



T.C

SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULTRASONİK DESTEKLİ BULUTLANMA NOKTASI
EKTRAKSİYONU (UA-CPE) İLE AYIRMA VE
ZENGİNLEŞTİRME SONRASI ALEVLİ ATOMİK
ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ (FAAS) İLE GIDALARDA
MOLİBDEN VE VANADYUMUN EŞANLI BELİRLENME
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sema KORKMAZ

201492051093

**Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN**

SIVAS

HAZİRAN 2019

SEMA KORKMAZ'ın hazırladığı ve **‘ULTRASONİK DESTEKLİ BULUTLANMA NOKTASI EKTRAKSİYONU (UA-CPE) İLE AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME SONRASI ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ (FAAS) İLE GIDALARDA MOLİBDEN VE VANADYUMUN EŞANLI BELİRLENME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI’** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN**
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Doç. Dr. Demirhan ÇITAK**
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Doç. Dr. Nail ALTUNAY
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İSMAİL ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



*Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından **F-460** Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.*



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Sema KORKMAZ, 2019



Her zaman yanımda olan canım aileme...

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

21.06.2019

Sema KORKMAZ

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, bilgi ve deneyimlerinden her zaman yararlandığım, çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve destekleyici olan, emeğini hiçbir şekilde esirgemeyen, anlayışlı tavrıyla kendime örnek aldığım Değerli Hocam Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN' a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve deneyimleriyle bana destek olup yol gösteren hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Nail ALTUNAY' a, bu çalışmayı F-460 kod numarası ile finansal olarak destekleyen Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Komisyon Başkanlığı'na, ve tüm öğrenim hayatım boyunca yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

ULTRASONİK DESTEKLİ-BULUTLANMA NOKTASI EKTRAKSİYONU (UA-CPE) İLE AYIRMA VE ZENGİNLEŞTİRME SONRASI ALEVİLİ ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROMETRESİ (FAAS) İLE GIDALARDA MOLİBDEN VE VANADYUMUN EŞANLI BELİRLENME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Sema KORKMAZ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN

2019, 50+ xv sayfa

Gıda, süt ve sebze örneklerinde molibden ve vanadyumun alevli atomik absorpsiyon spektrometresiyle (FAAS) tayini öncesi yeni ultrasonik destekli-bulutlanma noktası ekstraksiyon yöntemi (UA-CPE) geliştirildi. Yöntem, pH 4.5'te molibden ve vanadyumun kararlı anyonik oksalat komplekslerinin [9-(diethylamino)benzo[a]phenoxazin-5-ylidene]azanium; sulfate (Nile blue A) ile hidrofobik iyon-çifti kompleksler oluşturması, ardından oluşan iyon-çifti komplekslerin polyoxyethylene(7.5)nonylphenyl ether (PONPE 7.5)'in misel fazına ekstrakte edilmesi temeline dayanır. UA-CPE, geleneksel CPE ile karşılaştırıldığında büyük oranda basitleştirilmiş ve hızlandırılmıştır. Ultrasonik etki altında yöntemin analitik parametrelerini etkileyebilecek değişkenler (pH, oksalat ve Nile blue derişimi, PONPE 7.5 derişimi, elektrolit derişimi, örnek hacmi, sıcaklık ve ultrasonik güç gibi) optimize edildi. Optimum koşullar altında, molibden ve vanadyum için değerlendirilen analitik parametreler sırasıyla, doğrusal çalışma aralığı, (Mo: 3-340 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve V: 5–250 $\mu\text{g L}^{-1}$), duyarlık iyileştirme faktörü (Mo:145 ve V:115), gözlenebilme sınırı (Mo: 0.86 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve V:1.55 $\mu\text{g L}^{-1}$), % bağıl standart sapma (Mo: %2.7 ve V: %3.5) ve % geri kazanım (Mo: %95.7–102.3 ve % 96.3–101.8) idi. Yöntemin doğruluğu iki standart referans materyalin (SRM) analizi ve standart eklenmiş örneklerden geri kazanım çalışması ile test edildi. Geliştirilen yöntem daha sonra seçilen örneklerde bulunabilecek eser düzeylerde molibden ve vanadyumun tayinine memnuniyet verici sonuçlarla başarılı bir şekilde uygulandı.

Anahtar kelimeler: Mo(VI) , V(V), Süt/Sebze/Gıda örnekleri, Ultrasonik destekli bulutlanma noktası ekstraksiyonu, Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi

ABSTRACT

PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF VANADIUM AND MOLYBDENUM IN MILK, VEGETABLES AND FOODSTUFFS BY ULTRASONIC-ASSISTED CLOUD POINT EXTRACTION COUPLED TO FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY INVESTIGATION OF POSSIBLE DETERMINATION POSSIBILITIES

Sema KORKMAZ

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ramazan GÜRKAN

2019, 50+xv pages

A new ultrasonic assisted-cloud point extraction procedure (UA-CPE) was developed for preconcentration at the trace levels of vanadium (V) and molybdenum (Mo) in milk, vegetables and foodstuffs prior to determination via flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The method is based on the ion-association of stable anionic oxalate complexes of V(V) and Mo(VI) with [9-(diethylamino)benzo[a]phenoxazin-5-ylidene]azanium; sulfate (Nile blue A) at pH 4.5, and then extraction of the formed ion-association complexes into micellar phase of polyoxyethylene(7.5)nonylphenyl ether (PONPE 7.5). The UA-CPE is greatly simplified and accelerated compared to traditional cloud point extraction (CPE). The analytical parameters (solution pH, the concentrations of complexing reagents oxalate and Nile blue A, the PONPE 7.5 concentration, electrolyte concentration, sample volume, temperature and ultrasonic power). Of the method under the ultrasonication effect were optimized optimum conditions, the calibration curves for Mo(VI) and V(V) are obtained in the concentration range of 3–340 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 5–250 $\mu\text{g L}^{-1}$ with high sensitivity enhancement factors (EFs) of 145 and 115, respectively. The limits of detection (LODs) for Mo(VI) and V(V) are 0.86 and 1.55 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The proposed method demonstrated good performances such as relative standard deviations (as RSD %) ($\leq 3.5\%$) and spiked recoveries (95.7–102.3%). The accuracy of the method was assessed by analysis of two standard reference materials (SRMs) and recoveries of the spiked solutions. The method was successfully applied to the food samples for the determination of trace amounts of Mo(VI) and V(V) with the satisfactory results.

Keyword: Mo(VI), V(V), Milk/Vegetables/Foodstuffs, Ultrasonic assisted-cloud point extraction, Flame atomic absorption spectrometr



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	2
1.2 Molibdenin Önemi	3
1.2.1 Molibden içeren gıda kaynakları	3
1.2.2 Molibdenin vücuttaki görevleri	4
1.2.3 Molibden toksisitesi	4
1.3 Vanadyumun Önemi.....	5
1.3.1 İnsanlar için vanadyum kaynakları	6
1.3.2 Vanadyumun vücuttaki görevleri	6
1.3.3 Vanadyum toksisitesi	7
1.4 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	9
1.4.1 Sürfaktanlar.....	10
1.4.1.1 Miseller.....	11
1.4.1.2 Kritik misel derişimi (CMC).....	11
1.4.1.3 Bulutlanma noktası	11
1.4.2 UA-CPE yönteminin deneysel aşamaları.....	12
1.4.3 UA-CPE yöntemine etki eden değişkenler.....	13
1.4.3.1 Sürfaktan seçimi	13
1.4.3.2 Ortamın pH değeri	13
1.4.3.3 Bekleme süresi ve sıcaklık	13
1.4.3.4 Sürfaktan derişimi	13
1.4.3.5 İyonik şiddet	13
1.4.3.6 Fazların birbirinden ayrılması	14
1.4.4 UA-CPE yönteminin avantajları.....	14
1.4.5 UA-CPE yönteminin dezavantajları	14
1.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	16

1.6 Analitik Yöntemlerin Performans Kriterleri	17
2.MATERYAL VE METOD	19
2.1 Kullanılan Cihazlar.....	19
2.2 Kullanılan Kimyasallar	20
2.3 Örnek Toplama ve Analize Hazırlama	21
3.BULGULAR	22
3.1 UA-CPE/FAAS Yöntemi	22
3.1.1 Deney basamaklarının optimizasyonu	22
3.1.1.1 pH etkisi	23
3.1.1.2 Oksalat derişiminin etkisi... ..	25
3.1.1.3 Kompleksleştirici derişiminin etkisi	26
3.1.1.4 Noniyonik surfaktan derişiminin etkisi	27
3.1.1.5 İyonik şiddetin etkisi	28
3.1.1.6 Ultrasonik banyonun sıcaklığı ve denge süresinin etkisi	28
3.1.1.7 Santrifüjleme süresinin etkisi	30
3.1.2 Yöntemin analitik parametreleri	30
3.1.3 Girişim çalışması	32
3.1.4 Yöntemin doğruluğu ve kesinliği	33
3.1.5 Süt, gıda ve sebze örneklerinin analizi	35
4.SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1	Surfaktan molekülü	10
Şekil 1.2	Küresel misel yapı düzeni.....	11
Şekil 1.3	AAS'nin akış şeması.....	14
Şekil 3.1	UA-CPE/FAAS yönteminin deneysel basamakları.....	22
Şekil 3.2	pH etkisi.....	23
Şekil 3.3	Tampon hacminin etkisi.	23
Şekil 3.4	Oksalat derişiminin etkisi	25
Şekil 3.5	NBH ⁺ ligantının açık moleküler yapısı.....	25
Şekil 3.6	NBH ⁺ derişiminin etkisi.....	27
Şekil 3.7	PONPE 7.5 derişiminin etkisi.....	28
Şekil 3.8	Ultrasonik banyo sıcaklığının optimizasyonu	29
Şekil 3.9	Ultrasonik banyo zaman optimizasyonu.....	29

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 FAAS cihazının ölçüm parametreleri	19
Çizelge 3.1 UA-CPE/FAAS yönteminin analitik performans kriterleri	31
Çizelge 3.2 UA-CPE/FAAS yöntemiyle Mo ve V elementlerinin tayininde olası girişimci türlerin etkisi	32
Çizelge 3.3 UA-CPE/FAAS yöntemiyle bulunan sonuçların doğruluğu ve kesinliğinin iki ayrı sertifikalı örneğin analiziyle ile karşılaştırılması (N: 5)	34
Çizelge 3.4 Bazı süt ve gıda örneklerinde Mo ve V türlerinin belirlenmesi için yapılan geri kazanım çalışmaları.....	36
Çizelge 3.5 Yöntemin analitik özelliklerinin diğer analitik yöntemlerle karşılaştırılması	42

KISALTMALAR DİZİNİ

AAS:	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AdCSV:	Adsorptif Katodik Sıyırma Voltametrisi
BN:	Bulutlanma Noktası
BSS:	Bağıl Standart Sapma
CMC:	Kritik Misel Derişimi
ET-AAS:	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FAAS:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
GK:	Geri Kazanım
GS:	Gözlenebilme Sınırı
HPLC-ICP-MS:	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi ile Arayüz Edilmiş İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
ICP-AES:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
ICP-OES:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi
LLME:	Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyon
NBH⁺:	Nile Blue A
PONPE 7.5:	Polietilen glikol mono-p-nonilfenil eter
SCFE:	Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu
SPE:	Katı Faz Ekstraksiyonu
SRM:	Standart Referans Madde
UA-CPE:	Ultrasonik Destekli-Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu

1. GİRİŞ

Son yıllarda vanadyum ve molibdenin zenginleştirilmesi ve belirlenmesinde sütte ve çevresel örneklerde elektrotermal-atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS) [1,2], petrol örneklerinde indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) [3], bitkisel gıdalarda spektrofotometr [4], su ve gıda örneklerinde adsorptif katodik sıyırma voltametri (AdCSV) [5], sularda ve katılarda elektrotermal-atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS) [6,7], tavuk, ördek, kaz ve güvercin yumurtasında indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS [8], çevresel su örneklerinde indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) [9], Zemin suları ve katılarda yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile arayüz edilmiş indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (HPLC-ICP-MS) [10], gıdalar içecekler ve mısır örneklerinde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) [11,12] gibi birçok analitik teknik geliştirilmiştir. Farklı örneklerde Mo ve V eşanlı belirlenmesi için aygıtsal tekniklerin bazıları uzun fırın programı nedeniyle pahalı, zaman alıcı ve özellikle düşük derişimlerde zayıf kesinlik, hafıza etkisinin yanı sıra spektral zemin girişimleri (ICP-OES, ICP-MS ve ET-AAS) ve diğer birkaçı ise spesifik elektrotların kullanımını gerektirir (AdCSV) [13]. Metallerin analizi için bu yöntemler arasında FAAS basitliği, düşük maliyeti, duyarlılığı ve hemen hemen her analitik araştırma laboratuvarında bulunabilirliği nedeniyle çok dikkat çekmektedir [14]. Spesifik bir rezonans dalga boyunda uyarma kaynağı olarak oyuk katot lambasının kullanımı nedeniyle, FAAS aynı zamanda düşük girişim etkisi ve element seçiciliği gibi avantajlar sağlar.

Bu tez çalışmasının amacı dedeksiyon aracı olarak FAAS' yi kullanarak süt, sebze ve gıdalar gibi farklı ortamlarda bulunan bu elzem elementlerin, Mo ve V ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni basit ve çevre dostu etkin bir UA-CPE yöntemini geliştirmektir. Nile blue A reaktifi iyon-çifti oluşturucu bir reaktif olarak kullanılmıştır ve pH 4.5'te ekstraktant olarak PONPE 7.5 ve primer şelatlandırıcı olarak oksalat varlığında Mo(VI) ve V(V) iyonlarının duyarlı ve kararlı üçlü kompleksleri elde edilmiştir. Her bir analit için maksimum analitik sinyali elde etmek için kompleks oluşumu ve ekstraksiyon verimini etkileyen tüm parametreler ayrıntılı biçimde değerlendirilmiş ve optimize edilmiştir. Önerilen yöntemin geçerliliğini test etmek iki ayrı sertifikalı örnek kullanılmıştır ve analiz edilmiştir.

1.1 Genel Bilgiler

Günlük gereksinimi 100 mg'den az olan minerallere mikromineraler denir. Vücuttaki derişimleri çok düşük olduğu için eser elementler olarak da adlandırılırlar. Yetersiz alımı bir işlev bozukluğuna yol açan ve fizyolojik alımı sonucunda ilgili bozukluğun düzelmesini sağlayan element esansiyeldir. Vücudun yapı ve işlevleri için gerekli (esansiyel) oldukları gösterilememiş olan elementler esansiyel olmayan veya toksik elementler olarak bilinirler [15].

Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellikleri, insanlar tarafından ne oluşturulabilir ne de yok edilebilir olmalarıdır. Birçok metal, insan ve hayvanlar için esansiyeldir. Esansiyel olanlar, eksikliklerinde olduğu gibi fazla miktarlarda alındıklarında da vücut homeostazını bozarak toksik etki oluşturabilirler. Son zamanlarda ağır metal tanımı ile kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zarar genelleştirilerek gazete haberlerinde sık sık ağır metallerin, çevresel problemlere neden olduklarını yer almaya başlamıştır. Bunun nedeni çevresel problemler söz konusu olduğunda “ağır metal” tanımı sanki çok tanımlı ve kesin bir grupmuş gibi bu kavramın çok sık “nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük derişimlerde bile toksik veya zehirleyici olan metal” olarak kullanılmasıdır. Bu yaygın kaniya, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmada diğer metallere kıyasla birikiminin fazla olması ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artması yol açmaktadır. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g cm⁻³'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır [16].

Teknolojik gelişmeler ve beraberindeki hızlı endüstrileşme, eser element analizlerini oldukça önemli hale getirmiştir. Bu hızlı gelişim, bir yandan insanın yaşam düzeyinin yükselmesini sağlarken, öte yandan doğal dengelerin bozulmasına, kaynakların yok olmasına, hava, su, toprak kirliliğinin insan sağlığını tehdit edecek boyutlara ulaşmasına ve çevre kirliliği sorunlarının ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Bununla beraber tüm bu gelişmeler, yüksek saflıktaki maddelere olan ihtiyacın artmasına da sebebiyet vermektedir. Eser düzeyde bir elementin varlığı pek çok materyal için materyalin kullanıldığı alanda hayati öneme sahiptir. Eser düzeydeki elementlerin doğal çevreye ve canlı organizmalar üzerine yaptıkları etkiler de oldukça farklıdır. Zararlı ve toksik özellik gösterebildikleri gibi, bazı eser elementlerin organizma için

son derece önemli işlevleri de vardır. Örneğin demir, bakır, mangan, çinko, molibden, krom, vanadyum ve selenyum, canlılar için gerekli bazı elementlerdir [17].

1.2 Molibdenin Önemi

İnsan ve hayvanlar için esansiyel bir eser element olan Mo 1782 yılında keşfedilmesine rağmen biyolojik özellikleri 1938 yılında incelenmeye başlanmıştır. İngiltere’de belli bölgelerde samanın fazla miktarda alınmasıyla ortaya çıkan zayıflatıcı bir hastalık olarak bilinen “*scouring*” hastalığı ile başlamış ve bakır sülfatın yüksek olduğu dağlarda Cu ile Mo arasındaki etkileşimden dolayı bakır zehirlenmesine karşı koruduğu ve tedavi ettiği düşüncesiyle popülaritesi daha da artmıştır. Önce Cu-Mo arasında daha sonrada (Cu,Mo,S)-(sülfat) arasında etkileşim olduğu belirtilmiştir [18].

Mo, atomik ağırlığı 95.94 g mol⁻¹, koyu gri siyah renkte yanıcı özellikte bir tozdur. Periyodik cetvelin VI B serisinde yer almakta olup 5 farklı yükseltgenme basamağı vardır, ancak bunların iki tanesi (Mo IV ve Mo VI) dominanttır. Çözünebilen molibden bileşikleri; amonyum molibdat, amonyum paramolibdat, kalsiyum molibdat, metalik molibdat ve molibden trioksittir. Çözünmeyen bileşikleri ise; molibden dioksit ve molibden disülfürdür [19].

Yeryüzündeki Mo’nin ortalama bulunuş oranı 1 ppm olmakla birlikte, bazı kaya türlerinde 0-3000 ppm arasında bulunabilmektedir. Bitkilerdeki Mo içeriği; büyük oranda toprağın Mo içeriği ve pH’sı ile mevsimsel farklılıklara göre değişmektedir [18].

Molibden neredeyse bütün yaşam alanları için temel eser elementlerden biridir. Önemli kimyasal döngüleri (karbon, nitrojen, sülfür) katalizleyen bazı enzimlere kofaktörlük yapar. Molibden öncelikle yoğun olarak karaciğer, böbrek, kemik ve deride bulunur. Yetişkin insan vücutlarında yaklaşık olarak dokuz miligram molibden bulunur. Önerilen günlük alım 75 µg’dır [20].

1.2.1 Molibden içeren gıda kaynakları

Baklagillerden fasulye, mercimek ve bezelye molibden bakımından en zengin gıda kaynaklarındandır. Hububat ürünleri ve kabuklu yemişler molibden içeriği bakımından zengin olmalarına rağmen hayvansal ürünler, meyve ve sebzeler genellikle molibden içeriği açısından oldukça zayıftırlar.

Bitkilerin molibden miktarı yetiştikleri toprağın molibden içeriğine ve çevresel koşullara bağlı olduğu için genellikle molibden bakımından yetersiz topraklarda ve elverişsiz çevre koşullarında yetişen sebze ve meyvelerin molibden miktarı düşük olur. Değişik coğrafyalardaki bitkilerin farklı molibden içeriğine sahip olmaları bu yüzdendir [20].

1.2.2 Molibdenin vücuttaki görevleri

Hemen hemen bütün molibden içeren enzimlerde (molybdoenzymes) bulunan molibdenin biyolojik formu molibden kofaktör olarak bilinen bir organik moleküldür. Molibdenin insanlarda üç enzime kofaktörlük yaptığı bilinmektedir.

Sülfüt oksidaz: Sülfitin sülfata dönüşümünü katalizler; bu reaksiyon sistin gibi sülfür içeren amino asitlerin metabolizması için gereklidir.

Ksantin oksidaz ve aldehit oksidaz: Benzer yapıdaki çeşitli farklı moleküllerin hidroksilleme reaksiyonlarını katalizler. Ksantin oksidaz nükleotidlerin (DNA ve RNA'nın ilk şekilleri) ürik aside bozulmasını katalizler; bu da kanın oksitlenmeyi önleyici kapasitesine katkıda bulunur. Aynı zamanda ksantin oksidaz ve aldehid oksidaz ilaç ve toksin metabolizmasında çok önemli rol oynar. Bu üç enzimden sadece sülfüt oksidazın insan sağlığı için çok önemli olduğu bilinmektedir [15,20].

– Ksantin dehidrojenaz (KDH)/ksantin oksidaz (KO)

- Hipoksantin → Ksantin → Ürik asit

– Aldehit oksidaz (Asetil-KoA → Asetat)

– Sülfüt oksidaz (Sülfüt → Sülfat)

1.2.3 Molibden toksisitesi

Diyare, bastırılmış büyüme hızı ve kansızlık molibdenin toksik etkilerinin belirtileridir. Gut hastalığına benzer semptomların nedeni vücuda aşırı miktarda molibden alınmasının sonucudur. Molibdenin zehirliliğinin gıdalardan meydana gelmesi olasılığı çok küçüktür. Yüksek seviyede molibden alımı yüksek miktarda bakır salınımına sebep olabilir. Bu antagonistik iki mineralin beraber olmasından kaynaklanabilir. Sonuç olarak bu durum bakır eksikliğine sebep olabilir. Yüksek miktarda molibden alımı alkalın fosfat etkinliğini değiştirebilir buda belirli kemik anormalliklerine sebep olabilir. Alkalın fosfat enzimatik olarak fosfat gruplarını

Glikoz-1-fosfat molekülünden ayırıp serbest bırakabilir; böylece yüksek seviyede inorganik fosfat üretilir [20].

1.3 Vanadyumun Önemi

Vanadyumun keşfedilmesi 1800'lü yıllara dayanmaktadır. Meksikalı maden bilimci Andres Manuel del Rio tarafından 1801 yılında kahve renkli kurşun cevheri olan vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) keşfedilmiştir. Ancak, o bu mineralin farklı tuzlarının renklerinden etkilenerek *erythronium* adını vermiştir. Bu elementin çeşitli oksidasyon basamaklarındaki geçiş sırasında renk değişiklikleri meydana getiren kroma çok benzediğine dikkat çekmiştir. Bir süre sonra "*erythronium*" ile kromun aslında aynı element oldukları tespit edilmiştir. 1831 yılında İsveçli bilim insanı Nils Gabriel Sefström, vanadyumun keşfedilmemiş bir element olduğunu ispatlayarak, ona İskandinav güzellik ve bereket tanrıçası Vanadis'in adını vermiştir. Vanadyum bileşikleri 1920'ler ve 1930'larda firengi ve hayvanlardan insana geçen bir parazit türü olan *leishmaniasis*'in tedavisinde kullanılmıştır [21].

Vanadyum, yükseltgenme basamağı 0 ile +5 arasında değişen, kolay yükseltgenmeyen, korozyona dayanıklı ve çelik grisi renkte geçiş metalidir. Doğada metalik halde bulunmaz. 65 farklı mineralin içerisinde vanadyum bileşikleri halinde bulunur. Doğal veya sentetik bileşiklerinde en yaygın yükseltgenme basamakları +2, +3, +4 ve +5'tir [22].

Sertlik ve alaşım oluşturma kabiliyeti nedeniyle vanadyum makineler ve araçlarda kullanılan sert çelik malzemelerin üretiminde kullanılır [23].

Canlılarda hücre dışı vücut sıvılarında +5 değerlikli metavanadat (VO_3^-), hücre içi vücut sıvılarında ise +4 değerlikli vanadil (VO^{2+}) halinde bulunur. Yiyecekler çok düşük derişimlerde ($< 1 \text{ ng g}^{-1}$) vanadyum içermesine rağmen, canlılar için önemli bir vanadyum kaynağıdır [24,25].

Akciğerlerde çözünebilen vanadyum bileşiklerinin iyi absorbe edilmesine karşın vanadyum tuzları mide ve bağırsakta kolay emilime uğramazlar. Vanadyumun insan vücudundan atılışı böbrekler vasıtasıyla gerçekleşir. Biyolojik yarılanma ömürleri 20-40 saattir. Vanadyum muhtemelen temel bir eser element olmasına karşın vanadyum eksikliğinden dolayı herhangi bir hastalık insanlarda tespit edilememiştir [19,26].

Vücut geliştirme sporu yapan bireylerin günde 60 µg kadar oksovanadyum sülfatı kilo kontrolü sağlamak amacıyla kullandıkları bilinmektedir. İn vitro ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, vanadatlar ile diğer vanadyum bileşiklerinin glikoz taşıma aktivitesini ve glikoz metabolizmasını arttırdığını göstermiştir [19, 27, 28].

1.3.1 İnsanlar için vanadyum kaynakları

Çoğu besin düşük derişimlerde ($< 1 \text{ ng g}^{-1} \text{ V}$) vanadyum içermesine rağmen, insanların en önemli vanadyum kaynağı yine de besinlerdir. Muhtemelen insanların günlük vanadyum ihtiyacı çok düşüktür ($< 10 \text{ µg gün}^{-1} \text{ V}$), bu ihtiyaçlarını vanadyumca zengin bazı hazır yiyecekler, karabiber, dereotu, mantar ($0.05\text{-}2 \text{ µg g}^{-1} \text{ V}$), maydanoz ($1,8 \text{ µg g}^{-1} \text{ V}$) ve ıspanak ($0,5\text{-}0,8 \text{ µg g}^{-1} \text{ V}$) gibi besinlerden sağlarlar. Karasal hayvansal besinlerle karşılaştırıldığında deniz besinleri daha yüksek derişimlerde vanadyum içerir. İçecekler, taze meyve ve sebzeler, tahıllar, karaciğer, katı ve sıvı yağlar az miktarda vanadyum ($1\text{-}10 \text{ ng g}^{-1} \text{ V}$) içerir. Besinlerin işlenmesi vanadyum derişimlerini yükseltme eğilimindedir. Tütün ve tütün dumanında vanadyum yüksek derişimlerde ($1\text{-}8 \text{ µg g}^{-1} \text{ V}$) bulunur. Latince ismi *amanita muscaria* olan gelin ya da sinek mantarı (zehirli bir mantar türü) olarak bilinen bitkide diğer bitkilere göre yaklaşık 100 kat daha fazla vanadyum vardır ($100 \text{ µg g}^{-1} \text{ V}$) [29].

1.3.2 Vanadyumun vücuttaki görevleri

Vanadyum bileşiklerinin toksisitesi çok farklı faktörlere bağlıdır. Genel olarak ağız yoluyla vücuda giren vanadyum bileşiklerinin toksisitesi düşüktür. Vanadyum bileşikleri solunum yoluyla da vücuda alınabilir ve bunların toksisitesi orta seviyededir. Vanadyum bileşiklerinde yükseltgenme basamağı arttıkça toksisitesi artar, özellikle +5 yükseltgenme basamağındakiler en toksik olanlarıdır. Asidik ortamda vanadyum bileşiklerinin toksisitesi azalma eğilimindedir [30].

Önceleri sodyum metavanadat gibi vanadyum bileşikleri anemi, tüberküloz, diyabet ve frengi hastalıklarının tedavisinde 1-8 mg kullanılmıştır [25].

Vanadil sülfat (günlük 60 mg'ye kadar) vücut geliştirme sporu yapanlar tarafından performans arttırmak için kullanılan bir destek maddesidir. Vücut geliştirme sporu yapan 31 kişiyle yapılan 12 haftalık klinik çalışmada, sporculara 0,5 mg vanadil sülfat verilmiş ve herhangi bir hematolojik anormalliğe rastlanmamıştır [30].

Diğer bir çalışmada, 4 hafta boyunca 100 mg $VOSO_4$ gün⁻¹ ve 2 hafta boyunca 125 mg sodyum vanadat gün⁻¹ insüline bağımlı olmayan diyabetik hastalara uygulanmış ve hafif mide ağrıları dışında herhangi bir olumsuz etki gözlenmemiştir [31].

Yine başka bir çalışmada, haftalar boyunca kolesterol düşürücü olarak amonyum vanadil tartarat günlük 50-100 mg dozda verildiğinde yorgunluk hissi verdiği, uyuşukluk yaptığı, karın krampları ve dile yeşil renk verdiği tespit edilmiştir [32].

1 mg m⁻³ V_2O_5 havaya 8 saat boyunca maruz bırakılan gönüllü iki kişinin üzerinde yapılan bir çalışmada, bu kişilerin solunum testlerinde ya da göğüs filmlerinde bir anormalliğe rastlanmamasına karşın sekiz gün boyunca öksürdükleri tespit edilmiştir [33]. Başka bir çalışmada, 0,08 mg m⁻³ V_2O_5 havaya maruz bırakılan gönüllü kişilerde herhangi bir olumsuz etki gözlenmemiştir [34].

Yine başka bir çalışmada, ortalama 0,3 mg m⁻³ V_2O_5 havaya (en fazla 5 mg m⁻³ V_2O_5 hava) maruz bırakılan 24 işçide boğaz, burun ve göz tahrişi, balgamlı öksürük, rinit ve temiz havayla normal rengine dönmesi uzun zaman alan yeşil renkte dil gibi rahatsızlıklar gözlenmiştir. Vanadyum bileşikleri düşük dozda bulunduğu tahriş belirtileriyle birlikte burun akıntısına neden olmaktadır. Uzun süreli 5-150 mg m⁻³ V gibi yüksek derişimde vanadyum tozu içeren havaya maruz kalınması atrofik rinite ve bronşlarda kalıcı iltihaba sebep olmaktadır [35].

Klinik olarak damardan tek dozda verilen 10 mg V_2O_5 böbrek ağrısı ve iştahsızlık gibi sınırlı yan etki olsa da güvenli kabul edilmiştir. Göz yaşarması, tansiyon düşüklüğü, kusma ve geçici solunum durması günlük tek dozda verilen 20 mg $Na_2V_4O_{11}$ (sodyum tetravanadate) ile ilişkilendirilmiştir [36].

1.3.3 Vanadyum toksisitesi

Vanadyum bileşiklerinin klinik etkilerine bakıldığında, genel olarak sistemik toksisitelerden daha çok lokal olarak gözler ve üst solunum yollarına yaptıkları etkiler dikkat çekicidir. Vanadyumun toz halinde iken belgelenmiş yan etkileri rinit, burun kanaması, öksürük, boğaz ağrısı, üst solunum yolunda tahrişi vb. rahatsızlıklar olarak sıralanabilir. Bu belirtilerden özellikle öksürük ve rinit, fuel oil yakan kazanların temizlenmesi sırasında açığa çıkan V_2O_5 dumanının etkileridir. Belirtiler bir iki gün gecikmeli olarak ortaya çıkabilir ve genellikle iki ile beş gün içerisinde iyileşme gözlenir. Daha uzun süre vanadyuma maruz kalma sonucunda yorgunluk ve sindirim

sorunlarıyla beraber solunum güçlüğü, hırıltı ve akut bronşit belirtileri ortaya çıkabilir. Vanadyum akciğerde kalıcı olmadığından ve kolay dışarı atılabildiğinden, kronik bir etkisi rapor edilmemiştir. Vaka sunumları olası uzun süreli vanadyuma maruz kalmayla astım hastalığının oluşabileceğini göstermesine karşın klinik çalışmalar bu verileri desteklememiştir [19]. Vanadyuma maruz kalanların dilinde yeşil bir renk oluşabilir ve ağızda metalik bir tat bırakabilir. Bu renk değişimi maruz kalma süresi ve dozuna göre değişebilir, ancak bir hafta gibi bir sürede kaybolur. Yüksek vanadyum derişimlerinde bile derinin vanadyuma karşı hassaslığı düşüktür [32].

Vanadyum bileşiklerine maruz kalan işçilerde spesifik olmayan (baş ağrısı, halsizlik, baş dönmesi, kulak çınlaması gibi) belirtiler rapor edilmesine rağmen, tıp literatüründe nörolojik belirtiler belirgin olarak ortaya çıkmamıştır. Rapor edilen ilk yayınlarda manik-depresif hastalığının iyileşme sürecinde kandaki vanadyum derişiminin azaldığı ifade edilmektedir. Ancak daha sonraki yayınlarda kandaki vanadyum miktarıyla ilgili depresyon arasında bir ilişkinin varlığı tespit edilememiştir. Ayrıca vanadyum insan ve hayvan beyinde birikmediği bildirilmektedir [19].

1.4 Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element terimi mg L^{-1} veya $\mu\text{g L}^{-1}$ derişim düzeyinde bulunan elementler için kullanılır. Günümüzde analitik kimyanın en geniş uygulama alanlarından biridir. Eser element çalışmaları kimyanın dışında tekstil, boya, metalurji, biyokimya, çevre bilimi, tıp, farmakoloji, elektronik ve daha birçok alan için analiz çalışmaları önem arz etmektedir. Hızlı kentleşme, modern teknoloji ve artan enerji ihtiyacı sonucunda çevreye yayılan eser elementler canlı organizmalar için önemli olan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmakta ve bu ise analizleri daha önemli hale getirmektedir [15].

Örnek alınması, analitin aletin gözlenebilme sınırının uygun olmaması, ölçümler için uygun standartların bulunamaması, analitin bulunduğu matriks ortamının ve örneğin doğrudan tayinler için fiziksel ve kimyasal bakımdan uygun olmaması gibi nedenlerden dolayı ayırma ve zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulur [37].

Bu amaçla katı faz ekstraksiyonu (SPE), sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (LLME), süper kritik akışkan ekstraksiyon (SCFE), membran ekstraksiyon (ME), ultrasonik destekli-bulutlanma noktası ekstraksiyonu (UA-CPE), birlikte çöktürme ve iyon değiştirme gibi yöntemler oldukça yaygın olarak kullanılmakta ve geliştirilmektedir. Bu yöntemler sadece tayin sınırını iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda matriks etkisini azaltır ve diğer analitik kriterleri de iyileştirir. Tezin bu aşamasında bu çalışmada kullanılan UA-CPE hakkında bilgi verilmiştir [38].

Ultrasonik Etki

Son zamanlarda analitik kimya ile ilgili yapılan gıda çalışmalarında ultrasonik güç uygulamalarının önemi artmıştır. Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerine alternatif olarak kabul edilmiştir. Ultrasonik uygulamaların avantajı ekstraksiyon süresinin daha kısa olması, ekstraksiyon veriminin daha yüksek olması, gıdaların bozunma olasılığının daha düşük olmasıdır[38].

Ultrasonik destekli ekstraksiyon çeşitli gıda örneklerinden hedef bileşenleri çözelti fazına alabilmek için akustik enerjiyi ve çözücülerini kullanan bir yöntemdir. Akustik enerji bir mekanik enerjidir. Bu enerji moleküller tarafında adsorbe edilemez ancak ortam aracılığıyla iletilerek moleküllere aktarılır. Ultrasonik etki moleküllerin titreşim hareketlerini uyarak basınç dalgaları aracılığıyla ortam boyunca iletilir [38].

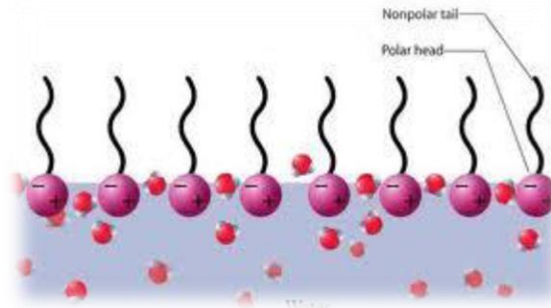
Laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılan ultrasonik cihazlar iki çeşittir. Birincisi, ultrasonik banyo, ikincisi ise ultrasonik prob'dur. Bu çalışmada ultrasonik banyo (300 W, 40 kHz) kullanılmıştır.

Kimya laboratuvarlarında kullanılan ultrasonik banyolar genel olarak tabanı dönüştürücüler ile bağlanmış paslanmaz bir çelik tanktan oluşur. Ultrasonik banyolar piezoelektrik dedektör ile 1-5 Watt cm⁻² güç yoğunluğu ile 35-60 kHz'lık bir frekans aralığında çalışır. Ultrasonik etki tepkime ortamının özelliklerine (buhar basıncı, yüzey gerilimi, viskozite, doğal ve çözünmüş gaz derişimi, katı parçacıkların varlığı, vs), işlem parametreleri (sıcaklık, basınç), ultrasonik güç performansı (güç ve frekans), ultrasonik banyonun boyutu ve tankın geometrisi gibi birçok özelliğe bağlıdır.

Ultrasonik etki ile yapılan çalışmalarda daha düşük sıcaklıklar ve daha seyreltik çözme yeteneğine sahip indirgen/yükseltgen kimyasallar kullanılmaktadır. Ultrasonik dalgalar banyo boyunca eşit şekilde aktarılır. Ultrasonik etkide tepkime daha kısa sürede dengeye gelmektedir ve diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında daha çevrecidir [38].

1.4.1 Surfaktanlar

Suda veya sulu bir çözeltide çözüldüğünde yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) kimyasal bileşiklere surfaktan denir. Surfaktanlar aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan *surface active agent* sözcüklerin harflerinden oluşan bir kısaltma olan *surfactant* (surfaktan) kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır. Surfaktan molekülü Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



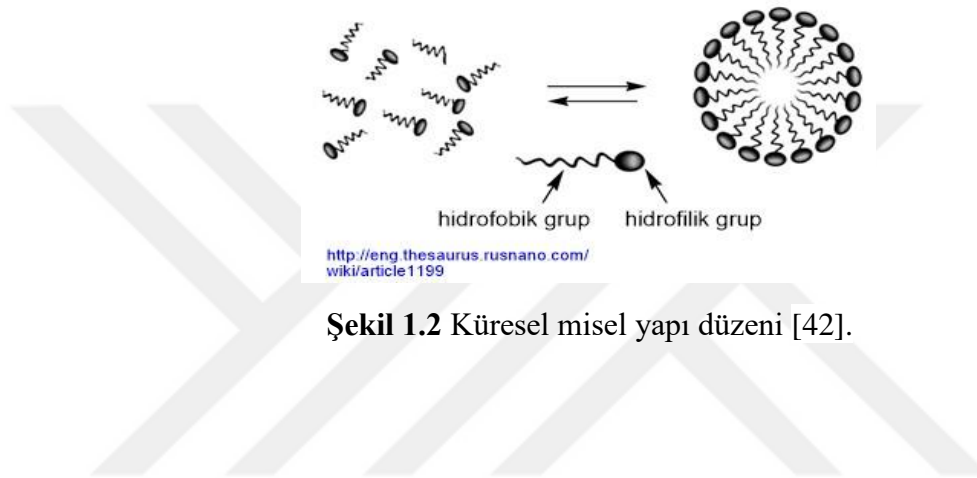
Şekil 1.1 Surfaktan molekülü [39].

Surfaktanlar bir hidrofilik ve bir de hidrofobik kısım içeren moleküllerdir. Buldukları ortamın yüzey gerilimini düşürerek emülsiyon oluşumunu kolaylaştırır.

Surfaktanların molekül yapısında bulunan hidrofob kısım normal olarak dallanmış hidrokarbon, diğer kısmı olan hidrofil kısım ise iyonik veya kuvvetli polar gruplardan oluşur [40].

1.4.1.1 Miseller

Her bir çözücü-çözünen sisteminin, minimum karakteristik değerinin üzerindeki derişimlerde surfaktan iyon veya molekülleri misel olarak isimlendirilen kümeler oluştururlar Şekil 1.2’de küresel misel yapı düzeni gösterilmektedir [41].



Şekil 1.2 Küresel misel yapı düzeni [42].

1.4.1.2 Kritik misel derişimi (CMC)

Bir çözeltideki (bağımsız monomerik surfaktan molekülleri ile denge halinde bir arada bulunan misel sistemde) gelişmeyi destekleyen surfaktan derişimi, kritik misel derişimi (CMC) olarak tanımlanır. Surfaktanın derişimi arttırıldığında, bir noktada kritik misel derişimine ulaşılır ve surfaktan, miseller halinde toplanmaya (agregasyon) başlar; bu noktada bağımsız (birleşmemiş) monomerik surfaktan molekülleriyle termodinamik denge oluşmuştur. Çözelti seyreltildiğinde miseller kırılır, surfaktan derişimi arttırıldığında yeniden ortaya çıkar. Kritik misel derişiminin üstünde surfaktan fazlasının tümü miseller formundadır. Bir sistemde surfaktanların çok yüksek derişimleri, sıvı kristaller veya jellerin oluşumuna neden olur [41].

1.4.1.3 Bulutlanma noktası

Ayrılması istenen tür ile etkileşen surfaktan ısıtma ile birlikte küçük bir hacim içerisinde yoğunlaşır. Misel yapı oluşur. Bu noktada iki ayrı faz meydana gelir. Bu

fazlardan biri surfaktanın büyük miktarının az miktarda suyla karışarak oluşturduğu düşük hacimli faz, diğeri ise CMC'ye yakın surfaktan içeren sulu seyreltik fazdır [43].

1.4.2 UA-CPE yönteminin deneysel aşamaları

Ultrasonik destekli-bulutlanma noktası ekstraksiyon (UA-CPE) yönteminin uygulanış basamakları ;

Analit-ligant kompleksinin uygun koşullarda oluşumu,



Ortama iyonik şiddet ayarlayıcı ve uygun surfaktanın eklenmesi,



Ultrasonik güç altında surfaktanın bulutlanma noktası sıcaklığına kadar çözeltinin ısıtılması,



Faz ayırımını kolaylaştırmak için karışımın soğutulması ve santrifüjlenmesi,



Surfaktanca zengin faz ve sulu fazın dekantasyonla birbirinden ayrılması,



Surfaktanca zengin fazın uygun bir çözücü ile çözünüp tayine hazır hale getirilmesi basamaklarından oluşmaktadır.

1.4.3 UA-CPE yöntemine etki eden değişkenler

UA-CPE yöntemi ile etkin bir ayırma ve zenginleştirme yapabilmek için incelenmesi gereken bazı parametreler vardır. Bunlar surfaktan seçimi, ortamın pH değeri, bekleme süresi ve sıcaklık, surfaktan derişimi, iyonik şiddet, fazların birbirinden ayrılmasıdır.

1.4.3.1 Surfaktan seçimi

Kullanılan surfaktanlar çoğunlukla noniyoniktir. İyonik surfaktanların $T_m > 100^\circ\text{C}$. Yüksek bulutlanma noktası sıcaklığı deneysel şartları zorlaştırmaktadır [42].

1.4.3.2 Ortamın pH değeri

İnorganik ve organik moleküllerin misel ortam içerisine çekilerek istenen ekstraksiyon verime ulaşmasında pH önemli bir parametredir. Analit(ler)i içeren kararlı şelatların yada iyon-çiftinin oluşumu durumunda, en uygun pH, kompleks oluşumunun olduğu aralık ile sık sık eşleşmektedir. Ayrıca ligantsız UA-CPE deneylerinde analitin surfaktan fazına geçişinde doğrudan ortam pH'sı rol oynar [38].

1.4.3.3 Bekleme süresi ve sıcaklık

Ortamda bulunan türlerin etkileşim zamanını arttırmak metodun başarısını da arttırmaktır. Bütün yüksüz yüzey aktif maddelerin faz hacim oranları denge sıcaklığı arttıkça genellikle azalır. Çok yüksek sıcaklık istenmeyen durumdur. Yüksek zenginleştirme faktörü değerleri elde etmek için, bulutlanma noktası sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta çalışılması önerilmektedir [44].

1.4.3.4 Surfaktan derişimi

Surfaktan derişimi gerekenin altındaysa misel oluşumu yeterince gerçekleşmez, ekstraksiyon verimi düşer. Fazla olursa surfaktan fazın hacmi artacağı için zenginleştirme faktörü azalır [44].

1.4.3.5 İyonik şiddet

Organik bir çözücü ya da inorganik tuz çözeltisinin ekstraksiyon basamağında çözeltiliye eklenmesi etkili ayırma için oldukça önemlidir. İnorganik elektrolit çözeltilerin yüzey aktif madde kümeleri ve analit arasında hidrofobik etkileşimleri arttırarak misel fazın sulu fazdan daha kolay ayrılmasını olumlu etkiler [38].

1.4.3.6 Fazların birbirinden ayrılması

Surfaktanca zengin fazı sulu fazdan ayırmak için farklı yöntemler uygulanmaktadır. En çok kullanılan yöntem santrifüjleme işleminden sonra surfaktanca zengin fazın viskozitesini artırmak için deney tüplerinin $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de soğutulularak surfaktanca zengin fazın jelimsi bir hale geldikten sonra basit bir dekantasyon işlemiyle sulu faz kolayca ayırmadır. Surfaktanca zengin fazı soğutmak için, buzdolabında bekletmek, buz banyosu, tuz-buz-aseton karışımı gibi farklı yöntemler de kullanılmaktadır [44].

1.4.4 UA-CPE yönteminin avantajları

- Yüksek ekstraksiyon verimi sağlamaktadır.
- Çevre dostudur.
- Kullanılan donanım, her laboratuvarında bulunabilecek basit aletlerdir.
- Klasik sıvı – sıvı ekstraksiyon metodunda yüksek miktarda toksik çevre dostu olmayan organik çözücü(ler) kullanılırken, UA-CPE'de birkaç mL surfaktan ilavesi ile çalışılmaktadır.
- UA-CPE metodu ile elde edilen fazlarda analiz yapabilmek için birçok spektroskopik metod kullanılabilir.
- Yöntem basit ve kullanışlıdır.
- Yüksek zenginleştirme faktörü elde edilir.
- Surfaktanın ticari sağlanabilirliği geniş ve maliyeti ucuzdur [44].

1.4.5 UA-CPE yönteminin dezavantajları

- Yapılacak çalışmada en uygun şartlar geniş kapsamlı araştırılmalıdır, yoksa ekstraksiyon verimi düşer.
- Santrifüjleme yaparken optimum sıcaklık değeri az da olsa düşer ve bu durum ekstraksiyon verimini azaltır.
- Yüksek sıcaklık değerleri kompleksin ya da iyon-çiftinin tersinir biçimde geri dönüşümüne hatta ayrışması yol açabilir.
- Faz ayırımının ardından viskozitesi yüksek olan yüzey aktif maddece zengin fazın ölçümü başka bir sorun oluşturmaktadır.

- Elde edilen surfaktanca zengin faz oldukça viskoz olduğunda çoğu tayin yöntemi öncesinde uygun bir çözücü ile seyreltilmesi gerekir. Bu nedenle zenginleştirme faktörü düşer. [44].

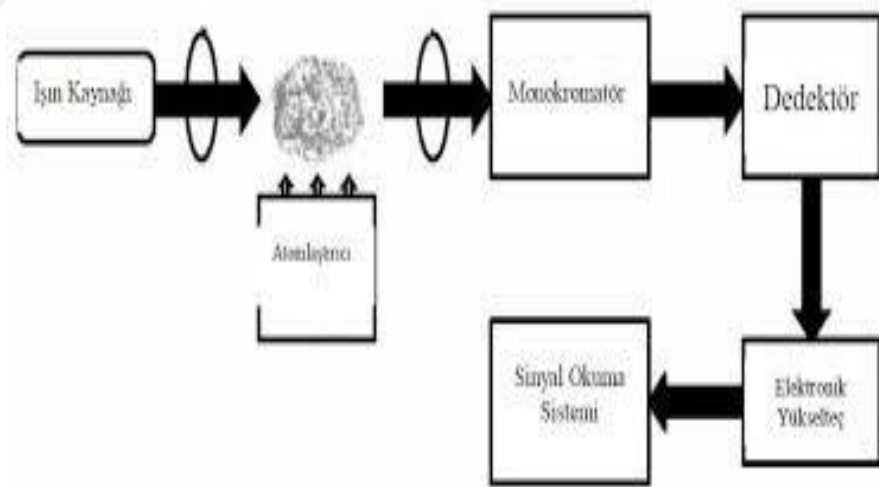


1.5 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrometresi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Bir elementin atomik absorpsiyon spektrometresi ile analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra gaz haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir [17].

Atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntemle tutarlı, güvenilir sonuçlar elde edilmesi aletin mekanik, optik ve elektronik kısımlarına bağlıdır. Bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi Şekil 1.3 'te gösterildiği gibidir.

- İncelenen elementin spektrumunu yayan bir ışın kaynağı,
- Örneğin atomlarına ayrıldığı atomlaştırıcı,
- Çalışılan rezonans dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir monokromatör (dalga boyu seçici),
- Işın şiddetinin ölçüldüğü dedektör kısımlarından oluşur [45].



Şekil 1.3 AAS'nin akış şeması.

1.6 Analitik Yöntemlerin Performans Kriterleri

Deneysel çalışmaların sonucu elde edilen değerler yöntemin doğruluğunu, güvenilirliğini belirtecek şekilde olmalıdır. Gerekli olan analitik parametreler aşağıda açıklanmıştır.

Doğruluk: Ölçülen değer doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir. Uluslararası bağımsız laboratuvarlar tarafından tayin edilmiş değerleri doğru değer olarak kabul edilen standart referans maddelerin tayininden elde edilen sonuç ile aynı maddenin kullanılan yöntemle elde edilen sonuçları karşılaştırılır. Doğruluk, mutlak hata ya da bağıl hata terimleri ile açıklanır [46].

Mutlak hata: Ölçülen değerle gerçek değer arasındaki farktır.

Bağıl hata: Mutlak hatanın gerçek değere oranıdır.

Duyarlık: Bir cihazın veya bir yöntemin duyarlılığı, bir analit derişimindeki en düşük farkları ayırt edebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Duyarlılığı iki faktör etkiler:

- Kalibrasyon eğrisinin eğimi (kesinliği aynı olan iki yöntemden kalibrasyon eğrisi daha dik olan tercih edilir).
- Ölçüm aracının kesinliği veya tekrarlanabilirliğidir [47].

Seçicilik: Bir yöntemin seçiciliği, numunedeki diğer maddelerden etkilenmeden sadece ilgilenilen maddeyi ölçebilme özelliğidir.

Kesinlik: Aynı yolla elde edilen deney verilerinin arasındaki uyum derecesine analitik verilerin kesinliği denir. Rastgele veya belirsiz hataların bir ölçüsüdür. Aşağıdaki terimler kesinliği ifade etmek için kullanılır [48].

- Dağılım,
- Sapma,
- Standart sapma,
- Varyans,
- Bağıl standart sapma.

Gözlenebilme sınırı (GS): Belirli bir güven seviyesinde tayin edilebilen en düşük analit derişimi veya kütlesidir [49].

Tayin sınırı: Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan gerçek tayinler için genellikle gözlenebilme sınırının üç katı alınır bu değere de tayin sınırı denir. Bu sınır için önemli olan ölçüt kabul edilebilir bağıl standart sapma değerine sahip olmasıdır [39].

Gürültü: Yapılan bir analizde, analiz ile ilgisi olmayan, yabancı ve istenmeyen sinyallere gürültü denir. Gürültü sinyalleri analitik sinyaller ile çakıştığı için analitik yöntemin doğruluğunu ve duyarlılığını sınırlar.

Sinyal/gürültü oranı: Gürültünün etkisi ölçülen miktar azaldıkça büyür. Gürültü kaynakları:

- Kimyasal gürültü,
- Aletsel gürültü,
- Kesikli gürültü,
- Titreşimsel gürültü,
- Çevresel gürültü.

Doğrusal aralık: Tayin sınırı ile doğrusallığın saptmaya başladığı aralık olarak kabul edilir. Ayrıca nicel analiz için elverişli, yüksek kesinlik ve doğrulukta sonuçlar veren derişim aralığı olarak da tanımlanabilir [39].

Geri kazanım: Bileşimi bilinen bir maddenin analizi sonucunda elde edilen değer in başlangıç değerine oranı olarak tanımlanır. Geri kazanım verimi, yöntemin optimizasyonu için incelenen faktörlerin değerlendirilmesinde ölçüt olarak kullanılır.

2. MATERYAL VE METOD

Bu tez çalışmasında bazı gıda, süt ve sebze örneklerinde bulunabilecek eser düzeylerde molibden ve vanadyumun eşanlı tayini için:

- Ultrasonik destekli-bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile alevli atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemi kullanılmıştır.

2.1 Kullanılan Cihazlar

Gerçek örneklerde molibden ve vanadyum döteryum zemin düzeltimli Shimadzu AAS-6300 alevli AAS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FAAS cihazının ölçüm parametreleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1 FAAS cihazının ölçüm parametreleri

	Molibden	Vanadyum
Dalga boyu	313.3 nm	318.4 nm
Lamba akımı	7.5 mA	40 mA
Slit aralığı	0.5 nm	0.7 nm
Alev yüksekliği	7.0 mm	7.0 mm
Asetilen akış hızı	6.5 min ⁻¹	7 min ⁻¹
N ₂ O akış hızı	13 min ⁻¹	11 min ⁻¹

Çözeltilerin pH'sını ayarlamak için Selecta pH 2005 model pH metre kullanılmıştır. Bulutlanma noktasının sağlanması için çözeltilerin ısıtılmasında 300 W 40 kHz de çalışan UCS-10 model ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Faz ayırımını kolaylaştırmak için Hettich Universal 320 model santrifüj cihazı kullanılmıştır. Surfaktanca zengin fazın viskozitesini az reaktif tüketimiyle azaltmak için VM-96B model vorteks karıştırıcı da kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında Labcanco ultra saf su sisteminden elde edilen ve direnci 18.2 MΩ olan ultra saf su kullanılmıştır. Tez çalışması süresince hazırlanan tüm çözeltiler ve analiz edilen örnekler Arçelik marka buzdolabında 4 °C'de saklanmıştır.

2.2 Kullanılan Kimyasallar

Deneyleerde kullanılan tüm kimyasallar analitik reaktif saflıkta idi. Sigma ve Merck firmalarından satın alınmıştır.

- *Standart Mo(VI) çözeltisi 1000 mg L⁻¹* : Analitik saflıktaki Na₂MoO₄ x 2H₂O (Sigma, St. Louis, MO, USA) 0.2521 gram tartıldı ve saf suda bir miktar çözüldükten sonra hacmi saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.
- *Standart V(V) çözeltisi 1000 mg L⁻¹* : Analitik saflıktaki NH₄VO₃ (Sigma, St. Louis, MO, USA) 0.2295 gram tartıldı ve saf suda bir miktar çözüldükten sonra hacmi saf suyla 100 mL'ye tamamlandı.
- *0.2 mol L⁻¹ NaOH çözeltisi*: 0.8 g NaOH katısından alınarak bir miktar saf su ile çözüldükten sonra hacmi 100 mL'ye tamamlandı.
- *3.0 mol L⁻¹ HNO₃ çözeltisi*: Derişik HNO₃ çözeltisinden 0.8 mL alınarak içinde bir miktar saf su bulunan balon jøjeye alınarak hacmi 100 mL'ye tamamlandı.
- *2.0 mol L⁻¹ HF çözeltisi*: Derişik HF çözeltisinden 0.26 mL alınarak hacmi 100 mL'ye tamamlandı.
- *1.0 mol L⁻¹ pH 4.5 Asetat Tamponu*: 1.0 mol L⁻¹ Asetik asit CH₃COOH ve 1.0 mol L⁻¹ sodyum asetat CH₃COONa çözeltilerinden uygun miktarda alınarak 100 mL' lik çözeltisi hazırlandı.
- *Nile Blue Çözeltisi, 3.0x10⁻³ mol L⁻¹* : Analitik saflıktaki oksazin grubu boya, Nile Blue'den 0.1060 g tartılıp suda çözüldükten sonra hacmi saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır.
- *Oksalat (C₂O₄²⁻) Çözeltisi 3.00 x10⁻² mol L⁻¹*: Analitik saflıktaki Na₂C₂O₄ katısından 0.3840 g alınarak bir miktar suda çözüldükten sonra hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır.
- *Polietilen glikol mono-p-nonilfenil eter (PONPE 7.5) Çözeltisi, % 0.45'lik (h/h)*: Analitik saflıktaki PONPE 7.5'ten (Sigma) 0.45 mL erlene alındıktan sonra 20 mL etanol ve bir miktar saf su ile çözümlüp gerektiğinde vorteks ile iyice karıştırarak hacmi suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır.
- *Cam malzemeler*: Deney başlamadan önce tüm cam malzemeler önce deterjanlı suda yıkanıp, sonra bol su ile durulanmıştır. Sonrasında % 10'luk (h/h) HNO₃ çözeltisi ve seyreltilmiş HCl çözeltisinde beş dakika bekletildikten sonra bol saf su ile yıkanıp kurutulmuştur.

2.3 Örnek Toplama ve Analize Hazırlama

Analiz için kullanılacak süt örnekleri (koyun sütü, keçi sütü, tam yağlı inek sütü, yarım yağlı inek sütü) ve gıda örnekleri (tahıllar ve kepekli bisküvi) Sivas'taki süpermarketlerden temin edilmiştir. Sebze örnekleri (nane, yeşil fasulye, havuç, lahana, yeşil çay, domates ve mantar) Sivas'taki manavlardan temin edilmiştir.

- *Süt örneklerinin analize hazırlanması:* Süt örneklerinden 15 mL alınarak üzerine 5 mL % 65 (h/h) HNO₃ ve 10 mL % 30 (h/h) H₂O₂ eklenerek hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır. Karışımlar ısıtma tablasında berrak bir çözelti elde edilinceye dek ısıtılmıştır. Daha sonra bu berrak çözeltilerin hacimleri saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. 0.45 µm'lik membran filtreden süzme işlemi yapıldıktan sonra 0.2 mol L⁻¹ NaOH kullanılarak pH'ları 7.0'ye ayarlanmıştır.
- *Sebze ve gıda örneklerinin analize hazırlanması:* Sebze örneklerinin üzerindeki kirliliklerin, toprak kalıntılarının giderilmesi için önce musluk suyu daha sonra ultra saf suda yıkanmıştır. Numuneler fazla suyu uzaklaştırmak için 15 dakika 60 °C'de fırında kurutuldu ve daha sonra temiz bir konik şişede saklandı. Sebze ve gıda maddesi örneklerinin hazırlanmasında ultrasonik destekli yaş çözme prosedürü kullanılmıştır. Numune hazırlama adımları; kurutulmuş sebze ve gıda maddesinin yaklaşık 3 g'ı bir porselen krozeğe aktarılmıştır; daha sonra 600 °C'de yavaşça 1.5 saat ısıtılarak küllenmiştir. Soğutulduktan sonra, kül seyreltik yükseltgen asit karışımıyla (4 mL 3.0 mol L⁻¹ HNO₃ ve 3 mL 2.0 mol L⁻¹ HF) nemlendirildi ve 80 °C'de ultrasonik güç altında buharlaştırıldı. Kalıntı, 8 mL 5.0×10⁻³ mol L⁻¹ HNO₃ içerisinde çözüldürüldü ve suyla 50 mL'ye tamamlandı. Daha sonra çözeltiler 0.45 µm'lik bir membran filtre kullanılarak süzüldü ve çözeltinin pH'sı seyreltik NaOH (0.2 mol L⁻¹) kullanılarak 7.0'ye ayarlandı.

3. BULGULAR

3.1 UA-CPE/FAAS Yöntemi

Önerilen yöntemin deneysel basamakları sırasıyla şöyledi, öncelikle 3-340 $\mu\text{g L}^{-1}$ ve 5–250 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında Mo (VI) ve V (V) içeren önceden hazırlanmış kalibrasyon standartları ve ön işleme tabi tutulmuş numuneler 50 mL konik bir tüpe yerleştirildi. Daha sonra sırasıyla 0.1 mol L^{-1} pH 4.5 asetat tamponundan 1.0 mL, 2.5×10^{-4} mol L^{-1} $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 2.0×10^{-3} mol L^{-1} NBH^+ ve %0.45 (h/h) PONPE 7.5 eklenerek karışımın hacmi 50 mL'ye tamamlanmıştır. Elde edilen karışım 50 °C'de 10 dakika ultrasonik etki altında (300 Watt, 40 kHz) bekletilmiştir. 3500 rpm'de 5 dakika santrifüjlenerek surfaktanca zengin fazın tüpün altında toplanması sağlanmıştır. Sulu faz ile surfaktan fazını ayrılmasını kolaylaştırmak için tüpler 10 dakika buzdolabında bekletilmiştir. Daha sonra üstteki sulu faz dekantasyon ile boşaltıldı. Kalan surfaktanın viskozitesi fazla olduğu için vizkozitesini düşürmek için üzerine asidik etanol eklenerek hacmi 1.0 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından FAAS ile her bir elementin kendi spesifik işletim koşullarında tayinleri yapıldı.

3.1.1 Deney basamaklarının optimizasyonu

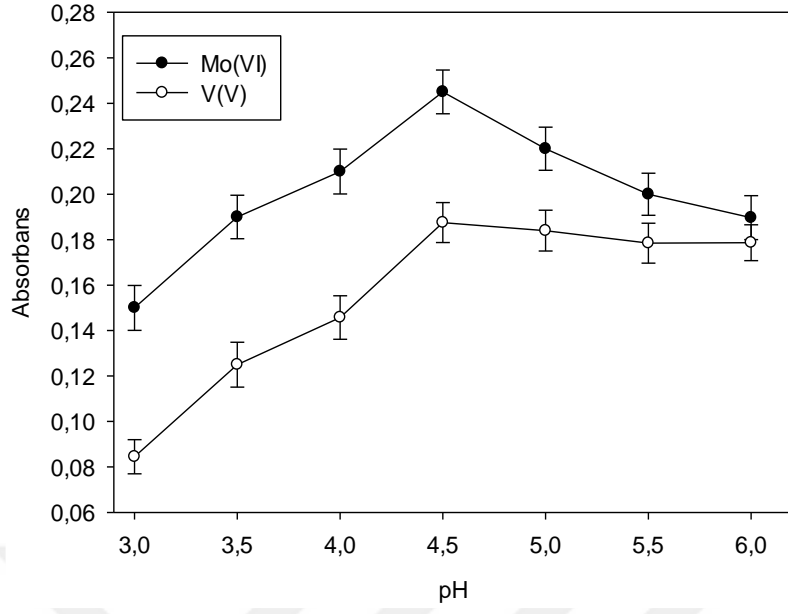
Yapılan tez çalışmasında her bir analitik tür için en iyi analitik performansı elde edebilmek için analitik sinyali ve ekstraksiyon verimini etkileyebilecek parametreler incelenmelidir. Bunlar pH etkisi, oksalat derişimi, NBH^+ ve PONPE 7.5 derişimleri ve ultrasonik banyonun sıcaklığı, etkileşme süresi, santrifüjleme hızı sırasıyla optimize edilmiştir. Tüm optimizasyon çalışmaları boyunca Mo derişimi 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, V derişimi 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak dikkate alınmıştır ve Şekil 3.1'de yöntemin deneysel basamakları gösterilmektedir.



Şekil 3.1 UA-CPE/FAAS yönteminin deneysel basamakları.

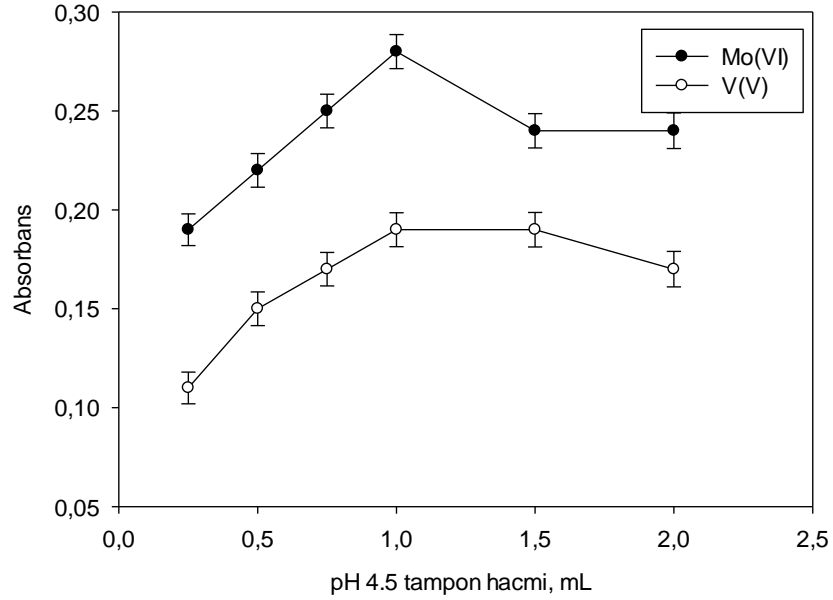
3.1.1.1 pH etkisi

UA-CPE yöntemi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda pH önemli bir parametredir. Ayrıca daha sonraki deneysel aşamalarda zenginleştirme eğilimini etkileyeceğinden pH'nın ortama göre uygun bir değere ayarlanması gerekmektedir. Oluşacak metal kompleks(ler)inin yeterli hidrofobikliğe sahip olması için ortamın pH'sı ayarlanmalıdır. Bu amaçla asetat, fosfat, borat ve sitrat tampon çözeltileri denenmiş ve en uygun tampon asetat olarak bulunmuştur. Asetat tamponu için pH taramaları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Şekil 3.2 'de de gösterildiği gibi en iyi analitik sinyalin pH 4.5'te olduğu görülmektedir. Daha düşük ve yüksek pH' larda sinyal derece derece düşmüştür. 4.5' ten daha düşük pH' larda sinyalin düşme nedeni oksalat iyonlarının (pK_a 1,2: 1.25, 4.14) protonlanması olabilir ve 4.5' ten daha yüksek pH' larda sinyalin düşme nedeni ise molibdenin pH 4.5'ten daha yüksek pH' larda kimyasal olarak bir katyon, MoO_2^{2+} gibi davrandığı yerde [50,51] vanadat (pK_b : 5.8 ± 0.18 veya 5.5 ± 0.15) [52,53] ve molibdat iyonlarının hidrolizi olabilir. Bu sonuçlara göre, 50 mL' lik final örnek hacmi için pH 4.5'te asetat tamponunun en uygun optimal tampon olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.2 pH etkisi.

Optimal pH belirlendikten sonra seçilen tampon çözeltinin tampon hacmi de araştırılmıştır. 0.1-2.0 mL aralığında hacim optimizasyonu yapılarak Şekil 3.3'te de görüldüğü gibi en iyi sonuç 1.0 mL olarak elde edilmiştir.

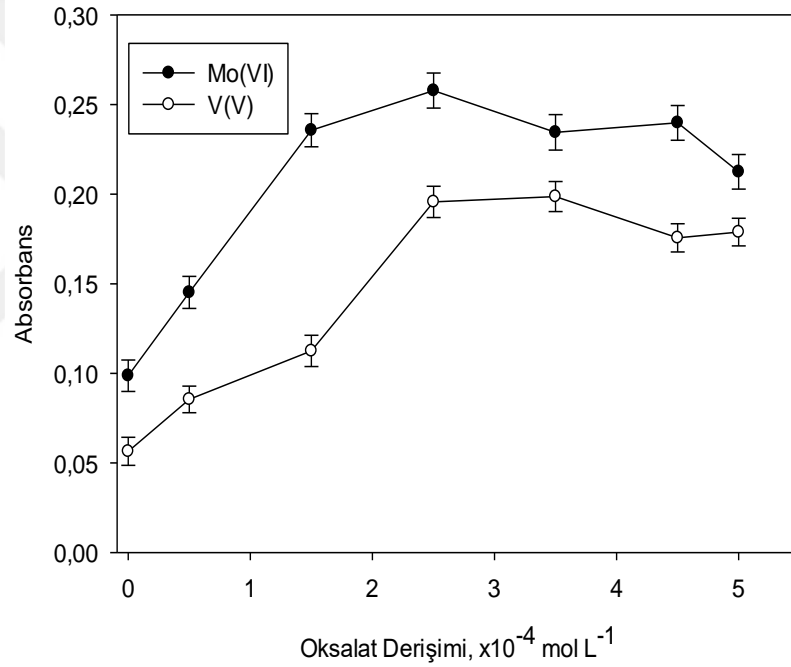


Şekil 3.3 Tampon hacminin etkisi.

3.1.1.2 Oksalat derişiminin etkisi

Mo(VI) ve V(V) iyonları için oksalat pH 4.5'te NBH^+ varlığında primer kompleksleştirici reaktif olarak kullanılmıştır ve derişimi Şekil 3.4'te de gösterildiği gibi $(0.1-5.0) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ aralığında incelenmiştir ve en uygun derişim 2.5×10^{-4}

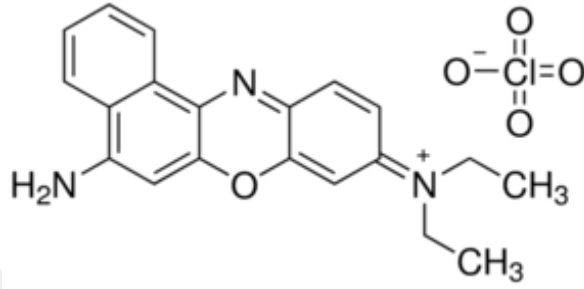
mol L^{-1} olarak bulunmuştur ve bu derişim değerinde en iyi analitik sinyal elde edilmiştir. Daha yüksek derişimlerde sinyal artan oksalat derişimiyle yavaşça azalmıştır. Bu azalma, pH 4.5'te Mo ve V yokluğunda boş sinyalde bir artmaya yol açacak biçimde ya iyon-çifti kompleksin ya da redoks duyarlı iyon-çifti oluşturucu reaktifin, NBH^+ derişim-bağımlı indirgenmesinden kaynaklanabilir.



Şekil 3.4 Oksalat derişiminin etkisi.

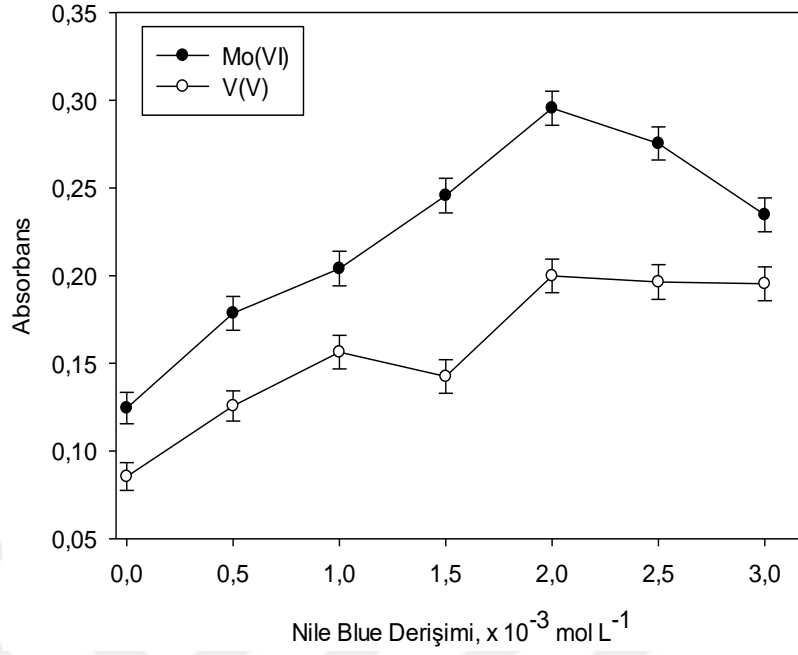
3.1.1.3 Kompleksleştirici derişiminin etkisi

UA-CPE yönteminde kompleksleştirici maddenin hidrofobik özellikte olması, metal iyonları ile hızlı ve kararlı bir kompleks yapı oluşturması istenir. Bu sebeple kompleksleştirici madde seçimi deneysel çalışmalarda önemli bir yer tutar. Bu çalışmada iyon-çifti oluşturmak için NBH^+ kullanılmıştır. Şekil 3.5'te NBH^+ ligantının açık moleküler yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.5 NBH^+ ligantının açık moleküler yapısı.

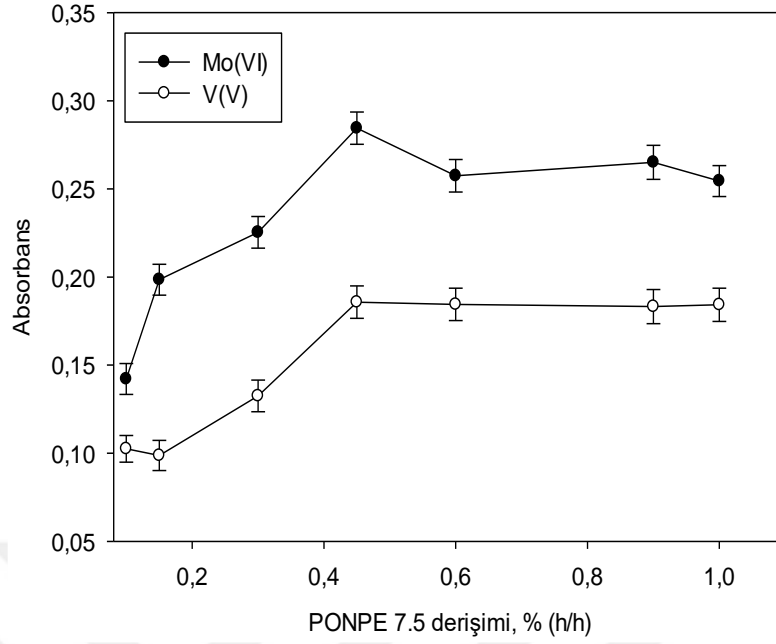
pH 4.5'te oksalat varlığında $(0.0-3.0) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ aralığında NBH^+ , anyonik şelat kompleksleri $\text{MoO}_2(\text{Ox}_2^{2-})$ ve $\text{VO}_2(\text{Ox}_2^{3-})$ ile kararlı ekstrakte edilebilir hidrofobik iyon-çiftleri oluşturduğu gözlenmiştir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi NBH^+ konsantrasyonu için $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ optimum değerdir. Daha yüksek derişimlerde sinyaldeki düşme NBH^+ 'ın analitik türler, V(V) ve Mo(VI) ile oksalat iyonları arasındaki yarışmacı tepkimeye bağlanabilir.



Şekil 3.6 NBH⁺ derişiminin etkisi.

3.1.1.4 Noniyonik surfaktan derişiminin etkisi

Noniyonik surfaktanlar PONPE 7.5, Tween 20, Triton X-(45, 100 ve 114) genellikle yapılarında polar etoksi ve hidroksi grupları gibi kimyasal olarak aktif gruplara sahip oldukları için hidrofobik etkileşimlerde daha avantajlıdır. Bu çalışmada, ön denemelerden en uygun noniyonik surfaktan için Brij 35, TX-114, Tween 20, PONPE 7.5 ekstrakte edici olarak kullanılmıştır ve en uygun surfaktan PONPE 7.5 olarak belirlenmiştir. UA-CPE yönteminde kullanılan PONPE 7.5 derişimi oldukça önemlidir. Çünkü derişim düşük olursa ekstraksiyon verimi açısından misel oluşumu yeterince gerçekleşmez. Ya da oluşan kompleksin tamamı surfaktanca zengin faza geçemez. Bu nedenle analitik sinyalde azalma görülür. Surfaktan derişiminin yüksek olması durumunda zenginleştirme faktörü düşer. Yapılacak çalışmalarda surfaktan derişimi dar bir aralıkta gözlemlenir. Yapılan deneysel çalışmada Şekil 3.7’de görüldüğü gibi optimum derişim % 0.45 (h/h) PONPE 7.5 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4 Ponpe 7.5 derişiminin etkisi.

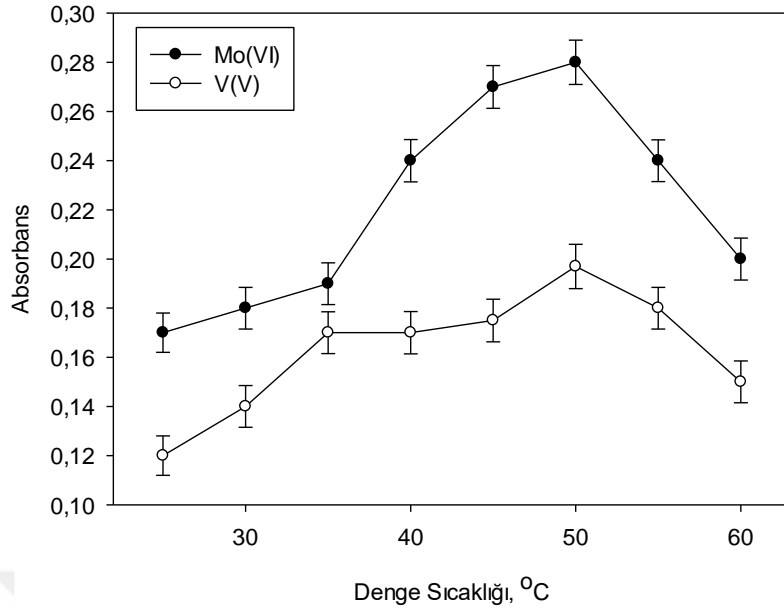
3.1.1.5 İyonik şiddetin etkisi

İyonik şiddetin UA-CPE üzerine etkisini incelemek için % 0.05-2.0 (a/h) KCl, NaF, Na₂SO₄ ile farklı hacim aralıklarında çalışılmıştır. Fakat zenginleştirme faktörüne etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada iyonik şiddet etkisi çalışılmamıştır.

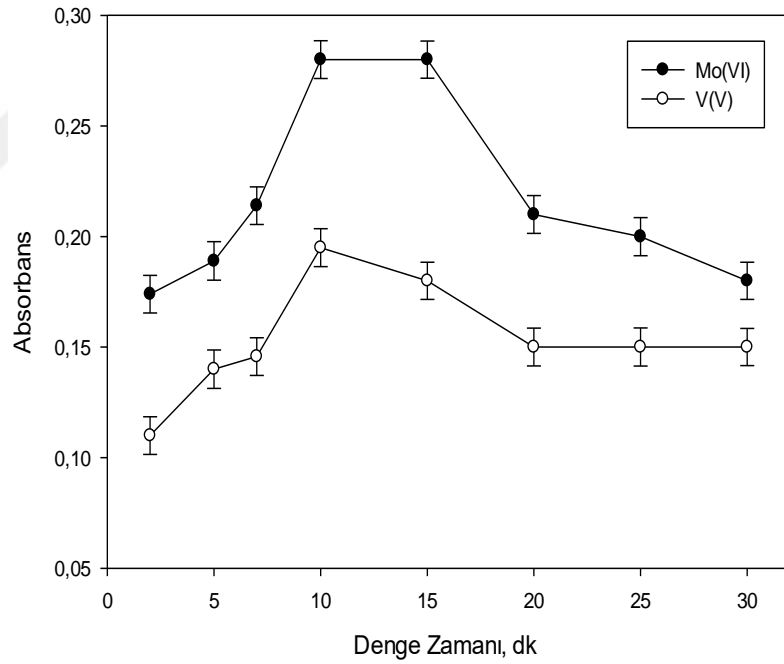
3.1.1.6 Ultrasonik banyonun sıcaklığı ve denge süresinin etkisi

UA-CPE yönteminde ultrasonik banyonun sıcaklığı misel oluşumu için önemlidir. Çünkü düşük sıcaklıklarda bulutlanma sıcaklığına ulaşılmadığından faz ayrımı gerçekleşmez, yüksek sıcaklıklarda ise kompleksin tersinir olarak ayrışması olasılığı vardır [38]. Diğer parametrelerin optimizasyonundan sonra ultrasonik banyonun sıcaklığı ve denge süresi optimize edilmiştir.

Ultrasonik banyonun optimal sıcaklığını belirlemek için 20-60 °C arasında 5 °C 'lık artışlarla/farklarla deneyler yapılmıştır. En iyi analitik sinyal 50 °C' de elde edilmiştir. Sonrasında 50 °C sabit sıcaklıkta 2-30 dakika arasında süre optimizasyonu yapılmıştır ve 10 dakikalık bekleme süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Şekil 3.8' de en uygun sıcaklık değeri, Şekil 3.9' da en uygun bekleme süresi değerleri gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Ultrasonik banyo sıcaklığının optimizasyonu.



Şekil 3.6 Ultrasonik banyo zaman optimizasyonu.

3.1.1.7 Santrifüjleme süresinin etkisi

Faz ayrımını etkileyen önemli parametrelerden biri de santrifüjleme hızıdır. Uygun koşullar altında Mo ve V içeren çözeltilerin bulutlanma noktası gözlemlendikten sonra 3500 rpm’de 2-15 dakika arasında çalışmalar yapılmıştır. En iyi analitik sinyal 5 dakikalık santrifüjleme zamanında elde edilmiştir.

3.1.2 Yöntemin analitik parametreleri

UA-CPE/FAAS yöntemi için analitik sinyali etkileyen deneysel parametrelerin optimizasyonu sonrası analitik parametreler belirlenmiştir (Regresyon eşitliği, doğrusal çalışma aralığı, tayin sınırı gözlemlenebilirlik sınırı, bağıl standart sapma). Bu parametreler Çizelge 3.1’ de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Çizelge 3.1 UA-CPE/FAAS yönteminin analitik performans kriterleri

Analitik özellikler	Molibden	Vanadyum
Doğrusal regresyon eşitliği	Abs = $(1.49 \pm 0.12) \times 10^{-3}$ [Mo(VI), $\mu\text{g L}^{-1}$]+ $(3.26 \pm 0.45) \times 10^{-4}$	Abs = $(2.96 \pm 0.15) \times 10^{-3}$ [V(V), $\mu\text{g L}^{-1}$]+ $(1.4 \pm 0.25) \times 10^{-4}$
Korelasyon katsayısı, r^2	0.9916	0.9948
Doğrusal çalışma aralığı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3-340	5-250
*Gözlenebilme sınırı, (n: 12, $3\sigma_b/m$) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.86	1.55
*Tayin sınırı, (n: 12, $10\sigma_b/m$) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.85	5.1
Kesinlik (ve BSS %)	2.8	3.5
**Duyarlılık iyileştirme faktörü	145	115

*On iki tekrarlı boş analizin standart sapmasının üç ve on katına karşılık gelen analitik sinyalin UA-CPE sonrası elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimine oranıdır.

** UA-CPE ile zenginleştirme öncesi ve sonrası elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim oranı olarak hesaplanan değerdir.

3.1.3 Girişim çalışması

Gerçek örneklerle çalışılırken karşılaşılan en büyük problem ortamda bulunabilecek diğer bileşenlerin girişim etkisidir. FAAS cihazında her elemente özgü oyuk katot lambasının kullanımından dolayı tayin basamağında ciddi bir girişim gözlenmez. Girişimci türler kompleks oluşumunu engelleyebilir ya da kompleksin surfaktanca zengin faza geçişini sınırlarlar [39]. Bu çalışmada gıda, süt, sebze örneklerinde bulunabilecek iyonlar tercihen seçilerek girişim çalışması yürütülmüştür. Sonuçlar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 UA-CPE/FAAS yöntemiyle Mo ve V elementlerinin tayininde olası girişimci türlerin etkisi

Girişimci iyonlar	Molibden		Vanadyum	
	*Tolerans sınırı	% Geri kazanım	*Tolerans sınırı	% Geri kazanım
SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺	<1000	97.5-102.2	800-100	95.3-99.7
CO ₃ ²⁻ , F ⁻ , Fe ³⁺ , NH ₄ ⁺	750-1000	96.4-101.3	650-800	101-103.8
As ³⁺ , Cr ³⁺ , Sr ²⁺	500-750	98-8-103.5	450-650	97.8-102.2
Al ³⁺ , Zn ²⁺ , NO ₃ ⁻	300-500	95.9-101.2	200-450	96.8-102.6
Sn ²⁺ , Co ²⁺ , Sn ⁴⁺	100-300	97-3-104.4	75-200	95.3-96.4
Ni ²⁺ , Pb ²⁺	50-100	95.1 ve 96.3	25-75	95.8 ve 104.7

* Girişimci iyonun ve 10 µg L⁻¹ sabit molibden ve 20 µg L⁻¹ sabit vanadyum derişimlerinin oranı olarak tanımlanmıştır.

3.1.4 Yöntemin doğruluğu ve kesinliği

Uluslararası bağımsız laboratuvarlar tarafından tayin edilmiş değerleri doğru değer olarak kabul edilen standart referans maddelerin (SRMs) tayininden elde edilen sonuç ile aynı maddenin kullanılan yöntemle elde edilen sonuçları istatistiksel olarak Student's t-testi aracılığıyla karşılaştırılır. UA-CPE/FAAS yöntemiyle bulunan sonuçların doğruluğu ve kesinliğinin iki sertifikalı materyalin (SRM 1515a elma yaprakları, SRM 1573a domates yaprakları) Mo ve V içeriklerinin bir ölçüsü olan sertifikalı değerlerin Student's t testi aracılığıyla ile karşılaştırılması Çizelge 3.3' te verilmiştir.



Çizelge 3.3 UA-CPE/FAAS yöntemiyle bulunan sonuçların doğruluğu ve kesinliğinin iki ayrı sertifikalı örneğin analiziyle ile karşılaştırılması (N: 5)

SRMs	Eklenen Mo(VI) ve V(V), $\mu\text{g L}^{-1}$	Molibden			Vanadyum			^a Deneysel Student t değerleri
		Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$ veya $\mu\text{g kg}^{-1}$)	GK (%)	BSS (%)	Bulunan ($\mu\text{g L}^{-1}$ veya $\mu\text{g kg}^{-1}$)	GK (%)	BSS (%)	
^b SRM 1515a	-	9.8±0.4	-	3.7	25.1±0.8	-	3.1	1.54, 1.85
Elma	10	18.9±0.5	95.8	2.4	34.5±0.9	98.3	2.6	-
yaprakları	20	28.0±0.5	97.3	1.8	45.6±0.8	101.2	1.7	-
^c SRM 1573a	-	47.1±1.0	-	2.2	85.4±2.1	-	2.4	1.27, 0.98
Domates	10	55.1±1.0	96.4	1.7	91.4±2.0	95.8	2.2	-
yaprakları	20	65.7±0.8	97.9	1.2	101.9±1.5	96.7	1.5	-

^a 95% güven düzeyinde beş tekrarlı ölçüm $\mu = x_{\text{ortalama}} \pm tS/N^{1/2}$ eşitliğinden hesaplanan deneysel t-değerleridir. 4 serbestlik derecesi için kritik t-değeri ise 2.78'dir.

^b Bu sertifikalı değerler Mo ve V (10 kat seyreltilmiş) için sırasıyla $9.4 \pm 0.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve $26 \pm 1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ dir.

^c Bu sertifikalı değerler Mo ve V (10 kat seyreltilmiş) için sırasıyla $46.0 \pm 0.2 \mu\text{g kg}^{-1}$ ve $83.5 \pm 0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ dir.

3.1.5 Süt, gıda ve sebze örneklerinin analizi

Gerçek örneklerde Mo ve V türlerini belirlemek için yöntemin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Yöntemin doğruluğunu test etmek için farklı derişimlerde standart Mo ve V çözeltileri eklenmiştir. Örnekler, örnek hazırlama bölümünde kullanılan yöntemle analize hazırlanmış ve FAAS ile her bir analitin içeriklerinin FAAS ile analizi öncesi UA-CPE işlemine teslim edilmiştir. Ölçüm sonuçlarının doğruluğu ve kesinliğinden emin olmak için iki farklı derişim düzeyinde örneklere standart ekleme yapılmış ve analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarından, sıvı ve katı örnek matrislerin sırasıyla 5.4-11.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ V ve 3.1-8.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Mo, ve 4.7-12.6 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ve 3.3-21.7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ Mo içerdikleri gözlenmiştir. Doğruluğun ölçütü olarak yüzde geri kazanım; kesinliği ölçütü olarak ise yüzde bağıl standart sapma dikkate alınmıştır. İki noktalı standart ekleme sonuçlarından, 3.0 % den daha düşük bir bağıl standart sapma ile geri kazanımın 95.1-103.6 % aralığında değiştiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar yöntemin kantitatif olarak hem doğru hem de kesin sonuçlar verdiğini gösterir.

Çizelge 3.4(a) Süt örneklerinde Mo ve V türlerinin belirlenmesi için yapılan geri kazanım çalışmaları (N:3)

Örnekler	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Bulunan, ortalama \pm SS ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Geri Kazanım (%)		BSS (%)	
	Mo	V	Mo	V	Mo	V	Mo	V
Keçi sütü	-	-	5.8 \pm 0.1	11.4 \pm 0.3	-	-	1.7	2.6
	5	15	10.4 \pm 0.2	25.0 \pm 0.4	95.9	98.2	1.9	1.6
	10	30	15.3 \pm 0.2	45.7 \pm 0.6	96.7	101.5	1.3	1.3
Koyun sütü	-	-	3.1 \pm 0.1	5.4 \pm 0.1	-	-	3.2	1.9
	5	15	7.9 \pm 0.2	19.5 \pm 0.3	97.4	95.8	1.3	1.5
	10	30	13.2 \pm 0.2	35.0 \pm 0.4	100.8	96.7	2.5	1.2
Tam yağlı inek sütü	-	-	6.7 \pm 0.1	8.5 \pm 0.1	-	-	1.5	1.2
	5	15	11.3 \pm 0.2	22.6 \pm 0.3	96.3	96.4	1.8	1.3
	10	30	16.2 \pm 0.3	37.8 \pm 0.4	97.5	98.3	1.9	1.1
Yarım yağlı inek sütü	-	-	8.3 \pm 0.2	6.9 \pm 0.1	-	-	2.4	1.5
	5	15	13.6 \pm 0.2	21.6 \pm 0.3	102.4	98.7	1.5	1.4
	10	30	18.5 \pm 0.3	37.2 \pm 0.5	101.1	102.4	1.6	1.3

Çizelge 3.4(b) Gıda örneklerinde Mo ve V türlerinin belirlenmesi için yapılan geri kazanım çalışmaları (N:3)

Örnekler	Eklenen ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Bulunan, ortalama \pm SS ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		GK (%)		BSS (%)	
	Mo	V	Mo	V	Mo	V	Mo	V
Nane	-	-	13.5 \pm 0.2	5.8 \pm 0.1	-	-	1.4	1.7
	10	20	22.5 \pm 0.3	25.4 \pm 0.5	95.8	98.5	1.3	2.0
	20	40	32.6 \pm 0.4	46.3 \pm 0.6	97.3	101.1	1.2	1.3
Yeşil fasulye	-	-	8.7 \pm 0.2	10.2 \pm 0.2	-	-	2.2	1.9
	10	20	18.1 \pm 0.4	29.2 \pm 0.4	96.9	96.8	2.2	1.4
	20	40	28.3 \pm 0.6	49.4 \pm 0.5	98.7	98.4	2.1	1.0
Mercimek	-	-	3.9 \pm 0.1	6.4 \pm 0.1	-	-	2.6	1.6
	10	20	15.4 \pm 0.3	25.8 \pm 0.4	101.9	97.7	1.9	1.6
	20	40	23.7 \pm 0.3	45.6 \pm 0.5	99.1	98.3	1.3	1.1
Havuç	-	-	4.8 \pm 0.1	5.5 \pm 0.1	-	-	2.1	1.8
	10	20	14.5 \pm 0.3	26.1 \pm 0.5	98.1	102.3	2.1	1.9
	20	40	24.6 \pm 0.5	45.9 \pm 0.7	99.3	100.8	2.0	1.9
Lahana	-	-	3.3 \pm 0.1	4.7 \pm 0.1	-	-	3.0	2.2
	10	20	13.7 \pm 0.2	23.9 \pm 0.6	102.8	96.7	1.5	2.5
	20	40	23.6 \pm 0.3	44.2 \pm 1.1	101.5	98.9	1.3	2.5
Mantar	-	-	7.9 \pm 0.1	12.1 \pm 0.2	-	-	1.3	1.7
	10	20	17.5 \pm 0.2	31.4 \pm 0.4	97.6	97.7	1.1	1.3
	20	40	27.6 \pm 0.2	51.2 \pm 0.6	98.8	98.3	0.8	1.2
Yeşil çay	-	-	9.7 \pm 0.1	8.6 \pm 0.1	-	-	1.0	1.2
	10	20	18.8 \pm 0.2	28.1 \pm 0.3	95.2	98.5	1.1	1.1
	20	40	29.0 \pm 0.3	49.2 \pm 0.4	97.6	101.2	1.0	0.8
Domates	-	-	11.7 \pm 0.3	7.9 \pm 0.1	-	-	2.7	1.3
	10	20	22.3 \pm 0.4	26.9 \pm 0.4	102.9	96.3	1.8	1.5
	20	40	31.3 \pm 0.5	47.0 \pm 0.5	98.7	98.0	1.6	1.1

Kepekli bisküvi	-	-	15.1±0.2	9.5±0.1	-	-	1.3	1.1
	10	20	26.0±0.3	28.1±0.3	103.6	95.1	1.2	1.1
	20	40	35.8±0.4	48.0±0.3	102.0	97.0	1.1	0.6
Tahıl	-	-	21.7±0.6	12.6±0.3	-	-	2.8	2.4
	10	20	30.4±0.8	31.5±0.5	95.7	96.7	2.6	1.6
	20	40	41.2±0.9	51.7±0.7	98.9	98.3	2.2	1.4
Pirinç	-	-	8.5±0.2	9.9±0.2	-	-	2.4	2.0
	10	20	17.9±0.3	30.8±0.5	97.1	103.2	1.7	1.6
	20	40	28.1±0.4	50.5±0.6	98.5	101.2	1.4	1.2

GK: Geri Kazanım, BSS: Bağlı Standart Sapma

4. SONUÇLAR

Molibdat ve vanadyum iyonlarının asidik sulu çözeltide oksalatla (Ox) tepkimeye girdiği iyi bilinmektedir. Mo ve Ox arasında 1:1 oranda kararlı bir kompleksin oluştuğu, $[\text{MoO}_3(\text{Ox})]^{-2}$ formunda ve $6.3 \times 10^{13} \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3$ bir kararlılık sabitiyle, gözlenmiştir. Aynı zamanda, Mo ve Ox arasında kararlı kompleks oluşumunun bir ölçüsü olarak Stadlober ve ark. [6] tarafından yürütülen bir çalışmada, pH 2-7 aralığında iki kararlı anyonik kompleksin, $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Ox})_2]^{-2}$ ve $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Ox})_2]^{-3}$ de çözelti varolduğu bulunmuştur. pH 2.0' de ise ana türün Ox ve Mo' nun eş molar derişimi varlığında $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{Ox})_2]^{-3}$ olduğu bulunmuştur. Benzer bir biçimde, aynı yazar grubu tarafından, V(V)'in de $[\text{VO}_2(\text{Ox})_2]^{-3}$ formunda $1.8 \times 10^9 \text{ mol}^2 \text{ L}^2$ bir kompleks oluşum sabiti ile asidik çözelti oldukça kararlı bir kompleks verdiği gözlenmiştir. 4.0 ve 10'luk bir pKa değeri ile fenoksazin grubu bir boya olan Nile blue A (NBH^{+2} , NBH^+ ve NB), araştırma grubumuz tarafından siyanür, florür ve sülfidin örnek matristen ayrılması ve zenginleştirilmesi sonrası direk ya da indirekt belirlenmeleri dahil nano boyutta bir pH sensörü olarak kullanılmıştır [54,55]. Aynı zamanda, iyon-çiftleştirici ve redoks duyarlı bir tür olarak boyanın farklı spektral özellikte H- ve J-agregatlar oluşturacak biçimde, sulu misel ortamda sıcaklığı pH ve ortamın iyonik kuvvetine bağlı olarak kendiliğinden bir dimerleşme dengesiyle dimerleştiği de bilinmektedir [56,57]. Tüm bu özellikleri nedeniyle, iyon-çiftleştirici reaktif, NBH^+ nın pH 4.5'te Mo(VI) ve V(V)'in anyonik Ox kompleksleri ile iyon-asosiyasyon kompleksleri oluşturacak biçimde kararlı ekstrakte edilebilir hidrofobik kompleksler verme eğilimindedir.

Bu tez çalışmasında gıda, süt ve sebze örneklerinde eser düzeylerde molibden ve vanadyumun eşanlı ekstraksiyonu ve belirlenme olanaklarının araştırılması için UA-CPE ile ayırma ve zenginleştirme sonrası FAAS ile tayini kullanılmıştır.

UA-CPE yöntemi son yıllarda sıkça kullanılan bir ayırma ve zenginleştirme yöntemidir. Yüksek ekstraksiyon verimi, düşük maliyetli oluşu, uygulamasının basit ve süresinin kısa olması avantajları arasındadır. Bu yöntem ile yapılan çalışmalarda hedef yapının özellikleri, kompleksleştiricinin yapısı, seçilen elementler ile ekstrakte edilebilir hidrofobik iyon-çifti kompleksi oluşturma koşulları, ortamın pH'sı, kullanılacak yüzey aktif maddenin türü ve miktarı araştırılması gereken önemli parametrelerdir.

Bu çalışmada pH 4.5'te molibden ve vanadyumun anyonik oksalat komplekslerinin katyonik oksazin grubu bir boya olan [9-(diethylamino)benzo[a]phenoxazin-5-ylidene]azaniam; sulfate

(Nile blue A) ile kararlı hidrofobik kompleksler oluşturulması ve bunu takiben oluşan komplekslerin PONPE 7.5 misel fazına ekstrakte edilmesi esasına dayanır. Ortamın pH'sını ayarlamak için farklı tampon sistemleri kullanılmış; bununla birlikte en iyi analitik sinyal pH 4.5' te asetat tamponu ile elde edilmiştir.

Mo ve V türlerinin dolaylı olarak belirlenmesi için molibden ve vanadyum iyonları ile en iyi şelat kompleksi oluşturan reaktif denemeler sonucunda oksalat olduğu bulunmuştur ve optimal derişimi 2.5×10^{-4} mol L⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Ekstraksiyon verimine etki eden diğer önemli parametrelerden biri de iyon-çiftleştirici kromojen derişimidir. Eğer iyon-çiftleştirici derişimi düşük ya da yüksek olursa ekstraksiyon verimi düşer. Yapılan deneylerde primer şelatlandırıcı oksalik asit varlığında kararlı iyon-çifti kompleksi oluşturan NBH⁺ derişiminin 2.0×10^{-3} mol L⁻¹ olduğu belirlenmiştir.

Zenginleştirme faktörüne etki eden bir diğer önemli parametre ise ekstrakte edici noniyonik yüzey aktif maddenin türü ve derişimidir. Bu çalışmada en uygun surfaktan, % 0.45 (h/h) PONPE 7.5 ile elde edilmiştir. Surfaktanca zengin fazın viskozitesi yüksek olduğu için vizkozitesini düşürmek için üzerine asidik ethanol eklenerek hacmi 1 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından FAAS ile her bir elementin uygun çalışma koşullarında tayinleri yapılmıştır.

Geliştirilen yöntem için analitik sinyale gerçek örneklerde bulunabilecek ve bozucu etki yapabilecek bazı iyonlar incelenmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 3.2' de verilmiştir. Ve bu yabancı türlerin dikkate değer bir girişim yapmadığı görülmektedir.

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği için yapılan çalışmaların iki sertifikalı örneğin Mo ve V bakımından sertifikalı değerleri ile karşılaştırılması Çizelge 3.3'te verilmiştir. Yöntemin gerçek örneklerle analiz sonuçları Çizelge 3.4' te verilmiştir. Önerilen yöntemin literatürdeki diğer yöntemlerle karşılaştırılması ise Çizelge 3.5'te yöntemin perfomans özellikleri bakımından verilmiştir. Geliştirilen yöntem doğrusal çalışma aralığı, iyileştirme faktörü, gözlenebilme sınırı, bağıl standart sapma yönünden Çizelge 3.3'te verilen yöntemlere alternatif olma özelliğindedir. Çizelge 3.3'te önerilen yöntemle belirlenen molibden ve vanadyum derişimlerinden elde edilen sonuçların doğruluğu ve kesinliğinin iki sertifikalı materyalin Mo ve V içeriklerinin bir ölçüsü olan %95 güven düzeyinde 5 tekrarlı Student's t testi ile karşılaştırılması ölçümler sonucu bulunan molibden ve vanadyum derişimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Geliştirilen UA-CPE sonrası FAAS ile

molibden ve vanadyumun tayininin performansının diğer yöntemlerle karşılaştırılması Çizelge 3.5 'te gösterilmiştir. Yöntemler seçme sınırı, doğrusal çalışma aralığı, bağıl standart sapma ve iyileştirme faktörü yönünden karşılaştırılmıştır.



Çizelge 3.5 Yöntemin analitik özelliklerinin diğer analitik yöntemlerle karşılaştırılması

Örnekler	Belirleme yöntemi	Gözlenebilme sınırı $\mu\text{g L}^{-1}$		Doğrusal aralık $\mu\text{g L}^{-1}$		Duyarlılık iyileştirme ve zenginleştirme faktörü		BSS %		Kaynaklar
		Mo	V	Mo	V	Mo	V	Mo	V	
Bitkisel gıdalar	Spektrofotometri	0.5	1.0	3-50	3-50	95.0	57.2	4.2	3.7	[4]
Deniz suyu ve bitkisel gıdalar	AdCSV	0.08	0.1	0.1-30	0.3-24	^a nr	^a nr	1.1	1.8	[5]
Deniz suyu	GF-AAS	0.07	-	0.03-0.6	-	80	-	3.9	-	[6]
Bitkiler	FAAS	4.9	-	20-400	-	67	-	6-14.5	-	[11]
Yağ örnekleri	ICP-OES	4.1	2.4	0.05-140	0.05-140	120	120	<5	<5	[58]
Süt	ET-AAS	-	4.8	-	15	-	^a nr	-	4.1	[59]
Süt, gıda ve sebze örnekleri	FAAS	0.86	1.55	3-340	5-250	145	115	2.8	3.5	Geliştirilen yöntem

^aRapor edilmiş bir sonuç yoktur.

ETAAS: Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi; ICP-OES: İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi; AdCSV: Adsorptif katodik sıyırma voltametri; FAAS: Alev atomik absorpsiyon spektrometrisi.

Özet olarak, bu tez çalışmasında gıda, süt ve sebze örneklerinde eser düzeylerde molibden ve vanadyumun eşanlı ekstraksiyonu ve belirlenme olanaklarının araştırılması için UA-CPE ile ayırma sonrası FAAS ile tayini kullanılmıştır. Optimizasyonu yapılan yöntemlerin analitik performans ölçütleri bulunmuş doğruluğu ve tekrarlanırlığı teyit edilmiştir. UA-CPE sonrası FAAS ile molibden ve vanadyum tayini ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma olmaması geliştirilen yöntemi oldukça özgün ve değerli kılmaktadır. Geliştirilen yöntemin en önemli avantajları, uygulamasının basit ve çevreci oluşu, geniş bir doğrusal aralıkta çalışabilmesi, yüksek zenginleştirme faktörü elde edilmesi, kullanılan donanım ve reaktif açısından ucuz bir yöntem oluşu olarak sıralanabilir.



KAYNAKLAR

- [1] **López-García, I., Vinas, P., Romero-Romero, R. ve Hernández-Córdoba, M.** (2009). Ion-ex-change preconcentration and determination of vanadium in milk samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 78(4), 1458–1463.
- [2] **Felipe-Sotelo, M., Cal-Prieto, M.J., Carlosena, A., Andrade, J.M., Fernández, E. ve Prad, D.** (2005). Multivariate optimization for molybdenum determination in environmental solid samples by slurry extraction-ETAAS. *Anal. Chim. Acta*, 553(1) 208–213.
- [3] **Nomngongo, P.N., Ngila, J.C., Kamau, J.N., Msagati, T.A. ve Moodley, B.** (2013). Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasoline samples using Dowex1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Talanta*, 110, 153–159.
- [4] **Madrakian, T., Afkhami, A., Siri, R. ve Mohammadnejad, M.** (2011). Micelle mediated extraction and simultaneous spectrophotometric determination of vanadium (V) and molybdenum(VI) in plant foodstuff samples. *Food Chem.* 127(2)769–773.
- [5] **Ensafi, A.A., Khayamian, T. ve Khaloo, S.S.** (2008). Simultaneous determination of trace amounts of vanadium and molybdenum in water and foodstuff samples using adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Int. J. Food Sci. Technol.* 43(3) 416–422.
- [6] **Filik, H., Çengel, T. ve Apak, R.** (2009). Selective cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of molybdenum(VI) ion in sea water samples. *J.Hazard. Mater.* 169(1) 766–771.
- [7] **Zhu, X., Zhu, Z. ve Wu, S.** (2008). Determination of trace vanadium in soil by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Microchim. Acta*, 161 (1–2), 143–148.
- [8] **Nisianakis, P., Giannenas, I., Gavriil, A. Kontopidis, G. ve Kyriazakis, I.** (2009). Variation in trace element contents among chicken, turkey, duck, goose, and pigeon eggs analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS). *Biol. Trace Elem. Res.* 128 (1), 62–71.
- [9] **Hakim, L., Sabarudin, A., Oshita, K., Oshima, M. ve Motomizu, S.** (2008). Synthesis of cross linked chitosan functionalized with threonine moiety and its application to on-line collection/concentration and determination of Mo, V and Cu. *Talanta*, 74 (4), 977–985.
- [10] **Bednar, A.J., Mirecki, J.E., Inouye, L.S., Winfield, L.E., Larson, S.L. ve Ringelberg, D.B.** (2007). The determination of tungsten, molybdenum and phosphorus oxyanions by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 72 (5), 1828–1832.
- [11] **Oviedo, J.A., Fialho, L.L. ve Nóbrega, J.A.** (2013). Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B: At.Spectrosc.* 86, 142–145.

- [12] **Gürkan, R., Aksoy, U., Ulusoy, H.İ. ve Akçay, M.** (2013). Determination of low levels of molybdenum (VI) in food samples and beverages by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *J. Food Compos. Anal.* 32(1), 74–82.
- [13] **Rostampour, L. ve Taher, M.A.** (2008). Determination of trace amounts of vanadium by UV–vis spectrophotometric after separation and preconcentration with modified natural clinoptilolite as a new sorbent. *Talanta*, 75(5), 1279–1283.
- [14] **Gürkan, R. ve Altunay, N.** (2015). Determination of total Sn in some canned beverages by FAAS after separation and preconcentration. *Food Chem.* 177, 102–110.
- [15] **Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Kianfar, A.H., Mirsadeghi, A.S., Pourfarokhi, A. ve Soylak, M.** (2008). The determination of some heavy metals in food samples by flame atomic absorption spectrometry after their separation-preconcentration on bis salicyl aldehyde, 1,3 propan diimine (BSPDI) loaded on activated carbon.. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 128-134.
- [16] **Lim, S.R. ve Schoenung, J.M.** (2010). Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 251-259.
- [17] **Duran, A.** (2010). AAS tayin öncesi bazı ağır metallerin zenginleştirme ve türlendirilmesi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora tezi). 1s, Tokat.
- [18] **McDowell, L. R.** (1992). Copper and Molybdenum in Cunha TJ (Ed). *Minerals in Animal and Human Nutrition*. 176-204, Academic Press Inc. San Diego.
- [19] **Barceloux, D. G.** (1999). Molybdenum, *J Toxicol Clin Toxicol*, 37(2): 231-237.
- [20] **Ursel, A.** (2001). Natural care – Vitamins & Minerals Hvebook. Dorling Kindersley, London.
- [21] **Barceloux, D. G. ve Barceloux, D.** (1999). Vanadium. *Clin. Toxicol.* 37, 265-278.
- [22] **Crans, D.C., Smee, J. J. Gaidamauskas E. ve Yang, L.** (2004). The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the biological activities Exerted by Vanadium Compounds. *Chem. Rev.* 104, 849–902.
- [23] **Bauer, G., Güther, V., Hess, H., Otto, A., Roller, H., Roidl, O. ve Stattelberger, S.** (2012). Vanadium and vanadium compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 38, 49-69.
- [24] **Zhang, G., Zhao, Y., Liu, F., Ling, J. ve Lin, J., Zhang, C.** (2013). Determination of essential and toxic elements in Cordyceps kyushuensis Kawam by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Pharmaceut. Biomed*, 72, 172-176.
- [25] **Goldfine, A. B., Somonson, D.C., Folli F., Patti, M.E. ve Kany, C. R.** (1995). Metabolic effects of sodium metavanadate in humans with insulin-dependent and non-insulindependent diabetes mellitus in vivo and in vitro studies. *J. Clin. Endocrinol. Metab*, 80, 3311–3320.

- [26] **Gummow, B.** (2011). Vanadium: environmental pollution and health effects, In: Nriagu, J. O. (ed.) *Encyclopedia of Environmental Health*, 628-636
- [27] **Fine, S. A. ve Kinsella, K. J.** (1999). Compositions and methods for treatment for glucose metabolism disorders, Patent Numarası: US 6852760 B1, Akesis Pharmaceuticals, Inc. USA.
- [28] **Hodgson, A. B., Baskerville, R., Burke, L. M. , Stear, S.J. ve Castelli, I. M.** (2013). A–Z of nutritional supplements: dietary supplements, sports nutrition foods and ergogenic aids for health and performance. *Br J Sports Med.* 47, 247-248.
- [29] **Goyer, R.A. ve Clarkson, T. W.** (1996). Toxic effects of metals. in *The Basic Science of Poisons*, (Ed. Klaassen, C. D.) Chapter 23, McGraw-Hill Health [16] Professions Division, USA.
- [30] **Fawcett, J.P., Farquhar ,S. J. , Thou, T. ve Shand, B.I.** (1997). Oral vanadyl sulphate does not affect blood cells, viscosity or biochemistry in humans. *Pharmacol. Toxicol.* 80, 202–206.
- [31] **Boden, G., Chen X., Ruiz J., van Rossum, G.D.V. ve Turco, S.** (1996). Effects of vanadyl sulfate on carbohydrate and lipid metabolism in patients with non-insulin-dependent diabetes mellitus. *Metabolism*, 45, 1130–1135.
- [32] **Dimond, E. G., Caravaca, J. ve Benchimol, A.** (1963). Vanadium: excretion, toxicity, lipid effect in man. *Am. J. Clin. Nutr.* 12,49–53.
- [33] **Kiviluoto, M.** (1980). Observations on the lungs of vanadium workers. *Br. J. Ind. Med.* 37, 363–366.
- [34] **Nechay, B.R.** (1984). Mechanisms of action of vanadium, *AnnuRev. Pharmacol. Toxicol.* 24, 501–524.
- [35] **Kiviluoto, M., Pyy, L. ve Pakarinen, A.** (1981). Clinical laboratory results of vanadium exposed workers. *Arch. Environ. Health.* 36, 109–113.
- [36] **Proescher, F., Seil, H.A. ve Stillians, A.W,** (1971). A contribution to the action of vanadium with particular reference to syphilis with a clinical contribution. *Am. J. Syphilis*, 1, 347–405.
- [37] **Goto, K. ve Taguchi, S.** (1993). Use of Soluble Filters for Preconcentration of Trace Elements in Water. *Analytical Sciences*, 9: 1-7.
- [38] **Altunay, N.** (2015). Ultrasonik destekli bulutlanma noktası ekstraksiyonu yardımıyla bazı gıda örneklerinde sülfitin (serbest sülfid, tersinir organik bağlı sülfid ve toplam sülfid) zenginleştirilmesi ve spektroskopik olarak (UV-GÖR, FAAS) tayini. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora tezi)*.12s, Sivas.
- [39] **Yılmaz, Ö.** (2012). Çevresel su örneklerinde spektroskopik (FAAS) siyanür tayini için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) ayırma ve zenginleştirme yöntemi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*. 29s, Sivas.
- [40] **Gu, Tiren. ve Galera, P. A.** (1999). "The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X – 100 in Water ". *Colloids and Surfaces* 147: 365 – 370.

- [41] **Evangelos, K., Paleologos, Dimosthenis L. Giokas, Miltiades I. ve Karayannis,** (2005). "Micelle-mediated separation and cloud-point extraction", *Trends in Analytical Chemistry*, 24: 426 – 436.
- [42] <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1199>, 19.04.2019
- [43] **Yıldız, Z.** (2011). Sulu ortamdaki bazı metal iyonlarının misel ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*. 8s, Konya.
- [44] <https://prezi.com/z5-j1dj7now6/bulutlanma-noktasi-ekstraksiyon-metodu-uygulama-alanlari/> 23.04.2019
- [45] **Milli Eğitim Bakanlığı,** (2012). Kimya Teknolojisi, Atomik absorpsiyon spektrometresi, 12s, Ankara.
- [46] **Tunçeli, A.** (1998). Altın, gümüş ve palladyumun amberlit XAD-16 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve FAAS ile tayini. *Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi)*. 20s, Ankara.
- [47] **Kılınç, E. ve Köseoglu, F.** (1991). Analitik Kimya, Bilim Yayıncılık, 100s, Ankara.
- [48] **Townshend, A.** (1998). Trends and developments in on-line preconcentration, 1. Ege Analitik Kimya Günleri, *Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü*,
- [49] **Nisli, G. ve Ertas, F.N.** (2001). Eser analizin önemi ve yöntem seçimi. Eser analiz yaz okulu, *Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, İzmir*.
- [50] **Mercê, A.L.R., Greboge, C., Mendes, G. ve Mangrich, A.S.** (2010). Molybdenum (VI) binded to humic and nitrohumic acid models in aqueous solutions. Phthalic, 3- and 4- nitrophthalic acids, catechol and 4-nitrocatechol. *Part 1. J. Braz. Chem. Soc.* 16(1), 37-45.
- [51] **Mercê, A.L.R., Lopes, P.P., Mangrich, A.S. ve Levy, N.M** (2006). Molybdenum (VI) binded to humic and nitrohumic acid models in aqueous solutions. Salicylic, 3-nitrosalicylic, 5-nitrosalicylic and 3,5-dinitrosalicylic acids. *Part 2, J. Braz. Chem. Soc.* 17(3), 482–490.
- [52] **Debbie, C.C., Jason Smeë, J., Gaidamauskas, E. ve Yang, L.** (2004). The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chem. Rev.* 104, 849–902.
- [53] **Krakowiak, J., Lundberg, D. ve Persson, I.** (2012). A coordination chemistry study of hydrated and solvated cationic vanadium ions in oxidation states +III, +IV, and +V in solution and solid state. *Inorg. Chem.* 51(18), 9598–9609.
- [54] **Madsen, J., Canton, I., Warren, N.J., Themistou, E., Blanz, A., Ustbas, B. Tian, X., Pearson, R., Battaglia, G., Lewis, A.L., Steven, A.L. ve Armes, P.** (2013). Nile blue-based nanosized Ph sensors for simultaneous far-red and near-infrared live bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 14863–14870.
- [55] **Altunay, N., Gürkan, R. ve Sertakan, K.** (2015). Indirect determination of free, total, and reversibly bound sulfite in selected beverages by spectrophotometry using ultrasonic-assisted cloud point extraction as a preconcentration step. *Food Anal. Methods*, 8(8), 2094–2106.

- [56] **Niazi, A., Yazdanipour, A., Ghasemi, J. ve Kubista, M.** (2006). Spectrophotometric and thermodynamic study on the dimerization equilibrium of ionic dyes in water by chemometric smethod. *Spectrochim. Acta A*, 65(1), 73–78.
- [57] **Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M. ve Nygren, J.** (1999). UV–Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta*, 49,99–106.
- [58] **De Souza, R.M., Meliande, A.L., Da Silveira, C.L. ve Aucélio, R.Q.** (2006). Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. *Microchem, J.* 82(2),137-141.
- [59] **Berton, P., Martinis, E.M. ve Wuilloud, R.G.** (2010). Development of an on line temperature assisted ionic liquid dispersive microextraction system for sensitive determination of vanadium in environmental and biological samples. *J.Hazard. Mater.* 176(1) 21–728.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Sema Korkmaz
Doğum Yeri ve Tarihi	Sarıkaya, 12.04.1992
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Hasbek Azapbaşı No:23 Sarıkaya/YOZGAT
E-posta Adresi	semakorkmaz92@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	Halil Akkanat Çok Programlı Lisesi, 2010
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2014

Yayınlar

1. Ramazan Gürkan, Nail Altunay, Sema Korkmaz. "A new preconcentration procedure to quantify total acid hydrolyzed fluoride in selected beverages and foods by spectrophotometry. " *Analytical Methods* 7, (2015) 5081-5091.
2. Nail Altunay, Ramazan Gürkan, Sema Korkmaz. " Ultrasound-assisted cloud point extraction of manganese, zinc, and tin from digested food samples for their determination by FAAS. " *Analytical Methods* 8, (2016) 5930-5939.
3. Ramazan Gürkan, Sema Korkmaz, Nail Altunay. " Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption. " *Talanta* 155, (2016) 38-46.

Kongreler

8. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 30 Mayıs-3 Haziran 2016, Isparta

Bildiriler

1. Nail Altunay, Ramazan Gürkan, Emre Yıldırım, Ulaş Orhan, Sema Korkmaz (2015). A new preconcentration procedure to quantify total acid hydrolyzed flüoride in selected beverages and foods by spectrophotometry International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy, Antalya
2. Sema Korkmaz, Ramazan Gürkan, Ulaş Orhan, Emre Yıldırım, Nail Altunay (2016). Gıda, süt ve sebze örneklerinde molibden ve vanadyumun belirlenmesi için yeni bir analitik prosedür 8. Ulusal Analitik kimya kongresi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta
3. Nail Altunay, Ramazan Gürkan, Emre Yıldırım, Ulaş Orhan, Sema Korkmaz (2016). Gıda ve içecek örneklerinde sülfitin dolaylı tayini öncesi kullanışlı ve çevre dostu önderiştirme yöntemi 8. Ulusal Analitik kimya kongresi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta
4. Ramazan Gürkan, Ulaş Orhan, Emre Yıldırım, Sema Korkmaz, Nail Altunay (2016). Akrilamidin cips, kraker ve tahıl bazlı bebek mamalarında dolaylı belirlenmesi için yeni bir UA-CPE-FAAS yöntemi 8. Ulusal Analitik kimya kongresi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta

Ödüller

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm İkinciliği, 2014