletmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
3. Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilme sınırı değerleri elde edilir.
4. Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
5. Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri aleve göre genellikle daha üstündür.
6. Duyarlılık daha fazladır.
7. Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.

Matriks Düzenleyici: Matriks düzenleyiciler genellikle grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde birçok elementin tayininde kullanılır. Örnek çözeltisiyle birlikte veya daha önce fırına enjekte edilir. Matriks düzenleyicinin görevleri kütleme sırasında matriks bileşenlerini uçucu hale getirmek, atomlaşma sırasında analit atomlarının düzgün bir şekilde atomlaşmasını sağlamaktır. Genellikle Pd, Rh, W, Ir, gibi atomlaşması zor olan elementlerin yanı sıra $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ gibi bileşiklerin yüksek konsantrasyondaki çözeltileri kullanılır. Son yıllarda grafit fırın içindeki platformun matriks düzenleyici ile işleme tabi tutulup kaplandıktan sonra matriks düzenleyici çözeltisinin kullanılmadığı çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

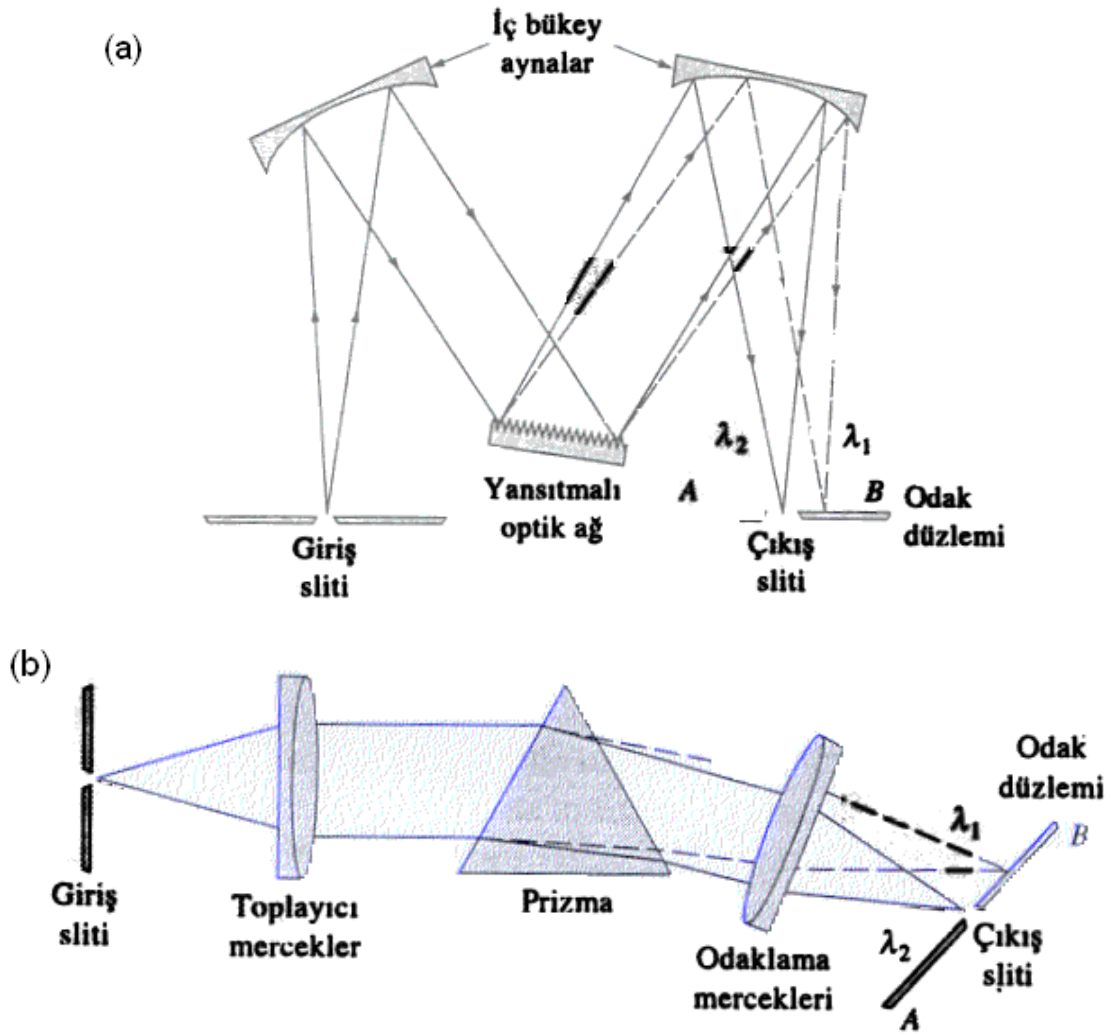
Grafit fırınlar üretilirken normal grafit yerine pirolitik kaplı grafitten üretilir. Pirolitik kaplama grafit yüzeyine tekrar grafitin kat kat kaplanması işlemidir; ki bu işlem grafitin gözenek miktarını azaltır. Pirolitik kaplama olmadığı takdirde analit atomları bu gözeneklere hapsolarak atomlaşma verimi azalır. Pirolitik tabakanın üzerine yapılan metal kaplama yüzeyle dayanıklı bir karbür tabakası oluşturularak analit atomlarının grafit yüzeyle karbür oluşturup atomlaşma verimini azaltmasını engeller. Tezin bu kısmında çift matriks düzenleyici kullanılmıştır (Pd ve EDTA).

1.4. Monokromatörler

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercek, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS’de monokromatör olarak prizmalar veya grating kullanılır. Fakat en çok prizmalı monokromatörler kullanılır.

1.4.1. Prizmalı Monokromatörler

Prizmalar ultraviyole, görünür ve infrared bölgedeki ışınları ayırma amacıyla kullanılabilirler. Prizma yapımında kullanılan malzemeler, dalga boyu aralığına göre farklılık gösterir.



Şekil 1.9. (a) Optik ağı monokromatör, (b) Bunsen prizmalı monokromatör

Şekil 1.9’da, prizma tasarımlarında en fazla kullanılan iki tipi gösterilmektedir. Birincisi, tek bir blok malzemeden yapılmış 60 dereceli prizmadır. Kristal kuvars (fakat eritilmiş olanı değil) imalat malzemesi olarak kullanılırsa, prizma iki 30 dereceli prizmanın Şekil 1.9 (a)’da gösterildiği gibi yapıştırılması ile oluşturulur, birincisi iç-bükey kuvars olarak imal edilirken diğerleri dış-bükey olarak hazırlanır. Bu yolla, optik olarak aktif olan kuvars yayınlanan ışının net bir polarizasyonuna sebep olmaz. Bu tür prizmalara Cornu prizmaları adı verilir. Şekil 1.9 (b) 60 derecelik ve genellikle kuvarstan yapılmış prizma içeren bir Bunsen monokromatörünü göstermektedir.

1.5. Dedektörler

AAS’de ışık sinyalinin elektriksel sinyallere dönüştürülmesi için dedektörler kullanılır. Dedektör olarak ışığa duyarlı bir katot, ardarda dizilmiş bir seri dinot ve en sonda yer alan bir anottan meydana gelen fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar UV ve görünür bölgenin kısa dalga boylarında Cs-Sb, görünür bölge için ise Se katot olarak kullanılır. Monokromatörden gelen bir foton katot yüzeyine çarparak elektron koparır ve bu elektron birinci dinoda çarparak buradan elektron koparır. Bu işlem diğer dinodlar üzerinde elektron sayısı katlanarak devam eder ve 12 dinot için $\sim 1,7 \times 10^7$ elektron açığa çıkar. Sonuçta foton sinyali genliği oldukça yüksek olan elektronik sinyale çevrilmiş olur.

1.6. AAS’de Girişimler

Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

1.6.1. Kimyasal Girişimler

Matrikste bulunan anyonların, analizi yapılacak metal iyonu ile etkileşerek metalin atomlaşmasını önlemesinden kaynaklanır. Örneğin kalsiyum tayini yaparken ortamda bulunan fosfat anyonları kimyasal girişim yapar. Çünkü oluşan kalsiyum fosfat karardır ve kalsiyum atomları kolaylıkla atomlaşamaz. Ortamda ne kadar fazla fosfat

anyonu varsa o kadar fazla kalsiyum tüketecektir. Örnekte bulunan fosfat miktarına bağlı olarak da kalsiyumun absorpsiyonu azalacaktır. Bu girişimi önlemek için örnek ve standart birbirine benzetilmeli, girişim yapan anyon başka bir katyon ile etkileştirilerek ortamdan uzaklaştırılmalı ya da analiz edilecek katyon bir kompleksleştirici ile etkileştirilerek kompleks içinde tutulmalı. AAS ile Ca tayini yapıldığında ortama Lantan ve Stronsiyum çözeltisi ilave edilirse fosfattan kaynaklanan girişim önlenmiş olur. La ve Sr fosfata bağlanır ve Ca serbest kalarak atomlaşır. Zor buharlaşabilen türlerin oluşmasından doğan girişimler çoğu zaman yüksek sıcaklıkların kullanılmasıyla giderilebilir. Ya da analit ile kararlı ve kolaylıkla buharlaşabilen reaktiflerle analiti etkileştirerek bu girişimler önlenabilir. Bunun için EDTA, 8-hidroksikinolin ve APDC gibi reaktifler kullanılmaktadır. Örneğin kalsiyum tayininde fosfatın bozucu etkisi, ortama EDTA eklenerek önlenabilir.

1.6.2. İyonlaşma Girişimleri

Bazı elementler kolaylıkla iyonlaşır ve bu durum, temel düzeyde bulunan atom sayısının azalmasına neden olur. Atomların uygulanan sıcaklıkta iyonlaşması, analizlerde istenmez. Analitin iyonlaşması, sonuçların gerçek sinyallerden daha da düşük çıkmasına yol açar. Atomlaşma sıcaklığının düşürülmesi ya da örnek ve standartlara daha kolay iyonlaşabilen başka bir elementin ilave edilmesi ile iyonlaşma girişimleri önlenabilir. Bunun içinde lityum, sodyum, potasyum, sezyum, rubidyum ve stronsiyum gibi iyonlaşma potansiyelleri düşük ve kolaylıkla iyonlaşabilen metaller eklenir. Ortama eklenen metalin iyonlaşması sonucu ortaya çıkan elektronlar, analiz edilecek metalin iyonlaşmasını engeller. Örneğin potasyum tuzları iyonlaşmayı önlemek amacıyla ortama eklenerek, analit iyonlaşmasından dolayı meydana gelen girişimler önlenmiş olur.

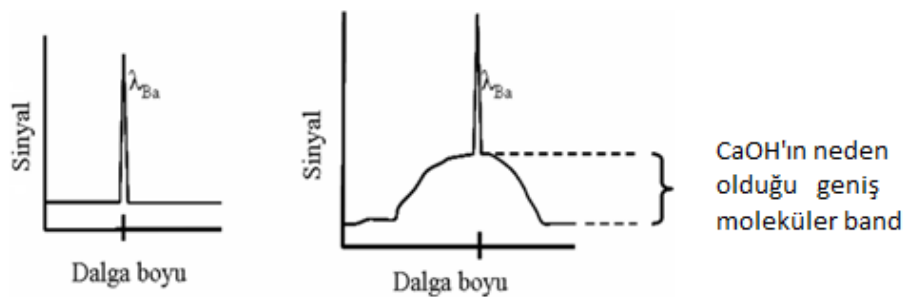
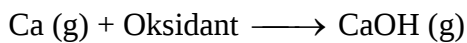
1.6.3. Spektral Girişimler

Spektral girişimler, atomlaştırıcıdaki iki elementin veya bir element ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorblaması veya yayması sonucu oluşur. Örnekte

bulunan başka bir elementin absorpsiyon hattı ile, analizi yapılacak analitin absorpsiyon hatlarının çakışması sonucu görülen girişimlerdir. Örneğin Cd 228,802 nm ve As 228,812, Al 308,215 nm ve V 308,211 hatları birbirine yakındır ve birbirleriyle çakışabilir. Bunu önlemek için ya analitin ikinci bir hattı varsa o hatta ölçüm yapılır, ya da zeeman etkisi ile zemin düzeltmesi yapılır.

1.6.4. Zemin Girişimi

Örnek çözeltisinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplamasının sonucudur. Analiz elementinin ölçüm yaptığı dalga boyunda atomlaştırıcı da var olabilecek molekül ve radikaller, OKL'den yayılan ışığın bir kısmını absorplamaları sonucu ortaya çıkar. Bu girişimler sonucu absorbans okumaları daha da artar ve analizler yanlış olarak yapılır. Matrikste bulunan element, alev gazıyla etkileşince oksit molekülleri veya hidroksit radikalleri oluşturabilir. İncelenen element ile molekülün aynı dalga boyunda absorpsiyon yapması sonucu moleküler absorpsiyon girişimi görülür. Örneğin baryumun rezonans hattı ile kalsiyum hidroksit moleküler bandı çakışır (Şekil 1.10). Hem kalsiyum ve baryum aynı zamanda atomlaşır hem de kalsiyumun oksidant ile etkileştiği durumunda kalsiyum hidroksit oluşur ve oluşan kalsiyum hidroksitte geniş absorpsiyon bandı oluşturarak, baryumun rezonans hattını örter. Bu olay spektral girişim sonucu ortaya çıkan bir etkileşimdir. Bu durum zemin sinyalinde önemli bir artışa neden olur ve ölçülen sinyal artar. Yüksek tuz derişimli örnekler kullanıldığında parçacıkların difüzyonu görülür. Bu duruma GFAAS' de daha sık rastlanılır. Moleküler bandlar matriks içinde bulunan ya da atomlaşma esnasında oluşan radikaller ve moleküllerden kaynaklanır.



Şekil 1.10. AAS'de görülen zemin girişimleri

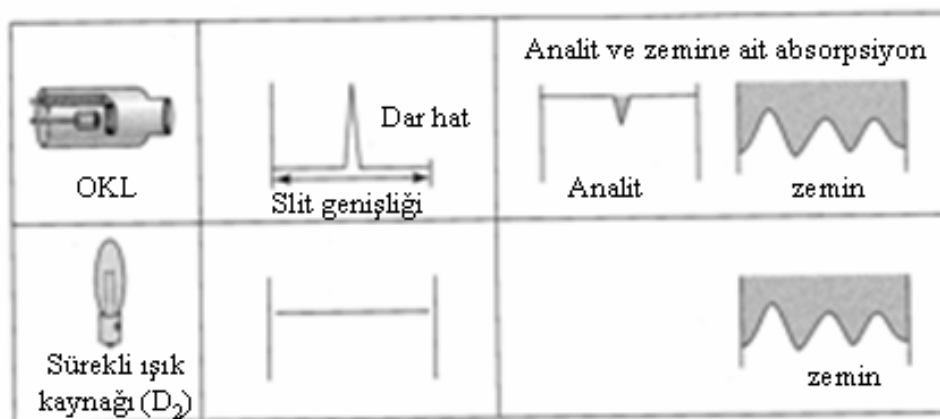
Zemin girişimleri GFAAS’de daha fazladır. Bu nedenle GFAAS ile yapılan tayinlerde zemin düzeltme daha çok gereklidir. Bu girişimi önlemek için; dalga boyu seçimine ve gaz oranlarına dikkat edilmeli ayrıca zemin düzeltmesi yapılmalıdır.

1.7. Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin girişimlerini gidermek için sürekli ışık kaynağının kullanımı yöntemi, çift-hat yöntemi, Zeeman etkisi yöntemi ve Smith-Hieftje yöntemleri geliştirilmiştir.

1.7.1. Sürekli Işık Kaynağı Zemin Düzeltme Yöntemi

AAS’de zemin düzeltme tekniklerinden en çok kullanılanı, OKL ile birlikte bir referans ışığın kullanıldığı yöntemdir. Bu amaçla sürekli ışık kaynağı olan döteryum lambası (D2) kullanılır. D2 ve oyuk katot lambasından yayılan ışın bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya ard arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasından yayılan ışık analit atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanırken, sürekli ışık kaynağından yayılan ışın zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplanır. İki sinyal arasındaki farktan analit atomlarına ait absorbans bulunur (Şekil 1.11).



$$\text{AbsOKL (analit+zemin)} - \text{AbsD2 (zemin)} = \text{Abs (analit)}$$

Şekil 1.11. Sürekli ışık kaynağı kullanılarak yapılan zemin düzeltme yöntemi

1.7.2. Çift Hat Zemin Düzeltme Yöntemi

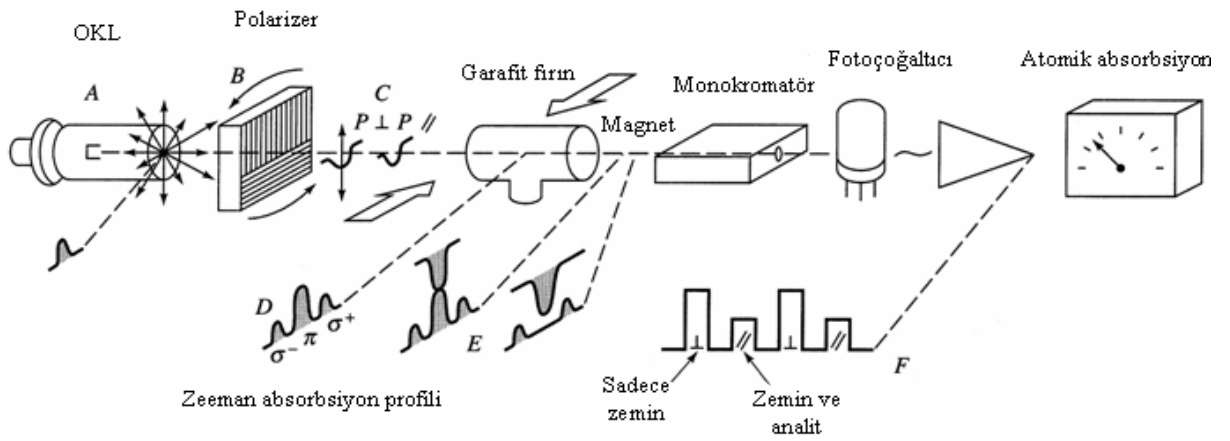
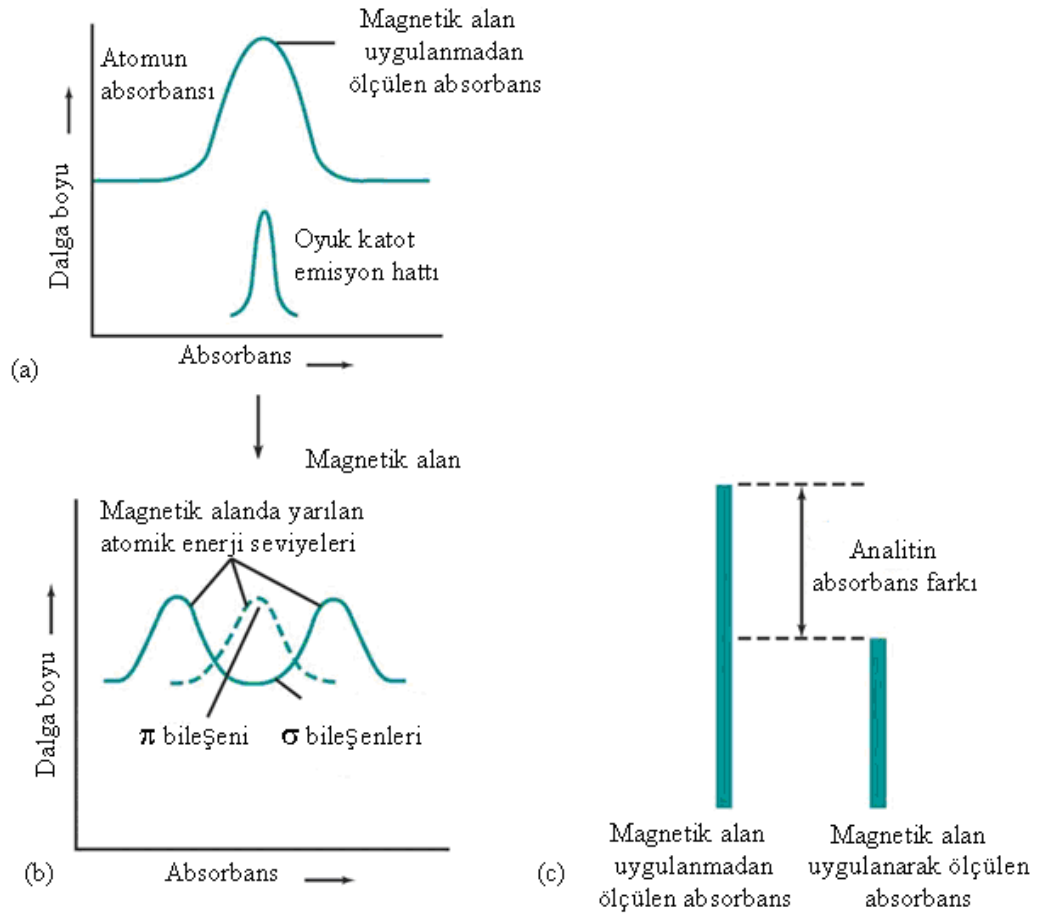
Çift hat yöntemi, absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesine dayanır. Birinci ölçüm analite ait dalga boyunda yapılır. İkinci ölçüm ise bu hatta çok yakın olan bir hatta yapılır. Analitin hattında yapılan ölçüm sonucunda elde edilen absorbans, analit atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci hatta ölçülen absorbans, zemin engellemesine neden olan türlerin neden olduğu absorbanstır. İki absorbans ölçümü arasındaki fark analit atomlarına ait absorbansı verir.

1.7.3. Smith –Hieftje Zemin Düzeltme Yöntemi

Tek bir ışık kaynağı kullanılır. İlk olarak normal akımda absorpsiyon ölçümü alınır ve analit ile zemine ait absorbans ölçümü bulunur. Yüksek akımda yapılan ölçümle de zemine ait absorbans ölçülür. Oyuk katot lambası belirli frekansta normal ve yüksek akım şiddetinde çalıştırılırsa, önce analit ve zemin absorbansları toplamı, sonra da sadece zemin absorbansı ölçülmüş olur. İkisi arasındaki fark düzeltilmiş analit absorbansı verir.

1.7.4. Zeeman Zemin Düzeltme Yöntemi

Manyetik alan uygulandığında spektral hatlar üçe ayrılır. Bu olaya Zeeman etkisi denir (Şekil 1.12). Manyetik alanın etkisiyle hatlar π , σ^+ ve σ^- bileşenlerine ayrılır. Bu ayrılmada, merkez π bileşeni magnetik alana paralel düzlemde orijinal dalga boyunda, σ bileşenleri ise dik düzlemde merkez bileşeninin iki yanında eşit dalga boyu aralıklarında sıralanır. Işık kaynağının emisyonu, magnetik alana dik ve paralel olarak polarize edilir. Işık kaynağının yaydığı π ve σ bileşenleri dedektöre ulaşmadan önce dönen bir polarizörden geçerek birbirine dik olan iki bileşenlerine dönüştürülür. Bu bileşenler atomlaştırmacıdan geçerken π bileşeni analitin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. σ bileşenleri ise sadece zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. π ve σ bileşenlerinin neden olduğu absorbansların farkı ölçülerek analite ait absorbans değeri hesaplanır.



Şekil 1.12. Zeeman yöntemi kullanılarak yapılan zemin düzeltme yöntemi

1.8. AAS'de Hat Genişlikleri

Atomik absorpsiyon ve emisyon pikleri, moleküler emisyon ve absorpsiyon bandlarından çok dar ve çizgi seklindedir. Bu yüzden hat denir. Atomik hatların doğal genişliği 10^{-4} Å'dur. Bu genişleme Heisenberg belirsizlik ilkesi nedeniyle, elektronun yerinin belirlenmesindeki hatadan ileri gelir. Ancak hatlar temelde iki etki nedeniyle, 10^{-4} Å'den daha geniştir (0,02 – 0,05 Å).

1.8.1. Doppler Etkisi

Atomların ışımayı salarken veya absorplarken hızlı bir şekilde hareket etmelerinden kaynaklanır. Dedektöre yaklaşan yönde hareket eden atomlar, dedektöre göre dik açıda hareket eden atomlardan, daha kısa dalga boyunda fotonlar salarlar. Bu fark, iyi bilinen Doppler genişlemesinin bir sonucu olup, dedektörden uzaklaşan yönde hareket eden atomlar için aynı etki ters yönde isler. Toplam etki ise emisyon çizgisinin kalınlığındaki artış olarak gözlenir. Aynı nedenlerle Doppler etkisi absorpsiyon çizgilerinde de kalınlaşma oluşturur. Alev sıcaklığı artarken atomların hızları artacağından, bu tür genişleme daha da büyür.

Doppler Genişlemesinin nedeni, (i) bir atom foton dedektörüne yaklaşırken foton salarsa dedektör salınan dalgaları daha sıklaşmış olarak görecektir ve ışımayı daha yüksek bir frekansta algılayacaktır, (ii) atom dedektörden uzaklaşırken foton salarsa dedektör salınan dalgaları daha seyrek olarak görecektir ve ışımayı daha düşük bir frekansta algılayacaktır.

1.8.2. Basınç Etkisi

Basınç veya çarpışma genişlemesi, ortamdaki absorpsiyon ve emisyon yapan türlerin diğer atom veya iyonlarla çarpışmalarından ortaya çıkar. Bu çarpışmalar temel hal enerji seviyelerinde ve böylece de absorplanan ve yayılan dalga boyu aralığında küçük değişimlere neden olur. Yani çarpışma ile temel ve uyarılmış düzey enerjilerinin hafifçe değişmesi, hatların genişlemesine yol açar (Lorentz genişlemesi).

1.9. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

1.9.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net %1'lik absorpsiyonuna veya 0,0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

1.9.2. Doğruluk

Doğruluk, analitik yoldan bulunabilecek en güvenilir doğru değer veya doğru kabul edilen değer arasındaki farktır. Diğer bir deyişle doğruluk, deneye bulunan bir sonucun doğru (gerçek) değere yakınlık derecesidir.

1.9.3. Kesinlik

Bir analizde elde edilen sonuçların bir birine yakınlığına veya ortalama değerle herhangi bir değer arasındaki farka kesinlik denir. Kesinlik bir metoda ya da bir cihaza has özelliktir. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

1.9.4. Gözlenebilme Sınırı

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır. Bir dizi kör analiz yapılır bu kör örneklerin standart sapmasının 3 katı alınır ve kalibrasyon doğrusunun eğimine bölünür. Daha sonra varsa yöntemin zenginleştirme faktörüne bölünerek gözlenebilme sınırı hesaplanmış olur. Bu gözlenebilme sınırıdır.

1.9.5. Tayin Sınırı

Bir maddenin belirli bir güven seviyesinde, tek deneye tayin edilebildiği en düşük konsantrasyonuna veya miktarına (g, mg gibi) o maddenin tayin sınırı denir. Tayinin

yapılabildiği derişim gözlenebilme sınırı değerin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır.

1.9.6. Seçicilik

Bir analitik metodun ortamda (matrikste) bulunan türlerden (taneciklerden, yüklü, yüksüz) sadece birinin kantitatif tayini için kullanılabilme özelliğine seçicilik (spesifiklik) denir.

1.10. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değeri okunabilir. AAS’de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiğı ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

1.10.1. Kalibrasyon Grafiğı Yöntemi

AAS’de kantitatif analiz Lambert-Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değeri derişimlerine karşı grafiğı geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimi bulunur.

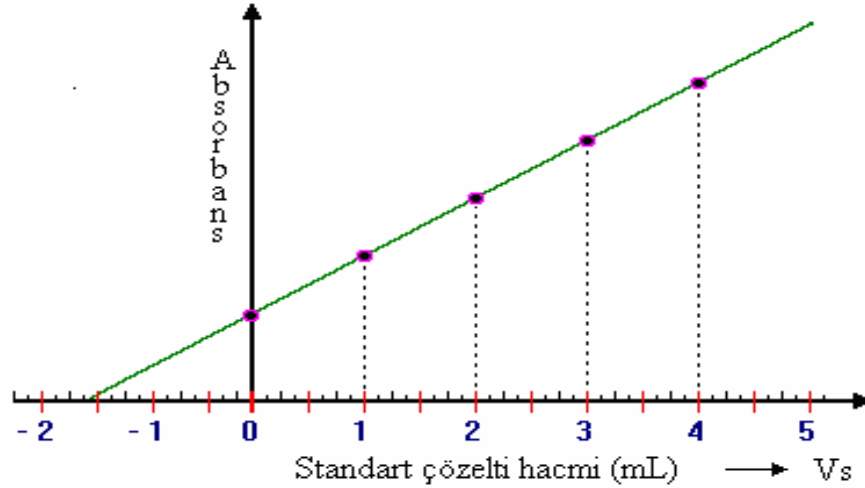
1.10.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu ortam bileşenlerinden kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki ortam bileşenleri tam olarak bilinmiyorsa ortam bileşenlerinin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbans derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi

durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbanansı ölçülür ve eklenen standart çözeltinin hacmine karşı absorbananslar grafiğe geçirilir.

Çözeltideki analit derişimi aşağıda verilen bağıntılar kullanılarak hesaplanır.

$$A_s = \underbrace{\frac{\epsilon b C_x V_x}{V_t}}_a + \underbrace{\frac{\epsilon b C_s V_s}{V_t}}_b \Rightarrow (V_s; A_s) \text{ grafiğı}$$



Şekil 1.13. Standart ekleme yöntemi

$$\frac{a}{b} = \frac{C_x V_x}{C_s} \Rightarrow C_x = \frac{a}{b} \times \frac{C_s}{V_x}$$

Burada;

C_x bilinmeyen derişimi,

a kayma değeri,

b kalibrasyon doğrusunun eğimi,

C_s standart çözeltinin derişimi ve

V_x bilinmeyen hacmidir.

1.11. Alevli AAS'nin Diğer Spektroskopik Tekniklerle Karşılaştırılması

Alevli AAS (FAAS) hızlı, çalışma şartları kolay ve maliyeti düşük analiz tekniklerinden biridir. Ancak tekniğin uygulamasında bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Örneğin analiz edilecek her element için farklı oyuk katot lambasının kullanılması en önemli dezavantajıdır. Ayrıca, FAAS'de metalin parçalanması ve atomlaştırılması için alev kullanıldığından dolayı tayin limiti yüksek ve hassasiyeti düşüktür. Organik çözücülerin kullanımı sınırlıdır. Çünkü organik çözücüler alevde ışık yayarak, incelenen spektral hattın maskelenmesine sebep olurlar. FAAS'de her bir elementin karakteristik dalgalıboylarını içeren çoklu element lambalarına ihtiyaç duyulur. Ayrıca FAAS'nin tayin limiti ICP-OES ya da ICP-MS'e göre çok yüksek, dinamik aralığı ise çok düşüktür.

2. BÖLÜM

MİKRO EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

2.1. Mikro Ekstraksiyon

Pawliszyn ve çalışma arkadaşları katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) başlatması ile analitik kimyada mikro ekstraksiyon tekniklerine ilgi de başlamıştır. SPME tekniği ile düşük veya ılımlı polariteli hedef analitler sulu veya gaz örneklerden katı polimerik fiber içine ekstrakte edilir. Ekstraksiyon pasif difüzyonla oluşur ve ekstraksiyon tabakaları zorunlu olarak örnek kısımları katsayısında fiber tarafından belirlenir. Portatiftir, kullanımı basittir, bağıl olarak hızlı bir metottur ve otomatikleştirilebilir ve on-line analitik enstrümanlarla birleştirilebilir. Ama kaplamalı fiberler genelde pahalıdır ve bazı uygulamalar için ömrü kısadır.

Sıvı faz mikro ekstraksiyonu (LPME) alternatif minyatürize örnek hazırlama yaklaşımı olarak en geç 1990'ların ortalarında ortaya çıkmıştır. İsminden de anlaşılacağı gibi LPME'de sadece mikro litre hacminde çözücü sulu örnekten analiti ekstrakte etmekte kullanılır. SPME'nin olduğu (bağımsız ticari tedarikçiler, örnek yekûnu veya çapraz kontaminasyon) gibi LLE'nin de bir dizi dezavantajları vardır. Tek damla mikro ekstraksiyon (SDME) çözücüyü minimize etmiş örnek hazırlama prosedürü olarak geliştirilmiştir. Ucuzdur ve çok az çözücü harcadığı için zehirli organik çözücülere maruz kalınması minimum derecededir. Yine de bu metodun da bazı dezavantajları vardır; hızlı karıştırma organik damlanın geri kırılmasına neden olma eğilimindedir, hava kabarcıklarının oluşur, ekstraksiyon zaman tüketicidir ve dengeye çoğu durumda uzun zaman sonrasında bile ulaşamaz.

Son zamanlarda kullanılan LPME'nin yeni bir çeşidi dispersif sıvı faz mikro ekstraksiyonu (DLPME) olarak isimlendirilmiştir. Burada CPE ve homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (HLE) gibi üçlü çözücü sistemlerini temel alan yapı önerilmiştir.

Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon son zamanlarda ilgi çekmiştir. DLLME'de HLE'ye benzerdir, sulu örnek çözelti, dispersif çözücü olarak suda miksleşebilir

organik çözücü ve mikro ekstraksiyon çözücüsü olarak suda misikleşemeyen organik çözücü kullanılır ama sadece ekstraksiyon çözücüsü çözeltide en iyi şekilde dağıtılır. Genelde dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünün karışımı mikro şırınga kullanılarak hızlıca aktarılır ve dispersif ekstraksiyon çözücüsü içine analitin kantitatif olarak ekstrakte edilmesi için kuvvetlice çalkalanır. Dispersif çözücünün seçiminde ekstraksiyon çözücüsünün dispersif olma yatkınlığı tercih sebebidir ve analitin etkin ekstraksiyonunu başarmada önemlidir. DLLME GFAAS tayini öncesinde farklı elementlerin ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın kullanıma sahiptir [23].

Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) Assadi ve çalışma arkadaşları tarafından 2007’de geliştirilmiş SPME’nin bir başka tipidir. Dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) basittir ve son zamanlarda başlamış üçlü çözücü sistemini temel alan bir tekniktir. Ekstraksiyon çözücüsü ve dispersif çözücünün uygun bir karışımı sulu örneğin içine enjekte edilir böylece bulutlu bir çözelti elde edilir ve analit ekstraksiyon çözücüsünün iri bir damlası içine ekstrakte edilir. Ayırmadan sonra küçük hacimdeki organik tabaka kromatografik veya spektrometrik metotlara aktarılır. DLLME’nin avantajları çalışılmasının basit olması, hızlı, düşük maliyetli, yüksek geri kazanım ve zenginleştirme faktörleri olmasıdır ve teknik örnek zenginleştirilmesi için bir minyatürize sistemdir. Ama kullanılan dispersif çözücünün miktarı bağıl olarak fazladır, malesef bu düşük hidroskopik türlerin ekstraksiyon geri kazanımını düşürmektedir [17].

Bu metotlarda homojen çözeltiden faz ayırım kavramı kullanılmaktadır ve hedef çözünen ayrı bir faza ekstrakte edilir ve sonra tayin edilir. DLPME’de ekstraksiyon ve dispersif çözücünün uygun karışımı analit içeren sulu örnek içine hızlıca enjekte edilir. Sonra bulutlu çözelti oluşur ve bir damla organik faz santrifüj sonrası konik tüplerin dibinde çöktürülür [17]. Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) su örneklerinde organik ve inorganik bileşiklerin zenginleştirilmesi ve tayini için yüksek derecede seçici, etkin ve güçlü bir metottur.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) çoğu laboratuvarında bulunan bir tekniktir ve önemli derecede kesinlik ve doğrulukla farklı elementlerin tayinleri için yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Yine de bunların doğal olarak sınırlamaları vardır. Tipik olarak tek bir elementin tayininde FAAS için genel olarak 1-4 mL örnek çözeltisi kullanılır. Küçük örnek hacimleri için yüksek seyreltme gerekir ve ölçülen elementin derişimi tayin sınırından daha düşüktür. Bu yüzden yüksek seçiciliği

korurken örnek tüketimini minimize etme manasında ölçüm için gözle görülebilir öneme sahiptir[23].

2.2. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyonu

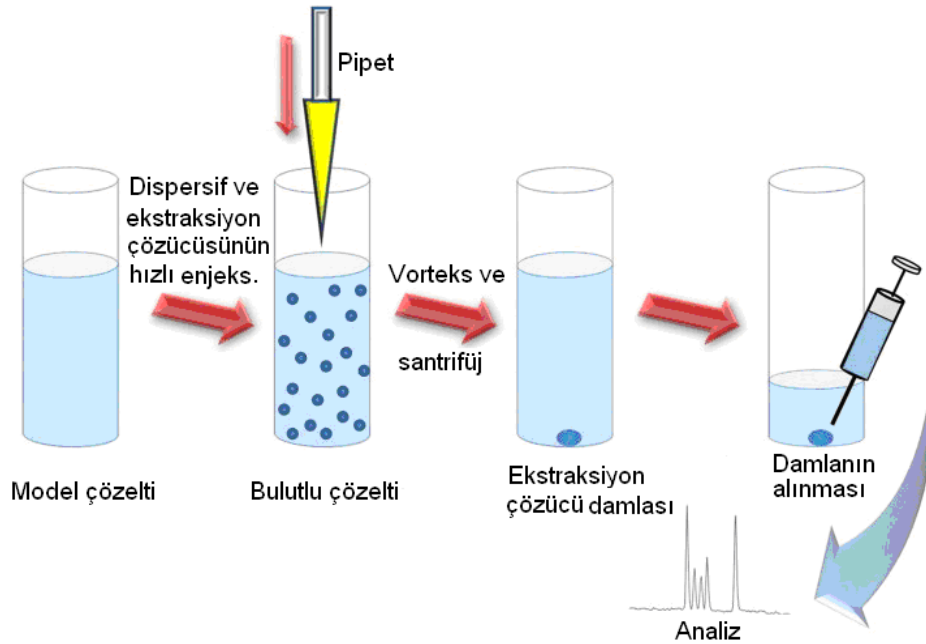
Dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLME) 2006'da Assadi ve çalışma arkadaşları tarafından başlatılmıştır. Burada HLLC ve CPE gibi üçlü bileşen sistemi temel alınır. Bu sistem birkaç mikro litre klorobenzen, kloroform veya aseton gibi yüksek yoğunluklu, dispersif çözücü ile ekstraktan ve sulu fazın her ikisinde yüksek düzette miksleşen birkaç mikro litre hacimde kullanımını ve uygun ekstraktların kullanımını temel alan basit ve hızlı mikroekstraksiyon tekniğidir. Ekstraktan ve dispersif fazın karışımı hızlıca örneğe enjekte edildiği zaman yüksek türbülans oluşur. Bu türbülans durumu sulu örnekte başlı başına dispersif olmuş küçük damlalar toplamda büyük ara yüzey alanına sahiptir. Bulutlu çözeltinin oluşmasından sonra ekstraksiyon çözücüsü ve sulu örnek arasında ki yüzey alanı çok büyük hale gelir, denge durumu çabucak sağlanır ve bu yüzden ekstraksiyon zamanı çok kısadır. Aslında bu DLLME'nin temel avantajıdır. Bulutlu çözeltinin santrifüjünden sonra çöken faz konik tüpün dibine birikir ve uygun analitik tekniklerde kullanılır. DLLME'nin diğer avantajları arasında çalışma basitliği, hızlığı, düşük maliyeti, yüksek geri kazanımı, yüksek zenginleştirme faktörü ve çevre açısından kabul edilebilirliği bulunur [17].

2.3. DLLME'nin Prensipleri

DLLME'de analitlerin ekstraksiyonu suda ekstraksiyon çözücüsünün dispersiyonunun temel alır. Dispersiyonu başarmada ikincil bir çözelti (dispersif çözelti) kullanılır.

DLLME iki adımdan oluşur;

- (1) Analiti içeren sulu örneğin içine ekstraksiyon ve dispersif çözücülerin uygun bir karışımının enjeksiyonu. Bu adımda ekstraksiyon çözücüsü çok iyi damlacıklar halinde sulu örnekte dağılır ve analit onun içinde zenginleşir. Ekstraksiyon çözücüsü ve sulu örnek arasındaki büyük yüzey alanı elde edilir, denge durumuna çabucak ulaşılır ve ekstraksiyon zamandan bağımsızdır. Bu, metodun en önemli avantajıdır.
- (2) Bulutlu çözeltinin santrifüjü ve santrifüj sonrasında çöken fazdaki analit analitik bir aletle tayin edilmesi. DLLME'nin ekstraksiyon adımları Şekil 2.1'de resimlenmiştir.



Şekil 2.1. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi

DLLME’de ekstraksiyon verimliliğini etkileyen faktörler şu şekildedir;

- (1) Uygun ekstraksiyon çözütüsü.
- (2) Uygun dispersif çözütü.
- (3) Ekstraksiyon çözütüsünün hacmi ve türü.
- (4) Dispersif çözütünün hacmi ve türü.

Genelde DLLME kullanılarak örneğin izolasyonunu gerçekleştirmede birkaç gereklilikten bahsedilebilir. Dispersif çözütü sulu fazda tam olarak çözülebilir olmalıdır. Genellikle aseton, asetonitril ve metanol bu amaç için kullanılmaktadır. Birkaç gerekliliği karşılayan ekstraksiyon çözütüsü analitin ekstraksiyonu potansiyele sahiptir. Ekstraksiyon çözütüsü dispersif çözütüde çözülebilir olması gerekirken, ekstraksiyon çözütüsünün sudaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Final olarak ekstraksiyon çözütüsünün yoğunluğu faz ayrımını sağlamak için suyun yoğunluğundan büyük derecede farklı olmalıdır. Ekstraksiyon ve dispersif çözütülerinin her ikisinin seçimi yüksek zenginleştirme faktörünün (ZF) elde edilmesinde önemlidir ve bu değer çöken fazdaki analitin derişiminin örnekteki analitin başlangıç derişimine oranı olarak tanımlanır. Bu çözütülerin hacimleri optimize edilebilir ve adım-adım yaklaştırma metodu doğrultusunda merkezi kompozit tasarım bu amaç için kullanılmaktadır.

DLLME'yi etkileyen diğer parametrelerde optimize edilmiş olmalıdır. İki çok sık optimize edilen parametre örneğe eklenen tuzun miktarı (tuz dışlama etkisi) ve örneğin pH'sıdır. Bunlar polar analitlerin ekstraksiyonunda özellikle önemlidir. pH'nın değeri sulu fazda analitin düşük çözünürlüğü elde etmek için seçilir.

Şelat reaktifinin etkisi; Şelat reaktifi ile reaksiyona giren metal iyonları hidrofobik kompleks formundadır ve disperse olmuş güzel damlalar halinde ekstrakte edilebilirler.

Dispersif çözücünün hacminin ve tipinin etkisi; DLLME'de dispersif çözücünün seçimi kritiktir. Bu ekstraksiyonun verimliliğini ve zenginleştirme faktörünü etkiler. dispersif çözücü ekstraksiyon prosedürü sırasında ekstraksiyon çözücüsünün içinde çözünmüş durumdadır ve ekstraksiyon reaktifini güzel damlalar halinde disperse etmede köprü görevini görür. Sonuç olarak çözelti üçlü hale gelir, ekstraktan ile hedef analitin arasındaki temas alanını en yüksek derecede artırmıştır, böylece ekstraksiyon verimliliği artmıştır.

Ekstraksiyon zamanını etkisi; Ekstraksiyon zamanı ekstraksiyon prosedürünün çoğunda anahtar bir faktördür. DLLME'de ekstraksiyon zamanı dispersif çözücü ve ekstraktan karışımının enjeksiyonu ve santrifüjün başlaması arasındaki zaman olarak tanımlanır.

Santrifüj hızı ve zamanının etkisi; Santrifüj hızı ve zamanının incelenmesi deneyin kısa zamanda tamamlanması ve kantitatif geri kazanım değerlerinin elde edilmesi açısından önemlidir.

Şelat reaktifinin derişimi; Şelat yapıcının miktarı optimize edilmelidir, çünkü aşırı reaktif eklenmesinde kompleks yapmış ve yapmamış reaktifin organik faza geçen kısımları arasında yarış başlar ve analitin geri kazanımında düşme gözlenir.

pH'nın etkisi; Metal iyonlarının ekstraksiyonunda metal kompleksinin ekstraksiyon verimliliği sistemin pH'sına karşı incelenir. Olasılık durumları göz önüne alındığında tam şelat oluşumu için gereken asitlik sağlanırken yüksek pH'lar metal iyonları hidroksitleri şeklinde çökmelere yol açacaktır.

İyonik şiddet; Bilindik sıvı-sıvı ekstraksiyonunda analitin ekstraksiyonunu artırmada çoğunlukla tuz dışlama etkisi nedeniyle tuz eklenir. Tuz dışlama etkisini geliştirmede % 0 ila % 10 (w/v) aralığında NaCl derişimi ile çalışılarak ekstraksiyon verimliliği incelenir.

Uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçimi DLLME prosesinde ana parametredir. Organik çözücüler sudan daha yüksek yoğunluklu olmaları ilgilenilen bileşiklerin ekstraksiyon

kapasiteleri ve iyi kromotografik davranış sergilemeleri temelinde seçilmiştir. Kloro benzen, kloroform, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi halojenli hidrokarbonlar çoğunlukla ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilir çünkü onların yoğunlukları sudan yüksektir.

Ekstraksiyon çözücüsü ve sulu fazın her ikisinde dispersif çözücünün miksleşebilirliği onun seçiminde bir zorunluluktur. Aseton, metanol ve aseto nitril genellikle dispersif çözücü olarak seçilir. Ekstraksiyon çözücüsünün hacmi zenginleştirme faktöründe önemli bir etkiye sahiptir (ZF). Ekstraksiyon çözücüsünün hacminin artırılması ile santrifüj sonrasında ele geçen çökmüş fazın hacmi artırır. Sonuç olarak ZF düşer. Bu yüzden optimum ekstraksiyon çözücüsünün hacmi yüksek ZF ve santrifüj sonrasında analize yeterli olacak şekilde çöken fazın yeterli hacminin her ikisinin de karşılamalıdır. Dispersif çözücünün hacmi bulutlu çözeltinin oluşması (*su- dispersif çözücü-ekstraksiyon çözücüsü*) sulu fazda ekstraksiyon çözücüsü dispersiyon çözücüsünden direkt olarak etkilenir ve bu daha sonra ekstraksiyon verimliliği etkiler. Dispersif çözücünün hacminin değişimi çöken fazın hacmini değiştirir bundan dolayı çöken fazın sabit hacimlerini elde etmede dispersif çözücünün hacmi ve ekstraksiyon çözücüsünün hacmini aynı anda değiştirmek zordur. İyi bir bulutlu çözelti elde etmede dispersif çözücünün uygun olan hacmi sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsünün her ikisinin hacmine bağlıdır. DLLME’de çöken fazın hacmini etkileyen önemli faktörler;

(1) suda ekstraksiyon çözücüsünün çözünürlüğü, (2) örnek çözeltinin hacmi, (3) dispersif çözücünün hacmi ve (4) ekstraksiyon çözücüsünün hacmi.

Deneysel bakış açısından elde edilmek istenen çöken fazın hacmi bazı deneysel testlerde, ana deneyin oluşturulmasından önce yapılmalıdır. İlk olarak sulu fazda ekstraksiyon çözücüsünün çözünürlüğü hesaplanır. Sonra dispersif çözücünün varlığında ekstraksiyon çözücüsünün çözünürlüğünü artırmada bazı denklemler ve çabalar çöken fazın tam hacmini hesaplama doğrultusunda yapılır, bu ekstraksiyon ve dispersif çözücülerinin istenen hacimlerini elde etmede kullanılır.

DLLME’de ekstraksiyon zamanı santrifüjden önce dispersif çözücü ve ekstraksiyon çözücüsünün karışımının enjeksiyonu arasındaki süre olarak tarif edilir. Sulu faz ve ekstraksiyon çözücüsü arasındaki yüzey alanı son derece geniştir. Bu yüzden sulu fazdan ekstraksiyon fazına analitin transferi hızlıdır. Sonrasında denge hali çabucak sağlanır.

2.4. GFAAS ile DLLME'nin Birleştirilmesi

2009'da Rivas GFAAS ile DLLME'yi birleştirerek su örneklerinde arsenik ve antimonun çok düşük miktarlarının türlemesi için yeni bir metot geliştirmiştir. As(III) ve Sb(III)'ün sırasıyla 0,01 ve 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ LOD'ları elde edilmiştir. Bunların ZF'leri 115'tir. DLLME su örneklerinde As(III) ve As(V)'in türlemesinde (GFAAS), su örneklerinde paladyum zenginleştirilmesi (GFAAS), paladyumun eser miktarının seçici tayininde (FAAS), su örneklerinde kurşunun hızlı tayininde (GFAAS), su örneklerinde kromun türlemesi (FAAS), çevresel su örneklerinde ve pirinç örneklerinde Co ve Ni'in eser miktarlarının tayini (GFAAS), su örneklerinde kobaltın tayini (FAAS), su örneklerinde gümüş iyonlarının eser miktarlarının ayrılmasında (FAAS), kadmiyum ve kurşunun eser miktarlarının tayininde (GFAAS) ve Cd(II)'nin ultra eser miktarlarının zenginleştirilmesi için uygulanmıştır [23].

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

3.1. Deneyde Kullanılan Aletler

3.1.1. Cihazlar

PerkinElmer AAnalyst 800 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi. Çözeltileri grafit fırına enjekte etmek için Perkin Elmer marka AS-800 otomatik örnekleyici kullanıldı. Vanadyum için 30 mA'de 318,4 nm dalga boyunda 0,7 (nm) silit aralığında oyuk katot lambası ile ölçüm yapılmıştır. Gaz olarak argon 250 ml dk⁻¹ akış hızında kullanılmıştır.

3.1.2. Mikropipet

Nichipet marka 20-200, 100-1000, 1000-10000 µL'lik mikro pipet örnek alımları ve çözelti hazırlama adımlarında kullanıldı.

3.1.3. Santrifüj

Rotafix 32 Zentrifugen marka santrifüj, santrifüj işlemlerinde kullanıldı.

3.1.4. pH metre

Çözeltilerin pH ölçümleri için Consort C533 marka dijital pH metre kullanıldı.

3.1.5. Tüp

Deneyde Isolab marka 15 ve 50 mL'lik plastik tüpler kullanıldı.

3.1.6. Süzgeç Kâğıdı

Katı örneklerin hazırlanmasında süzme işlemlerinde İsolab marka White-medium 110 mm süzgeç kâğıdı kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanışı

Kullanılan tüm çözeltilerin hazırlanmasında analitik saflıktaki kimyasal maddeler ve deiyonize su kullanılmıştır. 1000 mg L⁻¹ lik V standardından, 50 µg L⁻¹ ve 10 µg L⁻¹ ara stoklar hazırlandı. Deneyde çözünürleştirme işlemlerinde derişik suprapur nitrik asit ve hidroflorik asit kullanıldı. Örnek içindeki V elementinin grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini sırasında matriks modifiier olarak 1000 mg L⁻¹ Pd çözeltisi ve % 0,5'lik (w/v) EDTA çözeltisi günlük hazırlandı ve kullanıldı. Seyreltici olarak 0,5 M HCl, 0,5 M HNO₃ ve saf su kullanıldı. Çalışmada kullanılan çay örnekleri Kayseri'de bulunan marketlerden temin edilmiştir.

3.2.1. Bozucu Etki Taramasında Kullanılan Çözeltiler:

Fe³⁺: Fe(NO₃)₃·9H₂O'tan 50-2500 mg L⁻¹ aralığını içerecek şekilde stok Fe çözeltisi hazırlanmıştır.

Cu²⁺: Cu(NO₃)₂·H₂O'dan 50-2500 mg L⁻¹ aralığını içerecek şekilde stok Cu çözeltisi hazırlanmıştır.

Mn²⁺: Mn(NO₃)₂·4H₂O'dan 50-2500 mg L⁻¹ içerecek şekilde stok Mn çözeltisi hazırlanmıştır.

Ca²⁺: Ca(NO₃)₂·4H₂O'den 50-5000 mg L⁻¹ içerecek şekilde stok Ca çözeltisi hazırlanmıştır.

Mg²⁺: Mg(NO₃)₂·6H₂O'den 50-5000 mg L⁻¹ içerecek şekilde stok Mg çözeltisi hazırlanmıştır.

Zn²⁺: Zn(NO₃)₂'den 10-50 mg L⁻¹ içerecek şekilde stok Zn çözeltisi hazırlanmıştır.

Fe³⁺: Fe(NO₃)₃·6H₂O'den 10-50 mg L⁻¹ içerecek şekilde stok Fe çözeltisi hazırlanmıştır.

Cu²⁺: Cu(NO₃)₂·4H₂O'den 10-50 mg L⁻¹ olacak şekilde stok Cu çözeltisi hazırlanmıştır.

SO₄²⁻: Na₂SO₄'den 2500-5000 mg L⁻¹ olacak şekilde stok sülfat çözeltisi hazırlanmıştır.

PO_4^{3-} : $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'den $2500\text{-}5000 \text{ mg L}^{-1}$ olacak şekilde stok fosfat çözeltisi hazırlanmıştır.

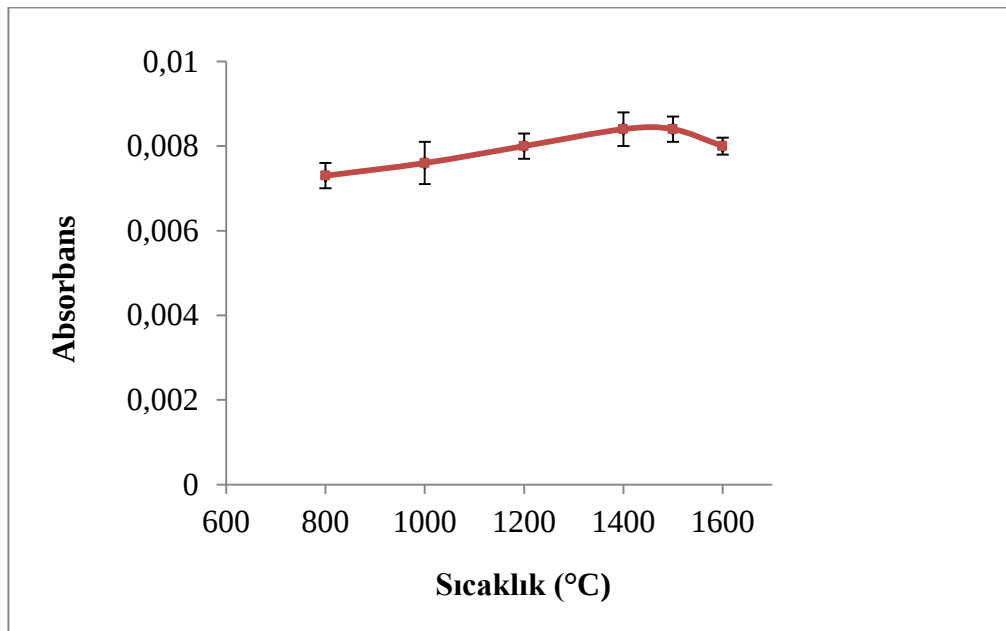
F^- : NaF 'den $2500\text{-}5000 \text{ mg L}^{-1}$ olacak şekilde stok florür çözeltisi hazırlanmıştır.

3.3. Grafit Fırın Programının Optimizasyonu

Grafit fırın programının optimizasyonu için $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ V stok çözeltisinden $20 \text{ } \mu\text{L}$, Pd çözeltisinden $5 \text{ } \mu\text{L}$, $0,5 \text{ M HCl}$ çözeltisinden $5 \text{ } \mu\text{L}$ eklenerek külleme ve atomlaştırma basamakları sıcaklık ve süreler olarak tarandı.

3.3.1. Külleme Sıcaklığı

Atomlaşma sıcaklığı $2500 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'da sabit tutularak külleme sıcaklığı için 800 , 1000 , 1200 , 1400 , 1500 ve $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklıkları tarandı.

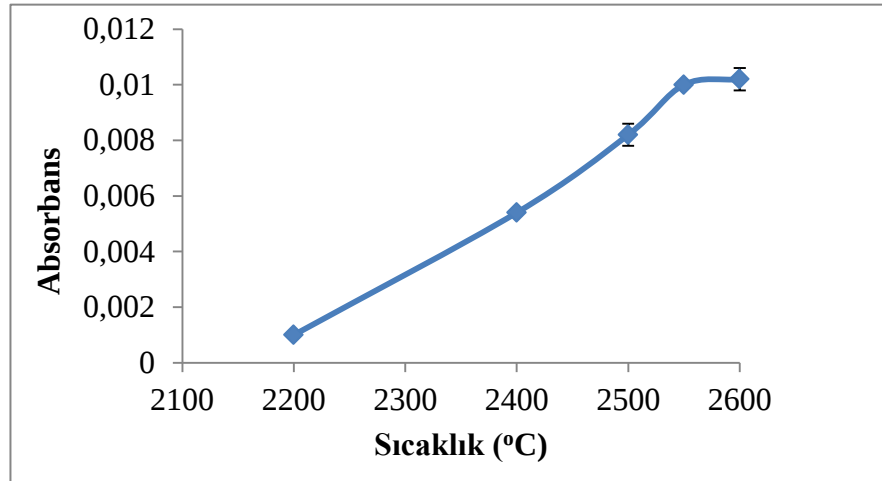


Şekil 3.1. Külleme sıcaklığı taraması ($n = 3$)

Grafiktende görüldüğü gibi maksimum absorbans değerinin olduğu $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ külleme sıcaklığı için seçildi. Optimum süreler 10 s çıkış süresi, 20 s bekleme süresi olarak uygulanmıştır.

3.3.2. Atomlaşma Sıcaklığı

Külleme sıcaklığı 1400 °C de sabit tutuldu ve atomlaşma sıcaklığı için 2200, 2400, 2500, 2550 ve 2600 °C sıcaklıkları tarandı. Bu sıcaklıklarda 5 s’de okuma yapıldı.



Şekil 3.2. Atomlaşma sıcaklığının taraması ($n = 3$)

Atomlaşma sıcaklığı 2550 °C olarak belirlendi. Böylece çalışmalarda uygulanacak fırın programı belirlenmiş oldu. Aşağıda Tablo 3.1’de optimum fırın şartları verilmiştir.

Tablo 3.1. V analizi için belirlenen optimum grafit fırın programı

	Sıcaklık (°C)	Çıkış Süresi (s)	Bekleme Süresi (s)	Gaz akış hızı (ml dk ⁻¹)	Gaz cinsi
Kurutma	110	1	30	250	Argon
Külleme	130	15	30	250	Argon
	1400	10	20	250	Argon
Atomlaştırma	2550	0	5	0	-
Temizleme	2600	1	3	250	Argon

3.3.3. İndirgen Madde Taraması

V^{5+} 'i indirgeyerek serbest halde kalması ve bileşik oluşturmaması amaçlanarak indirgen madde denemesi yapılmıştır. İndirgen türlerden % 0,5'lik çözeltiler hazırlandı ve 5 μ L ortama enjekte edilerek taramalar yapılmıştır. Kullanılması ve kullanılmaması durumlarında absorbanlarındaki değişim gözlenmiştir. İndirgen madde çeşidinin belirlenmesiyle, belirlenen maddenin hacim taraması ve derişim taraması yapılmıştır.

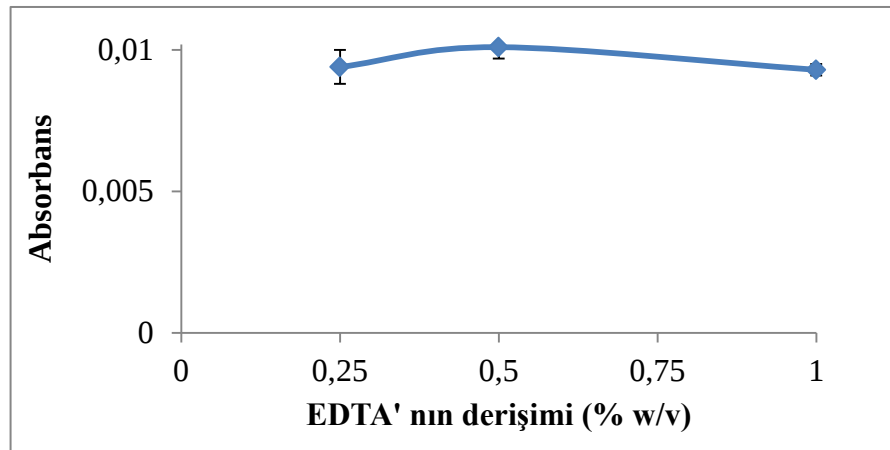
Tablo 3.2. İndirgen madde taraması ($n = 3$)

İndirgen madde	Absorbans
-	$0,0069 \pm 0,0002$
Askorbik asit	$0,0082 \pm 0,0004$
Amonyum nitrat	$0,0060 \pm 0,0004$
Potasyum iyodür	$0,0097 \pm 0,0009$
Sitrik asit	$0,0091 \pm 0,0003$
EDTA	$0,0104 \pm 0,0004$
Hidroksilamin hidroklorür	$0,0087 \pm 0,0005$

Tablo 3.2'de verilen sonuçlara göre EDTA ortamında absorbanların daha yüksek olduğu görülmüş ve indirgen madde olarak EDTA seçilmiştir. Daha sonra indirgen maddenin derişimi ve miktarı taranmıştır.

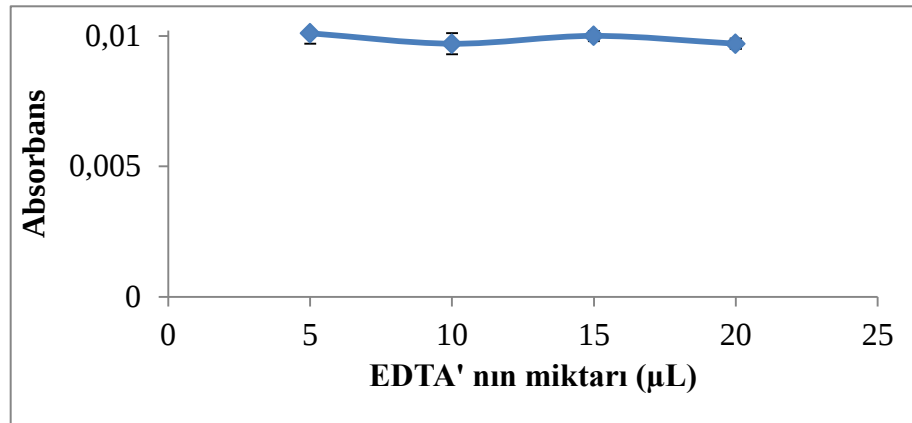
3.3.3.1. İndirgen Türün Derişimi ve Miktarı

EDTA'nın % 0,25, 0,5 ve 1,0'lik derişimler taranmıştır ve Şekil 3.3'deki grafikten görüldüğü gibi % 0,5'lik EDTA seçilmiştir. Ortamda 10 μ g L^{-1} V^{5+} 'den 20 μ L, 1000 ppm Pd'dan 5 μ L ve EDTA'dan 5 μ L eklenerek ölçümler alındı.



Şekil 3.3. EDTA'nın derişim taraması ($n = 3$)

% 0,5'lik EDTA belirlendikten sonra miktarının taraması yapıldı. Bütün şartlar aynı kalarak sadece EDTA'dan ortama 5, 10, 15 ve 20 μL eklenerek miktar taraması yapıldı. Ortama 5 μL EDTA eklenmesinin yeterli olduğu Şekil 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.4. EDTA'nın miktar taraması ($n = 3$)

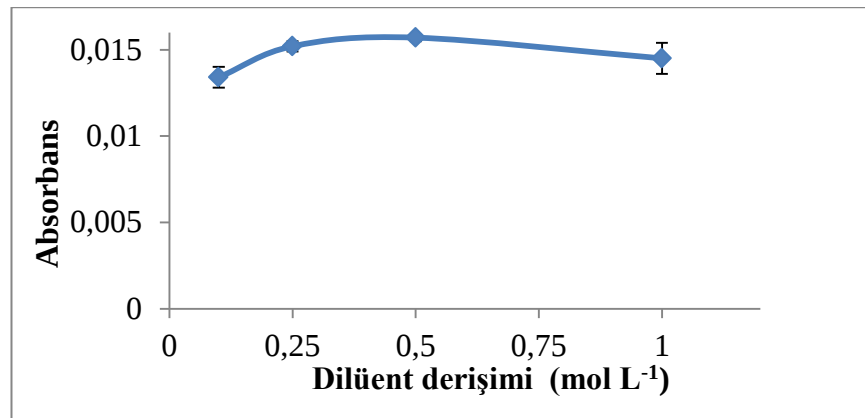
3.3.4. Seyreltici Cinsi ve Derişimi

Hem otomatik örnekleyicide analit kaybının engellenmesi hem de atomlaşma ortamının optimizasyonu için seyreltici denemesi yapılmıştır. Seyreltici denemesi için 10 μL HCl, 10 μL HNO_3 ve 10 μL saf su , 10 ppb 20 μL V standardı, 5 μL 1000 ppm Pd çözeltisi ve 5 μL EDTA varlığında ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 3.3'de verilmiştir. 0,5 M HCl seyreltme çözeltisi olarak seçilmiştir.

Tablo 3.3. Seyreltici türü taraması ($n = 3$)

Seyreltici cinsi	Absorbans
0.5 M HCl (10 μ L)	0,0153 $\pm$ 0,0003
0.5 M HNO ₃ (10 μ L)	0,0090 $\pm$ 0,0003
Saf su (10 μ L)	0,0088 $\pm$ 0,0002

Seyreltici olarak Tablo 3.3’de görüldüğü üzere 0,5 M HCl asit seçildi ve sonra HCl asitin derişim taraması yapıldı. 0,1, 0,25, 0,5 ve 1,0 M HCl asitten 10 μ L eklenerek çalışıldı ve optimum olarak 0,5 M HCl asit seçildi.

**Şekil 3.5.** Seyreltici derişimi taraması ($n = 3$)

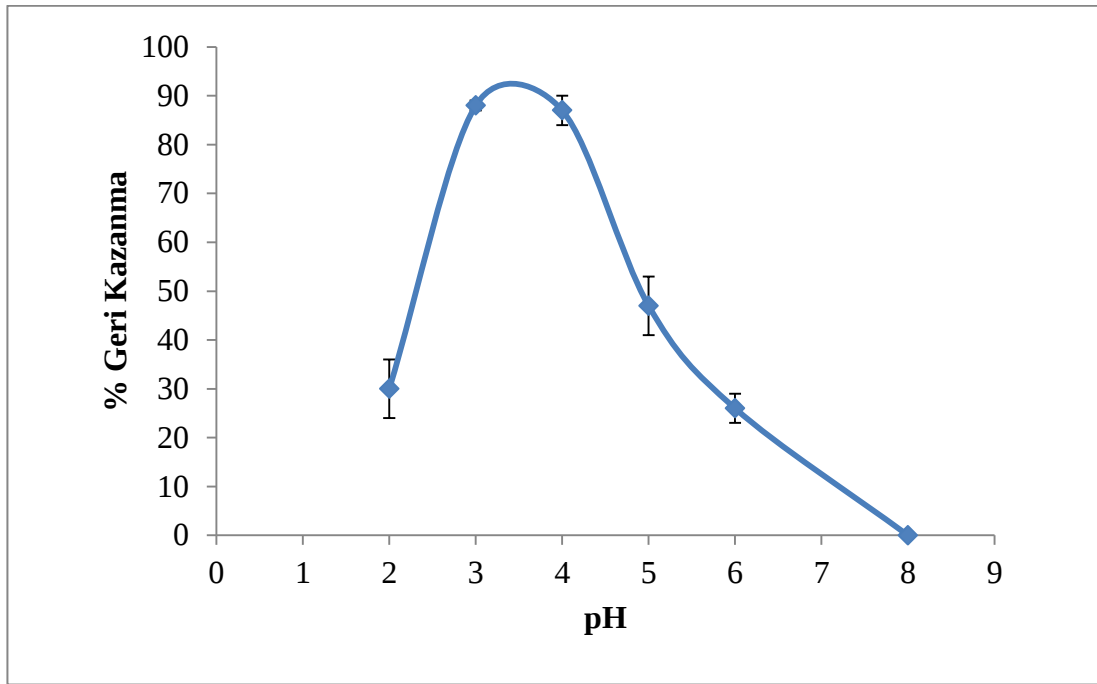
3.4. Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) Yönteminin Optimizasyonu

Bu çalışmada değişik örneklerde dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyon yöntemi ile vanadyum tayini yapılmıştır. Bu yöntemin geliştirilmesinde başlangıç aşaması ayırma ve zenginleştirme adımı olarak dispersif sıvı sıvı mikro ekstraksiyonu kullanılmış sonrasında zenginleştirilen örnekler GFAAS ile analiz edilmiştir. Kullanılan yöntemde

analitin bulunduğu örnek çözeltiye ligand ve büyük pozitif yüklü yüzey aktif madde eklendi ve uygun pH'ya getirildi, sonra organik çözücü ve dispersif çözücünün bulunduğu faz şırıngayla hızlıca enjekte edildi. Oluşan bulutlu çözelti santrifüj edildi ve analit kompleksi organik faz içine ekstrakte edildi. Dipteki organik faz sulu fazdan ayrıldı sonra organik faz üzerine 250 μ L derişik HNO_3 eklendi 1 mL'e metanol ile seyreltildi. Daha sonra GFAAS'de belirlenen fırın programına uyularak okumalar gerçekleştirildi. Bu şartlar ile pH, yüzey aktif madde cinsi ve derişimi, ligand miktarı, dispersif ve organik çözücü miktarı, santrifüj hızı ve süresi, hacim taraması, girişim yapan türler, gözlenebilme sınırı, % bağıl standart sapma ve yöntemin kalibrasyonu gibi parametreler optimize edildi. Sonra yöntem gerçek örneklerle uygulandı. Yöntemin doğruluk testi için standart referans madde (SRM) analizi, analit ilavesi ve standart ekleme yöntemi başarı ile uygulandı.

3.4.1. pH Taraması

Deneyin yapılışı; Hazırlanan tampon çözeltiler pH 2 için 1 mol L^{-1} KCl üzerine istenilen pH'ya gelinceye kadar damla damla 1 mol L^{-1} HCl eklenerek hazırlandı. pH 3, 4, 5 ve 6 tampon çözeltileri, 1 mol L^{-1} CH_3COOH ve 1 mol L^{-1} CH_3COONa 'dan hazırlandı. pH 7, 1 mol L^{-1} $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 'den hazırlandı. pH 8 ise 1 mol L^{-1} NH_4Cl üzerine istenen pH'ya gelinceye kadar 1 mol L^{-1} NH_3 'ten damla damla eklenerek tampon çözelti hazırlandı. 15 mL'lik plastik tüp içerisine 3 mL tampon eklendi. Sonra 500 μ L 8-Hidroksi Kinolinin % 1'lik çözeltisinden eklendi. Sonra vanadyum ara stok çözeltisinden 1 mL'de 10 ppb vanadyum olacak şekilde eklendi. Son hacim 8 mL'ye saf suyla getirildi. Sonra şırıngayla 2 mL metil alkol kloroform karışımından eklendi. Arkasından oluşan bulutlu çözelti santrifüj ile 3500 rpm de 5 dakika santrifüj edildi ve dibe çöken organik faz şırınga ile alındı. Çözüldü ve GFAAS'de okuma yapıldı. Okuma için 1 mL'de 10 ppb vanadyum olacak şekilde stok çözeltiden 3 tane referans hazırlandı. Elde edilen bulgular ;



Şekil 3.6. pH taraması ($n = 3$)

Sonuçlardan anlaşılacağı üzere maksimum geri kazanma değeri pH 3-4 aralığında elde edilmiştir. Sonraki çalışmalar için pH 3,5 olarak seçilmiştir.

3.4.2. Pozitif Yüklü Yüzey Aktif Madde Cinsi ve Derişimi

Yöntem ortamda pozitif yüklü yüzey aktif madde olmadan optimize edilmeye çalışıldı ancak kantitatif geri kazanıma ulaşamadı ve tekrarlanabilirlik iyi elde edilmedi. Bunun üzerine V^{5+} ile 8- Hidroksi kinolin kompleksinin dışa karşı negatif yüklü olduğunu düşünerek ortama pozitif yüklü madde ekleyip kompleksi nötr yaptıktan sonra organik faza almayı düşünerek pozitif yüklü madde deneyde kullanıldı ve iyi sonuçlar elde edildi. % 0,1'lik yüzey aktif maddelerden ortama 100'er μL ilave edildi.

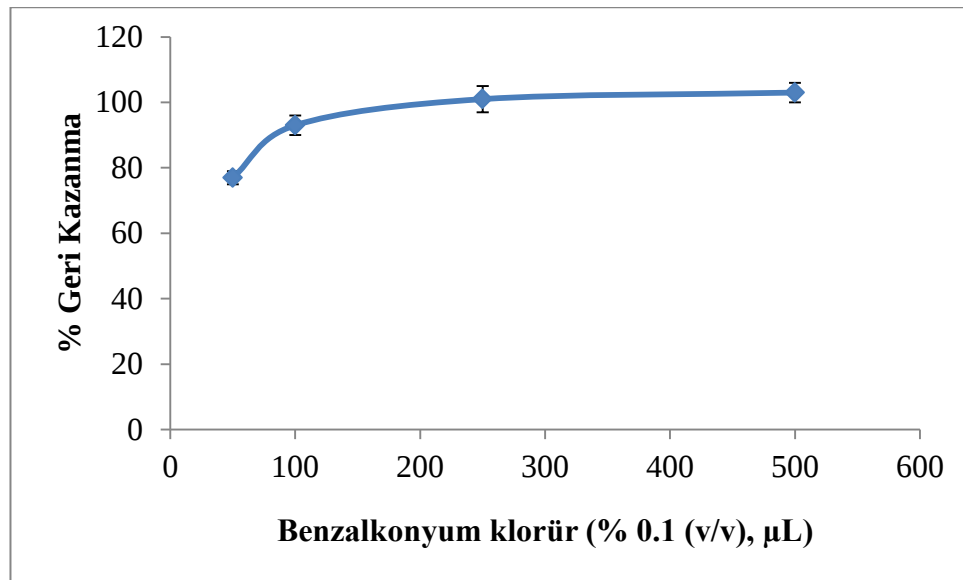
Kullanılan yüzey aktif maddeler;

Tablo 3.4. Yüzey aktif madde cinsi ($n = 3$)

Yüzey aktif maddenin türü	% R ^a
V + 8-HQ	66 ± 4
V + 8-HQ + N-Setil-N,N,N-Trimetil amonyum bromür (% 0,1, 100 µL)	81 ± 4
V + 8-HQ + Didesil dimetil amonyum klorür (%0,1, 100 µL)	88 ± 3
V + 8-HQ + Benzalkonyum klorür (%0,1, 100 µL)	96 ± 3
V + Benzalkonyum klorür (% 0,1, 100 µL)	35 ± 3

^aOrtalama ± standart sapma

% 0,1'lik benzalkonyum klorür seçildi ve miktar taraması yapıldı. Bunun için ortama % 0,1'lik benzalkonyum klorürden 50, 100, 250 ve 500 µL ilave edildi.

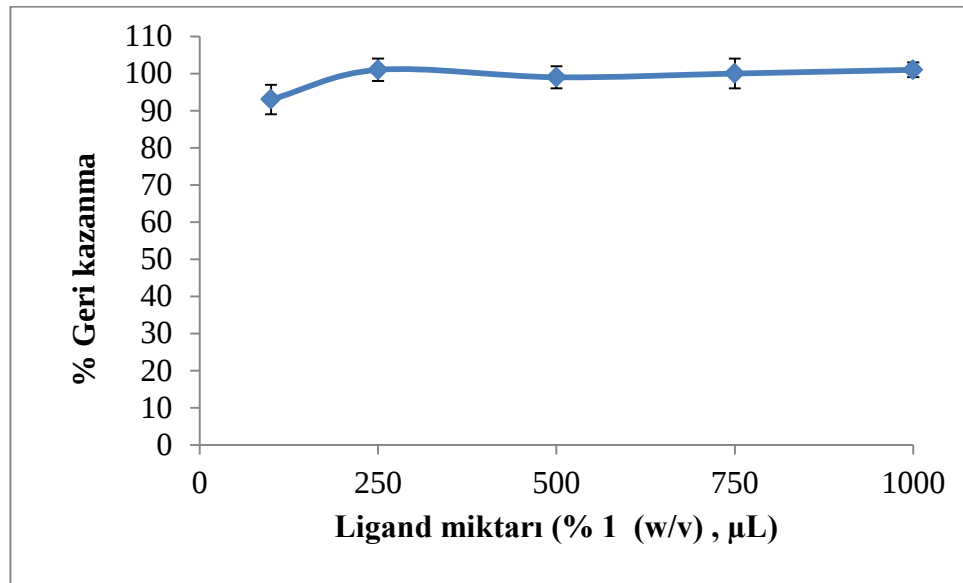
**Şekil 3.7.** Yüzey aktif madde taraması ($n = 3$)

Deney sonucunda % 0,1'lik benzalkonyum klorürden kantitatif geri kazanım sağlayan 250 µL seçildi. Sonraki deneyler için bu miktar kullanıldı.

3.4.3. Ligand Miktarı Taraması

Ligand miktarının geri kazanmaya olan etkisini incelemek için ligand miktarı taraması işleminde 100, 250, 500, 750 ve 1000 μL % 1'lik (w/v) 8-hidroksi kinolin eklenerek deneysel işlemler tekrarlanmıştır.

Deney sonucunda elde edilen sonuçlar;



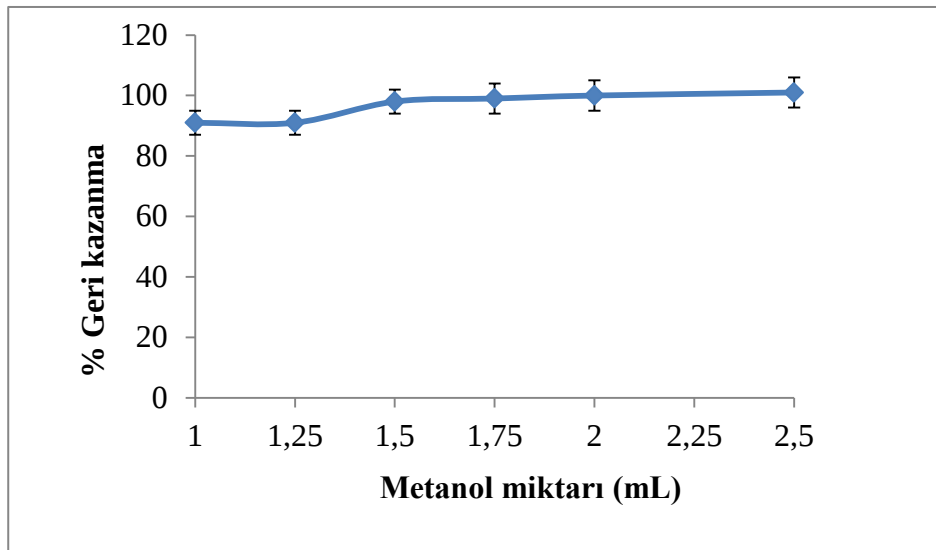
Şekil 3.8. Ligand miktarı taraması ($n = 3$)

Bu sonuca göre ligand miktarının kantitatif geri kazanma sağlanan 250 μL hacmi sonraki deneyler için kullanılmıştır.

3.4.4. Ekstraksiyon Çözücüsü ve Dispersif Çözücünün Hacminin Belirlenmesi

Dispersif çözücünün oranının taranmasının geri kazanmaya etkisinin incelenmesi işleminde kloroformun sabit hacmine karşılık metanolün artan hacmi çalışılmıştır. Diğer deneysel parametreler aynen uygulanmıştır. Kloroform 400 μL 'de sabit tutulmuştur. 1, 1,25, 1,5, 1,75, 2,0 ve 2,5 mL metanol miktarı taranmıştır.

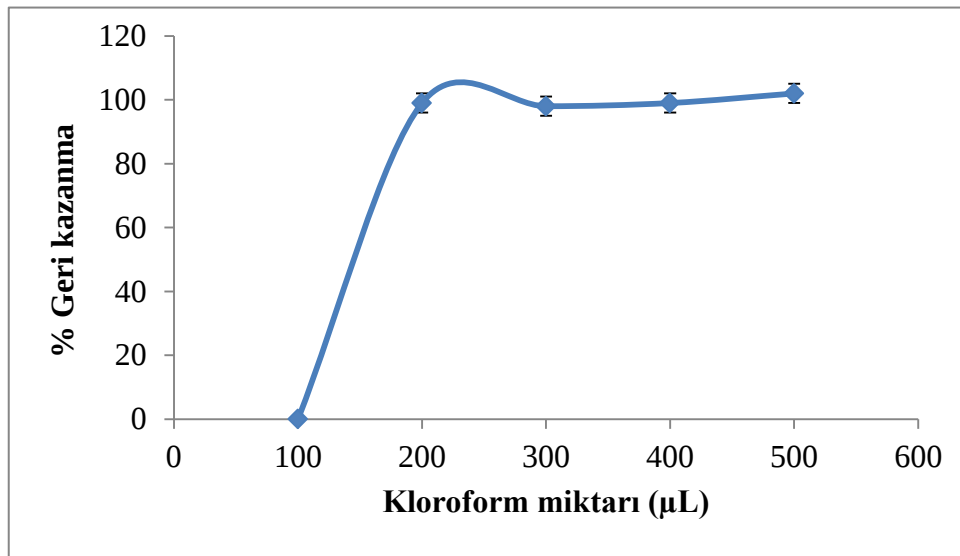
Deney sonucunda elde edilen bulgular;



Şekil 3.9. Metanol miktarının taraması (n=3)

Bu deney sonucunda 400 μ L kloroforma karşılık 1,75 mL metanol optimum olarak belirlenmiştir ve sonraki deneylerde metanol miktarı 1,75 mL’de sabit tutulmuştur.

Kloroform miktarının geri kazanmaya olan etkisinin belirlenmesi işleminde 1,75 mL metanole karşılık kloroformun artan hacmine göre % geri kazanma değerleri belirlenmiştir. Bu işlem gerçekleştirilirken daha önce elde edilen optimum değerler kullanılmıştır.

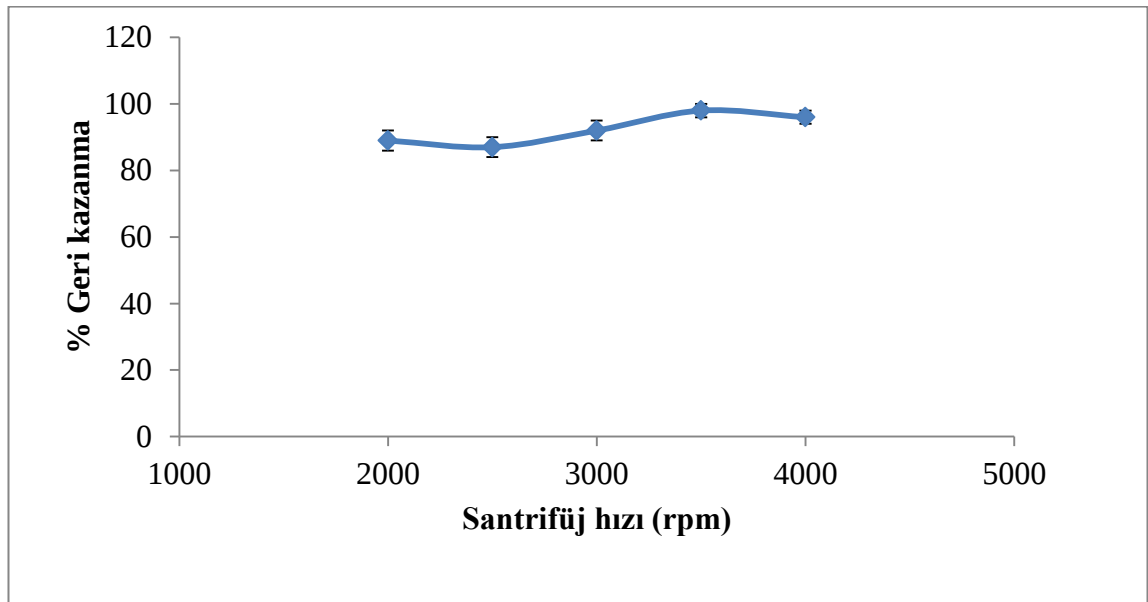


Şekil 3.10. Kloroform miktarının taraması (n=3)

Bu deneyler sonucunda kloroform miktarı 250 μ L olarak seçildi. Böylece sonraki deneylerde dispersif çözücü ve organik çözücü oranları yeniden ayarlandı bu oran 250 μ L organik çözücü 1,75 mL dispersif çözücü olmuştur. Sonraki deneylerde bu karışım şırınga ile enjekte edilmiştir.

3.4.5. Santrifüj Hızı ve Süresinin Belirlenmesi

Optimize edilen şartlar çerçevesinde santrifüj hızının optimizasyonu için tarama yapılmış ve 2000, 2500, 3000, 3500 ve 4000 rpm hızları ve 5 dakikalık süre için % geri kazanımlar belirlenmiştir. Daha önce optimize edilen şartlar bu sonuçların elde edilmesinde sabit tutulmuştur.

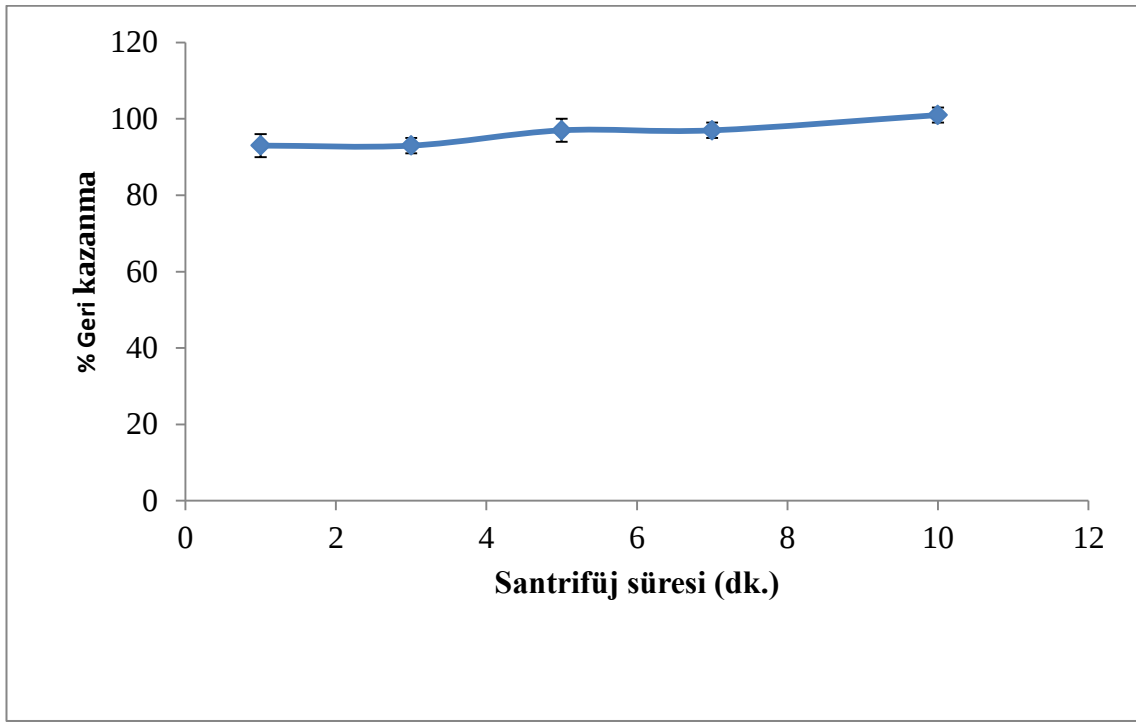


Şekil 3.11. Santrifüj hızı taraması ($n = 3$)

Deney sonucunda 3500 rpm optimum santrifüjleme hızı olarak belirlenmiştir.

Santrifüj süresinin geri kazanmaya olan etkisinin incelenmesi işleminde önceden elde edilmiş optimum santrifüj hızı olarak 3500 rpm için 1, 3, 5, 7 ve 10 dakika zaman aralıklarında ölçüm yapılmıştır. Diğer parametreler sabit tutulmuştur.

Deney sonucunda elde edilen sonuçlar;



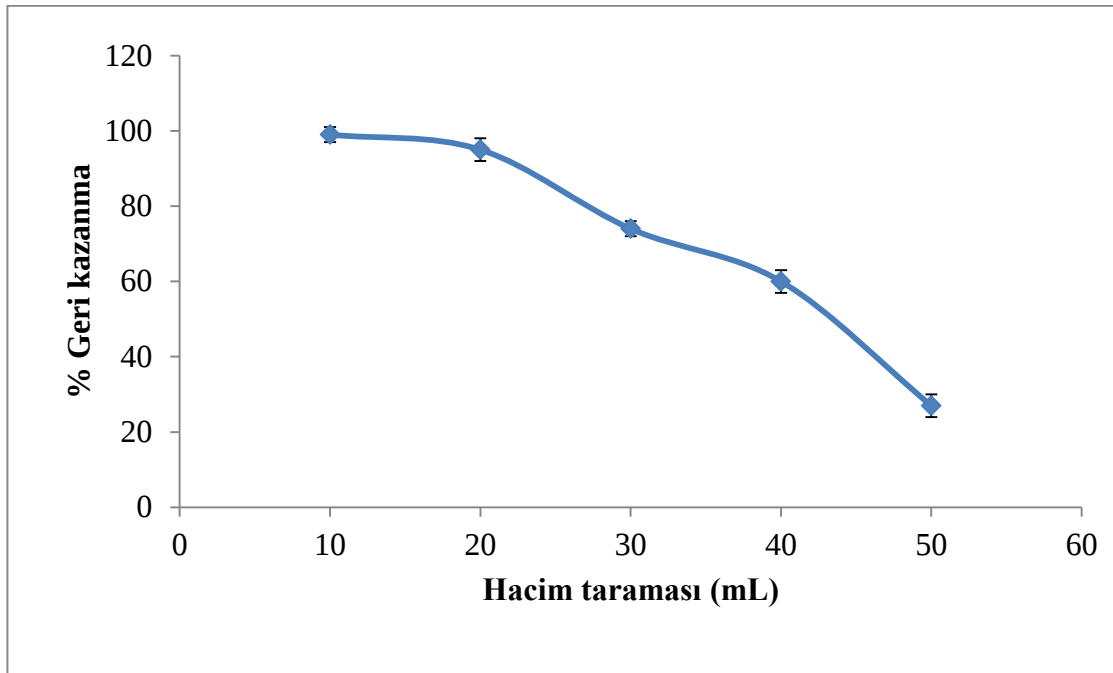
Şekil 3.12. Santrifüj süresi taraması ($n = 3$)

Deney sonucunda 5 dk'lık santrifüjleme süresi kantitatif geri kazanma için yeterli bulunmuştur.

3.4.6. Örnek Hacmi Taraması

Bu deneyde örnek hacminin geri kazanmaya etkisi taranmıştır, bunun için 10, 20, 30, 40 ve 50 mL'lik örneklerle uygulandı. Ligand miktarında, yüzey aktif madde miktarında, organik çözücü ve dispersif çözücü miktarlarında, santrifüj hızı ve süresinde her hangi bir değişikliğe gidilmemiştir. Diğer deneysel parametreler önceden bahsedildiği gibi kullanılmıştır.

Deney sonucunda elde edilen bulgular;



Şekil 3.13. Hacim taraması ($n = 3$)

Ligand miktarında, organik çözücü ve dispersif çözücü miktarlarında her hangi bir değişikliğe gidilmemiştir. Bundan dolayı artan örnek hacmi ile ekstraksiyon çözücüsünde azalma gözlenmiştir. Deney sonunda 20 mL'e kadar örnek hacminde geri kazanım kantitatif elde edilmiştir. 30, 40 ve 50 mL'de kantitatif değildir.

3.4.7. Matriks Taraması

Matriks taraması işleminde Mg^{2+} , Ca^{2+} için 300 ppb, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- ve Cl^- için 50.000 ppb Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} için 500 ppb örnek hacminde olacak şekilde stok çözeltilerden eklenmiştir. Diğer tüm deneysel parametreler optimum elde edilen değerlerdir.

Tablo 3.5. Matriks türü ve derişimine göre geri kazanma değerleri ($n = 3$)

Matriks	Matriks türü	Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	% Geri kazanma
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	300	96 ± 3^a
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300	98 ± 4
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	96 ± 3
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	98 ± 2
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	97 ± 3
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	500	99 ± 4
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500	99 ± 3
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	500	96 ± 2
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500	97 ± 3
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	500	95 ± 4
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	500	95 ± 4
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	96 ± 3
F^-	NaF	50 000	97 ± 3
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	50 000	97 ± 3
Cl^-	NaCl	50 000	98 ± 2
PO_4^{3-}	K_2HPO_4	50 000	101 ± 2

^a Ortalama $\pm$ standart sapma

Buna göre;

Bu deneysel işlemler sonucunda elde edilen optimum şartları şu şekilde gösterebiliriz:

Tablo 3.6. Deneyler sonunda elde edilen optimum parametreler.

Parametreler	Değerleri
pH	3,5
Tampon türü	Asetik asit + sodyum asetat
Ligand miktarı	250 µL % 1'lik (w/v) 8-hidroksi kinolinin metanoldeki çözeltisi
Yüzey aktif madde	250 µL % 0,1 (v/v) benzalkonyum klorür
Dispersif çözücü – organik çözücü türü	metanol + kloroform
Organik çözücü ve dispersif çözücünün oranları	250 µL Kloroform + 1,75 mL metanol karışımı şırıngayla enjekte edilmiştir.
Santrifüj hızı	3500 rpm
Santrifüj süresi	5 dk
Örnek hacmi	20 mL

3.4.8. Yöntemin Gözlenebilme Sınırı ve Bağlı Standart Sapması

Yöntemin gözlenebilme sınırının belirlenmesinde 9 tane kör çözelti hazırlanmış ve bu değerlerden gözlenebilme sınırı ve tayin sınırı belirlenmiştir. Diğer deneysel parametreler optimum değerlerinde sabit tutulmuştur. Bağlı standart sapma hesabı için ise son hacimde 10 ppb V^{5+} olacak şekilde 7 paralel çalışılarak bağlı standart sapma hesabı yapıldı.

$$GS (LOD) = \frac{3 \times s}{b \times ZF} \text{ den hesaplandı. (n = 9),}$$

$$s = 5,23 \times 10^{-4} \text{ (körlerin standart sapması),}$$

$$b = 6,7 \times 10^{-4} \text{ (okuduğumuz kalibrasyon doğrusunun eğimi),}$$

$$ZF = \frac{20}{0,125} = 160 \text{ (zenginleştirme faktörü),}$$

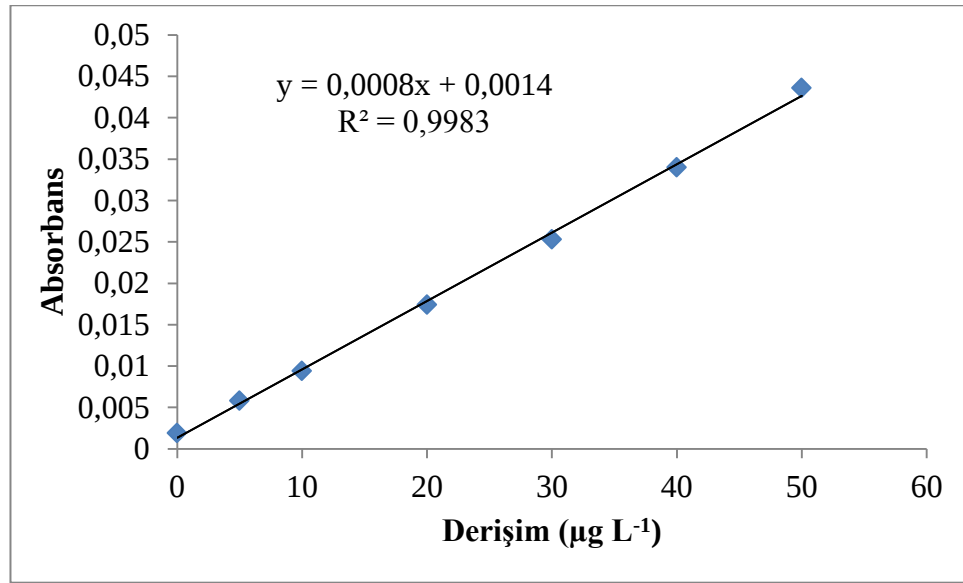
$$GS (LOD) = 0,015 \mu\text{g/L}$$

$$\text{Tayin Sınırı} = G.S \times 3,33 = 0,05 \mu\text{g/L}$$

$$\% RSD \text{ (bağlı standart sapma)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 = \frac{0,4882}{10,12} \times 100 = \%4,8 \text{ (n = 7)}$$

3.4.9. Yöntemin Kalibrasyonu

Kalibrasyon grafiğinin hazırlanması için 0, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppb vanadyum 1 mL’de olacak şekilde eklenerek yöntem çalışıldı ve derişime karşılık absorbens grafiği oluşturuldu.



Şekil 3.14. Yöntemin kalibrasyon grafiği (n = 2)

Grafit fırınlı AAS’de vanadyuma ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.14’de verilmiştir. Kalibrasyon grafiği oluşturulduktan sonra, farklı işlemlere tabi tutulan örneklerdeki analitlerin absorbensları okunmuştur. Kalibrasyon grafiğinde, bu absorbenslara karşılık gelen analit derişimleri bulunmuştur.

3.4.10. Gerçek Örnek Analizi

Gerçek örneklerin analizi için çay örnekleri alınmış ve örnek hazırlama işlemleri yapılmıştır. Örnekler Kayseri’de bulunan marketlerden temin edilmiştir.

Hazırlama işleminde;

Katı örnekler için 0,1 g örnek tartılmış (3 paralel) teflon beherlere alınmıştır. Isıtıcı tabla üzerinde kaynatılarak 10 mL derişik suprapur HNO₃ ile iki kez çözme işlemi yapılmıştır. Kuruluğa geldiğinde 1 mL derişik HF eklenmiştir. Kuruluğa kadar tekrar uçurma yapıldı. Kuruluğa gelince 1 M 5 mL HNO₃ ortamına alındı. Mavi band süzgeç kağıdından süzüldü ve bu 5 mL’lik örneğe yöntem uygulandı. Yöntem gerçek

örneklere uygulanmadan önce SRM analizi yapıldı. SRM içerisinde Al^{3+} ve Fe^{3+} yüksek miktarda olduğundan girişim yaptı. Bunu engellemek için ortama F^- eklenerek girişim bertaraf edildi. Gerçek örnekler yöntem uygulanırken ortama F^- eklenmiştir. Sonuçlar SRM analizi ile birlikte verilmiştir. Aynı işlemler 3 paralel kör örneğede uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.7. Gerçek örnek analiz sonuçları ($n = 3$)

Örnek	Bulunan ($\mu g/kg$)
Naneli Rezene Çayı	- ^a
Siyah Demleme Çayı	65 ± 9 ^b
Kuşburnu A	112 ± 13
Kuşburnu B	257 ± 31
Limonlu Yeşil Çay	91 ± 8
Ballı Yeşil Çay	256 ± 40
Papatya Bitki Çayı	366 ± 36
Karışık Bitki Çayı A	242 ± 24
Karışık Bitki Çayı B	176 ± 17
Böğürtlenli Çay	255 ± 35
Rezene Bitki Çayı	308 ± 30
Early Grey	304 ± 25

^a Gözlenebilme sınırının altında

^b Ortalama $\pm$ standart sapma

3.5. Doğruluk Testi

3.5.1. Standart Referans Madde (SRM) Analizi

Standart referans madde (SRM) çay yaprağı standart referans maddesi olarak INCT-TL-1 analiz edilmiştir. Üç paralel örnekle çalışılmıştır. 0,02 g örnek tartılmış (3 paralel) teflon beherlere alınmıştır. Isıtıcı tabla üzerinde kaynatılarak 10 mL derişik suprapur HNO_3 ile iki kez çözme işlemi yapılmıştır. Kuruluğa geldiğinde 1 mL derişik HF eklenmiştir. Kuruluğa kadar tekrar uçurma yapıldı. Kuruluğa gelince 1 M 5 mL HNO_3 ortamına alındı. Mavi band süzgeç kağıdından süzüldü ve bu 5 mL'lik örneğe yöntem uygulandı. Analiz yapıldı ancak geri kazanım % 51 olduğu görüldü. SRM içerisindeki demir ve alüminyum miktarının fazla olmasından kaynaklandığı belirlendi ve bu girişimi bertaraf etmek için ortama NH_4F den hazırlanan F^- çözeltisinden örnek hacminde 10, 20, 30 ppm olacak şekilde eklenerek SRM analizi tekrarlandı. Böylece girişim bertaraf edildi. Deney sonucunda elde edilen veriler;

Tablo 3.8. Maskeleme için F^- miktarı ve geri kazanımı ($n = 3$)

F^- (mg L^{-1})	% Geri kazanma
-	51 ± 3^a
10	75 ± 2
20	80 ± 2
30	97 ± 2

^a Ortalama $\pm$ standart

sapma

Deney sonucuna göre ortamda 30 ppm F^- miktarı yeterli gelmiştir.

Tablo 3.9. INCT-TL-1 standart referans madde analizi sonuçları ($n = 3$)

Element	INCT-TL-1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Sertifikalı Değer	Bulunan	%R
V	$1,97 \pm 0,37$	$1,92 \pm 0,11^a$	97 ± 2

^a Ortalama $\pm$ standart sapma

3.5.2. Eklemeli Çalışma

Gerçek örneklerden 3 örnek seçildi ve belirli derişimlerde analit ilavesi yapılarak eklenen miktarların kantitatif tayini için yöntem tekrar uygulanarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Deney sonucunda elde edilen sonuçlar;

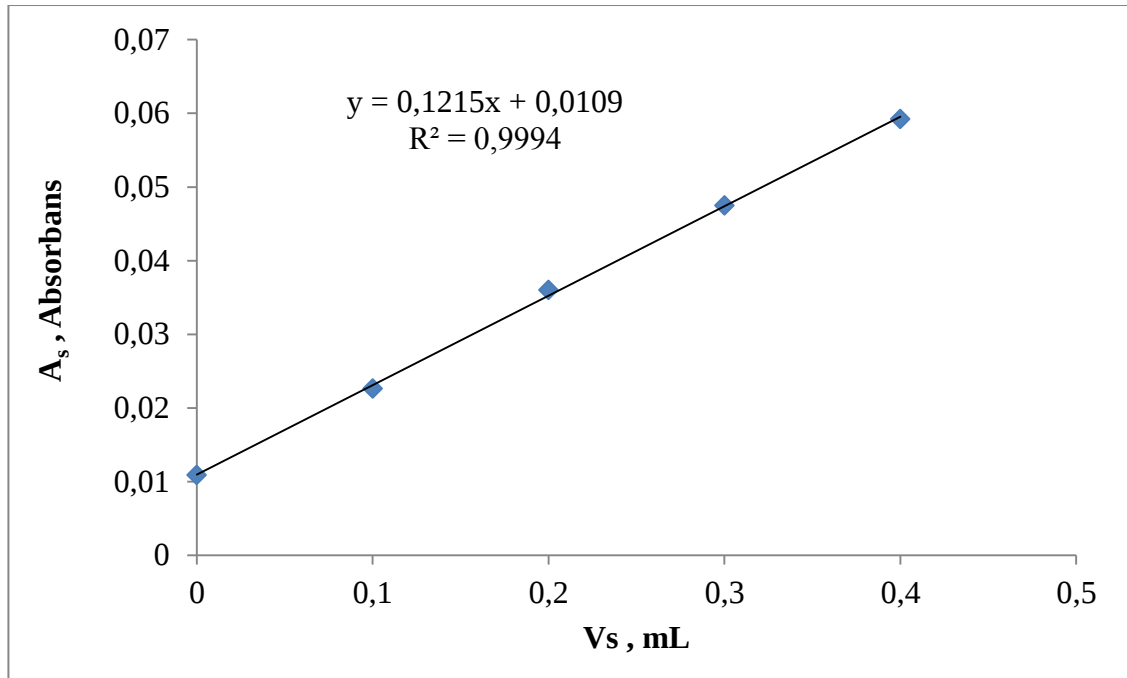
Tablo 3.10. Gerçek örnekler üzerine eklemeli çalışma ($n = 3$)

Element	V		
	Eklenen (ng mL^{-1})	Bulunan (ng mL^{-1})	R (%)
Limonlu yeşil çay	- ^a	$9,1 \pm 0,8$	-
	10	$18,8 \pm 0,7$	97
Papatya bitki çayı	-	$36,6 \pm 3,6$	-
	40	$77,7 \pm 3,5$	103
Karışık bitki çayı B	-	$17,6 \pm 1,7$	-
	20	$36,3 \pm 2,5$	94

^a Ortalaması $\pm$ standart sapma

3.5.3. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu ortam bileşenlerinden kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki ortam bileşenleri tam olarak bilinmiyorsa ortam bileşenlerinin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbands derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bu yöntem karışık bitki çayı B örneğine uygulandı. Örnekten 0,1 g 5 paralel örnek alındı çözme işlemi uygulandı ve daha sonra yöntem uygulandı. 1 mL içerisindeki bu 5 paralel örneğin birincisine ekleme yapılmadı ikincisine 2 mL’de 10 ng olacak şekilde, üçüncüsüne 20 ng, dördüncüsüne 30 ng ve beşinci örneğe 40 ng olacak şekilde 200 ng mL⁻¹’lik stoktan birincisine 0 mL, ikincisine 0,1 mL, üçüncüsüne 0,2 mL, dördüncüsüne 0,3 mL, beşincisine 0,4 mL ekleme yapıldı ve 2 mL’ye bütün örnekler metanol ile tamamlandı. Sonra GFAAS’de okuma yapıldı. Her çözeltinin absorbandsı ölçüldü ve eklenen çözelti hacmine karşı absorbandslar grafiğe geçirildi. Aşağıdaki denklemden hesaplama yapılarak örnek derişimi hesaplandı.



Şekil 3.15. Standart ekleme yöntemi grafiği

$$A_s = \underbrace{\frac{\epsilon b C_x V_x}{V_t}}_a + \underbrace{\frac{\epsilon b C_s}{V_t}}_b V_s \Rightarrow (V_s; A_s) \text{ grafiği}$$

$$\frac{a}{b} = \frac{C_x V_x}{C_s} \Rightarrow C_x = \frac{a}{b} \times \frac{C_s}{V_x}$$

Burada;

C_x bilinmeyen derişimi,

a kayma değeri,

b kalibrasyon doğrusunun eğimi,

C_s standart çözeltinin derişimi ve

V_x bilinmeyen hacmidir.

a = 0,0109

b = 0,1215

V_x = 1 mL

C_s = 200 ppb

C_x = 18 ng mL⁻¹ olarak bulundu (0,1g için)

C_x = 180 µg kg⁻¹

Normal örnek çalışmasında ise bu örnek 176 µg kg⁻¹ olarak bulunmuştu. Sonucun uyumlu olduğu görölmektedir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma-Sonuç ve Öneriler

Eser elementlerin tayininde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin temel amacı, tayin tekniğine göre düşük düzeydeki analit derişimlerinin tayin edilebilirliği ve matriks bileşenlerden analitin tamamen ayrılmasını sağlamaktır. Yöntemin bu gereksinimleri sağladığı görülmüştür.

GFAAS ile birleştirilmiş yeni bir dispersif sıvı faz mikroekstraksiyonu yöntemi doğal su ve çeşitli örneklerdeki V tayini için geliştirilmiştir. Önerilen yöntem referanslarda sunulan diğer yöntemlere göre düşük tayin sınırı ve yüksek zenginleştirme faktörü değerlerine sahiptir. Ek olarak diğer sıvı faz mikro ekstraksiyon modlarıyla karşılaştırıldığında dispersif sıvı faz mikro ekstraksiyonu çok hızlı ekstraksiyon yapabilmesi nedeniyle uygun bir deneysel yoldur. Yöntem çeşitli örneklerde V seviyelerini belirlemede hızlı, ucuz, düşük reaktif tüketimine sahip ve az atık oluşturan, uygulaması kolay bir yöntemdir. Bunlar yöntemin birer üstünlüğüdür.

Yüksek zenginleştirme faktörünü elde etmede ilk önce vanadyum tayini için optimum grafit fırın programı belirlenmiştir. Daha sonra vanadyumun bileşik oluşturmamasını engellemek amacıyla indirgen madde çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada vanadyumu indirgeyerek oksit veya karbür bileşiklerini oluşturmaması amaçlanmıştır. Çeşitli indirgen maddeler denenmiş belirlenen maddede ise hacim ve derişim taramaları yapılmıştır. İndirgen madde kullanılmadığında sinyallerin düştüğü görülmüştür. pH, dispersif ve ekstraksiyon çözücüsünün türleri, dispersif çözücünün ve ekstraksiyon çözücüsünün miktarı, ligand reaktifinin derişimi, santrifüj hızı ve zamanı ve ortak iyon gibi farklı parametrelerin etkileri optimize edilmiştir.

DLLME'nin temel teorisi sonraki gelişmelere ihtiyaç duymaktadır. Burada sonraki deneysel testler olmadan çöken fazın hacminin hesaplanması için DLLME'de eşitlikler yoktur. Eşitliklerin geliştirilmesi bazı ilerlemeler için ihtiyaç duyulan DLLME'deki dört önemli faktör arasındaki eksrakt ve dispersif çözücünün tipleri ve hacimler arasındaki bağlantıları gösterecektir.

DLLME on-line zenginleştirme prosedürlerinin rutin uygulamaları şeklinde kullanıma henüz uygun değildir. DLLME otomasyonunun gerçekleştirilmesinde bazı gelişmeler olsa da ileriki araştırmalar bu alandaki deneyimlerin tamamlanmasına hala ihtiyaç duyulmaktadır [23].

KAYNAKLAR

1. R.J. Irwin, M. VanMouwerik, L. Stevens, M.D. Seese, W. Basham. (1997). Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado.
2. H. Filik, Z. Yanaz, R. Apak, (2008). Selective Determination of Total Vanadium in Water Samples by Cloud Point Extraction of its Ternary Complex, **Analytica Chimica Acta**, **620**:27–33.
3. C. V. Bhaskar, B. Shyla, G. Nagendrappa, (2011). A Spectrophotometric Method for the Determination of Vanadium(V) and Cerium(IV) in Some Water Samples Using an Oxidative Nucleophilic Coupling Between Catechol and p-Nitro Aniline, **Asian Journal of Biochemical Pharmaceutical Research**, **1**(3):487–493.
4. A. Rehman, M. Yaqoob, A. Waseem, A. Nabi, (2011). Determination of Subnanomolar Concentrations of Vanadium in Environmental Water Samples Using Flow Injection with Luminol Chemiluminescence Detection, **Luminescence**, **26**: 403–409.
5. D.W. Hastings, S.R. Emerson, B.K. Nelson, (1996). Determination of Picogram Quantities of Vanadium in Calcite and Seawater by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Electrothermal Vaporization, **Analytical Chemistry**, **68**:371-377.
6. B. Narayana, K. Sunil, (2009). Facile and Sensitive Spectrophotometric Method for the Determination of Vanadium, **Eurasian Journal Analytical Chemistry**, **4**(2):141-151.
7. W.L. Roper, (1992). Toxicological Profile for Vanadium and Compounds, Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service.
8. L. Marcano, I. Carruyo, Y. Fernández, X. Montiel, Z. Torrealba, (2006). Determination of Vanadium Accumulation in Onion Root Cells (*Allium cepa* L.) and its Correlation with Toxicity, **Biocell**, **30**(2):259-267.
9. D. Johnson, (2010). The Determination of Vanadium in Heavy Industrial Fuel Oils Using the GTA-95, Agilent Technologies, Inc.

10. S. Dadfarnia, A.M.H. Shabani, A. Mirshamsi, (2011). Solidified Floating Organic Drop Microextraction and Spectrophotometric Determination of Vanadium in Water Samples, **Turkish Journal of Chemistry**, **35**:625 – 636.
11. Z.L. Chen, G. Owens, (2008). Trends in Speciation Analysis of Vanadium in Environmental Samples and Biological Fluids – A Review, **Analytica Chimica Acta**, **607**:1–14.
12. K. Mizobuchi, (2000). The Determination of Vanadium and Nickel in Heavy Oil by ICP-MS, Agilent Technologies, Inc.
13. A. Abbaspour, SMM. Moosavi and Mirzajani R., (2007). Catalytic Spectrophotometric Determination of Vanadium (IV) Based on the Oxidation of Alkali Blue by Potassium Bromate, **Iranian Journal of Science and Technology, Transaction A–Science**, **31**(A3):231-239.
14. I. Aydın, F. Aydın, E. Kılınç, C. Hamamcı, Determination of Vanadium in Turkish Asphaltites, **Oil Shale**, **27**(4) (2010) 331–338.
15. S.R. Yousefi, F. Shemirani, (2010). Development of a Robust Ionic Liquid-Based Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Against High Concentration of Salt for Preconcentration of Trace Metals in Saline Aqueous Samples: Application to the Determination of Pb and Cd, **Analytica Chimica Acta**, **669**:25–31.
16. A.N. Anthemidis, K.I.G. Ioannou, (2010). Development of a Sequential Injection Dispersive Liquid–Liquid Microextraction System for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry by Using a Hydrophobic Sorbent Material: Determination of Lead and Cadmium in Natural Waters, **Analytica Chimica Acta**, **668**:35–40.
17. Naseri, M. T., Hemmatkhah, P., Hosseini, M. R. M., Assadi, Y., (2008). Combination of dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples. **Analytica Chimica Acta**, **610**:135-141.
18. Saçmacı, Ş., Kartal, Ş., Dural, S., (2012). Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Procedure for the Determination of Palladium by Flame Atomic Absorption Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, **23**:1033-1040.

19. Aydın, Z., 2003. Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metal İçeriğinin Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Taramalı Elektron Mikroskobu ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 50 s.
20. Şahan, S., 2006. Amberlite XAD-1180 Reçinesinin Yeni Bir Şelat Yapıcı Reaktif ile Doyurularak Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi ve FAAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 50 s.
21. Şahan, S., 2012. Çeşitli Örneklerde Bulunan Bazı Eser Türlerin Akışa Enjeksiyon Sistemi ile Spektrometrik Tayinleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 89 s.
22. Aydın, Z., 2009. Çeşitli Örneklerde Vanadyumun HPLC-AAS ile Türlemesi ve Arsenik Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 141 s.
23. Özdemir, C., 2014. Altın ve Palladyum'un Dispersif Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyon Yöntemi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 48 s.
24. Torunoğlu, F., 2013 Hayvan Yemi Örneklerinde Bulunan Ultra-Eser Düzeydeki Vanadyumun GFAAS ile Tayini İçin Yeni Bir Yöntem, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 65 s.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Yakup YILMAZ

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 1 Aralık 1986, Kayseri

Medeni Durumu: Bekâr

Tel: 0535 206 71 60

email: yakup_ylmz38@hotmail.com

Yazışma Adresi: Erciyesevler Mah. Enginar Cad. Neşe Apt. No:11/2

Kocasinan/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2014
Lisans	EÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2011
Lise	Fevzi Çakmak Lisesi, Kayseri	2003

YABANCI DİL

İngilizce