



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONUNUN, FİBER-
OPTİK SPEKTROFOTOMETRİSİ İLE
BİRLEŞTİRİLEREK VANADYUMUN TAYİNİ**

Duygu AKSU

**Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı**

Danışman

Prof. Dr. Hayati FİLİK

Ocak, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONUNUN, FİBER-
OPTİK SPEKTROFOTOMETRİSİ İLE
BİRLEŞTİRİLEREK VANADYUMUN TAYİNİ**

Duygu AKSU

**Kimya Anabilim Dalı
Analitik Kimya Programı**

Danışman

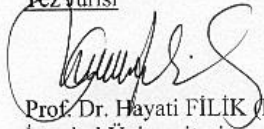
Prof. Dr. Hayati FİLİK

Ocak, 2010

İSTANBUL

Bu çalışma 05/01/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

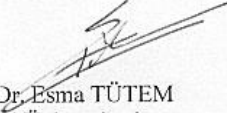
Tez Jürisi



Prof. Dr. Hayati FİLİK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Esmâ TÜTEM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Kevser SÖZGEN BAŞKAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
T-3050/30102008 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim süresince bütün çalışmalarında bana yol gösteren tüm sorunlarımla ilgilenerak çözümler üretmemi sağlayan çalışkanlığını ve azmini kendime örnek aldığım saygıdeğer danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Hayati FİLİK'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek ve yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana güvenerek desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bu noktaya gelmemi sağlayan sevgili aileme gösterdikleri sabır ve özveriden ötürü sonsuz teşekkürler ederim.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde kullanılan gerekli ekipmanı “p-Aminofenol tayini için tek kullanımlık fiber-optik sensör (probe) geliştirilmesi başlıklı” ve 106T726 nolu proje kapsamında sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Tezimle aynı ismi taşıyan T-3050/30102008 sayılı projeme maddi destek sağlayan İ.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Ocak, 2010

Duygu AKSU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ	VI
SEMBOL LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	VIII
SUMMARY	X
1. GİRİŞ	1
2.GENEL KISIMLAR	4
2.1.ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU	4
2.2. ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİNİN SINIFLANDIRILMASI	4
2.3. SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONU	4
2.4. YÜZEY AKTİF MADDELER VE MİSEL ALAN OLUŞUMUNUN ÖZELLİKLERİ.....	6
2.5. METAL AYRIMI VE ÖNDERİŞİMİNDE SİSLENME NOKTASI OLAYININ KULLANILMASI.....	10
2.6. METAL EKSTRAKSİYON MEKANİZMASI	13
2.6.1. Sislenme Noktası Ekstraksiyonunda Dağılım Katsayısı	15
2.7. SPEKTROANALİTİK TEKNİKLER KULLANILARAK METAL ANALİZİ İÇİN SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONU.....	17
2.7.1. Moleküler Spektroskopi İle Misel Faz Analizleri.....	17
2.7.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisinde (AAS) Misel Alan Uygulamaları	18
2.7.2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (FAAS).....	18
2.7.2.2. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (GFAAS)	19
2.7.2.3. Hidrür Oluşumlu Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (HGAAS)	19

2.7.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometrisi (ICP-OES) İle Misel Faz Analizi.....	20
2.7.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) İle Misel Faz Analizleri.....	20
2.8. SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONU VE KAPİLER ELEKTROFOREZ	20
2.9. LİTERATÜRDE VAROLAN CP-EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE VANADYUMUN ANALİZ ÇALIŞMALARI.....	21
3. MALZEME VE YÖNTEM	23
3.1. KULLANILAN CİHAZLAR.....	23
3.2. KİMYASAL MADDELER	23
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	24
3.3 UYGULANAN YÖNTEMLER	25
3.3.1 Çalışma Metodu	25
3.3.2 Reflektans Ölçümü.....	25
3.3.3. Referans ve Vanadyum(IV) örneğinin reflektans spektrumları	26
3.3.4. Sislenme Noktası Ekstraksiyonunun Optimizasyonu	26
3.3.4.1. pH Etkisi	26
3.3.4.2. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi	27
3.3.4.3. Askorbik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	27
3.3.4.4. Triton X-100 Konsantrasyonunun Etkisi.....	27
3.3.4.5. Santrifüj Süresinin Etkisi	27
3.3.4.6. Analitik Parametreler	27
3.3.4.7. Ekstraksiyon Süresi.....	27
3.4. GİRİŞİM YAPAN İYONLARIN ETKİLERİ.....	28
3.5. YÖNTEMİN ANALİTİK UYGULAMALARI.....	28
4. BULGULAR	29
4.1. REFLEKTANS SPEKTRUMU	29
4.2. DEĞİŞKENLERİN ETKİSİ.....	30
4.2.1. pH Etkisi	30
4.2.2. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi.....	32
4.2.3. Askorbik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	34
4.2.4. Triton X-100 Konsantrasyonunun Etkisi.....	36
4.2.5. Analitik Parametreler	38

4.2.6. Ekstraksiyon Süresi.....	40
4.3. GİRİŞİM YAPAN İYONLARIN ETKİSİ.....	42
4.4. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASININ ANALİTİK UYGULAMALARI.....	43
5.TARTIŞMA SONUÇ	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ.....	52

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1: TAC'ın yapısal formülü	3
Şekil 2.1: Misel yapının bir araya gelmesi (aggregate)	8
Şekil 2.2: Metal önderişimi için geleneksel CP-Ekstraksiyonun sistematik ifadesi.	10
Şekil 2.3: Sulu çözeltideki Triton X-114 non-iyonik yüzey aktif maddenin faz diyagramı.	11
Şekil 2.4: Monoeter glikol polioksietilen yüzey aktif maddeleri için faz diagramları.	11
Şekil 3.1: Reflektans ölçüm düzeneği	26
Şekil 4.1: TAC ligandının V(IV) ile reaksiyon öncesi (a) ve pH 6.0 da (b) 0.25 mg L ⁻¹ ve (c) 0.612 mg L ⁻¹ V(IV) ile reaksiyonu sonrasındaki reflektans spektrumları (%).	29
Şekil 4.2.1: pH'a bağlı reflektans grafiği.	31
Şekil 4.2.2: pH'a bağlı absorbans grafiği.	32
Şekil 4.3.1: Ekstraksiyon üzerine ligand konsantrasyonunun etkisi (Reflektans)	33
Şekil 4.3.2: Ekstraksiyon üzerine ligand konsantrasyonunun etkisi (Absorbans)	34
Şekil 4.4.1: Askorbik asit miktarı (% w/v) (Reflektans).	35
Şekil 4.4.2: Askorbik asit miktarı (% w/v) (Absorbans).	36
Şekil 4.5.1: Triton X-100 Konsantrasyonu (% v/v) (Reflektans).	37
Şekil 4.5.2: Triton X-100 Konsantrasyonu (% v/v) (Absorbans).	38
Şekil 4.6.1: Optimum koşullar altında V(IV) analizi için 0.03 -0.51 mg L ⁻¹ V(IV) konsantrasyonları arasındaki lineerlik eğrisi (Reflektans)	39
Şekil 4.6.2: Optimum koşullar altında V(IV) analizi için 0.05-0.38 mg L ⁻¹ V(IV) konsantrasyonları arasındaki lineerlik eğrisi (Absorbans)	40
Şekil 4.7.1: Ekstraksiyon Süresi (dk) (Reflektans).....	41
Şekil 4.7.2: Ekstraksiyon Süresi (dk) (Absorbans).....	42

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması ve karakteristikleri.....	7
Tablo 2.2: FAAS ile bazı CP-Ekstraksiyonu uygulamaları	18
Tablo 4.1: 0.13 mg L ⁻¹ V(IV)' ün analizinde girişim yapan iyonlarının etkileri (n=3).....	43
Tablo 4.2: Su örneklerinin analizi.....	44

SEMBOL LİSTESİ

CPE	: Sislenme Noktası Ekstraksiyonu
LLE	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TAC	: 2-(2-Thiazolylazo)-p-Cresol
FORS	: Fiber Optik Reflektans Spektrofotometrisi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
HGAAS	: Hidrür Oluşumlu Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometrisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
PAN	: 1-(2-piridilazo)-2 naftol
PAR	: 4-(2-piridilazo) resorsinol
Br-PADAP	: 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(diethylamino) fenol
BPHA	: N-benzoil-N-fenilhidroksilamin
DDTP	: O,O-diethyliditiyofosforik asit
TAN	: 1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol
APDC	: Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
CMC	: Kritik Misel Konsantrasyonu
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
NIR	: Yakın infrared
HEDTA	: N-(2-Hidroksietil)etilendiamin-N,N',N'-triasetik asit
RSD	: Bağlı standart sapma
LOD	: Dedeksiyon limiti
PTFE	: Politetrafloroetilen
v/v	: Hacim/Hacim
w/v	: Ağırlık/Hacim

ÖZET

SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONUNUN, FİBER-OPTİK SPEKTROFOTOMETRİSİ İLE BİRLEŞTİRİLEREK VANADYUMUN TAYİNİ

Belirli miktarlardaki vanadyum hücre büyümesi için gerekli bir elementtir. Yine de vanadyum ve bileşikleri yüksek konsantrasyonlarda insanlar ve hayvanlar için yüksek derecede zehirli olabilir. Doğal sularda en fazla bulunan vanadyum türleri V(IV) ve V(V)' dir. Her iki türün gerekliliği ve toksik özellikleri farklı olup, bu örneklerdeki konsantrasyonları ng ml^{-1} seviyesindedir. Vanadyumun toksisitesi oksidasyon basamağına bağlıdır. V(V), V(IV)' den daha toksiktir. Bu nedenle çevre örneklerinde ve özellikle doğal sularda vanadyumun analizi büyük ölçüde önemlidir.

Örneklerde bulunan düşük konsantrasyondaki birçok analiti direkt olarak tayin etmek mümkün değildir. Bu yüzden az miktardaki örnekleri tayin etmek için analiz yöntemleri ayırma ve önderiştirme teknikleri ile birlikte uygulanmalıdır. Ayırma ve önderiştirme temeline dayanan sislenme noktası ekstraksiyonu (CPE), kullanılan yüzey aktif maddeler sebebiyle analitik kimyada önemli ve pratik bir uygulama haline gelmektedir. Sislenme noktası olgusu sulu çözeltilerde noniyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonlarının üzerinde, uygun katkı maddelerinin eklenmesi veya sıcaklığın değiştirilmesi üzerine bulanıklık meydana gelmesi olayıdır. Yüzey aktif maddece zengin fazın santrifüj ile ayrılmasıyla hidrofobik türler sulu çözeltilerden uzaklaştırılır. Bu işlem eser miktardaki metallerin başlıca spektroskopik analizlerinde uygun hidrofobik kompleks yapıcı maddelerle (kompleksan) reaksiyon sonrası analitin önderişimi için kullanılır.

Önerilen bu yeni birleştirilmiş metot, sislenme noktası ekstraksiyonu (CPE) sonrası fiber optik reflektans spektrofotometre (FORS) kullanılarak az miktardaki vanadyumun önderiştirilmesi ve analizi için geliştirilmiştir. Sislenme noktası ekstraksiyonunun fiber optik reflektans spektrofotometresi (CPE-FORS) ile birleşme ve ölçüm parametreleri araştırılmıştır. CP-Ekstraksiyonu yöntemine dayanarak gerçekleştirilen reaksiyonda, asetat tamponlu ortamda askorbik asit varlığında 2-(2-Thiazolylazo)-p-Cresol(TAC) ile reaksiyonu sonrası kırmızı renkli vanadyum kompleksi oluşur. Sulu çözeltilerden vanadyumun ekstraksiyonu için noniyonik yüzey aktif madde olan Triton X-100 kullanıldı. Yüzey aktif maddece zengin olan faz organik çözücüler ile seyreltme yapılmadan 545.6nm'de portatif fiber optik reflektans spektrofotometresi ile ölçüldü. Uygun reaksiyon ve ekstraksiyon koşulları (yüzey aktif madde konsantrasyonu, ligand konsantrasyonu, zaman etkisi vb.) üzerinde çalışıldı. Uygun koşullarda, vanadyum için çizilen kalibrasyon grafiği lineer çalışma aralığı $0.03-0.51 \text{ mg L}^{-1}$ arasında ve limit tayin değeri 0.02 mg L^{-1} 'dir. Bağıl standart sapma (R.S.D.) değeri % 3' den küçüktür. Elde

edilen önderiştirme faktörü 20' dir. Önerilen bu metot gerçek örneklere, direkt ve katkı yapılarak örneklerdeki eser miktardaki vanadyum analizi için uygulandı.

SUMMARY

CLOUD POINT EXTRACTION COMBINED WITH FIBER-OPTIC SPECTROPHOTOMETRY FOR THE DETERMINATION OF VANADIUM

At trace amounts vanadium represents an essential element for normal cell growth. However, vanadium its compounds at high concentrations can be highly toxic to man and animals. The vanadium species most frequently found in natural water are mainly V(V) and V(IV). Both species have different nutritional and toxic properties and their concentrations in these samples have been estimated at the ng ml^{-1} level. The toxicity of V is dependent on its oxidation state, with V(V) being more toxic than V(IV). Therefore, a considerable interest exists in its determination in environmental sample, particularly in natural waters.

The low concentration of many analytes in samples makes direct measurement difficult. Therefore, the application of determination technique coupled with a separation/preconcentration technique is necessary for trace analysis. Separation and preconcentration based on cloud point extraction (CPE) are becoming important and practical applications of the using surfactants in analytical chemistry. Cloud point phenomenon occurs when aqueous solutions of non-ionic surfactants above the critical micelle concentration become turbid upon modification of temperature or introduction of a suitable additive. A surfactant-rich phase can then be separated by centrifugation, removing the hydrophobic species from the aqueous solution. This process has been used in trace metal determination by spectroscopic techniques mainly for analyte preconcentration after reaction with a suitable hydrophobic complexing agent.

A new combination method, employing fiber optic reflectance spectrometry (FORS) after cloud point extraction (CPE), was developed for the preconcentration and determination of trace levels vanadium. The preconcentration and combination parameters of cloud point extraction-fiber optic reflectance spectrometry (CPE-FORS) were investigated. Cloud point extraction method was based on the color reaction of the red complex of vanadium with 2-(2-Thiazolylazo)-p-Cresol(TAC) in the presence of ascorbic acid in acetate buffer media. A non-ionic surfactant Triton X-100 to extract vanadium from aqueous solutions was investigated. The extracted surfactant rich phase was measured at 545.6nm by a portable fiber optic reflectance spectrophotometer (FORS) without the need of organic diluent. The optimal extraction and reaction conditions (e.g. surfactant concentration, reagent concentration, effect of time) were studied. Under optimum conditions, calibration curve was linear in the range of 0.03–0.51 with detection limit of 0.02 mg L^{-1} for vanadium. The relative standard deviations (R.S.D.s) were lower than 3 %. The obtained preconcentration factor was 20. The proposed method was applied to the analysis of several real and spiked samples.

1. GİRİŞ

Vanadyum büyük ölçüde dünyanın kabuğunda yer alır ve kurşun, kadmiyum ve cıva gibi tehlikeli kirleticiler sınıfında tanımlanmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda boyacılık, seramik, mürekkep ve katalizör yapımında kullanılır. Toksisitesi sebebiyle çevresel, biyolojik ve endüstriyel analizlerde önemli rol oynayan eser bir elementtir. Vanadyumun toksisitesi oksidasyon basamağına bağlıdır ve V(V) V(IV)' den daha toksiktir.

Vanadyum bileşikleri çoğunlukla, önemli bir vanadyum içeriği olan fosilleşmiş yakıtların yanması sonucu oluşur. İnsan ve hayvanlar için yüksek ölçüde zehirli sayılmaktadır. Eşik sınır değerlerinin üzerindeki vanadyum miktarı anemi, öksürük, zayıflama, mukoza zarı iltihaplanmalarına, mide hastalıklarına, akciğer ve solunum yolları iltihaplanmalarına sebep olur. Yine de, vanadyum hücre büyümesi için gerekli bir eser elementtir. Kararlılığı ve özel fizyolojik görevlere sahip olması sebebiyle, kirlilik ve beslenmeyle ilgili çalışmalarda analizi giderek artmaktadır [1] .

Vanadyum sulu çözeltilerde spektrofotometrik tekniklerden olan grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (GF-AAS) [2], nötron aktivasyon analizi (NAA), (UV-vis) spektrofotometre [3], indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) [4], indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrofotometrisi (ICP-OES) [5] ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (ETAAS) [6] gibi çeşitli yöntemlerle analiz edilebilmektedir. Bu teknikler iyi dedeksiyon limitleri (LOD) ve geniş lineer aralıklar sağlarlar fakat oldukça pahalı olmaları ve kullanımları için konusunda deneyimli kişilere ihtiyaç olması gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle analizler sadece labouratuvar düzeyinde sınırlı kalmaktadır. Eser miktardaki ağır metal iyonlarının çevresel örneklerdeki hızlı ve alan analizleri büyük merak uyandırmaktadır.

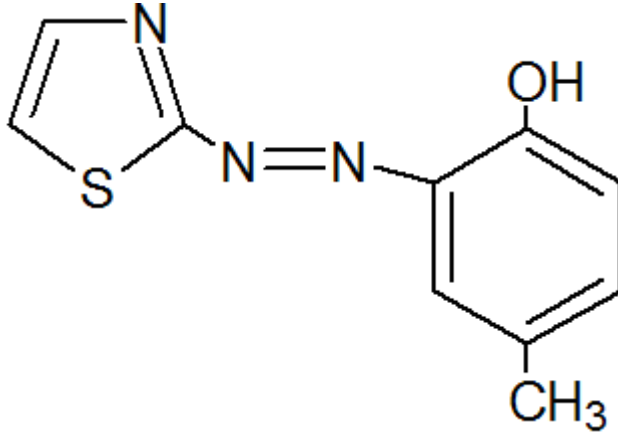
Ayrırma ve önderiştirme işlemleri analitik ve çevre kimyasında oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu işlemler matris etkisi ve kirleticilerin eliminasyonunu ve minimize edilmesini, farklı teknikler ile bazı metallerin dedeksiyon limit değerlerinin azalmasını, bazı metaller için analizlenebilirliğinin artmasını olası kılarlar. İşte bu sebeple kullanılacak olan sislenme noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi ‘yeşil kimya’ prensipleri ile uyduğu için son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Yeşil kimyada bütün işlemler çevre ve insan sağlığı için toksik maddelerin üretim ve kullanımını elimine etmesi veya azaltmasına yönelik olmalıdır. Sislenme noktası ekstraksiyonunda kullanılan yüzey aktif maddeler likid-likid ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücülere benzemezler, kolay tutuşmazlar, uçucu ve toksik değildirler.

Vanadyumun spektrofotometrik analizinde çok çeşitli ligandlar kullanılmıştır. Literatürde en çok kullanılan ligandlar arasında, kupferron [7], 1-(2'-piridilazo)-2-naftol (PAN) [8,9], N-benzoil-N-fenilhidroksamat [10], 4-(2-piridilazo) resorsinol (PAR) [11, 12], 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino) fenol (5-Br-PADAP) [13], N-benzoil-N-fenilhidroksilamin (BPHA) [14] sayılabilir.

Azo boyları sentetik boylar içerisinde önemli ve büyük bir gruptur. Azo boyları $Ar-N=N-Ar'$ gibi basit yapılara sahiptirler ve yapılarında Ar ve Ar' dışında hiç aromatik grup tanımlanmamıştır. Bu birimler $-N=N-$ olarak tanımlanmış azo grupları ile birbirine bağlanmıştır ve renk değişimi bu gruplar üzerinden gerçekleşmektedir. Azo grupları $ArNH_2$ ve $Ar'NH_2$ gibi farklı bileşimler halinde bulunabilirler. Bu farklı bileşimler ile sarı, turuncu, kırmızı, kahve ve mavi gibi çeşitli renkler meydana gelmektedir [15-16].

Thiazolyazo reaktifleri iyi seçimliliğe ve hassasiyete sahip olmaları sebebiyle spektrofotometrik analizlerde kullanılırlar. Bu boylar ve bileşiklerinin sulu çözeltilerde bilinen spektrofotometrik analizlerinde, düşük çözünürlüğe sahip olmaları önemli bir dezavantajdır. Bu dezavantajlar organik çözücüler veya yüzey aktif maddelerin ilavesi ile giderilir [17]. Bununla birlikte düşük çözünürlük, bu bileşiklerin yüzeyler üzerinde fiziksel olarak tutulmaları veya komplekslerin sulu ortamlarda bu ayırıcılarla birlikte

çökmeleri sebebiyle ayırma ve önderiştirme işlemlerinde bir avantaj haline dönüşmektedir.



Şekil 1.1: TAC'ın yapısal formülü

Bu yeni önerilen birleştirilmiş metot, sislenme noktası ekstraksiyonu sonrası fiber optik spektrofotometre kullanılarak az miktardaki vanadyumun önderiştirilmesi ve analizi için uygulanmıştır. Bütün ölçümler fiber optik prob ile direkt olarak yüzey aktif maddece zengin olan faz içerisinde yapılmıştır. Sislenme noktası ekstraksiyonunun fiber optik tekniği ile birleşme ve ölçüm parametreleri araştırılmış ve sunulan bu metot son olarak gerçek örneklere katkı yapılarak örneklerdeki eser miktardaki vanadyum analizi için kullanılmıştır.

2.GENEL KISIMLAR

2.1.ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU

Bir numuneden istenilen analiti, birbiriyle karışmayan iki fazlı bir sistem kullanarak çekme işlemine ekstraksiyon denir. Karmaşık yapılı maddeler analizlenirken, analit veya analitlerin çoğu zaman bir ekstraksiyon işlemiyle numune matriksinden ayrılması gerekir. Bir analitik ayırma yönteminin idealde hızlı, basit ve ucuz olması, analitleri bozunma problemi olmaksızın kantitatif olarak kazanmaya elverişli olması istenir. Genellikle çözücülerden biri organik madde diğeri sudur. İnorganik maddeler organik maddelerden bu yolla ayrılırlar. İnorganik madde suda organik madde ise organik çözücüde çözünecektir. Böyle durumlarda tek bir ekstraksiyon işlemi yeterli olabilmektedir. Bununla birlikte çoğu organik bileşikler hidrojen bağı oluşturduklarından suda kısmen çözünebilirler. Buna bağlı olarak su ve organik faz arasında dağılma katsayısına bağlı olarak dağılırlar.

2.2. ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYON SİSTEMLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Çözücü ekstraksiyon sistemleri;

1. Basit moleküler sistemler
2. Psödomoleküler sistemler
3. Koordinatif olarak solvate olmamış tuzlar
4. Çözücü-çözünen kompleksi oluşturarak organik faza geçen maddeler olarak sınıflandırılırlar [18].

2.3. SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONU

Ayırma ve önderiştirme işlemleri analitik ve çevre kimyasında oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu işlemler matriks etkisi ve kirleticilerin eliminasyonunu ve

minimize edilmesini, farklı teknikler ile bazı metallerin dedeksiyon limit değerlerinin azalmasını, bazı metaller için analizlenebilirliğinin artmasını sağlarlar.

Sislenme noktası ekstraksiyonu (CPE) işlemi aşağıda belirtilen işlemleri temel almaktadır:

Sıcaklık veya basınç değiştirilirse ya da çözeltiliye uygun bir madde eklenirse yüzey aktif maddeli sulu çözeltili bulanıklaşmaya başlar ve iki izotropik faza ayrılır. Yüzey aktif madde çözeltilisinin bulanıklaşmaya başlamasının nedeni sislenme noktasına ulaşmasıdır. Bu noktada ayrılan iki fazdan yüzey aktif maddece zengin olup misel yapılar ile yakalanan analit veya metali (organik veya inorganik türler) içeren faz hacimce az olan, seyreltik sulu faz ise hacimce çok olandır [19,20].

CP-Ekstraksiyonu gibi misel sistemlerin kullanıldığı yöntemler 'yeşil kimya' prensipleri ile uyduğu için son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Yeşil kimya da bütün işlemler çevre ve insan sağlığı için, toksik maddelerin üretim ve kullanımını elimine etmesi veya azaltmasına yönelik olmalıdır [21]. CP-Ekstraksiyonu aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı yeşil metottur.

- ✓ Yüzey aktif maddeler likid-likid ekstraksiyonunda kullanılan organik çözücülere benzemezler, kolay tutuşmazlar, uçucu ve toksik değildirler.
- ✓ Yüzey aktif maddeler ucuz olup seyreltik çözeltileri ekstraktör olarak kullanılırlar. Bu da daha az laboratuvar artıkları oluşumu ve ayıraçlarda ekonomiyi sonuçlanır.

Elde edilen küçük hacimli yüzey aktif maddece zengin faz, ekstraksiyon stratejilerinin dizaynına izin veren yaklaşımı ile organik çözücülerin kullanıldığı ekstraksiyonlarla kıyaslandığında basit, ucuz ve etkili bir metottur. CP-Ekstraksiyonunun temel sınırlandırması belirlenen kelatlar ile farklı metal türlerinin düşük dağılım katsayıları ile alakalıdır. Bununla birlikte yüksek hidrofobik ligandların kullanımından kaçınılır [22,23]. CP-Ekstraksiyonunun, solid faz ekstraksiyonu (SPE) ve likid-likid

ekstraksiyonu (LLE) gibi geleneksel işlemlere göre diğer bir avantajı örneğin az miktarda alınan ilk hacminden yüksek önderiştirme faktörü elde edilebilmesidir. Bütün bu teknikler (LLE, SPE) çözeltilerde toplayıcı fazdaki metal reekstraksiyonu için ilave aşamalar talep ederler. Metalin reekstraksiyonu daha fazla hacimli final çözeltisi oluşturur ve yüksek önderiştirme faktörü elde etmek için fazla hacimli örnek kullanılır. CP-Ekstraksiyonu, küçük hacimli yüzey aktif madde fazında (0.2-0.5ml) metal toplanabildiği için yüksek önderiştirme faktörleri ve nicel geri alımlar ile yaygın metal türlerini yüksek kapasitede konsantre olarak verebilir. İlave reekstraksiyon adımı olmaksızın diğer tekniklere benzer şekilde önderiştirme faktörleri sağlar.

Sistenme noktası ekstraksiyonu organik maddeler ve metal iyonlarının önderişimi ve ayrılması için kullanılabilir. Uygun koşullar altında reaksiyon sonrası elde edilen metal iyonik yapıda ya da hidrofobik kelatlarla birlikte bulunabilir [24].

2.4. YÜZEY AKTİF MADDELER VE MİSEL ALAN OLUŞUMUNUN ÖZELLİKLERİ

Yüzey aktif maddeler amfifilik maddelerdir. Molekülleri uzun hidrofobik zincir ve küçük yüklü grup veya hidrofilik polar grup içerir. Tipik yüzey aktif madde R-X yapısındadır, burada R karbon zinciri (C_8-C_{18}), X ise polar veya iyonik baş gruptur [25]. Yüzey aktif maddelerin en olağan kimyasal sınıflandırılması yapılarındaki hidrofilik grup temel alınarak yapılır. Yüzey aktif maddeler 4 grupta belirtilmiştir: non-iyonik, katyonik, anyonik, amfoterik (zwitter iyonik) [26]. Tablo 2.1 de bu 4 grubun herbiri örneklenmiş ve karakteristikleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması ve karakteristikleri

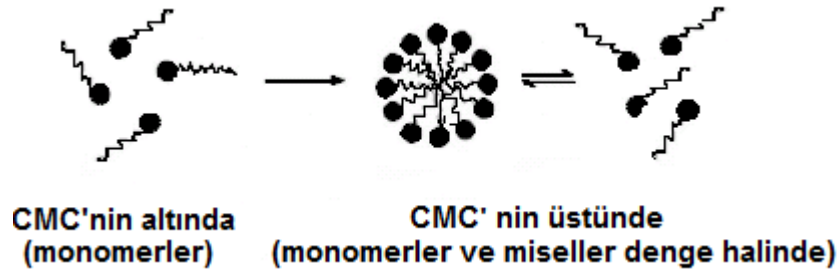
Sınıflandırma	Karakteristik Özellikleri	Örnek
Anyonik	Hidrofilik grup olarak karboksil (RCOO^-), sülfonat (RSO_3^-), sülfat (ROSO_3^-) gibi negatif yüklü iyonlar taşırlar.	Sodyum dodesil sülfat (SDS) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Katyonik	Hidrofilik grup olarak pozitif yüklü iyonlar taşırlar. Örneğin Kuaterner amonyum klorür ($\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$).	Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
Non-iyonik	Hidrofilik grupları yüksüzdür fakat suda çözünebilen yüksek polariteye sahip polioksietilen ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) veya polihidrik alkol gibi gruplardan türeler.	Polioksietilen(23) dodekanol (Brij 35) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
Amfoterik veya zwitter iyonik	Bu moleküller anyonik ve katyonik grupların ikisini birden içerebilir ve pH a bağlı olarak anyonik, katyonik veya nötral türlere hakimdirler.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ 4-(Dodesildimetil amonyum) butirat (DAB)

Aynı molekülde hidrofilik ve hidrofobik grupların kombinasyonu yüzey aktif maddeye su ve diğer çözücülerde çözünme özelliği sağlar. Amfifilik moleküller farklı çözücülerde kendi kendine bağlanma eğilimi göstermeleri sebebiyle yüzey aktif maddeler gibi bazı ilginç özellikler gösterirler [27].

Analitik kimyada misel alan uygulamaları iki görüşe göre karakterize edilebilir. İlki misel alanın kullanımı ile ilgilidir, hidrofobik maddelerin su çözünürlükleri, örnek çözeltinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimler ile spektroanalitik metotların analizinin çoğalması, taşınım ve nebulizasyon veriminin gelişmesi ve reaksiyon

katalizleri ile ilgilidir. İkincisi ise sislenme noktasında faz ayrımı olayı ile önderiştirme ve ayırım ile ilgilidir [28].

Miseller, moleküler agregatların yapı bakımından en basit şekli olup mikroskopik olarak düzenli tipleridir. Miseller yüzey aktif madde molekülleri ile kolloidal boyutlarda çok molekülü yapılar olarak düzenlenmişlerdir. Agregatlar kritik misel konsantrasyonu (CMC) elde edildiğinde sulu çözeltide bulunmaktadır. Yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonu moleküler yapısı ve iyonik kuvvet, zıt yüklü iyonlar ve sıcaklık gibi bazı faktörlere bağlıdır. Kritik misel konsantrasyonunun altında yüzey aktif madde birleşmemiş momoner yapısında iken, kritik misel konsantrasyonunun üzerinde monomerler ve misel denge halindedir (Şekil 2.1). Miseller kararlı yapılar değildir. Miselin çözünmüş yüzey aktif madde monomerleri ile dinamik dengesi onun önemli bir karakteristliğidir ki kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldıktan sonra misel konsantrasyonu yaklaşık olarak sabit kalır. Miseller termodinamik olarak stabildirler ve kolayca çoğalabilirler [25-28].



Şekil 2.1: Misel yapının bir araya gelmesi (aggregate)

Misel gibi düzenli bir yapının oluşumu sistemin entropisinde azalma anlamına gelmektedir. Serbest enerji miselin oluşumu sırasında tüketilecektir. Sulu çözeltide, su molekülleri hidrojen bağları ile kendilerini çekerler. Bu yüzden iyonik ve polar maddede çözülme hidrojen bağlarının kırılması için enerji gerektirir. Gerekli olan bu enerji çözünen türlerin hidratasyonu ile karşılanır. Buna rağmen yüzey aktif maddelerin alifatik zincirleri farkedilir oranda hidrate olmazlar. Van der Waals kuvvetleri birbirlerini karşılıklı çekmesi ile yüzey aktif madde molekülleri ile su arasındaki etkileşim alanının azalır. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik baş grubu suda çözünebilme eğilimi gösterir. Yüzey aktif madde kritik misel konsantrasyonunun üzerinde sulu çözeltide çözüldüğü zaman hidrofobik yapı, suyun akışkan yapısını değiştirir ve bu

olay da serbest enerjinin yükselmesine neden olur. Serbest enerjinin yükselmesi misel oluşumu için yüzey alanı yaratmaya gerekli işi karşılar [26].

Miselin kimyasal türlerde çözünbilme yeteneği vardır. Bu olay farklı polariteler ve boyutlar verebilir. Çözünürlük alanı yüzey aktif madde ve çözünmüş türün yapısı ile değişir. Çözünürlük alanları aşağıda belirtilen şekillerde tanımlanabilir;

- a) misel yüzeyi
- b) hidrofilik baş gruplar arası
- c) poli-oksi-etilen grupları arası (non-iyonik yüzey aktif maddeler için)
- d) çekirdek ve baş gruplar arasındaki ara yüzey
- e) hidrofobik çekirdek

Yüklü kimyasal türler (a), (b) ve (c) alanlarında tutulur, (d) alanında amfifilik türler ve çekirdekte (e) hidrofobik türler ekstrakte olurlar [28].

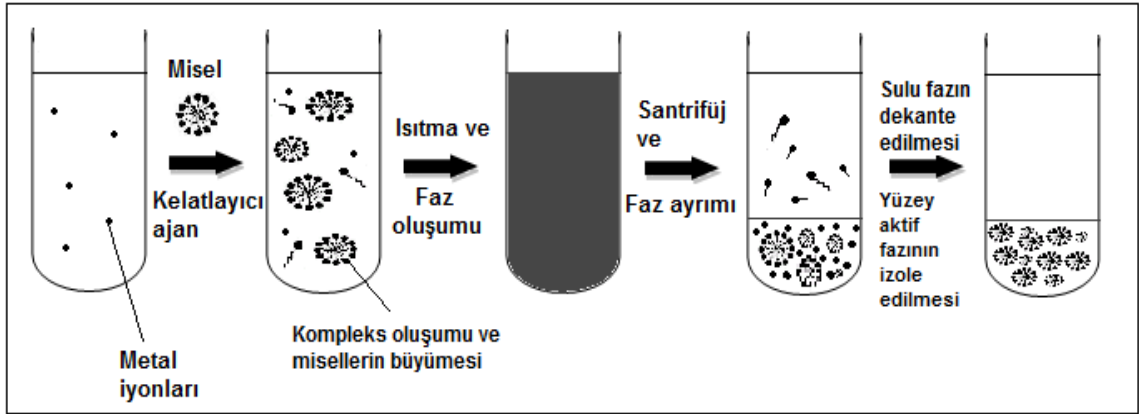
Miseldeki bağlanma alanı olan hidrofobik çekirdek CP-Ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılır. Bu yüzden geliştirilmiş metotların çoğu için ana adım stabil kelat meydana getirilmesidir. Bununla birlikte diğer misel alanları da sıkça kullanılır. Belirli koşullar altında, metalik iyonlara benzer şekilde yüklü veya amfifilik yüzey aktif maddeler ile bu alanlar tekrarlanabilir. Diğer alanların kullanımı daha avantajlıdır çünkü ekstraksiyon işleminde kelatlayıcı ajanların kullanımından kaçınılmış olur. Bu yüzden Luconi ve iş arkadaşları kelatlama ajanı olmadan PONPE 7.5 yüzey aktif maddesi ile ekstraksiyon yapmışlardır [29]. Bunun mümkün olmasının nedeni yüzey aktif madde yapıları polioksietilen grupları sayesinde $[Pb(OH)]^+$ türü ile katyonik kompleks vermesidir. Kulichenko ve diğerleri monokarboksilik asit ve OP-10 non-iyonik yüzey aktif maddesinin karışımı ile misel alanında bakırı ekstrakte etmişlerdir. Monokarboksilik asitler ile $Cu(OH)^+$ şeklinde hidroksi kompleksler vermesi gibi bakırın yüzey aktif maddece zengin faz ile de ekstrakte edilebileceğini önermişlerdir [30]. Yani yüzey aktif maddeler, kompleksleme ajanına ve misel alana benzer şekilde davranırlar.

2.5. METAL AYRIMI VE ÖNDERİŞİMİNDE SİSLENME NOKTASI OLAYININ KULLANILMASI

Non-iyonik veya amfoterik yüzey aktif maddeler kritik misel sıcaklıklarının üzerinde oldukları zaman sislenme noktası olayı meydana gelir. Uygun sıcaklıkta ısıtma işlemi orjinal çözeltinin iki faza ayrılmasına yardımcı olur [31].

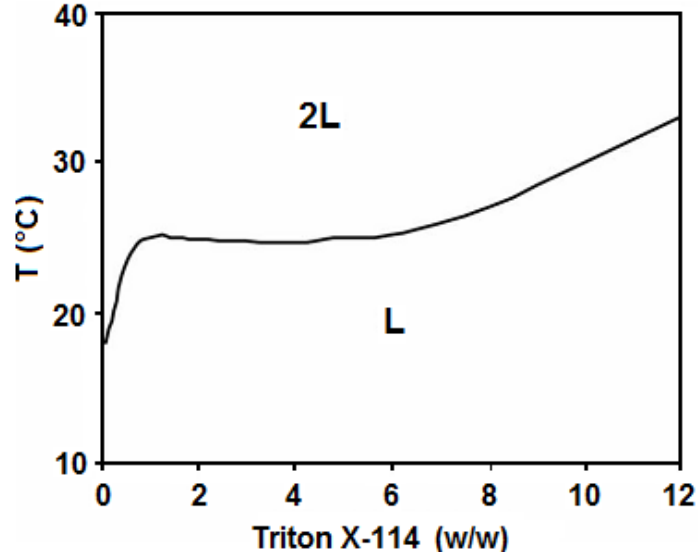
Sislenme noktasını temel alan ayırım ilk kez Watanabe ve arkadaşları [32] tarafından sulu çözeltiden çözünebilen metalik kelatların ekstrakte edilebilmesi için uygulanmıştır. Sulu çözeltiliye yüzey aktif madde çözeltisi eklenir. Gerekli olduğu zaman yüzey aktif madde çözeltisi çözünürlüğüne bağlı olarak organik çözücü veya direkt olarak suda çözülür. Bu çözelti sislenme noktası üzerine kadar ısıtılır ve faz ayrımı meydana gelir, santrifüjleme ile bu işlem hızlandırılabilir (Şekil 2.2). Buz banyosundan faydalanarak misel fazın ayırımı sağlanarak hacimli sulu faz atılır.

Analiz işlemi öncesi, sulu faz atıldıktan sonra gerekli ise az miktarda tuzlama ajanı (alkol gibi) eklenebilir.



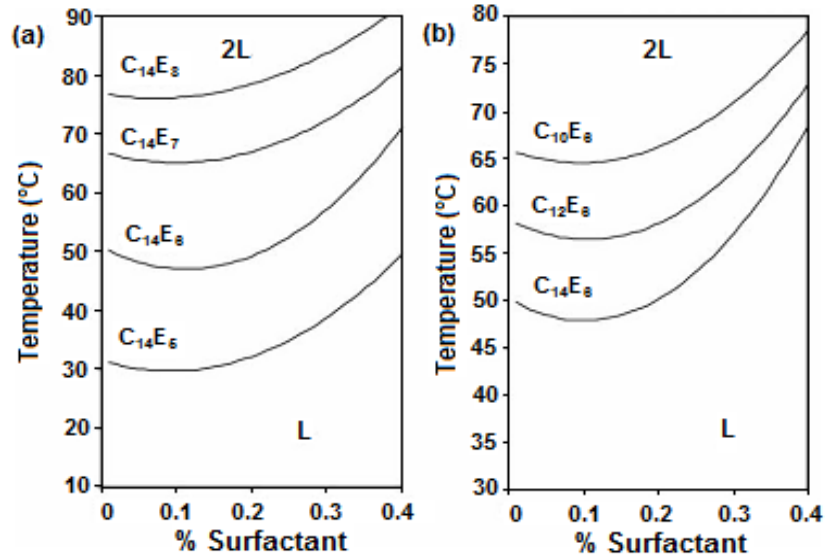
Şekil 2.2: Metal önderişimi için geleneksel CP-Ekstraksiyonun sistematik ifadesi.

Birçok denemede sislenme noktasına ulaşılmasında yaygın koşul sıcaklığın değiştirilmesidir. Faz ayrımının meydana geldiği sıcaklık yüzey aktif madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olup, sıcaklığın değişmesine bağlı olarak grafiği çizilebilir. Şekil 2.3' de sulu çözeltideki sislenme noktası ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılan Triton X-114' ün faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.3: Sulu çözeltideki Triton X-114 non-iyonik yüzey aktif maddenin faz diyagramı.

Şekil 2.3 iki alana ayrılmıştır. L ile tanımlanan kısımda sulu çözelti tek izotropik faz sunarken 2L ile belirtilen alanda sulu fazdan misel faz ayrılır. Böylece anizotropik karışım oluşur ve daha sonra kendi arasında iki izotropik faza ayrılır. Yüzey aktif maddece fakir faz kritik misel konsantrasyonunun (CMC) altındadır.



Şekil 2.4: Monoeter glikol polioksietilen yüzey aktif maddeleri için faz diyagramları.

- a-) serideki oksietilen birimlerinin etkisi: $C_{14}E_5$, $C_{14}E_6$, $C_{14}E_7$, $C_{14}E_8$
b-) serideki karbon zinciri uzunluğunun etkisi: $C_{10}E_6$, $C_{11}E_6$, $C_{12}E_6$, $C_{13}E_6$, $C_{14}E_6$

Şekil 2.4'de oksietillenmiş non-iyonik yüzey aktif madde (C_iE_j) çözeltilerinin homolog serileri için faz diyagramları verilmiştir. Grafiklerde sislenme noktası sıcaklığının non-

iyonik yüzey aktif madde yapısına bağlı olduğu görülmektedir. Bu yüzey aktif maddelerin homolog serileri için karbonik zincirin azaldığı veya oksietilen ünite numarasının artması ile sislenme noktası yükselir. Eğer oksietilen ünite numaraları değişmez ise karbonik zincir uzunluğunun artması ile sislenme noktası azalır [33].

Yapılan çalışmalarda yüzey aktif madde yapıları ile onların sislenme noktası arasında bazı deneysel ilişkiler bulunmuştur. Gu ve Sjobom, [34] sislenme noktası ve yüzey aktif maddenin oksietilen ünite numaralarının logaritması arasındaki lineer ilişkiye ek olarak sislenme noktası ve hidrofobik zincirdeki karbon numarası arasında da lineer bir ilişki olduğunu bulmuşlardır. Schott, [35] suda çözünebilir polioksietillenmiş non-iyonik yüzey aktif maddelerin sislenme noktası ile molekül başına oksietilen üniteleri ortalama sayısının lineer ilişkide olduğunu bulmuştur. Poli dağıtıcı yüzey aktif maddelerin sislenme noktası hidrofilik ve lipofilik dengesi ile alakalı olabilir [36]. Huibers ve diğerleri [37] alkiletoksilat sınıfı saf non-iyonik yüzey aktif maddelerin sislenme noktasını değerlendirmek için deneysel çalışmalar yapmışlardır.

Kjellander ve arkadaşları non-iyonik yüzey aktif maddeler ve su ile biçimlenmiş sistemlerdeki fazların ayrımını açıklamak üzere bir model geliştirmişlerdir [33,38-40]. Kjellander ve diğerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda herbir yüzey aktif maddenin molekülleri oldukça iyi düzenlenmiş su tabakası (hidrojen bağları ile polar baş grupları ve non-iyonik yüzey aktif maddelerin polioksietilen üniteleri ile düzenlenmiştir.) tarafından geliştirilmiştir. Sıcaklık yükseldiği zaman, entropide yükselme meydana gelir bu da polioksietilen zincirlerinin dehidrasyonuna ve su molekülleri tabakasının hasar görmesine neden olur. Bu noktada, moleküller arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleri misel yığılımlarına önemli yardımlarda bulunurlar ve sonuç olarak faz ayrımı olayı meydana gelir.

Misel çözeltilerin sislenme noktası; tuz ilavesi, alkol varlığı, diğer yüzey aktif maddeler, polimerler ve bazı organik veya inorganik bileşikler ile düşürülebilir. Gu ve Galera-Gomez [41], Triton X-100 ün sulu çözeltilerinin sislenme noktasına polar organik sıvıların (alkoller, asitler, eterler, ketonlar, esterler vs) etkilerini çalışmışlardır. Sonuçta, suda kısmen çözünebilir polar organik sıvıların eklenmesi yüzey aktif maddenin

sislenme noktasında düşmeye neden olurken, suda çok çözünen polar organik sıvıların eklenmesi ile yüzey aktif maddenin sislenme noktasını arttırdığını göstermişlerdir.

Diğer bir uygulama da Triton X-114 ün sislenme noktasına Triton X-100 (non-iyonik), SDS (anyonik), CTAB (katyonik) gibi yüzey aktif maddelerin eklenmesinin neden olduğu değişiklikler ve misel alan karışımının sislenme noktasına bazı elektrolitlerin etkisidir [42]. % 1 lik Triton X-100 çözeltisine SDS veya CTAB ilavesi çözeltinin sislenme noktasını 25° C den 74° C ye çıkarır. Diğer taraftan ilave edilen diğer elektrolitler yüzey aktif madde sislenme noktasını azaltır veya artırır. Bu etkiler sırası ile ‘salting-in’ ve ‘salting-out’ olarak bilinir. Bunlar, saf non-iyonik yüzey aktif maddeler ile oluşturulmuş misel alanda çok az öneme sahiptirler. Fakat Triton X-100 ve SDS veya CTAB ile oluşturulmuş misel karışım ortamına eklenmeleri halinde sislenme noktası etkili bir şekilde azalır.

2.6. METAL EKSTRAKSİYON MEKANİZMASI

Sislenme noktası üzerinde, yüzey aktif madde molekülleri likid-likid ekstraksiyondaki organik çözücüler gibi davranırlar ve metaller organik ve sulu fazlar arasında ayrılırlar.

CP-Ekstraksiyonu verimi, metalik tür ile misel yapının doğal etkileşimlerine bağlıdır. Şu 3 faktör incelenmelidir:

- a) metalik komplekslerin oluşum sabiti
- b) kompleksleşme reaksiyon kinetikleri ve
- c) misel alanda metalik türlerin veya kelatin faz transferi

İlgi çekici olay; farklı metalik kelatların dağılım sabitlerinin ekstrakte olan her bir metalik tür ile ilgili olmasıdır. Hidratlanmış yüzey aktif maddelerin doğası nedeniyle dağılım katsayıları geleneksel likid-likid ekstraksiyonu ile verilenden daha düşüktür. Sabit dağılımlar daima metalik iyonların doğasından bağımsızdır. Bu etkilerden de görüldüğü üzere dağılım mekanizması geleneksel çözücü ekstraksiyonundan farklıdır [43,44].

Diğer yandan ekstraksiyon katsayısı iyonik kuvvet ile ilgilidir. Yükselmesi ekstraksiyon verimini ciddi şekilde değiştirmez fakat tuz ilavesi faz ayırım işlemine kolaylaştırır.

CP-Extraksiyonunda sulu çözeltiden yüzey aktif maddece zengin faza metal ayrılma derecesi dağılım katsayısı (D) ile açıklanabilir.

$$D = \frac{(C_M)_s}{(C_M)_w} \quad (2.1)$$

- ❖ $(C_M)_s$: yüzey aktif maddece zengin fazdaki metal son konsantrasyonu,
- ❖ $(C_M)_w$: metalin ayırma işlemi sonrası hacimli sulu fazdaki konsantrasyonudur.

Ekstraksiyon faktörü E aşağıda verilen eşitlik ile açıklanabilir:

$$E = D \left(\frac{V_s}{V_w} \right) \quad (2.2)$$

- ❖ V_s/V_w : faz hacim oranı,
- ❖ V_s : yüzey aktif maddece zengin fazın hacmi,
- ❖ V_w : sulu faz hacmidir.

ektrakte olmuş analit kesri, p:

$$p = \frac{D}{D + (V_w/V_s)} \quad (2.3)$$

ektrakte olmuş analitin yüzdesi, % p şeklinde gösterilebilir [45].

Konsantrasyon faktörü (CF) metal türleri için misel sistem ekstraksiyon kapasitesini teorik olarak değerlendirmek üzere önemli bir parametredir. Misel faza analitin kantitatif transferi, önderiştirme işlemine değerlendirmek için uygun yol gösterir.

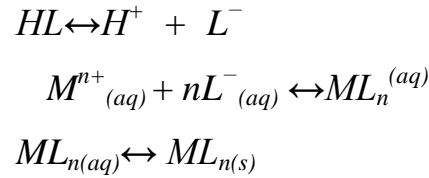
Konsantrasyon faktörü (CF), örnek hacmi ve yüzey aktif maddece zengin faz hacmi arasındaki oran olarak belirtilebilir.

$$CF = \frac{V_{matrix}}{V_s} \quad (2.4)$$

Fakat misel fazdaki metalin kütle transferi nicel değildir ve bu zenginleştirme faktörü EF ile daha iyi gösterilebilir. EF, önderiştirme ile ve önderiştirme olmadan kalibrasyon eğrilerinin eğim oranları ile hesaplanabilir [24].

2.6.1. Sislenme Noktası Ekstraksiyonunda Dağılım Katsayısı

Tamponlanmış sulu çözeltiden CP-Ekstraksiyonu ile metalik iyonların seçimli ayrımı için bazı kompleksleşme ajanları kullanılır. Watanabe ve arkadaşları [46,47] farklı liganlarla önderiştirme ile kadmiyum, bakır, demir, nikel ve çinko için ekstraksiyon yapmışlardır. Hoshino ve diğerleri non-iyonik yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinde bazı analitik ajanların misel çözünebilirlik dengesini çalışmışlardır [48]. Bu işlem farklı dengeler ve kimyasal türler içerir. Kelatlama ajanının asit dissosiyasyon adımı ve misel fazda transferi ile belirtilen hidrofobik kelat oluşumu [38];



şeklindedir. Burada;

- ❖ M^{n+} : sulu fazdaki metal,
 - ❖ L^- : sulu fazdaki ligand,
 - ❖ $ML_n^{(aq)}$: sulu fazdaki kompleks,
 - ❖ $ML_n^{(s)}$: yüzey aktif madde fazındaki komplekstir.
- ◆ K_d : dağılım sabiti,
 - ◆ β_n : toplam oluşum sabiti,

- ♦ K_a : HL nin dissosiyasyon sabiti denklemler ile aşağıda verilmiştir:

$$K_d = \frac{[ML_n]_s}{[ML_n]_{aq}} \quad (2.5)$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}][L^-]^n} \quad (2.6)$$

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (2.7)$$

2.5 ve 2.7 numaralı denklem yeniden düzenlenirse;

$$\frac{[ML_n]_s}{[M^{n+}]_{aq}} = K_d \beta_n K_a^n [HL]^n [H^+]^{-n} \quad (2.8)$$

2.8 numaralı denklem oluşur.

Dağılım katsayısı: D;

$$D = \frac{(C_M)_s}{(C_M)_{aq}} = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}]_{aq} + [ML_n]_{aq}} \quad (2.9)$$

$[M^{n+}]_w > [ML_n]_w$ olduğu varsayılırsa; 2.8 ve 2.9 numaralı denklemlerin birleşmesi ile sonuç olarak 10 numaralı denklem elde edilir.

$$D = K_d \beta_n K_a^n [HL]^n [H^+]^{-n} \quad (2.10)$$

2.10 numaralı denklemde görüldüğü üzere dağılım katsayısı (D) üzerine, çözeltinin pH'ı, kompleksleşme ajanının konsantrasyonu ve asit dissosiyasyon sabitinin etkisi vardır.

2.7. SPEKTROANALİTİK TEKNİKLER KULLANILARAK METAL ANALİZİ İÇİN SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONU

CP-Ekstraksiyonu sonrası gözlenen misel faz analitik metot gelişimi için gözönüne alınması gereken fiziksel ve kimyasal karakteristiklikler içerir. Yüzey aktif madde çözeltilerinin meydana getirdiği alan, reaksiyon oranı, denge durumu, spektral ve analitik parametreler ile değişir [27,28].

2.7.1. Moleküler Spektroskopi İle Misel Faz Analizleri

Yüzey aktif madde varlığında, kelatlama ajanı metalik türler ile tepkime vererek kelat oluşumu sağlar, aynı koşullarda çok iyi spektral karakteristiklikler verir. Dahası yüzey aktif madde moleküler absorpsiyon ve floresans yoğunluğunda yükselmeye neden olur. Moleküler spektroskopide dikkate değer bir gelişme, önderiştirme olmadan yüzey aktif madde kullanımınıdır. CP-Ekstraksiyonu metal zenginleştirilmesi ve duyarlı kromojenik reaksiyon sağlar [24].

CP-Ekstraksiyonu kompleksleşme reaksiyonu sulu örneklerde az miktarlarda bulunan metalik türlerin spektrometrik analizi için batch modunda uygulanmıştır. CP-Ekstraksiyonunun batch, akış enjeksiyon ve spektrometrik dedektörler kullanılarak uygulamaları Tablo 2.2 de verilmiştir.

Tablo 2.2: FAAS ile bazı CP-Ekstraksiyonu uygulamaları

Metal	Örnekler	Kompleks yapıcı ajan	Yüzey aktif madde	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ag	Jeolojik	DDTP ^a	Triton X-114	460
Au	Doğal ve çeşme suları, atık sular	Ditizon	Triton X-114	530
Ag				0.56
Cd	Nehir ve göl suları	TAN ^b	Triton X-114	0.099
Cu	Saç	DDTP ^a	Triton X-114	0.27
Pb				1.1
Zn				0.0095
Cd				0.62
Pb	Nehir ve göl suları	TAN ^b	Triton X-114	2.86
Co				0.24
Ni	Üre	PAN ^c	Triton X-114	0.44
Co				0.38
Co	İlaç	5-Br-PADAP ^d	Triton X-100 ve SDS	1.1
Cr(III)	Deniz suyu	APDC ve 8-hidroksikinolin	Triton X-114	1.4
Cr(IV)	Çevresel ve biyolojik	APDC ^e	Triton X-114	0.65
Cr(III)				0.6
Cr(IV)	Çeşme suları		OP-10 ve monokarboksilik asit	10.6
Cu				10
Cu	Yağmur ve içme suları, kan ve saç	DDTP ^a	Triton X-100	0.94
Ni	Nehir, deniz, çeşme ve yer altı suları	1-Nitroso-2-naftol	PONPE 7,5	1.22
Mg	Sularda	Trizma-kloranilat	Triton X-114	0.75

^aDDTP: O,O-dietilditiyofosforik asit.

^bTAN: 1-(2-thiazolylazo)-2-naftol.

^cPAN: 1-(2-piridilazo)-2-naftol.

^d5-Br-PADAP: 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol.

^eAPDC: Amonyum pirolidin ditiyokarbamat.

2.7.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisinde (AAS) Misel Alan Uygulamaları

AAS düşük verimli ayırmaları tolere edebilir. Çünkü girişimlere eğilimi daha azdır. Çok az spektral girişimler içerdiğinden iyi şekilde belgelenebilir. Dahası analiz adımında kullanılan bu girişimlerden analitik dalga boyunun değişimi ile kolayca kaçınılabılır. Bu yüzden AAS ile analiz uygulamalarında CP-Ekstraksiyonu ile metal analizi ve önderişimi için basit ve ucuz metotlar elde etmek mümkündür.

2.7.2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (FAAS)

Yüzey aktif maddece zengin faza seyreltici ilavesi, uygun viskozite ile homojen çözelti elde etmek için ve nebulizlere tam örnek girişini başarmak için gereklidir [24].

Bazı araştırmacılar yüzey aktif maddelere ilişkin olarak FAAS sinyallerinde farkedilir duyarlılıkta gelişmeler bulmuştur. Bazı araştırmacılar ise az ya da hiç etki olmadığını rapor etmişlerdir. Bu konuda çok kişinin çalışmasına rağmen, nebulizasyon veriminin gelişim nedeninin yüzey aktif maddeler olup olmadığı net değildir.

2.7.2.2. *Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (GFAAS)*

Organik özücüler ve yüzey aktif maddelerin her ikisi de grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi veya elektrotermal atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS veya ETAAS) ile analiz edilebilirler. Çünkü analiz adımından önce çözeltide denge halinde ve tamamen oksitlenmiş olarak bulunurlar. Grafitin karbon yüzeyi ile su çözeltiler için temas açısı yaklaşık 85.7° dir. Organik özücüler için 0 ve 10° arasındadır. Bunun anlamı organik çözücü/ grafit sistemi oldukça uyum içindeyken su/ grafit sistemi stabil olmayan faktörlere sahiptir. Bunlar grafit yüzey üzerindeki damla yayılımı ve uygun olmayan ara yüzey gibi faktörlerdir. Sulu çözeltiye yüzey aktif madde ilavesi ile bu uyuşmazlık azaltılabilir. Yüzey aktif maddeler suyun gerilimini düşürür, grafit ile temas açısını azaltır ve grafit tüpün iç yüzeyinde damla yayılımının oluşmasını engeller [24]. Bu yüzden misel faz kullanımı için CP-Ekstraksiyonundan başlayarak GFAAS ile metal analizine kadar önemli bir kısıtlama yoktur. GFAAS misel alan analizleri için etkili bir tekniktir. Çünkü organik matriksin içerdiği yüzey aktif madde ve artakalan organik maddeler metalin atomizasyonundan önce elimine edilebilir.

2.7.2.3. *Hidrür Oluşumlu Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (HGAAS)*

Teknikler atomik analiz ve uçucu türlerin oluşumunu temel aldığı zaman analitik duyarlılık ve seçimlilik geliştirilebilir. Hidrür oluşumunda misel sistemler metallerin ve ajanların çözünürlüğünü kolaylaştırabilir, reaksiyonun kinetiği ve termodinamiğini değiştirebilir ve moleküler seviyelerdeki ajanları deriştirebilir [49]. CP-Ekstraksiyonu-HGAAS ile metal analizi geleneksel teknikle ilgili olarak dikkat gerektirir. Çünkü yüzey aktif maddenin bulunması hidrür taşınımı sırasında köpük oluşumunu destekleyebilir. Metalik hidrürün örnek çözeltiden kurtulması zorlaşır.

2.7.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometrisi (ICP-OES) İle Misel Faz Analizi

Organik çözücülerin plazmada olumsuz etkileri bilinmektedir. Birçok sonuç göstermektedir ki organik çözücülerin, eksitasyon durumları, kararlılık, nebulizasyon değişimi ve plazmanın kendi yapısının boyutları gibi bazı plazma parametreleri üzerine etkileri bulunmaktadır [50,51]. Yüzey aktif maddenin plazmada bulunması bütün bu problemlere neden olabilir bu yüzden de daha fazla güç gerektirir. Kararsız plazmadan kaçınmak için az miktardaki misel fazın plazmaya girişi için akış enjeksiyon sistemi kullanılır.

2.7.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) İle Misel Faz Analizleri

Analitik teknik olarak CP-Ekstraksiyonu ve ICP-MS kullanımında uygulanan metotlar için en önemli adım plazmaya organik çözücü veya yüzey aktif madde girişidir. Bu olay plazmanın kararlılığına veya yok olmasına etki edebilir. Organik bileşikler karbon atomlarının kaynağıdır. Karbon atomları ilgili soğuk arayüzey konilerinde ve iyonik lenslerde grafit oluşumu için yeniden biraraya gelebilirler, koni ağzını tıkayabilirler veya iyonik lensin optimum voltajını değiştirebilirler.

2.8. SİSLENME NOKTASI EKSTRAKSİYONU VE KAPİLER ELEKTROFOREZ

Kapiler elektroforez bir mikroanalitik ayırma tekniğidir. Yüksek verimlilik, hızlı analiz zamanı ve az miktarda örnek ve ajan tüketimi ile çeşitli uygulamalarda kullanılır. Buna rağmen LOD oldukça yüksektir. Kapiler elektroforezde metal konsantrasyonu arttırmak ve dedeksiyon limitini geliştirmek için bazı zenginleştirme faktörleri geliştirilmiştir; bunlar kolonda staking, isotachophoresis ve solid faz mikro ekstraksiyonudur [52].

Kapiler elektroforez için CP-Ekstraksiyonu uygulamalarında başlıca problem yüzey aktif maddece zengin fazın eritilmiş yalın-silika kapilerde yer alması ve sulu tamponların kullanımı ile kapilerin duvarına absorbe olabileceğidir. Bu olay verimin düşmesine neden olacaktır. Bu problemi çözmek için yüzey aktif madde

absorpsiyonundan kaçınmak üzere asetonitril-metanol ortamında susuz ayrımlar uygulanabilir.

2.9. LİTERATÜRDE VAROLAN CP-EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE VANADYUMUN ANALİZ ÇALIŞMALARI

Literatürde CP-Ekstraksiyonu yöntemiyle vanadyumun tayin edilmesi ile ilgili olarak çok az yayın bulunmaktadır. Bu yöntemlerde vanadyum içeren yüzey aktif maddece zengin faz genellikle Uv-spektrofotometre, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS) ile tayin edilmektedir. Buna karşın ekstraksiyon sonrası yüzey aktif fazının reflektans spektrofotometresiyle tayini ile ilgili yayın bulunmamaktadır.

Ohashi ve arkadaşları [2] tarafından yapılan çalışmada; sislenme noktası ekstraksiyonu yöntemi (CPE) ile vanadyum(V) ve demir(III) 8-quinolinol (HA) türevleri [8-quinolinol (HQ), 2-metil-8-quinolinol (HMQ), 5-bütilloksimetil-8-quinolinol (HO₄Q), 5-heksiloksimetil-8-quinolinol (HO₆Q) ve 2-metil-5-oktiloksimetil-8-quinolinol (HMO₈Q)] kullanılarak grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Yüzey aktif olarak TX-100 kullanılmıştır. Fe (III) HA ve % 4' lük (v/v) triton ile pH 1.70-5.44 arasında ekstrakte edilmiş. pH 4' ün üzerinde % 95'den fazla Fe(III) HQ, HMQ, HMO₈Q ekstrakte edilmiştir. V(V) HA ve % 4' lük triton ile pH 2.07-5.00 arasında ekstrakte edilmiş ve diğer bileşiklerle ekstraksiyonu HMQ<HQ<HO₄Q<HO₆Q sırasında olmuştur.

Filik ve arkadaşları [9] tarafından yapılan çalışmada; toplam vanadyum tayini sislenme noktası ekstraksiyonu yöntemi ile 1-(2'-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) ligandı ve hidrojen peroksit (H₂O₂) ile 3'lü kompleks yapılarak H₃PO₄ asitli ortamda TX-100 kullanılarak ekstraksiyon sonrasında spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.Çalışma aralığı 10-120 µg L⁻¹ ve LOD 0.016 µg L⁻¹ bulunmuştur. 20 µg L⁻¹ vanadyum analizi için yöntemin bağıl standart sapması (RSD) %3.6 olarak bulunmuştur.

Zhu ve arkadaşları [53] tarafından yapılan çalışmada; grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometrisi ile CP-Ekstraksiyon yöntemi birleştirilerek vanadyumun analizi yapılmıştır. Ligand olarak metilen mavisi kullanılmış ve TX-100 ile ekstrakte edilmiştir. Uygun optimizasyon koşullarında LOD 0.7 ng L^{-1} dir. 50 ng L^{-1} vanadyum analizi için yöntemin bağıl standart sapması (RSD) %3.6 olarak bulunmuştur. GFAAS ' de temizleyici ve koruyucu gaz olarak argon kullanılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN CİHAZLAR

Denemelerde reflektans ölçümleri için kullanılan cihaz Şekil 3.1’de gösterildi. Deneyle, piyasadan temin edilen, ışık kaynağı olarak tungsten lamba (Ocean Optics Inc.) ve reflektans ölçümleri için CCD temelli dedektöre sahip olan minyatür fiber optik spektrofotometre (Ocean Optics Inc., HR4000CG-UV-NIR) kullanılarak gerçekleştirildi. Prob yüzeyinden yansıyan ışın fiber optik kablo ile minyatür fiber optik spektrofotometreye iletilir (Ocean Optic HR4000CG-UV-NIR). Diğer taraftan PC (DELL uyumlu) ve yazıcı ile bağlantı kurulur. Optik izolasyon için dedektör ve prob çevreden gelen ışıkların girişimini en aza indirmek amacıyla siyah kutu (piyasadan temin edilen) içerisinde tutulur. Elde edilen orjinal reflektans spektrumları OriginPro7.0 programı (25 point Fourier transform filter) kullanılarak düzeltildi (OriginLab Co., USA).

Tartım için RADWAG AS 220/C/2 analitik terazi, pH ölçümleri için HANNA HI 221 Calibration Check Microprocessor pH metre, santrifüj işlemleri için Electromag M 4812P santrifüj cihazı, distile su üretimi için GFL distile su sistemi, absorbans ölçümleri ve spektrum çizimleri için Cary 1E UV-Vis spektrofotometre kullanıldı.

3.2. KİMYASAL MADDELER

Kullanılan kimyasal maddeler; 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC) (Aldrich), $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ [V(IV)] (Merck), NH_4VO_3 [V(V)] (Merck), L-Askorbik asit (AA) (Merck), Triton X-100 (TX-100) (Merck), Asetik asit (CH_3COOH) (Merck), Sodyum asetat (CH_3COONa) (Riedel), Amonyak (NH_3) (Merck), Amonyum klorür (NH_4Cl) (Riedel), Amonyum asetat (CH_3COONH_4) (Sigma), Teknik alkol % 96, Hidroklorik asit (HCl) (Merck), Sodyum hidroksit (NaOH) (Riedel), N-(2-Hidroksietil)etilendiamin-

N,N',N'-triasetik asit(HEDTA) (Sigma), Disodyum hidrojen fosfat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Merck).

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Bütün kimyasallar analitik saflıkta olup çözelti hazırlanmasında distile su kullanıldı.

2-(2-Thiazolyazo)-p-cresol (TAC) 1.0×10^{-3} mol L^{-1} olacak şekilde 21.90 mg TAC tartım alınarak 1 mL 1 mol L^{-1} NaOH ile çözüldükten sonra distile su ile 100 mL' ye seyreltildi ve buzdolabında saklandı.

Stok V(IV) çözeltisi (1.0×10^{-3} mol L^{-1}), 25.3 mg $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ' den tartım alınarak 1 mL 0.1 mol L^{-1} HCl ile çözüldükten sonra distile su ile 100 ml' ye tamamlandı. V(IV)' ün çalışılan standart çözeltileri kullanılmadan önce stok çözeltiden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak hazırlandı.

Stok V(V) çözeltisi (1.0×10^{-3} mol L^{-1}), 11.69 mg NH_4VO_3 ' den tartım alınarak 1ml der. HCl çöeltisi ile çözüldükten sonra distile su ile 100 ml' ye tamamlandı. V(V)' in çalışılan standart çözeltileri kullanılmadan önce stok çözeltiden gerekli seyreltme işlemleri yapılarak hazırlandı.

Askorbik asit (AA) çözeltisi (% 1) (w/v), 1000 mg L-Askorbik asit tartım alınarak 100 mL distile su ile çözüldü. Her gün taze olarak hazırlandı ve gün içerisinde çözelti buzdolabında koyu renkli şişede saklandı.

Triton X-100 çözeltisi (% 10) (v/v), 10 mL Triton X-100 alınarak 100 mL distile su ile çözüldü ve oda sıcaklığında saklandı.

Tampon çözeltiler, pH 4.0–6.0 asetik asit / sodyum asetat, pH 7.0 amonyum asetat ve pH 8.0 amonyak/amonyum klorür ile hazırlanmıştır.

N-(2-Hidroksietil)etilendiamin-N,N',N'-triasetik asit (HEDTA) çözeltisi (% 1) (w/v), 1 g HEDTA' dan tartım alınarak distile su ile çözümlenerek 100 ml' ye tamamlandı.

Sodyum dihidrojen fosfat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), 89.0 mg $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'den alınan tartım distile su ile çözülerek 100 ml' ye tamamlandı.

Bütün ölçümler oda sıcaklığında alındı.

3.3 UYGULANAN YÖNTEMLER

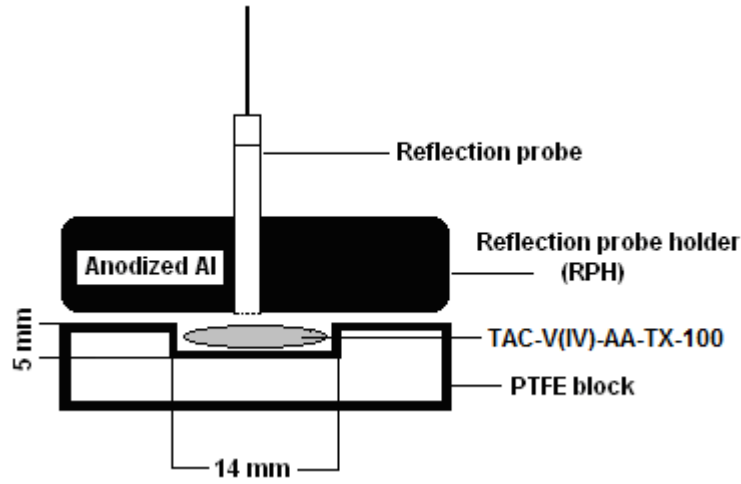
3.3.1 Çalışma Metodu

2ml $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ TAC üzerine 2ml pH 6.0 tamponu ($\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$), 1ml %1'lik askorbik asit çözeltisi ve standart vanadyum çözeltisinde eklendikten sonra distile su ile 9 ml'ye tamamlanır. $90 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ lik su banyosunda 5 dk bekletilerek reaksiyonun oluşması sağlanır. Su banyosundan alınan tüplere 1ml triton X-100 eklenerek 4000 rpm de 5 dk santrifüj edilir. 5 dk buz banyosunda bekletildikten sonra su fazı dekante edilir. Reflektans ölçümlerinde triton fazı seyreltme işlemi yapılmadan direkt olarak reflektans spektrofotometresinde okunurken, absorbans ölçümlerinde triton fazı alkol ile 1 ml'ye seyreltilerek spektrofotometre ile okuma yapılır. Okuma işlemi yapılmadan önce tritondan kaynaklanan köpüğün (kabarık) gitmesi için ~1 dk beklenir.

3.3.2 Reflektans Ölçümü

Reflektans optik fiberler vasıtasıyla iletilen ışığın yansıma prensibine dayalı ölçüm şeklidir. Reflektans ölçümleri ticari, minyatür fiber optik esaslı (Ocean Optics PC 4000) spektrometre ile gerçekleştirildi. Işık kaynağı olarak Tungsten halojen lamba (Ocean Optics) ve CCD (charge-coupled-device) esaslı dedektör kullanıldı. Reflektans dedektör ünitesinde isteğe bağlı olarak 100 (veya 0) satırına ayarlanarak % reflektans ya da intensite (counts) olarak okunabilir. Ölçümler 0 satırına ayarlanarak (%) reflektans olarak alındı, TAC-V(IV)-AA kompleksinin reflektansı (R_c) ve TAC-AA kompleksinin reflektansı (R_f) olarak belirlenmiştir. CP-Ekstraksiyonu sonrasında yüzey aktif maddece zengin fazın reflektans sinyallerinin okunması için dizayn edilen model Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Ölçüm sistemi beyaz politetrafloroetilen (PTFE) ile kaplandı ve dışarıdan gelen ışıklardan kaçınmak için siyah bant ile sarıldı. Reflektans prob tutucuya (RPH) (75 x 30 x 30 mm) yerleştirilmiş standart reflektans probu (QR400-7-VIS/BX) kullanıldı. RPH 45° ve 90° açılarla okuma yapılabilecek deliklere sahip alüminyum

eloksallı bir platformdur. Bu delikler 6.5 mm çapındadır ve probun yüksekliğinin ayarlanabilmesi için bir ayar vidası içermektedir. Difüze reflektans ölçümleri için 45° lik açı kullanılırken, ayna görüntüsü (specular) şeklindeki reflektans ölçümleri için 90° lik açı kullanılır. Reflektans ölçümleri piyasadan temin edilen beyaz plastik materyaller içerisinde gerçekleştirildi. Prob siyah renkli prob tutucu cisim içerisine 90 °C' lik açı (spekular) ile yerleştirilerek okuma yapıldı. Probun örnek üzerinden okuma yüksekliği 4 mm'dir.



Şekil 3.1: Reflektans ölçüm düzeneği

3.3.3. Referans ve Vanadyum(IV) örneğinin reflektans spektrumları

Hem TAC ligandının hem de TAC-V(IV)' ün spektral özellikleri belirlendi. TAC ligandı pH 6 ve askorbik asitli ortamda TX-100 fazının maksimum reflektans spektrumunu $\lambda=500.0$ nm de verirken V(IV)' ün varlığıyla triton fazı sarı renkten kırmızıya döner ve maksimum reflektans spektrumunu $\lambda=545.6$ nm de verir.

3.3.4. Sislenme Noktası Ekstraksiyonunun Optimizasyonu

pH etkisi, TAC, askorbik asit ve triton konsantrasyonu, reaksiyonun süresi gibi farklı değişkenlerin ekstraksiyon işlemi üzerindeki etkileri çalışıldı.

3.3.4.1. pH Etkisi

Ekstraksiyon işlemi üzerinde değişkenlerin etkilerinden biri pH' tır ve ilk olarak belirlenmelidir. pH etkisini belirlemek üzere pH 4.0–8.0 aralığında çalışıldı. Uygun tampon çözeltilerinin ilavesi ile pH ayarlandı. Denemelerde kullanılan V(IV)

konsantrasyonu 0.13 mg L^{-1} olup $\lambda=545.6 \text{ nm}$ ' de reflektans, $\lambda=530.0 \text{ nm}$ ' de ise absorbans değerleri okundu.

3.3.4.2. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi

Optimum ligand miktarının etkisi farklı miktarlarda TAC kullanılarak araştırıldı. Farklı miktarlarda (5.0×10^{-5} – $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ TAC) reaktif kullanılarak ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirildi. 0.13 mg L^{-1} V(IV) ile reaksiyonu sonrasında $\lambda=545.6 \text{ nm}$ ' de reflektans, $\lambda=530.0 \text{ nm}$ ' de ise absorbans değerleri okunarak uygun ligand konsantrasyonu seçildi.

3.3.4.3. Askorbik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Çalışmada farklı konsantrasyonlardaki askorbik asit miktarına bakıldı. % 0.025 – % 0,3 konsantrasyon aralığında askorbik asit miktarının etkisine bakıldı. Denemelerde kullanılan V(IV) konsantrasyonu 0.13 mg L^{-1} olup $\lambda=545.6 \text{ nm}$ ' de reflektansları, $\lambda=530.0 \text{ nm}$ ' de ise absorbansları okundu.

3.3.4.4. Triton X-100 Konsantrasyonunun Etkisi

Yapılan çalışmalarda triton etkisine bakıldı. Farklı miktarlarda (% 0.5 – % 2 Triton X-100) kullanılarak ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirildi. 0.13 mg L^{-1} V(IV) ile ekstraksiyon sonrasında $\lambda=545.6 \text{ nm}$ ' de reflektans değerleri, $\lambda=530.0 \text{ nm}$ ' de ise absorbans değerleri okunarak uygun triton konsantrasyonu seçildi.

3.3.4.5. Santrifüj Süresinin Etkisi

CP-Ekstraksiyonu işleminde yüzey aktif maddece zengin fazın daha iyi ayrılabilmesi ve dekantasyon işleminin daha kolay yapılabilmesi için çözeltinin santrifüj edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle 1-10 dk. aralığında santrifüj süresi denendi ve 5dk. santrifüj süresinin iyi bir dekantasyon için yeterli olduğu gözlemlendi.

3.3.4.6. Analitik Parametreler

CP-Ekstraksiyon sistemi optimize edildikten sonra metodun analitik parametreleri değerlendirildi. Kalibrasyon grafikleri farklı V(IV) standart çözeltileri ile elde edildi ve dedeksiyon limiti belirlendi.

3.3.4.7. Ekstraksiyon Süresi

Reaksiyonun cevap süresi önemli bir parametredir. Reaksiyon oda sıcaklığında yaklaşık 20 dakikada gerçekleşmekte iken $90 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ de daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu sıcaklıktaki su banyosunda 1 – 10 dk. aralığında çalışıldı.

3.4. GİRİŞİM YAPAN İYONLARIN ETKİLERİ

Optimum koşullar altında 0.13 mg L^{-1} V(IV)' ün analizinde girişim yapan iyonların etkileri ayrı ayrı incelendi.

3.5. YÖNTEMİN ANALİTİK UYGULAMALARI

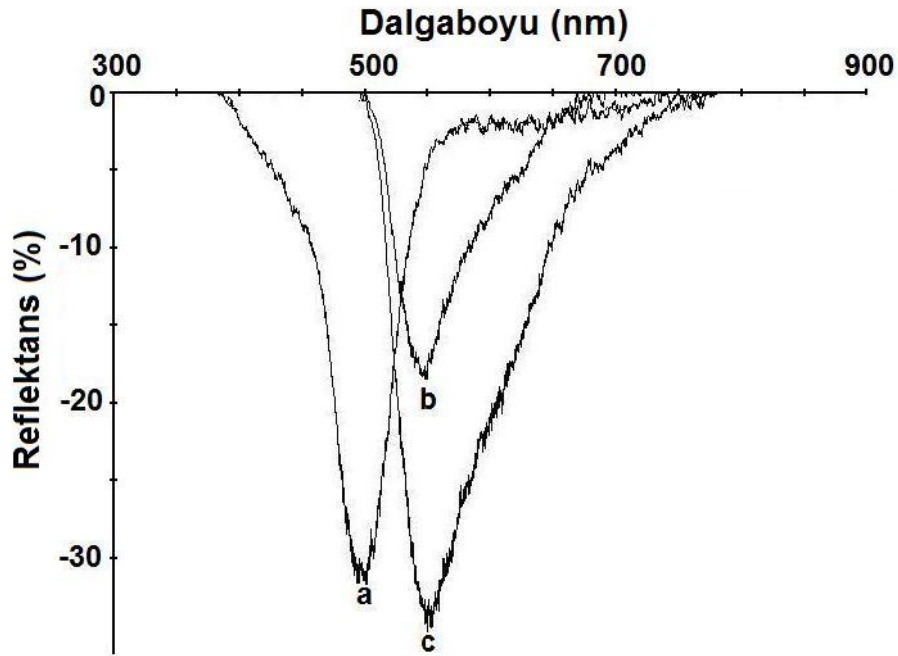
Yöntemin uygulamaları sularda yapıldı. Bunun için çeşme suyu, deniz suyu, ve sentetik deniz suyuna yöntem uygulandı. Denemeler 3 defa yapıldı (n=3).

4. BULGULAR

4.1. REFLEKTANS SPEKTRUMU

Ekstraksiyon sonrasında referans ve V(IV) örneklerinin reflektans spektrumları incelendi. Referans (sarı renk) reflektans spektrumunu maksimum $\lambda=500.00$ nm de vermektedir. Ortamda V(IV) 'ün varlığıyla renk sarıdan \rightarrow kırmızıya döner ve maksimum reflektans spektrumunu $\lambda=545.6$ nm de verir.

TAC ligandının askorbik asitli ortamda pH 6.0 da V(IV) ile reaksiyon öncesi (a) ve (b) 0.25 mg L^{-1} ve (c) 0.612 mg L^{-1} V(IV) ile reaksiyon sonrası reflektans spektrumları Şekil 4.1' de gösterilmiştir.

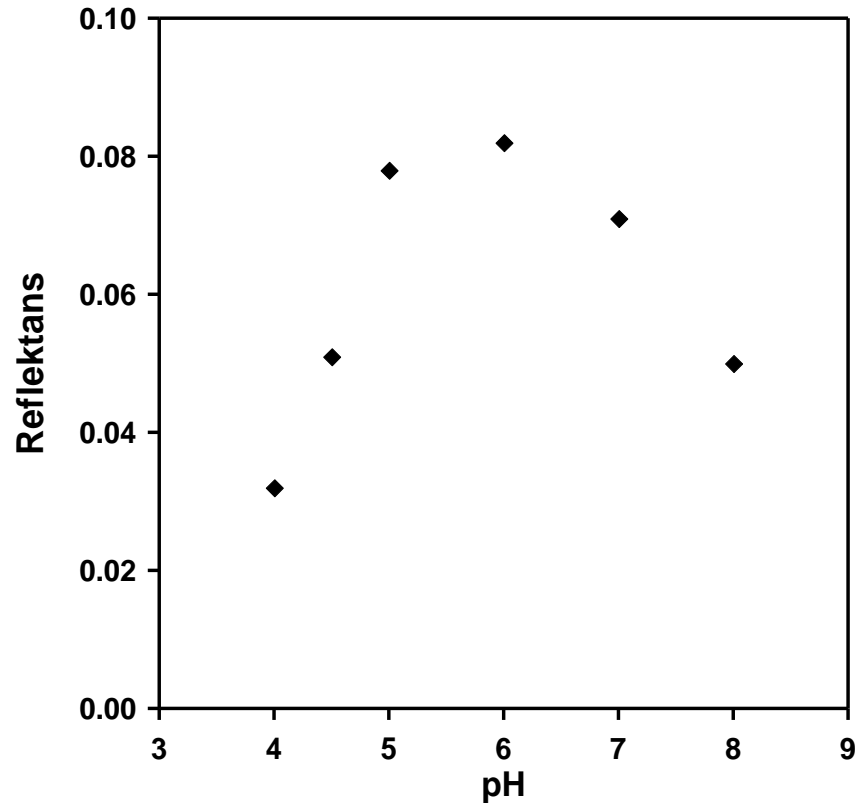


Şekil 4.1: TAC ligandının V(IV) ile reaksiyon öncesi (a) ve pH 6.0 da (b) 0.25 mg L^{-1} ve (c) 0.612 mg L^{-1} V(IV) ile reaksiyonu sonrasındaki reflektans spektrumları (%).

4.2. DEĞİŞKENLERİN ETKİSİ

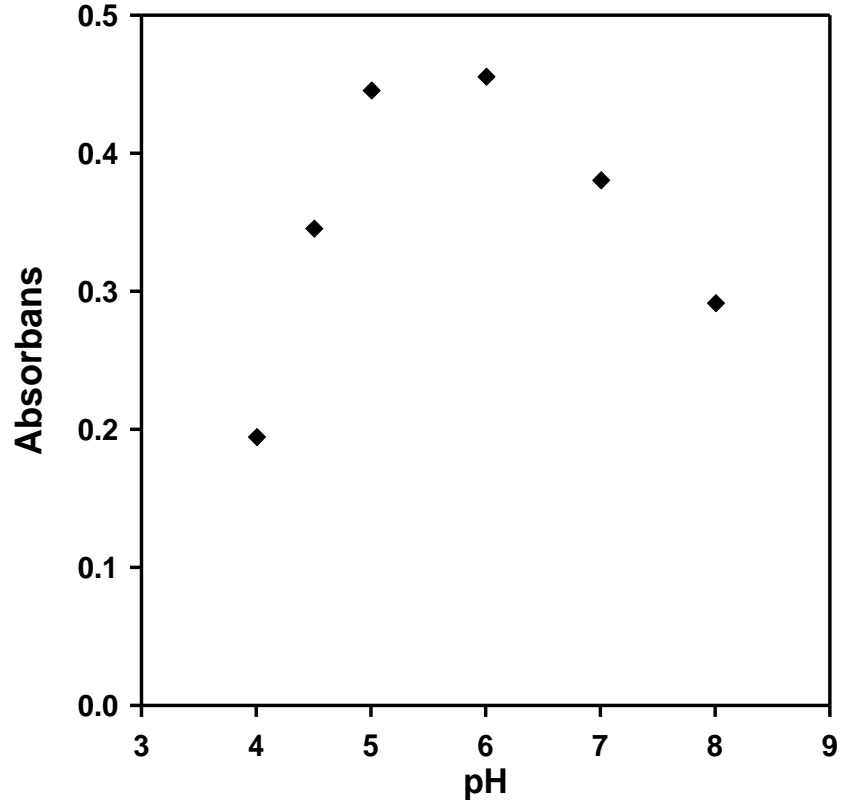
4.2.1. pH Etkisi

Denemelerde 0.13 mg L^{-1} vanadyum(IV) kullanıldı. CP-Ekstraksiyon işlemi üzerinde değişkenlerin etkilerinden biri pH' tır ve ilk olarak incelenmesi gereken parametrelerden biridir. V(IV)-TAC-AA sisteminin pH'a bağlı maksimum reflektans ve absorbansı belirlemek için belli dalga boylarında reaktif körüne karşı reflektansları ve absorbansları okundu. Bu amaçla pH 4.0–8.0 aralığında çalışıldı ve çözeltilerin pH'ları asetat tamponu ve amonyak tamponu kullanılarak kontrol edildi. Maksimum reflektans ($\lambda=545.6 \text{ nm}$) ve absorbans ($\lambda=530 \text{ nm}$) pH=5.0-6.0 arasında elde edildi. Bu elde edilen pH değeri Teixeira ve arkadaşlarının [54] sulu çözeltide yapmış olduğu çalışma ile yaklaşık olarak uyumludur (pH=4.6-6.0, $\lambda=525 \text{ nm}$). Daha asidik ve daha bazik çözeltilerde kompleks oluşumunun tamamlanmaması nedeniyle elde edilen reflektans ve absorbans sinyal şiddetleri düşüktür. Bundan dolayı sonraki deneysel çalışmalarda çalışma pH'ı olarak 6.0 seçildi. Sistemin pH-reflektans ve pH-absorbans davranışları Şekil 4.2.1 ve Şekil 4.2.2 de gösterildi.



Şekil 4.2.1: pH'a bağlı reflektans grafiği.

[TAC] = 2×10^{-4} mol L⁻¹ , [V(IV)] = 0.13 mg L⁻¹; $\lambda = 545.6$ nm

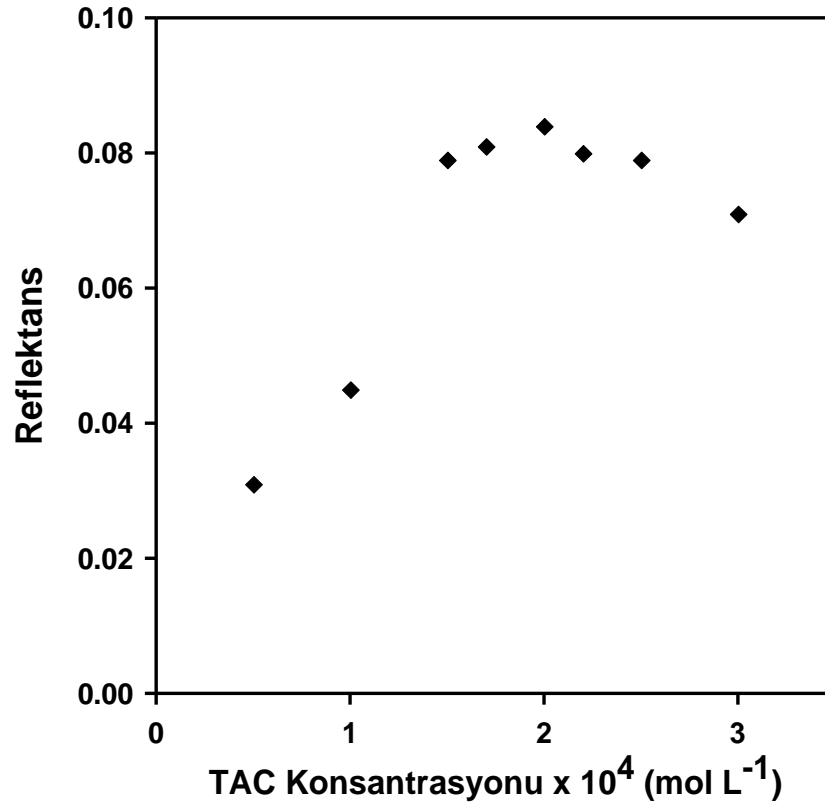


Şekil 4.2.2: pH'a bağlı absorbands grafiği.

$[TAC] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[V(IV)] = 0.13 \text{ mg L}^{-1}$; $\lambda = 530.0 \text{ nm}$.

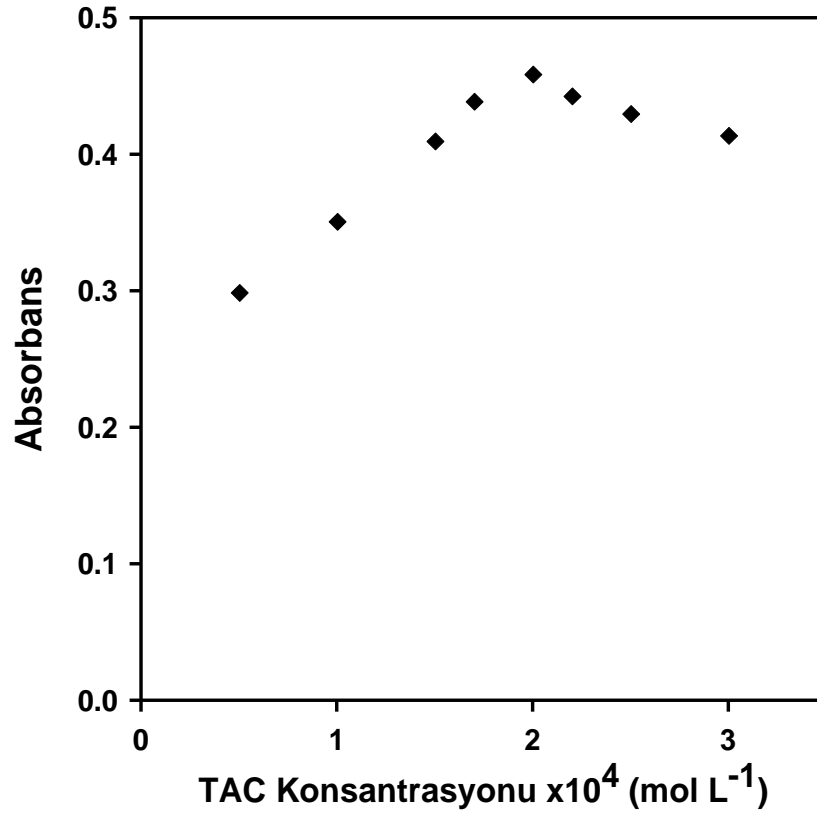
4.2.2. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi

Yapılan çalışmalarda CP-Ekstraksiyon uygulamalarında kullanılan ligand miktarının, analitin sinyal şiddeti üzerine etkisi ana bir parametre olarak kabul edilmektedir. Bundan dolayı kullanılan TAC çözeltisinin derişimi CP-Ekstraksiyonu üzerinde son derece etkilidir. Vanadyum (IV)'ün CP-Ekstraksiyonu ve tayini üzerine TAC konsantrasyonunun etkisi 5×10^{-5} - $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ aralığında çalışılarak araştırıldı. Sonuçlar Şekil 4.3.1 ve 4.3.2'de gösterildi. Şekil 4.3.1 ve 4.3.2'de görüldüğü gibi ligand miktarının (TAC) artmasıyla öreneğin reflektans ve absorbands sinyallerinin aynı konsantrasyondaki vanadyum(IV) (0.13 mg L^{-1}) için arttığı görülmüştür. TAC konsantrasyonu $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ulaştığında maksimum reflektans ve absorbands sinyalleri elde edildi. Bundan dolayı vanadyum(IV)'ün CP-Ekstraksiyonu için $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ TAC maksimum performans için yeterli bulundu.



Şekil 4.3.1: Ekstraksiyon üzerine ligand konsantrasyonunun etkisi (Reflektans).

$$[V(IV)] = 0.13 \text{ mg L}^{-1}; \lambda = 545.6 \text{ nm}$$



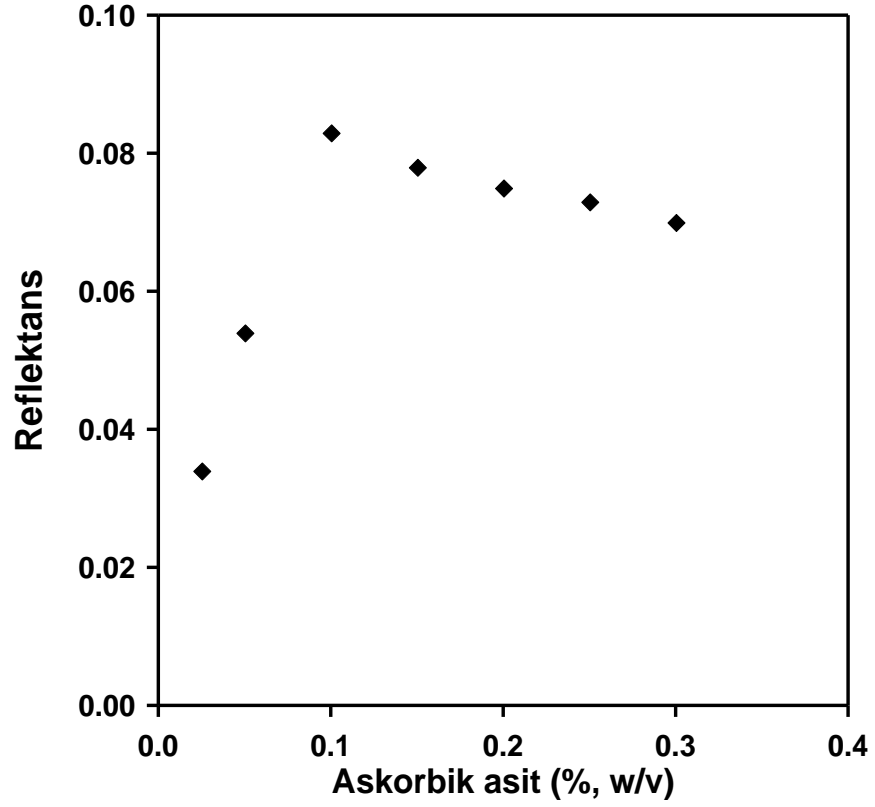
Şekil 4.3.2: Ekstraksiyon üzerine ligand konsantrasyonunun etkisi (Absorbans).

$$[V(IV)] = 0.13 \text{ mg L}^{-1}; \lambda = 530.0 \text{ nm}$$

4.2.3. Askorbik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

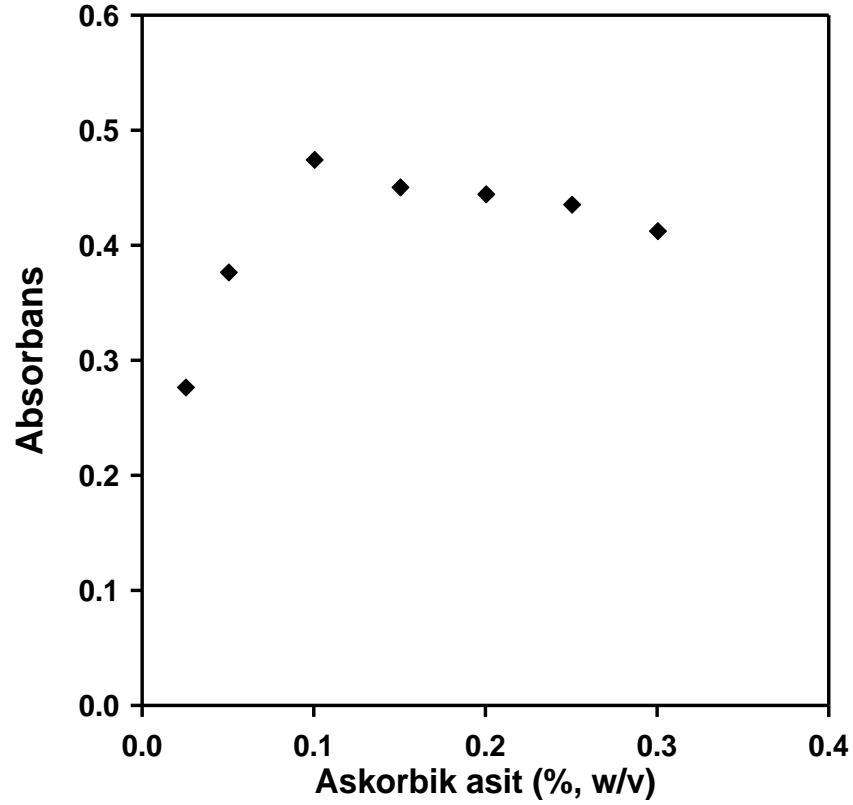
Vanadyum (IV) askorbik asitsiz ortamda TAC ile hemen yeşil renkli ($\lambda = 624 \text{ nm}$) kompleks bir bileşik verir. Ancak bu kompleks stabil değildir ve tayin duyarlılığı son derece düşüktür. Aynı zamanda vanadyum(V)' de, TAC ile hidroksilamin hidroklorür, hidrazin ve dimetilformamid gibi indirgenler varlığında yeşil renkli kompleks oluşturur. Askorbik asit varlığında V(V), V(IV)'e indirgenerek TAC-V(IV)-AA üçlü kompleksini oluşturur. TAC iki dişli bir ligand olup, V(IV) ile sulu çözeltideki kompleksi $VO(TAC)_2$ şeklindedir ve bu kompleks askorbik asit varlığında altılı (oktahedral) formunda ki kırmızı renkli $VO(TAC)_2$.askorbik asit kompleksini oluşturur. Bu oluşan kırmızı renkli üçlü kompleks önemli derecede tayin duyarlılığını artırır ve oldukça stabildir. Bundan dolayı AA konsantrasyonunun vanadyumun CP-Ekstraksiyonu üzerine etkisi araştırıldı. AA konsantrasyonu % 0.025 ile % 0.3 arasında değiştirilerek araştırıldı. Şekil 4.4.1 ve 4.4.2 CP-Ekstraksiyonu üzerine AA etkisi deneysel sonuçları görülmektedir. Şekil 4.4.1 ve 4.4.2 görüldüğü gibi kullanılan askorbik asit konsantrasyonu artmasıyla absorbans ve

reflektans sinyallerinde % 0.1 (w/v)'e kadar aynı konsantrasyondaki vanadyum(IV) için artış gözlenmektedir. Absorbans ve reflektans sinyalleri AA konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. Bundan dolayı % 0.1 (w/v) askorbik asit maksimum performans için yeterli bulundu ve çalışmalarda bu konsantrasyon kullanıldı.



Şekil 4.4.1: Askorbik asit miktarı (% w/v) (Reflektans).

$$[\text{TAC}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, [\text{V(IV)}] = 0.13 \text{ mg L}^{-1}; \lambda = 545.6 \text{ nm}$$

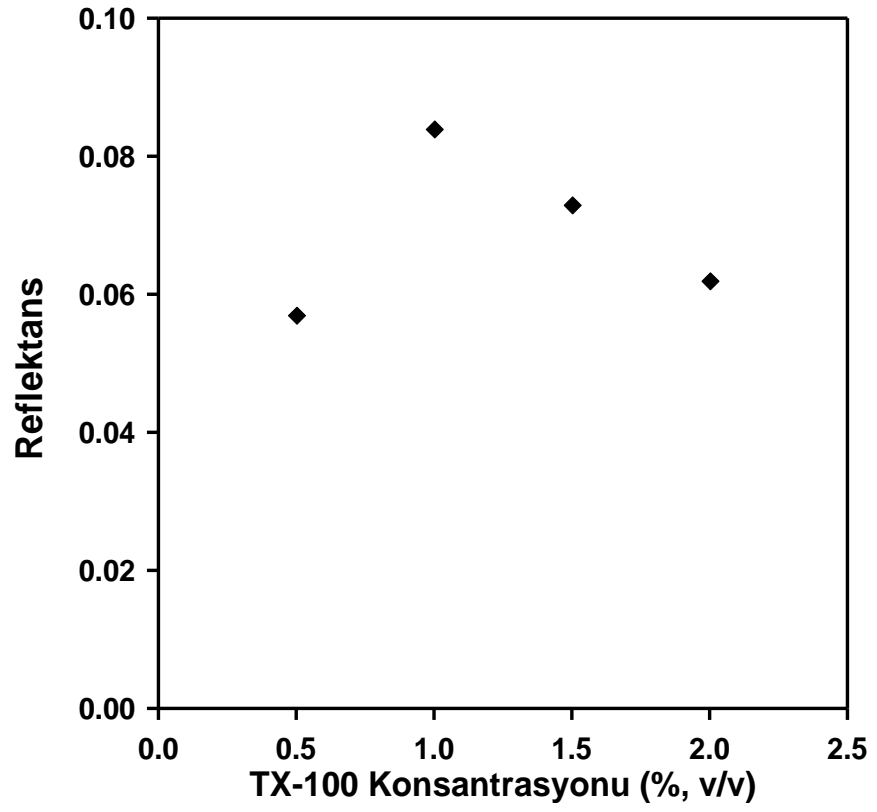


Şekil 4.4.2: Asorbik asit miktarı (% w/v) (Absorbans).

$$[\text{TAC}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, [\text{V(IV)}] = 0.13 \text{ mg L}^{-1}; \lambda = 530.0 \text{ nm}$$

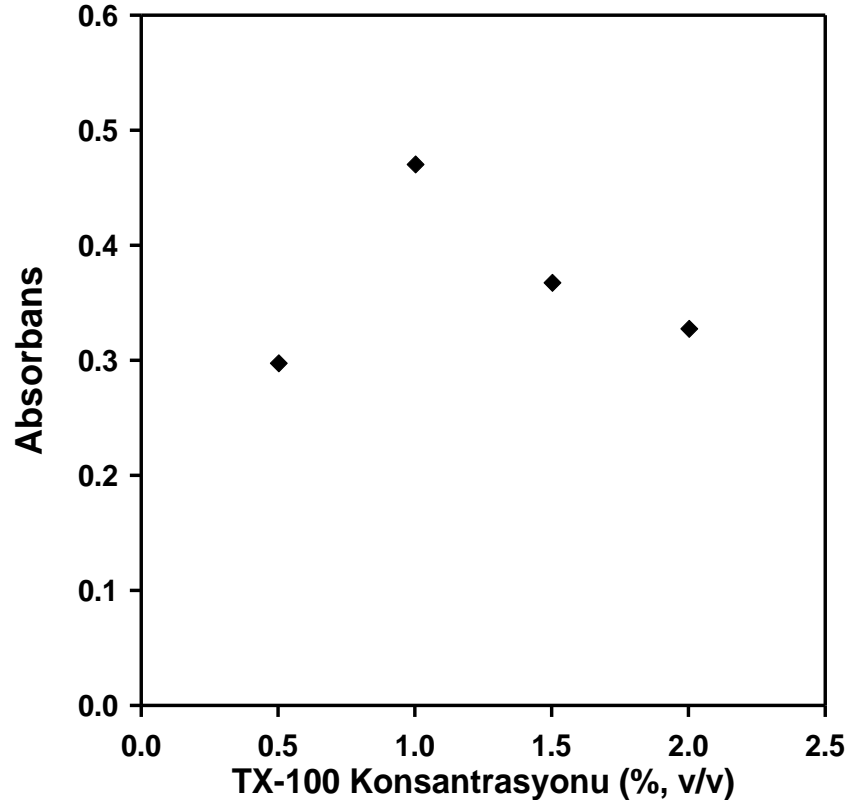
4.2.4. Triton X-100 Konsantrasyonunun Etkisi

CP-Ekstraksiyonunda non iyonik yüzey aktif madde (TX-100) konsantrasyonu önemli parametreler arasındadır. Triton X-100 konsantrasyonuna bağlı olarak daha kolay bir faz ayrımı gerçekleşir. Triton konsantrasyonun yalnızca ekstraksiyon verimi üzerinde değil yüzey aktif fazının hacmi üzerinde de etkisi bulunmaktadır. Bölüm 3.3.4.4' de belirtilen işlemlerin uygulanması sonucunda elde edilen grafikte (Şekil 4.5.1 ve 4.5.2) görüldüğü gibi kullanılan TX-100 miktarı % 1 (v/v) olarak belirlendi. Absorbans ve reflektans sinyali, % 1' lik (v/v) TX-100 konsantrasyonuna kadar bir artış göstermekteyken konsantrasyonun artmasıyla absorbans ve reflektanslarda azalma gösterdi. Bundan dolayı % 1 (v/v) TX-100 konsantrasyonu maksimum performans için yeterli bulundu.



Şekil 4.5.1: Triton X-100 Konsantrasyonu (% v/v) (Reflektans).

[TAC] = 2×10^{-4} mol L⁻¹, [V(IV)] = 0.13 mg L⁻¹; $\lambda = 545.6$ nm



Şekil 4.5.2: Triton X-100 Konsantrasyonu (% v/v) (Absorbans).

$$[\text{TAC}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, [\text{V(IV)}] = 0.13 \text{ mg L}^{-1}; \lambda = 530.0 \text{ nm}$$

4.2.5. Analitik Parametreler

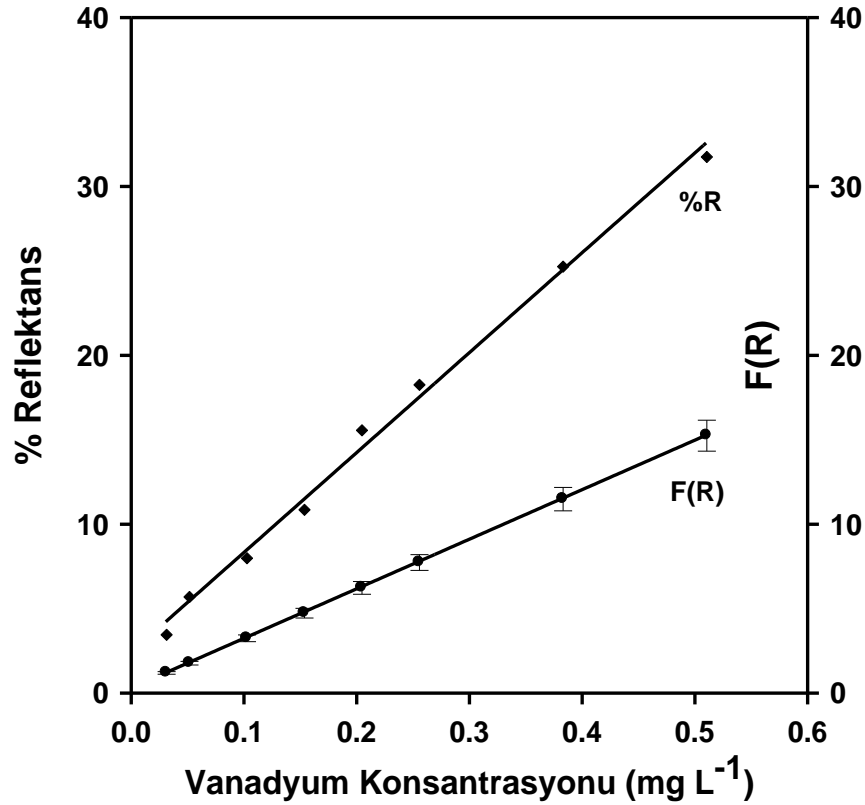
CP-Ekstraksiyon sistemi optimize edildikten sonra metodun analitik parametreleri değerlendirildi. Kalibrasyon grafikleri farklı V(IV) standart çözeltileri ile yukarıda anlatılan prosedürlere uygun olarak elde edildi. Reflektans ve absorbans ölçümlerinde sırasıyla metod 0.03-0.51 ve 0.05-0.38 mg L⁻¹ aralığında lineerdir. Metodun kalibrasyon doğru denklemi reflektans ölçümleri için $R_f - R_c = 0.591 C + 0.024$ ($r^2 = 0.994$) olup absorbans ölçümleri için doğru denklemi $A = 3.01 C + 0.066$ ($r^2 = 0.9995$) olarak bulundu.

Reflektans ve absorbansın konsantrasyona bağlı değişiminin kalibrasyon eğrisi Şekil 4.6.1 ve 4.6.2' de gösterildi. Dedeksiyon limiti Uv-vis Reflektans spektrofotometresi ve Uv-vis spektrofotometresi için 5 kez CP-Ekstraksiyonu yapılarak $C_L = 3S_B/m$ (bağıntıda C_L = dedeksiyon limiti, S_B = blankın standart sapması, m = kalibrasyon doğrusunun eğimi) bağıntısından hesaplandı ve her iki yöntem için 0.02 mg L⁻¹ olarak bulundu. Yöntemlerin tekrarlanabilirliği 5 kez 0.13 mg L⁻¹ V(IV) çözeltisi kullanılarak

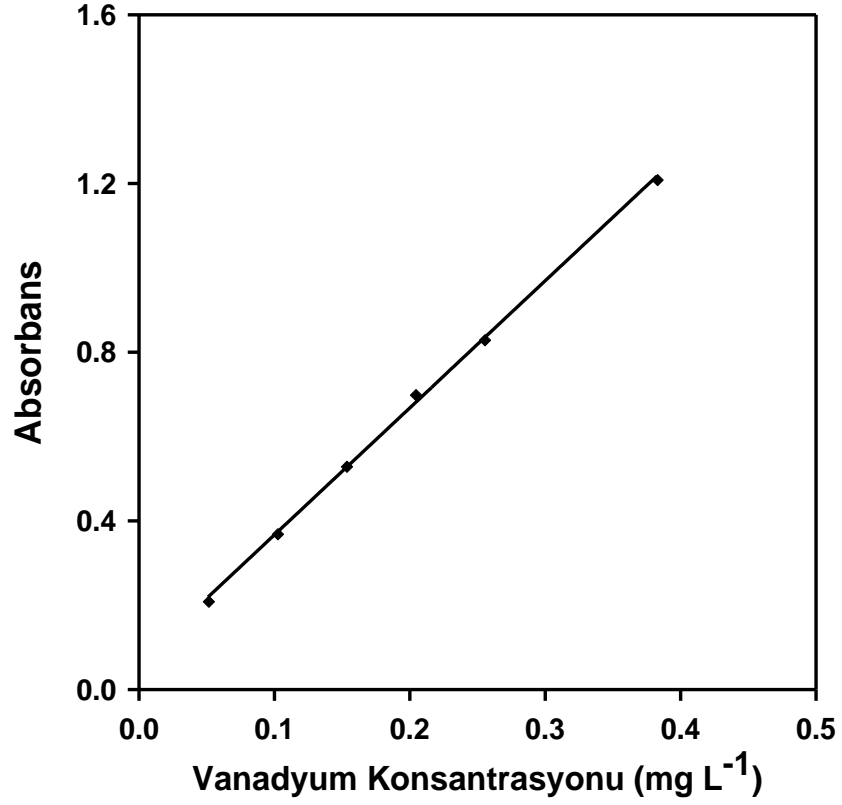
gerçekleştirildi ve bağıl standart sapması (R.S.D) reflektans ölçümleri için % 2.3, absorbans ölçümleri için %1.1 olarak hesaplandı.

➤ Kubelka-Munk Teorisi

Reflektans spektroskopisinde metodun performansını ve güvenilirliğini göstermek için Kubelka-Munk teorisi uygulanmalıdır. Reflektans spektroskopisinde (RS) seri kablolar ile bilgisayar arasında bir ara yüzey oluşturur. Spektrumların reflektans ölçüm sonuçları bilgisayara transfer edildikten sonra MS Excel çalışma sayfasına yüklenir. Sonuçlar transfer edildikten sonra diğer bir excel çalışma sayfasında Kubelka–Munk (KM) fonksiyonu hesaplanır ve kalibrasyon eğrisi çizilir. KM fonksiyonu $F(R) = (1-R)^2/2R = 2.303 \epsilon C/s$, burada ϵ oluşan ürünün molar absorptivitesi ve s örneğin dağılım katsayısıdır, R standart örneğin reflektansının göreceli reflektansıdır. Doğru uygulamalar için denklemin kesinliğinde referansın reflektansına ihtiyaç vardır. Çözeltinin analit konsantrasyonunun dalgaboyuna karşı çizilen analit konsantrasyonunun kalibrasyon grafiği $F(R)$ vasıtasıyla belirlenir. $F(R) = 29.3 X + 0.31$ ($r^2 = 0.9999$)



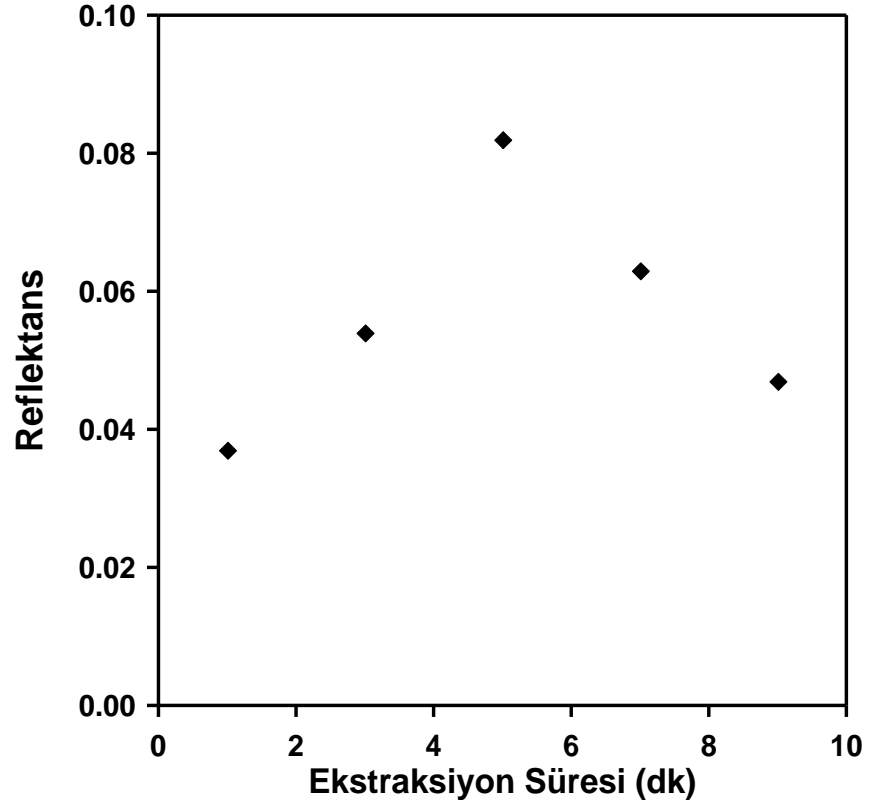
Şekil 4.6.1: Optimum koşullar altında V(IV) analizi için 0.03 -0.51 mg L⁻¹ V(IV) konsantrasyonları arasındaki lineerlik eğrisi (Reflektans).



Şekil 4.6.2: Optimum koşullar altında V(IV) analizi için 0.05-0.38 mg L⁻¹ V(IV) konsantrasyonları arasındaki lineerlik eğrisi (Absorbans).

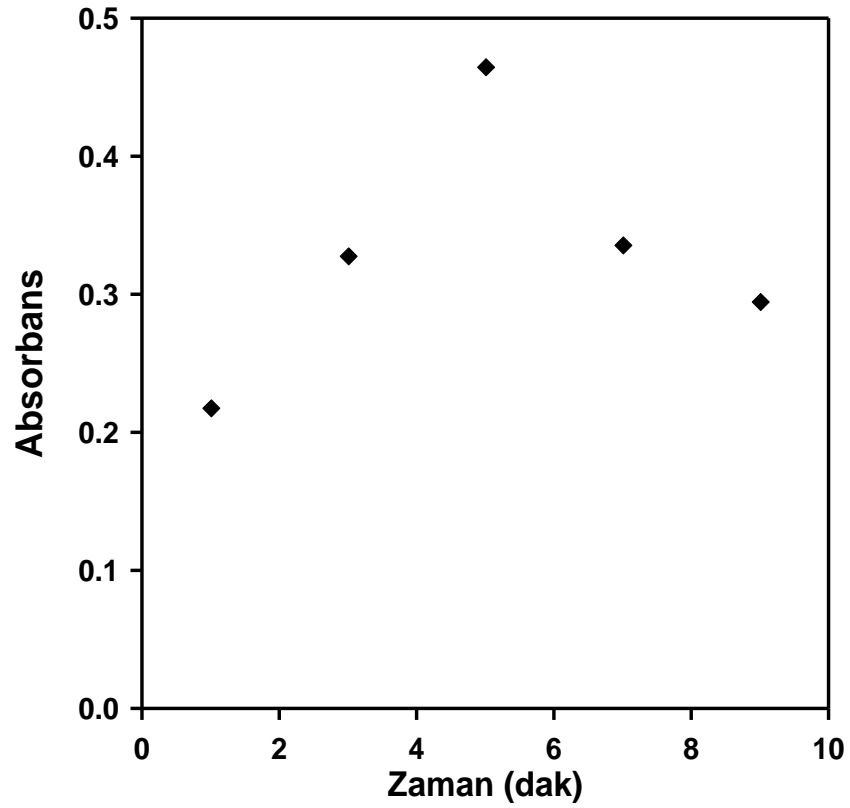
4.2.6. Ekstraksiyon Süresi

Ekstraksiyon işlemi pH 6.0 da 0.13 mg L⁻¹ V(IV)' ün TAC ile reaksiyonunun zamana bağlı fonksiyonu Şekil 4.7.1 ve 4.7.2' de gösterildi. 90±5 °C de ki su banyosunda bekleme süresi arttıkça absorbans ve reflektans sinyallerinin arttığı belirli süre sonrasında ise azaldığı görüldü. Absorbans ve reflektansın 5. dakikada maksimum değere ulaştığı sonrasında azaldığı şekillerde de görülmektedir.



Şekil 4.7.1: Ekstraksiyon Süresi (dk) (Reflektans).

[TAC] = 2×10^{-4} mol L⁻¹, [V(IV)] = 0.13 mg L⁻¹; $\lambda = 545.6$ nm



Şekil 4.7.2: Ekstraksiyon Süresi (dk) (Absorbans).

$$[\text{TAC}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, [\text{V(IV)}] = 0.13 \text{ mg L}^{-1}; \lambda = 530.0 \text{ nm}$$

4.3. GİRİŞİM YAPAN İYONLARIN ETKİSİ

V(IV)' ün CP-Ekstraksiyonu üzerine çeşitli girişim yapan anyon ve katyonların etkisi araştırıldı. Optimum koşullar altında 0.13 mg L^{-1} V(IV) ün analizinde girişim yapan iyonların etkileri ayrı ayrı incelendi. Sonuçlar Tablo 4.1' de gösterildi. TAC reaktifi selektif değildir ve bir çok metal iyonu ile kompleks verir. Bundan dolayı vanadyumun CP-Ekstraksiyonu ve tayininde seçimliliği artırmak için maskeleyici ajana ihtiyaç vardır. Bu amaçla bu çalışmada çeşitli metal iyonlarının (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) girişimini engellemek yani maskelemek amacıyla HEDTA kullanıldı. Fe^{3+} girişimini engellemek için ise $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanıldı.

Tablo 4.1: 0.13 mg L⁻¹ V(IV)' ün analizinde girişim yapan iyonlarının etkileri (n=3).

Girişim Yapıcı İyon	Girişim Yapıcı İyon Konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	(Girişim Yapıcı İyon/Analit) ^a Kütle Oranı	^b Hata (%)	^c Hata (%)
Al ³⁺	65	50	+1	+1
^d Mn ²⁺	26	20	+4	+5
^d Co ²⁺	33	25	0	+2
^d Cd ²⁺	52	40	-5	-7
^d Ni ²⁺	1.3	1	+1	+3
^d Zn ²⁺	32.5	25	+3	+5
Mg ²⁺	65	50	0	0
Ca ²⁺	104	80	0	0
^e Fe ³⁺	1.3	1	+12	+14
^d Cu ²⁺	33	25	+1	+2
^d Cr ³⁺	1.3	1	+6	+5
^d Pb ²⁺	104	80	+4	+5
SO ₄ ²⁻	240	185	+2	+2
PO ₄ ³⁻	240	185	+1	+1
F ⁻	260	200	+1	+1
CrO ₄ ²⁻	195	150	+1	+1

^a V(IV)' ün başlangıç konsantrasyonu 1.3 mg L⁻¹, son konsantrasyonu 0.13 mg L⁻¹

^b Absorbans sonuçları

^c Reflektans sonuçları

^d %1(w/v)' lik HEDTA çözeltisinden 1ml kullanıldı.

^e 5x10⁻³ mol L⁻¹ Na₂HPO₄.2H₂O çözeltisinden 0.5 ml kullanıldı.

4.4. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASININ ANALİTİK UYGULAMALARI

Geliştirilen CP-Ekstraksiyonu yöntemi çeşme suyu, sentetik deniz suyu ve gerçek deniz suyuna direkt ve vanadyum katkısı yapılarak uygulandı. Sonuçlar tablo 4.2 de gösterildi.

Tablo 4.2: Su örneklerinin analizi.

Örnek	Eklene vanadyum miktarı (mg L⁻¹)	Bulunan vanadyum miktarı (mg L⁻¹)	Geri kazanım(%)
Çeşme Suyu	–	TE ^a	–
	0.13	0.13±0.006	100
Deniz suyu	–	TE ^a	–
	0.13	0.14±0.004	104
Sentetik deniz suyu	–	TE ^a	–
	0.13	0.13±0.003	100

^a Tayin edilemedi.

5.TARTIŞMA SONUÇ

Son yıllarda çok kullanılan yeni bir ayırma tekniği olarak, CP-Ekstraksiyonu geleneksel likid-likid ekstraksiyon üzerinde birçok avantaj sunmaktadır. Geleneksel solvent ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında, CP-Ekstraksiyonunda ekstraksiyon işlemlerinde, yüzey aktif maddelerin kullanılması sebebiyle toksik ve yanıcı organik maddelerin kullanımı büyük miktarda önlenebilir. Ayrıca, CP-Ekstraksiyonu ile analitlerin yüzey aktif madde üzerinde yüksek adsorpsiyon nedeniyle kayıpları en aza indirebilir ve büyük bir önderiştirme faktörü elde edilebilir ve bu nedenle son zamanlarda tercih edilen bir ekstraksiyon metodudur. CP-Ekstraksiyonunda kullanılan yüzey aktif maddeler ile ekstraksiyon işlemi basit, pratik, güvenli ve ekonomiktir. Bu şekilde, misel ekstraksiyonu, farklı karışımlara uygulanan yeni ve etkili analitik metotların gelişmesi için verimli ve umut verici bir alan halini almıştır [55].

Bu sunulan yöntem CP-Ekstraksiyonunun yeni bir uygulaması olarak ele alınmıştır. Genellikle CP-Ekstraksiyonu ile yapılan çalışmalarda ekstraksiyon sonrası elde edilen yüzey aktif maddece zengin fazın çok viskoz olması nedeniyle spektroanalitik yöntemlerle direkt olarak analitin yüzey aktif maddece zengin fazın içerisinde okunması mümkün olmamaktadır. Bu amaçla yüzey aktif maddece zengin faz uygun bir çözücü veya çözücü karışımları yardımı ile belirli bir hacime seyreltikten sonra spektroanalitik yöntemlerle tayin edilmektedir.

Bu çalışmada CP-Ekstraksiyonu sonrasında elde edilen yüzey aktif maddece zengin faz seyreltme işlemi yapılmaksızın analitin doğrudan Uv-vis reflektans spektrofotometresi kullanılarak tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar UV-vis-spektrofotometri ile kıyaslanmıştır. UV-vis-spektrofotometre ile yapılan ölçümlerde yüzey aktif maddece zengin faz minimum 1 mL'ye kadar düşürülebilmüş ve önderiştirme faktörü ~ 10 olarak hesaplanmış olup bu önderiştirme faktörü ise Uv-vis-reflektans spektrofotometresinde

20' dir. Yani ekstraksiyon sonrası yüzey aktif fazının FAAS ile yapılan tayinlerine eşdeğer bir önderiştirme faktörü elde edilmektedir. Ayrıca metodun çalışma aralığı UV-spektrofotometresinde 0.05-0.38 mg L⁻¹ iken fiber optik reflektans spektrofotometresinde 0.03-0.51 mg L⁻¹ arasındadır. Böylece seyreltme işlemi yapılmadan reflektans spektrofotometresinde yapılan ölçüm ile metodun çalışma aralığı daha genişlemiştir. CP-Ekstraksiyonu önderişim sonrasında elde edilen az miktardaki viskoz maddelerin analizi Fiber optik reflektans spektrofotometresi (FORS) kullanılarak analitin analizi yapılabilir, uygulanabilir ve geliştirilebilir özelliktedir. Önerilen yöntem, düşük işletme maliyeti, ve basit enstrümantasyonu ile çevre izleme alanında gelecek vaat eden bir yaklaşımı temsil etmektedir.

KAYNAKLAR

1. Amin, A.S., Saber, A.L., Mohammed, T.Y., 2009, Study on solid phase extraction and spectrophotometric determination of vanadium with 2,3-dichloro-6-(2,7-dihydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline, *Spectrochimica Acta A*, 73(1), 195-200.
2. Ohashi, A., Ito, H., Kanai, C., Imura, H., Ohashi, K., 2005, Cloud point extraction of iron(III) and vanadium (V) using 8-quinolinol derivatives and Triton X-100 and determination of 10^{-7} mol dm⁻³ level iron(III) in riverine water reference by a graphite furnace atomic absorption spectroscopy, *Talanta*, 65 (2), 525-530.
3. Kumar, S.K., Kang, S.H., Suvardhan, K., Kiran, K., 2007, Facile and sensitive spectrophotometric determination of vanadium in various samples, *Environmental Toxicology and pharmacology*, 24 (1), 37-44.
4. Wann, C.C., Jiang, S.J., 1997, Determination of vanadium species in water samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 357(3), 211-219.
5. Wuilloud, R.G., Wuilloud, J.C., Olsina, R.A., Martinez, L.D., 2001, Speciation and preconcentration of vanadium (V) and vanadium (IV) in water samples by flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry and ultrasonic nebulization, *Analyst*, 126 (1) 715-719.
6. Mandiwang, K.L., Panichev, N., 2004, Electrothermal atomic absorption spectrophotometric determination of vanadium (V) in soil after leaching with Na₂CO₃, *Anal. Chim. Acta*, 517 (1-2), 201-206.
7. Alem, Y., Asgedom, G., Chandravanshi, B.S., 1983, Extraction-spectrophotometric determination of Vanadium (V) with cupferron in the presence of phenols, *Anal. Chim. Acta*, 151, 491-495.
8. Eshwar, M.C., Sharma, C.D., 1987, Rapid spectrophotometric determination of vanadium (V) with 1-(2'-thiazolylazo)-2- naphthol, *Microchemical Journal*, 35(1), 27-29.
9. Filik, H., Yanaz, Z., Apak, R., 2008, Selective determination of total vanadium in water samples by cloud point extraction of its ternary complex, *Anal. Chim. Acta*, 620, 27-33.

10. Bagur, M.G., Evangelista, G., Vinas, M.S., 1996, Simultaneous determination of vanadium and molybdenum as N-benzoyl-N-phenylhydroxamate complexes by combining solvent extraction and liquid chromatography, *Journal of Chromatography*, 730 (1-2), 241-246.
11. Vachirapatama, N., Jirakiattikul, Y., Dicoski, G., Townsend, A.T., Haddad, P.R., 2005, On-line preconcentration and sample clean-up system for the determination of vanadium as a 4-(2-pyridylazo) resorcinol-hydrogen peroxide ternary complex in plant tissues by ion-interaction high performance liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 543, 70-76.
12. He, X., Tubino, M., Rossi, A.V., 1999, Selective and sensitive spectrophotometric determination of total vanadium with hydrogen peroxide and 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, *Anal. Chim. Acta*, 389, 275-280.
13. Oszwaldowski, S., Lipka, R., Jarosz, M., 2000, Sensitive reversed-phase liquid chromatography determination of hydrogen peroxide and glucose based on ternary vanadium (V)-hydrogen peroxide-2-((5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol) system, *Anal. Chim. Acta*, 421, 35-43.
14. Nan, Z., 2000, Reaction mechanism of N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine with vanadium (IV) in the weakly acidic medium, *Talanta*, 52, 785-789.
15. Teixeira, L.S.G., Costa, A.C.S., Assis, J.C.R., Ferreira, S.L.C., Korn, M., 2001, Solid phase spectrophotometry for the determination of cobalt in pharmaceutical preparations, *Mikrochim. Acta*, 137 (1-2), 29-33.
16. Ying, T., Li, Z.J., Juan, Z., Pan, J.M., 2005, Recent advances of the derivatives of pyridylazo as reagents in analytical chemistry, *Rev. Anal. Chem.*, 24 (2), 103-147.
17. Ivanov, V.M., 2005, Ninety years of using azo compounds of the pyridine series as analytical reagents, *J. Anal. Chem.*, 60 (1) 486-490 .
18. Apak, R., Çözücü ekstraksiyonu ve iyon değişimi ders notları.
19. Hinze, W.L., Pramauro, E., 1993, A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions)—Theory and applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 24 (2), 133-177.
20. Pereira, M.G., Arruda, M.A.Z., 2003, Trends in pre-concentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques, *Microchim. Acta.*, 141 (3-9), 115-131.
21. Anastas, P.T., 1999, Green chemistry and the role of analytical methodology developed, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 29 (3), 167-175.

22. Quina, F.H., Hinze, W.L., 1999, Surfactant-mediated cloud point extractions: An environmentally benign alternative separation approach, *Ind. Eng. Chem. Research.*, 38 (11), 4150–4168.
23. Pramauro, E., Prevot, A.B., 1995, Solubilisation in micellar systems— Analytical and environmental applications, *Pure Appl. Chem.*, 67 (4), 551–559.
24. Stalikas, C.D., 2002, Micelle mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, *Trends Anal. Chem.*, 21 (5), 343–355.
25. Maniasso, N., 2001, Ambientes micellares em química analítica, *Quim. Nova.*, 24 (1), 87–93.
26. Myers, D., 1991, Surfaces, Interfaces and Colloids; VCH: New York.
27. Sanz-Medel, A., Campa, M.R.F., Gonzalez, E.B., Fernandez-Sanchez, M.L., 1999, Organised surfactant assemblies in analytical atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 54 (2), 251–287.
28. Pelizzetti, E., Pramauro, E., 1985, Analytical applications of organized molecular assemblies, *Anal. Chim. Acta.*, 169 (1), 1–29.
29. Luconi, M.O., Silva, M.F., Olsina, R.A., Fernandez, L.P., 2000, Cloud point extraction of lead in saliva via use of nonionic PONPE 7.5 without added chelating agents, *Talanta*, 51 (1), 123–129.
30. Kulichenko, S.A., Doroschuk, V.O., Lelyushok, S.O., 2003, The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase, *Talanta*, 59 (4), 767–773.
31. Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D., 1999, An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and pre-concentration of organic compounds, *Anal. Chem.*, 71 (20), 4519–4526.
32. Watanabe, H., Tanaka, H., 1978, A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Talanta*, 25 (10), 585–589.
33. Inoue, T., Ohmura, H., Murata, D., 2003, Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures, *J. Coll. and Interf. Sci.*, 258 (2), 374–382.
34. Gu, T.R., Sjoblom, J., 1992, Surfactant structure and its relation to the krafft point, cloud point and micellization—Some empirical relationships, *Coll. and Surf. A.*, 64 (1), 39–46.

35. Schott, H., 2003, A linear relation between the cloud point and the number of oxyethylene units of water-soluble nonionic surfactants valid for the entire range of ethoxylation, *J. Coll. and Interf. Sci.*, 260 (1), 219–224.
36. Materna, K., Cote, G., Szymanowski, J., 2004, Cloud point of aqueous solutions containing oxyethylated methyl dodecanoates: Effects of surfactant hydrophilicity, nature of added electrolyte, and water activity, *J. Coll. and Interf. Sci.*, 269 (2), 466–471.
37. Huibers, P.D.T., Shah, D.O., Katritzky, A.R., 1997, Predicting surfactant cloud point from molecular structure, *J. Coll. Interf. Sci.*, 193 (1), 132–136.
38. Silva, M.A.M., Frescura, V.L.A., Aguilera, F.J.N., Curtius, A.J., 1998, Determination of Ag and Au in geological samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (12), 1369–1373.
39. Toerne, K., Jackson, R., Wandruska, R., 2003, POE chain length selectivity in the clouding of a triton surfactant, *J. Coll. and Interf. Sci.*, 257 (2), 412–414.
40. Qiao, L., Easteal, A.J., 1998, The interaction between triton X series surfactants and poly (ethylene glycol) in aqueous solutions, *Coll. Polym. Sci.*, 276 (4), 313–320.
41. Gu, T.R., Galera-Gomez, P.A., 1999, The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X-100 in water, *Coll. and Surf. A.*, 147 (3), 365–370.
42. Gu, T.R., Galera-Gomes, P.A., 1995, Clouding of Triton X-114: The effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in presence of ionic surfactants, *Coll. and Surf. A.*, 104 (2–3), 307–312.
43. Tani, H., Kamidate, T., Watanabe, H., 1997, Micelle-mediated extraction, *J. Chrom. A.*, 780 (1–2), 229–241.
44. Akita, S., Takeuchi, H., 1999, Cloud point extraction using polyoxyethylene nonyl phenyl ethers, *J. Chinese Inst. Chem. Engin.*, 30 (4), 273–281.
45. Frankewich, R.P., Hinze, W.L., 1994, Evaluation and optimization of factors affecting nonionic surfactant-mediated phase separations, *Anal. Chem.*, 66 (7), 944–954.
46. Watanabe, H., Kamidate, T., Kawamorita, S., Haraguchi, K., Miyajima, M., 1987, Distribution of nickel(II), cadmium(II) and copper(II) chelates of 2-(2-pyridylazo)-5-methylphenol in two phases separated from micellar solution of nonionic surfactant, *Anal. Sci.*, 3 (5), 433–436.

47. Saitoh, T., Kimura, Y., Kamidate, T., Watanabe, H., Haraguchi, K., 1989, Distribution equilibria of metal chelates with thiazolylazo dyes between two phase formed from an aqueous micellar solution of a nonionic surfactant, *Anal. Sci.*, 5 (5), 577–581.
48. Hoshino, H., Saitoh, T., Taketomi, H., Yotsuyanagi, T., Watanabe, H., Tachikawa, K., 1983 Micellar solubilization equilibria for some analytical reagents in aqueous non-ionic surfactant solutions, *Anal. Chim. Acta.*, 147 (1), 339–345.
49. Campa, M.R.F., Garcia, E.S., Valdez-Hevia, M.C., Temprano, B., 1995, Effects of organised media on the generation of volatile species for atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 50 (4–7), 377–391.
50. Kreuning, G., Maessen, F.J.M.J., 1999, Effects of the solvent plasma load of various solvents on the excitation conditions in medium power inductively coupled plasmas, *Spectrochim. Acta B*, 44 (4), 367–384.
51. Molinero, A.L., Castilo, J.R., Chamorro, P., Muniozguren, J.M., 1997, Multivariate statistical characterization of the tolerance of argon inductively coupled plasmas to organic solvents, *Spectrochim. Acta B*, 52 (1), 103–112.
52. Valcárcel, M., Arce, L., Ríos, A., 2001, Coupling continuous separation techniques to capillary electrophoresis, *J. Chrom. A*, 924 (1–2), 3–30.
53. Zhu, X., Zhu, Z., Wu, S., 2008, Determination of trace vanadium in soil by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy, *Microchimica Acta*, 161 (1-2), 143-148.
54. Teixeira, L.S.G., Costa, A.C.S., Queiroz, A.S., Amorim, A.M.M., Bomfim, O.N., Ferreira, S.L.C., 1998, 2-(2-Thiazolylazo)-p-Cresol as a spectrophotometric reagent for vanadium determination in the presence of ascorbic acid, *Microchimica Acta*, 129(), 103-106
55. Bezerra, M.A., Arruda, M.A.Z., Ferreira, S.L.C., 2005, Cloud point extraction as a procedure of separation and pre-concentration for metal determination using spectroanalytical techniques: a review, *Applied Spectroscopy Reviews*, 40 (4), 269-299.

ÖZGEÇMİŞ

22.05.1984 tarihinde İstanbul Şişli’de doğdum. 1990 yılında başladığım İlköğretimimi Fikret Yüzatlı İlkokulunda tamamladım. Bağlar Orta Okulu’ndaki ortaöğretimim ardından başladığım Kocasinan Lisesi Müfredat Laboratuvar Okulu’ndan 2001 yılında mezun oldum. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım. 2005 yılı yaz döneminde İSKİ’de stajımı yaptım. 2006 yılında lisans eğitimimi tamamlayarak İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Programı’nda yüksek lisans öğrenimine hak kazandım. Aldığım yarım dönem ingilizce hazırlık eğitimden sonra 2007 yılı Şubat ayında yüksek lisans öğrenimime başladım.